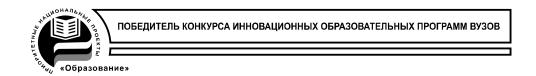
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ



В.М.Золотарев

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ФОТОНИКИ

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ И ТЕХНИКИ

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2008

Золотарев В. М., Методы исследования материалов фотоники: элементы теории и техники. Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО., 2008. - 275 с.

Рассмотрены элементы теории и техники методов спектроскопии в применении к исследованиям состава и структурно-химического строения вещества. В книгу включены материалы по современным аппаратурным средствам, а также даны примеры разных приложений, раскрывающих возможности современной техники для исследования вещества.

Учебное пособие предназначено для подготовки студентов технических специальностей, обучающихся по направлениям подготовки "Фотоника и оптоинформатика", "Оптотехника", а также специальности "Оптические технологии и материаловедение", и специализирующихся в области применения спектральных методов исследования и контроля веществ, материалов и изделий, включая элементы фотоники. Материалы пособия также могут быть также полезны для широкого круга специалистов (физиков, химиков, технологов, биологов), приступающих к изучению спектральных методов исследования.

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения и оптотехники в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 200600 — Фотоника и оптоинформатика, 200200 — Оптотехника и специальности 200204 — Оптические технологии и материаловедение.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень удовлетворить подготовки выпускников И возрастающий спрос информационной, оптической специалистов В других И высокотехнологичных отраслях экономики.

- © Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2008.
- © Золотарев В.М., 2008





В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007-2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень и удовлетворить возрастающий подготовки выпускников информационной, оптической специалистов других высокотехнологичных отраслях экономики.

КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

1994 год. Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при ГОИ им. С.И.Вавилова — кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал новые молодые кадры. Кафедра ведет подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника».

1999 год. Реорганизация кафедры. На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики(ОМиО).

2002 год. Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО - фотоники и оптоинформатики.

2003 год. При кафедре создана <u>учебно-исследовательская</u> <u>лаборатория</u> материалов и технологий фотоники.

2004 год. Кафедра явилась одним из организаторов нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров — «Фотоника и оптоинформатика» и начала подготовку студентов по этому направлению.

2005 год. Кафедра переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов.

2007 год. Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ФОТОНИКИ:

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ И ТЕХНИКИ

СОДЕРЖАНИЕ
Введение
Методы атомной спектроскопии
1.Строение атома и оптическая спектроскопия
2. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия и дифрактометрия
Методы молекулярной спектроскопии
1.Строение молекул и молекулярные спектры
1.1 Вращательная спектроскопия
1.2 Колебательная спектроскопия
1.3 Электронная спектроскопия
2. Аналитические методики абсорбционной спектрофотомерии
3. Фотолюминесцентная спектроскопия
4. Спектроскопия комбинационного рассеяния
Методы спектроскопии отражения
1.Внешнее отражение
2. Нарушенное полное внутреннее отражение
3. Диффузное отражение
4.Эмиссионная спектроскопия
5. Разностная спектроскопия и дифференциальная спектроскопия
отражения
Комбинированные методы анализа вещества
1. Анализ многокомпонентных дисперсных систем
2.Фотоакустическая спектроскопия
3. Методы детектирования в капиллярном электрофорезе
4. Аналитические фотолюминесцентные системы контроля биосисте
Основы спектрофотометрии и рефрактометрии
1.Принципы устройства спектрофотометров
2.Промышленные спектрофотометры и принадлежности
3. Методы и техника рефрактометрии
Приложение

Введение

Спектроскопия - раздел оптики, в котором изучаются оптические электромагнитного излучения. Методами спектроскопии исследуют уровни энергии И квантовые переходы между характерные для атомов, ионов, молекул и образованных из них макроскопических систем. Результаты спектроскопических исследований позволяют судить о строении и свойствах вещества в его различных агрегатных состояниях. В зависимости от того, какой диапазон длин волн (частот) электромагнитного излучения является предметом изучения, различают:

- гамма-спектроскопию,
- рентгеновскую спектроскопию,
- оптическую спектроскопию,
- радиоспектроскопию, включающую субмиллиметровую и микроволновую спектроскопию.

Оптическая спектроскопия включает:

- УФ спектроскопию(50 200нм),
- спектроскопию видимого и ближнего ИК диапазона(0.22 2.5мкм),
- ИК спектроскопию среднего и дальнего диапазона(2.5-1000мкм). Специфика каждого вида спектроскопии обусловлена свойствами электромагнитного излучения соответствующего диапазона, а также особенностями его генерирования и регистрации. В соответствии с различием конкретных экспериментальных методов возбуждения спектра и его регистрации в оптической спектроскопии выделяют:
 - дисперсионную спектроскопию,
 - Фурье-спектроскопию,
 - лазерную спектроскопию,
 - вакуумную УФ спектроскопию.

По типам исследуемых объектов различают:

- атомную спектроскопию (изучает спектры атомов и ионов),
- молекулярную спектроскопию (изучает спектры молекул),
- спектроскопию твердого тела, например, спектроскопия кристаллов.

Техника спектроскопии охватывает методы, устройства и приборы, предназначенные получения оптического ДЛЯ излучения, разложения его в спектр и анализа спектров. Данные, полученные спектроскопией, сыграли важную роль в создании квантовой механики и квантовой электродинамики, которые в теоретической свою очередь стали базой современной спектроскопии.

МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1.Строение атома и оптическая спектроскопия

Теоретические основы

Атом состоит из электрически положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Принадлежность атома данному элементу определяется величиной заряда +Ze (Z – атомный номер, e – величина элементарного электрического заряда - заряд электрона). Число электронов в нейтральном атоме равно Z, их общий отрицательный заряд равен – Ze. Теряя электроны, нейтральный атом превращается в ионизированный атом - положительно заряженный ион. потерял атом, электронов, которое определяет кратность Нейтральный атом обозначают символом элемента, для ионов к символу атома добавляют индексы сверху, например, N^+ , N^{++} , O^- - однократно и двукратно ионизованные атомы азота, отрицательный ион кислорода, нейтральный атом элемента и ионы атомов других элементов с тем же числом электронов образуют изоэлектронный ряд.

Размер атома определяется размерами его электронной оболочки, хотя и не имеющей строго определенных границ. Линейные размеры атома имеют порядок $\sim 10^{-8}$ см, площадь поперечного сечения $\sim 10^{-16}$ см², объем $\sim 10^{-24}$ см³. В теории Бора радиус простейшего атома водорода имеет точно определенное значение и равняется радиусу наименьшей возможной круговой орбиты $\sim 0.53 \times 10^{-8}$ см. Эта величина используется как естественная единица для измерения линейных размеров атомных систем. Линейные размеры атомных ядер много меньше линейных размеров атомов ($10^{-13} - 10^{-12}$ см), поэтому ядро обычно рассматривают как точечный заряд и лишь при изучении тонких эффектов взаимодействия ядра с электронами оболочки учитывают его конечные размеры.

Масса атома определяется в основном массой его ядра и возрастает пропорционально массовому числу атома, то есть общему числу протонов и нейтронов ядра. Масса электрона ($\sim 0.91 \text{x} 10^{-27} \text{ r}$) примерно в 1840 раз меньше массы протона или нейтрона ($\sim 1.67 \text{x} 10^{-24}$), поэтому центр тяжести атома практически совпадает с ядром и можно приближенно считать, что в системе координат, связанной с атомом, движутся только электроны, а ядро покоится. Учет движения ядра относительно общего центра тяжести и электронов приводит в теории к малым поправкам, Масса атома не равна в точности сумме масс ядра и электронов, а меньше на величину дефекта масс. Дефект масс для легких атомов значительно меньше массы электрона, он растет с увеличением Z, но не превышает массы электрона даже для самых тяжелых атомов.

Внутренняя энергия атома — его основная характеристика. Атом является квантовой системой, его внутренняя энергия квантуется - принимает дискретный (прерывистый) ряд значений, соответствующих устойчивым, стационарным состояниям атома. Промежуточные значения эта энергия

принимать не может. Самый низкий уровень энергии атома соответствует состоянию атома с наименьшей энергией — его основному или нормальному состоянию. Основное состояние атома наиболее устойчиво, в нем свободный, не подверженный внешним воздействиям, атом может находиться неопределенно долго. Все остальные возбужденные состояния атома обладают большей энергией. В возбужденное состояние атом может перейти из основного путем излучательного квантового перехода, поглотив квант электромагнитной энергии или получив энергию от другой частицы при столкновении с ней (безызлучательный переход).

Возбужденное состояние имеет конечное время жизни (для свободного атома оно составляет $\sim 10^{-8}$ с), так как атом стремится перейти в состояние с меньшей энергией; при этом атом испускает фотон, энергия которого равна $hv = E_i - E_k$, где E_i и E_κ - энергии верхнего и нижнего уровней энергии атома соответственно, v-частота испускаемого электромагнитного излучения. При обратном переходе с нижнего уровня на верхний атому должна быть сообщена энергия $E_i - E_k$. Каждому излучательному квантовому переходу соответствует спектральная линия частоты v или длины волны λ . Совокупность спектральных линий атома образует его спектр. Интенсивность спектральных линий зависит от вероятностей соответствующих переходов.

1.1. Спектр атома водорода

Эмиссионный линейчатый спектр атомных паров можно возбудить различными способами. Для этого необходимо возбудить, например разрядом, внешние ("оптические") электроны, электрическим перевести их на более высокие орбиты. При переходе с возбужденных орбит в нижнее энергетическое состояние выделяется избыточная энергия в виде световых квантов. Спектр возникает при различных видах электрического разряда через газ (дуговой разряд, искровой разряд, газа или пара электронами, бомбардировка освещении подходящей длины волны и др.). Во всех этих случаях возникают спектральные линии, длины волн которых характерны для изучаемого газа. В зависимости от условий возбуждения интенсивность линий может сильно различаться так, что некоторые линии могут даже отсутствовать при тех или иных способах возбуждения. Можно даже иногда возбудить одну-единственную линию из всего линейчатого спектра данного вещества. Таким образом, внешний вид спектра газа сильно зависит от условий возбуждения, однако при изменении условий возбуждения исчезают или появляются только строго определенные для каждого вещества спектральные линии, совокупность которых и составляет характерный для него линейчатый спектр. Установлено также, что линии в атомных спектрах располагаются не беспорядочно, но во многих случаях составляют определенные группы или как принято говорить, серии, см. рис.1.1.

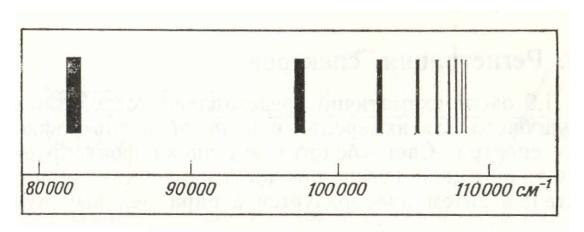


Рис. 1.1. Схематическое изображение спектра поглощения атомарного водорода, полученного на фотопластинке.

Так в видимой и близкой ультрафиолетовой области спектра водорода располагается весьма характерная серия линий, которая носит название серии Бальмера. Линии этой серии могут быть представлены формулой:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \frac{n^2}{n^2 - 4} \tag{1.1}$$

где λ_{∞} - некоторая постоянная, а n=3,4,5,.... Формуле Бальмера можно придать более простой вид, если характеризовать спектральные линии не длинами волн, а частотами или волновыми числами. Под волновым числом подразумевают число волн, укладывающихся на длине в 1 сантиметр, то есть величину $v=1/\lambda_{\rm вак}$, где $\lambda_{\rm вак}$ - длина волны спектральной линии, выраженная в сантиметрах и отнесенная к вакууму. Единица измерения волновых чисел называется «обратным сантиметром» (см-1) . В случае такой замены формула Бальмера принимает вид:

$$v = A - \frac{R}{n^2} \tag{1.2}$$

где A и R - постоянные, а n - по прежнему равно 3, 4, 5, Из формулы (1.2) видно, что по мере увеличения n линии располагаются все теснее и теснее друг к друг, как бы сходясь к некоторому пределу, лежащему у значения $v_{\infty} = A = 27412.9$ см⁻¹ или, в длинах волн - $\lambda_{\infty} = 3647.0$ Å . Волновые числа, входящие в формулу (1.2), должны вычисляться через $\lambda_{\text{вак}}$, отнесенные к вакууму. Поэтому при переходе от длины волн измеренных в воздухе длин волн к волновым числам необходимо делать пересчет. Если через λ обозначить длину волны, отнесенную к воздуху, то $\lambda = \lambda_{\it eak} \, / \, n$, где $\, n \,$ - показатель преломления воздуха. Хотя для видимой части спектра при нормальных условиях значение n близко к единице $(n - 1 = 3 \times 10^{-4})$, все же при точности, с которой производятся спектроскопические измерения, различие между λ и $\lambda_{\textit{вак}}$ вполне заметно - для области спектра 5000 Å $\lambda - \lambda_{eak} \sim 1.5$ Å. Между постоянными A и Rв формуле (2) имеется простое и точно выполняемое соотношение: A = $R / 2^2$. Это позволило волновые числа линий серии Бальмера представить формулой только с одной постоянной

$$v = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2}$$
 (n = 3, 4, 5....) (1.3)

Величина R носит название *постоянной Ридберга* и имеет значение $R = 1.0973 \times 10^8$ см⁻¹.

Анализируя расположение линий в сериях, Ридберг установил, что частоты (или волновые числа) линий могут быть представлены в виде разности двух функций от целых чисел n_1 и n_2 :

$$v = T_1(n_1) - T_2(n_2) \tag{1.4}$$

Для каждой данной серии $T_1(n_1)$ имеет постоянное значение, а $T_2(n_2)$ - переменное. Функции T_1 и T_2 получили название спектральных термов. Сравнение с формулой (1.3) показывает, что для Бальмеровской серии спектра атома водорода $T_1 = R/2^2$ и $T_2 = R/n^2$.

1.2.Спектральные термы

Связь между термами атома и его строением была выяснена Бором. Атом состоит из тяжелого ядра с зарядом Ze, вокруг которого вращается Z электронов (Z — порядковый номер атома в Периодической системе элементов). Чтобы объяснить характеристическое излучение атома Бор высказал два основных предположения, получивших название постулатов Бора:

- 1. Из бесконечного числа электронных орбит, возможных с точки зрения классической механики, осуществляются в действительности только определенные дискретные орбиты, Они удовлетворяют определенным квантовым условиям, Кроме того, электрон, находящийся на одной из этих орбит, несмотря на то, что он движется с ускорением, не излучает электромагнитных волн.
- 2. Излучение испускается или поглощается при переходе электрона из одного квантового состояния в другое (при квантовом скачке), причем разность энергий этих двух состояний излучается или поглощается в виде светового кванта с энергией hv (h постоянная Планка, v частота излучения). Световой квант излучается при переходе атома из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией; при обратном переходе квант излучения поглощается. Таким образом, имеет место соотношение $hv = E_2 E_1$ где E_1 и E_2 энергии верхнего и нижнего состояний. Это условие называется условием частот Бора. Волновое число излучаемого или поглощаемого света получается из условия частот как

$$v = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h} \tag{1.5}$$

Из сравнения формулы (1.5) с соотношением Ридберга $v = T_1 - T_2$ следует, что сериальные термы пропорциональны значениям энергии атома E_i с точностью до некоторой постоянной. Так как опыт показывает, что каждый атом характеризуется определенным рядом термов, то Бор предположил, что каждый атом может находиться лишь в

устойчивых стационарных определенном ряде состояниях, характеризуемых вполне определенными значениями энергии E_i . стационарном состоянии атом не излучает. Излучение происходит только при переходе атома из одного стационарного состояния в другое. При этом правило частот Бора позволяет по энергии атома в различных стационарных состояниях определять испускаемые им частоты, то есть определять его спектр. Таким образом, каждому терму соответствует определенное значение энергии атома. Положим $Ti = -E_i/h$, тогда правило частот Бора (1.5) непосредственно приводит к соотношению Ридберга абсолютному (1.4). Наименьшей ПО значению энергии соответствует наибольший по численному значению терм. Связь между величиной термов и энергией экспериментально обнаруживается в опытах. Было установлено, что при столкновении электронов с атомами неупругое столкновение с передачей энергии атому может произойти только тогда, когда кинетическая энергия электрона больше, чем вычисленная по разности термов энергия, соответствующая переходу атома из основного состояния в возбужденное. Количество энергии, потерянное электроном при столкновении, в точности равно энергии возбуждения атома, вычисленное исходя из спектра. Кроме того, после такого столкновения наблюдается излучение спектральной линии, соответствующей переходу из возбужденного состояния в основное состояние.

1.3.Строение атома водорода и водородоподобных ионов

Атом водорода состоит из ядра с зарядом +e и одного обращающегося около него электрона с зарядом -e. Бор предположил, что из всех возможных движений электрона вокруг ядра стационарными будут лишь те, для которых момент количества движения p равен целому кратному от величины $\hbar = h/2\pi$, где h — постоянная Планка: $p = n\hbar$. Целое число $n = 1, 2, 3, \ldots$, называется главным квантовым числом. Про энергию, которая может принимать лишь прерывистый ряд значений, говорят, что она «квантована».

Находясь в одном из стационарных состояний движения, электрон, вопреки требованиям классической механики, не излучает. Испускание света происходит лишь при переходе электрона из одного стационарного состояния с большей энергией E_{κ} в другое стационарное состояние с меньшей энергией E_{i} , при этом испускается монохроматическое излучение с частотой:

$$V_{ik} = \frac{E_k}{h} - \frac{E_i}{h} \tag{1.6}$$

Оправданием этих гипотез служит то, что они приводят к численным значением частоты v_{ik} в точности совпадающим с их значениями, полученными из опыта. При этом согласие получается не только для атома водорода, но и для всех ионов, сходных с водородом, то есть таких

ионов, у которых удалены все электроны кроме одного. Для того, чтобы сразу рассмотреть как атома водорода, так и сходные с ним ионы предположим, что имеется атомная система, состоящая из ядра с зарядом Ze и одного электрона. Для водорода Z=1, для однажды ионизованного гелия (He^+) Z=2, для дважды ионизованного лития (Li^{++}) Z=3 и так далее. Массу ядер будем считать бесконечно большой по сравнению с массой электрона m_e . Между ядром и электроном находящимися на расстоянии r друг от друга действует Кулонова сила

$$f = -\frac{Ze^2}{r} \tag{1.7}$$

Под влиянием этой силы электрон описывает вокруг ядра орбиту в виде круга (в общем случае в виде эллипса). Рассмотрим случай круговых орбит. Потенциальная энергия электрона в кулоновом поле ядра равна

$$E_{nom.} = C - \frac{Ze^2}{r} \quad , \tag{1.8}$$

где C — постоянная, равная потенциальной энергии электрона, удаленного от ядра на бесконечность. Кинетическая энергия электрона может быть выражена как:

$$E_{\text{кин.}} = \frac{m_e v^2}{2} \tag{1.9}$$

Полная энергия электрона в этом случае будет равна $E = E_{nom} + E_{\kappa u \mu}$:

$$E = C - \frac{Ze^2}{r} + \frac{m_e v^2}{2} \tag{1.10}$$

Кулонова сила $f = -Ze^2/r$ представляет собой центростремительную силу, численно равную для круговой орбиты $J_e v^2/r$. С учетом этого имеем:

$$\frac{Ze^2}{r} = m_e \text{ v}^2 \tag{1.11}$$

Используя это соотношение преобразуем выражение для полной энергии к виду

$$E = C - \frac{Ze^2}{2r} \tag{1.12}$$

Полагая аддитивную постоянную $C=\theta$ получим

$$E = -\frac{Ze^2}{2r} \tag{1.13}$$

Квантовое условие Бора позволяет вычислить радиусы стационарных орбит. Для круговой орбиты момент количества движения электрона равен $p = m_e v^2 r$. Из соотношеня (1.11) с учетом выражения для p находим выражение для радиуса круговой орбиты:

$$r = \frac{p^2}{m_e} \frac{1.14}{e^2}$$

Подставляя сюда вместо p его значение ($n\hbar$) найдем:

$$r = n^2 \frac{\hbar}{m_e e^2} \cdot \frac{1}{Z} \tag{1.15}$$

Величина $a_o = \hbar^2/m_e e^2$ представляет собой радиус первой, то есть самой близкой к ядру, круговой орбиты электрона в атоме водорода. Подставляя вместо \hbar , m_e и e их численные значения найдем, что $a_o = 0.529 \times 10^{-8}$ см. Из этого результата следует, что размеры атома водорода, полученные на основании гипотез Бора, находятся в соответствии с размерами, следующими из кинетической теории газов. Для полной энергии электрона на основании соотношений(1.13) и (1.15) имеем:

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} Z^2 \quad , \tag{1.16}$$

где знак минус означает, что электрон находится в связанном состоянии. Введем постоянную

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} \tag{1.17}$$

где c - скорость света в вакууме. Тогда полная энергия принимает вид:

$$E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} \tag{1.18}$$

Сравнивая выражение (1.18) с формулой, которая устанавливает связь между спектральными термами и энергией стационарных состояний, находим:

$$T = \frac{RcZ^2}{h^2} \tag{1.19}$$

Измеряя терм в волновых числах и обозначая его через v получим окончательно

$$v = \frac{RZ^2}{h^2} \tag{1.20}$$

Это выражение при Z=1 точно совпадает с эмпирическим значением для водородных термов. Величина R совпадает со значением постоянной Ридберга, измеренной экспериментально. В общем случае атомная система, состоящая из ядра и одного электрона, переходя из стационарного состояния, характеризуемого большим квантовым числом n_k , в стационарное состояние с меньшим квантовым числом n_i испускает по правилу частот Бора спектральные линии с частотами:

$$v_{ik} = \frac{E_k}{h} - \frac{E_i}{h} = \frac{me^4 Z^2}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right)$$
 (1.21)

Переходя к волновым числам, имеем:

$$v_{ik} = RZ^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \tag{1.22}$$

При Z=1 и n_i =2 эта формула совпадает с формулой Бальмера для водорода. Из выражения (1.18) следует, что энергия электрона в атоме водорода может принимать только дискретные значения, то есть энергия атома квантуется. Подставив в (1.18) фундаментальные постоянные и выразив энергию в электрон-вольтах, получим, что $E=-13.6 / n^2$ эВ (n=1, 2, 3, ...), то есть энергетические состояния атома водорода образуют последовательность энергетических уровней, изменяющихся в зависимости от n состояние с минимальной энергией, или основное состояние, соответствует n=1 его энергия E_1 =-13.6 эВ. Состояния с n>1 являются возбужденными.

Придавая n различные численные значения, получим для атома водорода согласно формуле для полной энергии возможные уровни энергии стационарных состояний электрона, которые схематически представлены на рисунке в виде горизонтальных прямых. C увеличением квантового числа n энергетические уровни все больше и больше сближаются и при $n \to \infty$ получим $E \to \infty$. Таким образом, электрон в атоме водорода обладает минимальной энергией – 13.6 эВ = 1 и максимальной $E_n = 0$ при $n = \infty$. Отметим, что выше уровня E = 0 электрон может иметь любую энергию, так как в данном случае он является свободным. Электронам, связанным в атоме, отвечает E < 0. Для удаления электрона из атома, находящегося в основном требуется затратить энергию, называемую ионизации E_i . Как следует из рисунка $E_i = 13.6$ эВ. Для удаления электрона из атома, находящегося в данном возбужденном состоянии, надо затратить энергию, называемую энергией данного состояния. Так, например, энергия связи первого возбужденного состояния (n=2) равна 3.4 эВ. Кроме того, вводится понятие энергии возбуждения - энергии, которую необходимо сообщить атому, состояния основного электрон ИЗ перешел возбужденное состояние Так энергия возбуждения для состояния, соответствующего n = 2 равна 10.4 эВ, для n = 3 равна 12.1 эВ.

На рис.1.2 стрелками показаны переходы, приводящие к излучению линий, принадлежащих разным сериям спектра излучения атома водорода.

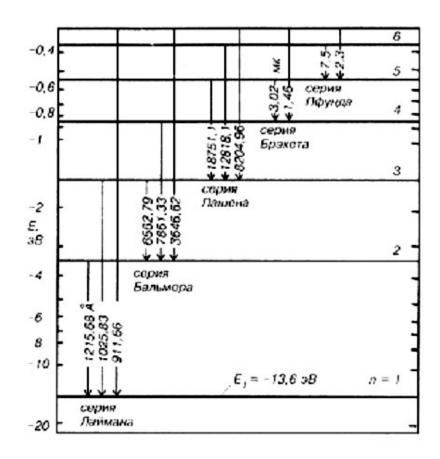


Рис.1.2. Сериальные зависимости атома водорода.

Например, переход электронов с возбужденных уровней (n = 2, 3, 4. ...) на основной (n = 1) приводит к Лаймана, переход возбужденных появлению серии c уровней (n = 3,4, 5,...) на уровень n= 2 - к серии Бальмера, переход с возбужденных уровней (n = 4, 5, 6...) = 3 - к серии Пашена и так далее. n Спектр поглощения атома водорода является линейчатым, однако при нормальных условиях он содержит только одну Лаймана. Это объясняется тем, при относительно небольшой температуре и давлении атомы водорода не возбуждены и поглощение происходит только с первого энергетического уровня. При этом наблюдаются лишь переходы из основного состояния в возбужденные, то есть возникает серия Лаймана. Эта серия водородных линий расположена в далекой ультрафиолетовой части спектра, ее главная линия имеет длину волны $\lambda = 1216 \text{Å}$. Таким образом, весь спектр атомного водорода целиком охватывается формулой Бальмера. Та же формула при Z=2 дает спектр ионизованного гелия. Спектры Lilll .и BeIV охватываются той же формулой при Z=3 и Z=4, соответственно. Ряд вида H1. He11. Li111. Be1V. BV. CV1 называется изоэлектронным, так как число электронов,

вращающихся вокруг ядра, одно и то же для всех его членов

1.5 Принцип Паули. Периодическая система элементов

Состояние электрона в атоме можно однозначно описать, если воспользоваться любым набором четырех независимых квантовых чисел, например числами n, l, m_l , m_s . Эти числа могут принимать следующие значения:

главное n=1,2,3,.... орбитальное l=0,1,2,.....n-1. магнитное $m_l=0,\pm 1,\pm 2,....n\pm 1.$ магнитное спиновое $m_s=\pm 1/2,$

Согласно классической теории, электроны в основном (невозбужденном) состоянии должны занимать самый нижний, то есть основной уровень. Однако, как оказалось впоследствии, заполнение электронных оболочек атома подчиняется принципу, сформулированному Паули. Принцип Паули гласит: в одном и том же атоме не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел n, l, m_l , m_s , то есть

$$Z(n, l, m_l, m_s) = 0$$
 или 1,

где $Z(n, l, m_l, m_s)$ -число электронов, находящихся в квантовом состоянии, которое описывается четырех квантовых чисел: n, l, m_l , m_s . Принцип Паули утверждает, что два электрона, связанные в одном и том же атоме, различаются значениями, по крайней мере, одного квантового числа. Согласно теории, данному п соответствует n^2 различных состояний, отличающихся значениями l и m_l . Квантовое число m_s может принимать значения $(\pm 1/2)$. ПоэтомуZ(n)-максимальное два электронов, находящихся состояниях, определяемых главным квантовым числом n- равно $2n^2$. электронов многоэлектронном Совокупность В имеющие одно и то же главное квантовое число n, называют электронной оболочкой. В каждой из оболочек электроны подразделяются по подоболочкам, каждая из которых соответствует какому то значению l. Поскольку орбитальное квантовое число принимает значения от 0 до n - 1, число подоболочек равно порядковому номеру nоболочки. Количество электронов подоболочке определяется магнитным и магнитным спиновым числами: максимальное число электронов в подоболочке с данным

l равно 2(2l + 1).

Так как принцип Паули лежит в основе систематики электронных заполнения состояний атомах, ОН позволяет объяснить Периодическую систему элементов фундаментальный закон природы. Учитывая, порядковый номер Z химического элемента равен общему электронов атоме элемента, каждый числу В данного последующий «образовать» элемент ОНЖОМ ИЗ предыдущего прибавлением к ядру одного протона И электронную оболочку. одного электрона в С ростом числа электронов каждый следующий электрон занимает энергетическое возможное состояние c наименьшей энергией. Заполнение электронами энергетических состояний происходит в соответствии с принципом Паули. свойствах Периодичность В химических элементов объясняется повторяемостью структуре В внешних оболочек у атомов родственных элементов. Так, инертные имеют одинаковые внешние оболочки электронов; BOвнешней оболочке щелочных металлов оболочке имеется один электрон; внешней ЛИШЬ BO щелочно-земельных металлов имеются два электрона; галоиды имеют внешние оболочки, в которых недостает одного электрона до оболочки инертного газа.

Литература

- 1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1970.
- 2. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
- 3. Борн М. Атомная физика. М.: Физматгиз, 1962.
- 4. Золотарев В.М., Малинин И.В., Мамедов Р.К. Теория и техника молекулярной спектроскопии. Учеб. пособие. СПб, ИТМО, 1999, 68с.
- 5. Жукова Е.В., Золотарев В.М., Маргарянц Н.Б., Михайловский Ю.К. Оптические методы научных исследований. Учеб. пособие. Часть1. СПб.: ИТМО, 2001, 66с.
- 6. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник М.: Ф-М-Л-ра, 2001.
- 7. Проспект фирмы ЛОМО.
- 8. Проспект фирмы Perkin Elmer (USA).
- 9. Проспект фирмы Bruker (Германия).

2. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия и дифрактометрия

Теоретические основы

Когда внутренний электрон выбивается из атома квантом рентгеновского излучения, на внутренней орбитали образуется «дырка», которая быстро заполняется за счет излучательных переходов электронов с более высоких уровней. Большая часть энергии этого излучения приходится также на рентгеновскую область спектра, но частота его меньше, чем у возбуждающего пучка. В этом случае принято говорить, что вещество флуоресцирует. Спектр вторичного рентгеновского излучения можно легко проанализировать, используя в качестве дифракционной решетки кристалл, поскольку расстояние между узлами решетки кристалла хорошо соответствует рассматриваемому диапазону длин волн. Поскольку, с одной стороны, энергии внутренних орбиталей совершенно не зависят от состояния внешних электронов, а с другой — каждый атом имеет характеристическую структуру энергетических рентгеновская флуоресцентная спектроскопия является методом быстрого и однозначного определения относительного содержания образце. Этот метод, различных атомов В к примеру, используется для анализа состава сплавов, и ввиду достаточной быстроты он удобен для анализа проб, взятых из расплава с целью контроля и корректировки состава основной массы сплава перед литьем.

Рентгенофлуоресцентный анализ охватывает следующие диапазоны длин волн (или энергий):

$$\lambda$$
= 11.3 - 0,02 нм, E = 0,11 - 60 кэВ

Для длины волны λ применяется единица измерения нанометр (нм = 10^{-9} м), а для энергии E - единица измерения килоэлектрон-вольт (кэВ). Для длины волны λ также часто используется единица измерения ангстрем(\mathring{A} :

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ HM} = 10^{-10} \text{ M}$$

Между единицами измерения Ε (кэВ) и λ (нм) имеется соотношение:

$$E(keV) = \frac{1.24}{\lambda(nm)}$$
 или $\lambda(nm) = \frac{1.24}{E(keV)}$

Поскольку наряду с волновыми свойствами свет обладает также и корпускулярными свойствами, то наряду с термином фотон используется также термин квант света. В качестве единицы измерения интенсивности используется число рентгеновских квантов, измеренных за секунду, имп/с (= количество импульсов за секунду) или кимп/с (= количество килоимпульсов за секунду).

Рентгеновские лучи

Электромагнитное излучение, которое измеряется на опыте, может возникнуть при условиях, когда электрически заряженные частицы, например электроны, изменяют свою энергию. Это может произойти, например, при торможении или переходе на более низкий энергетический уровень в электронной оболочке атома. В генерации рентгеновского излучения важную роль играют процессы торможения электронов и их переходы с некоторого энергетического уровня в электронной оболочке атома на более низкий уровень. Для понимания этих процессов рассмотрим модель атома Бора.

Модель атома Бора

Модель Бора атома описывает строение атома виде положительно заряженного атомного ядра, окруженного (Рис.2.1). Электроны оболочками электронными различных оболочек различаются по энергии связи с атомным ядром. При энергетические оболочки теоретическом рассмотрении заменяются схемой энергетических уровней. Чем ближе электрон к ядру, тем сильнее его связь с атомом. Поэтому для удаления внутренней электрона самой оболочки атома, необходима определенная минимальная энергия. Чтобы удалить электрон со второй внутренней оболочки атома, необходима минимальная энергия, меньшая, чем та, которая необходима для удаления самых внутренних электронов. Таким образом, связь электронов в атоме слабее, чем дальше они удалены OTатомного Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и, таким образом, энергия, с которой электрон связан с атомом, называется также <u>энергией связи</u> электрона в атоме.

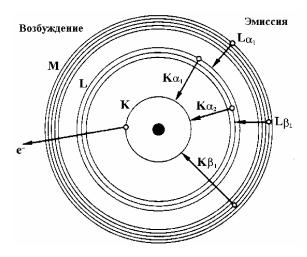


Рис. 2.1 Модель атома Бора, модель электронных оболочек Энергия связи электрона в атоме устанавливается в результате

определения величины энергии, при которой происходит процесс поглощения атомом излучения. Поэтому часто используется понятие **край поглощения**: энергетический уровень = энергия связи = край поглощения

Оболочки обозначаются буквами **K**, **L**, **M**, **N**,, внутренняя оболочка называется **K**-оболочкой, следующая за ней - **L**-оболочкой и т.д. K-оболочка занята 2 электронами, L-оболочка имеет три подуровня и может в совокупности содержать до 8 электронов. М-оболочка имеет пять подуровней и может содержать до 18 электронов.

Характеристическое излучение

Каждый элемент однозначно определяется его атомным номером Z в Периодической системе элементов или по числу его электронов в нейтральном состоянии. Благодаря различному числу электронов или числу Z положительных зарядов в атомном ядре (= атомный номер) энергии связи или энергетические уровни в каждом элементе различны и характеристичны для каждого элемента.

Допустим, что один из электронов внутренней оболочки получил порцию энергии, например в результате неупругого соударения или поглощения рентгеновского кванта. Такой электрон будет Образовавшаяся атома. вакансия электроном с более высокой оболочки. При этом высвобождается энергия, соответствующая разности участвующих в этом процессе уровней. Высвободившаяся энергетических энергия излучается (эмитируется) в виде рентгеновских квантов, или электрону передается другому оболочки (эффект Вероятность образования рентгеновского кванта в этом процессе называется выходом флуоресценции т. Она зависит от атомного номера элемента и оболочки, в которой образовалась вакансия. Для легких элементов τ очень мала (примерно 10^{-4} для бора) и быстро достигает значения 1 для К-оболочки более тяжелых элементов (например, урана). Однако решающим фактом является то, что энергия или длина волны рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется характеристическим рентгеновским излучением. Такова основа определения химических элементов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Определения

Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. К-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении Коболочки; L-излучением называется то излучение, которое

образуется при заполнении L-оболочки и т.д. (Рис.2.2). К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы α , β , χ , ... с нумерацией 1, 2, 3, ... для установления различий между разными оболочками и подуровнями.

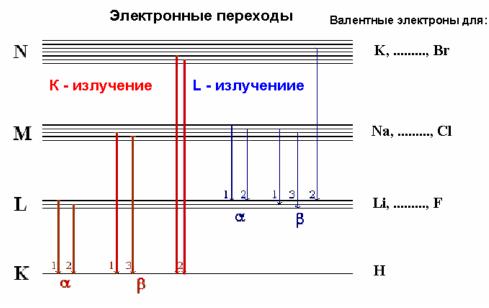


Рис. 2.2 Уровневая схема строения разных атомов и разрешенные переходы

2.1Возбуждение характеристического излучения

Метод рентгеновской флуоресценции позволяет проводить количественное определении химических элементов на основе измерения их характеристических спектров. Для этого необходимо вызвать эмиссию рентгеновских лучей тех химических элементов, которые представлены в исследуемом Так характеристические образце. как рентгеновские образуются только при переходе электронов оболочки на нижние, незаполненные энергетические уровни атома, то должен быть применен метод, при котором становится возможным удаление электронов с самых глубоких внутренних оболочек атома. При передать внутренним электронам необходимо энергию большую, чем их энергия связи в атоме.

Для этого существуют различные возможности:

Облучение элементарными частицами, которые при столкновительных процессах передают электронам оболочки энергию, необходимую для их удаления из атома

Облучение рентгеновскими квантами с подходящей энергией.

Для генерации рентгеновских квантов применяются рентгеновские трубки, которые оказываются наиболее простым и безопасным способом возбуждения внутренних электронов.

Электронные переходы между внутренними оболочками атома (К-, L- и M-уровни) приводят к испусканию рентгеновского излучения с длиной волны (или энергией), характеристической для элемента. Рентгенофлуоресцентный анализ(РФА) использует характеристическое излучение качественного ДЛЯ количественного определения элементного состава образца пробы. Химическая связь не мешает электронным переходам между внутренними оболочками атома, поэтому другим преимуществом РФА является прямой анализ твердых и жидких проб, тогда как другие, например, оптические методы требуют испарения материала образца.

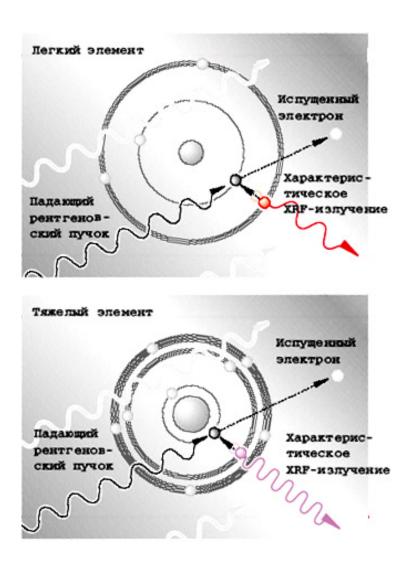


Рис. 2.3 Схема эмиссии характеристического излучения.

Рентгеновские трубки, спектр тормозного излучения

Электроны испускаются из нагретого материала катода и ускоряются, благодаря приложенному высокому напряжению, в направлении анода. При этом рентгеновская трубка наряду с тормозным излучением эмитирует, также и характеристическое излучение, которое имеет особую

важность для флуоресцентного анализа (Рис.2.4).

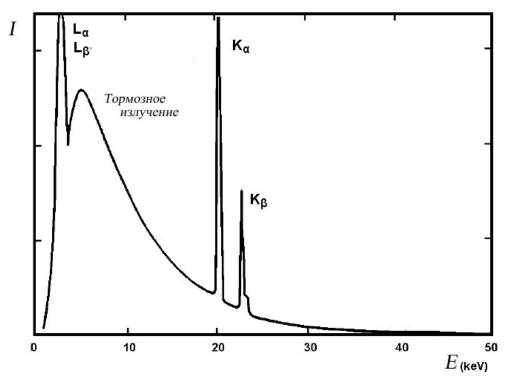


Рис. 2.4. Спектр тормозного излучения.

Электроны проникают в материал анода и теряют там свою энергию в результате торможения. Только малая часть энергетических потерь 1-2% на материал анода) испускается в электронов (прим. рентгеновских квантов. Большая часть энергии уходит на нагрев материала анода. Поэтому анод должен охлаждаться. Если между анодом и катодом приложено напряжение 30 кВ (киловольт), то электроны приобретают энергию 30 кэВ (килоэлектрон-вольт) при прохождении этого напряжения. 1эВ = энергия, которую приобретает электрон (Определение: Представляя прохождении напряжения 1B). интенсивность таких рентгеновских лучей в зависимости от энергии, получают тормозного излучения трубки.

Типы трубок

Все рентгеновские трубки работают по одинаковому принципу: ускорение электронов в электрическом поле и их торможение в подходящем материале анода. Выход рентгеновского излучения из вакуумированного корпуса осуществляется через тонкое бериллиевое окно, которое прозрачно для этого излучения.

Основные различия между типами трубок заключаются в полярности анода и катода, а также в расположении выходных окон. Два наиболее важных типа — это трубка с торцевым окном и трубка с боковым окном. Ток и высокое напряжение для рентгеновской трубки, а также ток нагрева катода производятся в рентгеновском генераторе.

Трубка с боковым окном

В трубке с боковым окном к катоду приложено отрицательное напряжение. Электроны испускаются нагретым катодом и ускоряются в направлении анода. Анод находится под нулевым потенциалом. Таким образом, разность потенциалов между анодом и материалом корпуса с боковым выходным окном отсутствует (Рис.2.5).

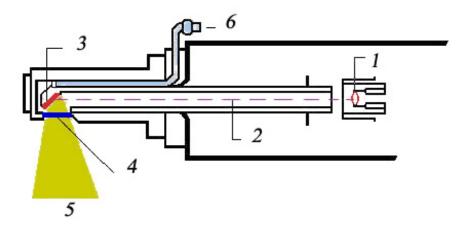


Рис. 2.5: Устройство трубки с боковым окном 1-катод, 2-пучок электронов, 3-анод, 4-бериллиевое окно, 5-рентгеновские лучи, 6-вода для охлаждения анода.

Часть электронов всегда будет рассеиваться на поверхности анода. Число этих обратно рассеянных электронов зависит от материала анода и может составлять до 40 %. В трубке с боковым окном обратно рассеянные электроны способствуют нагреву окружающих материалов, особенно бокового окна. Поэтому выходное окно должно быть устойчивым к высоким термическим нагрузкам и не может быть очень тонким.

Трубка с торцевым окном

Трубка с торцевым окном отличается тем, что к аноду приложено **положительное** высокое напряжение, а бериллиевое выходное окно расположено на **торцевой стороне** корпуса трубки (Рис.2.6).

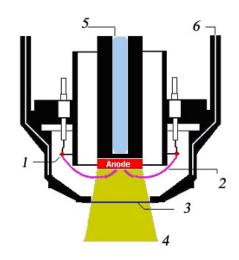


Рис.2.6. Устройство трубки с торцевым окном: 1-катод в виде кольца, 2-пучок электронов, 3-бериллиевое окно, 4-рентгеновские лучи, 5- деионизованная вода для охлаждения анода, 6- вода для охлаждения корпуса.

Кольцевой катод располагается вокруг анода и находится под нулевым потенциалом. Электроны испускаются нагретым катодом и ускоряются в направлении электрических силовых линий над анодом. Благодаря тому факту, что между положительно заряженным анодом и окружающим материалом, включая бериллиевое окно, имеется разность потенциалов, обратно рассеянные электроны будут ПО физическим направляться обратно к аноду. При этом выходное окно не будет нагреваться. Бериллиевое окно остается "холодным" и, поэтому, может быть значительно более тонким по сравнению с трубкой с боковым окном. Обычно используются окна с толщиной 125 и 75 мкм. Это условие τογο, чтобы легкие возбуждались выполняется ДЛЯ элементы характеристическим L-излучением материала анода (например, родия). Изза приложенного высокого напряжения для охлаждения анода должна неэлектропроводная, деионизованная вода. Приборы с трубками с торцевым окном по этой причине снабжены замкнутым внутренним контуром водяного охлаждения с деионизованной водой, которая также охлаждает головную часть трубки.

Возбуждение характеристического излучения в образце

Для возбуждения характеристического излучения элемента в материале образца используются тормозное излучение и характеристическое излучение материала анода рентгеновской трубки. Очень важно знать, что химический элемент в пробе может эмитировать рентгеновское излучение тогда, когда энергия возбуждающих рентгеновских квантов выше, чем энергия связи (край поглощения) внутреннего электрона элемента. При облучении пробы с рентгеновским напряжением, например, $20~{\rm kB}$, максимальная энергия квантов, эмитируемых трубкой, составляет $20~{\rm kp}$. Поэтому, например, невозможно возбудить К-излучение элементов с атомным номером $Z \ge 43$, так как энергия связи их К-уровня выше, чем $20~{\rm kp}$. Возбуждение К-излучения более тяжелых элементов производится

при напряжении генератора 60 кэВ.

В качестве стандартного материала анода используется родий (Rh), так как характеристическое излучение этого элемента одновременно подходит для возбуждения тяжелых и легких элементов.

В Таблице 1 представлены энергии и длины волн характеристических линий родия, а также наиболее тяжелые элементы, которые могут быть возбуждены с помощью той или иной из перечисленных в таблице линий.

Характеристические линии родия

Таблица 1

нарактернети теские липии родия				
Линия	Энергия	Длина волны	Наиболее тяжелый	
			элемент	
Rh KA1	20,214 кэВ	0,0613 нм	Молибден (Мо)	
Rh KA2	20,072 кэВ	0,0617 нм	Молибден (Мо)	
Rh KB1	22,721 кэВ	0,0546 нм	Рутений (Ru)	
Rh LA1,2	2,694 кэВ	0,4601 нм	Cepa (S)	
Rh LB1	2,834 кэВ	0,4374 нм	Хлор (Cl)	

Из Таблицы 1 следует, что:

К-линии тяжелых элементов от родия до тантала (Та) принципиально могут быть возбуждены только с помощью тормозного излучения родиевой трубки, так как энергии родиевых линий для этого не хватает. В этом случае рекомендуется устанавливать напряжение генератора 60 кэВ. Элементы до молибдена (Мо) возбуждаются Rh K-излучением. Rh KВ1-излучение может уже возбудить элемент рутений (Ru), но это излучение обладает низкой интенсивностью по сравнению с Rh KA-излучением.

Легкие элементы до серы (S) очень эффективно возбуждаются Rh L-излучением. Rh LB1-излучение возбуждает уже элемент хлор (Cl), но обладает низкой интенсивностью. Решающее значение для применения Rh L-излучения неизменной интенсивности имеет толщина бериллиевого выходного окна трубки.

Для специальных приложений вместо родия в качестве материала анода применяются другие элементы. Вольфрам (W) и золото (Au) особенно подходят для возбуждения более тяжелых элементов с помощью тормозного излучения. Хром (Cr) часто используется в трубках с боковым окном для возбуждения более легких элементов. Молибден (Мо) нередко применяется для свободного от помех определения родия и, например, кадмия(Cd). Применение родиевой трубки с торцевым окном в качестве "универсальной трубки" полностью оправдано, поскольку легкие элементы возбуждаются значительно лучше с помощью Rh L-излучения, чем с помощью K-излучения хромового анода.

Поглощение, массовый коэффициент ослабления

При прохождении рентгеновского излучения через вещество пробы происходит ослабление его интенсивности. Степень ослабления зависит как от энергии излучения, так и от химического состава

поглощающего. Тяжелые элементы поглощают сильнее, чем легкие: свинец толщиной 1 мм поглощает испускаемые при рентгеновской флуоресценции высокоэнергетические лучи полностью, а полипропилен (углеводород) толщиной 1 мм почти проницаем для высокоэнергетического рентгеновского излучения. Рентгеновские кванты с меньшей энергией поглощаются сильнее, чем кванты с большей энергией: кванты, эмитируемые из элемента бора, имеют, например, очень маленькую энергию 1,185 кэВ (= 67 нм) и почти полностью поглощаются уже в пленке полипропилена толщиной 6 мкм.

Пусть рентгеновский луч с квантами, обладающими энергией E, и с интенсивностью I_0 проходит через слой материала, например, лист чистого железа (Fe) толщиной 1 мм. Тогда на выходе в результате поглощения этот луч будет иметь интенсивность $I < I_0$. Взаимосвязь между I и I_0 после прохождения через слой толщиной x описывается законом поглошения:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

μ = линейный коэффициент поглощения

Линейный коэффициент поглощения имеет размерность [1/см]. Он зависит от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов и от плотности о того материала, через который проходит излучение (в $[r/cm^3]$). Заменяя в вышеуказанном примере лист железа на слой порошка железа толщиной 1 мм, получим, что поглощение в нем слабее, так как плотность поглотителей меньше. Удельной характеристикой поглощения элемента Ге является не линейный коэффициент поглощения, а коэффициент, связанный с плотностью р поглощающего материала, $\mu / \rho = \text{массовый коэффициент ослабления.}$ Массовый коэффициент ослабления имеет размерность $[cm^2/r]$. Он зависит лишь от атомного номера поглощающего элемента и от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов. На рис.2.7 схематически показан вил зависимости массового коэффициента ослабления от энергии или длины волны.

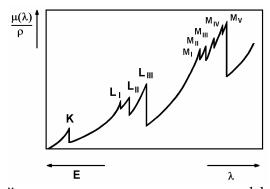


Рис.2.7. Схематический вид зависимости массового коэффициента ослабления от

Из Рис.2.7 следует, что:

При увеличении энергии коэффициент в целом уменьшается, то есть, чем больше энергия рентгеновских квантов, тем меньше она поглощается.

Скачкообразные изменения массового коэффициента ослабления электронов соответствующих указывают энергии связи энергию, которая оболочках. Если рентгеновский квант имеет соответствует энергии связи электрона В соответствующей оболочке, то возникает ситуация, когда квант полностью передает свою энергию этому электрону, и электрон удаляется из атома. Поглощение происходит скачкообразно. Кванты, энергия которых незначительно меньше края поглощения, поглощаются заметно меньше.

Толщина слоя, насыщенный слой

Чем сильнее поглощается излучение элемента в пробе, тем меньше толщина слоя пробы, из которого приходит измеряемое излучение. Вероятность измерения К-альфа кванта элемента молибдена (Мо КА1, 17,5 кэВ) с глубины 0,5 мм на анализируемой поверхности стали существенно выше, чем в случае кванта углерода (С КА1,2,0,282 кэВ). Отсюда следует вывод о том, что при анализе различных элементов в пробе свой вклад в измерение вносят также де-факто слои различной толщины. При анализе очень легких элементов, например, в твердом теле (таких как, например, Ве, В, С,) необходимо иметь ровную поверхность пробы, так как их излучение исходит из слоя толщиной всего лишь в несколько атомных слоев. Излучение из более глубоких слоев практически полностью поглощается.

Проба считается бесконечно толстой для компонента излучения, если толщина пробы достаточна для того, чтобы практически полностью поглотить излучение обратной стороны пробы. Так, например, проба цемента толщиной 1 мм является практически бесконечно толстой для Fe KA1,2-излучения, поскольку излучение атомов железа на обратной стороне пробы почти полностью поглощается материалом пробы. Слой пробы достаточной, чтобы поглотить излучение линии элемента (например, процентном уровне 90 %). большом называется насыщенным слоем.

Необходимо с осторожностью подходить к пробам, состоящим из легких матриц, как, например, жидкости или полимеры (углеводороды). Для высокоэнергетического излучения тяжелых элементов в данном случае легко достижимы высокие значения толщин насыщенного слоя (например, 10 см). Нанесение жидких проб на фильтровальную бумагу — это метод, при котором эффект

поглощения практически исключен. В этом случае говорят о бесконечно тонкой пробе. Расчет используемых в анализе толщин слоев в определенных материалах включен сегодня в пакеты современного программного обеспечения.

Список различных толщин слоев, из которых исходит 90 % флуоресцентного излучения, для различных материалов представлен в специальном Каталоге по пробоподготовке.

Вторичное возбуждение

В тесной взаимосвязи с поглощением генерированного рентгеновского излучения в пробе возникает вторичное возбуждение, и тем самым появляются рентгеновские кванты, которые возникают в пробе в результате поглощения излучения другими элементами пробы.

Пример:

Si KA1-квант образовался в пробе под воздействием излучения рентгеновской трубки. Внутри пробы возможно поглощение этого счет передачи его энергии Al К-электрону. Образовавшийся в результате этого процесса ион Al может, в свою эмитировать рентгеновский квант. Таким генерированное излучение кремния участвует также в эмиссии рентгеновского излучения алюминия. Этот эффект называется вторичным возбуждением (Рис.2.7). В количественном анализе должны быть учтены поправки на эффекты поглощения вторичного возбуждения.

Пакеты современного программного обеспечения предлагают для этого на выбор модели коррекции (Матричная коррекция или Межэлементная коррекция).

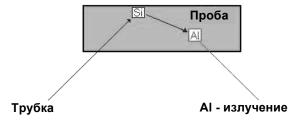


Рис. 2.7. Вторичное возбуждение

Рассеяние спектра трубки в материале пробы

Задачей рентгенофлуоресцентного анализа является качественное и количественное определение химических элементов в пробе на основе измерения их спектров характеристического излучения. Так как проба облучается рентгеновскими квантами из трубки, то часть этого излучения трубки в результате физического процесса рассеяния доходит до детектора в виде фонового излучения. В то время как рассеянное тормозное излучение формирует фон, рассеянное характеристическое излучение непрерывный линейчатый анода создает спектр. Кроме материала

элементов пробы в спектре появляются, как правило, линии материала анода и фон, обусловленный рассеянным тормозным излучением.

Интенсивность рассеянного излучения зависит от состава пробы: для проб, в состав которых входят, в основном, легкие элементы (легкие матрицы), доля рассеянного излучения велика. Для проб, которые состоят, в основном, из тяжелых элементов (тяжелые матрицы), доля рассеянного излучения относительно мала. Фон и характеристическое рассеянное излучение можно уменьшить, если установить между трубкой и пробой подходящий поглощающий материал (см. Фильтры первичного излучения).

Типы рассеянного излучения, различается по виду физического процесса рассеяния: рэлеевское рассеяние - упругое рассеяние и комптоновское рассеяние - неупругое рассеяние. В дальнейшем рассмотрим последствия, к которым приводит рассеянное характеристическое излучение материала анода.

Рэлеевское рассеяние

Пришедшие из трубки рентгеновские кванты Rh изменяют в пробе направление своего движения без энергетических потерь. Таким образом, они могут дойти до детектора и могут быть измерены. В линейчатом спектре появляются линии материала (например, Если родия). элемент родий должен проанализирован в пробе с помощью родиевой характеристическое излучение, пришедшее из трубки, должно быть поглощено еще до пробы посредством фильтра первичного излучения.

Комптоновское рассеяние

Пришедшие из трубки рентгеновские кванты Rh попадают на электроны элемента пробы. Часть энергии кванта передается электрону в результате процесса рассеяния. Таким образом, рентгеновский квант теряет энергию. Интенсивность квантов, рассеянных в результате комптоновского эффекта, зависит от угла падения рентгеновского излучения на пробу и от угла приема излучения спектрометром. Так как эти угловые установки в спектрометре фиксированы, то с низкоэнергетической стороны, имеющейся в спектре Rh-линии, появляется несколько уширенная линия. Эта линия называется комптоновской линией.

2.2 Регистрация спектра импульсов

При измерении рентгеновских лучей используется их способность ионизировать атомы и молекулы. В ряде материалов, используемых для детектирования рентгеновского излучения, под воздействием рентгеновских лучей возникают импульсы.

Амплитуда этих импульсов пропорциональна энергии воздействующих рентгеновских квантов. Число рентгеновских квантов за время измерения, например, импульсы за секунду (имп/с импульсы за секунду, кимп/с = килоимпульсы за секунду), называется интенсивностью излучения и информацию о концентрации излучающего элемента в пробе. В современных рентгенофлуоресцентных спектрометрах в основном применяются два типа детекторов: газопропорциональный счетчик и сцинтилляционный счетчик. Ниже описан принцип действия этих счетчиков квантов.

Газопропорциональный счетчик

Газопропорциональный счетчик состоит из цилиндрической металлической трубки, по оси которой натянута тонкая нить (счетный провод).

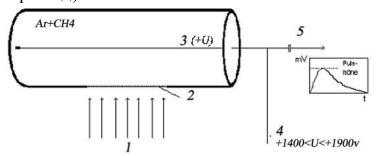


Рис. 2.8. Газопропорциональный счетчик

1- рентгеновские лучи, 2-входное окно, 3-измерительная проволока, 4-напряжение подведенное к проволоке, 5- выходной сигнал.

трубка заполнена подходящим газом (например, Аг 10% СН4). К счетному проводу приложено положительное высокое напряжение (+U). Сбоку на трубке имеется окно, закрытое проницаемым рентгеновского материалом, ДЛЯ излучения (Рис.2.8). Рентгеновский квант проникает через окно в газовую камеру счетчика и поглощается там, ионизируя атомы и молекулы газа. Образовавшиеся положительные ионы движутся к катоду (стенки трубки), свободные электроны движутся к аноду, которым является счетный провод. Число образовавшихся электрон-ионных пар пропорционально энергии рентгеновского кванта. В среднем для создания одной электрон-ионной пары требуется примерно 0,03 кэВ. Таким образом, например, излучение элемента бора с энергией 0,185 кэВ создает примерно 6 пар, а К-альфа излучение молибдена с энергией 17,5 кэВ – 583 пары.

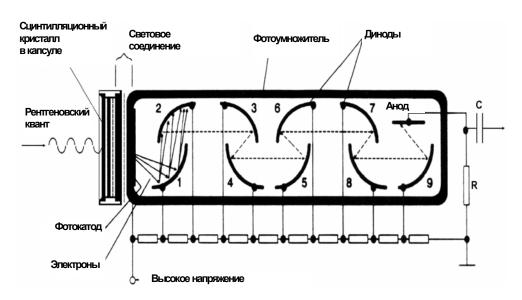
Образовавшиеся первичные электроны передвигаются к счетному проводу под действием приложенного электрического поля, обладающего цилиндрической симметрией. Величина высокого напряжения на счетном проводе выбирается таким образом, чтобы электроны могли получить достаточную энергию от электрического поля вблизи счетного провода для последующей

ионизации атомов и молекул газа. Один электрон может создать до вторичных электрон-ионных пар. Вторичные движущиеся к катоду, создают измеряемый сигнал. Без этих процессов газового усиления сигналы, например, бора с 6 парами или молибдена с 583 парами зарядов, не были бы измеримыми. Эти сигналы было бы трудно выделить на фоне электронных шумов. Газовое усиление, таким образом, регулируется высоким напряжением на счетчике и выбирается несколько большим при измерении бора, чем при измерении молибдена. Измерительная электроника вырабатывает импульсы напряжения, которых зависит от энергии поглощенных рентгеновских квантов.

Сцинтилляционный счетчик

Сцинтилляционный счетчик применяемый в РФА, состоит из кристалла иодида натрия, легированного примесью таллия, -NaJ(T1). Толщина кристалла достаточно высока, чтобы поглотить все высокоэнергетические кванты, используемые в РФА. Энергия рентгеновских кристалл квантов постепенно проникших передается атомам кристалла, которые, в свою очередь, излучают Совокупность таких квантов света создает вспышку. Световая энергия этих световых вспышек – это энергия, пропорциональна которая энергии рентгеновского Образовавшееся отданной кристаллу. световое излучение достигает фотокатода, c поверхности которого эмитируются электроны. Эти электроны ускоряются во вторично-электронном умножителе или фотоумножителе и создают с помощью набора динодов называемые вторичные электроны. выходе результате лавинообразного умножителя В процесса вырабатывается измеряемый сигнал (Рис.2.9).

Амплитуда образовавшихся импульсов напряжения, как и в случае газопропорционального счетчика, пропорциональна энергии детектируемого рентгеновского кванта.



2.3 Выделение рентгеновских лучей методом дифракции на кристаллах

Проявлением волновой природы электромагнитного излучения являются интерференционные и дифракционные эффекты. Под интерференцией понимают свойство волн взаимно накладываться и при определенных условиях ослабляться или усиливаться. Усиление имеет место, когда серии волн (волновые цуги) с одинаковой длиной волны совпадают по фазе, то есть, являются когерентными. Это происходит тогда, когда разность хода лучей или разность фаз равна нулю или кратна длине волны λ. Итак:

$$\Delta \lambda = n \lambda$$
 $n = 0, 1, 2, ...$

Величина п называется порядком интерференции.

При полу целых значениях разности фаз: $n = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ максимумы накладываются на волновые минимумы. Это приводит к полному ослаблению волн. При интерференции большого числа волновых цугов с одинаковой длиной волны и с одинаковым направлением распространения в условиях непрерывного сдвига фазы усиливаться будут только когерентные по отношению друг к другу волны. Все остальные волны в итоге будут практически полностью ослабляться. В оптическом диапазоне ($\lambda = 380 - 750$ нм) часто применяются решетки с зеркальным отражением. Они состоят из металлических поверхностей набором зеркальных c эквидистантно расположенных на них штрихов. Для рентгеновского диапазона, поскольку длины волн здесь на 2-5 порядков меньше ($\lambda = 0.02-11$ нм) требуются очень маленькие расстояния, типичные для размеров межплоскостных расстояний кристаллической природных решетки, кристаллов. Дифракционный эффект лежит в основе РФА. После возбуждения элемента в пробе (посредством рентгеновского излучения) излучается набор длин волн, характеристичных для элемента. Для идентификации этих различных длин волн в РФА существуют два метода. В энергодисперсионном РФА применяется детектор, способный различать излучение с различными длинами волн. Волнодисперсионный РФА использует дифракционный эффект, чтобы разделить различные длины волн с помощью кристаллаанализатора. Затем детектор определяет интенсивность определенных длин

Кристаллы состоят из периодически расположенных атомов (молекул), которые составляют кристаллическую решетку. В таком расположении частиц имеется много плоскостей различного направления, через которые проходят узлы кристаллической решетки (= атомы, молекулы). Эти плоскости называются плоскостями кристаллической решетки. Они равноудалены друг от друга на определенное расстояние, называемое межплоскостным расстоянием d.

Если параллельный пучок рентгеновских лучей падает на плоскость кристаллической решетки, то каждая расположенная на ней частица

действует как центр рассеяния и эмитирует вторичную волну. Все вторичные волны собираются вместе в отраженную волну. Все эти отраженные волны интерферируют. Если условие усиления "Разность хода рентгеновских лучей = целое кратное длины волны" ($\Delta \lambda = n\lambda$) выполняется не точно, то отраженные волны интерферируют с ослаблением. Для оставшихся длин волн условие усиления выполняется точно. Для определенной длины волны и определенного межплоскостного расстояния оно выполняется только при заданном угле, который называется брэгговским углом (Рис.2. 10).

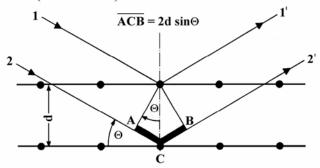


Рис.2.10. Условие отражения Брэгга

На кристалл, см. Рис.2.10, с межплоскостным расстоянием d падает параллельное, когерентное рентгеновское излучение (1,2) при условии усиления и рассеивается под углом $\theta(1', 2')$. Часть излучения, которая рассеивается на 2-ой плоскости, будет иметь разность хода ACB по отношению к части излучения, рассеянной на 1-ой плоскости. Из определения синуса следует, что:

$$\frac{AC'}{d} = \sin \theta$$
 или $AC' = d \sin \theta$

Таким образом, разность хода АСВ удваивается и равняется:

$$'ACB' = 2d \sin \theta$$

Условие усиления выполняется в том случае, когда разность хода равна целому кратному длины волны:

$$'ACB' = n\lambda$$

Отсюда получается условие отражения Брэгга: $n\lambda=2d\sin\theta$ Рис.2.11a, 2.11b, 2.11c наглядно показывают условие отражения Брэгга для порядков отражения n=1,2,3.

На основе условия отражения Брэгга становится возможным, измеряя угол θ , определять длину волны λ при известном межплоскостном расстоянии d, и соответственно, химический элемент, или при известной длине волны λ определять межплоскостное расстояние d, и соответственно, кристаллическую структуру. Это является основой для двух методов измерения, применяемых при качественном и количественном определении химических элементов (РФА) и кристаллической структуры (молекул) (РД) в зависимости от того, какая величина определяется при измерении угла θ - длина волны λ или значение 2d (Табл. 2):

Дисперсионные рентгеновские методы

Anonoponomisto ponti enosonio metodsi				
Известная	Искомая	Измеряемая	Метод измерения	Тип прибора
величина	величина	величина		
d	λ	θ	рентгеновская флуоресценция	спектрометр
λ	d	θ	рентгеновская дифрактометрия	дифрактометр

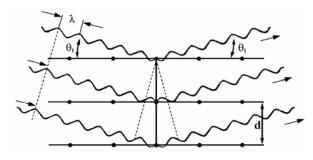


Рис.2.11а.Отражение 1-го порядка λ = 2d sin θ_1

•

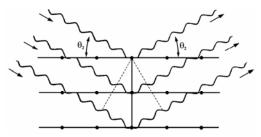


Рис.2.11b.Отражение 2-го порядка: $2\lambda = 2d \sin \theta_2$

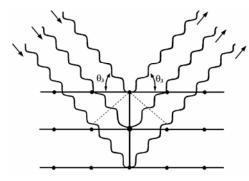


Рис.2.11с.Отражение 3-го порядка: $3 \lambda = 2d \sin \theta 3$

В рентгеновской дифрактометрии(PД) проба возбуждается монохроматическим излучением известной длины волны (λ), и уравнение Брэгга решается относительно d (межплоскостное расстояние).

В **РФА** нам известно значение d кристалла-анализатора, и уравнение Брэгга решается относительно длины волны (λ) , характеристичной для элемента.

Типы кристаллов

С помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа можно определять все элементы, начиная с Ве (атомный номер 4). Длины волн при этом охватывают диапазон значений в четыре порядка: 0.01 - 11.3 нм. Так как угол θ теоретически может принимать значения между 0° и 90° (а технически в приборе от 2° до 75°), то значения $\sin\theta$ варьируются только между 0 и +1. По уравнению Брэгга это означает, что:

$$0 < \frac{n\lambda}{2d} = \sin\theta < +1$$

и, что, соответственно, для кристалла с межплоскостным расстоянием d диапазон измеряемых элементов ограничен. Поэтому для регистрации полного диапазона элементов (начиная с атомного номера 4) необходимы разные типы кристаллов с различными значениями 2d. Наряду со значениями 2d принимаются во внимание следующие критерии выбора для применения типа кристаллов в конкретных приложениях:

разрешающая способность

отражательная способность (--интенсивность)

Могут быть и другие критерии:

термоустойчивость

подавление более высоких порядков отражения

собственное излучение

Таблица 3

Типы кристаллов

Кристалл	Обозначение	Диапазон элементов	Значение 2d (нм)
LiF(420)	Фторид лития	≥ Co KB1	0,1801
LiF(220)	Фторид лития	≥ V KA1	0,2848
LiF(200)	Фторид лития	≥ K KA1	0,4028
Ge	Германий	P, S, Cl	0,653
InSb	Антимонид индия	Si	0,7481
PET	Пентаэритрит	Al - Ti	0,874
AdP	Дигидрофосфат аммония	Mg	1,0648
TIAP	Гидрофталат таллия	F, Na	2,5760
OVO-55	Многослойная структура [W/Si]	O - Si	5,5
OVO-160	Многослойная структура [Ni/C]	(C) B, C	16
OVO-N	Многослойная структу-ра	N	11
OVO-C	[Ni/BN] Многослойная структура [V/C]	C	12

OVO-B	Многослойная структура	B (Be)	20
	[Mo/B4C]		

Дисперсия, разрешение линий

Чем больше дисперсия, тем лучше разрешение двух соседних или накладывающихся линий. Наряду с качеством поверхности и чистотой кристалла дисперсия определяет разрешающую способность. Выражение для дисперсии получают дифференцированием уравнения Брэгга:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d\cos\theta}$$

Из этого уравнения следует, что дисперсия (или разрешение линий) увеличивается при уменьшении межплоскостного расстояния d.

Стандартные типы, многослойные структуры

LiF(200), LiF(220), LiF(420)

Имеются разные плоскости сечения (200/220/420) кристаллов LiF. Разрешающая способность в ряду (200) --□ (220) --□ (420) увеличивается, а отражательная способность уменьшается (Рис.2.12).

LiF(200):

Универсальный кристалл, применяемый для диапазона элементов, начиная с атомного номера 19 (K); высокая отражательная способность, хорошая разрешающая способность.

LiF(220):

Меньшая отражательная способность по сравнению с LiF(200), но более высокая разрешающая способность; применяется для диапазона элементов, начиная с атомного номера 23(V); особенно подходит для улучшения разрешения спектральных линий при их наложении.

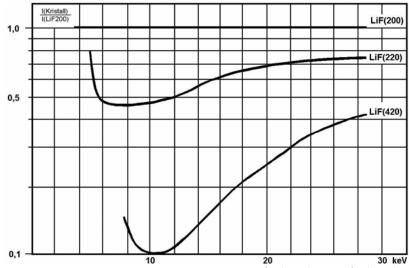


Рис.2.12.Соотношение интенсивностей кристаллов LiF(220) и LiF(420) по сравнению с LiF(200). (Интенсивность LiF(200) = 1)

LiF(420):

Принадлежит к специальным кристаллам; применяется для диапазона элементов, начиная с атомного номера 28 (Ni) или Со КВ1; наилучшая разрешающая способность, но слабая отражательная способность.

Из Рис.2. 12 видно, что в диапазоне энергий вблизи 10 кэВ отражательная способность LiF(420) составляет только 10% OT отражательной способности LiF(200).

РЕТ: Универсальный кристалл для элементов от Al до Ti (К-линии) и от Rb до I (L-линии).

Многослойные структуры – искусственным путем изготовленные "слоевые

анализаторы".

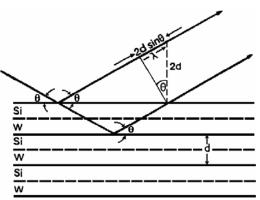


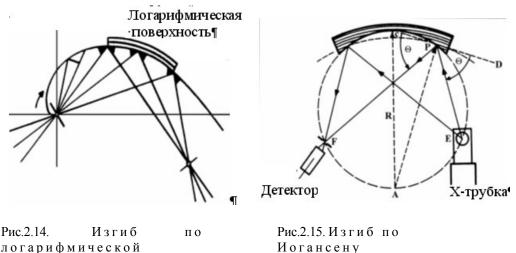
Рис.2.13. Дифракция на слоях (здесь: Si/W) многослойной структуры

Межплоскостные расстояния d в них образуются при нанесении чередующихся тонких слоев двух материалов на подложку (Рис.2.13). Многослойные структуры отличаются высокой отражательной способностью и уменьшенной разрешающей способностью. Для анализа легких элементов многослойная техника представляет собой значительное улучшение во многих приложениях по отношению к естественным кристаллам с большим межплоскостным расстоянием.

Наиболее часто применяемая многослойная структура со значением 2d, равным 5,5 нм, для анализа элементов от N применение (C) ограниченное для измерения элементов F, Na, Mg.

Изогнутые кристаллы

Наряду применением кристаллов c плоских спектрометрах используются преимущественно изогнутые кристаллы. Изгиб кристалла выбирается таким образом, чтобы происходила фокусировка входной щели излучения митЄ выходную щель. достигаются высокие интенсивности при пространственно ограниченной геометрии конструкции. Для фокусировки используются Наиболее различные виды изгиба кристаллов. употребительным является логарифмической изгиб ПΟ спирали (Puc.2.14),шлифовка a также изгиб И Иогансону (Рис.2.15).



логари ф мической спирали

2.4 Многоканальные спектрометры

Многоканальные спектрометры MRS фирмы Bruker AXS одновременно измерять ДΟ 28 элементов. Применение многоканальных спектрометров необходимо всегда, когда требуется провести анализ большого числа элементов короткое время или нужна производительность анализов (например, более 600 проб в контроле качества промышленной как при продукции.

Для каждой линии определяемого элемента в MRS должен собственный измерительный свой канал кристаллом, детектором И электронной секцией. Поскольку возможности геометрического расположения 28 каналов вблизи от пробы ограничены, то применяются так называемые монохроматоры со щелевой оптикой. монохроматор состоит входной щели, И3 системы изогнутого фокусирующего кристалла и выходной щели Рис.2.17). Кристаллы изогнуты логарифмической спирали и фокусируют прошедшее через входную щель излучение с необходимой длиной волны на выходную щель. За выходной щелью установлен детектор. большой монохроматоры находятся В вакуумной Стационарные используются камере. каналы количественного Для исключительно ДЛЯ анализа. качественного анализа может быть применен сканер.

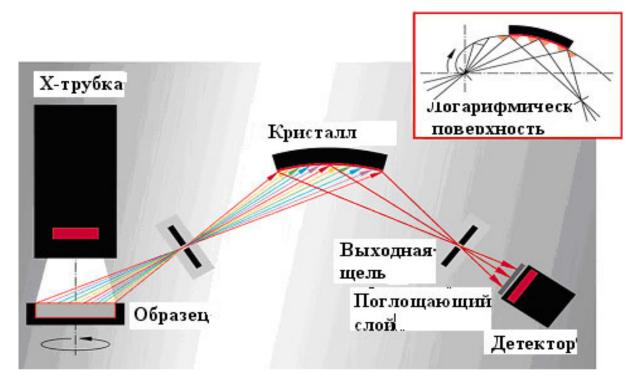


Рис. 2.16. Схема прохождения излучения в MRS

Так все элементы измеряются одновременно, установка генератора (кВ/мА) должна быть выбрана таким образом, чтобы ПΟ возможности достичь наилучшего измеряемых компромисса для компонентов. одновременном измерении следов элементов и основных генератора элементов установка производится таким образом, чтобы следы элементов могли быть измерены с максимально возможной интенсивностью.



Рис. 2.17. Монохроматор с поглотителем и пропорциональным счетчиком

отЄ означает, ЧТО основные элементы, как правило, обладают очень высокой интенсивностью, которую больше не могут обрабатывать детекторы. В этом случае MRS могут быть оборудованы поглотителями (ослабителями) ДЛЯ основных элементов, которые уменьшают интенсивности этих элементов настолько, чтобы они находились в рабочем диапазоне детектора.

Сканер

Дополнительно вакуумной К стационарным каналам многоканального спектрометра быть сканер. установлен Сканер ЭТО подвижный канал (линейный спектрометр), с помощью которого может быть последовательно запущен для измерения большой Сканер работает диапазон элементов. ΠО физическому Роуланда, то принципу окружности есть кристалл детектор передвигаются таким образом, что входная щель, находятся кристалл И выходная шель на окружности постоянного радиуса, изменяется положение этой окружности (Рис.2.18).

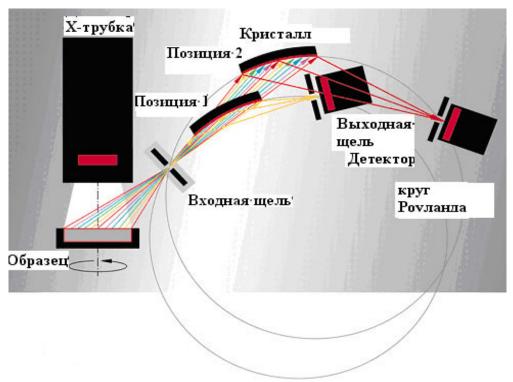


Рис. 2.18. Схема сканера, на основе окружности Роуланда

Последовательные спектрометры

Центральная часть спектрометра SRS 3X00-это высокопрецизионный гониометр с двумя независимыми шаговыми эл. двигателями для раздельного привода. Несколько функции микропроцессоров управляют контролируют И протекание процессов внутри спектрометра. Главный процессор координирует внутренние информационные потоки и осуществляет внешним компьютером, обрабатывающим (персональный компьютер). Используя собственный сервисный интерфейс процессора, главного центр дистанционного технического обслуживания фирмы Bruker AXS осуществлять диагностику аппаратных и программных средств без привлечения данных, сохраненных обрабатывающем В компьютере. Такой подход позволяет оптимизировать диагностические возможности быстро локализовать И неисправности.

Установка различных измерительных параметров происходит исключительно с помощью программного обеспечения обрабатывающего компьютера и предоставляет пользователю высокую степень гибкости.

На Рис. 2.19 показан путь излучения и компоненты SRS 3X00. Проточный счетчик находится внутри камеры спектрометра. Позади проточного счетчика расположен сцинтилляционный счетчик. Он находится вне камеры и отделен от нее алюминиевой пленкой толщиной 0,1 мм. Оба детектора могут использоваться как по отдельности, так и в варианте тандема. Это происходит

после того, как излучение, прошедшее через проточный счетчик, поглотится в сцинтилляционном счетчике.



Рис.2.19.Схема спектрометра SRS 3X00 и его компоненты.

SRS 3000 — это рентгеновский спектрометр с X-Y-накопителем проб. Внутреннее устройство смены 2 проб делает возможной быструю обработку проб массового производства без потери транспортировке пробы, времени при ΤO есть текущей пробы следующая измерения проба проходит шлюзование в форвакуумной камере. Соединение накопителя проб с ленточным транспортером делает возможным простое интегрирование прибора автоматизированный В технологический процесс. В качестве стандартного материала анода применяется родий. Благодаря высокому пропусканию характеристического Rh L-излучения через Ве окно трубки толщиной 125 мкм, эффективно возбуждаются легкие элементы от Ве до C1. Характеристическое Rh K-излучение возбуждает Mo (Ru). Элементы ОТ Rh возбуждаются высокоэнергетическим "хвостом" тормозного излучения.

Фильтр первичного излучения

Фильтр первичного излучения установлен на устройстве смены с 10 положениями (включая одно свободное) и укомплектован набором поглощающих пленок. Он служит для фильтрации нежелательных или мешающих компонентов рентгеновского излучения и для улучшения отношения сигнал/шум. В качестве

поглощающих пленок применяются пленки Al и Cu различной толщины. Комплектация пленок может быть выбрана индивидуально при покупке прибора.

Измерение Rh K-излучения с помощью Rh трубки требует фильтрации характеристического излучения Rh, пришедшего из трубки, так как это излучение будет измеряться в результате классического рассеяния на пробе. Благодаря применению Cu фильтра толщиной 0,2 мм, характеристическое излучение Rh трубки поглощается перед пробой.

Измерение, при этом, должно происходить при высоком напряжении трубки 60 кВ, так как Rh в пробе возбуждается только высокоэнергетическим тормозным излучением.

Проточный счетчик

Проточный счетчик находится внутри вакуумной камеры и имеет входное окно из тонкой, покрытой золотом пленки.

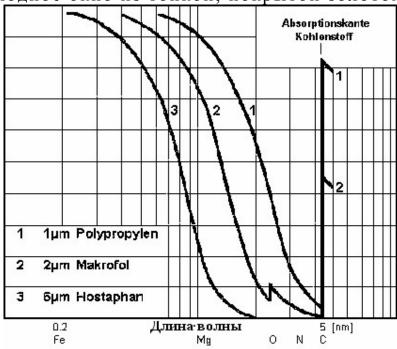


Рис.2.20.Пропускание рентгеновского излучения для различных пленок счетчиков

Толщина этой пленки варьируется от 0,3 мкм до 0,6 мкм для того, чтобы легкие элементы от Ве до Na измерялись оптимально. На Рис.2.20 показано пропускание для различных пленок счетчика, которые применялись ранее.

Из графиков, например, следует, что пропускание пленки полипропилена толщиной 1 мкм для N примерно в два раза выше, чем пропускание пленки макрофола толщиной 2 мкм. Так как полимерные пленки имеют высокое содержание TOпоглощение лежащего вплотную углерода, поглощения излучения азота очень велико, так что даже пленка толщиной 1 мкм имеет пропускание только 10%. По этой

причине измеренные интенсивности для линий элемента азота относительно слабы. Новые пленки толщиной 0,6 мкм и, особенно, 0,3 мкм имеют более высокое пропускание для излучения азота. В качестве газа счетной трубки применяется + 10% СН4. Наряду газов Ar c рентгеновскими спектрометрами промышленностью выпускаются Примером такого прибора может дифрактометры. дифрактометрическая система GADDS (General Area Detector Diffraction System) для микродифракции, см. Рис.2.21. Эта аппаратура предназначена для быстрого анализа геологических образцов. срезы, таких как тонкие сколы кристаллов, полированные подложки или керны.

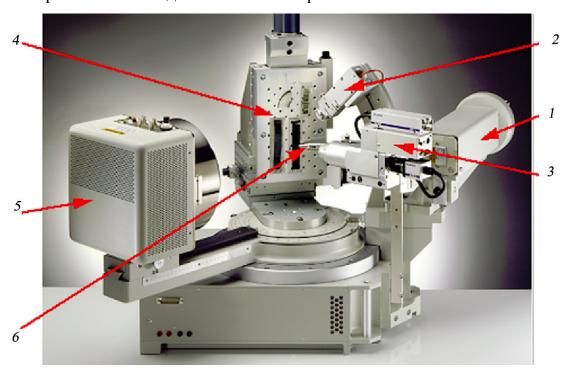


Рис.2.21. Микродифрактометр GADDS, фирма Bruker: 1-Рентгеновская трубка, 2- установочный лазер, 3- видеомикроскоп 4-ХҮZ-столик, 5-Ні-star детектор, 6-микроколлиматор.

Обычным для геологии является электронный анализ микропроб, когда минералы изучаются и идентифицируются с помощью микроскопа. Однако такие пробы как, например, ленточные глины или слоистые отложения очень сложно подготовить ДЛЯ оптического анализа, который обнаруживает фазовый состав. Подобную задачу можно решить методом рентгеновской микродифракции на системе GADDS. Традиционно для дифрактометрии пробы необходимо истереть интересуемую порошок или выделить фазу, чтобы проанализировать. Для дифрактометра **GADDS** требуется. В системе GADDS используется геометрия ДебаяШерера в комбинации с двухмерным детектором. Прилагаемые программы позволяют интегрировать кольца Дебая в файлы исходных данных, которые могут быть обработаны программой для анализа фаз.

Интегрированные в программы функции могут рассчитывать степень кристаллизации, напряжения и деформации (например, остаточные напряжения в геологических кернах) и размер дает особые преимущества обработке частиц, что при двухмерных данных. Различные платформы и прободержатели позволяют проводить анализ образцов в виде тонких срезов, полированных подложек, капиллярах В Позиционирование образца и фокусировка в точке измерения мощного производится помощью видеомикроскопа, Картина, включающего лазерную систему. снимаемая видеомикроскопом, быть дальнейшем может проанализирована c помощью программ обработки изображений.

Литература

CD-AXS-2007 рекламный диск фирмы Bruker.

- 1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1970.
- 2. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
- 3. Борн М. Атомная физика. М.: Физматгиз, 1962.
- 4. Bertin E. P. Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York London, 1978
- 5. Birks L.S. X-Ray Spectrochemical Analysis. Interscience Publishers, New York, Second Edition 1969
- 6. Blokhin. Methods of X-Ray Spectroscopic. Research Pergamon, New York, 1965
- 7. Harry Bennet, Graham J. Oliver. XRF Analysis of Ceramics, Minerals and allied materials. John Wiley & Sons, 1992
- 8. Dekker. Handbook of X-ray Spectrometry. 1993, 704 p.
- 9. Ron Jenkins. An Introduction to X-Ray Spectrometry. Heyden, London New York Rheine, 1974
- 10. Jenkins and de Vries. Practical X-Ray Spectrometry. MacMillan, London, 1976
- 11.Leroux, T. Ph. Thinh. Revised Tables of X-Ray Mass Attenuation coefficients. Corporation Scientifique Claisse Inc., Quebec, 1977

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1. Строение молекул и молекулярные спектры

Теоретические основы

Молекула наименьшая частица вещества, состоящая одинаковых или различных атомов, соединенных химическими связями и являющихся носителями его основных химических и физических свойств. Можно говорить о двух типах химической связи: ионной (гетерополярной) и ковалентной (гомеополярной). осуществляется благодаря кулоновскому притяжению между разноименно заряженными ионами (например, NaCl, KBr), а ковалентная связь В обменного взаимодействия, носящего чисто квантовый характер и не имеющего аналога в классической физике(например, молекулы H_2 , CO и др.). Между двумя электронами наблюдается объемное взаимодействие, возникающее за счет обмена При сближении электронами между двумя атомами. водородных атомов до расстояния порядка Боровского радиуса возникает их взаимное притяжение и образуется устойчивая водорода. К молекулярным спектрам испускания, поглощения и комбинационного рассеяния света относят спектры, принадлежащие свободным или слабо связанным между собой Типичными молекулярными спектрами молекулам. полосатые спектры, которые наблюдаются в виде совокупности более или менее узких полос в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. При достаточной разрешающей способности спектральных приборов молекулярные распадаются на совокупность тесно расположенных молекулярных спектров различна ДЛЯ различных молекул и усложняется с ростом числа атомов в молекуле.

Молекулярные спектры гораздо сложнее атомных спектров, что определяется большей сложностью внутренних молекуле. Эта сложность определяется тем, что кроме движения более электронов относительно двух И ядер молекуле происходит колебательное движения ядер около положения равновесия и вращательного движения молекулы как целого. Электронному, колебательному И вращательному движениям молекулы соответствуют три типа уровней энергии: $E_{\text{эл}}$, E_{ep} три типа молекулярных спектров вращательные, колебательные и электронные спектры. В дальнейшем рассмотрим принципы основные формирования спектров на примерах простейших 2-х атомных молекул.

1.1 Вращательная спектроскопия

В основу этого раздела положены материалы, изложенные в источниках [1-8], цитируемых в конце раздела.

Энергия вращения жесткой двухатомной молекулы, как показывает квантовая механика, может принимать дискретные значения:

$$Eep. = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) \tag{1.1}$$

Где $J=1, 2, 3, \ldots$ вращательное квантовое число. Величина I - момент инерции молекулы. Как видно из формулы (1.1), вращательные уровни с увеличением J располагаются все дальше друг от друга. Предположим, что молекула находится в нормальном электронном состоянии и в самом нижнем колебательном состоянии (v=0). Рассмотрим переходы между вращательными уровнями. Эти переходы подчиняются правилу отбора

$$\Delta J = \pm 1 \tag{1.2}$$

Значение $\Delta J = -1$ соответствует процессу испускания света, значение $\Delta J = +1$ - процессу поглощения света. Найдем частоту света ν , испускаемого при переходе между двумя соседними вращательными уровнями характеризуемыми квантовыми числами J^I : $J = J^I - I$.

По формуле (1.1) эта частота равна (в см⁻¹):

$$v = \frac{\Delta E_{\rm BP}}{hc} = \frac{\hbar^2}{2Ihc} (J^I (J^I - I) - (J^I - I)J^I)$$

$$v = \frac{\hbar}{4\pi Ic} 2J^{1}$$
(1.3)

или

Штрих у квантового числа J означает, что мы ведем счет линий по квантовым числам верхних уровней. Введем обозначение для В (вращательная постоянная):

$$\frac{\hbar}{4\pi Ic} = B \tag{1.4}$$

тогда для частоты у во вращательном спектре получаем:

$$v = 2B J^{I} \tag{1.5}$$

где $J^1 = 1, 2, 3, ...$ (значение $J^1 = 0$ соответствует самому нижнему уровню, с которого переход с излучением невозможен). Формула (1.5) дает ряд линий, находящихся на одинаковом расстоянии друг от друга. Эти линии расположены в далекой инфракрасной области с длиной волны порядка микрон. Окончательно имеем: чисто вращательный молекул равноотстоящих двухатомных состоит ИЗ ряда линий, расположенных в очень далекой инфракрасной области. Расстояние между соседними линиями эквидистантно и равно 2В, что позволяет найти эту константу(вращательная постоянная) В, которая связана с моментом инерции молекулы I.

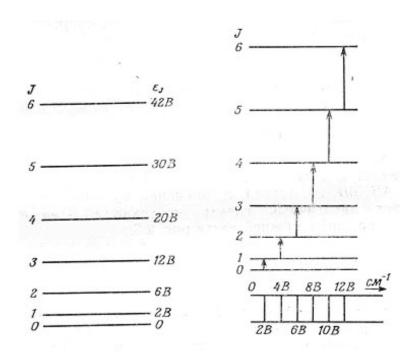


Рис.1.1. Слева: уровни вращательной энергии двухатомной молекулы. Справа: стрелками показаны разрешенные переходы между уровнями и внизу соответствующий им спектр.

Для моментов инерции **I** получают значения порядка 10^{-40} г·см². По известным значениям масс ядер можно вычислить равновесное расстояние между ядрами в двухатомной молекуле. Формула (2.1) для энергии вращения молекулы приближенна. При значительных угловых скоростях вращения молекулы ее нельзя считать жесткой; равновесное расстояние r_0 между ядрами увеличивается из-за действия центробежных сил и линии при увеличении вращательного квантового числа сближаются.

1.3 Колебательная спектроскопия

В двухатомной молекуле ядра обоих атомов в результате взаимодействия с электронами имеют свои положения равновесия, около которых они могут совершать колебания. Обозначим через r расстояние между ядрами; равновесному положению ядер пусть соответствует $r = r_0$. Тогда при малых смещениях ядер из положения равновесия модно считать действующую на них силу квазиупругой:

$$F = -k(r - r_0) \tag{1.7}$$

При сближении ядер разность $r-r_0$ отрицательна и сила f становится положительной, то есть силой отталкивания; при удалении ядер друг от друга разность $r-r_0$ положительна и сила f отрицательна, то есть представляет собой силу притяжения. Квазиупругой силе соответствует параболическая зависимость потенциальной энергии ε_{nom} от смещения $r-r_0$. При больших смещениях из положения равновесия сила не может оставаться квазиупругой. Если ядра расходятся очень далеко друг от друга, то сила F должна стремиться к нулю, в то время как по формуле (1.7) она непрерывно возрастала бы. Также при тесном сближении ядер сила не будет выражаться формулой (1) — она начинает возрастать значительно быстрее. В

соответствии с этим и потенциальная кривая имеет лишь в средней части параболический вид. Правая часть кривой є идет полого, а ее левая часть возрастает круто при приближении к оси ординат.

В минимуме параболы $(r=r_e)$ потенциальная энергия равна нулю. В квантовой механике показывается, что полная энергия колебания ядер $\varepsilon_{\kappa on}$ при наличии квазиупругой силы (1.7) может принимать лишь значения, определяемые равенством:

$$\varepsilon_{\text{кол}} = (\upsilon + \frac{1}{2}) h \, \overline{\omega}_{\text{кол}} \quad (\text{cm}^{-1})$$
(1.8)

Где $\upsilon = 0, 1, 2, 3, \ldots$; это число носит название колебательного квантового числа, параметр $\overline{\omega}_{\kappa n}$ выражается формулой:

$$\overline{\omega}_{\kappa on} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad \text{(cm}^{-1}) \tag{1.9}$$

где M - приведенная масса, равная

$$M = m_1 m_2 / m_1 + m_2, (1.10)$$

где m_1 и m_2 - массы ядер. Формула (1.8) дает ряд равноотстоящих уровней, причем самый глубокий лежит при значении $\varepsilon_{\kappa o n} = \frac{1}{2} \overline{\omega}_{\kappa o n}$; нулевой уровень невозможен. Это означает, что ни при каких условиях ядра в молекуле не могут покоится, они всегда совершают колебания, лишь с разной амплитудой. При этом разрешены переходы для $\Delta v = \pm 1$.

Когда сила взаимодействия между ядрами отличается от квазиупругой, колебания становятся ангармоничными, то и энергия $\varepsilon_{\kappa o \pi}$ перестает выражаться формулой (1.8), которая в этом случае должна быть дополнена членами более высоких степеней:

$$\varepsilon_{\text{колеб}} = (v+1/2) \ \overline{\omega}_e - (v+1/2)^2 \ \text{x}_e \ \overline{\omega} e \ (\text{cm}^{-1})$$
 где $v = 0.1, 2, 3 \dots$

,где x_e - ангармоничность, $\overline{\omega}_{\kappa o \pi} = \overline{\omega} e \{1 - x_e (v + \frac{1}{2})\}$ - равновесная частота колебаний ангармонической молекулы. При этом уже разрешены переходы для $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Это приводит к появлению обертонов и составных частот в спектре.

В нижней части потенциальной кривой $\varepsilon_{\kappa o n}$, где она близка к параболе, энергетические уровни располагаются почти на равных расстояниях; по мере того как потенциальная кривая отступает от параболы, уровни начинают располагаться все теснее и теснее друг к другу, не переходя предел, соответствующий энергии диссоциации молекулы. значению отмечалось, в области, где справедлива формула (1.8), выполняется следующее правило отбора для колебательного квантового числа: $\Delta v = \pm 1$. Это означает, что возможны переходы лишь между соседними уровнями, Процессу испускания света соответствует случай $\Delta v = -1$, а поглощению $\Delta v = -1$ +1.При будет ЭТОМ испускаться свет частотой c $\overline{\omega}_{\kappa o \pi}$. Заметим, что величина $\overline{\omega}_{\kappa \sigma \tau}$, определяемая формулой (1.9) представляет собой собственную частоту колебания ядер $\overline{\omega}_{\kappa o \pi}$ под влиянием квазиупругой силы (1.7). Таким образом, частота излучения света совпадает с частотой собственных колебаний ядер.

Вращение молекул приводит к тому, что наряду изменением колебательного состояния меняется и вращательное состояние молекул. Это приводит к образованию колебательно-вращательных спектров. В результате в случае двухатомной молекулы возникают две группы или, как принято говорить, две ветви линий. Первая называется R – ветвью, вторая P – ветвью. R – ветвь лежит со стороны больших частот, P – ветвь – со стороны меньших частот. Спектр указанного типа носит название колебательно-вращательного, см. Рис.2.2.-2.3. Колебательно-вращательные спектры располагаются в области спектра с длиной волны в 2,5-50 микрон или волновых чисел 4000-200см-1. Эта область очень характеристична, т.е. она позволяет выявить индивидуальные особенности молекул, которые проявляются колебательных спектрах. Другими словами, характеристические колебания локализованы на данной молекулярной группе, т.е. они мало зависят от остальной части многоатомной молекулы.

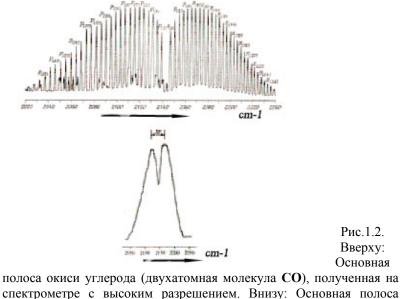


Рис.1.2. Вверху: Основная

спектрометре с высоким разрешением. Внизу: Основная полоса окиси углерода, полученная на спектрометре с низким разрешением; вращательная структура отсутствует, виден только огибающий PRконтур полосы.

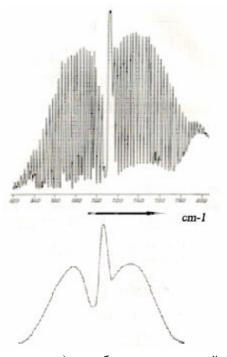


Рис.1.3.Справа. Основная полоса деформационного (изгибающего молекулу) колебания трехатомной молекулы НСN, полученная на спектрометре с высоким разрешением. Внизу: Полоса, полученная на спектрометре с низким разрешением; вращательная структура отсутствует, виден только огибающий PQRконтур полосы.

В конденсированной фазе вращательные движения практически отсутствуют, что хорошо видно из сопоставления Рис. 1.4, поэтому частоты основных максимумов в этих спектрах несут информацию только о колебаниях атомов, образующих молекулы. Из Рис.1.4 видно, что увеличение масс колеблющихся атомов приводит к смещению полос в низкочастотную область спектра, Как и следовало ожидать, наибольшее смещение при дейтерировании претерпевает полоса валентных колебаний С-Н в области 2900см⁻¹. Она смещается примерно до 2200см⁻¹.

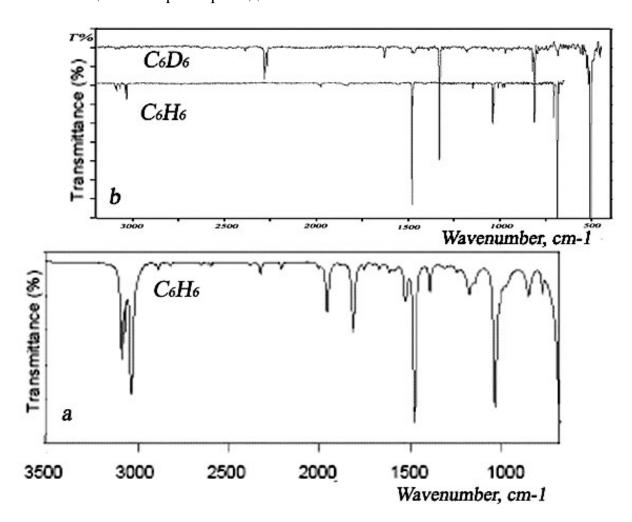


Рис.1.4. ИК-спектры жидкого(a) и кристаллического(b) бензола - C_6H_6 и дейтерированного - C_6D_6 . Спектр(a) жидкого бензола получен методом НПВО. Спектр(b) кристаллического бензола получен методом пропускания.

В колебаний многоатомных молекулах число подчиняется правилу 3N - 6, где N число атомов в молекуле. Спектр усложняется, однако следует отметить, что не все колебания активны в спектре поглощения, а только те, которые приводят к изменению дипольного момента. Примеры характеристичных нормальных валентных и деформационных колебаний для молекул H_2O и CO_2 , а также групп CH_2 - и CH_3 - приведены на Рис.1.5.-1.6, соответственно.

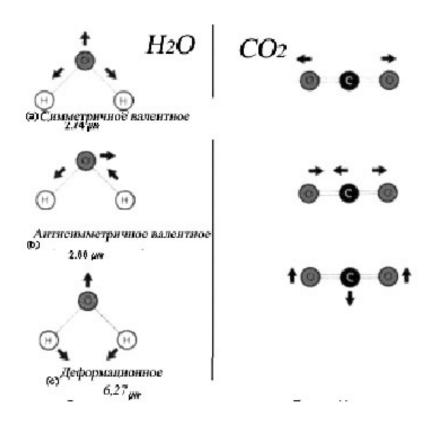
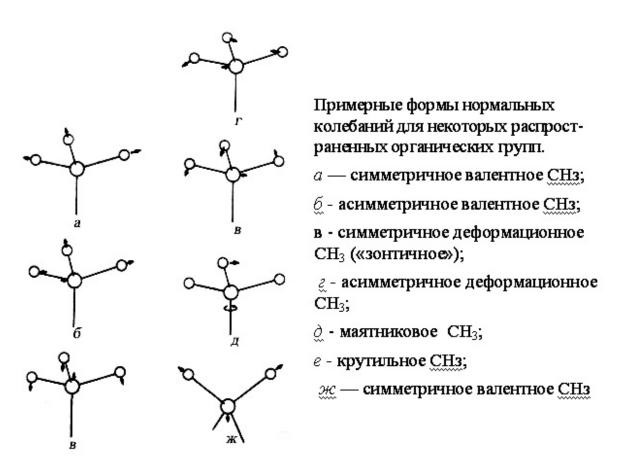


Рис.1.5. Нормальные колебаний для молекул H_2O и CO_2 .



3-асимметричное валентное СН₂; и - симметричное деформационное CH_2 (ножничное); κ -маятниковое СН₂; л - крутильно-деформационное CH_2 ; M - веерное CH_2 ; H - веерное виниловой СН₂; ⊘ -крутильнодеформационное виниловой C = C; д - симметричное валентное СОС; *p*. - асимметричное валентное СОС.

Продолжение.

Продолжение.

с - валентное ОН; т - плоскостное деформационное ОН;

Рис. 1.6. Нормальные колебания для ряда молекулярных группировок

1.4 Электронная спектроскопия

Переход молекулы из одного квантового состояния в другое связан с поглощением или излучением энергии. Для возбуждения электронного спектра молекуле необходимо сообщить энергию в несколько электрон-вольт (эВ). Если разность энергий двух электронных состояний молекулы составляет около 5 $\ni B$, то переход молекулы из более высокого (по энергии) состояния в более низкое будет сопровождаться излучением спектральной

линии с длиной волны около $\lambda \sim 2500$ Å. Таким образом, электронные спектры молекул относятся к видимой или ультрафиолетовой областям спектра.

В каждом электронном состоянии молекула может обладать различными колебательными и вращательными состояниями. Разность энергий между двумя колебательными уровнями одного и того же электронного состояния находится в пределах от 0.05 до 0.5 эВ. Разность энергий между двумя соседними вращательными уровнями при одном и том же колебательном и электронном состоянии составляет от 0.005 до 0.025 эВ.

Энергия всех видов в молекуле может принимать только определенные значения, то есть, как принято говорить, энергия квантуется. Полная энергия молекулы приближенно может быть представлена в виде аддитивной суммы квантованных значений энергии, соответствующих трем видам е. движений.

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{враш}}$$

Это означает, что электронная, колебательная и вращательная энергии молекулы не зависят одна от другой. Изменение полной энергии молекулы тогда равно

$$\Delta E_{\text{полн}} = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}} (Дж)$$

или

$$\Delta\epsilon_{\text{полн}} = \!\! \Delta\epsilon_{\text{эл}} \! + \!\! \Delta\epsilon_{\text{кол}} \! + \!\! \Delta\epsilon_{\text{вращ}} \; (\text{cm}^{\text{-}1})$$

Соотношение между величинами отдельных слагаемых с точностью до порядка имеет вид $\Delta\epsilon_{\text{эл}}{\approx}\Delta\epsilon_{\text{кол}}{\cdot}10^3{\approx}\Delta\epsilon_{\text{вращ}}{\cdot}10^6$

Изменения колебательной энергии приводят к появлению «грубой», а изменения вращательной — к появлению «тонкой» структуры спектров электронных переходов. Важно отметить, что электронные спектры наблюдаются у всех молекул, так как изменение распределения электронов в молекуле всегда сопровождается изменением ее дипольного момента. Это означает, что гомоядерные молекулы (например, H_2 или O_2), не имеющие ни вращательных, ни колебательно-вращательных спектров, обязательно проявятся в электронном спектре, из характерной структуры которого можно определить и вращательные постоянные, и частоты колебаний. Рассмотрим колебательную структуру электронных спектров без учета вращательной структуры.

В этом случае можно написать: $\Delta \epsilon_{\text{полн}} = \Delta \epsilon_{\text{эл}} + \Delta \epsilon_{\text{кол}} (\text{см}^{-1})$

Отсюда имеем:

$$\varepsilon_{\text{полн}} = \varepsilon_{\text{эл}} + (v+1/2)\omega_{\text{e}} + x_{\text{e}}(v+1/2)^2\omega_{\text{e}} (\text{cm}^{-1})$$

 $v = 0.1, 2, 3....$

Соответствующие этому уравнению уровни энергии показаны на рис.1.5 для двух произвольно выбранных значений $\varepsilon_{\text{эл}}$. Нижнее состояние обозначается $\partial \textit{вумя}$ штрихами (v'', ε'') , верхнее — $o\partial \textit{ним}$ штрихом (v', ε') . Диаграмма дает качественное представление о расстояниях между

уровнями с различными $\varepsilon_{2\pi}$ и υ .

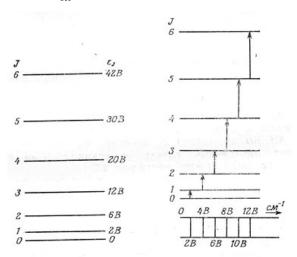


Рис. 1.7. Колебательная структура полосы поглощения при электронном переходе между основным (v" = 0) и возбужденным состояниями.

При переходе между электронными состояниями не действуют правила запрета по v, т. е. каждый переход v " $\rightarrow v$ имеет конечную вероятность, и поэтому в спектре следует ожидать появления большого числа спектральных линий. Вид полосы упрощается, если рассматривать спектр поглощения только из основного электронного состояния. В этом случае практически все молекулы находятся в самом нижнем колебательном состоянии, т. е. v'' = 0, и поэтому заметную интенсивность будут иметь лишь переходы, показанные на рис. 1.7. Они обозначены соответственно значениями v и v" (первым идет верхнее состояние). Такая совокупность переходов называется *полосой*. Линии полосы сближаются между собой с ростом частоты; это является прямым следствием ангармоничности высоких колебательных состояний, которая и обусловливает схождение возбужденных колебательных уровней.

Из спектра полосы можно получить частоты колебаний и постоянную ангармоничности не только для основного состояния, но и для возбужденного. Эта информация представляется особенно ценной, поскольку тем самым спектр полосы может дать много сведений о силе связи в возбужденных молекулах. У молекулы обычно имеется много возбужденных электронных состояний, и поэтому полный спектр поглощения гораздо сложнее представленного на рис. 1.7, из основного состояния переходы могут происходить в несколько возбужденных, и каждый такой переход дает в спектре свою полосу.

Спектр испускания обусловлен переходами молекулы, предварительно возбужденной в одно из многих возможных ε' υ') -состояний, во многиесостояния. Поэтому спектры испускания имеют обычно сложную структуру.

Линии полосы сближаются между собой с ростом частоты; это является прямым следствием ангармоничности высоких колебательных состояний, которая и обусловливает схождение возбужденных колебательных уровней.

При этом колебательные линии в полосе имеют неодинаковую интенсивность. Все эти особенности спектров хорошо объясняются в рам-ках принципа Франка—Кондона, согласно которому электронный переход происходит настолько быстро, что за время перехода колеблющаяся молекула не успевает существенно изменить свое межъядерное расстояние.

Обратимся к кривой потенциальной энергии, которая представлена в виде функции Морзе. Эта кривая описывает энергию молекулы при условии, что один из атомов закреплен при $\Gamma = 0$, а второй колеблется в пределах, ограниченных кривой.

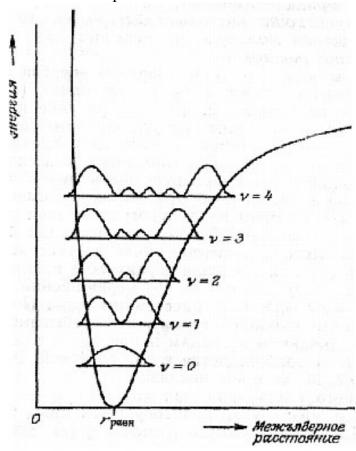


Рис.1.8. Квантово-механическое распределение вероятностей для двухатомной молекулы. Максимумы на кривых для колебательных состояний отвечают наиболее вероятным значениям расстояния между ядрами.

Согласно представлениям классической механики, колеблющийся атом большую часть своего времени проводит на кривой в точках поворота, поскольку именно здесь его движение является медленным; квантовая же механика, показывает, при наибольшая вероятность нахождения атома приходится диапазона его перемещений, отвечающий равновесному межъядерному рис.1.8 показана расстоянию Ha зависимость вероятности Γ_{pabh} . нахождения межъядерного расстояния атома OT ДЛЯ каждого колебательного состояния.

Если верхнее электронное состояние, в которое переходит двухатомная молекула, устойчиво относительно диссоциации на атомы, его можно изобразить другой функцией Морзе, по форме похожей на

функцию Морзе основного состояния. Возможны три различных случая, показанные на рис. 1.9. Случай a — верхнее электронное состояние имеет mo же равновесное межъядерное расстояние, что и нижнее.

Поскольку, согласно принципу Франка—Кондона, межъядерное расстояние за время перехода не изменяется, то на диаграмме E — г переход должен совершаться вертикально, и если молекула находилась в основном электронном (ε "=0) и колебательном (υ " = 0) состояниях, то наиболее вероятным будет переход, отмеченный на рис.1.9a вертикальной линией. Это означает, что в прогрессии υ " = 0 наиболее сильной будет линия (0, 0)-перехода.

Однако квантовая механика утверждает только, что вероятность атома в нахождения колеблющегося состоянии v=0при наибольшей равновесном межъядерном расстоянии, существует тем не менее некоторая, хотя и малая, вероятность обнаружения атома и в крайних точках его колебательного движения. Отсюда следует, что имеется некоторая вероятность осуществления переходов, начинающихся из крайних точек состояния v'' = 0 и поэтому в состояниях v'=1, 2,заканчивающихся интенсивность таких переходов (1, 0), (2, 0) и т. д. быстро падает, что показано в нижней части рис. 1.9, а.

Случай δ — верхнее электронное состояние имеет несколько большее межъядерное расстояние, чем основное. Теперь с наибольшей вероятностью вертикальный переход из состояния v'' = 0 приведет к более высокому верхнему колебательному состоянию, номер которого зависит от разницы между межъядерными расстояниями в верхнем и нижнем состояниях (на рисунке v'=2). Естественно, что переходы в более низкие или более высокие состояния будут менее интенсивными.

Случай в — межъядерное расстояние в верхнем состоянии значительно больше, чем в нижнем, и поэтому переходы могут происходить как на колебательные уровни с высокими значениями v', так и в состояния, энергия которых превышает энергию диссоциации данного возбужденного состояния. Из этих последних состояний молекула диссоциирует(распадается на части) за времена, меньшие периода колебания, и поскольку образовавшиеся при этом атомы могут иметь любое значение кинетической энергии и в результате в спектре наблюдается континуум, что и показано в нижней части рис. 1.9, ϵ .

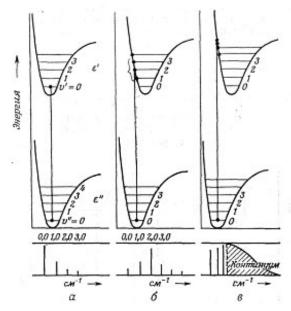


Рис. 1.9. Демонстрация принципа Франка—Кондона для различных ситуаций: a — межъядерные расстояния в верхнем и нижнем состояниях равны; δ — межъядерное расстояние в верхнем состоянии несколько больше, чем в нижнем; ϵ — межъядерное расстояние в верхнем состоянии намного больше, чем в нижнем.

В случае спектров испускания и спектров поглощения из возбужденного колебательного состояния ситуация заметно сложнее, поскольку теперь переходы могут происходить из окрестностей обеих точек поворота колебательного движения.

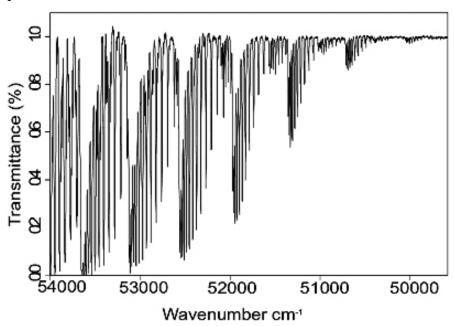


Рис. 1.10. Электронно-колебательная структура полос в спектре молекулы \mathbf{O}_2 .

При возбуждении электронного спектра молекулы всегда происходит изменение колебательной и вращательной энергий, что проявляется в весьма сложной структуре электронного спектра. Спектральная полоса, обусловленная электронным переходом, сопровождается набором относительно широко расположенных колебательных линий, отстоящих

друг от друга на 50 – 100 Å. Каждая из колебательных полос имеет гамму тесно расположенных на расстоянии 2–3 Å линий вращательного спектра молекулы. Т.о. спектр принимает характер сложных полос. Колебательно-вращательная структура электронных спектров разрешается обычными спектральными приборами только для газовой фазы вещества, см. Рис.1.10.

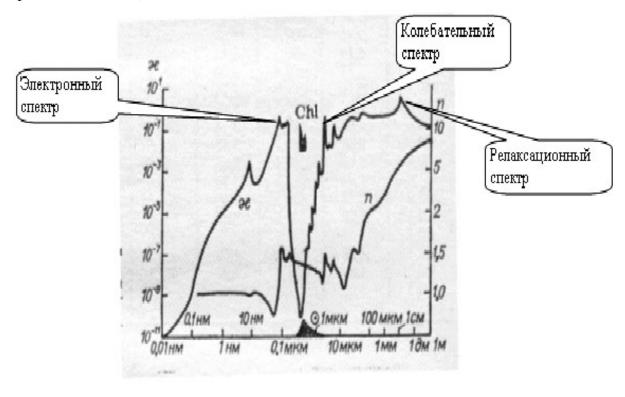


Рис.1.11. Спектры показателя поглощения $\mathfrak E$ и показателя преломления $\mathfrak n$ жидкой воды в широкой области эл.-магн. длин волн 0.01нм—1м. Вверху приведен электронный спектр поглощения хлорофила CHI , и внизу спектр излучения Солнца $\mathfrak T$.

В большинстве случаев для жидкого и твердого агрегатных состояний она не разрешается. В этих состояниях электронные спектры молекул представляют собой сплошные полосы(наблюдаемые, как правило, в поглощении) различной ширины, см. Рис.1.11.

Для лучшего выявления особенностей спектра иногда производится их преобразование путем дифференцирования по частоте(или длине волны). Такой прием позволяет более точно определить точки перегиба и положение широкого максимума первичного спектра. Следует отметить, что наблюдать колебательную структуру электронных полос можно лишь при глубоком охлаждении (77–20 К) исследуемого твердого вещества.

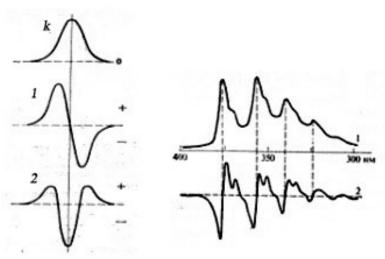


Рис.1.12. Слева: Функция Гаусса, аппроксимирующая контур электронной полосы поглощения, и ее производные (1-ая и 2-ая). Справа: Спектр поглощения антрацена (1) и кривая зависимости первой производной спектра от длины волны (2).

Электронная спектроскопия в химическом анализе

В жидкостях и твердых телах вращательная, а иногда и колебательная тонкая структура не проявляются, но сами по себе расположение и интенсивность довольно широких полос поглощения, электронным переходам, являются характеристикой данной молекулярной группы. Положение полос поглощения в этой области спектроскопии обычно характеризуют длиной волны в точке максимального поглощения, $A_{\text{макс}}$, выраженной либо в ангстремах (1 Å = 10^{-10} м), либо, что более употребительно, в нанометрах (1нм = 10⁻⁹м). Большие энергии, соответствующие большим частотам или волновым числам, характеризуются малыми длинами волн. Для удобства спектральный диапазон, соответствующий электронным переходам, подразделяют на три области: 1) видимая, между 400 и 750 нм $(4000 \div 7500$ Å или 25 $000 \div 13300$ см- 1), 2) ближняя ультрафиолетовая, между 200 и 400 нм (2000 ÷4000 Å или 50 000 ÷25 000 см-¹) и 3) вакуумного ультрафиолета, короче 200 нм (короче 2000 Å или выше 50 000 см-1). В этой области сильно поглощает атмосферный кислород, поэтому спектры можно получать только в том случае, если спектрометр вакуумирован. Обычно промышленные приборы не работают в области длин волн меньших 185 нм, поэтому эта спектральная область для химического анализа используется редко.

Интенсивность электронного поглощения дается простым соотношением: $\varepsilon = \varepsilon = \frac{1}{cl} \lg \frac{I_o}{I} (\text{л·моль}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

где c и l обозначают концентрацию поглощающего вещества и длину образца (в моль · π^{-1} и см, соответственно), $I_{\rm o}$ — интенсивность излучения с длиной волны $\lambda_{\rm make}$, падающего на образец, а I — интенсивность излучения, прошедшего через образец, ε обозначает молярный коэффициент экстинкции, величина которого меняется от $5 \cdot 10^5$ для самых

сильных полос поглощения до 1 или меньше для самых слабых.

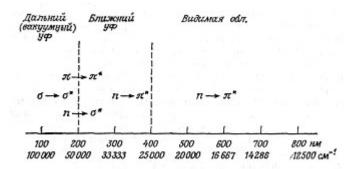


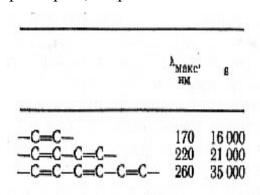
Рис. 1.12 Спектральные области и соответствующие им типы электронных переходов.

Электроны в молекулах могут быть отнесены к одному из трех типов: оэлектроны, π -электроны и несвязывающие электроны(n-электроны). Первые два типа отличаются свойствами своих орбиталей(связывающие и разрыхляющие), а третий, электроны которого не принимают участия в химических связей.Одинарная связь между например С—С, С—Н, О—Н и т. п., образуется только о-электронами; в образовании кратных связей (С=С, С=С, С=N и т. п.) дополнительно участвуют л-электроны, а атомы, расположенные в Периодической таблице элементов правее углерода (например, азот, кислород и галогены), имеют еще и п-электроны. Как правило, σ -электроны более прочно связаны с ядрами, и, следовательно, для осуществления перехода с их участием требуется затратить больше энергии; для переходов с участием π - и n-электронов требуются меньшие энергетические затраты, причем обычно n-электроны требуют меньшей энергии, чем π -электроны. Таким образом, переход из более низкого в более высокое состояние, например $\sigma \to \sigma^*$ приходятся на область вакуумного ультрафиолета, $n \to \sigma^*$ и - на спектральную область между ближним ультрафиолетом, а $n \to \pi^*$ -переходы — на ближнюю ультрафиолетовую и видимую области спектра, см. рис. 1.12, где для наглядности приведены две шкалы — волновых чисел и длин волн в нанометрах.

Молекулы насыщенных углеводородов, в которых могут происходить лишь $\sigma \to \sigma$ *-переходы, не дают спектров, представляющих аналитический интерес, поскольку их поглощение проявляется лишь в практически малодоступной области спектра. Наличие в молекуле групп, обладающих η-электронами, например NH₂-групп, не только делает возможными п $\to \sigma^*$ -переходы, но приводит также к увеличению длины волны $\sigma \to \sigma^*$ -перехода; например, для CH_3NH_2 $\lambda(\sigma \to \sigma^*)=170$ нм, $\lambda(n \to \sigma^*)=213$ нм. Ненасыщенные молекулы, т. е. молекулы с кратными связями, дают наиболее разнообразные и интересные спектры.

	π → π* (сильные), нм	л → л* (слабые), нм
>C=C<	170	
>C = C< -C = C-	170	_
>C=0	166	280
>C $=$ N $-$	190	300
>N=N-	?	350
>C == S	?	500

Рассмотрим изолированную кратную связь в молекуле; важнейшим фактором, определяющим положение максимума поглощения, является,



конечно, природа атомов, связанных кратной связью. Из следующей таблицы видно, что $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы сравнительно малочувствительны к природе этих атомов, тогда как положение $n \rightarrow \pi^*$ -переходов зависит от нее сравнительно сильно:

Такое поведение довольно понятно, поскольку n-электроны не принимают участия в образовании связи и их

поведение определяется главным образом характеристиками атома (O, N или S), которому они принадлежат. Значительно более заметные изменения наблюдаются, однако, когда две или более кратные связи в молекуле *сопряжены*, т. е. когда появляются структуры с чередующимися одинарными и кратными связями, например —C=C—C = C— или — C=C—C = O. В этом случае как длина волны, так и интенсивность $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов значительно увеличиваются, причем это возрастание тем сильнее, чем больше число сопряженных связей в молекуле. В качестве простого примера приведем следующие приближенные данные для связей углерод— углерод ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы): и для кислородосодержащих молекул (где наряду с $\pi \rightarrow \pi^*$ имеют место и $n \rightarrow \pi^*$ -переходы):

	и → и* (силь- ние), ни	n → n ⁴ (c.nn- face), Ha
-C=0 -C=C-C=0 -C=C=C-C=0	166 240 270	280 320 350
~	245	435

Видно, что сопряжение сразу же $\pi \rightarrow \pi^*$ переводит очень интенсивный переход легко доступную В ДЛЯ ультрафиолетовых спектрометров область. Именно по этой причине особо удобными для исследований являются сопряженные и ароматические системы. Таким образом, из электронных спектров можно получать информацию TOM, 0 заместители присоединены к той или иной

группе.

Литература

- 10. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962.
- 11. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
- 12. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учеб. пособие. Л.: ЛГУ, 1987, 216с.
- 13. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, 616с.
- 14. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии (Структурные методы и оптическая спектроскопия). М.: Высш. школа, 1987, 367с.
- 15.Пентин Ю.А., Тарасевич Б.Н. Новые методы спектроскопии в химии. М.: Знание, 1975, 61с.
- 16. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд.МГУ, 1980.
- 17.Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982, 328с.
- 18. Стенхольм С. Основы лазерной спектроскопии. М.: Мир, 1987, 312с.
- 19. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. М.: Наука, 1985.
- 20. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, 472с.
- 21. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л.: Изд. ЛГУ. 1980.
- 22. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Изд. ЛГУ. 1973.
- 23. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 411с.
- 24. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М: Мир, 1966.
- 25. Золотарев В.М., Малинин И.В., Мамедов Р.К. Теория и техника молекулярной спектроскопии. Учеб. пособие. СПб, ИТМО, 1999, 68с.
- 26. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник. М.: Ф-М-Л-ра, 2001.

2. Аналитические методики абсорбционной спектрофотомерии²

2.1 Анализ однокомпонентных систем

Для количественных анализа раствора, когда имеются неперекрывающиеся полосы обычно используется закон Бугера — Бера в форме:

$$-\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = abcc' = A \tag{1}$$

a-коэффициент поглощения, c-доля исследуемой части в образце, c -концентрация образца в аналитическом растворе, A-оптическая плотность.

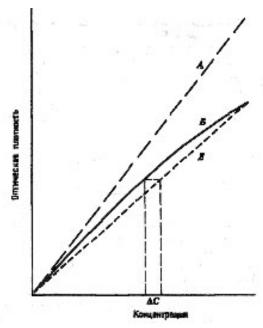


Рис. 2.1. A—график, изображающий закон Бугера-Бера для C начала из монохроматического излучения; B—экспериментальная кривая, полученная при со щелью конечной ширины; B—предполагаемая кривая, полученная при использовании единственной стандартной точки с концентрацией вещества 100%. Ошибка в этом случае соответствует величине ΔC .

или его раствора с известной

концентрацией определяют коэффициент поглощения a и используют его для вычисления концентраций составных частей в образцах.

При условии выполнения закона Бера точность результатов этих вычислений ограничена только ошибками измерения. Если закон Бера не выполняется (общий случай), то будут получаться только приближенные концентрации, но калибровочная кривая (или поправочная кривая), построенная по известным стандартам, гарантирует макси-

64

 $^{^{2}}$ В основу этого раздела положены материалы, изложенные в источниках [1-4], цитируемых в конце раздела.

мальную точность (Рис.2.1). Если закон Бера выполняется, то состав многокомпонентных смесей можно вычислить точным решением систем уравнений, если же нет, то можно использовать приближенные или графические методы.

2.2 Анализ многокомпонентных систем Анализ в условиях выполнения закона Бугера — Бера

Когда имеется несколько компонентов, существует вероятность того, что некоторые аналитические полосы будут перекрыты. Однако довольно редко случается, чтобы полосы всех веществ, образующих смесь, взаимно перекрывались при всех длинах волн, выбранных в качестве аналитических. Конечно, целесообразно выбирать полосы с минимальным перекрыванием. В случае перекрывающихся полос, когда ассоциация в растворе отсутствует, оптическая плотность при длине волны λ является суммой оптических плотностей поглощения каждого из i-х компонентов при этой длине волны:

$$A_{\lambda} = a_1 b c_1 + a_2 b c_2 + \dots + a_i b c_i \tag{2}$$

где обозначения те же, что и ранее, кроме $c_i = cc'$. Тогда для n компонентов и N длин волн имеем

$$A_{A} = a_{1A}bc_{1} + a_{2A}bc_{2} + \dots + a_{nA}bc_{n},$$

$$A_{B} = a_{1B}bc_{1} + a_{2B}bc_{2} + \dots + a_{nB}bc_{n}$$

$$A_{N} = a_{1N}bc_{1} + a_{2N}bc_{2} + \dots + a_{nN}bc_{n}.$$
(3)

Если для анализа выбирают сильные полосы с незначительным или пренебрежимо малым перекрыванием, то диагональные члены $a_{lA}bc_{lA}$ $a_{2B}bc_{2}...$ будут большими, а другие — небольшими или равными нулю. Значения a определяют из уравнения (1), измеряя оптическую плотность каждого компонента при всех длинах волн Недиагональные коэффициенты отличаются некоторой неопределенностью, так как эти частоты обычно не попадают в максимум поглощения. Если одна или несколько из них лежат на крыле резкой полосы, то коэффициенты особенно чувствительны к ошибкам в измерении частот. Когда число компонентов мало, система уравнений (3) решается просто. В случае n= 2

$$c_1 = \frac{A_A a_{2B} - A_B a_{2A}}{(a_{2B} a_{1A} - a_{2A} a_{1B})b} \tag{4}$$

$$c_2 = \frac{A_B a_{2A} - A_A a_{2B}}{(a_{2B} a_{1A} - a_{2A} a_{1B})b}$$
 (5)

Очевидно, что решение системы i уравнений значительно усложняется при $i=3,4,5\dots$. Ряд коэффициентов $c_{1,c_{2}}\dots c_{i}$ в уравнениях (3) образует матрицу, решение которой по отношению к концентрациям дает обратную матрицу:

$$c_1 = k_{11}A_A + \kappa_{12}A_6 + \dots + k_{1n}A_N,$$

$$c_2 = k_{21}A_A + \kappa_{22}A_6 + \dots + k_{2n}A_N,$$
 (6)

$$c_n = k_{n1}A_A + k_{n2}A_B + ... + k_{nn}A_N.$$

Для двухкомпонентной системы уравнения (2) и (3) образуют аналогичную матрицу. При i > 3 эти уравнения легче решать для коэффициентов k_{ii} в численном виде, чем в неявной форме. Для систематических анализов двух- и трехкомпонентных систем расчеты можно сильно упростить, если построить номограммы.

Уравнения (6) можно решить с помощью подходящих приближений. Если недиагональные члены малы (малое перекрывание), то решения сходятся быстро. В качестве первого приближения предполагается, что перекрывание мало (т. е. коэффициенты a_{16} , a_{2A} , a_{36} ... a_{nN} , n=N равны нулю), и определяются концентрации c_1 c_2 ... c_i . Начальные значения c_t затем подставляются в уравнения (3), откуда и получается новое значение c_1 . Этот процесс продолжается до тех пор, пока не будет достигнута требуемая степень точности.

На практике аналитические полосы часто можно выбрать так, чтобы перекрывание для одного или большего числа компонентов было или пренебрежимо малым, или относительно постоянным. Тогда анализ в значительной степени упрощается, поскольку концентрация этой составной части вычисляется в первую очередь, а поправки находятся из графиков или таблиц, которые относятся к другим оптическим плотностям.

2.3 Анализ в условиях отклонений от закона Бугера - Бера

Если закон Бугера-Бера не выполняется, но аддитивность сохраняется, то вычисления можно провести одним из нескольких способов. При концентрациях, меняющихся не в очень широких пределах, искривленные графики закона Бера могут считаться приблизительно прямыми линиями, если пользоваться ограниченной областью концентраций. В этих пределах используются линейные уравнения, обсуждавшиеся предыдущем разделе. Для более широких В концентраций интервалов вводятся отражающие члены, Затем коэффициенты взаимодействия. вычисляются ПО методу наименьших квадратов.

Во многих случаях, особенно когда имеется широкий интервал концентраций, удовлетворительные результаты получаются при использовании метода графических последовательных приближений. Для n компонентов строят n^2 графиков зависимостей оптических плотностей от концентраций при n длинах волн. Для каждого компонента можно быстро найти неисправленные концентрации и из этих результатов, применяя поправочные кривые, последовательно

определить лучшие значения концентраций. Если взаимное перекрывание полос не слишком велико, то значения концентраций должны быстро сойтись в пределах экспериментальной ошибки.

2.4 Стандарты в количественном анализе

Анализ без стандартов; вторичные стандарты; процедура нормировки

Анализ без чистых стандартных образцов возможен при следующих условиях: 1) число компонентов n известно: 2) имеются аналитические полосы с незначительным или пренебрежимо малым перекрыванием; 3) можно приготовить n смесей состава, меняющегося возможности В широких пределах. Такие условия ПО осуществляются в случае последовательного ряда дистилляционных фракций. Если имеются две смеси х и у компонентов 1 и 2, то для двух частот $A \ u \ B$ можно,

как и ранее, написать

$$A_{Ax} = a_1bc_{1x}, A_{Ay} = a_1bc_{1y}, A_{Bx} = a_2bc_{2x}, A_{By} = a_2bc_{2y}, (5)$$

а также

$$c_{1x} + c_{2x} = 1$$
 (или 100%),
 $c_{1y} + c_{2y} = 1$. (6)

Таким образом, имеются шесть простых уравнений с шестью неизвестными (a_1 a_2 , c_{1x} , c_{2x} , c_{1y} , c_{2y}), которые относительно легко решаются.

По мере увеличения числа компонентов системы уравнений (5) и (6) также усложняются. Поскольку при этом составы смесей сближаются, точность определений понижается.

Если компоненты взаимно мешают друг другу, то остается возможным составить систему уравнений для определения состава бинарных смесей, но в этом случае потребуются данные о дополнительных смесях, так как появляются два новых неизвестных коэффициента поглошения.

Если для определения коэффициентов поглощения чистые стандарты недоступны, то для расчета значений *а* применяется процедура, описанная выше. Можно использовать смеси или даже образцы, в которых концентрация каждой составной части независимо определена некоторым другим методом. В этом случае точность ИКанализа полностью определяется точностью независимого метода.

Статистическая оценка результатов

Каждая стандартная аналитическая процедура должна быть подвергнута статистическому анализу. В результате этого можно не только определить вероятные пределы ошибок, но и найти их источники. Кратко обсудим только элементарные сведения.

Сначала установим различие между точностью или воспроизводимостью измерения и абсолютной точностью. Оценки стандартного отклонения, основанные на различии в результатах анализов, относят К воспроизводимости. Разность стандартов предполагаемой найденной ДЛЯ синтетических величинами дает меру точности. Полезны оба вида оценок. Хорошо известно, что 67 % величин повторных анализов попадают внутрь стандартного отклонения 1 % или $\pm \sigma$, 95% в интервал $\pm 2\sigma$ и 99% в интервал $\pm 3\sigma$. Истинное среднеквадратичное отклонение σ отличается от стандартного отклонения s. Для *п* измерений, наблюдаемая величина і-го измерения,

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n}{n - 1}} \tag{7}$$

или, если все наборы продублированы, а d — разность между парами измерений,

$$s = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2n}} \tag{8}$$

Если s меняется приблизительно пропорционально числу измерений, то общепринятым параметром сравнения является коэффициент вариации, или относительное стандартное отклонение, равное s/(истинное значение). Таким образом, обрабатываются другие аналитические измерения. Отсюда можно сделать заключения относительно погрешности каждой стадии анализа.

2.5 Анализ твердых веществ. Количественные измерения бинарных растворов в УФ области. Изобестическая точка

Обнаружение определенных химических соединений, установление качественного состава смесей, и строения химических частиц — молекул, ионов и т. д., основывается на сравнении полученных спектральных кривых со стандартными спектрами и на структурноспектральных корреляциях. При этом используются каталоги спектров, таблицы характерных для различных соединений полос поглощения с указанием их положения и интенсивности в максимуме или соответствующие банки данных в информационно-поисковых системах на ЭВМ.

Как уже было сказано, во-первых, в пределах обычно исследуемой на серийных УФ спектрометрах спектральной области (λ выше 180 нм) поглощают далеко не все химические соединения, а, во-вторых, наблюдаемое для ряда органических и координационных соединений поглощение связано с наличием в них каких-то хромофорных групп, т. е. не очень специфично. Поэтому очевидна большая ограниченность указанных применений абсорбционной УФ спектроскопии в

молекулярном спектральном анализе по сравнению с более избирательными колебательными спектрами.

Проводить идентификацию какого-то неизвестного вещества, опираясь только на его спектр в видимой и УФ областях, по меньшей мере рискованно и, строго говоря, невозможно. В то же время метод абсорбционной УФ спектроскопии часто может служить хорошим дополнением и в сочетании с другими методами, например ИК спектроскопии, ЯМР и масс-спектрометрии, способствовать надежной идентификации и установлению строения исследуемых веществ.

При качественном анализе необходимо исследовать спектры пробы в широкой области длин волн и для растворов различной концентрации, а иногда и в различных растворителях. При этом определяют не только положение максимумов всех полос $\lambda_{\text{макс}}$ с точностью не менее 1 нм, но и интенсивности в максимумах хотя бы по порядку величины $\epsilon_{\text{макс}}$. Полосы поглощения различных хромофоров могут иметь близкие значения $\lambda_{\text{макс}}$ но сильно отличаться по интенсивности.

Задача определения состава многокомпонентных смесей по спектрам поглощения является весьма сложной и требует применения специальных математических методов количественной обработки спектральных кривых. Для ее упрощения необходимо возможно более полное разделение смеси.

При сравнении спектра исследуемого образца со спектрами, имеющимися в каталогах, для идентификации необходимо совпадение положения и интенсивности всей совокупности полос поглощения в сравниваемых спектрах, снятых в одном и том же растворителе и при одинаковых других внешних условиях.

Количественный анализ

Измерение интенсивности в электронных спектрах поглощения в видимой и УФ области, как и в ИК спектрах, основывается на законе Бугера—Бера, который рассмотрен ранее вместе с рядом вопросов, абсорбционной являющихся общими спектрометрии. ДЛЯ базовой линии касается, например, метода при интегральных интенсивностей и т. п. На практике УФ спектрометрия по ряду причин шире используется в целях количественного анализа, обусловлено чем ИК спектроскопия. Это сочетанием чувствительности метода с возможностью исследования при большой толщине слоя, разбавленных растворов существует много растворителей, включая воду, прозрачных видимой и УФ областях.

Возможные отклонения от закона Бугера— Бера могут быть связаны с высокой мощностью источника излучения, с высокой концентрацией растворов, химическими или сильными специфическими межмолекулярными взаимодействиями (ассоциация, водородные связи) и т. д. При отсутствии линейной зависимости

оптической плотности от концентрации, строят градуировочные графики или применяют другие специальные методы анализа с использованием ЭВМ.

Для многокомпонентных систем при выполнении закона Бугера— Бера

$$A = l \sum_{i} \varepsilon_{i} c_{i} \tag{9}$$

(суммирование по всем компонентам), т. е. соблюдается аддитивность поглощения. В аналитической практике часто имеют дело со смесями постоянной суммарной концентрации двух веществ (X, Y) или постоянной концентрации при равновесии форм $(X \longleftrightarrow Y)$.

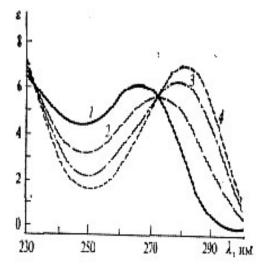
$$C=Cx+Cy$$

В этом случае имеем:

$$A = \varepsilon_X C_x l + \varepsilon_Y C_Y l$$
 и $A/l = \varepsilon_X C_x + \varepsilon_Y (C - C_X)$ или

$$A/l = \varepsilon_X(C-C_X) + \varepsilon_Y C_Y$$
.

В результате имеем:
$$C_X = \frac{(A/l) - \varepsilon_y c}{\varepsilon_x - \varepsilon_y}$$
 и $C_y = \frac{(A/l) - \varepsilon_x c}{\varepsilon_y - \varepsilon_x}$ (10)



т. е. если известна суммарная концентрация c, то для определения концентрации одного из компонентов достаточно провести измерение A при одной длине волны.

Если при какой-то длине волны молярные коэффициенты экстинкции компонентов одинаковы: $\varepsilon_x^{\lambda i} = \varepsilon_y^{\lambda i}$, то при этой длине волны образуется так называемая изобестическая точка, в которой происходит пересечение спектральных кривых, получающихся

Рис.2.2. Изобестические точки при ~234 и 272 ∂ля различных соотношений водных компонентов смеси, нм для спектров поглощения как показано растворов цитозина при различных рН: Компоне Кривые 1 и 4 (рН 6,9 и 13,0) соответствуют Рис. 2.2. В этой точке суммарная протонированной и непротонированной ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ НЕ БУДЕТ ЗАВИСЕТЬ формам; кривые 2 и 3 (pH 12,0 и 12,6) — OT концентрации каждого И3 компонентов в отдельности.

Изобестические точки могут появляться в сериях спектральных кривых, регистрируемых для изучаемой системы при изменении самых различных внешних параметров: температуры, давления, рН, концентрации добавляемого к раствору вещества, растворителя, времени протекания реакции и т. д.

По значениям оптической плотности A^i и A при двух длинах волн соответственно: изобестической точки λi и другой произвольной λ

можно найти суммарную концентрацию и концентрацию обоих компонентов. В изобестической точке: $A_i = \varepsilon_i c l$ и $c = A_i / \varepsilon_i l$

А из (10) следует
$$c_{x} = \frac{A - A^{i}(\varepsilon_{y}/\varepsilon^{i})}{l(\varepsilon_{x} - \varepsilon_{y})}$$

Откуда вытекает линейная зависимость:

$$\frac{c_x}{c} = \frac{A - A^i(\varepsilon_y / \varepsilon^i)}{(\varepsilon_x - \varepsilon_y)A^i / \varepsilon^i} = \frac{\varepsilon^i}{\varepsilon_x - \varepsilon_y} \frac{A}{A^i} - \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x - \varepsilon_y}$$

Таким образом, можно, зная ε_x , ε_y и ε^i , определить долю каждого компонента по значениям оптической плотности A^i и A и, наоборот, из зависимости отношения оптических плотностей от состава смеси (по эталонам) можно найти значения коэффициентов экстинкции чистых компонентов (методом наименьших квадратов, например, или графически).

Обычно ошибка измерения концентраций спектрофотометрическим методом в оптимальном диапазоне оптических плотностей ($\sim 0,3...0,8$) составляет $\sim 3\%$. С увеличением числа компонентов в смеси точность анализа быстро понижается.

Анализ твердых дисперсных веществ

Трудность анализа порошков обусловлена зависимостью оптической плотности от однородности образца. Если в образце 10% составляют прозрачные включения и имеется полоса с истинной оптической плотностью 1, наблюдаемая величина равна 0,775. Анализируются ошибки и для других отношений площади прозрачной части образца к площади поглощающей. Отмечается также, что эффект быстро возрастает по мере увеличения оптической плотности. Этот эффект назван "мозаичным", и его величина зависит от размера частиц, их формы и распределения в мере концентрации По роста частиц прозрачности (и величина этой ошибки) уменьшается. Другим, учитываемым фактором является зависимость интенсивности полосы кристаллических веществ ОТ Исследование кристаллического твердого хлоранила показало, что при изменении размера частиц от 12 до 160 мкм коэффициент поглощения некоторых полос (в матрице из КВг) может уменьшиться в 4 раза. Аналогичный эффект наблюдался на кварце. Наряду с изменением интенсивности может происходить также сдвиг по частоте. Причина этого явления заключается в том, что наблюдаются главным образом поверхностные, а не объемные колебания, и именно они чувствительны к диэлектрической окружающей среды. Отсюда следует, постоянной неравномерное распределение поглощающих частиц в канале образца из-за их слишком большого размера или изменение распределения частиц по размерам от одного образца к другому аномальным интенсивностям полос. рекомендуется, чтобы диаметр частиц был меньше коротких длин волн используемого излучения (в большинстве случаев 2 мкм). Если спектры раствора получить не удается, то для проведения количественных измерений с таблетками из КВг или суспензиями нужно быть уверенным в том, что образец образом подходящим измельчен требуемой до дисперсности. Успешное применение этих методов, очевидно, зависит от воспроизводимости размалывания и диспергирования образцов.

Количественный анализ суспензий по ИК-спектрам можно выполнить, вводя *внутренний стандарт*. На практике это означает смешивание известного количества не мешающего вещества, имеющего легко измеряемую полосу поглощения, с навеской исследуемого образца.

Для исследования сильно поглощающих объектов используется метод диффузного отражения. При этом подбираются для оптимального разбавления сильно поглощающего дисперсного компонента также дисперсным, но прозрачным в данной спектральной области компонентом (NaCl, KBr). Как и в основополагающих работ ПО спектроскопии светорассеивающих сред предполагается, что выбранные условия эксперимента обеспечивают сохранение диффузной структуры рассеивающей светового внутри среды на всем поля светового пучка.

Следует отметить, что диспергирование может приводить к свободных носителей заряда поверхностными связыванию состояниями, образующимися при диспергировании, таким образом, уровень поглощения. Вместе с этим, актуальным кристаллической остается вопрос об искажении кристаллитов изменении параметров при диспергировании. Использование в качестве иммерсионной рассеивающей среды оптически прозрачных в ИК области спектра веществ (NaCl, KBr, LiF) позволяет проникать зондирующему ИК излучению на значительную глубину в диспергированную пробу и в эффектах многократного поглощения-рассеяния, накапливать информацию о поглощающей способности изучаемого объекта. поглощения должен усиливаться для среднестатистических размеров микрочастиц поглощающего компонента сравнимых с длиной волны излучения. В этом случае частицы образца будут более прозрачны для излучения. В качестве эталона сравнения в использовалась прозрачная, рассеивающая среда (NaCl, KBr, LiF) той же дисперсности, что и в

Ослабление пробе. интенсивности излучения эталоне обусловлено только эффектами многократного рассеяния. При достаточно малой концентрации образца (менее 1-2 %) в пробе можно считать, что структура светового поля рассеяния остается одинаковой у образца и эталона. Таким образом, методически устраняется влияние рассеяния на спектроскопические характеристики ИК полос поглощения анализируемого вещества в спектрах диффузного отражения.

Литература

- 1.Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982, 328с.
- 2.Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учеб. пособие. Л.: Изд.ЛГУ, 1987, 216с.
- 3.Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии(Структурные методы и оптическая спектроскопия).М.: Высш. школа, 1987, 367с.
- 4.Рао Ч. Электронные спектры в химии. М.: Мир, 1964, 264с.
- 5.Золотарев В.М., Малинин И.В., Мамедов Р.К. Теория и техника молекулярной спектроскопии. Учеб. пособие. СПб, ИТМО, 1999, 68с.
- 6.Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник. М.: Ф-М-Л-ра, 2001.
- 7. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, 472с.
- 8. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971.

3. Фотолюминесцентная спектроскопия³

Введение

Экспериментальные методы исследования спектров люминесценции основываются на релаксационных процессах, происходящих при электронном возбуждении частиц вещества. Перевод молекул в возбужденное состояние может осуществляться различными путями, как и расходование приобретенной при этом молекулами энергии. Свечение

³ В основу описания этого раздела положены материалы источников [1-8] из списка цитируемой литературы.

вещества, возникающее при переходе молекул из возбужденного состояния в основное, называют люминесценцией, а если возбуждение происходило за счет поглощения электромагнитного излучения в оптической области, то испускание излучения в процессе релаксации называют фотолюминесценцией в отличие, например, от рентгенолюминесценции, электролюминесценции, термо-и, хемилюминесценции и т. д.

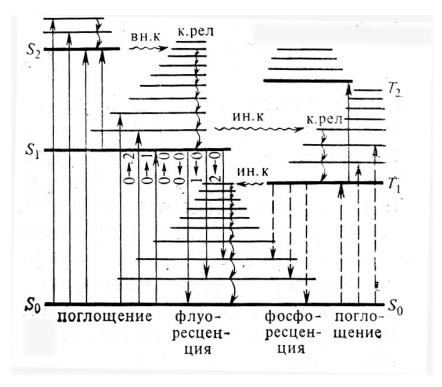


Рис.3.1. Схема низших энергетических уровней молекулы и переходов между ними при фотолюминесценции

Когда прямой и обратный переходы, происходящие одновременно, осуществляются между одними фиксированными теми же энергетическими уровнями, спектра частоты эмиссионного совпадают с частотами спектра поглощения. Если бы заселенности нижнего и верхнего состояний были одинаковы, то не наблюдалось бы ни поглощения, ни испускания электромагнитного излучения.

Поскольку наиболее заселенным является основное электронное состояние, а еще точнее — его нулевой колебательный уровень энергии, то при облучении наблюдаются полосы поглощения, связанные с переходами молекул с этого уровня на колебательные подуровни того или иного возбужденного электронного состояния, как это схематично показано на При возникать ЭТОМ может неравновесная заселенность колебательных уровней. В возбужденном электронно-колебательном состоянии избыток колебательной энергии может теряться в результате межмолекулярных столкновений или каких-то других безызлучательных колебательных переходов- происходит колебательная релаксация (к. рел),

представляющая переход от неравновесного распределения по колебательным уровням, энергии в данном электронном состоянии к равновесному тепловому распределению. В конечном счете наиболее заселенным опять-таки оказывается нулевой (все $v_k=0$) колебательный уровень (см. Рис.3.1).

В зависимости от характера электронного состояния, из которого переходят состояние испусканием молекулы основное электромагнитного излучения, фотолюминесценция подразделяется на фосфоресценцию. флуоресценцию И Флуоресценция наблюдается при переходе между состояниями, имеющими одинаковую мультиплетность, обычно между синглетными первым возбужденным и Возможные безызлучательные $S_1 \rightarrow So$. переходы различными электронными состояниями одной и той же мультиплетности называют внутренней конверсией (вн. к) и обозначают, как любые безызлучательные переходы, волнистой стрелкой, в частности $S_2 \sim \sim > S_1$. Среднее время жизни молекулы в возбужденном синглетном состоянии мало, и явление флуоресценции связано с высокой вероятностью спонтанного перехода молекул в основное синглетное состояние, т. е. характеризуется отсутствием длительного «послесвечения» (после прекращения облучения, приводящего к электронному возбуждению молекул).

Затухание флуоресценции происходит по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \tag{1}$$

где I — интенсивность флуоресценции через время t после прекращения облучения; I_0 — постоянная интенсивность флуоресценции во время облучения; τ — среднее время затухания, за которое интенсивность флуоресценции уменьшается от исходной величины в e раз (обычно имеет порядок 10^{-4} ... 10^{-9} c).

Если спонтанный радиационный переход представляет, единственный процесс, путем которого дезактивируется возбужденное состояние, то естественное среднее время жизни этого состояния τ° совпадает со средним временем затухания τ и обратно пропорционально константе скорости естественного затухания фотолюминесценции $\kappa_{\phi \cdot \pi}$:

$$\tau^0=1/\mathit{k}\phi.\pi.$$

Сила осциллятора f, характеризующая вероятность спонтанного перехода из более высокого в более низлое электронное состояние, связана с естественным средним временем жизни возбужденного состояния равенством

$$f = 1.5 \frac{g'}{g''} \frac{1}{\omega^2 \tau^0}$$
 (2)

, где g' и g'' — мультиплетности соответственно верхнего и нижнего состояний.

Это равенство получено применительно к атомным переходам, а для молекулярных переходов его можно использовать лишь с корректировкой, но и при этом, особенно в случае малых интенсивностей переходов, возможны лишь грубые оценки только по порядкам величин.

Как возможны с малой вероятностью радиационные (излучательные) переходы между электронными состояниями разной мультиплетности, также возможны и безызлучательные переходы между ними, называемые интеркомбинационной конверсией (ин. к). Если, например, первое возбужденное синглетное состояние близко по энергии к первому триплетному состоянию, то может осуществляться безызлучательный переход $S_1 \sim \sim T_1$, индуцируемый «столкновениями» молекул, находящихся на колебательных подуровнях этих состояний вблизи «пересечения» их потенциальных гиперповерхностей. В триплетном состоянии происходит колебательная релаксация, т. е. достигается равновесное распределение с наибольшей заселенностью нулевого колебательного уровня.

Оптические переходы между электронными состояниями разной мультиплетности, обычно нижним возбужденным триплетным и основным синглетным $T_1 \rightarrow S_0$, приводят к явлению фосфоресценции. В связи с большим естественным временем жизни триплетного состояния и очень малой вероятностью указанного перехода константа скорости затухания фосфоресценции мала, что а обусловливает длительное послесвечение «фосфоров».

Реальное время жизни люминесцирующего возбужденного состояния, как и среднее время затухания т, зависит не только от вероятности радиационных переходов или величины $k_{\phi,n}$, но и от констант скорости (или вероятностей) всех других процессов: внутренней $(k_{\text{вн-к}})$ и интеркомбинационной $(k_{\text{ин-k}})$ конверсии и фотохимических реакций $(k_{\phi,p})$ /

На общей схеме (Рис.3.1) энергетических уровней κ переходов между ними для молекул люминесцирующего вещества запрещенные по спину переходы с поглощением и фосфоресценцией указаны пунктирными стрелками, разрешенные (поглощение; a флуоресценция)—сплошными стрелками; волнистые стрелки соответствуют безызлучательным переходам ($6H.\kappa$ и $uH.\kappa$), показана также колебательная релаксация (к. рел). Жирные горизонтальные линии, обозначающие электронные состояния, можно считать нулевыми колебательными уровнями, энергия которых включает сумму нулевых колебательных энергий ПО всем нормальным координатам, уровни (горизонтальные линии) соответствуют, обычно, одному или нескольким отличным от нуля колебательным квантовым числам v_k .

В конденсированных системах для высоковозбужденных молекул наиболее вероятным является процесс внутренней конверсии, и

радиационный переход с флуоресценцией обычно происходит с самого нижнего возбужденного уровня данной мультиплетности. Поэтому, во-первых, полоса флуоресценции, как правило, смещена в область более низких частот по сравнению с полосами поглощения, во-вторых, ee положение не зависит длины OTизлучения, возбуждающего соответствующей какому-то электронному переходу с поглощением.

Первая особенность: $v_{nozn} > v_{\phi \cdot n}$ — получила название закона Стокса —Ломмеля, а длинноволновое (красное) смещение полосы испускания относительно поглощаемой частоты названо стоксовым. Иногда этот закон нарушается и наблюдают компоненты полосы фотолюминесценции со стороны более высоких частот (меньших длин волн) относительно частоты 0—0- полосы поглощения, называемые антистоксовыми.

Если сопоставить прямой и обратный переходы между одними и теми же электронными состояниями, т. е., например, процессы поглощения $S_1 \leftarrow S_0$ и флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ (см. Рис.3.1), то легко следующую характерную черту. Самая вибронного перехода в спектре поглощения совпадает с самой высокой частотой в спектре флуоресценции, так как обе отвечают 0— 0-полосе. Предположим, что соединенные с нулевым уровнем стрелками непулевые колебательные подуровни электронных состояний S_0 и S_1 характеризуются последовательно одинаковыми квантовыми числами v''_k и v'_k , а соответствующие колебательные кванты при $\Delta v''_k = 1$ и $\Delta v'_k = 1$ (индекс k один и тот же) равны или приблизительно равны. Тогда полосы спектра флуоресценции с низкочастотной стороны 0—0-полосы будут расположены зеркально соответствующим полосам симметрично спектра поглощения, расположенным с высокочастотной стороны 0—0-полосы, т. е. происходит инверсия колебательной структуры. Из сказанного еще не следует, что относительные интенсивности полос спектров поглощения и испускания тоже будут зеркально симметричны. Однако явление приближенной зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесиениии, называемое правилом Левшина. экспериментально (Рис.3.2). В то же время полного зеркального соответствия нет никогда, и отклонения от него связаны, во-первых, с функций потенциальной энергии возбужденном электронных состояниях и, во-вторых, частотной зависимостью интенсивности спонтанного испускания и вынужденного процесса поглощения. С перекрыванием колебательной структуры полос спектров поглощения и испускания может быть связано и появление антистоксовых компонентов в спектре фотолюминесценции.

Величину, определяющую долю радиационных переходов по отношению ко всем процессам, приводящим к уменьшению засе-

ленности возбужденного электронного состояния, называют выходом люминесценции. Он характеризует эффективность преобразования излучения возбуждающего исследуемым веществом фотолюминесценции. Различают энергетический и квантовый выходы. представляет собой отношение излучаемой люминесценции энергии E_{ucn} , к поглощенной энергии излучения E_{norn} , при стационарном режиме непрерывного облучения и испускания отношению соответствующих интенсивностей:

$$\Gamma = \frac{E_{UC\Pi}}{E_{\Pi O \Gamma \Pi}} = \frac{I_{UC\Pi}}{I_{\Pi O \Gamma \Pi}} \tag{3}$$

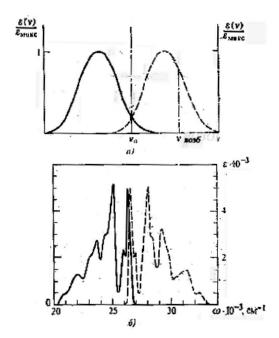


Рис.3.2. Правило зеркальной симметрии:

а—общая схема зеркальной симметрии спектров поглощения (пунктирная кривая) и флуоресценции;б—приближенная зеркальная симметрия полос переходов $S_0 \rightarrow S_I$ (пунктирная кривая) и $S_I \rightarrow S_0$ С инверсией колебательной структуры для антрацена

Квантовым выходом γ называют отношение числа квантов люминесценции, испускаемых единицей объема вещества в единицу времени $N_{\text{исп}}$ к числу поглощенных фотонов возбуждающего излучения $N_{\text{погл}}$;

$$\gamma = N_{HCII} / N_{IIOCII} \tag{4}$$

Его можно определить также через константы скорости затухания фотолюминесценции и различных безызлучательных процессов следующим образом:

$$\gamma = \frac{k_{\phi.n}}{k_{\phi.n} + k_{gh.K.} + k_{uh.K.} + k_{\phi.p.}}$$
 (5)

Энергетический и квантовым выходы связаны соотношением:

$$\Gamma = \gamma \frac{\overline{\nu}_{\phi.n.}}{\nu_{gogo}} \tag{6}$$

, где $v_{\phi,\pi}$ —центр полосы фотолюминесценции; $v_{возб}$ - частота возбуждающего излучения. Возможно тушение люминесценции посторонними примесями, температурное, концентрационное (при высоких концентрациях), известны и другие виды тушения.

Механизм тушения обычно связан с развитием безызлучательных процессов деградации энергии возбуждения за счет увеличения числа столкновений частиц или образования нелюминесцирующих ассоциатов, или ионизации, диссоциации и т. д. Учет тушения, влияющего на интенсивность люминесценции, является важным в люминесцентном анализе.

<u>Приложения и техника люминесцентной</u> <u>спектроскопии</u>

Спектры люминесценции, как и абсорбционные электронные спектры, применяются для качественного и количественного анализа, в структурных исследованиях, изучения электронно-колебательных состояний молекул, физико-химических свойств растворов, газообразных, жидких и твердых образцов. Это понятно из предыдущего рассмотрения природы этих спектров, и нет каких-либо принципиальных отличий в извлекаемой из них информации по сравнению со спектрами поглощения.

К особенностям качественного люминесцентного анализа, позволяющего по спектру свечения обнаруживать и идентифицировать вещество или группу вещества, можно отнести еще большую узость круга поддающихся такому анализу объектов, чем в абсорбционной спектроскопии. Четкими, имеющими характерную структуру спектрами люминесценции обладают немногие вещества: соединения редкоземельных элементов, соли уранила, ароматические соединения, порфирины и некоторые другие. В большинстве случаев наблюдаются широкие, лишенные структуры полосы, которые для смеси флуоресцирующих веществ часто перекрываются и трудно разделимы.

В основе структурного анализа по спектрам люминесценции лежит не только зависимость положения полосы, но и квантового выхода от структурных особенностей молекулы.

Сильно флуоресцируют многие кислород- и азотсодержащие гетероциклические соединения ароматического ряда, металлорганические соединения. Вещества, отличающиеся по «жесткости» структуры, но имеющие сходные спектры поглощения, могут часто сильно различаться по интенсивности флуоресценции. Выводы о структуре на основании спектров флуоресценции

носят весьма общий характер, но вместе с другими данными иногда могут облегчить решение тех или иных структурных проблем.

Положение, форма полосы и интенсивность флуоресценции для соединений, способных к ионизации и диссоциации в какой-то среде, могут зависеть от pH. Кислотность и основность могут, в принципе, различаться для основного и возбужденного электронных состояний молекул, поэтому не всегда наблюдается даже приблизительное соответствие изменений спектров поглощения и флуоресценции в зависимости от pH.

Явление фосфоресценции используется для изучения метастабильных, возбужденных фосфоресцентных триплетных состояний молекул, парамагнетизма, возникающего при облучении, в связи с особенностями строения как органических, так и неорганических соединений. Спектры фосфоресценции обычно исследуют для твердых растворов веществ, при низких температурах или в очень вязких жидкостях, что позволяет предотвратить электронную дезактивацию молекул, ограничивая их движение, хотя иногда фосфоресценция наблюдается даже у паров, например диацетила.

В случае неорганических «примесных» фосфоров они вместе с основным веществом составляют обычно единую фосфоресцирующую систему, тогда как фосфоресценция органических соединений — свойство, присущее самим молекулам. В первом случае длина волны возбуждающего излучения определяется часто спектром поглощения среды, а не примесных центров

Рис.3.3. Блок-схема установки для измерения спектров фотолюминесценции: освещение образца сбоку; 1 — источник излучения; 2 —светофильтры и поляризаторы; 3 — камера образца; 4 — монохроматор; 5 — приемник; 6 —усилительно-регистрирующее устройство;

7—самописец; 8- спектр.

свечения, у органических же фосфоров спектр флуоресценции в разных средах практически одинаков, так как возбуждается полосой излучения, поглощаемого самим фосфоресцирующим веществом, и может лишь слегка зависеть от межмолекулярных взаимодействий.

Количественный анализ основывается на зависимости интенсивности фотолюминесценции от концентрации люминесцирующего вещества в растворе. Из соотношения (3) следует

$$I_{\text{исп}} = I_{\text{погл}} \cdot \Gamma$$
 (5)

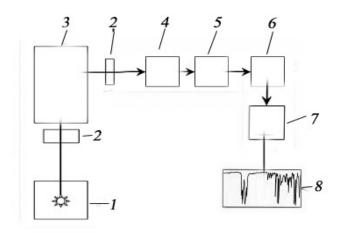
а по закону Бугера — Бера

$$I_{\text{погл}} = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-2.3 \varepsilon l})$$

, где I_0 -интенсивность падающего, возбуждающего излучения; I-интенсивность прошедшего непоглощенного излучения.

После разложения экспоненты в ряд и подстановки $I_{\text{погл}}$ в (7) получается соотношение, связывающее $I_{\text{исп}}$ с концентрацией флуоресцирующего вещества, которое для разбавленных растворов представляет линейную зависимость вида:

$$I_{\text{исп}}=2,3\varepsilon cl I_0\Gamma$$
.



Интенсивность свечения прямо пропорциональна интенсивности возбуждающего излучения I_0 , и увеличивая последнюю, можно добиваться очень большой чувствительности спектрофлуориметрических Надежно измерений. регистрируется, растворов например, свечение c концентрацией $\sim 10^{-11}$ моль/л, флуоресцирующего превышает вещества порядка чувствительность метода абсорбционной спектрофотометрии.

Растворы для исследования спектров флуоресценции должны приготовляться с использованием растворителей особо высокой «флуоресцентной» чистоты, т. е. очищенных с помощью специальных методов от микропримесей, которые сами могут флуоресцировать.

В связи с высокой чувствительностью химический люминесцентный анализ широко используется в различных областях промышленности, включая химическую и нефтехимическую, в биологии, медицине и геологии, а так называемый люминесцентный анализ обнаружения — также в пищевой промышленности, сельскохозяйственном производстве, дефектоскопии, археологии, криминалистике и т. д.

Типовая схема получения и измерения спектров фотолюминесценции показана на Рис.3.3. Фотовозбуждение осуществляется источником УФ или видимого излучения *I* (Рис.3.3).

В качестве источников могут служить ртутная, ксеноновая, водородная и другие лампы, широко применяются также лазеры. Свечение образца 3 фокусируется на входную щель монохроматора 4 и разложенное в спектр попадает через выходную щель на приемник 5, связанный с регистрирующим устройством 6. При широких полосах испускания, которые характерны для спектров флуоресценции растворов, для возбуждения используется излучение с частотой $v_{возб}$, лежащей в пределах полосы поглощения образца, но вне пределов его полосы испускания.

Для устранения возможности попадания на приемник возбуждающего

излучения применяют метод скрещенных фильтров. Это значит, что после источника I устанавливают светофильтр 2 (или светосильный монохроматор), выделяющий линию $v_{возб}$ (в случае лазерного источника необходимость в них отпадает), а между образцом 5 и монохроматором 6 помещают светофильтр 2', поглощающий возбуждающее излучение ($v_{возб}$). В спектрофлуориметрах предусматривается также возможность установки поляризаторов и ; система линз обеспечивает соответствующую фокусировку и освещение.

Кюветы для исследования спектров флуоресценции растворов представляют собой прямоугольные или треугольные в сечении стаканы с прозрачными стенками, иногда используются цилиндрические кюветы или капилляры.

Люминесцентный анализ широко применяется ДЛЯ решения широкого ряда научных и прикладных задач. Он применяется для идентификации вещества по его спектрам люминесценции и спектрам возбуждения люминесценции, для определения концентрации исследуемого объекта, если известны его спектры люминесценции и (или) возбуждения люминесценции. Как известно, существуют и другие методы анализа смесей – например хроматография, экстракция и электрофорез. В данных методах смесь разделяется на компоненты, а затем каждая ИЗ компонент отдельно идентифицируется. Люминесцентный анализ позволяет определять компоненты смеси без предварительного их разделения на отдельные компоненты. Как известно, спектр люминесценции гомогенного вещества не зависит от ДЛИНЫ волны возбуждающего света. Следовательно, зависимости спектра люминесценции исследуемого объекта от длины волны возбуждения говорит о том, что данный объект является смесью нескольких веществ.

В настоящее время существуют приборы - спектрофлуориметры, позволяют регистрировать которые двумерные люминесценции. Под двумерными спектрами подразумеваются спектры люминесценции, зарегистрированные в широком диапазоне длин волн возбуждения. Возможность получения двумерных спектров люминесценции позволяет проводить обработку полученных данных, не совмещая ее с процессом регистрации. Разработанный для этих целей метод "последовательных исключений", основан на обработке смеси. двумерного спектра люминесценции Если спектры индивидуальных компонент известны. задача определения TO спектральных свойств компонент смеси в общем случае может быть сведена к решению системы линейных уравнений. Методы, которые решают данную задачу, широко известны и описаны в литературе.

При анализе смеси в некоторых случаях можно определить спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, как для известных, так и неизвестных компонент без применения специальных вычислительных методов. Во-первых, это возможно в том случае, если в спектрах

возбуждения люминесценции каждой из компонент существует область, при возбуждении в которой люминесцирует только эта компонента. Ко второму случаю относится ситуация, когда спектры люминесценции компонент смеси спектрально разнесены. В данных случаях можно идентифицировать компоненты смеси по их спектрам поглощения, поскольку в большинстве случаев спектр возбуждения люминесценции вещества совпадает с его спектром поглощения.

В случае же, когда спектры возбуждения люминесценции неизвестных компонент смеси сильно перекрываются друг с другом, задача определения индивидуальных свойств неизвестных компонент смеси в общем случае не имеет однозначного решения. Однако, при выполнении определенных условий, задача определения спектров неизвестных компонент смеси может решена.

"Метод последовательных исключений" позволяет определять спектры индивидуальных люминесценции компонент смеси при отсутствии априорной информации о компонентах, т.е. когда неизвестно число компонент и их спектры люминесценции. Данный метод применим к смесям, удовлетворяющим следующим условиям: 1) анализируемая смесь является химически и спектрально аддитивной; 2) спектры люминесценции компонент смеси не должны полностью попарно перекрываться. Подробно условие 2) Предполагается также, рассмотрено и обосновано в главе 2. анализируемых смесях выполняется закон Вавилова спектры люминесценции не индивидуальных компонент зависят длины возбуждения люминесценции.

Ситуации, когда отсутствует априорная информация о числе компонент и спектрах люминесценции возникает, например, при люминесцентном анализе природных загрязнителей. В ряде случаев к такому типу задач относится анализ биологических объектов. Обычно, у фотосинтезирующих организмов существует только люминесценция хлорофилла "a". Люминесценция других пигментов отсутствует, вследствие полного переноса энергии на хлорофилл "а". Метод последовательных исключений был применен для анализа спектральных свойств мутантного штамма хламидомонады Chl-1. Данный характеризуется нарушенным синтезом хлорофилла дезагрегации пигментного аппарата перенос энергии между пигментами сильно ослаблен. Поэтому, в спектрах люминесценции Chl-1, в отличие от дикого типа, вместо люминесценции только хлорофилла а наблюдаются несколько полос, принадлежащих предшественникам хлорофилла а. С точки зрения люминесцентных свойств такой объект может рассматриваться как аддитивная многокомпонентная система.

Двумерные спектры люминесценции смеси регистрировались на анализаторе жидкости типа «Флюорат», Рис.3.4.

Источник света анализатора (1) - ксеноновая лампа высокого давления, работает в режиме коротких (≈1 мкс) импульсов, с частотой повторения 25

Гц. Спектр испускания ксеноновой лампы - от жесткого ультрафиолетового излучения (190 нм) и до ближнего инфракрасного (2.5 мкм). Для выделения необходимого спектрального диапазона в анализаторе «Панорама» применяется монохроматор возбуждения с вогнутой дифракционной решеткой, работающей в первом порядке дифракции. После монохроматора возбуждения (3) свет выделенного спектрального диапазона проходит через светоделительную пластинку (5) и попадает в кюветное отделение, где располагается кварцевая кювета с пробой (6). Излучение люминесцирующих компонент пробы попадает во флуометрический канал, где монохроматором регистрации (8) выделяется нужная спектральная область. Отфильтрованный монохроматором регистрации световой поток регистрируется фотоприёмником (9) - фотоэлектронным умножителем (ФЭУ).

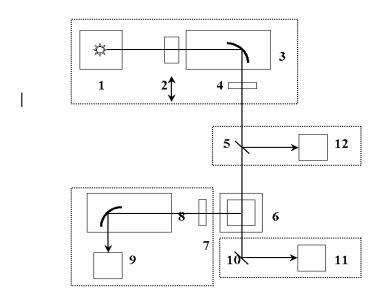


Рис.3.4.Оптическая схема анализатора «ПАНОРАМА».

При регистрации двумерных спектров люминесценции исследуемых смесей перед монохроматором регистрации устанавливался фильтр БС8 (пропускание на уровне 90% от 400 нм до 2700 нм) для того чтобы, в монохроматор регистрации не проходил рассеянный свет от второго порядка дифракции возбуждающего излучения.

Задание необходимых условий регистрации двумерного спектра люминесценции — выбор шага и области длин волн возбуждения и регистрации люминесценции, режима работы ФЭУ, режима коррекции осуществляется с помощью специального программного обеспечения.

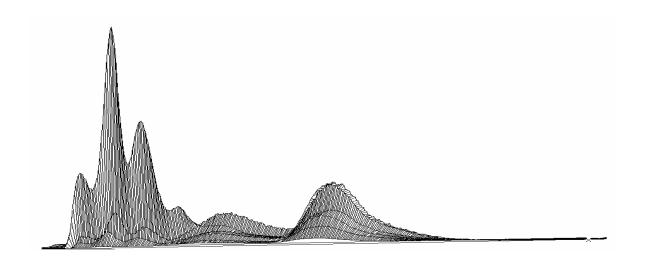


Рис.3.5. Двумерный спектр люминесценции смеси №1.

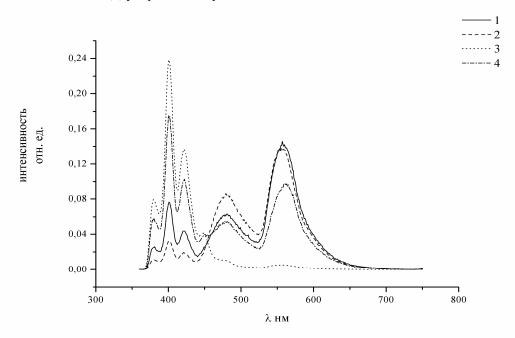


Рис.3.6. Четырехкомпонентная смесь №1. Репрезентативные спектры люминесценции. 1 — $\lambda_{603\delta}=250$ нм; 2 — $\lambda_{603\delta}=280$ нм; 3 — $\lambda_{603\delta}=300$ нм.

На Рис. 3.6. приведен двумерный спектры люминесценции смеси №1, зарегистрированный на анализаторе «ПАНОРАМА-02» при следующих условиях. Область возбуждения люминесценции была выбрана от 220 нм до 340 нм с шагом по длинам волн, область регистрации люминесценции — от 360 нм до 750 нм с шагом 1 нм. По длинам волн регистрации люминесценции проводилось усреднение по 5 отсчетам в каждой точке. Как видно из рисунка, в данном двумерном спектре вместо полос люминесценции четырех компонент, в явном виде присутствуют только три полосы.

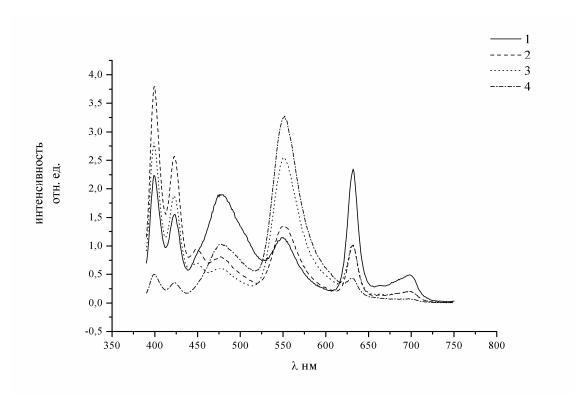


Рис.3.7. Четырехкомпонентная смесь №2. Репрезентативные спектры люминесценции. $1-\lambda_{603\tilde{0}}=315~\text{hm}; 2-\lambda_{603\tilde{0}}=370~\text{hm}; 3-\lambda_{603\tilde{0}}=300~\text{hm}.$

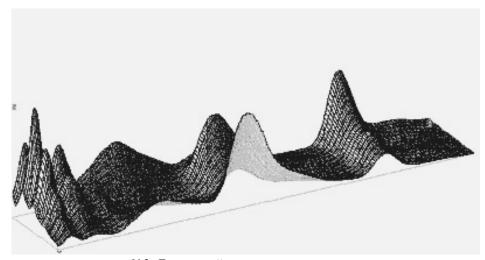


Рис.3.8. Четырехкомпонентная смесь №2. Двумерный спектр люминесценции смеси.

Это связано с тем, что полосы люминесценции первой и второй компонент смеси (родамина 6Ж и родамина Б) сильно перекрываются друг с другом И, при выбранной области возбуждения люминесценции, сливаются в одну уширенную полосу. О том, что данная полоса люминесценции состоит из двух полос, принадлежащих разным компонентам, говорит зависимость положения максимума ee волны OT длины возбуждения. Ha Рис.3.8 представлен двумерный спектр №2. Спектр люминесценции смеси зарегистрирован при

следующих условиях: область возбуждения люминесценции от 300 нм до 370 нм с шагом по длинам волн 5 нм, область регистрации – от 390 нм до 750 нм с шагом 1нм. По длинам волн регистрации люминесценции проводилось усреднение по Как отсчетам В каждой точке. видно И3 Рис.3.8, спектре зарегистрированном двумерном люминесценции наблюдаются полосы всех четырех компонент.

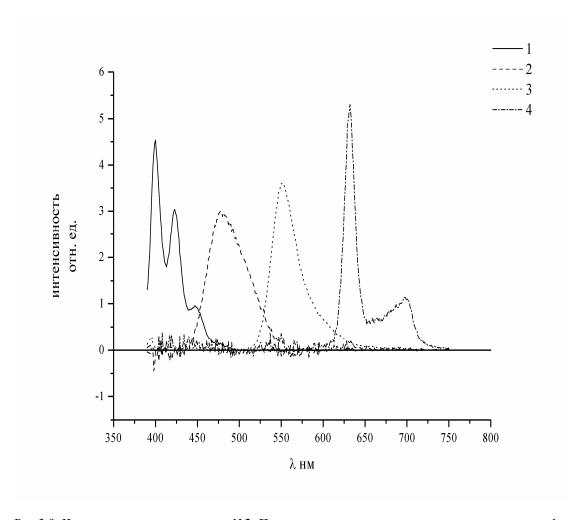


Рис.3.9. Четырехкомпонентная смесь №2. Полученные спектры люминесценции компонент. 1 – антрацен; 2 – кумарин; 3 – родамин 6Ж; 4 – протопорфирин.

Как видно из Рис. 3.9, в полученных спектрах люминесценции наблюдаются полосы всех четырех компонент. Из приведенных выполнении условий данных следует, что при неполного перекрывания спектров люминесценции попарного компонент смеси с помощью метода "последовательных исключений" при выполнении условий неполного попарного перекрывания, можно спектрально люминесцентные характеристики компонент смеси по двумерным спектрам люминесценции.

Литература

- 1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии(Структурные методы и оптическая спектроскопия).М.: Высш. школа, 1987, 367с.
- 2. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учеб. пособие. Л.: Изд.ЛГУ, 1987, 216с.
- 3. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
- 4. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, 616с.
- 5. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электромагнитного возбуждения. Л.: Наука, 1977, 311с.
- 6. Орлова А.О., Маслов В.Г. Метод определения компонент смеси по двумерным спектрам люминесценции. Оптический журнал, 2001, Т. 68, №1, С. 25-28.
- 7. Орлова А.О. Анализ многокомпонентной смеси по двумерным спектрам люминесценции. Современные технологии. Труды молодых ученых ИТМО. Под ред. проф. С.А. Козлова, СПб, СПб ГИТМО (ТУ), 2001, с.24-31.
- Орлова А.О., Маслов В.Г. Применение метода последовательных исключений для определения люминесцирующих компонент фотосинтезирующих объектов. Оптический журнал, 2002, Т.69, №3, С.21-24.

4. Спектроскопия комбинационного рассеяния*

Теоретические основы

Спектральные исследования показывают, что в спектре рассеянного излучения присутствуют слабые линии с другими длинами волн, существенно отличающимися от длины волны падающего на объект монохроматического света. Это явление названо комбинационным рассеянием(КР) света (раман-эффект). Само явление открыто в 1928г. Ч.В.Раманом и К.С.Кришнаном в жидкостях и Г.С.Ландсбергом и Л.И.Мандельштамом в кристаллах.

В опытах по КР образец освещают пучком монохроматического света и исследуют излучение, рассеянное под прямым углом к падающему пучку света. До начала 60-х годов в большинстве установок спектры КР возбуждались излучением ртутного разряда. Спектр испускания ртутной лампы состоит из набора интенсивных линий, из которых для получения спектров КР используют линии 4358 и 5461 Å. Для выделения одной возбуждающей линии требуется применение светофильтров. Из-за сравнительно низкой интенсивности обычных источников света и малой требуется интенсивности самих спектров КР значительное(от нескольких миллилитров до нескольких десятков миллилитров) количество исследуемого вещества. При распространенной в прошлом фотографической регистрации спектров КР времена экспозиции достигали нескольких часов и даже суток.

Первые эксперименты по применению импульсного рубинового лазера для получения спектров КР были описаны в 1962 г., т. е. спустя всего два года после появления первых лазеров. Рубиновый лазер был не очень удачным источником, поскольку для получения достаточно интенсивного спектра требовалось много вспышек. Наиболее распространенным источником для возбуждения спектров КР стал гелийнеоновый лазер. Как источники возбуждения КР лазеры имеют целый ряд преимуществ. Прежде всего, это очень высокие интенсивность и монохроматичность излучения при практически полном отсутствии непрерывного фона. Гелий-неоновый лазер излучает свет с длиной волны 6328А, и имеет ширину линии менее 0,1 см-1 и мощность до 200 МВт. С помощью фильтра слабые лишние линии удаляются из спектра. Разрядные лампы излучают свет во всех направлениях, и даже при использовании специальных осветителей эффективность источника всетаки мала. Лазер испускает излучение в виде узкого пучка с очень малым сечением. С учетом использования фокусирующей оптики плотность потока света на образце может быть очень велика, и в этом заключается еще одно преимущество лазеров. Сравнительные ханаиболее распространенных рактеристики ряда газовых лазеров непрерывного действия приведены в Табл. 1.4

* В основу описания этого раздела положены материалы источников [1-6] из списка цитируемой литературы, и проспекты фирм Bruker и Renishaw Raman Systems.

 Таблица 1

 Характеристики лазерных источников, используемых в КР

Лазеры	Длина волны, мкм	Мощность, Вт	
Кадмиевый	0,4416	Десятые доли	
	0,3250	Несколько тысячных долей	
Аргоновый	0,4880	Единицы	
	0,5145	Десятки	
Криптоновый	0,5682	Единицы	
Гелий - Неоновый	3,3912	Десятые доли	
	0,6328	Сотые доли	
	1,1523	» »	
Ксеноновый	2,0261	» »	
СО-лазер	5,6-5,9	Сотни	
СО2-лазер	0,4-10,6	Десятки тысяч	
НСN-лазер	337	Тысячные доли	

Сравним некоторые характеристики Не-Nе-лазера и ртутной лампы. Линия 459 см-¹ в спектре КР СС1₄ имеет одинаковую интенсивность, как при облучении образца объемом 5 мл (линия 4358 Å) ртутной лампой мощностью 2,7 кВт, так и при облучении образца в капилляре объемом всего 0,03 мл Не-Nе-лазером (линия 6328 Å) мощностью 65 МВт. Таким образом, при возбуждении спектра КР лазером требуемое количество образца на два порядка, а мощность источника на пять-шесть порядков меньше, чем при использовании разрядной лампы. Возможность уменьшения объема образца имеет большое значение, так как в большинстве случаев в распоряжении экспериментатора часто бывают ничтожные количества исследуемого вещества.

4.1 Классическая теория комбинационного рассеяния. Поляризуемость молекул

Несмотря на то, что классическая теория комбинационного рассеяния дает несколько упрощенную картину явления, однако она позволяет понять основную причину такого рассеяния — поляризуемость молекулы. Если поместить молекулу в постоянное электрическое поле, то из-за того, что положительно заряженные ядра будут притягиваться к отрицательному полюсу, а электроны — к положительному, молекула деформируется. Такое разделение центров зарядов приведет к образованию наведенного (или индуцированного) электрического дипольного момента: т.е. молекула поляризуется. Величина наведенного диполя μ зависит как от напряженности приложенного поля E, так и от того, насколько легко молекула под действием этого поля деформируется. Можно записать

$$\mu = \alpha E, \tag{4.1}$$

где a — поляризуемость молекулы.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу, например H_2 (Рис.4.1,а). В данном случае поляризуемость анизотропна, т. е. образующие связь электроны легче смещаются в поле E, направленном вдоль оси молекулы, чем в поперечном поле. Можно показать экспериментально, например измеряя абсолютные интенсивности линий спектра комбинационного рассеяния, что при заданной напряженности приложенного поля наведенный дипольный момент вдоль

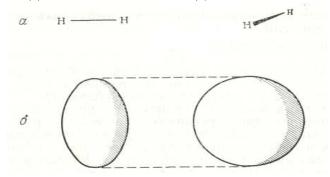


Рис.4.1. Схема молекулы водорода и ее эллипсоида поляризуемости в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

оси молекулы примерно вдвое больше, чем в поперечном направлении; для других направлений поля Е наведенный дипольный момент принимает промежуточные значения. Наиболее удобно поляризуемость разных направлениях изображать c помощью поляризуемости — представленной на Рис.4.1,6 в виде трехмерной поверхности, расстояние от которой до электрического центра молекулы (в данном случае совпадающего с центром тяжести) пропорционально $1\sqrt{\alpha_i}$, где α_i — поляризуемость вдоль направления, проходящего через точку і на поверхности и электрический центр молекулы. Таким образом, в направлении наибольшей поляризуемости ось эллипсоида получается наименьшей, и наоборот. (Это сделано по аналогии с эллипсоид инерции тела инерции определяется моментом образом через $1/\sqrt{J_i}$ -, где J_i —момент инерции аналогичным относительно оси i.

Поскольку поляризуемость двухатомной молекулы во всех вправлениях поперек оси молекулы одинакова, то сечение эллипсоида в этом направлении есть круг; таким образом, по своей форме этот эллипсоид напоминает спортивный диск для метания. Все двухатомные молекулы, например CO, HC1, а также линейные многотомные молекулы, например CO_2 , HC = CH и т. д., имеют эллипсоиды поляризуемости примерно одинаковой формы, отличаясь друг от друга только длинами большой и малой осей.

Когда такие молекулы попадают в поле излучения частоты v, каждая из них оказывается в электрическом поле E, изменяются по закону:

$$E = E_0 \sin 2\pi vt \tag{4.2}$$

и, следовательно, наведенный дипольный момент также осциллирует с частотой v:

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi vt \tag{4.3}$$

Осциллирующий диполь излучает с частотой падающего на него излучения, и, таким образом, в уравнении (4.3) содержится классическое объяснение рэлеевского рассеяния.

Если же в молекуле происходят, кроме того, некоторые внутренние движения (например, колебания или вращения), оказывающие *периодическое влияние на поляризуемость*, то осциллирующий диполь будет дополнительно испытывать колебательные или вращательные осцилляции. Рассмотрим, например, колебания частоты v_{kon} , которые влияют на поляризуемость, тогда можно записать:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi v_{\text{ko}\pi} t, \tag{4.4}$$

где α_{o} — равновесная поляризуемость, а β характеризует скорость изменения поляризуемости при колебании. Тогда имеем

$$\mu = aE = (\alpha_o + \beta \sin 2\pi v_{ko\pi}t) E_o \sin 2\pi vt$$

и с учетом трионометрического соотношения

$$\sin A \sin B = 1/2 \left[\cos(A - B) - \cos(A + B)\right]$$

в окончательном виде можем записать

$$\mu = \alpha_o E_o \sin 2\pi v t + 1/2 \beta E_o [\cos 2\pi (v - v_{kon}) t - \cos 2\pi (v + v_{kon}) t]$$
 (4.5)

Из формулы (4.5) видно, что у осциллирующего диполя наряду с возбуждающей частотой v появляются компоненты с частотой $v \pm v_{kon}$.

Однако следует особо подчеркнуть, что если колебания не влияют на поляризуемость молекулы, то β =0 и диполь осциллирует только с частотой падающего излучения; сказанное справедливо и для вращения. Таким образом, мы приходим к общему правилу: для проявления комбинационного рассеяния:- молекулярное вращение или колебание должно вызывать изменение какой-нибудь составляющей поляризуемости молекулы. Это означает, что изменяться может как величина, так и направление осей эллипсоида поляризуемости.

(Это правило следует сравнить с правилами, определяющими активность переходов в инфракрасной или-микроволновой областях, согласно которым молекулярные движения должны вызывать изменения электрического дипольного момента молекулы).

4.2. Колебательные спектры комбинационного рассеяния

Получить формулы, описывающие колебательные спектры комбинационного рассеяния можно на основе теории, описывающей колебательные переходы в инфракрасных спектрах поглощения. Для каждого типа колебаний можно написать выражение:

$$\varepsilon = \acute{\omega}_{e}(v + 1/2) - \acute{\omega}_{e}x_{e}(v + 1/2)^{2} (cm^{-1})$$
 $v = 0, 1, 2, 3 \dots (4.6)$

где, v-квантовое колебательное число, $\dot{\omega}_{\rm e}$ — равновесная частота колебаний, выраженная в волновых числах, а $x_{\rm e}$ — постоянная ангармоничности. Это выражение справедливо для молекул любой формы и любых типов колебаний.

Правило отбора
$$\Delta v=0, \pm 1, \pm 2, ...$$
 (4.7)

также является общим и для комбинационного рассеяния, и для инфракрасных спектров; причем в обоих случаях вероятность переходов $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ быстро убывает.

Переходя теперь к типам колебаний, активных в комбинационном рассеянии, и применяя правило отбора (4.7) к выражению для энергетических уровней (4.6), получаем энергии переходов:

Поскольку вероятность комбинационного рассеяния при малых мощностях возбуждения очень мала, можно полностью пренебречь еще более слабыми обертонными и «горячими» полосами и в дальнейшем ограничиться только нормальными колебаниями. Это не значит, что разрешенные обертонные и горячие полосы вообще нельзя наблюдать; просто их учет мало добавит к тому, о чем сейчас будет идти речь. Можно ожидать, что линии спектра комбинационного рассеяния будут отстоять от возбуждающей линии на расстояния, соответствующие волновому числу данного активного в спектре КР нормального колебания, другими словами,

$$v_{\text{OCHOBH}} = v_{\text{BO3}\delta} \pm \Delta \varepsilon_{\text{OCHOBH}} \quad (\text{cm}^{-1})$$
 (4.9)

где знак «минус» относится к стоксовым линиям (когда молекула увеличивает свою энергию за счет излучения), а знак «плюс» — к антистоксовым. Интенсивность антистоксовых линий часто лежит ниже порога чувствительности спектрометров, поскольку при нормальных температурах в состоянии v=1 обычно находится очень мало молекул.

Поэтому, правило, колебательный спектр комбинационного как рассеяния молекулы выглядит довольно просто. Он состоит из серии сравнительно интенсивных линий c низкочастотной возбуждающей линии; иногда также заметна зеркально-симметричная серия намного более слабых линий с высокочастотной стороны. Расстояния от каждой из этих линий до центра возбуждающей линии сразу же дают частоты основных колебаний, активных в комбинационном рассеянии.

В качестве примера рассмотрим спектр КР хлороформа $CHCl_3$, молекулы типа симметричного волчка, Рис. 7.2(а). Возбуждающей линией была очень интенсивная линия ртути 4358,3 Å, и волновые числа на рисунке отсчитываются от этой линии. Линии комбинационного рассеяния расположены при 262, 366, 668, 761, 1216 и 3019 см $^{-1}$ с низкочастотной (стоксовой)

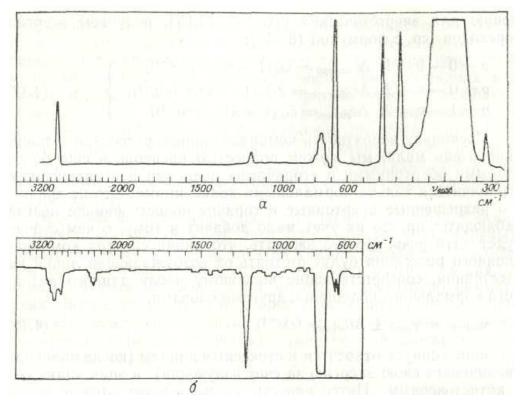


Рис.4.2. Сравнение спектра КР(а) и ИК-спектра поглощения(б) хлороформа СНС13, иллюстрирующее совпадение полос.

стороны относительно возбуждающей линии; чтобы дать представление об интенсивности антистоксовых линий, с высокочастотной стороны показана линия 262 см⁻¹. Основные) линии поглощения наблюдаются при волновых числах, точно соответствующих линиям спектра КР.

На обоих спектрах при 2000 см-1 изменяется масштаб на оси абсцисс. Слабое поглощение в ИК-спектре около 2400 см-1 является обертоном очень сильной полосы 1200 см-1. У данной содержащей ПЯТЬ должно молекулы, атомов, быть нормальных колебаний (т. е. 3N—6). Так как данная молекула обладает достаточно высокой симметрией, то три колебаний дважды вырождены и поэтому остается только шесть различных основных колебаний: все они инфракрасной области, так и В комбинационном Отсюда сразу же следует, что, как и следовало ожидать, данная молекула центра симметрии не имеет. Для сравнения на Рис.4.2(б) приведен инфракрасный спектр этой же молекулы. Видно, что сильные (следовательно, основные) линии наблюдаются в спектре КР при тех же частотах. Дополнительные примеры сопоставления спектров КР и ИК даны на Рис.4.3-4.4.

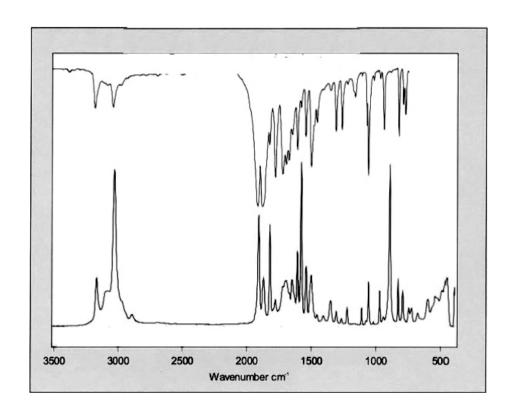


Рис.4.3. Сравнение спектра КР(внизу) и ИК-спектра поглощения(вверху) кофеина, иллюстрирующее совпадение полос и их большие различия в относительных интенсивностях.

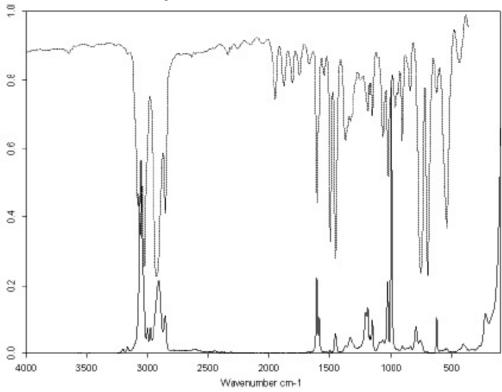


Рис.4.4. Сравнение спектра КР и ИК- полистирола.

Из вышеприведенных примеров ясно, что для анализа полного колебательного спектра молекул нужны оба и ИК и КР спектры. Следует также помнить правило «альтернативного запрета» согласно которому не может быть у молекулы одновременно активных колебаний и в ИК и в КР спектрах одновременно. Этим

правилом часто пользуются при структурных исследованиях, чтобы проверить, есть ли у данной молекулы или кристалла центр симметрии (инверсии).

Колебания, которые не изменяют равновесной симметрии молекулы (при колебательном движении), так называемые «полносимметричные колебания», имеют большую интенсивность в спектрах КР, а те, которые максимально искажают ее, наиболее интенсивны в ИК-спектрах. Если в колебании участвуют сильно поляризующиеся атомы (пример, сера или йод), то эти колебания спектрах КР линии большой интенсивности зависимости от симметрии молекулы. Можно сформулировать четыре эмпирических правила по поводу интенсивности линий КР полимеров:

- 1. Валентным колебаниям (периодическое сжатие-растяжение химической связи) должны соответствовать в КР спектре более интенсивные линии, чем деформационным колебаниям.
- 2. Чем выше кратность химической больше тем соответствующей ей интенсивность линии В спектре соответствующие Например, линии KP, C=C(или более интенсивными, колебанию, должны быть соответствующие колебанию С-С.
- 3. Связям, образованным атомами с большими массами, соответствуют линии валентных колебаний
- с большой интенсивностью в спектрах КР. Хорошей иллюстрацией этому служит линия валентного колебания S-S в белках и в бумагах при сульфатной варке.
- 4. Линии КР, которые соответствуют синфазному колебанию двух валентных колебаний, обладают большей интенсивностью, чем те, что колеблются в противофазе. То же наблюдается и в спектрах КР циклических соединений: синфазные («дыхательные») моды всегда более интенсивны.

4.3 Техника спектроскопии КР

В спектроскопии комбинационного рассеяния в большинстве случаев используются обычные спектрометры для области спектра; специфика состоит В источнике излучения. возбуждающего Появление последние сравнительно доступных недорогих лазерных источников, практически вытеснивших традиционную ртутную произвело буквально переворот в спектроскопии комбинационного Лазер практически идеальный комбинационного рассеяния; он обеспечивает очень узкий, высоко монохроматический и поляризованный пучок излучения, который может быть сфокусирован на очень маленький образец и несет в себе сравнительно большую мощность, от нескольких милливатт до нескольких ватт, в зависимости от типа лазера, и при этом в узком интервале частот.

На Рис. 4.5 сравниваются два этих способа возбуждения. Слева показана ртутная газоразрядная лампа, охватывающая спиралью цилиндрическую кювету с образцом; при этом в образец попадает значительная часть энергии излучения лампы, однако эта энергия распределена по многим линиям испускания паров ртути, наиболее которых являются линии 435,8 и 253,6 из Рассматриваемый способ обладает тремя основными недостатками. Во-первых, из-за того, что источник является протяженным, в спектрометр попадает заметная доля возбуждающего излучения. Это приводит к тому, что все линии комбинационного рассеяния, отстоящие менее чем на 100 см⁻¹ от возбуждающей частоты, неразличимы на фоне крыльев сильной линии возбуждающего света.

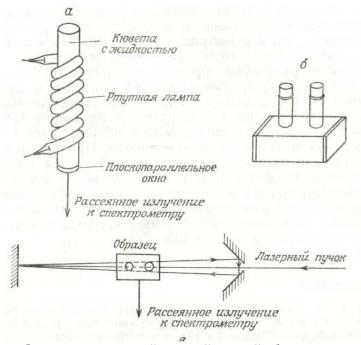


Рис.4.5. a — возбуждение образца спиралевидной ртутной лампой; δ — кювета для образца при лазерном возбуждении; δ — схема установки с многократным прохождением лазерного пучка через кювету.

Во-вторых, кювета должна иметь длину 20—30 см и диаметр 1—2 см, поэтому для получения спектра требуется большое количество вещества. В-третьих, из-за того, что линии излучения ртути имеют довольно высокие частоты, в образце часто возникает флуоресценция, спектр которой накладывается на очень слабые линии комбинационного рассеяния. Тем не менее, при работе с газами ртутной лампе и теперь часто отдают предпочтение.

На Рис.4.5,б показано, каким образом нужно пропустить через

образец луч лазера, чтобы с помощью системы зеркал несколько раз прошел через кювету; здесь показаны только три таких прохода, но настройкой зеркал можно добиться и десяти проходов, увеличив во столько же раз сигнал комбинационного рассеяния. Стандартная кювета для образца в такой схеме обычно представляет собой кварцевый параллелепипед, изображенный на Рис. 4.5, δ , длиной около 2 см и 0,5 см² в поперечном сечении, который имеет отростки для заливания жидкости; таким образом, емкость кюветы составляет 1 мл. Количество вещества можно значительно уменьшить, если использовать запаянную с одной стороны тонкую капиллярную трубку, заполненную жидкостью, а лазерный луч направлять вдоль ее оси; в этом случае уже нельзя обеспечить многократное прохождение пучка, но тем не менее, имея несколько микролитров жидкости, таким образом удается получить спектр, всего в 1,5-2 раза менее интенсивный, чем от 1мл жидкости в многопроходной кювете. Твердые образцы в виде порошка или прозрачных таблеток также очень удобно возбуждать лазерным излучением. Кроме того, лазерное излучение обычно имеет более низкую частоту, чем излучение ртутной лампы (например, гелий-неоновый лазер работает при 632,8, а аргоновый — при 514,5 и 488,0 нм), и поэтому вероятность того, что образец будет флуоресцировать, намного уменьшается. Использование узкого лазерного пучка резко снижает интенсивность Рэлеевского рассеяния, и теперь стало возможной регистрация линий КР, отстоящих всего на 20 см-1 от возбуждающей линии. В настоящее время в связи с техническим прогрессом в области Фурье-спектроскопии эта техника стала применяться получения спектров КР. Благодаря большой светосиле Фурьеспектрометров удалось использовать для возбуждения спектров КР инфракрасные лазерные источники, что позволило **устранить** мешающую флуоресценцию.

В настоящее время выпускаются, как дисперсионные, так и Фурье КР-спектрометры, которые комплектуются микроскопом и различными приспособлениями, включая волоконную оптику для исследования труднодоступных участков объекта. В качестве примера на Рис.4.6.-7.8. приведены образцы промышленных Фурье КР-спектрометров, выпускаемых фирмами Bruker и Renishaw Raman Systems.

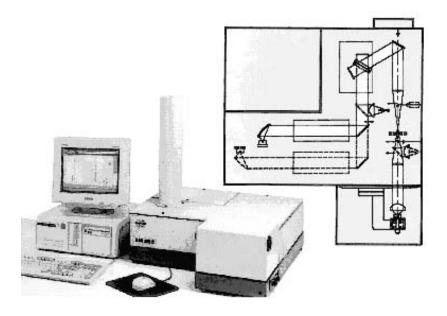


Рис.4.6 Внешний вид Фурье KP-спектрометра модель RFS 100/S, фирма Bruker. Справа показана оптическая схема. Диапазон Стокса $3600\text{-}70\text{cm}^{-1}$. Источник возбуждения Nd:YAG лазер 1064hm.

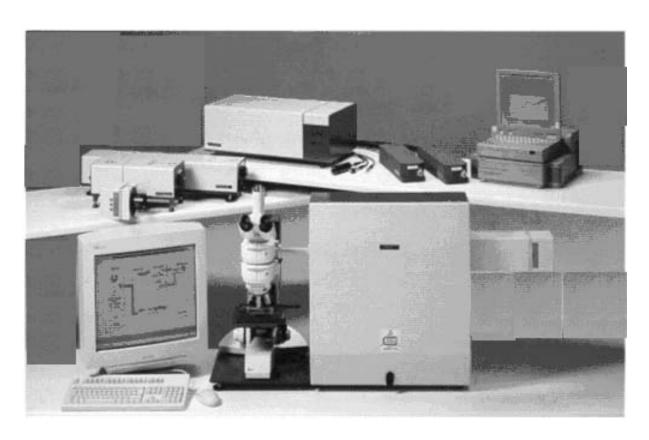


Рис.4.7. Внешний вид Фурье КР-спектрометра с микроскопом фирмы Renishaw Raman Systems. Вверху расположены сменные лазеры и принадлежности.

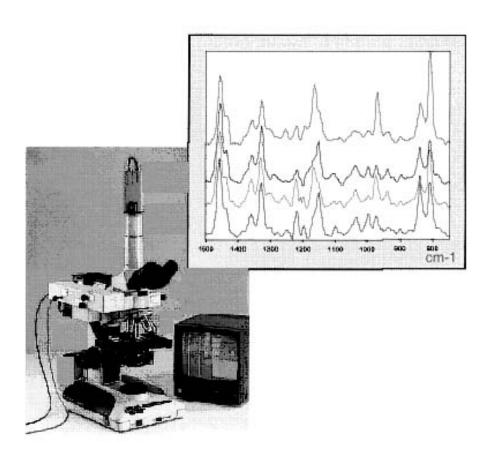


Рис.4.8. Внешний вид микроскопа(модель Ramanscope) для получения КР-спектров, фирма Bruker. Справа показаны КР-спектры одиночного ø15мкм волокна полипропилена для 4-х разных направлений ориентации вектора поляризации возбуждающего света.

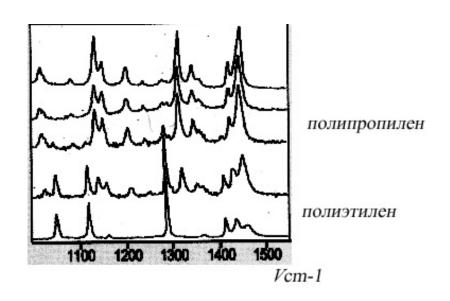


Рис.4.9а.Спектры КР с пространственным разрешением при разных глубинах фокусировки микроскопа фирмы Renishaw Raman Systems, полученные от двухслойной полимерной пленки (2мкм слой полипропилена на полиэтилене). Вверху КР-спектр полипропилена, внизу КР-спектр полиэтилена.

В спектроскопии КР применяются разные источники возбуждения спектра: УФ- и ИК-лазеры. Отметим некоторые

достоинства и недостатки инфракрасной Фурье-спектроскопии КР. Достоинства:

- 1. Отсутствие мешающей люминесценции (флюоресценции). Принцип многоканальной регистрации. Число каналов не лимитируется устройством и характеристиками приемнорегистрирующего тракта.
- 3. Высокое разрешение, не зависящее от физических размеров диспергирующего элемента.
- 4. Высокая точность определения частот линий в спектре, обусловленная наличием внутреннего стандарта частоты (обычно He-Ne лазера) в Фурье-спектрометре.
- 5. Необходимость применения двойного предварительного монохроматора отпадает и заменяется фильтром для подавления паразитного рассеянного возбуждающего КР лазерного излучения, что позволяет получать низкочастотный спектр КР в области частот вплоть до 50 см-1.

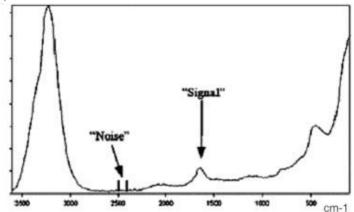


Рис.4.9-б. Спектр КР жидкой воды, измеренным на Фурье КР-спектрометре Bruker, лазер мощность 250mW, λ=1064нм, разрешение 8см⁻¹, время регистрации спектра-3 минуты.

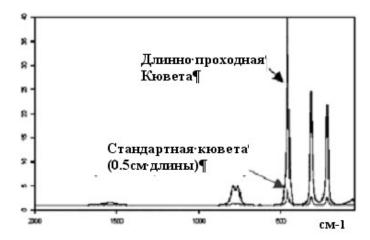


Рис.4.9-в. Спектр КР жидкого **CCl₄**, измеренный с помощью специальной ячейки, удлиняющей путь луча в веществе; Фурье КР-спектрометр Bruker.

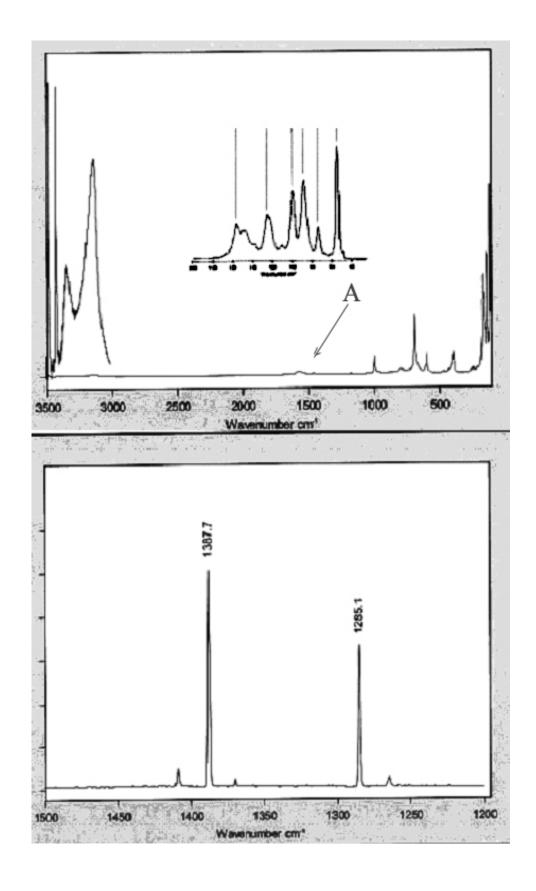


Рис.4.9г. Вверху. Спектр КР меламина; в центре для участка 1600-1400см-1(показано стрелкой A) дана растяжка шкалы интенсивностей, демонстрирующая высокое отношение сигнал/шум. Внизу приведен КР-спектр газа CO_2 с хорошим разрешением для данного метода.

Недостатки:

- 1. Уменьшение сечения КР в инфракрасной области спектра.
- 2. Высокие требования к стабильности лазерного источника возбуждения КР (по частоте и интенсивности).

Ясно, что в ближней ИК области спектра, где и работает ИК-Фурье-КР (1-1,7 мкм), сохраняются и обычные достоинства и особенности спектроскопии КР, выгодно отличающие ее от инфракрасной спектроскопии:

Вода—не препятствие для спектроскопии КР. «Прозрачность» воды и стекла: очень малая интенсивность КР воды (главного растворителя в живых системах) и стекла делает легкими исследования водных растворов в стандартных стеклянных капиллярах и кюветах.

Неразрушающий KP: характер анализа методом необходимости серьезной предварительной подготовки проб, одинаково удобен для анализа газов, волокон, поверхностей и др. На Рис. 4.96 показана величина шума в области 2500см-1 в спектре КР жидкой воды. На Рис. 4.9г приведены спектры КР меламина и газа СО2, полученные приборах Фурье-КР Bruker c помощью термостабилизированного, мало шумящего Nd:YAG лазера($\lambda = 1064$ нм), что позволяет избавиться от мешающей люминесценции и позволяет достигнуть высокого отношения эти особенности сигнал/шум. В свою очередь позволяют проводить методом КР анализ малых концентраций вещества и получать спектры газов с высоким разрешением.

Таблица 2 Критерии для обнаружения сильных полос в спектрах ИК и КР

ИК	КР
Большой дипольный момент(например, О-Н и С-О валентные колебания)	Симметричное распределения заряда, большое электронное облако(например, C=C, S-S, C=N)
Антисимметричные валентные колебания	Симметричные валентные колебания (например, в ароматике "дыхательные колебания бензольного кольца")
Комбинационные полосы обычно средней интенсивности	Комбинационные полосы обычно слабые

Таблица 3

Средняя ИК-область	Ближняя ИК-область	Фурье-КР
Диапазон измерений: 4000-400см-1	Диапазон измерений:12500- 4000см-1	Диапазон измерений: 3600-70см-1
Время измерений: 5с- 1мин	Время измерений: 1 - 30с	Время измерений: 5с- 5мин
Требуется подготовка образцов	Не требуется подготовка образцов	Не требуется подготовка образцов
Размеры кювет пропускания 5-50мкм	Размеры кювет пропускания 5-20мм	Образцы могут быть любой толщины
Фундаментальные полосы и некоторые обертоны	Только обертоны и комбинационные полосы	Основные фундаментальные полосы и отдельные обертоны
Спектры легко интерпретируются по характеристическим группам	Полосы в спектрах широкие и их перекрытие затрудняет интерпретацию	Спектры легко интерпретируются по характеристическим группам
Удобно для изучения органики	Удобно для изучения органики	Удобно для изучения органики и неорганики
Имеются ограничения для жидких образцов	Удобно для изучения жидких образцов	Удобно для изучения жидких образцов
Идентификация на основе библиотеки спектров образцов	Идентификация на основе главных аналитических компонент	Идентификация на основе библиотеки спектров образцов
Удобно для количественного анализа: требуется умеренная калибровка прибора	Удобно для количественного анализа: требуется основательная калибровка прибора	Удобно для количественного анализа: требуется малая или умеренная калибровка прибора
Количественный анализ базируется на простом интегрировании полос	Требуется специальная калибровка	Количественный анализ базируется на простом интегрировании полос
Волоконная оптика применима длиной до 1м	Волоконная оптика применима длиной от 100см до 1м	Волоконная оптика применима длиной до 100м
Приставки для зеркального отражения и НПВО	Приставки для пропускания и диффузного отражения	Приставки для сбора рассеянного света

Свойственные источникам преимущества: лазерным когерентность (когерентное антистоксово KP), поляризация излучения (измерения ориентации, перекрывающихся полос, идентификация анализ полносимметричных колебаний на основе измерений поляризационных отношений), малая расходимость пучка (легкая приспособляемость к анализу например, участков трудного доступа, включений кристаллах использованием микроскопа).

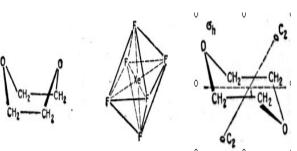
4.4. Применение спектроскопии КР

Одним из важных применений колебательных спектров вообще является определение структуры молекул, их формы и симметрии. Частоты и некоторые другие параметры линий спектра КР

часто сохраняются при переходе от одного $P_{\text{ис.}}4.11$. Молекула диоксана $C_4H_8O_2$ в соединения к другому, если последние обладают форме кроватки и молекула XeF_6 одними и теми же структурными элементами.

Характеристичность частот и интенсивностей линий КР лежит в основе структурно-группового анализа молекул с неизвестным строением. Однако для полного и надежного определения достаточно сложных соединений использование только групповых частот еще недостаточно. В лучшем случае этим методом можно идентифицировать лишь некоторые структурные

группы. С другой стороны, спектры КР, так же как ИК-спектры поглощения каждого соединения, в целом настолько специфичны (их даже сравнивают в этом отношении с отпечатками пальцев), что могут служить для идентификации



 $C_4H_8O_2$

соединений. Качественный и количественный анализ по спектрам КР широко применяется в $^{\rm Puc.4.10.}_{\rm C_4H_8O_2\,B}$ форме кресла аналитической практике, особенно при анализе смесей углеводородов и других органических

веществ. Инфракрасную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния обычно рассматривают как взаимно дополняющие друг друга методы. Сопоставляя ИК- и КР-спектры одного и того же соединения, можно делать заключение о симметрии молекул и выбирать таким образом их реальные модели. В качестве примера можно рассмотреть молекулу диоксана

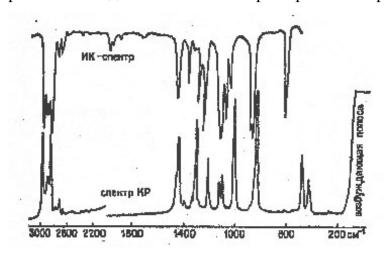


Рис.4.12. ИК- и КР-спектры диоксана.

Любая N-атомная молекула имеет трехмерном пространстве 3Nстепеней свободы, но если вычесть три поступательные и три вращательные степени свободы, TO ДЛЯ колебательных движений атомов относительно друг друга и положений их равновесия 3N-6остается степеней

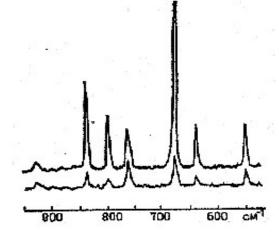
свободы. Следовательно, молекула диоксана, состоящая из 14 атомов, может совершать

3x14-6=36, так называемых, нормальных колебаний. Из этих 36 колебаний часть проявится в ИК-спектре, а часть — в спектре КР. Важно знать, какие частоты отвечают тем или иным смещениям атомов и какие частоты проявляются в ИК-области, а какие—в спектре КР. Для ответа на эти вопросы необходимо рассмотреть конфигурацию молекулы, ее симметрию. Симметрия подразумевает возможность выполнения с объектом таких операций в пространстве, которые оставляют объект неизменным. Например, отражение молекулы диоксана в плоскости σ_h , совпадающей с плоскостью страницы или поворот на 180° вокруг оси C_2 , перпендикулярной плоскости

 σ_h , переводит эквивалентные атомы друг в друга. Расположение молекулы в пространстве после проведения операции симметрии оказывается неотличимым от исходного расположения. Операция, соответствующая отражению в центре симметрии (инверсии), заключается в том, что для любой точки молекулы после проведения от нее прямой через центр симметрии можно найти на этой прямой на таком же расстоянии от центра совершенно эквивалентную точку. У молекулы диоксана в конформации типа «кресло» такой центр симметрии находится в точке пересечения оси симметрии C_2 с плоскостью a_h , к которой она перпендикулярна.

Для данного конкретного соединения важно то, что молекула имеет центр

симметрии, а по правилам отбора, которые следуют из квантовой механики, у всех молекул, имеющих центр симметрии, колебания, активные в ИК-спектре, не проявляются в спектре КР, и наоборот запрета). (правило альтернативного Сравним КР-и ИК-спектры диоксана, показанные на Рис.4.12. Очевидно, что эти спектры не совпадают. Если бы ИК- и КР-



спектры были одинаковы, то следовал бы вывод об отсутствии

Рис.4.13. Поляризация полос в КР-спектре **CF₃CH₂CH₂CI.**

центра

молекулы и о возможности другой ее конфигурации, например типа «ванны».

При исследованиях строения молекулы гексафторида ксенона ожидалась октаэдрическая симметрия. В этом случае также должно было бы выполняться правило альтернативного запрета. Сравнение спектров КР, полученных с помощью He-Ne-лазера и ИК-спектров, показало, однако, что молекула не является правильным октаэдром

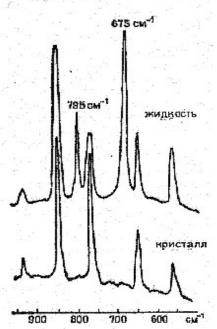


Рис.4.14. Участки спектров КР жидкого и гексафторид ксенона в жидком и твердом и кристаллического $CF_3CH_2CH_2C1$, состояниях находится в виде тетрамера (полимера, полученые при возбуждении He-Ne-состоящего из четырех мономерных единиц).

Совместное рассмотрение ИК-спектров и спектров КР позволяет получить значения частот всех или большинства возможных колебаний почти любой молекулы. Знание этих частот и их отнесение к тем или иным типам основных колебаний необходимо для построения силового поля молекулы, т. е. оценки функции потенциальной энергии, а также для статистических расчетов многих физико-химических характеристик веществ

(термодинамических функций и констант химического равновесия реакций с участием данного вещества).

При характеристике какого-либо колебания важно знать, происходит оно симметрично относительно какого-то элемента симметрии ИЛИ антисимметрично. Информацию об этом получают, например, изучая состояние поляризации полос в спектрах КР, то есть регистрируя спектры КР в поляризованном свете при разных (перпендикулярном и параллельном направлению поляризации падающего света) положениях поляроида. При этом, как видно из Рис.4.14, на котором показаны спектры 1,1,1-трифтор-3хлор-пропана, интенсивности полос меняются в различной степени. Полосы, для которых степень деполяризации $P_n = 1 \perp / 1$, т. е. отношение интенсивности «перпендикулярной» компоненты к интенсивности «параллельной» компоненты меньше, чем $^{3}/_{4}$, называются полностью или частично поляризованными, а полосы, для которых степень деполяризации равна $^{3}/_{4}$, называются полностью деполяризованными. Первые всегда соответствуют полносимметричным, т. е. симметричным относительно всех имеющихся у молекулы элементов симметрии, вторые—неполносимметричным a колебаниям. Первые всегда соответствуют полносимметричным, т. относительно всех имеющихся у молекулы элементов симметричным симметрии, вторые—неполносимметричным колебаниям. деполяризации равна нулю (I₊=0), т. е. полосы бывают полностью поляризованы только в случае полносимметричных колебаний молекул, имеющих очень высокую кубическую симметрию.

Методом КР света исследуются не только колебательные, вращательные спектры молекул, которые в поглощении наблюдаются в далекой ИК-областях спектра. Были проведены микроволновой и оригинальные эксперименты по получению спектров КР плазмы разрядов. Луч ионного аргонового лазера фокусировался в центре газовой кюветы с двумя электродами. Спектр КР газа можно было регистрировать либо в обычном состоянии, либо в разряде. Был исследован чисто вращательный спектр двуокиси углерода вблизи от возбуждающей линии. В разряде наблюдался новый набор вращательных линий. Установили, что новые линии углекислого газа обусловлены вращательными электронно-возбужденной молекуле. В отличие от линейной конфигурации молекулы в основном состоянии О=С=О в возбужденном электронном состоянии молекула изогнута:

Лазерная спектроскопия КР является одним из важнейших методов изучения строения вещества и его различных агрегатных состояний. Метод позволяет исследовать структуру самих не только молекул, НО межмолекулярные взаимодействия В конденсированных Перспективность этого метода в кристаллической структуры обусловлена преимуществами лазерной техники при изучении низких частот(<50см-1) колебаний кристаллической решетки.

Что касается изучения поворотной изометрии, то рассмотрим уже упоминавшийся пример 1,1,1-трифтор-3-хлор-пропана (вещество, относящееся к практически

важному классу фреонов). В молекуле CF₃CH₂—CH₂C1 возможно внутреннее вращение относительно связи С—С, что приводит к двум поворотно-изомерным формам:

Справа показаны ньюменовские проекции на плоскость, перпендикулярную связи С—С. Каждая из этих форм имеет свой колебательный спектр, а поскольку в обычных условиях в жидкости или парах они находятся в равновесной смеси, то и спектр КР жидкости будет содержать полосы, соответствующие обоим изомерам, что и показывает верхний спектр на Рис.4.14.

В одной из стабильных кристаллических модификаций (кристалл II) этого вещества оказывается устойчивой только одна конформация молекул (гош-), и в спектре КР полосы, относящиеся к другому изомеру (анти-), исчезают, например частоты 795 и 675 см-¹, отсутствующие в нижнем спектре на Рис.4.14. Однако есть и другая стабильная кристаллическая модификация (кристалл I), более высокотемпературная, в которой устойчивы и находятся в равновесии оба поворотных изомера, а обратимый фазовый переход между модификациями кристалл 11 и кристалл I происходит при абсолютной температуре 169,8°K (температура плавления 179,4°K).

Высокая чувствительность метода лазерной спектроскопии КР позволяет, как отмечалось выше, иметь дело с очень малыми количествами образца и исследовать, например, даже адсорбционные равновесия, т.е. тончайшие слои адсорбированных молекул. Этим же обусловлены и широкие аналитические применения метода. Отметим интересный эксперимент, в котором исследователи, направив луч мощного лазера на азоте (3371Å, мощность 100 кВт) в атмосферу, с помощью отражательного телескопа наблюдали рассеянный свет на расстоянии 1,2 км от лазера. Этот эксперимент иллюстрирует уникальные возможности дистанционного химического анализа на больших расстояниях.

При синтезе молекул и при изучении химических реакций нужны методы фазовых переходов, исследования быстрых процессов: фотохимических реакций и т. п. Возможности ИК-спектроскопии в изучении этих процессов ограничены. В ИК-спектроскопии для регистрации используются обычно тепловые приемники, которые обладают относительно большой инерционностью и не позволяют регистрировать эти быстропротекающие процессы. В спектроскопии КР в качестве приемников применяются фотоумножители, которые имеют очень малые значения постоянной времени. Однако из-за малой интенсивности линий КР, возбужденных газоразрядными лампами, возникали трудности, связанные с ухудшением отношения сигнала к шуму. В лазерной спектроскопии КР эти трудности снимаются, так как удается на несколько порядков повысить интенсивность линий КР.

Существуют два способа быстрой регистрации спектров КР при использовании лазеров: за счет быстрого сканирования спектров посредством соответствующей механической системы или при использовании электронно-

оптических преобразователей. Быстрое сканирование посредством механиче

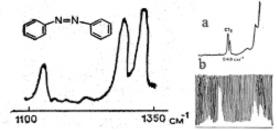


Рис.4.16.Справа. Спектры: **а**-спектр KP продуктов распада **NOCl**;. **6**-спектр KP **GeCl**₄; время регистрации 10 наносекунд.

Рис.4.15.Спектр КР азобензола с Ar- лазером; время развертки 1000см 1 /с.

ской системы принципиально основывается на обычной схеме, в которой увеличивается лишь скорость развертки диспергирующего элемента до 2000 см⁻¹/с (обычно используемые скорости сканирования 1-10 см⁻¹/с). В качестве примера на Рис.4.15 изображен спектр КР азобензола, полученный таким образом с аргоновым лазером при скорости развертки 1000см⁻¹/с. Были получены спектры КР за время 0,05 мс. В качестве примера на Рис.4.16,*а* представлен спектр КР газообразных продуктов реакции:

$$2NOC1 \rightarrow 2NO + Cl_2$$

, которая инициировалась вспышкой рубинового лазера. Хлор был найден среди продуктов распада по полосе $548~{\rm cm}^{-1}$. На Рис.4.16, δ для иллюстрации показан KP-спектр GeCl₄, полученный за $10~{\rm hahohocekyhd}$.

Диапазон возможных применений скоростной лазерной спектроскопии КР весьма широк. В настоящее время благодаря внедрению методов Фурье в КР-спектроскопии скорость регистрации КР-спектров удалось существенно повысить.

Литература

- 1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.:Мир,1985.
- 2. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969.
- 3. Гилсон Т., Хендра П. Лазерная спектроскопия КР в химии. М.: Мир, 1973.
- 4. Пентин Ю.А., Тарасевич Б.Н. Новые методы спектроскопии в химии. М.: Знание, 1975, 61с.
- 5. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учеб. пособие. Л.: Изд.ЛГУ, 1987, 216с.
- 6. Золотарев В.М., Малинин И.В., Мамедов Р.К. Теория и техника молекулярной спектроскопии. Учеб. пособие. СПб, ИТМО, 1999, 68с.
- 7. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник. М.: Ф-М-Л-ра, 2001.
- 8. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., Химия, 1976, 472с.

МЕТОДЫ СПЕКТРОСКОПИИ ОТРАЖЕНИЯ

1. Внешнее отражение

Измеряя спектр отражения традиционным способом на границе воздух-вещество можно найти Бугеровский коэффициент поглощения, для чего используются методы Френеля, классического дисперсионного анализа или Крамерса – Кронига. Показатели п и æ связаны с коэффициентом отражения при угле θ=0 формулой

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$
 (1.1)

Метод Френеля требует измерений при 2-х углах падения (обычно 20 и 70град), что не всегда удобно. Измерения при угле близком к нормали дают одно уравнение с 2-мя неизвестными *п* и æ. Для преодоления этих трудностей используются в основном два метода: классический дисперсионный анализ и метод Крамерса — Кронига.

Классический дисперсионный анализ

Трудности определения значений величин n обойти с помощью метода, который извлекает необходимую информацию из данных по отражению. При этом трудности из экспериментальной области в аналитическую, неявно зависят от коэффициента поскольку показатели и и æ отражения R и могут быть найдены только приближенными не менее, появление высокоскоростной Тем значительно облегчило решение этой числительной техники обработка аналитическая данных измерения отражательной способности практикуется теперь в разных видах.

Один из методов состоит в определении оптических постоянных помощью использования свойств поляризованного света. поляризационных измерений техника далекой неудобна, инфракрасной области часто поскольку условия получения достаточных потоков, выбора подходящих для данной цели материалов и т. д. определяются взаимно противоречивыми требованиями. Совсем другой подход представляет дисперсионный анализ, в котором оптические постоянные и параметры определяются методом последовательных приближений (метод проб), приближенные значения параметров испытываются на дисперсионных уравнениях с помощью вычислительной машины и результаты сравниваются с измеренным коэффициента отражения R. Эти приближенные значением значения последовательно уточняются до удовлетворительного совпадения при сопоставлении с экспериментальными значениями R.

Следует отметить, что ионы обуславливают диэлектрическую проницаемость ε_{v} на частотах, достаточно больших по сравнению с

ионным резонансом, но меньших, чем частоты, соответствующие полосам электронных переходов. Тогда для ИК-области, где проявляются колебания тяжелых ионов диэлектрическая постоянная $\varepsilon_{r\theta}$ для одного осциллятора с массой М при ω =0 имеет вид:

$$\varepsilon_{ro} = n_o^2 = \varepsilon_v + \frac{Ne^2}{\varepsilon_o M\omega^2}$$
 (1.1a)

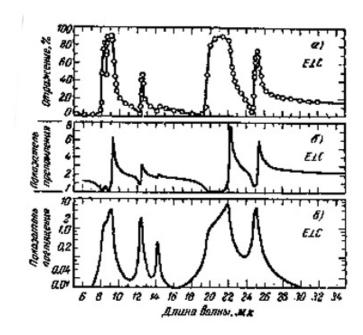


Рис.1.1. Оптические постоянные кристаллического кварца в ИКобласти (для обыкновенного луча— $E\perp C$): a-отражение, b-показатель преломления, b-показатель поглощения. b-эл. вектор световой волны, b-оптич. ось кристаллического кварца.

Тогда уравнения для вещественной и мнимой части диэлектрической проницаемости будут иметь вид:

$$n^{2} - \chi^{2} = \varepsilon_{\nu} + \frac{\left(\varepsilon_{o} - \varepsilon_{\nu}\right)\omega_{o}^{2}\left(\omega_{o}^{2} - \omega^{2}\right)}{\left(\omega_{o}^{2} - \omega^{2}\right)^{2} + \gamma^{2}\omega^{2}}$$
(1.2)

$$2n\chi = \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_v)\omega_o^2(\omega_o^2\omega\gamma)}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$
(1.3)

В такой форме дисперсия выражена через ε_{ro} и ε_{v} , а не через атомные константы (исключая область резонанса). Ход коэффициента отражения в резонансной области имеет особое значение.

<u>Классический дисперсионный анализ (KDA) и вычисление</u> оптических постоянных.

В общем случае множества осцилляторов уравнения (1.1) - (1.3) видоизменяются в результате процесса суммирования:

$$n^2 - \chi^2 = \varepsilon_v + \sum_j \frac{N_j e^2 f_j}{\varepsilon_0 M_j} \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{\left(\omega_j^2 - \omega^2\right)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}$$
(1.4)

$$2n\chi = \sum_{j} \frac{N_{j}e^{2}f_{j}}{\varepsilon_{0}M_{j}} \frac{\omega\gamma_{j}}{\left(\omega_{j}^{2} - \omega^{2}\right)^{2} + \gamma_{j}^{2}\omega^{2}}$$

$$\tag{1.5}$$

$$\varepsilon_o = \varepsilon_v + \sum_j \frac{N_j e^2 f_j}{\varepsilon_0 M_j \omega_j^2} \tag{1.6}$$

На Рис.1.1 представлены результаты, полученные с помощью дисперсионного анализа кристаллического кварца (только для обыкновенного луча). Толстой линией на Рис.1.1 показана расчетная кривая, совмещенная с экспериментальными точками.

Известен еще способ вычисления показателей дисперсии по значениям коэффициента отражения R на базе формул Крамерса—Кронига. Комплексное значение для амплитудного коэффициента отражения € и связанного с ним показателя преломления может быть записано в следующем виде:

$$\mathcal{E} = \frac{n - i \times -1}{n - i \times +1} = r e^{i \varphi} , r = \sqrt{R}$$

$$\ln \mathcal{E} = \ln r + i \varphi \tag{1.7}$$

Можно показать, что ф может быть представлено в виде интеграла:

$$\varphi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\ln r(\omega)}{\omega^{2} - \omega_{1}^{2}} d\omega_{1}$$
(1.8)

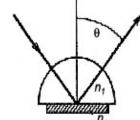
, где ω_1 - фиксированная частота, на которой вычисляются конкретные значения оптических постоянных n и $\mathfrak x$, a ω - текущая частота.

Метод Крамерса — Кронига позволяет получить значения $\phi(\omega)$ по измерениям одной переменной $r(\omega)$, по спектру, которой с помощью специальных приемов можно ограничить определенными окрестностями частотного интервала ω , в котором производятся измерения спектра.

2. Нарушенное полное внутреннее отражение

2.1 Теоретические основы

Метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) был введен в ИК-спектроскопию в начале 60-х годов. Он заключается в регистрации света, полностью отраженного от границы двух сред, различающихся между собой по оптической плотности.



Схематически явление НПВО изображено на Рис.2.2. Падающий свет отражается от границы кристалла и исследуемого вещества. Отражающий кристалл изображен в виде полуцилиндра; его показатель преломления n_1 выше, чем полуцилиндра; его показатель преломления исследуемого образца n_2 . В том случае, когда угол падения луча θ больше критического угла $\theta_{\kappa p}$, определяемого соотношением $\sin \theta_{\kappa p} = n_2/n_1$ имеет место полное внутреннее отражение.

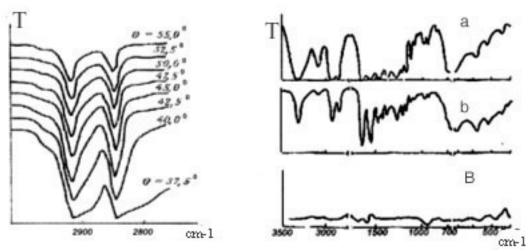


Рис.2.3. Справа. ИК-спектры поликапроамида: а- спектр пропускания, толщина слоя образца d=0,004 мм; б- HПВО-спектр, $\theta=45^{\circ}$, кристаллический KRS-5,; в- спектр отражения, $\theta=55^{\circ}$ Рис.2.4.Слева.НПВО-спектры полиэтилена при разных углах θ . Кристалл KRS-5.

Взаимодействие излучения со средой приводит к поглощению волн определенной длины, в результате чего интенсивность отраженного света уменьшается. Таким образом, спектр НПВО имеет много общего со спектром пропускания (Рис.2.3а и б). В отличие от спектра НПВО обычный спектр отражения от оптически плотной среды дает информацию только об изменении показателя преломления, несмотря на сильное уменьшение интенсивности отраженного света (Рис.2.3в).

К особым достоинствам метода НПВО следует отнести: a) возможность исследования сильно поглощающих образцов без применения ультратонких срезов; δ) исследование проб большой толщины или нанесенных на подложку; ϵ) возможность изучения поверхностных эффектов.

Распространение электромагнитной волны в поглощающей среде определяется комплексным показателем преломления, который связан непосредственно молекулярными свойствами среды.

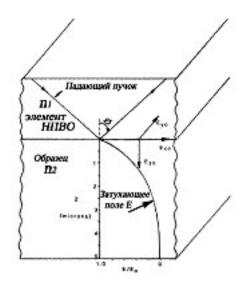


Рис.2.4. Схема метода НПВО.

Падающий пучок распространяется внутри элемента НПВО, падает на границу раздела двух сред: элемент НПВО-объект с показателями преломления n_1 и n_2 , соответственно. При этом поле Е проникает в среду n_2 и убывает по экспоненте в направлении координаты Z.

$$E = E_0 \exp{-\frac{2\pi}{\lambda_1} (Sin^2 \theta - n_{21}^2)^{\frac{1}{2}}} \cdot Z$$

, где λ_1 = λ/n_1 , Z- координата, направленная вглубь среды n_2 .

Предыдущее выражение можно представить в виде:

$$E = E_0 \exp[-\gamma \cdot Z]$$

$$\gamma = \frac{2\pi (Sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}{\lambda_1}$$

, где Z=d_p=1/ γ –глубина проникновения волны E в среду n_2 , когда величина E =E_0exp(-1).

Поскольку R= I/I_0 , то по аналогии с коэффициент пропускания T=exp-(Kd)

, где Т-пропускание, К-Бугеровский коэффициент поглощения, [см $^{-1}$], K=4 π næ / λ , где комплексный показатель преломления $\bar{n}=n(1-i~\text{æ})$. В условиях НПВО для малых æ величина R \approx 1. Поэтому для слабого поглощения коэффициент отражения в условиях θ > $\theta_{\text{крит}}$ можно приближенно представить в виде: R= exp-(Kd_e) \approx (1-a)

Поскольку поле E в среде n_2 существует в 3-х ортогональных направлениях, XY Z, то согласно Puc.2.4 компонента E_{Y0} —перпендикулярна плоскости падения, E_{X0} —лежит в плоскости падения, а E_{Z0} - параллельна плоскости падения. При этом для толстых образцов, должно соблюдаться условие, когда толщина $t>>1/\gamma$, для тонких пленок, соответственно $t<<1/\gamma$.

Тогда для полубесконечной среды(толстые образцы) имеем:

$$E_{\perp} = E_{Y0} = \frac{2Cos\theta}{(1 - n_{21}^2)^{1/2}}$$

$$E_{X0} = \frac{2(2Sin^2\theta - n_{21}^2)Cos\theta}{\left(1 - n_{21}^2\right)^{1/2}\left[\left(1 + n_{21}^2\right)Sin^2\theta - n_{21}^2\right)\right]^{1/2}}$$

$$E_{Z0} = \frac{2Sin^2\theta \cdot Cos\theta}{\left(1 - n_{21}^2\right)^{\frac{1}{2}} \left[(1 + n_{21}^2)Sin^2\theta - n_{21}^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

, где относительный показатель преломления n_{21} = n_2/n_1 , n_{31} = n_3/n_1 , n_{32} = n_3/n_2 . Для тонкой пленки имеем:

$$E = \frac{2\cos\theta/(1-n_{31}^2)^{\frac{1}{2}}}{\left(1-n_{31}^2\right)\left(1+n_{31}^4\right)\sin^2\theta-n_{31}^2\right]^{\frac{1}{2}}}$$

$$E = \frac{2\cos\theta\left[\left(1+n_{31}^4\right)\sin^2\theta-n_{31}^2\right]^{\frac{1}{2}}}{\left(1+n_{31}^2\right)\sin^2\theta-n_{31}^2\right]^{\frac{1}{2}}}$$

Коэффициент ослабления а равен:

$$a = \frac{n_{21} \cdot K}{\cos \theta} \int_{0}^{t} E^{2} dZ$$

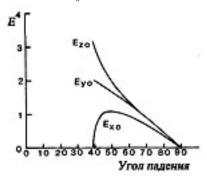


Рис.2.5. Амплитуды эл.поля световой волны для поляризованного света в зависимости от угла падения. Среда n_1 =2.4, n_2 =1.5.

Для полубесконечной среды-толстые образцы ($t \rightarrow \infty$) имеем:

$$a = \frac{n_{21}K \cdot E_0^2}{2\nu Cos \theta}$$

Для тонкой пленки (t=d, где d -толщина пленки) имеем:

$$a = \frac{n_{21}K \cdot d \cdot E_0^2}{Cos\theta}$$

Поскольку а=Кde, и учитывая, что для параллельной поляризации имеет место равенство: ${\rm E_0}^2 = {\rm E_{X0}}^2 + {\rm E_{Z0}}^2$ получаем после интегрирования:

Для толстых образцов:

$$\det = \frac{n_{21}\lambda_1 Cos\theta}{\pi (1 - n_{21}^2) (Sin^2\theta - n_{21}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\det = \frac{n_{21}\lambda_1 (2Sin^2\theta - n_{21}^2)Cos\theta}{\pi (1 - n_{21}^2) (1 + n_{21}^2)Sin^2\theta - n_{21}^2) [(Sin^2\theta - n_{21}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

Для тонких пленок:

$$\det = \frac{4n_{21}dCos\theta}{\left(1 - n_{31}^2\right)}$$

$$\det = \frac{4n_{21}dCos\theta\left[\left(1 + n_{32}^4\right)Sin^2\theta - n_{31}^2\right)}{\left(1 - n_{31}^2\right)\left[\left(1 + n_{31}^2\right)Sin^2\theta - n_{31}^2\right)\right]}$$

При достаточном удалении от критического угла дисперсия мало влияет на форму полосы и изменения видны лишь на крыльях полосы поглощения (отклонение контура полосы от лорентцовой формы). На Рис.2.3 и 2.6 показано, как меняется вид спектра НПВО при изменении условий его регистрации.

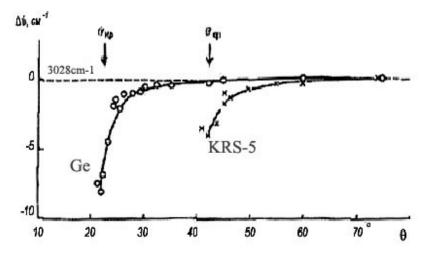
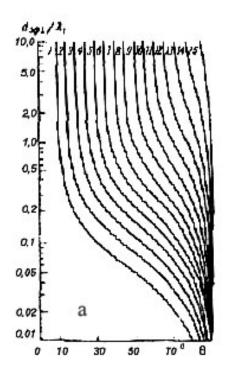


Рис.2.6. Смещение максимума полос поглощения полистирола при 3028 см⁻¹ в спектре НПВО при приближении к критическому углу.



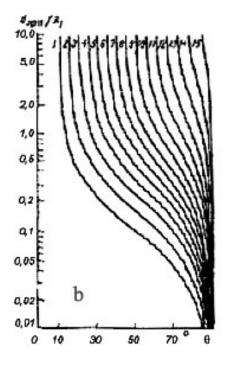


Рис.2.7. Зависимость эффективной толщины слоя d_e от угла θ для излучения, поляризованного перпендикулярно(а) и параллельно(б) к плоскости падения.

Величина $d_{\text{е}\parallel} = d_{\text{эф}\parallel}$ для массивных сред всегда больше, чем $d_{\text{эф}} \perp$ (в частности, при $\theta = 45^\circ$, $d_{\text{эф}} \perp = 1/2d_{\text{эф}}$), поэтому параллельно поляризованный свет дает более контрастный спектр. На Рис.2.7 представлены данные по зависимости относительной толщины слоя от угла падения луча при различных показателях преломления. В силу пропорциональности эффективной толщины слоя длине волны падающего света в спектре НПВО более контрастными являются полосы в длинноволновой области.

Для получения количественных данных с помощью метода НПВО необходимо точно соблюдать постоянство таких условий регистрации, как угол падения луча и качество контакта между поверхностями образца и кристалла НПВО.

Для твердых тел не всегда удается добиться воспроизводимости контакта, поэтому целесообразно использовать внутренний стандарт. Интенсивность отраженного света очевидно зависит от анизотропии или ориентации образца. Уравнения Френеля для поляризованного света, отраженного от анизотропной пленки, которая с одной стороны граничит с изотропным материалом, имеющим высокий показатель преломления, а с другой стороны—с воздухом, содержат три комплексных показателя преломления

$$n'_{i} = n_{i} (1-ia_{i})$$
 $j = x, y, z,$

, где n_x , n_y , n_z —показатели преломления соответственно для направлений x, y, z: где x—перпендикулярно κ поверхности падения; y — параллельно κ поверхности; z — перпендикулярно κ границе раздела поверхностей. Величины α_i связаны соотношениями:

$$-\ln R = \alpha \cdot \mathbf{x}_{x}$$

$$-\ln R = \beta \cdot \mathbf{x}_{y} + \gamma \cdot \mathbf{x}_{z}$$

, где α , β , γ — постоянные величины, которые можно вычислить зная показатели преломления образца и элемента НПВО, а также угол θ .

Если работают с толстыми образцами (d>> λ), при a_i <0,1 и n_x = n_y = n_z = n_z , то получаются относительно простые формулы для расчета оптической плотности:

$$\ln R_{\perp} = -\frac{4n^{2}\kappa_{x}}{\lg\theta (1 - n^{2}/\sin^{2}\theta)^{1/2} (1 - n^{2})}$$

$$\ln R_{\parallel} = -\frac{4n^{2} \left[\kappa_{x} + (1 - n^{2}/\sin^{2}\theta) \kappa_{y}\right]}{\lg\theta (1 - n^{2}/\sin^{2}\theta)^{1/2} (1 - n^{2}/\sin^{2}\theta + n^{4}\operatorname{ctg}^{2}\theta)}$$

Коэффициент отражения, как и коэффициент пропускания, определяется из отношения падающего Φ_0 и отраженного Φ световых потоков, причем Φ_0 можно определить методом базовой линии.

При N-кратном отражении света связь между экспериментальным значением степени отражения $R_{\text{эксп}}$ и значением, полученным из приведенной выше формулы для простого отражения, определяется уравнением:

$$R_{9\kappa c\pi} = R^N$$

Предположение о том, что $x_i < 0,1$ выполняется для большинства полос поглощения, которые встречаются в спектрах полимеров. Равенство $n_x = n_y = n_z = n_2$ означает, что анизотропия образца влияет только коэффициент поглощения и не влияет

показатель преломления.

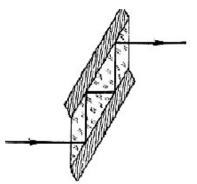


Рис.2.8. Схема хода лучей при кристалле МНПВО.

Метод НПВО дополняет спектроскопию пропускания при изучении образцов, обладающих дихроизмом, поскольку он позволяет определить коэффициенты поглощения для всех трех пространственных координат и дает информацию об ориентации молекул поверхностном слое. Для регистрации спектров НПВО используют специальные приставки к многократном отражении в рых свет проходит через систему плоских и ле отражения вновь фокусируется на входной ____ Улабые полосы спектра можно усилить методом

на

многократного отражения (принят термин «многократное нарушенное полное внутреннее отражение»—МНПВО) (Рис.2.8). Многократное отражение оказывается полезным в тех случаях, когда состояние образца (например, волокнистый материал) не допускает его полного оптического контакта с призмой.

При исследовании методом НПВО поглощающих пленок поглощающей подложке выполняются соотношения:

R=1-A , где
$$A_{\perp} = K_2 \frac{4n_{21}d_2Cos\theta}{1-n_{31}^2} + K_3 \frac{\lambda_1n_{31}Cos\theta}{\pi(1-n_{31}^2)(Sin^2\theta-n_{31}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

Из этого соотношения следует, что изучать тонкие пленки на поглощающей следует углах падения подложке при критического. При этом спектры НПВО для тонких пленок на поглощающей подложке будут иметь минимумы в спектре НПВО не зависимо от свойств подложки, что принципиально отличает спектры НПВО от спектров внешнего оражения.

2.2 Методы спектроскопии НПВО с использованием термопластичных стекол

Методы спектроскопии НПВО и МНПВО позволяют получать обеих оптических значения постоянных показателя преломления n(v)И показателем поглощения $\mathfrak{x}(v)$ анализируемого объекта ЭТОМ охватывает всю И при традиционную ДЛЯ молекулярной спектроскопии (Рис.2.9). Приборы спектроскопии значений æ НПВО МНПВО базируются на твердофазных элементах НПВО МНПВО. Это ограничивает возможность использования этой исследования твердых аппаратуры ДЛЯ веществ из-за сложности обеспечения оптического контакта. Средняя высота выступов, а, следовательно, и толщина зазора в оптическом контакте даже полированных поверхностей составляет 2-10 нм, оказывает влияние на качество регистрируемых спектров НПВО. Увеличение зазора приводит и к изменению интенсивности регистрируемого светового потока, последующим ошибкам при вычислении оптических постоянных объекта исследования экспериментальных И3 спектров НПВО. Влияние контакта образца с элементом НПВО на качество спектров показано на Рис. 2.10.

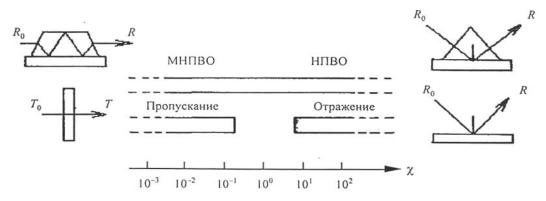


Рис.2.9. Схема применения различных спектральных методов в зависимости от показателя поглощения исследуемого вещества.

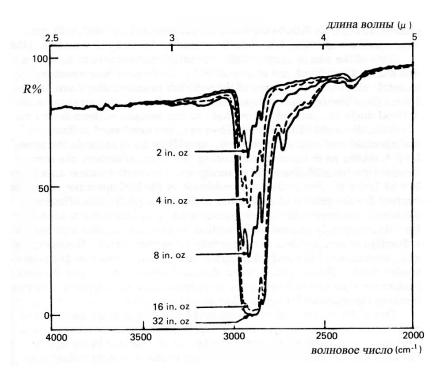


Рис.2.10.Спектр НПВО пленки полипропилена при разном давлении прижатия пленки к элементу НПВО из КРС-5. Числа, указанные на рисунке, характеризуют величину приложенного давления.

Создание хорошего контакта посредством традиционных технологий шлифовки-полировки поверхности твердофазного объекта приводит к разрушению кристаллической решетки в поверхностном слое образца и, следовательно, к необратимому изменению свойств его поверхности. Глубина дефектного слоя пропорциональна размерам частиц шлифовального порошка, и, значит, даже для техпроцесса глубокой шлифовки-полировки глубина дефектного слоя будет порядка 1 мкм, что составляет значительную величину по сравнению с постоянными кристаллической решетки. Имеются разработки устройств НПВО и МНПВО на основе жидких высокопреломляющих сред, см. Рис.2.11.

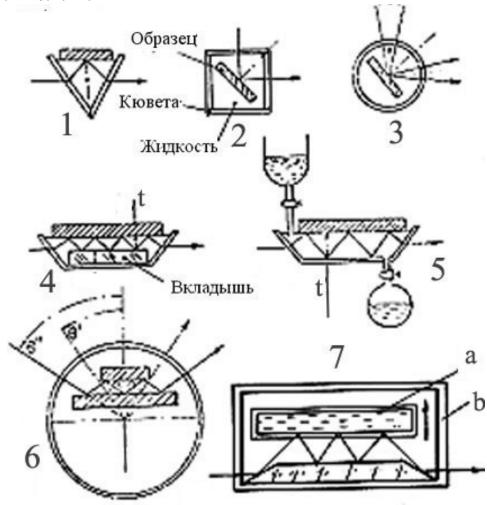


Рис.2.11.Модификации жидкостных устройств НПВО и МНПВО. 1, 2, 3-элементы с фиксированным и переменным углом падения; 4, 5 - с переменным числом отражений; b- толщина вкладыща; t-регулируемая толщина жидкого слоя b=a-t/2. 6, 7- с переменным углом θ ; θ ', θ '- крайние углы падения.

Наиболее радикальный путь решения проблемы получения оптического контакта с поверхностью твердофазного объекта был предложен в ГОИ им. С.И Вавилова в середине 80-х годов и

заключался в использовании термопластичных оптических материалов для изготовления элементов НПВО.

Эти стекла представляют собой халькогенидные системы пятикомпонентного состава. Выбранный состав стекла марка ИКС-35 отвечает практически всем требованиям к материалам элементов НПВО: широкой областью прозрачности 1-18 мкм; величиной показателя преломления n = 2,40 и величиной дисперсии $\delta n \leq 0,03$ в диапазоне 2-18 мкм; устойчивостью к воздействию химических соединений и отсутствием взаимодействия с влагой воздуха.

 Таблица 5.

 Состав и основные характеристики термопластичного стекла ИКС-35.

Состав стекла (массовая доля, %)					емпература мягчения, °C	ильный н, мкм па 1 см)	атель иления мкм)
As	Sb	J	Se	Te	Темпер	Спектральный диапазон, мкм (толщина 1 см)	Показатель преломлени $(\lambda = 10 \text{ мкм})$
11	1	29	55	4	40	1-18	2,37

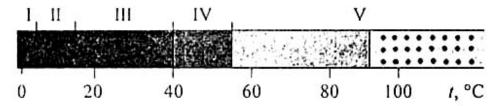


Рис.2.12. Температурно-технологический график применения термопластичного стекла ИКС-35: I-III-твердое состояние, IV-деформация, переход в пластичное состояние, V- пластичное состояние, плавление, кристаллизация.

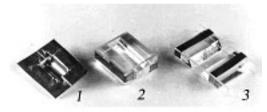


Рис.2.13 Первые опытные матрицы для изготовления элементов из термопластичного стекла: 1-полуцилиндр(одноразовая матрица из Al-фольги), 2-полуцилиндр(разъемная матрица из полированного стекла), 3-матрица для изготовления элементов МНПВО с разным числом отражений (разъемная матрица из полированного стекла). Изготовлены в мастерских «ГОИ им. С. И. Вавилова».

Выполненные исследования термомеханических свойств стекла ИКС-35 позволили установить температурные режимы его перехода в различные агрегатные состояния (Рис.2.12) и на этой основе разработать технологию изготовления термопластичных элементов НПВО и формирования оптического контакта. Матрицу специальной конфигурации заполняют термопластичным стеклом ИКС-35 и разогревают при температуре 40-50 °C, при которой стекло переходит из твердой фазы в пластичную, принимая форму матрицы, см. Рис.2.13. Исследуемый твердофазный объект наплавляется на активную поверхность элемента НПВО, и осуществляется прогрев

стекла до температуры 80-90°C.



Рис.2.14. Снимок поверхности термопластичного элемента НПВО, полученный после его отделения от естественной поверхности пирографита.

Слева. Увеличение 33^{\times} . Масштаб снимка 1см =0,3мм.

Справа. Увеличение 480°. Получено на сканирующем электронном микроскопе. Масштаб 1см =10мкм.

На этом этапе происходит плавление стекла и заполнение им микронеровностей поверхности объекта исследования, чего формируются контакта результате оптического между НПВО И поверхностью образца. Далее элементом термопластичное стекло охлаждается до температуры 20-30 °C, при которой оно возвращается в исходное твердое состояние, матрица отделяется от элемента НПВО. Виды матриц для получения элементов НПВО и элементы НПВО в оправе показаны Рис.2.15-2.16. Затем элемент образцом НПВО на устанавливаются с помощью приставки НПВО-3 в кюветное отделение спектрометра, где осуществляется регистрация спектра. Ha элемент НПВО отделяется от образца и этапе записывается спектр элемента НПВО без образца(100%-"линия").

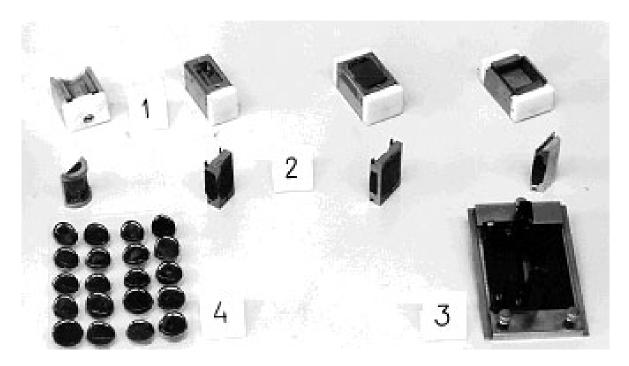


Рис.2.15. 1-Ряд матриц для получения элементов НПВО из термопластичного стекла; 2-ряд элементов НПВО в оправе, полученных с помощью указанных матриц(слева направо: полуцилиндр, призма 30^{0} , 45^{0} и 60^{0} ; 3-приставка НПВО-3; 4- стекло ИКС 35 в одноразовой расфасововке. Изготовлено в «ГОИ им. С. И. Вавилова».

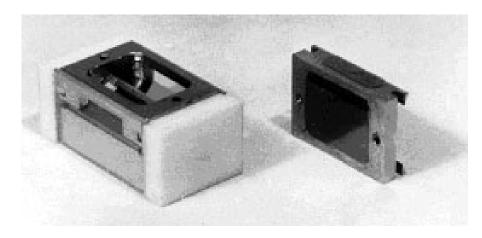


Рис.2.16. Матрица(масштаб 1:1) и элемент НПВО(угол 45^0) из термопластичного стекла в металлической оправе для установки в приставку НПВО-3.

Важно отметить, что термопластичное стекло хорошо копирует поверхностные неоднородности образца, что создает практически идеальный контакт элемента НПВО и образца, пример такого контакта после разделения элемента НПВО и образца пирогрофита с развитым микрорельефом поверхности показан на Рис.2.14. В качестве примера на Рис.2.17 приведены спектры in situ, полученыеот необработанных граней монокристаллов гипса и медного купороса, с помощью термопластичных элементов НПВО.

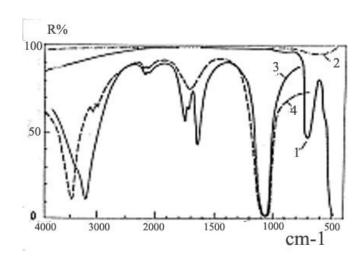


Рис.2.17. Спектры НПВО монокристаллов гипса и медного купороса: 1- элемент НПВО из стекла ИКС-35 без образца("100% -линия"); 2- компенсация поглощения за счет установки пластинки из ИКС-35 в канале сравнения; 3- монокристалл гипса; 4- монокристалл медного купороса.

Хорошее качество контакта позволяет проводить количественные измерения и изучать оптические постоянные или градиентное распределение концентрации вещества в поверхностном слое, т.е. изучать концентрационный профиль. Оптические постоянные можно найти из двух уравнений Френеля($R=r_{\perp,\parallel}$) путем их решения относительно $\widehat{n}_{21}=n_{21}(1+i\kappa_2)$ при двух поляризациях или при двух углах θ или, наконец, методом Крамерса-Кронига.

$$r_{\perp} = -\frac{\cos \Theta - (\hat{n}_{21}^{2} - \sin^{2} \Theta)^{\frac{1}{2}}}{\cos \Theta + (\hat{n}_{21}^{2} - \sin^{2} \Theta)^{\frac{1}{2}}}$$

$$r_{\parallel} = \frac{(\hat{n}_{21}^{2} - \sin^{2} \Theta)^{\frac{1}{2}} - \hat{n}_{21}^{2} \cos \Theta}{(\hat{n}_{21}^{2} - \sin^{2} \Theta)^{\frac{1}{2}} + \hat{n}_{21}^{2} \cos \Theta}$$

Если имеется возможность проводить точные количественные измерения энергетического коэффициента отражения R, то можно изучать также и градиентное распределение концентрации вещества в поверхностном слое, т.е. изучать концентрационный профиль.

$$-\ln R(\gamma) = \int_{0}^{\infty} \alpha(z) e^{-2\gamma \cdot z} dz$$
, где $\gamma = \frac{2\pi (Sin^{2}\theta - n_{21}^{2})^{\frac{1}{2}}}{\lambda_{1}}$,

Z-координата, перпендикулярная поверхности образца. Эти методы требуют высокой точности измерений и техника термопластичных стекол как раз в этих случаях особенно полезна.

2.2. Техника спектроскопии внешнего отражения и НПВО

Ниже приведены конфигурации элементов НПВО и МНПВО, Рис.2.18, и схемы приставок, Рис.2.19-2.29, выполненных на основе этих элементов.

Схемы приставок внешнего отражения даны на Рис.2.20, 2.28. Приведены схемы и фото многоцелевых спектрометров, Рис.2.22, 2.31-2.33.

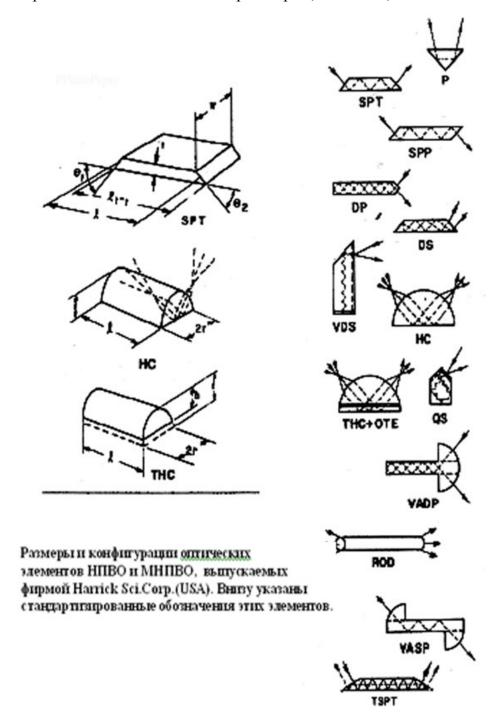


Рис.2.18.Конфигурации и размеры элементов НПВО и МНПВО

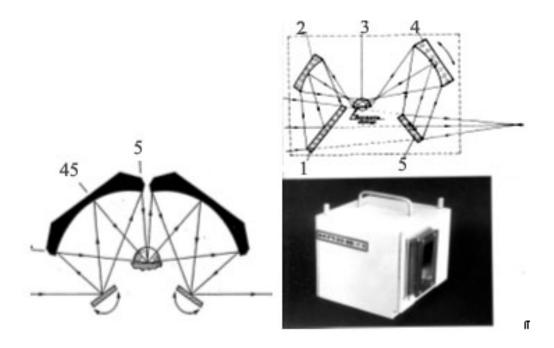


Рис.2.19.Схемы приставок НПВО и МНПВО: Слева - приставка НПВО с переменным углом падения, фирма Harrick Sci. Corp.(USA) с вращающимися плоскими зеркалами. Справа- приставка ЛОМО(1,5-плоские зеркала; 2,4-сферические зеркала). 3-элемент НПВО (полуцилиндр), зеркала 4, 5 вращаются для изменения угла падения.

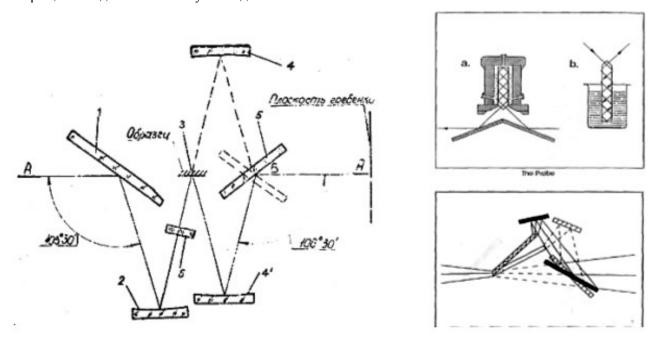


Рис.2.20. Слева. Схемы приставки ИПО-22 внешнего отражения, фирма ЛОМО. Штрихами показан ход лучей и положение поворотного зеркала 5 при работе приставки в режиме пропускания. Справа. а-Оптическая схема однопроходной приставки МНПВО с жидкостной кюветой; b-погружной двухпроходный элемент МНПВО. Внизу оптическая схема приставки для элементов МНПВО с разными фиксированными углами, фирма Harrick Sci. Corp.(USA).

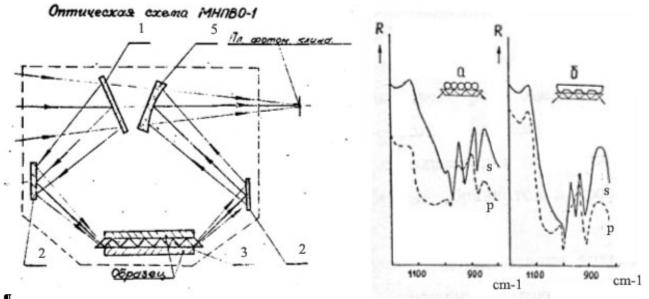


Рис.2.21. Слева. Приставка МНПВО-1 на 25 отражений, фирма ЛОМО. Справа. Спектры НПВО(s-, р-поляризация) кварцевого волокна: а- эксперимент, б- расчет на основе многослоевой модели.

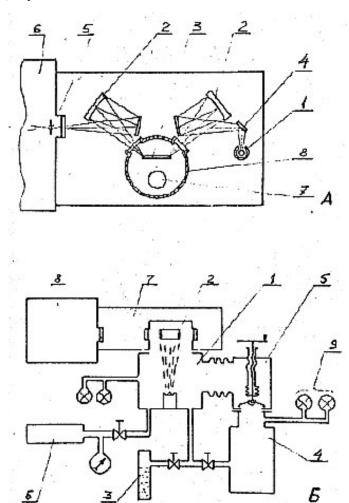


Рис.2.22. Установка МНПВО (СП-187 — аналог ИСМ-1) для исследования пленок *in situ*, изготовлена в ВНЦ «ГОИ им. С.

И. Вавилова».

Вверху. Оптическая схема осветителя.1-ИКисточник; 2-зеркала; 3-элемент МНПВО; 4модулятор; 5 –вх.щель;

6 –монохроматор; 7-эл.лучевой испаритель вещества; 8-вакуумная камера.

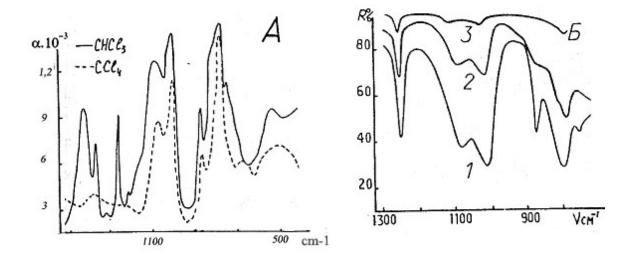


Рис.2.23. Слева. Коэффициент поглощения(α [см⁻¹]) вакуумно напыленных микропористых пленок α Ge после напуска паров α CHCl₃ и α CCl₄ в вакуумную камеру установки СП-187, соответственно. Справа. Спектр паров α CHCl₃ адсорбированных микропористой пленкой α Ge: 1-исходная пленка α Сорбировавшая пары α CHCl₃ (до напуска в камеру паров воды); 2-после напуска паров воды через 5мин; 3-после 30 мин.

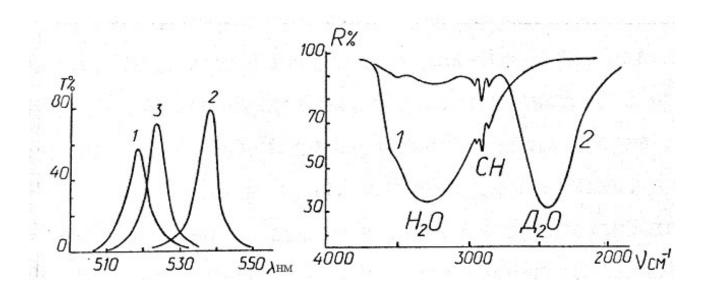


Рис.2.24. Слева. Полоса пропускания узкополосного 15-слоиного интерференционного фильтра SiO_2 -ZnS: 1-исходная (до напуска в камеру паров воды); 2- через 14 дней после напуска в камеру паров воды; 3-после прогрева при температуре $120\,^{0}$ С в течение 2 часов.

Справа. Спектры МНПВО пленки SiO_2 : 1-исходная пленка (до напуска в камеру паров тяжелой воды D_20); 2-после напуска в камеру паров D_20 , через 45 мин. На спектрах 1 и 2 видны полосы сорбированных углеводородов(C_xH_v), которые слабо поддаются дейтерированию.

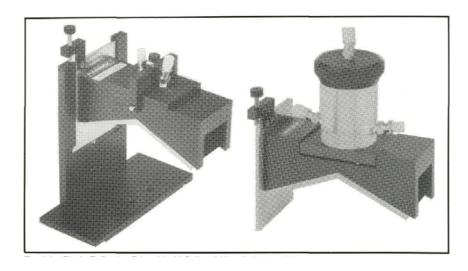


Рис.2.25. Слева. Приставка с элементом НПВО однократного отражения.

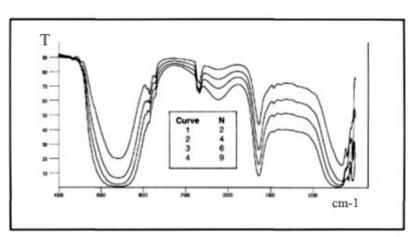
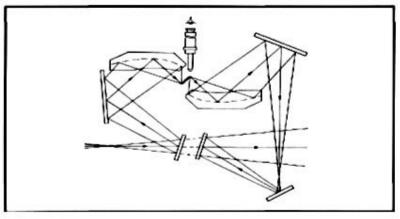


Рис.2.26. Спектр МНПВО жидкой воды с разным числом отражений (N), получен с помощью приставки, см. Рис.16, путем погружения призмы МНПВО в жидкостной резервуар.



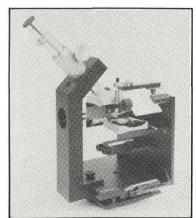


Рис.2.27. Слева. Оптическая схема приставки МНПВО для нанообразцов. Справа. Внешний вид приставки с микроскопом для регулировки положения образца, фирма Harrick Sci. Corp.(USA).

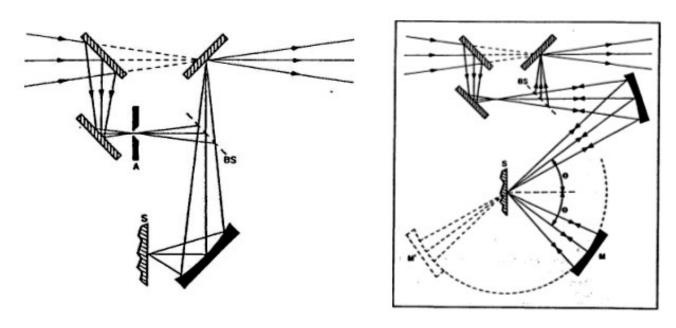


Рис.2.28. Схемы приставок внешнего отражения: слева приставка нормального падения. справа-приставка с перестраиваемым углом падения, фирма Harrick Sci. Corp.(USA).

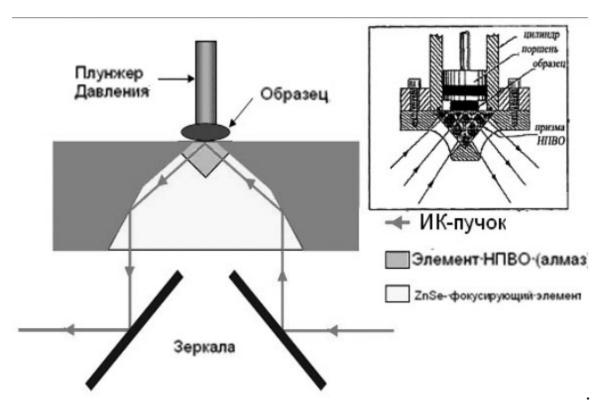


Рис.2.29. Слева. Схема приставки с алмазным элементом НПВО в виде ромбической призмы и фокусирующего элемента ZnSe. Вверху справа. Упрощенная приставка с алмазным элементом НПВО в виде призмы и устройство прижима образца, фирма Harrick Sci. Corp.

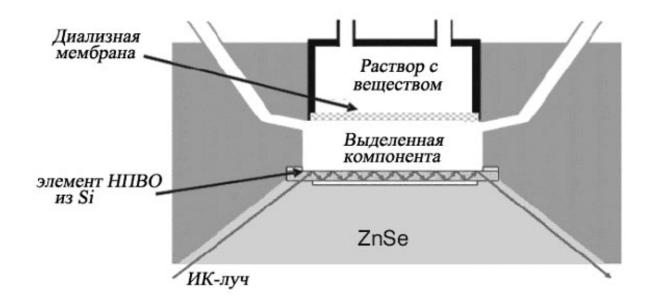


Рис.2.30. Схема био-приставки для контроля процесса диализа с элементом НПВО в виде пластинки из кремния и фокусирующего элемента ZnSe, фирма Harrick Sci. Corp.

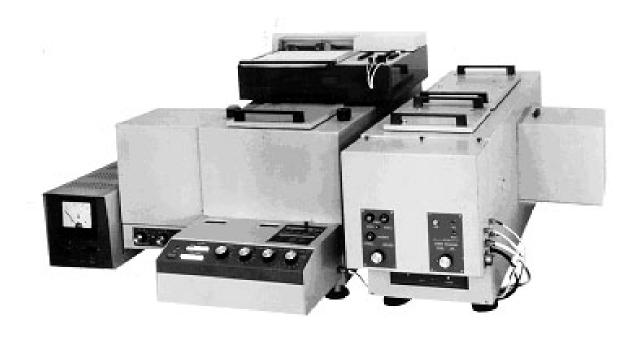


Рис.2.31. Внешний вид многоцелевого спектрометра(модель ИСМ-1), фирма ЛОМО.

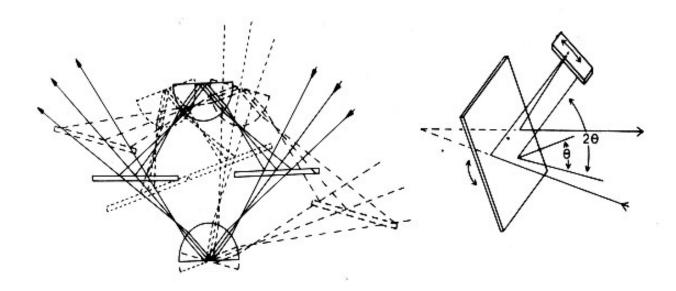


Рис.2.32.Оптическая схема двухлучевого гонио-спектрофотометра, фирма Harrick Sci. Corp.(USA)

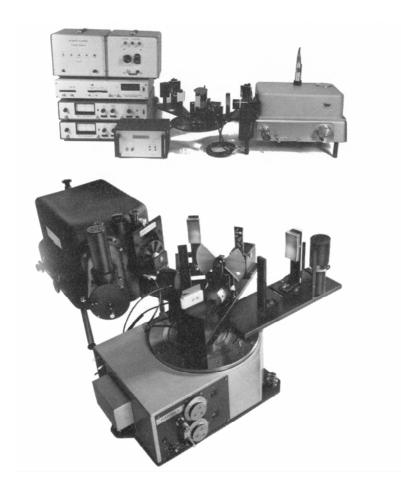


Рис.2.33. Внизу. Основной блок гонио-спектрофотометра.

Литература

- 1. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М.Мир, 1982.
- 2. Кизель В.А. Отражение света. М.: Наука, 1973, 351с.
- 3. Кубелка. Спектроскопия отражения (Теория, методы, техника). М.: Мир, 1978.
- 4. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.Мир,1985.

- 5. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
- 6. Mirabella Jr.F.M., Harrick N.J. Internal Reflection Spectroscopy: Review and Supplement. NY, Marcel Dekker, Inc. 1985.
- 7. Efimov A.M. Optical Constants of Inorganic Glasses. Boca Raton, N. Y., CRC Press, 1995
- 8. Лейкин М.В., Молочников Б.И., Морозов В.Н., Шакарян Э.С. Отражательная рефрактометрия. Л.: Машиностроение, 1983, 223с.
- 9. В.М.Золотарев, Г.М.Мансуров, Р.К.Мамедов и др. Способ получения оптического контакта между двумя твердыми телами, устройство для реализации способа и оптический элемент НПВО, получаемый по этому способу. Great Britan Patent 2141423B, Int.CL.CO3C 3/123/30, 26 Nov., 1986.
- 10.Золотарев В.М. Спектроскопия НПВО на термопластичных стеклахнеразрушающий метод исследования твердых тел. Оптико-механич. промышленность.1988, №8,с.50.
- 11.3олотарев В.М., Тарасевич Б.Н., Лыгин В.И. Спектры внутреннего отражения поверхностных соединений и адсорбированных молекул. Успехи химии.1981, №1, с.24.
- 12.В.М.Золотарев. Разработка методов и техники спектроскопии НПВО. Оптич. журнал. 2000, Т.64, N4, С.12-16.
- 13.Седова Т.А. Применение спектроскопии внутреннего отражения в судебной экспертизе. Л.: Изд.ЛГУ, 1978.
- 14.Мамедов Р.К., Мансуров Г.М., Золотарев В.М. Исследование поверхностного слоя, образующегося при формировании элемента НПВО из термопластичного стекла ИКС-35. Оптико-механич. промышленность. 1988. № 2. С.31–35.
- 15.Мамедов Р.К., Хейнонен И.В. Количественные исследования с помощью термопластичной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Оптич. журнал. 1998. Т.65, №10. С.78–80.
- 16. Мамедов Р.К. Комбинированный элемент многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Оптич. журнал. 2000. Т.67, №9. С.73-76
- 17. Мамедов Р.К., Малинин И.В., Малинина Н.А., Волчек Б.З., Власова Е.Н. Исследование оптических характеристик термопластичного стекла ИКС-35. Оптич. журнал. 2002. Т.69, № 3. С. 91-94.
- 18. Wendlant W.W., Hecht H.G. Reflectance Spectroscopy. Intersience, NY, 1966.
- 19.CD-диск и проспекты фирмы Bruker (Германия),
- 20.Проспекты фирмы Harrick Sci. Corp (USA)

3. Диффузное отражение

В спектрофотометрии пропускания спектральная зависимость коэффициента поглощения вещества (**2**_в) связана с изменением коэффициента пропускания образца и длиной пути излучения в образце законом Бугера:

$$\mathfrak{K}_{\mathfrak{g}}(\nu) = -\frac{1}{l} \ln T(\nu).$$

В рассеивающих средах коэффициент диффузного отражения (R_{∞}) является сложной функцией не только $\mathbf{\mathcal{Z}}_{B}$, но и зависит от ряда других параметров (коэффициента рассеяния – s, дисперсности среды-l, структуры светового поля волны и т.п.). Точное решение данной задачи возможно лишь в рамках строгой теории переноса излучения.

При анализе спектра поглощения вещества по его спектру диффузного отражения часто необходимо знать не абсолютные значения показателя поглощения $\mathfrak{E}_{\rm B}$, а только его спектральный ход, форму кривой поглощения. В этом случае необходимо иметь такую функцию $f(R_{\infty})$, которая лучше всего передавала бы ход изменения $\mathfrak{E}_{\rm B}(\nu)$. В качестве искомых функций, характеризующих спектр поглощения, анализировались функции вида: $-\lg R_{\infty}$, $(1-R_{\infty})$, $1/R_{\infty}$, $(1-R_{\infty})^2/R_{\infty}$. Оптимальная функция предложена исследователями Кубелкой и Мунком:

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

, где R_{∞} - коэффициент диффузного отражения излучения от бесконечно толстого слоя (глубинный режим), k– и s– коэффициенты поглощения и рассеяния света слоем единичной толщины дисперсной системы, соответственно. Формула Кубелки-Мунка наиболее точно описывает спектральный ход коэффициента поглощения вещества в диффузного отражения в достаточно широком диапазоне поглощений, концентраций и дисперсности веществ. В некоторых случаях формула Кубелки-Мунка практически совпадает со спектральной зависимостью Бугеровского коэффициента поглощения вещества $\mathbf{\mathfrak{E}}_{\mathtt{B}}(v)$.

При рассмотрении диффузно отражающей среды как системы плоско параллельных пластинок с толщиной равной среднему диаметру рассеивающих частиц, было показано, что константы k— и s- для слабо рассеивающих сред соответственно равны:

$$k = \frac{1 - r_o}{1 + r_o} \mathcal{K}_e , \qquad s = \frac{2r_o}{(1 + r_o)l}$$
 (2)

,где r_0 , \mathcal{Z}_{ϵ} , l — соответственно коэффициент нормального отражения, Бугеровский коэффициент поглощения и средний диаметр частиц рассеивающей среды.

Если рассеивающая среда представляет собой смесь двух компонент с концентрациями c_1 и c_2 , тогда в линейном приближении коэффициенты поглощения и рассеяния среды запишутся:

$$\kappa = c_1 k_1 + c_2 k_2, \quad s = c_1 s_1 + c_2 s_2, \tag{3}$$

, где k_1 , s_1 , k_2 , s_2 — соответственно коэффициенты поглощения и рассеяния исходных компонент при их единичной концентрации. После подстановки k и s в формулу (1) с учетом того, что одна среда — поглощающая, рассеивающая (1), а вторая — прозрачная, рассеивающая (2- NaCl), можно считать: k_2 =0 (NaCl), c_1 << c_2 (концентрация образца \approx 1%, концентрация NaCl \approx 99%), s_1 << s_2 (например, в случае системы углерод-NaCl), вводя c= c_1 / c_2 , учитывая что c_1 << c_2 и пренебрегая малыми величинами, получаем:

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{c_1 k_1}{s_2} \tag{4}$$

,проведя подстановку постоянных k_1 , s_2 из формулы (3), и пренебрегая r_{02} по сравнению с единицей, получаем:

$$f(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{(1 - r_{01})}{(1 + r_{01})2r_{02}} \times_e l_2 c_1$$
 (5)

Из (5) с учетом отсутствия интенсивных полос в спектрах $r_{0l}(v)$ и $r_{02}(v)$ можно ожидать линейной зависимости между функцией Кубелки-Мунка и концентрацией поглощающего вещества (c_l) , проявления в спектре $f(R_\infty)$ селективных полос поглощения $\mathfrak{E}_{\epsilon}(v)$, а так же — зависимости данной функции от дисперсности иммерсионной рассеивающей системы (l_2) .

Для условия линейной зависимости между величиной ослабления светового потока и длиной пути светового пучка в дисперсной среде, считая ее квазиоднородной, поглощающей, была предложена формула, полученная на основе закона Бугера для коэффициента обратного коэффициенту диффузного отражения:

$$\frac{1}{R_{\infty}} = \frac{I_0}{I_r} = 1 + a \frac{\mathcal{K}_e lc}{r_0}$$
 (6)

, где a –постоянная, обусловленная, конструктивными особенностями приставки и схемой отражения (приборная функция), $\boldsymbol{\mathcal{Z}}_{e}$ и r_{o} —соответственно Бугеровский коэффициент поглощения и коэффициент нормального отражения излучения частицами, c- концентрация исследуемого поглощающего вещества, l – среднестатистический диаметр рассеивающих частиц, I_r и I_o - соответственно интенсивности световых потоков, отраженных от образца и эталона в условиях диффузного рассеяния. Формула получена в предположении, что частицы поглощающего вещества не агрегированы и распределены в прозрачной дисперсной среде пробы хаотически, при этом считалось, что свет на каждую частицу падает и отражается перпендикулярно от ее поверхности, а эталоном сравнения служит прозрачная дисперсная среда. Не трудно видеть, что формула (9) может быть получена из формулы (8) с учетом условия $I_r < I_o (R_\infty < 1)$ В этом случае при раскрытии скобок можно пренебречь слагаемым R^2_{∞} в числителе по сравнению с R_{∞} для сильнопоглощающих образцов (при $R_{\infty} < 0.2$), к которым относится графит. При замене, $a = \frac{(1-r_0)}{(1+r_0)}$ формула (6) переходит в формулу (4) с точностью диффузного отражения постоянного цифрового множителя.

При неизменности в эксперименте параметров l, c, в спектре диффузного отражения диффузного отражения должны сказываться в основном эффекты поглощения (\mathcal{Z}_{ϵ}) и отражения - рассеяния (r). Эффекты отражения-рассеяния при малых концентрациях образца (менее 1-2 %) можно считать диффузного отражения подобными на образце и эталоне и таким образом методически учитываются при регистрации спектров диффузного отражения. В условиях, когда средний размер частиц сравним с длиной волны излучения, а компонента отраженная от поверхности частиц не имеет селективной составляющей, фактор поглощения будет превалирующим при регистрации спектров диффузного

отражения. В этом случае микрочастицы образца будут более прозрачны для излучения и спектральный ход коэффициента диффузного отражения ($I/R_{\infty} = I_o/I_r$), согласно формулам (4) и (5), будет соответствовать спектральной зависимости Бугеровского коэффициента поглощения образца $\mathcal{Z}_{\varepsilon}(v)$.

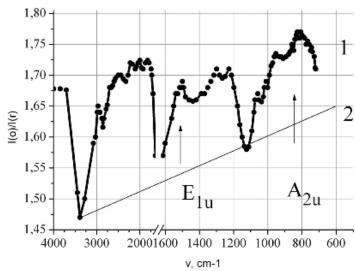


Рис.3.1. Спектр отражения порошка пирографита ПГ-25 (1 % масс. в KBr)

диффузного

В качестве примера на Рис.3.1 представлена спектральная зависимость спектра коэффициента диффузного отражения пробы с образцом пирографита в ИК Указано положение базовой линии, характеризующей поглощение графита, относительно которой можно выделить ИК полосы селективного поглощения образца. Области прозрачности 3390, 1630 и 2850 см⁻¹ в спектре диффузного отражения близки по положению к частотам сорбированной H_2O и $(CH_2)_n$ на частицах порошка NaCl, соответственно. Это, по-видимому, связано с различиями в глубинности режимов диффузного отражения в образце и эталоне сравнения, поскольку излучение в образце проникает на меньшую глубину. Это позволяет придти к заключению, что все наблюдаемые особенности в спектре диффузного отражения вне области поглощения сорбированной воды обусловлены Полоса 2200 см $^{-1}$ относится к атмосферному CO_2 . свойствами пирографита. Остальные полосы в диапазонах 3250-2700 см⁻¹, 1100-700 см⁻¹, 1700-1200 см⁻¹, 960-800 см⁻¹, могут быть отнесены к пирографиту, что диффузного отражения достаточно хорошо коррелирует с особенностями в спектре функции плотности фононных состояний и спектрами КР графита.

На Рис.3.2 приведена концентрационная зависимость интенсивности полосы на 1505см⁻¹ в области концентраций графита в пробе диффузного отражения 5%.

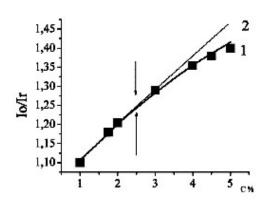


Рис.3.2 Концентрационная зависимость интенсивности полосы 1505cm⁻¹ в спектре диффузного отражения графита в пробах разных концентраций.

Из полученных экспериментальных результатов следует, что при массовой концентрации диспергированного графита в пробе менее 2,5 % выполняется линейная зависимость интенсивности полосы (I_0/I_r) от концентрации в соответствии с формулами (8) и (9). Данная закономерность выполняется и для других полос поглощения в спектре диффузного отражения пирографита. Проверка влияния на коэффициент диффузного отражения дисперсности пробы показывает, что с увеличением размера частиц пробы (ячейка сита свыше 30 мкм) уменьшается коэффициент диффузного отражения (R_{∞}). С ростом степени дисперсности пирографита, которая варьировалась временем измельчения, и при постоянстве массовой концентрации образца увеличивается интенсивность ИК - полос поглощение пробы в соответствии с ур-ми (4) и (5).

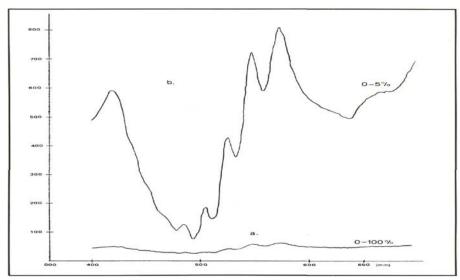
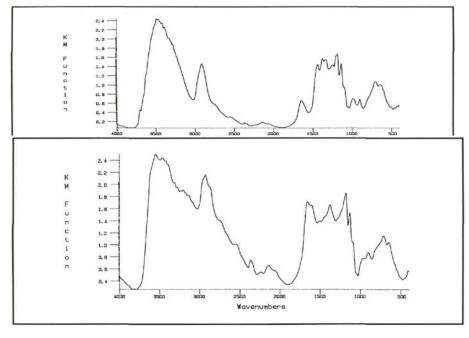


Рис.3.3. Спектр диффузного отражения порошка **KMnO**₄ относительно **MgCO**₃ в УВИ области при растяжке шкалы 0-5%.

Для оценки влияния вклада зеркального отражения от поглощающих частиц на границе с воздухом был поставлен модельный эксперимент, в котором регистрировался спектр диффузного отражения от порошка графита, поверх которого помещался тонкий прозрачный слой сильно измельченного порошка NaCl. Ниже на Рис.3.3-3.4 в качестве примера даны спектры диффузного отражения порошка КМnO₄ с электрической растяжкой шкалы коэффициента отражения в УВИ области относительно стандарта МgCO₃ и спектры диффузного отражения разных сортов бумаги в ИК-области.



Спектры отражения

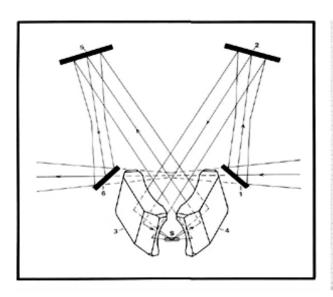
бумаги. Вверху чертежная

бумага(ватман). Внизу-белая копировальная бумага.

Рис.3.4. диффузного разных сортов

Эталоном сравнения служил порошок NaCl той же дисперсности. В опыте выявляются идентичные особенности селективного модельном поглощения, отмеченные ранее в спектрах диффузного отражения данного образца в условиях реализации глубинного режима отражения-рассеяния. Полученные результаты свидетельствуют о том, что полосы селективного поглощения в спектрах диффузного отражения обусловлены в основном прохождением излучения через мельчайшие частицы диспергированного условиях глубинного режима поглощения-рассеяния излучения. Поскольку длина волны излучения превышала нанокристаллов образца, которые при диспергировании образца в течение времени до 10 минут практически не изменяли параметров, можно считать, что отмеченные полосы селективного поглощения в спектрах диффузного отражения связаны в основном с особенностями колебательного спектра атомов углерода в нанокристаллах графита.

На Рис.3.5 даны оптические схемы приставок диффузного отражения.



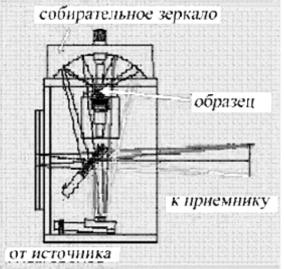


Рис.3.5 Слева. Оптическая схема приставки диффузного отражения с нижним расположением образца. Образец находится между зеркалами в положении S, фирма Harrick Sci. Corp.(USA). Справа. Оптическая схема приставки диффузного отражения с верхним расположением образца.

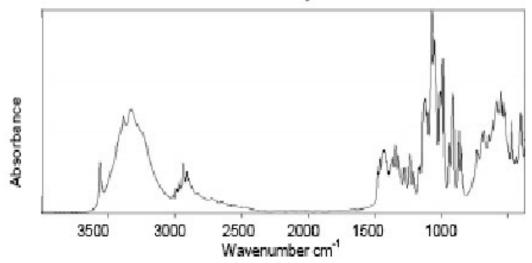


Рис.3.6. Спектр диффузного отражения сахарного порошка.

Литература

- 1. Кубелка. Спектроскопия отражения (Теория, методы, техника).М.: Мир, 1978.
- 2. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир,1970.
- 3. Wendlant W.W., Hecht H.G. Reflectance Spectroscopy. Intersience, NY, 1966.
- 4. Золотарев В.М., Мансуров Г.М. Измерение ИК-спектров дисперсных объектов с использованием термопластичной иммерсии. Оптика и спектроскопия. 1991, Т.70, №.5, С.1011-1013.
- 5. Проспект фирмы Bruker (Германия),
- 6. Проспект фирмы Harrick Sci. Corp (USA)

4. Эмиссионная спектроскопия

Введение

Рассмотрим общие положения, описывающие эмиссионные свойства нагретых материалов и изделий. Из физики известно, что теплообмен материальных тел с

окружающей средой в общем случае осуществляется за счет теплопроводности, конвекции и теплового излучения. В отдельных случаях (например, работа в разреженной среде) теплообмен излучением становится решающим фактором при установлении теплового режима как изделий в целом, так и их отдельных частей.

Геометрическое или т.н. угловое распределение энергии излучения абсолютно черного тела(АЧТ) определяется законом Ламберта(закон косинуса):

$$W_{\theta} = W_{n} \cdot \cos \theta \tag{1}$$

,где W_n – поток энергии излучения(от единичной поверхностной площадки в единичный телесный угол), испускаемый бесконечно малым поверхности абсолютно черного тела в малый телесный угол вблизи нормали к этой поверхности, а W_{θ} – поток излучения в направлении, составляющим угол θ с нормалью. Поток энергии излучения источника в единицу телесного угла излучения этого источника. Соответственно, интенсивностью нормальная интенсивность излучения есть поток энергии излучения на единицу телесного угла, излучаемого источником в малый телесный угол вблизи нормали, для которого Cos θ близок к единице. Поток излучения во всю полусферу от данного источника называется полусферической интенсивностью излучения источника.

Количественно тепловое излучение определяется величиной W, которая есть полусферическая интенсивность излучения C ед. поверхности тела, находящегося при абсолютной температуре T и W_{λ} - полусферическая интенсивность спектрального излучения(W и W_{λ} называют иногда (энергетической светимостью, энергетической яркостью, плотностью излучения и даже излучательной способностью)интегральной и спектральной, соответственно. Для реальных излучающих поверхностей

$$W = \varepsilon \sigma T^4$$
 (2)

W- поток энергии излучения с единицы поверхности тела, находящегося при абсолютной температуре T, включая излучение на всех длинах волн в интервале $0 \to \infty$ в телесный угол 2π стерадиан. σ -постоянная Стефана_Больцмана, $\sigma = 6,49394 \cdot \text{C}_1/\text{C}_2^{\ 4} = 5,669 \cdot 10^{-12} \, \text{вт см}^{-2} \cdot \text{T}^{-4}$, а W-вт.см⁻².

$$W_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} C_{1} \lambda^{-5} \left(e^{\frac{C_{2}}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1}$$
(3)

 W_{λ} -полусферическая спектральная интенсивность излучения с единицы поверхности тела, которая равняется потоку энергии излучения в единичном спектральном интервале с единицы поверхности тела, находящегося при температуре T, в телесный угол 2π *стер*.

Если λ дается в микронах, площадь – в квадратных сантиметрах, а T – в градусах Кельвина, то постоянные $C_1 = 3.7413\,104$ вт см⁻²мкм⁴, $C_2 = 14388$ мкм 0K , а W_{λ} – будет выражаться в ваттах.

Величины ε и ε_{λ} , характеризующие излучение реальных тел, являются одними из важнейших оптических свойств материалов и покрытий, определяющих их тепловой режим. В отечественной литературе величину ε называют по разному:

степень черноты, коэффициент черноты, лучеиспускательная способность, излучательная способность, коэффициент излучения. В этом описании принят термин ϵ -_излучательная способность, поскольку это определение термина наиболее широко используется в доступной учебной литературе. Для абсолютно черного тела ϵ =1 и ϵ_λ =1 тогда формула (1) сводится к формуле Стефана-Больцмана, а формула (2) преобразуется в формулу Планка. Из формулы Планка непосредственно следует формула Стефана-Больцмана, а также первый и второй законы Вина:

$$\lambda_{\text{макс}}$$
=2898/Т [мкм], где **T**= t 0 С +273 0 –абсолютная температура тела $r_{\lambda_{\text{макс}}}$ = $C_{2}T^{5}$, C_{2} –Const.

Первый закон Вина: длина волны $\lambda_{\text{макс}}$ соответствующая максимуму спектральной интенсивности излучения абсолютно черного тела $W_{0\lambda}$ обратно пропорциональна абсолютной температуре тела.

Второй закон Вина: максимальная спектральная интенсивность излучения абсолютно черного тела $W_{0\lambda \text{макс}}$ абсолютно черного тела пропорциональна пятой степени его абсолютной температуры.

Числовые значения ε и ε_{λ} зависят от многих факторов и для различных материалов в зависимости от T, λ , шероховатости и загрязненности поверхности, способа ее изготовления и т. п. меняются в пределах от 0 до 1.

В случаях, когда сравниваются энергетические интенсивности излучения (или их спектральные плотности) в направлении нормали к излучающей поверхности (а не в пределах пространственного угла 2π), большое значение имеют величины излучательной способности ε^n и ε^n_λ .

Отдельные исследователи пытались установить связь между ϵ и ϵ^n или ϵ_λ и ϵ^n_λ . расчетным методом. В частности, получены численные эмпирические соотношения ϵ/ϵ^n : для диэлектриков 0,95—1,05 и для металлов 1,05—1,33.

Эти соотношения для металлов, независимо от их физических свойств и температуры, дают следующую зависимость: $\varepsilon = 1,3\varepsilon^n e^{-0,78} \mathcal{E}^n$. Данное соотношение подтверждается числовыми значениями ε^n для вольфрама, золота и платины, полученными расчетом по приведенной зависимости и сопоставленными с экспериментальными значениями ε^n , для T=273 К.

Как уже указывалось, расчетные методы не учитывают обычно всего многообразия факторов, влияющих на значения ε , ε^n , ε_λ и ε^n_λ . Поэтому при необходимости получения надежных данных, коэффициенты излучательной способности чаще всего определяют экспериментально.

Если значения ε_{λ} определены экспериментально в спектральном интервале, $\lambda_1 \longrightarrow \lambda_2$, в котором происходит излучение исследуемого вещества, то величина ε может быть вычислена по формуле

$$\varepsilon = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon_{\lambda} W_{0\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} W_{0\lambda} d\lambda} \tag{4}$$

Наряду с оптическими характеристиками, определяющими излучательную способность материалов, существенную роль в описании теплообмена играют характеристики, определяющие поглощательную способность этих материалов: интегральный по длинам волн и спектральные коэффициенты поглощения, α и α_{λ} соответственно *.

Спектральный коэффициент поглощения α^* облучаемой поверхности не зависит от спектра излучения источника радиации. Интегральный коэффициент поглощения α материала зависит от спектра излучателя.

Особенно следует отметить интегральный коэффициент поглощения солнечной радиации α_s , существенно влияющий на тепловой режим тел, длительное время облучаемых Солнцем, в частности космических летательных аппаратов.

В некоторых случаях величина ε_{λ} может быть определена косвенно с помощью спектральных коэффициентов отражения ρ_{λ} и пропускания τ_{λ} .

Так как

$$\rho_{\lambda} + \tau_{\lambda} + \alpha_{\lambda} = 1$$

а на основании закона Кирхгофа

$$\alpha_{\lambda} = \epsilon_{\lambda}$$

TO

$$\varepsilon_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda} - \tau_{\lambda} \tag{5}$$

$$W \qquad \varepsilon = \frac{\int_{0}^{\infty} \left[1 - \rho_{\lambda} - \tau_{\lambda}\right] W_{0\lambda} d\lambda}{\int_{0}^{\infty} W_{0\lambda} d\lambda} \tag{6}$$

Величина τ_{λ} в формуле (6) характеризует пропускание монохроматического излучения длиной волны λ образцом материала определенной толщины d с учетом отражений двумя его преломляющими поверхностями. Пропускание собственно материала определяется коэффициентом τ_{λ} *, связанным с τ_{λ} соотношением

$$\tau_{\lambda} = \frac{\tau_{\lambda}}{(1 - \rho_{\lambda})^2} = e^{-k_{\lambda}d} \tag{7}$$

Если для исследуемого материала известны значения k_{λ} то величины ϵ_{λ} и ϵ могут быть определены из соотношений

$$\varepsilon_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda} - (1 - \rho_{\lambda})^{2} e^{-k\lambda d}$$
 (8)

$$\varepsilon = \frac{\int_{0}^{\infty} \left[1 - \rho_{\lambda} - (1 - \rho_{\lambda})^{2} e^{-k_{\lambda} d}\right] W_{0\lambda} d\lambda}{\int_{0}^{\infty} W_{0\lambda} d\lambda}$$
(9)

В частном случае для оптически непрозрачных материалов ($\tau_{\lambda} = 0$)

$$\varepsilon_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda} - \tau_{\lambda} \tag{8a}$$

$$\int_{0}^{\infty} [1 - \rho_{\lambda}] W_{0\lambda} d\lambda \tag{9a}$$

$$\varepsilon = \frac{\int_{0}^{\infty} [1 - \rho_{\lambda}] W_{0\lambda} d\lambda}{\int_{0}^{\infty} W_{0\lambda} d\lambda}$$
(9a)

Рис.4.1. 1- Расчет - спектральная излучательная способность W_{оλ} АЧТ для Т=1400°С,

2-эксперимент_ спектральная излучательная способность В_λW_{оλ} для ИК-излучателя глобар(SiC), Т≈1400°С. Параметр $B_\lambda \approx T_\lambda \cdot \epsilon_\lambda$, где T_λ -коэффициент учитывающий пропускание оптического канала ИК-спектрофотометра, включая спектральные свойства его оптических элементов(зеркала, светоделители и др.) и атмосферы

Измерения спектральной излучательной способности непрозрачных материалов позволяют определить цветовую температуру серого излучателя и химический состав излучателя если он является не серым, см. Рис.4.1. Излучатели, такие как штифт Нернста и глобар в средней ИК-области 2,5-25мкм обычно имеют температуру около 1800-1400°C, при этом максимум излучения АЧТ для такой температуры приходится на $\lambda \approx 1.6$ -2 мкм, соответственно. Излучатели изготовляют из смеси окислов таким образом, чтобы они имели низкие значения ϵ_{λ} в области λ <3мкм и высокие для λ ≥5мкм.

В связи с этим цветовую температуру такого излучателя с большей достоверностью можно определять в дальней ИК-области, поскольку там зависимость W_{λ} излучателя наиболее близка к серой и в наибольшей мере приближается по величине к W_{од} АЧТ

В ИК-спектрофотометрии обычно используются источники глобар(SiC), который имеет примерно одинаковую величину $\epsilon_{\lambda} \approx 0.85$ для всей средней ИК области 2-25мкм. Таким образом, глобар можно считать серым в ИК-диапазоне. Однако с течением времени в процессе его эксплуатации свойства глобара меняются и он перестает быть серым, см. Рис.4.2. Это происходит в результате взаимодействия кислорода воздуха с поверхностным слоем глобара. При внешнем

визуальном осмотре долго работавший при высокой температуре глобар выглядит белесым, что явно свидетельствует о наличии видоизмененного излучающего поверхностного слоя SiC.

Все указанные окислы обладают в относительно узких участках ИК-области сильными полосами отражения ρ_{λ} , называемых полосами "остаточных лучей". В этих участках спектра излучатель в наибольшей мере является не *серым*. В результате это приводит к тому, что в этих спектральных областях, где ρ_{λ} максимально будут наблюдаться минимумы W_{λ} . Поскольку полосы "остаточных лучей" характеристичны, т.е. надежно характеризуют тот или иной тип окисла, то измеряя спектральную зависимость W_{λ} можно, тем самым, определить химический состав излучателя.

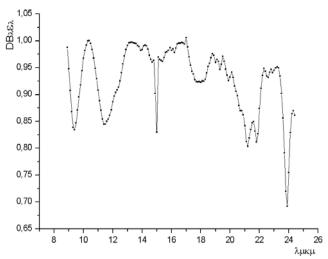


Рис.4.2. Эксперимент-спектр($DB_{\lambda}W_{o\lambda}$) ИК-излучателя карбида кремния-**Si**C (T≈1400°C) **Фурье** ИК-спектрофотометра Bruker FTS-88, D=F(λ)—линейная функция.

4.1 Методы и аппаратура для измерения эмиссионных характеристик материалов при высоких и низких температурах

Интегральный коэффициент излучательной способности

Интегральный по длинам волн коэффициент излучательной способности твердых материалов измеряют обычно радиационным или калориметрическим методом. Радиационный метод измерения є основан на сравнении энергетической интенсивности излучения испытуемого образца и образца сравнения, т.е. образца материала или покрытия с известным коэффициентом излучательной способности, находящихся при одинаковой температуре.

Энергетическая интенсивность излучения поверхности испытуемого образца, имеющего температуру T, обусловливает на выходе первичного измерительного преобразователя (приемника излучения) электрический сигнал (Рис.4. 1), определяемый уравнением энергетического баланса

$$\frac{\varepsilon\sigma \cdot T^4 F}{\pi} \cdot \frac{F_p}{r^2} = c\varphi \tag{10}$$

При установке образца сравнения, также нагретого до температуры T, на место испытуемого образца по схеме на Puc.4.3 в предположении линейности коэффициента преобразования первичного измерительного преобразователя и измери-

тельного прибора в его цепи питания в диапазоне измеряемых мощностей получим уравнение энергетического баланса в виде:

$$\frac{\varepsilon\sigma \cdot T^4 F_0}{\pi} \cdot \frac{F_p}{r^2} = c\varphi_0 \tag{11}$$

,F-излучающая поверхность исследуемого образца, ${\rm mm}^2$, ${\rm F_p}$ -рабочая поверхность измерительного преобразователя, ${\rm mm}^2$, ${\rm F_0}$ -излучающая поверхность образца сравнения, ${\rm mm}^2$.

Из ур-ий (10) и (11), при $F=F_0$, получим

$$\varepsilon = \varepsilon \frac{\varphi}{\varphi_0} \tag{12}$$

Средняя квадратическая погрешность измерения є

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \varepsilon_0}{\varepsilon_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varphi}{\varphi}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varphi_0}{\varphi_0}\right)^2} \tag{13}$$

Величины $\Delta \varphi$ и $\Delta \varphi_0$ зависят от типа применяемой измерительной аппаратуры и ошибки при считывании показаний φ и φ_0 по шкале этой аппаратуры. При соответствующем выборе класса измерительных приборов, включаемых в цепь питания первичного измерительного преобразователя,

$$\frac{\Delta \varphi}{\varphi} \prec \prec \frac{\Delta \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \qquad \frac{\Delta \varphi_0}{\varphi} \prec \prec \frac{\Delta \varepsilon_0}{\varepsilon_0}$$

Тогда

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \approx \frac{\Delta \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \tag{14}$$

т. е. относительная погрешность измерения величины ϵ радиационным методом определяется в основном достоверностью значения ϵ_0 .

Величина $\Delta \varepsilon / \varepsilon$ в формуле (14) не зависит от температуры T в явной форме.

Иногда в качестве образца сравнения применяют абсолютно черное тело, имеющее ту же температуру, что и исследуемый образец.

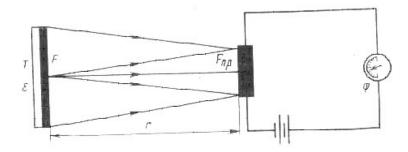


Рис.4.3. Схема определения Е радиационным методом

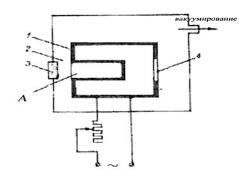


Рис.4.4 Схема аппаратуры для определения **&** радиационным методом с абсолютно черным телом в качестве образца сравнения.

Схема аппаратуры для определения є радиационным методом с абсолютно черным телом в качестве образца сравнения приведена на Рис.4. 4.

Абсолютно черное тело представляет собой полость A, находящимся в металлическом резервуаре I. В наружной стенке резервуара монтируется исследуемый образец 4. При нагревании стенок резервуара меняется его температура. Все устройство помещается в вакуумную камеру 2. На первичный измерительный преобразователь через оптическое окошко 3 попеременно направляются излучения от исследуемого образца и от абсолютно черного тела.

Известны разнообразные реализации данного принципа измерения ϵ , отличающиеся конструктивным решением, интервалом температур и т. п. Погрешность измерения составляет $\pm 10\%$. Многочисленны и разнообразны также типы измерительных установок для определения ϵ радиационным методом с использованием образцов сравнения, не являющихся черными телами. Средняя относительная квадратичная ошибка измерения $\Delta\epsilon/\epsilon 100\%$ составляет $\pm 5\%$ при доверительной вероятности 0,68.

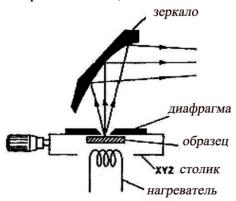


Рис.4.5 Схема приставки к ИК-спектрофотометру для измерения эмиссии нагретых образцов.

Радиационный способ измерения характеристик материалов используется в молекулярной спектроскопии, когда прямым методом выполняют измерения эмиссии нагретого образца. Промышленная приставка к ИК-спектрофотометру для таких измерений показана на Рис.4.5. Образец крепится на предметном столике, который имеет подвижки XYZ, сверху над образцом установлена маска, диафрагмирующая по апертуре радиационное излучение. Нагреватель установлен внизу под образцом. Излучение от нагретого образца направляется с помощью собирающего вогнутого зеркала на входную щель ИК-спектрофотометра.

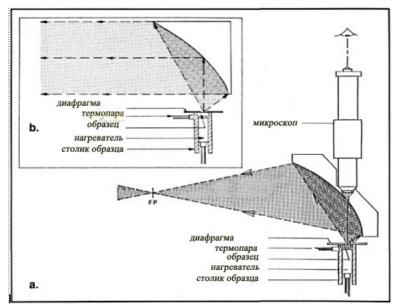


Рис.4.6. Схема приставки для получения спектров эмиссии нагретых образцов, **a**- с промежуточной фокусировкой. **b**- параллельный пучок.

На Рис.4.6 приведена схема приставки для получения спектров излучения нагретых образцов для разных схем пучков. На Рис.4.7 дано сравнение эмиссионного и диффузионного спектра отражения каолинита и порошка кмnO₄.

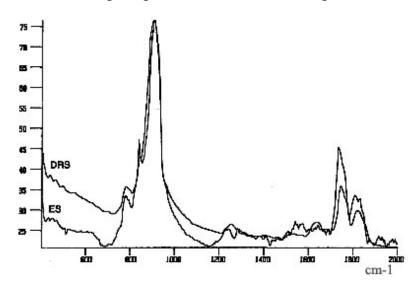


Рис.4. 7. Сравнение эмиссионного (ES) и диффузного (DRS) спектра порошка KMnO₄.

Литература

- 1. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М. Мир, 1982.
- 2. Кизель В.А. Отражение света. М.: Наука, 1973, 351с.
- 3. Кубелка. Спектроскопия отражения (Теория, методы, техника). М.: Мир, 1978.
- 4. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М. Мир, 1985.
- 5. Излучательные свойства твердых материалов.//Справочник. Под ред. А.Е.Шейндлина. М.: Энергия, 1974, 472с.

- 6. Новицкий Л.А., Степанов Б.М Оптические свойства материалов при низких температурах//Справочник. М.: Машиностроение, 1980. 224с.
- 7. Петров В.А. Излучательная способность высокотемпературных материалов. М.: Наука, 1969
- 8. Tropf W.J., Thomas M.E. Yttrium Oxide (Y₂O₃).—in "Handbook of Optical Constants of Solids". V.2. // Ed. E.D.Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. P.1079
- Thomas M.E. Temperature Dependence of the Complex Index of Refraction—in "Handbook of Optical Constants of Solids". V.2 // Ed. E.D.Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. P.177
- 10. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 218с.
- 11. Проспекты фирмы Harrick Sci. Corp (USA).

5. Разностная спектроскопия и дифференциальная спектроскопия отражения

Разностная спектроскопия применяется часто на практике при исследовании растворов, когда полоса исследуемого вещества(аналита) перекрывается полосой поглощения растворителя. Таким способом удается устранить фоновое поглощение растворителя и тем самым поднять контраст спектров, что позволяет лучше выявить все характерные особенности изучаемого спектра. Появление современных ИК-Фурье спектрофотометров, оперирующих цифровыми файлами данных, и обладающих высокой повторяемостью по шкале фотометрической и шкале волновых чисел, а также высоким отношением сигнал/шум, позволяет на новой основе подойти к изучению мало интенсивных полос на фоне сильного поглощения матрицы, какой в частном случае может быть и растворитель.

Суть метода разностной спектроскопии в применении к абсорбционным спектрам можно пояснить с помощью следующего соотношения:

$$\Delta D = (D_{ofp} + D_{M} + D_{a\Pi}) - (D_{M} + D_{a\Pi})$$

,где $D_{\text{обр}}$ – оптическая плотность, обусловленная поглощением аналита, $D_{\text{м}}$ – оптическая плотность, обусловленная поглощением матрицы(растворителя), $D_{\text{ап}}$ – ослабление оптического сигнала прибора, связанное с потерями на зеркалах спектрометра и потерями на поглощение атмосферных газов.

В литературе такой прием получения спектра часто называют дифференциальной спектроскопией, что вносит путаницу, т.к. существует собственно метод обработки абсорбционных спектров D, связанный непосредственно с дифференцированием спектра. В этом случае спектр будет представлять производную соответствующего порядка(первого, второго, третьего и т.д.) от спектра D.

Первая производная и остальные нечетные производные от симметричной

полосы с контуром Лорентца или Гаусса имеют дисперсионную форму, Рис.5.1. Экстремумы этих производных соответствуют точкам перегиба на дифференцируемой кривой. Вторая производная и остальные четные производные от симметричной полосы с контуром Лорентца или Гаусса имеют более сложную форму. Малые экстремумы этих производных соответствуют точкам перегиба на дифференцируемой абсорбционной полосе, а центральный экстремум соответствует максимуму этой полосы.

Метод разностной спектроскопии можно при определенных условиях применять и к спектрам отражения, в этом случае результат измерений представляется в виде разности коэффициентов отражения исследуемого объекта R_0 и образца(эталона) сравнения $R_{\text{эт}}$:

$$\Delta R = R - R_{3T}$$

где R определяется экспериментально, а $R_{\mbox{\tiny 9T}}$ может быть получен из эксперимента или из литературных данных.

По существу этот способ аналогичен методу, в котором сопоставляется не разность, а отношение величин ΔR и $R_{\text{эт}}$. Такой метод технически просто реализовать на классических дисперсионных двухканальных спектрофотометрах, где измеряемый сигнал R' представляется в виде отношения.

$$R' = \frac{R - R_{\mathfrak{I}T}}{R_{\mathfrak{I}T}}$$

Измеряемой величиной в данном методе является R'.

Этот метод используется традиционно при исследовании влияния на объект внешних физических полей (тепловые, эл-магнитные и др.). При этом считается, что поле изменяет только объемные свойства образца. При работе на современных ИК-Фурье спектрофотометрах можно выбрать любую форму представления результатов, поскольку сигнал выдается в цифровом виде. Высокая чувствительность метода разностной спектроскопии иллюстрируется на Рис.5.1, где приведены результаты термического нагрева образцов гидроксилсодержащего кварцевого стекла.

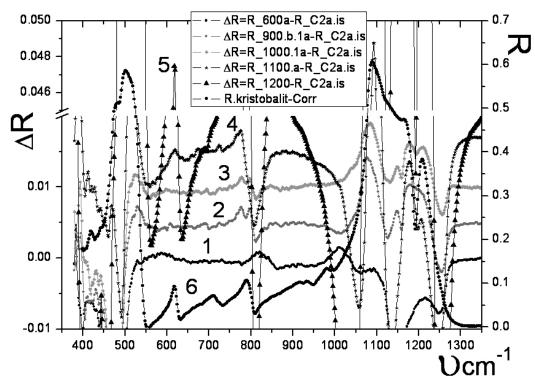


Рис.5.1 Разностные спектры отражения нагретого кварцевого стекла: 1-600 0 C, 2-900 0 C, 3-1000 0 C, 4-1100 0 C, 5-1200 0 C, 6-спектр отражения кристобалита.

Из Рис.5.1 видно, что уже при температуре 900 0 C в спектре появляется характерный дублет 780-800 см $^{-1}$, показывающий присутствие кристаллической фазы α -SiO2 в поверхностном слое кварцевого стекла, видны также и следы кристобалита-полоса 630см $^{-1}$. Характерная для кристобалита полоса 630см $^{-1}$ наиболее хорошо заметна уже при 1100 0 C и становится очень резкой для 1200 0 C.

Следует отметить, что дифференцирование спектра отражения $R(\nu)$ также возможно и позволяет в случае слабых полос(k<0.1) поглощения(обертоны, составные и примесные полосы) добиться получения высоко контрастного спектра и тем самым удается повысить достоверность измерений слабых полос. Особенность такого приема в применении к спектрам отражения заключается в том, что форма полосы $R(\nu)$ при k<0.1 носит дисперсионный характер поскольку зависит только от n и практически не зависит от k.

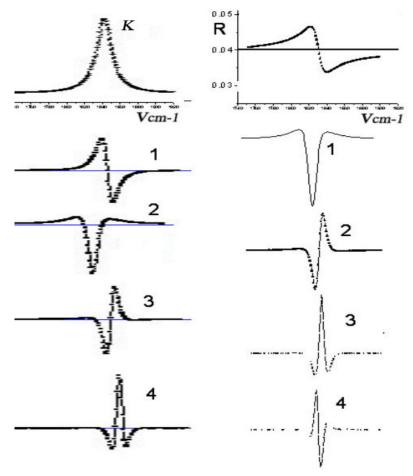


Рис.5.2 Слева. Полоса поглощения **K** с Лорентцовским контуром и ее производные(**1-4**) Справа. Полоса отражения \mathbf{R} (соответствующая полосе \mathbf{K} =**0.1**) и ее производные.

Первая производная от такой полосы R(v) сразу дает положение минимума поглощения, т.к. в этом случае главный экстремум первой производной от R(v) подобен второй производной от полосы поглощения \mathbf{k} и соответствует точке перегиба кривой R(v). Эта точка, в свою очередь, соответствует максимуму для симметричной полосы поглощения \mathbf{k} , см. Рис.5.2. Спектр 1-ой производной от R(v) несколько уже чем собственно ширина полосы поглощения, при этом экстремумы в нижней части кривой, см. Рис.5.3, менее выражены чем для 2-ой производной от \mathbf{k} , что приводит \mathbf{k} большому сходству спектров 1-ой производной от R(v) и спектра поглощения. Таким образом, при малых значениях \mathbf{k} <0.1 удобно работать со спектром отражения и его легко трансформировать с помощью дифференцирования в спектр весьма похожий на спектр поглощения, что делает удобным такой метод особенно при исследовании мало интенсивных спектров в окрестности крутых склонов фундаментальных полос.

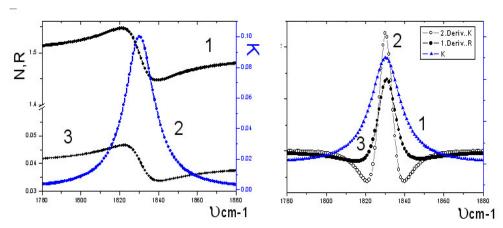


Рис. 5.3 Слева. 1-Показатель преломления, 2 - полоса поглощения ${\bf k}$ с Лорентцовским контуром, 3 - полоса отражения ${\bf R}$ (соответствующая полосе ${\bf \kappa}$ =0.1).

Справа. 1 - Полоса поглощения K, 2 - 2-ая производная $d^2K/d(v)^2$, 3 - 1-ая производная dR/d(v).

При исследовании методом разностной спектроскопии отражения сверхтонких пленок, образующихся в процессе полировки поверхности и являющихся объектом исследования, в качестве образца сравнения можно использовать данные $R_{\mbox{\tiny эт}}$, полученные на образцах-подложках, имеющих заведомо меньшую толщину ПС, чем у исследуемых объектов, или данные для сколов. $R_{\mbox{\tiny эт}}$.

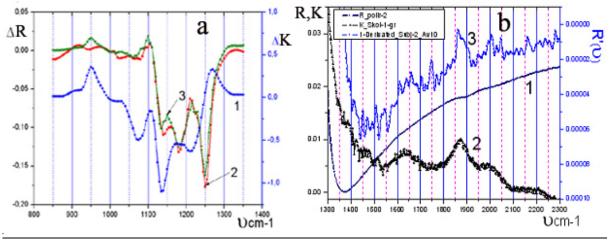


Рис.5.4 **a**-Разностные спектры для коэффициента отражения $\Delta \mathbf{R}$ и показателя поглощения $\Delta \mathbf{k}$ кварцевого стекла, основная полоса: 1- $\Delta \mathbf{k}$ = \mathbf{k}_{KW} - $\mathbf{k}_{\text{скол}}$,

2, 3 - ΔR = R_{KM} - R_{CKOJ} (кривые 2 и 3 вычислены по результатам разных авторов).

b-Полоса поглощения обертонов и комбинационных полос: 1-спектр R стекла КИ, 2- показатель поглощения $\mathbf k$ скола КИ , 3-1-ая производная $\mathbf dR/d(\nu)$.

В качестве образца сравнения удобно также использовать кривую $R_{\text{эт}}$, получающуюся при стандартной операции сглаживания кривой R. Такой подход можно распространить не только на спектр отражения R, но и на спектр поглощения(эффективный) k тонких пленок, полученный из данных по отражению, поскольку между k и R имеются определенные корреляции. Для примера на Puc.5.4a приведены для кварцевого стекла разностные спектры отражения ΔR и Δk . Особенности корреляций экстремумов в этих разностных спектрах поясняются ниже.

Поскольку в случае сверхтонких пленок величины R и $R_{\text{эт}}$ близки между собой, то измерения ΔR позволяют достичь большого контраста, что облегчает анализ небольших отклонений величины R от образца сравнения. В качестве образца сравнения $R_{\text{эт}}$ использовались экспериментальные данные для сколов кварцевого стекла. Из Puc.5.4b видно, что спектр R в области обертонов мало контрастен и поэтому в этой области целесообразно использовать разностный спектр ΔR .

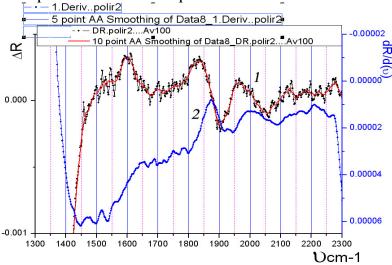


Рис.5.5. Разностный спектр отражения кварцевого стекла КИ, полоса обертонов и комбинационных полос: 1- ΔR = R_{KU} - R_{Av100} , 2-1-ая производная $dR/d(\nu)$.

Другой прием обработки спектров это - дифференцирование спектра, что позволяет определить положение максимумов полос в спектре поглощения. Из Рис.5.4b и 5.5 видно, что для *слабых* полос поглощения после дифференцирования экстремумы 1-ой производной dR/d(v) совпадают с точками перегиба кривой ΔR . При этом экстремумы dR/d(v) также совпадают с максимумами полос поглощения, см. Рис.5.4 b.

Тонкая поглощающая пленка на поглощающей подложке

Система пленка - подложка для общего случая, когда имеет место поглощение, в рамках однородного тонкого поверхностного слоя(ПС) описывается пятью параметрами: толщиной d и комплексными значениями диэлектрической ПС проницаемости И подложки $\overline{\varepsilon}_1 = \varepsilon_1' - i \varepsilon_1''$ и $\overline{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2' - i \varepsilon_2''$, соответственно. При ЭТОМ если вещественная часть диэлектрической проницаемости подложки $\epsilon_2' = (n_2^2 - 1)^2$ k_2^2)> 0, то максимумы в спектре ΔR соответствуют максимумам мнимой части диэлектрической проницаемости пленки ϵ_1 "=2 n_1k_1 . Если ϵ_2 '=(n_2 ² – k_2^2)<0, то максимумам мнимой части диэлектрической проницаемости пленки ϵ_1 "=2 n_1k_1 соответствуют минимумы в спектре ΔR , см.Рис.5.6.

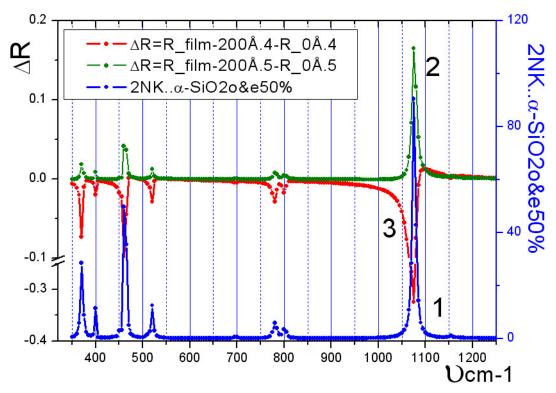


Рис. 5.6. 1- мнимая часть диэлектрической проницаемости ε_2 "=2nk модельной смеси кристаллического кварца(тонкая пленка), 2-спектр $\Delta R = R_{(пленка 200 \text{Å})} - R_{подложка}$ диэлектрическая подложка (ε_2 '> 0), 3-спектр $\Delta R = R - R_{подложка}$ (металлическая подложка (ε_2 '< 0).

Первый случай типичен для спектра поглощающей пленки на прозрачной или слабо поглощающей диэлектрической подложке (ϵ_2 '> 0), а второй - для металлической подложки(ϵ_2 '< 0). Свойства пленки промоделированы полосами модельной смеси кристаллического кварца разной интенсивности. Видно, что расчетные спектры R в случаях диэлектрической и металлической подложек зеркально симметричны относительно горизонтальной оси, тогда как спектр ΔR в окрестности фундаментальной полосы поглощения подложки имеет элементы, как сходства, так и различия с модельными спектрами R, см. Рис.5.6.

В связи с внешним сходством спектров R пленок на металлической подложке с обычными спектрами поглощения, такие спектры R иногда называются спектрами "поглощения-отражения". Интенсивность экстремумов в спектре $\Delta R = R - R_{\text{эт}}$ для тонких пленок пропорциональна $2nk\times d$, где d-толщина пленки. Для сравнения на Puc.5.6 приведены расчетные спектры R для сверхтонкой поглощающей пленки на модельных диэлектрической и металлической подложках и разностный спектр ΔR для реальной подложки из кварцевого стекла, Puc.5.7.

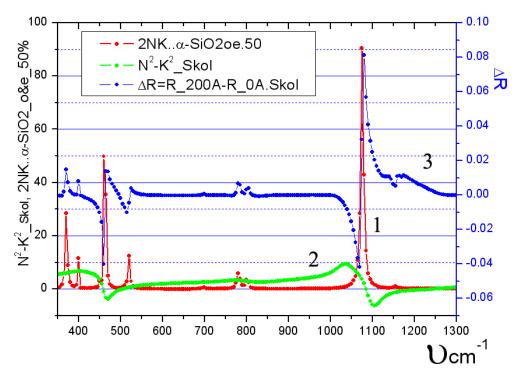


Рис.5.7 1- мнимая часть диэлектрической проницаемости ε_2 "=2nk модельной смеси кристаллического кварца α-SiO2, 2- вещественная часть диэлектрической проницаемости ε_2 '=n²-k² плавленого кварца(подложка), 3- спектр $\Delta R = R_{(пленка 200 \text{Å})} - R_{подложка}$

рисунка Рис.5.7, что для отрицательных ИЗ значений диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2'=\mathbf{n}^2-\mathbf{k}^2$ вещественной части подложки в спектре ΔR тонкой пленки максимумам мнимой части $\varepsilon_2^{"}=2nk$ модельной диэлектрической проницаемости смеси кристаллического α-SiO2(пленка, кварца толщина соответствуют минимумы. Тогда как для положительных значений n²- \mathbf{k}^2 подложки максимумам $\varepsilon_2''=2n\mathbf{k}$ тонкой пленки соответствуют также максимумы в спектре ΔR . В области значений диэлектрической проницаемости подложки $\epsilon_2'=n^2-k^2\leq 0$ форма спектра ΔR усложняется на дисперсионный контур, становится похожей зеркальным различием, является классическому что дисперсионному контуру.

образом, исследовании разностных ΔR при спектров поглощающей пленки В области фундаментального поглощения диэлектрической подложки интерпретация экстремумов в спектре ΔR осложняется вследствие аномальной дисперсии материала подложки. В этом случае для прогнозирования вида спектра ΔR приходится делать предварительные модельные расчеты или проводить прямые вычисления всех пяти параметров: ε_1' , ε_1'' , ε_2' , ε_2'' и d. В общем случае для этого требуется составить и решить систему из пяти уравнений. Модельные приближения, используемые при таких расчетах, а также систематические погрешности измерений R серьезно затрудняют эту задачу. Среди таких систематических погрешностей можно отметить: фотометрическую ошибку δR, ошибку, связанную с не соответствием

свойств реального ПС с его модельным описанием(в первую очередь это модельное допущение о распределении свойств слоя по его толщине), также ошибки связанные ограниченными возможностями воспроизводства технологических процессов варки и образцов, будет вариабельности обработки что приводить К оптических свойств образцов, приготовленных в разных лабораториях. Поэтому обычно стараются выбирать образцы стекла одной варки и уменьшать число неизвестных параметров подлежащих вычислению. Для этого, например, можно пытаться отдельно получить данные для подложки- R_{2T} и независимым методом измерить d.

Литература

- 1.Елья шевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., ГИФМЛ, 1962.
- 2. Бейзер А. Основные представления современной физики. М., Атомиздат, 1973.
- 3. Татевский В. М. Строение молекул. М., Химия, 1977.
- 4. Лебедева В. В. Техника оптической спектроскопии. М., Изд-во МГУ, 1977.
- 5.Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. М., Наука, 1976.
- 6. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.,ИЛ, 1961.
- 7. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М., Мир, 1964.
- 8.Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., Высшая школа, 1976.
- 9.Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М., ИЛ, 1949.
- 10. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., Мир, 1966.
- 11.Д а й е р Д. Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М., Химия, 1970.
- 12. Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М., Изд-во МГУ, 1979.
- 13. Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических молекул. М., Изд-во ЛГУ, 1976.
- 14. Сильверстейн Р., Баселер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация, органических соединений. М., Мир, 1977.
- 15.3айдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. Л., Наука, 1974.
- 16. Деденко Л. Г., Керженцев В. В. Математическая обработка и оформление результатов эксперимента. М., Изд-во МГУ, 1977.

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

Комбинированные методы анализа вещества обычно используются при анализе многокомпонентных сред и основаны на комбинации двух методов. Первый метод применяется для разделения компонент(хроматография, электрофорез, парофазная экстракция и др.), а второй метод применяется для идентификации, выделенных или компонент. контрольно-аналитических методов используется широкий набор оптикофизических будут рассмотрены Для датчиков, которые ниже.

исследовательских целей обычно применяются методы оптической спектроскопии, ЯМР, ЭПР и масс-спектрометрии.

1. Анализ многокомпонентных дисперсных систем

Модели Лорентц-Лоренца, Бругемана, Максвелл-Гарнетта

Многокомпонентные дисперсные системы на основе стекла и внедренных коллоидных частиц металла или кристаллической фазы, созданной в стекле путем специальной обработки стекла, находят широкое применение в задачах фотоники. Зачастую в роли таких систем выступают многослойные покрытия или пленки бинарного или более сложного состава.

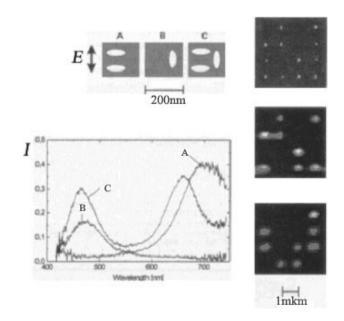


Рис.1.1а. Спектры излучения плазмонов(метод НПВО) для разной ориентации и агрегации металлических наночастиц(размер частиц 500нм). **A, B,** C - типы агрегированных частиц, Е-эл.вектор ⊥пл. падения. Справа вверху дана картина, полученная на электронном микроскопе. Внизу даны картины, полученные при освещении этого же образца красным(633нм) и голубым(488нм) светом лазера.

Свойства таких многокомпонентных систем сильно зависят от размеров, формы и концентрации коллоидных частиц. Особенно сильные оптические и электрические эффекты наблюдаются для коллоидных частиц с малыми размерами, т.е. для наночастиц. Пример такого рода, связанный с использованием наночастиц для кодирования информации на СD-дисках приведен на Рис.1.1а. Как видно из рисунка взаимно-перпендикулярная ориентация частиц(A, B) дает спектры с одиночными максимумами. Смешанная ориентация(C) дает промежуточный результат, т.е. в спектре появляются обе полосы, несколько смещенные в коротковолновую область спектра.

Анализ свойств такого рода систем ведется на основе сопоставления эксперимента с модельными расчетами, с помощью которых моделируются те или иные свойств изучаемых систем. В качестве моделей, позволяющих описывать зависимость оптических свойств от формы и концентрации частиц, а также от способа их упаковки наиболее часто применяется

математический аппарат, названный по фамилии авторов, предложивших такие подходы: Лорентц-Лоренца, Бругемана, Максвелл-Гарнетта.

Оптические, также И эмиссионные свойства a многокомпонентных коллоидных систем, работающих в области нормальных и высоких температур, можно рассчитать с помощью обобщенных уравнений Френеля ДЛЯ многослойных систем если известны диэлектрические комплексные функции $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ каждого из элементов(слоев) излучательной системы. Функция $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ может быть выражена через комплексный показатель преломления $\bar{n}=n-i$ ж; где $\varepsilon_1=n^2-\varpi^2, \ \varepsilon_2=2n\varpi.$ Величина ϖ связана с Бугеровским коэффициентом поглощения: $K = 4\pi \text{æv}[\text{cm}^{-1}]$.

Необходимые сведения о функции ε элементов излучательной системы можно получить на основе теории эффективной среды, учитывающей взаимосвязь электрической индукции D, усредненного электрического поля E и поляризации среды P:

$$D = \varepsilon E = E + 4\pi P \tag{1.1}$$

$$P = \frac{1}{V} \sum \mu_i \tag{1.2}$$

,где $\mu_i = \Delta x_i \cdot q_i$ — индуцированный дипольный момент, Δx_i — смещение заряда q_i под действием поля Е. Параметр V нормирует величину поляризации среды Р для единичного объема.

Образующийся под действием поля E дипольный момент i—ой частицы связан c ее поляризуемостью $\overline{\alpha}_i = \alpha_1 + i \, \alpha_2$ соотношением:

$$\mu_i = \overline{\alpha}_i E \tag{1.3}$$

Для области прозрачности(α_2 =0) поляризуемость α , связана с показателем преломления п уравнением Лорентц-Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3} \rho(T) \cdot \alpha(\rho, T) \tag{1.4}$$

,где ρ — плотность, определяемая числом осцилляторов в ед.объема, T-температура.

Поляризуемость частицы в ИК-области состоит из двух составляющих $\alpha = \alpha_e + \alpha_a$, где α_e и α_a — электронная и атомная составляющие, соответственно. Поскольку температура мало влияет на электронные переходы, то величина n в средней и дальней ИК-области связана по преимуществу с изменением α_a . Из условия, когда $\alpha < 1$, следует n >> α , что для этих условий дает $\alpha_a < 1$, $\alpha_a < 1$,

Дифференцируя выражение (1.4) можно найти зависимость п от T. Величина dn/dT определяется суммой двух слагаемых,— первый параметр входит с отрицательным знаком и определяется величиной $d\rho/dT$, а второй величиной $d\alpha/dT$. Относительная доля вкладов каждого из этих параметров в результирующую величину dn/dT определяется природой материала. Для

щелочногалоидных кристаллов и флюоратов первый параметр является доминантным, в результате для этих материалов dn/dT имеет отрицательный знак. Для окислов главным в ИК-области является второй параметр, поэтому для этих материалов dn/dT имеет положительный знак. Для нахождения зависимости $\varepsilon(T)$, а следовательно и оптических постоянных n(T) и $\varepsilon(T)$, удобно использовать метод дисперсионного анализа, с помощью которого на основе измерений коэффициента отражения R можно определить n и $\varepsilon(T)$

$$R = \frac{(n-1)^2 + \varkappa^2}{(n-1)^2 - \varkappa^2}$$
 (1.5)

В рамках многоосцилляторной модели для поперечных оптических колебаний выражение для $\bar{\varepsilon}$ имеет вид:

$$\overline{\varepsilon}(v,T) = \varepsilon_{\infty}(T) + \sum_{i=1}^{n} \frac{4\pi\rho_{i}(T) \cdot v_{i}^{2}(T)}{v_{i}^{2}(T) - v^{2} + i\gamma_{i}(T) \cdot v}$$
(1.6)

,где $\upsilon_i(T)$, $\gamma_i(T)$, $4\pi\rho_i(T)$ — параметры *i*-го осциллятора, зависящие от температуры — собственная частота, затухание и интенсивность, соответственно; ε_0 , ε_∞ — значения диэлектрической функции для низкочастотной и высокочастотной области, соответственно. Значение ε_∞ обычно определяется экспериментально в видимой области спектра, а статическая диэлектрическая проницаемость вычисляется из выражения:

$$\varepsilon_0(T) = \varepsilon_{\infty}(T) + \sum_{i=1}^n 4\pi \rho_i(T)$$
(1.7)

Определение параметров υ_i , γ_i , $4\pi\rho_i$ для рабочей температуры осуществляется путем интерполяции/экстраполяции данных, имеющихся для двух опорных температур T_0 (обычно T_0 =295K) и T_1 . Этот способ позволяет на основе теоретической зависимости υ_i , γ_i , $4\pi\rho_i$ от T вычислить данные параметры:

$$v_{i} = v_{i}(T_{0}) - a_{i}[T - T_{0}]$$

$$4\pi\rho_{i} = 4\pi\rho_{i}(T_{0}) + b_{i}[T - T_{0}]$$

$$\frac{\gamma_{i}}{v_{i}}(T) = \frac{\gamma_{i}}{v_{i}}(T_{0}) + c_{i}[T - T_{0}] + d_{i}[T - T_{0}]^{2}$$

$$(1.10)$$

 a_i , a_i , a_i , a_i — коэффициенты, характеризующие свойства поперечных оптических колебаний вещества.

Если известны диэлектрические функции ε отдельных веществ, образующих тот или иной элемент излучательной системы, то необходимые для последующих расчетов величины ε многокомпонентной смеси веществ можно найти с помощью теории эффективной среды. Этот подход позволяет получить обобщенное выражение для диэлектрической функции ε двухкомпонентной смеси веществ с учетом изотропных свойств среды:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = V_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_h}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_h} + V_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_h} \tag{1.11}$$

,где ε_{a} , ε_{b} и V_{a} , V_{b} – диэлектрические функции и объемные доли компонент a и

b в смеси, соответственно. Параметр ε_h —диэлектрическая функция, учитывающая особенность конкретной модели, описывающей эффект локального поля световой волны. При выборе модели Максвелл-Гарнетта: необходимо приравнять $\varepsilon_h=\varepsilon_a$ или ε_b , в результате один член в правой части ур-ия (1.11) пропадет. Приближение эффективной среды по Бруггеману: может быть получено путем приравнивания $\varepsilon_h=\varepsilon$ в результате левая часть ур-ия (1.11) будет равна 0. Модель сплошной среды Лорентц-Лоренца может быть получена при подстановке $\varepsilon_h=1$ в ур-ие (1.11). Выбор конкретного параметра ε_h зависит от физического строения анализируемой системы.

Максвелл-Гарнетта лучше описывает состоящей из частиц(диаметр $\emptyset \le 0.1\lambda$), находящихся в окружении изотропной среды. Модель Бруггемана является хорошим приближением для систем, агрегированными частицами. Модель Лорентц-Лоренца образованных является лучшим приближением для описания свойств однородной среды, типа молекулярных растворов. Существенно отметить, что выбор параметра ε_h , а следовательно и выбор конкретной модели, влияет только на величину диэлектрической функции є и практически не сказывается на ее форме и положении. Соотношения (1.8-1.11) достаточны, например, чтобы в рамках модели выполнить расчеты эмиссионной (излучательной) оптической способности Глобара, который модельно, для проведения расчета, можно представить в виде 3-х слойной коллоидной системы, образованной карбидом кремния(основа – слой 1) и внедренными в него мелкими коллоидными частицами ряда окислов – внешние слои 2 и 3. Размер частиц намного меньше длины волны. Основное отличие этих слоев заключается в более высокой концентрации окислов кремния в слое 2. Эти окислы возникают в результате выгорания и окисления при высоких температурах карбида кремния.

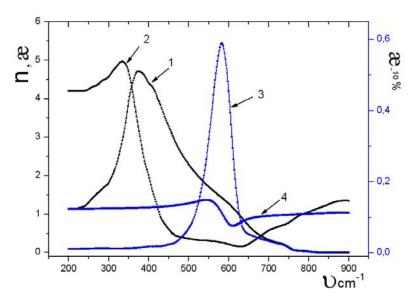


Рис.1.1 Спектры показателей поглощения(\mathfrak{x}) и преломления(\mathfrak{n}) кристалла фианита ZrO_2 – $(9\%Y_2O_3)$ и смеси ZrO_2 –воздух, T=295 К. Модель Лорентц-Лоренца(расчет).. Кристалл: I- \mathfrak{x} , 2- \mathfrak{n} ; смесь $ZrO_2(V_a)$ –воздух: 3- \mathfrak{x} , 4- \mathfrak{n} ; Индекс внизу \mathfrak{x} означает концентрацию ZrO_2 в смеси в процентах.

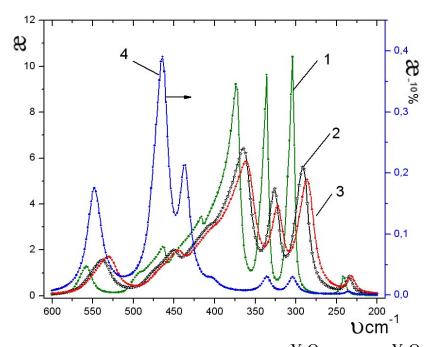


Рис.1.2 Спектры показателя поглощения кристалла Y_2O_3 и смеси Y_2O_3 -воздух для ряда температур(расчет). Кристалл: I–295 К, 2–1000 К, 3–1650 К; Смесь (Y_2O_3 -воздух)–4 для T=1000 К, модель Лорентц-Лоренца. Индекс внизу α означает концентрацию Y_2O_3 в смеси в процентах.

Для проведения этих расчетов необходимо иметь исходные данные о этих слоев. Результаты расчета диэлектрической свойствах двухкомпонентных смесей для разных объемных долей веществ в смеси, образующих слои 2 и 3, представлены на Рис.1.1-1.2. Видно, что по мере снижения концентрации одного из компонент смеси ИК-полосы этого вещества смещаются в область высоких частот. Данный эффект принято называть "оптическим", в отличие от химического, когда свойства вещества в смеси меняются в результате взаимодействия компонент. Оптический эффект связан с неаддитивным сложением диэлектрических функций є компонент смеси. Это особенно наглядно проявляется для фундаментальных ИКполос(æ>>1) с большой аномальной дисперсией. Для таких полос со стороны ее высокочастотного крыла значения $\varepsilon_1 < 0$, поэтому поле E не проникает в среду и не взаимодействует с веществом, а со стороны низкочастотного крыла значения $\varepsilon_1 >> 1$, что приводит к резкому росту E и тем самым усилению взаимодействия излучения со средой. Этот эффект хорошо заметен из рассмотрения Рис.1.2, где при уменьшении концентрации Y₂O₃ в 2 раза, интенсивность низкочастотных полос 315 и 241см-1 этого вещества убывает в 86 и 54 раза, соответственно. И наоборот, с высокочастотной стороны континуума полос Y_2O_3 интенсивность растет, для полосы 442см $^{-1}$ в 2 раза. Для полос($x \le 1$) в области, где для Y_2O_3 $\varepsilon_1 \approx 1$ (например, полоса 553см-1) имеет место практически аддитивное изменение поглощения при изменении концентрации вещества в пористой матрице, поскольку для пор также ε_1 =1.

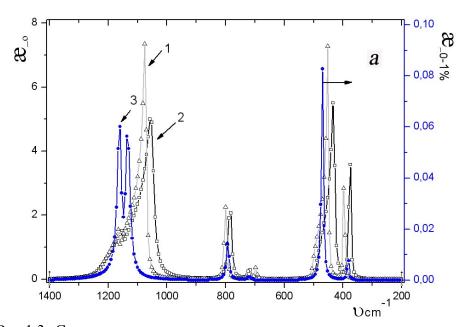


Рис.1.3. Спектры показателя поглощения кристаллического кварца α -SiO₂ и смеси α -SiO₂—воздух, для T=1650K; обыкновенный луч(расчет). Кристалл:I-295K, 2-1650 K; Смесь: 3-1650 K, модель Лорентц-Лоренца. Индексы внизу α означают концентрацию α -SiO₂ в смеси в процентах.

Существенно отметить, что "оптический" эффект имеет знак плюс, а температурное смещение полосы v_i обычно (но не всегда) имеет знак минус, см. ур-ие (21). В результате противоположного действия этих двух эффектов частоты полос, в спектре компонента с малой концентрацией ($V \le 0.1$) в смеси, для высокой температуры будут мало отличаться от положения этих полос исходного вещества(V=1) при комнатной температуре. Например, $Y_2O_3(V=0.1)$, T=1000К и $Y_2O_3(V=1.0)$, T=295К положение полос 303 и 335см⁻¹ остается в пределах погрешности измерений υ_і неизменным. Этот эффект 800cm⁻¹, α-SiO₂ В полосе CM. Рис.1.3. наблюдается И ДЛЯ соответствующего диапазона температур($T=295\div1650$ K) такое поведение характерно для полос с умеренным поглощением(æ≤1): (800,782,698cm⁻¹)-α- SiO_2 и (720, 619cm⁻¹)– α -кристобаллит. Эти эффекты необходимо принимать во внимание при интерпретации такого рода систем.

Состав пористого слоя 3 формировался на основе диэлектрических функций Y_2O_3 , α -SiO₂ и аморфного SiO₂. Для пор принималось значение $\epsilon \approx 1$ (воздух). При расчете спектров $\bar{\varepsilon}$ исходили из того, что частицы Y_2O_3 и α -SiO₂ распределены в виде мелкодисперсной смеси(диаметр $\emptyset << \lambda$) с концентрацией($\leq 5\%$ объем.). На основе исследований при расчетах $\bar{\varepsilon}$ учитывалась произвольная ориентация микрокристаллов α -SiO₂ в слое 3.

Поскольку аналитическое решение многопараметрической задачи с ограниченным числом известных параметров невозможно, то использовался метод численного моделирования. Сингуляризация решения обеспечивалась путем задания границ области вероятных значений искомых величин (соотношение интенсивностей полос, диапазон концентраций веществ в слое, температура и др.). Концентрация веществ в слоях и оценка толщин слоев 2, 3 определялись моделированием для диапазона температур T=1000-

1700К(шаг 100К) с помощью программного обеспечения. Критерием достоверности расчета была минимизация величины S, определяемой из урия:

$$S = \sum_{j=1}^{N} \left[B \frac{I_{\lambda}}{I_{A^{4T}}} \int_{j, \Im \kappa cnep} -(1 - R_{j,m,pacuem}) \cdot T_{j,m,pacuem} \right]^{2}$$

$$(1.12)$$

,где j— единичный спектральный интервал, N— число элементов спектра, тномер слоя.

 $R_{j,m,pacчem}$ — отражение от системы слоев m = 1,2, при T=1650К.

 $T_{j,m,pacчem}$ — пропускание внешнего слоя, m = 3, при T=1350K

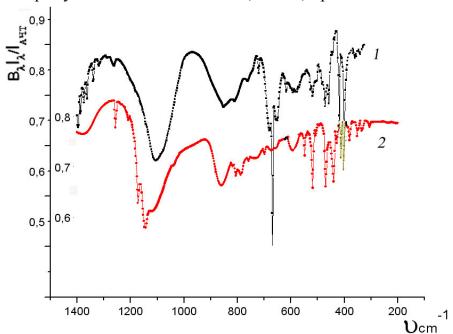


Рис.1.4. Кривые спектральной эмиссионной способности Глобара: I- эксперимент, 2 - расчет на основе 3-х слойной оптической модели.

Результаты расчетов параметров слоев, выполненные на основе оптической модели с помощью ур-ия (1.12), для наиболее характерного диапазона частот 1400-200см⁻¹, представлены на Рис.1.4.

Расчетные данные весьма полезны для интерпретации эксперимента. В частности, эти сведения позволяют сделать ряд выводов о строении слоя 3 и его температуре, которая по проведенным оценкам составила T=1400K±100. Дополнительная оценка температуры, выполненная на основе использования эффекта смещения частоты от температуры, см. ур-ие (21), дала значение величины T=1250K±150. Для вычислений температуры была использована изолированная полоса Y_2O_3 -558 $cm^{-1}(T_0$ =295K), что повышало точность определения ее частоты и, соответственно, температуры.

Вместе с тем, сопоставление эксперимента и расчета показывает, что число мелких деталей в экспериментальном спектре заметно больше. Это связано с целым рядом причин: наличием в исследуемых слоях кристаллических образований с различающимися химическими группами(например, SiO_4 , Si_2O_7 , Si_3O_{10} и т.д.) дисперсией размеров частиц($\lambda >> \emptyset \ge \lambda$), образующих слои,

концентрационной неравномерностью распределения компонент по поверхности излучателя.

Мелкие детали на контуре основных полос связаны с модификациями кремнезема и, возможно, с примесями, что приводит к образованию групп типа Me–Si–O, где Me=Al, Mg, Ti и др. Эти факторы будут приводить к нарушению симметрии тетраэдра[SiO₄], образующего структуру типичных трехмерных каркасных силикатов, к каким относится α -кварц. Нарушение симметрии тетраэдра [SiO₄] в свою очередь снимает вырождение с ряда колебаний, например с валентных колебаний ν_1 и ν_3 группы Si-O в тетраэдрическом окружении, что также будет приводить к мультиплетности спектра. Поскольку кремний в силикатных структурах может находиться и в октаэдрическом окружении [SiO₆], то это также будет приводить к низкочастотному смещению полос при сопоставлении с тетраэдром [SiO₄].

Анализ положения частот в экспериментальном спектре, которые ранее были отнесены к Y_2O_3 , α -SiO₂ и α -кристобаллиту дает основание для вывода о наличии в составе слоя 3 не только мелкодисперсной фазы (Ø<< λ)-a, параметры которой рассчитывались с помощью ур-ия (24), но также и крупнодисперсной фазы(Ø $\leq \lambda$)-b. Учет в слое 3 частиц с размерами Ø $\leq \lambda$ (фаза b) приводит к появлению в расчетном спектре новых полос 398 и (432, 372, 342см⁻¹), см. Рис.1.4, которые относятся к Y_2O_3 и α -SiO₂ соответственно. Расчет спектра частиц с размерами Ø $\leq \lambda$ проводился по формулам Ми. При сопоставлении расчета с экспериментом заметно общее сходство спектров.

Когда ИК-полосы фаз(a,b) характеризуются малым поглощением $(a \le 1)$, выполняется закон аддитивного сложения диэлектрических функций ε_2 компонент смеси, ур-ие (1.11). Этот закон выполняется особенно хорошо для тех спектральных диапазонов, где вещественные части диэлектрических функций мало различаются между собой, т.е. когда $\varepsilon_{Ia} \approx \varepsilon_{Ib}$. Если ИК-полосы ϕ аз(a,b) близки или сопоставимы по интенсивности, условие аддитивности равенство $\varepsilon_{2a} \cdot V_a \approx \varepsilon_{2b} \cdot V_b$ сложения ε_2 позволяет записать двухкомпонентной смеси $(V_a+V_b=1)$, где V_a,V_b -объемные доли смеси. Поскольку $\varepsilon_{2a} << \varepsilon_{2b}$, то для выполнения предыдущего равенства должно выполняться условие $V_a >> V_b$. Из этого условия следует, что объемное содержание крупнодисперсной фазы в слое 3, если судить по близкой интенсивности соответствующих полос в экспериментальном спектре, примерно на два порядка должно быть меньше, чем мелкодисперсной. Следует отметить, что расстояния между крупными частицами $\emptyset \leq \lambda$, распределенными на поверхности, должно заметно превышать λ.

Таким образом, 3-х слоевая модель обеспечивает описание эмиссионных свойств ИК-источника на основе карбида кремния в области 2-50мкм с учетом различий в физико-химических свойствах и температуре слоев. Кроме того, оптическая модель позволяет выполнить оценки параметров слоев, а также помогает установить природу основных поликристаллических структур, образующихся в поверхностном слое карбида кремния, работающего на воздухе при высокой температуре.

2. Фотоакустическая спектроскопия

Методы фотоакустической спектроскопии можно в отдельных элементах физики процессов эмиссии и техники измерений сопоставить как с методами эмиссионной молекулярной спектроскопии, так и с методами абсорбционной спектроскопии. В первом случае можно сравнивать принципы эмиссии, способы ее возбуждения и способы ее измерения, а во втором случае можно сравнивать результаты измерений. Несмотря на многие общие свойства сравниваемых методов фотоакустическая спектроскопия позволяет получать новую информацию о свойствах объекта. В первую очередь это относится к разным глубинам поверхностного слоя, которые могут быть изучены этим методом.

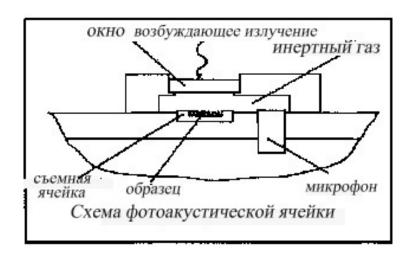


Рис.2.1. Схема фотоакустической ячейки для ИК-спектрофотометра.

Возбуждение эмиссии образца фотоакустической спектроскопии В осуществляется путем его нагрева с помощью внешнего оптического излучателя, каким может быть лазер или обычный тепловой источник. При облучении образец нагревается и его эмиссия измеряется спектральным прибором, с помощью специального приемника-микрофона. Меняя время задержки величины измеряемого отклика воздействие на излучателя можно измерять тепловую эмиссию с разных глубин образца и, таким образом, исследовать различия в поглощении на разных глубинах от облучаемой поверхности. Поскольку для массивных (толстых) образцов эмиссия подчиняется закону Кирхгофа, то фотоакустические спектры весьма абсорбционные напоминают спектры, что использовать позволяет традиционные таблицы атласы полос поглощения веществ ДЛЯ интерпретации фотоакустических спектров.

Т.к. образцы в результате облучения обычно нагреваются незначительно, то эмиссия образцов мала. Поэтому проблема чувствительности измерений решается путем использования высокочувствительного приемникамикрофона И Фурье-спектрометра, который устанавливается на фотоакустическая приставка. Принципиальная схема фотоакустической ячейки приведена на Рис.2.1. На Рис.2.2 и 2.3 приведены фотоакустические

ИК-спектры силикатов и фотоакустические ИК-спектры кристаллических сред: окислов и гидроокислов алюминия.

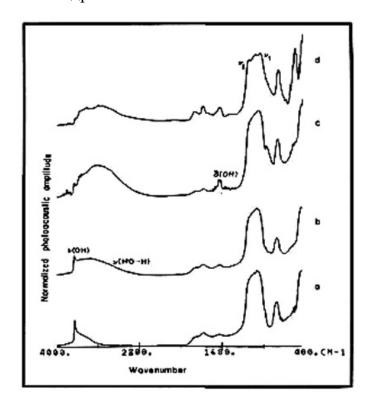


Рис.2.2. Фотоакустический ИК-спектр силикатов алюминия:

- (a) Аэросил высушенный при 350°C.
- (b) Аэросил в состоянии поставки
- (c) Аэросил смоченный водой и высушенный ${
 m A1_2O_3}$ при $100^{\circ}{
 m C.}$ 325 ${
 m m}^2/{
 m \Gamma}$
 - (d) Силикагель в состоянии поставки.

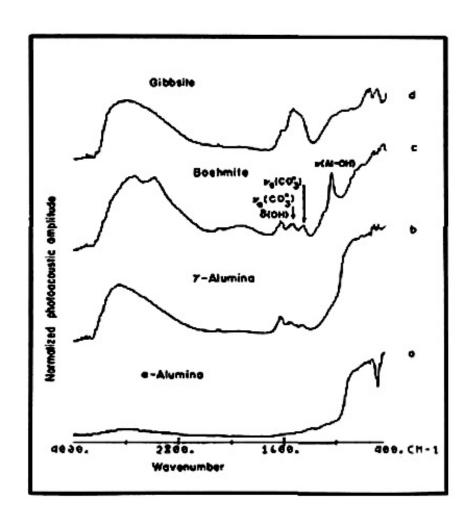


Рис.2.3 Фотоакустический ИК-спектр окислов и гидроокислов

- (a) $A1_20_3 4M^2/\Gamma AlO_3$
- (b) Al_2O_3 234 M^2/Γ
- (с) боемит АІООН
- (d) гибсит— Al(OH)₃

Литература

- 12. Излучательные свойства твердых материалов.//Справочник. Под ред. А.Е.Шейндлина. М.: Энергия 1974, 472с.
- 13. Новицкий Л.А., Степанов Б.М Оптические свойства материалов при низких температурах//Справочник. М.: Машиностроение. 1980. 224с.
- 14.ПетровВ.А. Излучательная способность высокотемпературных материалов. М.: Наука, 1969
- 15. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л: Наука, 1972. 263с.

- 16.Золотарев В.М. Спектроскопическое исследование молекул вещества в растворителе с комплексным показателем преломления //Оптика и спектр. 1972. Т.32. С.974-979
- 17. Минков И.М., Велицкая Е..Л., Золотарев В.М., Капитонова Л.Н. Определение оптических констант поглощающего неоднородного слоя по спектрам отражения //Оптика и спектр. 1985. Т.58. №3. С.689-693
- 18.Борен К., Хафен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660с.
- 19.3олотарев В.М. Высокотемпературная спектральная излучательная способность SiC в ИК-области // Оптика и спектр., 2007, Т.103, №3 (
- 20.Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов//Под ред. А.Г.Власова, В.А. Флоринской. Л.: Химия, 1972. 303с.
- 21. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд. МГУ,1967. 198с.
- 22. Ditlbacher H., Krenn J. R., Lamprecht B., Leitner A., and Rembert F. Aussenegg Metal Nanoparticles for Spectrally Coded Optical Data Storage. // Optics&Photonics, 2000, November, p.43.
- 23. Tropf W.J., Thomas M.E. Yttrium Oxide (Y₂O₃).—in "Handbook of Optical Constants of Solids". V.2. // Ed. E.D.Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. P.1079
- 24. Thomas M.E. Temperature Dependence of the Complex Index of Refraction—in "Handbook of Optical Constants of Solids". V.2 // Ed. E.D.Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. P.177
- 25. Aspnes D.E., Theeten J.B., Hottier F. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry //Phys. Rev. 1979, B20, P.3292-3302.
- 26. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 218с.
- 27.Mitra S.S. Optical Properties of Nonmetallic Solids for Photon Energies below the Fundamental Band Gap—in "Handbook of Optical Constants of Solids", V.1 //Ed. E. D. Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. P. 213-270.
- 28.Орлова А.О., Маслов В.Г. Метод определения компонент смеси по двумерным спектрам люминесценции.// Оптич. журнал, 2001, Т. 68, №1, С. 25-28.
- 29. Орлова А.О. Анализ многокомпонентной смеси по двумерным спектрам люминесценции. // Современные технологии. Труды молодых ученых ИТМО. Под ред. С.А. Козлова, СПб, СПбГИТМО (ТУ), 2001, С.24-31.
- 30.Орлова А.О., Маслов В.Г., Чунаев А.С. Изучение пигментного состава фотосинтезирующих объектов с помощью спектрально-люминесцентных методов. // Тезисы докл. Российской научно-практич. конф. "Оптика и научное приборостроение 2000" ФЦП "Интеграция", С.-Петербург, СПбГИТМО (ТУ), 2000, С. 13.

• 3. Методы детектирования в капиллярном электрофорезе

- Введение
- Развитие химии современной аналитической характеризуется усилением роли физических физико-химических И объектов хозяйственной исследования деятельности окружающей его природы для выяснения их качественного количественного состава. Важное место среди этих методов занимает электрофорез, получивший широкое распространение в последние эффективный десятилетия метод как исследования многокомпонентных смесей. При этом к неоспоримым достоинствам электрофореза можно отнести высокую разрешающую способность, возможность использовать в качестве детектирующей практически любой известный физический или химический метод. В положительной особенности электрофореза рассматривать возможность использования для анализа небольшого количества образца и высокую экспрессность метода.
- Электрофорез в общем случае можно разделить на две большие части по принципу проведения процесса это классический электрофорез (на плоскости) и электрофорез в капилляре. Однако детектирование в классическом электрофорезе имеет характерную особенность: количественный анализ возможен только в отражённом свете, а в случае белков только по степени их окрашивания, и поэтому часто бывает ошибочным. Капиллярный электрофорез (КЭ), объединяющий свойства капиллярной жидкостной хроматографии и классического электрофореза, но превосходящий их в эффективности разделения в настоящее время успешно конкурирует с другими аналитическими методами.
- Быстрое развитие метода было обусловлено двумя решающими усовершенствованиями: во-первых, был существенно уменьшен внутренний разделительного капилляра; во-вторых, диаметр детектирование по электропроводности было заменено на прямое оптическое детектирование в потоке жидкости. Предпосылкой для дальнейшего развития метода была возможность использования кварцевого капилляра с высокой прозрачностью в ближней УФобласти и с внутренним диаметром от 50 до 100 мкм. При этом улучшилось как разделение, так и возможности детектирования. Благодаря сравнительно большому отношению поверхности капилляра к его объёму влияние тепловой конвекции сильно ослаблено, что также улучшает разделение.
- Современная тенденция инструментальной аналитической химии выдвигает проблемы высокочувствительного детектирования в малых (1 мкл) и сверхмалых (20 50 нЛ) объёмах. Аппаратурное решение этой задачи требует разработки сверхчувствительных оптических детекторов. Малая длина оптического пути в капилляре является

специфической особенностью КЭ, когда при уменьшении объёма оптической ячейки возникает ряд проблем, связанных с низким отношением сигнал/шум, которые приводят к снижению чувствительности и воспроизводимости анализов. При осуществлении оптического детектирования в сверхмалых объёмах важное значение имеет минимизация потерь света, так как при малой энергии падающего излучения может иметь место существенное снижение чувствительности.

Метод основан на разделение сложных смесей на компоненты. Разделение происходит в электролите, заполняющем кварцевый капилляр при приложении к нему разности потенциалов. После разделения компоненты детектируются, проходя в капилляре через зону детектирования (Рис.8). При этом в капилляре происходят два процесса: электрофорез и электроосмос.

Электрофорез - движение заряженных частиц в электрическом поле.

Электроосмос - движение жидкости в капилляре, обусловленное силой вязкости при движении диффузной части двойного электрического слоя у поверхности капилляра в электрическом поле.

Процессы в капилляре

В то время как электрофорез обусловливает разделение частиц с различной подвижностью, электроосмос определяет течение буферного раствора в электрическом поле.

большинстве случаев при капиллярном электрофорезе на электрофоретическое перемещение ионов накладывается которого можно избавиться, покрывая внутренний диаметр капилляра полимерными соединениями. Этот поток зависит от распределения зарядов вблизи поверхности капилляра. Почти все поверхности несут на себе определенный заряд. В случае кварцевых капилляров - это отрицательные (Puc.3.1),обусловленные заряды силанольных групп. Этот поверхностный заряд локализуется в жидкости напротив соответстующих противоионов с противоположным зарядом. В таком двойном электрическом слое, схематически изображенном на Рис.3.1, преобладают положительные ионы, которые распределены между неподвижными и подвижными слоями. Если параллельно приложено электрическое поверхности капилляра поле, притягивает противоионы из подвижного слоя вдоль оси и засасывает в капилляр. Поэтому в случае кварцевых капилляров электроосмотический поток направлен к катоду. Образуется очень плоский профиль потока. Это приводит к значительно меньшему уширению пиков, чем при гидродинамическом течении, при котором образуются сильно зависящие от радиуса капилляра и скорости течения параболические профили потока.

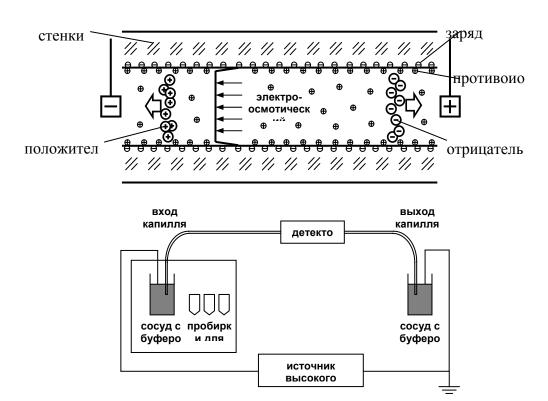


Рис.3.1 Схема аппаратуры

Электроосмотический поток и электрофоретическое движение пробы в отличие от гидравлического не имеют характерного параболического (Пуазейлева) профиля, вносящего значительный вклад в размывании границ зон в капилляре. В результате получается плоский поршнеобразный фронт скорости, и размывание в капилляре определяется только молекулярной диффузией. Отсюда большая эффективность разделения. Скорость движения аналита в капилляре складывается из его электрофоретической и электроосмотической скоростей.

• Системы капиллярного электрофореза в настоящее время выпускаются различными зарубежными фирмами, такими как Beckman (США), Bio-Rad Laboratories (США), Hewlett-Packard (США) и другими и предназначены для широкого спектра работ.

•

Детектирование в капиллярном электрофорезе

Разнообразное широкое применение КЭ привело к развитию различных принципов детектирования. Быстрое развитие техники детектирования для КЭ обусловлено относительно простой адаптацией детекторов жидкостной хроматографии, особенно фотометрических, для их использования в КЭ. Однако, многие из этих детекторов теряют чувствительность вследствие уменьшения размеров ячейки детектирования и уменьшения анализируемых объемов в КЭ. При выборе соответствующего детектора для определённых задач должны рассматриваться несколько критериев. Эти критерии

включают чувствительность, селективность, линейный диапазон и шум. Реакцией детектора должны быть известные и воспроизводимые результаты по количеству или концентрации раствора пробы и широкий линейный диапазон. Детекторы для КЭ должны давать отклик независимо от буфера, иметь надёжность и удобство при эксплуатации и не должны вносить вклад в размывание пробы. К сожалению, ни один отдельный детектор не обеспечивает все эти свойства. Поэтому, соответствующий детектор должен выбираться исходя из специфики применения прибора.

В КЭ существует два основных типа детектирования:

- Измерение разницы некоторых физических свойств пробы относительно только буфера. К этому типу относятся рефрактометрия, кондуктометрия непрямые методы детектирования. Эти методы относительно универсальны. Однако ОНИ не имеют высокой чувствительности и большого динамического диапазоны, потому, что сигнал детектора зависит не от свойств растворов, а от различий в свойствах раствора и буфера.
- Измерение конкретных свойств пробы. Этот ТИП включает флуориметрию, детектирование поглощению, электрохимическое детектирование, радиометрию и Рамановскую спектрометрию. Эти методы ограничиваются детектированием только тех проб, которые обладают определенными свойствами. Такие детекторы обычно более чувствительны, первого типа, обладают более широким диапазоном и более распространены в КЭ.

Детектирование компонентов пробы в КЭ может проводиться во время миграции капилляр (фотометрирование, флуориметрия, ИΧ через кондуктометрия, рефрактометрия, и т.д.) или когда они вышли из капилляра (электрохимическое детектирование, масс-спектрометрия). При измерениях в капилляре измерительной кюветой является сам капилляр, устранено. зональное расширение из-за стыков и соединений детектировании на выходе из капилляра ячейка детектора обычно вносит вклад в размывание полосы пика, что должно учитываться исследователями.

3.1 Фотометрическое детектирование

Детектирование по поглощению (абсорбции) света в образце - наиболее распространённый метод в микросепарационной технике, особенно в КЭ, так позволяет регистрировать огромное количество органических соединений, многие из которых поглощают в диапазоне 195 - 210 нм. Проводить измерения в коротком УФ (160-180 нм), где поглощают практически все органические молекулы, проблематично, из-за поглощения оптическими средами и воздухом. А для соединений, чьи структуры не включают π-связи (то есть, ионы, углеводы), фотометрирование на длинах волн > 190 нм дает относительно слабое отношение "сигнал/шум". Поэтому, хотя методы поглощения в УФ и видимом диапазоне применимы к массе разнообразных растворов, они не всегда универсальны. К тому же, в капиллярах с маленьким внутренним диаметром (< 100 мкм), в которых

обычно выполняется детектирование, зависимость поглощения от длины оптического пути не позволяет обнаруживать растворы поглощательной способностью и концентрационная чувствительность в 30-100 раз ниже, чем в жидкостной хроматографии (ЖХ). Чувствительность можно повысить путём увеличения объёма подаваемой пробы, но это может разделения. неблагоприятно сказаться на эффективности фотометрического существует компромисс детектирования между использованием маленьким диаметром капилляров \mathbf{c} ДЛЯ высокой эффективности разделения и использованием более широких капилляров для большей чувствительности. Из-за очень малой толщины слоя к детекторам предъявляются высокие требования, касающиеся чувствительности, шумов, юстировки и влияния светорассеяния. Ширина щели перед капилляром должна быть достаточно малой, чтобы засветить только пробу в капилляре, снижая таким образом паразитные засветки, приводящие к чрезмерному шуму фона.

Чтобы быть более гибким в выборе спектрального диапазона измерений, необходим детектор с переменной длиной волны, даже если будет иметься некоторая потеря в чувствительности. Для этих целей используют монохроматоры с дифракционными решётками. Основной недостаток конструкций, использующих монохроматор — это обычно меньшая их чувствительность по сравнению с системами, использующие фильтры, которые обеспечивают большее пропускание света.

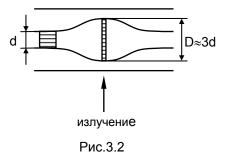
• В качестве источника излучения в системах КЭ повсеместно используется дейтериевая лампа, которая даёт непрерывный источник УФ излучения с максимумом интенсивности примерно на 220 нм. В работе [1] авторы исследовали использование других газоразрядных ламп, наполненных цинком (214 нм), кадмием (229 нм), и мышьяком (200 нм), и сделали вывод, что цинковая лампа - лучший источник излучения для работы с фиксированной длиной волны, так как даёт лучшее отношение сигнал/шум и стабильность, чем остальные лампы. Однако, преимущество дейтериевой лампы состоит в том, что она может использоваться в непрерывном диапазоне от 180 до 400 нм, в то время как лампы с цинком, кадмием и мышьяком имеют отдельные полосы, что ограничивает их полноценное применение.

Прямое фотометрирование

В силу того, что основная масса коммерческих приборов КЭ оснащены фотометрическими детекторами УФ и видимого диапазона, было разработано множество методик с помощью детектирования по поглощению самых различных веществ, начиная с анионов и катионов и заканчивая ДНК. Чтобы преодолеть ограничение вследствие слабого поглощения в капилляре, было предпринято несколько попыток с целью увеличить чувствительность без ухудшения эффективности разделения. Увеличение оптического пути поглощения достигалось путём изменения формы или диаметра капилляра в

области детектирования. Несмотря на то, что улучшение чувствительности было достигнуто, теоретически предполагаемое увеличение из-за более длинного оптического слоя не достигалось, так как проблема, связанная с неэффективным прохождением света через капилляр в этом случае остаётся и даже ещё больше обостряется. Например, из-за ослабления света в капилляре, имеющего Z-образную ячейку детектирования, наблюдалось только шестикратное увеличение отношения С/Ш, несмотря на увеличение оптического пути в 60 раз. Z-образная форма получается при двукратном изгибании участка капилляра на 90°. Все же, используя Z-образный капилляр химическую модификацию аналитов, было достигнуто 20-кратное увеличение в концентрационной чувствительности при следовом анализе соединений карбонила в дождевой воде. Путём химической модификации соединения карбонила были преобразованы в соединения с повышенным молярным коэффициентом экстинкции. В результате, предел детектирования достигнут в районе 170-300 нМоль/Л. При этом сообщается, что увеличение оптического пути ячейки привело к снижению электрофоретического разрешения на 47 %. Несколько раньше, фирма Hewlett-Packard представила проточную Z-образную ячейку, которая имеет оптический путь 3.2 мм и объём детектирования 12 нЛ. Эта ячейка состоит из плавленого кварца и плоских окон для минимизации паразитного света и представляет отдельную интегрированную систему с капилляром. Минимизируя паразитный свет и увеличивая оптический путь, чувствительность увеличилась десятикратно без ухудшения эффективности разделения.

Кроме этого, фирма Hewlett-Packard разработала капилляр, имеющий область с расширенным внутренним диаметром. Расширение капилляра Такие капилляры более требовательны к фокусирующей оптике. Как можно предположить из рисунка, ширина зоны пробы уменьшается пропорционально квадрату диаметра. Апертура для ограничения света в капилляре должна быть поэтому сужена. Юстировка становится критичной, так как лучи света должны быть строго перпендикулярны оси капилляра. Используя лазерный луч для фотометрирования в таком капилляре можно достичь 8-кратное повышение чувствительности.



производится вытравливанием. Когда зона пробы входит в расширенную область, её скорость замедляется, а концентрация остаётся не изменой. При этом проба по ширине поджимается и увеличивается в диаметре, создавая увеличенный оптический путь (Рис.3.2). Имеются коммерчески доступные капилляры с трёхкратно расширенной внутренней областью.

До настоящего времени, наиболее многообещающая попытка в улучшении пределов детектирования увеличивая оптический путь поглощения в КЭ ожидалась с развитием многоходовой нанолитровой отражательной кюветы. Многоходовая кювета делается непосредственно на капилляре, участке серебряного покрытия нанесения коротком детектирования. Два окна, расположенные на противоположных сторонах капилляра выше и ниже зоны детектирования разнесены на расстояние 3.5 мм и служат для входа и выхода лазерного излучения. При использовании лазерного излучения и многоходовой кюветы было получено 40-кратное повышение пределов детектирования, по сравнению со стандартным детектированием, напрямую освещающего кварцевый капилляр. Тем не менее, такая геометрия ячейки детектирования облучает большой объем пробы (6.6 нЛ или несколько миллиметров капилляра), что снижает эффективность разделения. Кроме того, чтобы многоходовая ячейка стала практичной для КЭ, лазер должен быть заменён на широкополосный источник света, способный детектировать многие аналиты. Это осложняет отражения внутри ячейки из-за сложности фокусировки некогерентного источника излучения и влияния длины волны на преломление и отражение света.

В итоге, даже в капиллярах с увеличенным оптическим ходом, детектирование по поглощению в конечном счете ограничено в соответствии с Законом Бера и возможностями, связанными с измерением маленьких изменений сигнала на уровне большого фона. В результате, фотометрирование в капилляре имеет относительно невысокие пределы детектирования по концентрации, находящиеся в диапазоне 10-6 М. Кроме того, прямое фотометрирование сложно или невозможно для веществ, которые обладают слабым коэффициентом экстинкции, таких как ионы или неорганические соли.

Непрямое фотометрирование

Для молекул со слабыми поглощательными способностями существует детектирования измерение альтернативный способ ЭТО непрямое поглощения. Непрямого фотометрирование проводится аппаратуре, что и прямое с единственной разницей в том, что поглощающее вещество содержится в электрофоретическом буфере, а компоненты пробы не поглощают. Когда проба, имеющая более низкое поглощение чем буфер, проходит через зону детектирования, мощность света, доходящая до фотоприёмника увеличивается. Предел детектирования для таких измерений сопоставим с обычным поглощением в УФ и видимом диапазоне, составляя 10-6-10-5 М. Непрямое фотометрирование в КЭ использовалось прежде всего для детектирования ионов, углеводов, удалось разделить все лантаноиды, что невозможно было сделать даже при оптимизации ионно-хроматографических чувствительность для такого детектирования Лучшая достигнута в двухлучевой лазерной схеме, где предел обнаружения по концентрации составил 10-7 М без предварительной концентрации в

капилляре. Непрямое детектирование лучше подходит для специфических прикладных методик, в которых все параметры оптимизированы и остаются неизменными от анализа к анализу. Для непрямого детектирования также хорошо подходят капилляры Z-образной формы или с расширенным внутренним диаметром.

В конце необходимо отметить, что чувствительность фотометрического детектирования ограничивается стабильностью мощности источника света. Для современных дейтериевых ламп шум составляет около 10^{-5} единиц оптической плотности.

3.2. Фототермическое детектирование

Для регистрации поглощающих свет, но нелюминесцирующих веществ, хорошо подходят фототермическое детектирование (ФТД). В этом методе измеряются быстрые локальные изменения температуры, возникающие внутри пробы при поглощении ей оптического (или любого другого) излучения. Благодаря тому, что такие детекторы прямо измеряют поглощенную энергию, перешедшую чувствительность тепло, ИΧ существенно выше по сравнению с фотометрическими.

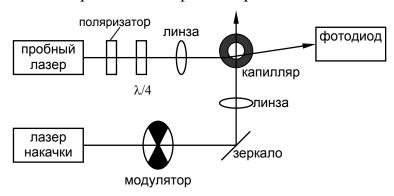


Рис. 3.3

ФДТ нечувствительно к оптическому пути, позволяет проводить измерения непосредственно В капилляре, поэтому является особенно детектирования КЭ. привлекательным методом ДЛЯ В необходимо использовать два лазера, лазер накачки и лазер для анализа пробы. На Рис.3.3 показано ФТД по методу тепловой линзы, где лазер накачки и лазер анализа пробы направлены так, что они пересекаются в капилляре, создавая область детектирования.

Когда молекула проходит через область детектирования, она поглощает свет от лазера накачки. После этого поглощённая энергия безизлучательно переходит в тепловую энергию окружающего буфера, что приводит к изменению в показателе преломления буфера. В результате, луч пробного лазера преломляется и производит изменение сигнала на фотоприёмнике. Чувствительность фототермического поглощения пропорциональна мощности лазера накачки, а не оптическому пути и, поэтому, для обнаружения слабопоглощающих или низкоконцентрированных аналитов выгодно использовать лазеры большой мощности.

Фототермическое детектирование было применено для анализа различных соединений. Описаны фототермические системы для нескольких различных комбинаций лазеров и поглотителей. Например, 4-х милливатный He-Cd лазер (442 нм) был выбран как источник накачки для анализа аминокислот. Для этого эксперимента предел детектирования по массе составил 200 атоммоль. Дериватизованные аминокислоты были детектированы, используя эксимерный лазер, и пределы детектирования составили 9×10⁻⁷ М для глицина. Проведено разделение и детектирование 19 аминокислот при секвенировании белка. Для ФТД в КЭ были использованы также другие системы. Например, сообщается об детектирования фототермического ΚЭ, использовании используя двухчастотный ион-аргоновый лазер в качестве накачки. Аминокислоты были проанализированы в 25 мкм капилляре и показана нечувствительность фототермического метода к оптическому пути. К преимуществу методов ФТД возможность работы c микрообъёмами пробы относится чувствительность, которая достигается ещё и тем, что возбуждение происходит в видимом спектральном диапазоне, где интенсивность фона растворителя заметно меньше, по сравнению с УФ диапазоном. Однако, для таких методов требуется сложное юстирование, раствор должен иметь полосы поглощения, которые соответствуют длине волны луча лазера накачки, для подвижной фазы должен быть заметным dn/dT и эти методы относительно дороги в приборном большое количество исполнении. Поэтому, несмотря на публикаций, посвященных применению таких детекторов в капиллярном электрофорезе, коммерчески доступных приборов не существует, и детекторы остаются реализованными исключительно в виде лабораторных установок.

3.3. Лазерное флуоресцентное детектирование

Флуоресценция представляет собой процесс переизлучения поглощённого света на другой длине волны. В отличие от абсорбционного детектирования, где измеряются малые изменения прошедшего света на уровне относительно большого фона, при флуориметрии измерения проводятся на слабом фоне, что позволяет регистрировать даже отдельные вспышки фотонов. Высокая чувствительность такого детектирования, реализуемая наиболее полно при нулевом уровне фона, связана ещё с тем, что нестабильность мощности источника света приводит не к потере чувствительности, а к ошибке измерений. При увеличении интенсивности возбуждения возрастёт сигнал флуоресценции. Короткий оптический путь в КЭ таким образом представляет меньше проблем по сравнению с фотометрированием, даже с учётом того, интенсивность флуоресценции в капилляре линейно зависит от оптического пути. Первые флуоресцентные установки, использующие для возбуждения аналита в капилляре ксеноновые импульсные лампы, не превосходили по чувствительности абсорбционные детекторы, так как источник возбуждения не имел достаточной мощности. Наибольший прогресс в чувствительности для флуориметрии достигнут благодаря применению лазеров с их уникальными свойствами: высокой мощностью и пространственной когерентностью, сосредотачивать что позволяет

максимальную мощность излучения в минимальном объёме. Индуцированная лазером флюоресценция(ИЛФ) — наиболее чувствительный метод для детектирования микрообъёмов, используемый в настоящее время. Предел детектирования лучших систем КЭ с ИЛФ значительно ниже 10^{-13} М, что позволяет обнаруживать менее 10 молекул в пробе.



Рис. 3.4 Прибор «НАНОФОР 02», разработка ИАнП РАН

Фактически, используя ИЛФ, в капилляре возможно детектирование отдельной молекулы. Были использованы различные подходы в построении детекторов ИЛФ, преимущества и недостатки которых будут рассмотрены ниже.

Флуоресцентные детекторы в настоящее время являются вторым наиболее широко распространённым типом детекторов, используемых ΚЭ. высочайшей чувствительности они биохимических исследованиях при анализе аминокислот, пептидов, белков, и особенно важны в секвенировании ДНК. Аппаратурные разработки, выполненные в Институте аналитического приборостроения РАН на основе индуцированной лазерной флюоресценции приведены на Рис.3.4. Прибор «НАНОФОР 02» предназначен для разделения и высокочувствительного количественного анализа сложных смесей, методами прямого и непрямого флюоресцентного детектирования. Прибор найдет применение: в медицине, биохимических и генетических исследованиях (в том числе, анализ биоактивных пептидов, генотипирование ДНК), в криминалистической экспертизе, фармакологии.

Для возбуждения флюоресценции применен твердотельный малогабаритный лазер(λ =473 нм). В качестве магазина проб использован стандартный 96-ячеечный планшет. Предусмотрена возможность локального охлаждения пробы до температуры 4 $^{\rm c}$ С. Ввод пробы путем разрежения обеспечивает устройство оригинальной разработки

- гидростат. С помощью автоматизированного устройства позиционирования проба выбирается из 96-ячеечного термостатированного планшета и вводится в термостатированный капилляр одним из трех способов: высоким напряжением, гидростатическим разрежением или избыточным давлением. При наложении продольного электрического поля (до 30 кВ) в капилляре, заполненном буферным раствором, производится сепарация пробы с последующим детектированием по флюоресценции. На Рис.3.5 показана электрофореграмма катионного стандарта в деионизированной воде.

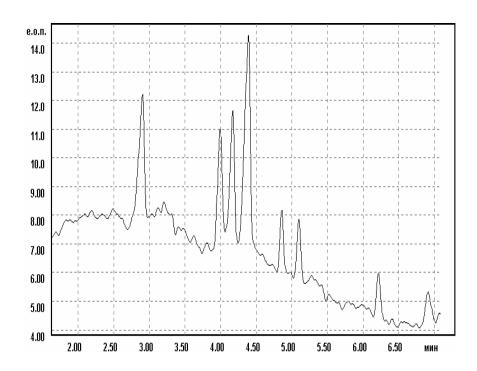


Рис.3.5 Электрофореграмма катионного стандарта (фирмы Waters) в

деионизированной воде, капилляр: длина – 455 мм,

диаметр – 75 мкм, температура – 20^{0} С, напряжение – 15 кв,

СФ – детектор – 214 нм

Проба – Ion Select Low Mobility Cation Test Solution. Разведение 1/100. Буфер – 5мМ 4метилбензиламин/ 6,5мМ HIBA/ 2мМ 18 краун-6, рН – 4,5

Состав пробы в порядке выхода пиков (слева направо):

ammonium, calcium, sodium, monoethanolamine, morfoline, diethanolamine, triethanolamine.

3.4 Прямое детектирование в капилляре

возбуждения и сбора первых детекторах для флуоресценции использовали световоды. В системе, которая подошла для коммерческого применения излучение ион-аргонового лазера (3 мВ, λ =488 нм) вводится в световод, после которого фокусируется в капилляр шариковой линзой. Флуоресценция пробы собирается другим волокном и передаётся на ФЭУ. Так как шариковые линзы имеют большие аберрации, то лазерный луч внутренний диаметр засвечивает область большего размера, чем капилляра, поэтому положение волокна, линзы и капилляра в этой схеме не очень критично. Несмотря на то, что не все лучи проходят через диаметр капилляра, линейность детектора по концентрации сохраняется. Некоторые особенности этой схемы ограничивают возможности детектора. Во первых, использование оптического волокна ограничивает доступные длины волн лазеров, так как УФ линии будут иметь ослабление из-за поглощения в волокне. Во вторых, шариковая линза приводит к неэффективному использованию мощности лазера. третьих, присутствует значительный уровень паразитных засветок из-за отражений от стенок капилляра и других элементов. Для достижения высокой чувствительности необходимо флуоресценцию пробы изолировать от рассеянного лазерного излучения. Поэтому были разработаны следующие системы детектирования.

Ортогональная система детектирования

Ортогональное построение детектора является самой распространённой, простой и в тоже время эффективной конструкцией для достижения высокой чувствительности, где угол между лучом лазера и направлением сбора

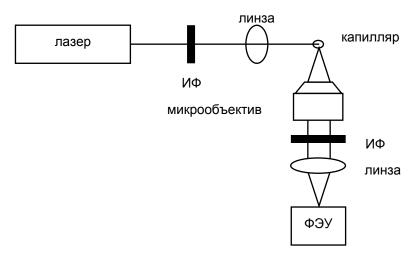


Рис. 3.6

флуоресценции составляет 90 градусов (Рис.3.6).

Флуоресценция пробы собирается микрообъективом, затем проходит через интерференционный светофильтр (ИФ), подавляющий фоновую засветку и

фокусируется линзой на ФЭУ. При построении такой системы после лазера необходимо устанавливать ИФ, так как в излучении могут присутствовать вторичные гармоники, совпадающие с длиной волны флуоресценции. Лазерный луч следует фокусировать в пятно меньшего размера, чем внутренний диаметр капилляра для создания максимальной интенсивности возбуждения и минимизации паразитного света. Для 50 мкм капилляров вполне подходит простая двояковыпуклая линза, а для капилляров меньшего диаметра лучше использовать специальные линзы, создающие дифракционно ограниченное пятно. Капилляр устанавливается под углом Брюстера к возбуждающему излучению для уменьшения отражённого и преломлённого света от его стенок. Такое построение детектора обеспечивает линейный динамический диапазон, по крайней мере, четыре порядка, а предел детектирования по флуоресцеину 3×10⁻¹² М для капилляров с внутренним 75 MKM. Несмотря на низкую диаметром 50 и цену чувствительность сопоставима с другими более сложными установками. Тем не менее, при использовании капилляров с внутренним диаметром менее 50 мкм предел детектирования снижается примерно в 10 раз благодаря увеличению рассеяния и уменьшению облучаемого объёма.

Конфокальная система детектирования

конфокальной системе детектирования возбуждение флуоресценции происходит на одной оси, где один микрообъектив фокусирует излучение в капилляр и собирает флуоресценцию. Пройдя через светоделитель, отражательные и полосовые светофильтры, флуоресценция регистрируется ФЭУ. Паразитный свет от стенок капилляра в этой схеме большей частью отражается в других направлениях, что уменьшает его проникновение на фотоприёмник и снижает интенсивность засветки. В конфокальной системе может использоваться высокоапертурный микрообъектив, который позволяет сильно сконцентрировать свет в капилляр и собрать флуоресценцию в большом телесном угле. Глубина поля такой оптической системы достаточно мала, поэтому облучается только внутренняя область капилляра, что также снижает рассеянный свет. В результате чувствительность детектирования оказалась высокой и для меченных 10^{-13} флуоресцеином аминокислот составила Моль по концентрации. Некоторые трудности в работе конфокальным детектором могут возникнуть при юстировке светоделителя, чтобы сделать соосными возбуждающий луч и флуоресценцию, особенно при работе с невидимым УФ диапазоном.

Конфокальная система детектирования также открывает возможность детектирования флуоресценции во многих капиллярах одновременно, что значительно увеличивает производительности КЭ. В этом случае можно сканировать микрообъективом поперёк оси капилляров, которые уложены параллельно друг другу. Таким образом было выполнено секвенирование ДНК в 96 капиллярах с применением четырёхцветного детектирования флуоресценции. Для возбуждения использовался ион-аргоновый лазер (488 нм) мощность 3-4 мВт. При сканировании микрообъектив перемещается со

скоростью 1 см/сек. Флуоресценция от четырёх красителей разделяется на четыре канала детектирования с помощью дихроичных светоделителей, и, пройдя узкополосные светофильтры, фокусируется на 4 ФЭУ. Такая система обладает высокой чувствительностью и производительностью.

Детектирование при возбуждении флуоресценции вдоль оси капилляра

Так как количество фотонов флуоресценции пропорционально оптическому пути, то увеличения чувствительности можно достичь при возбуждении флуоресценции вдоль оси капилляра. Это можно выполнить, заведя луч лазера в световод, который направляет его в торец капилляра. Флуоресценция можно собирать перпендикулярно оси капилляра, используя световод диаметром 1 мм. В этом случае оптический путь, с которого собирается флуоресценция, возрастает в 20 раз при диаметре капилляра 50 мкм.

Возбуждение может быть осуществлено с использованием полного внутреннего отражения света внутри капилляра. В этом случае движение зоны аналита можно проверить на каком-нибудь участке капилляра. Это может дать дополнительные сведения о процессе разделения. Однако надо учесть, что постоянное облучение пробы приведёт к фотохимическому обесцвечиванию и возможной потере сигнала. В этом случае к буферу может быть добавлен поглощающий краситель ДЛЯ предотвращения распространения луча возбуждения слишком далеко в капилляр. Тогда только область, самая близкая к торцу капилляра будет эффективно возбуждена. В результате концентрационная чувствительность для меченных флуоресцеином аминокислот составила порядка 10⁻¹² M.

Интересной особенностью возбуждения вдоль оси капилляра с полным внутренним отражением является то, что луч лазера не выходит за внутренний диаметр. Это ограничивает паразитный свет, который может достигать ФЭУ. В принципе, даже можно не удалять полиимидное покрытие на капилляре в зоне детектирования, так как флуоресцирующее покрытие не контактирует с лазерным лучом.

Использование оптических волокон позволяет распределить лазерный луч одновременно в большое количество капилляров. Например, лазер мощностью 1 Ватт может освещать связку световодов, чтобы завести по 1 мВ излучения в 500 отдельных капилляров. Флуоресценцию от всех капилляров можно одновременно регистрировать с помощью ПЗС камеры. Это позволяет проводить мультикапиллярное детектирование без движущихся частей и также увеличивает скорость секвенирования ДНК.

Непрямое детектирование флуоресценции

Непрямое измерение флуоресценции по своей сути совпадает с непрямым измерением поглощения, только буфер в капилляре вместо поглощения флуоресцирует, а компоненты пробы его вытесняют и также не взаимодействуют со светом. В результате при прохождении пробы через возбуждающий луч на фоне флуоресценции буфера образуются провалы в интенсивности. Непрямое детектирование ИЛФ менее чувствительно, чем

более чувствительно, прямое, однако, ОНО чем фотометрирование. Преимущество непрямого детектирования состоит в его универсальности. Пределы детектирования ограничены динамическим диапазоном сигнала (отношение сигнала фона к его шуму) и составляют обычно 10^{-6} – 10^{-5} Моль. При разделении 10 аминокислот предел детектирования составил 10^{-7} М. В этой системе для возбуждения флуоресценции буфера использовался 8 мВ He-Cd лазер с линией 325 нм, и капилляр, установленный под углом Брюстера для снижения паразитного света идущего на ФЭУ. Перед ФЭУ устанавливался пространственный фильтр и интерференционный фильтр на 405 нм. По сравнению с прямой ИЛФ, не высокий предел детектирования для непрямого измерения флюоресценции получается в результате шума фона флуоресценции, вызванного нестабильностью лазерного излучения фотообесцвечиванием красителей. Поэтому непрямое детектирование флюоресценции не часто используется в КЭ.

3.5. Детектирование после капилляра

Было разработано несколько подходов для пост-колоночного детектирования ИЛФ, но только один метод получил широкое применение. Во всех случаях целью ставилось пространственно или спектрально разделить сигнал флюоресценции от высокого фонового сигнала, и лучшая система получилась при использовании проточной кюветы. Такая кювета изготавливается из кварцевых прямоугольных пластин и в неё вставляется капилляр (Рис.3.7).

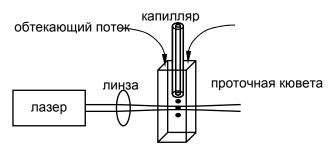


Рис. 3.7

При электрофорезе через кювету прокачивается буферный раствор, увлекает собой выходящие капилляра который ИЗ соединения. Возбуждающий луч фокусируется в кювету с помощью линзы ниже торца Оптика ДЛЯ сбора флуоресценции устанавливается капилляра. перпендикулярно относительно луча лазера.

Высокая чувствительность при детектировании в проточной кювете достигается благодаря существенному снижению фона, причиной которого являлись преломление, отражение и рассеяние света капилляром. Так как кювета имеет плоские и параллельные грани, свет, отражённый от границы раздела кювета/буфер из-за небольшой разницы в показателях преломления практически не попадает в собирающий микрообъектив. К тому же проточная кювета имеет свойство гидродинамической фокусировки, которое

предотвращает размывание выходящих из капилляра компонентов и сохраняет высокую эффективность разделения. Эти преимущества проточной кюветы позволили достичь предельной чувствительности и привели к детектированию отдельной молекулы в КЭ. В ранних работах отдельные молекулы детектировались при прокачки шприцом через капилляр раствора красителя, и только в проточной кювете удалось детектировать отдельные молекулы в условиях КЭ.

Для одномолекулярного детектирования использовалась кювета со стороной 1 мм и толщиной стенок 150 мкм. В качестве флуорофора использовался Б-фикоэритрин, который возбуждался Не-Ne лазером (543 нм), мощностью 2 мВ. Излучение фокусировалось в кювете в пятно 30 мкм примерно на 20 мкм ниже торца капилляра. Флуоресценция собиралась двумя микрообъективами по обеим сторонам кюветы, проходила через узкополосные светофильтры и попадала на диафрагму, снижавшую рассеянное излучение. В качестве фотоприёмников использовались два ФЭУ, связанные суммирующей цепью, а для выделения вспышек флуоресценции на фоне шумов ФЭУ применялся цифровой гауссовый фильтр. Было показано, что в связи со стохастическими флуктуациями в количестве вводимых в капилляр молекул, вероятность детектирования отдельной молекулы составляет 50%.

3.6. Электрохимические методы детектирования

Электрохимическое детектирование не является оптическим методом и может быть разделено на три главных категории: потенциометрия, детектирование по электропроводности (кондуктометрия) и амперометрия. Вообще, кондуктометрические И потенциометрические детекторы обеспечивают хорошую чувствительность. Амперометрическое детектирование, с другой стороны, является селективным и его можно интересующий Главное настроить аналит. преимущество электрохимического детектирования состоит в его высокой селективности и способности регистрировать многие электроактивные вещества предварительной модификации пробы. В то время как были достигнуты некоторые успехи, использование электрохимического детектирования в КЭ может оказаться чрезвычайно сложным и утомительным, так как подготовка электросенсора включает сложное изготовление самого сенсора и требует точного пространственного юстирования электрода относительно капилляра.

Потенциометрическое детектирование

Потенциометрические детекторы, впервые использованные для КЭ в 1990 г., базируются на классических ион-селективных микроэлектродах и имеют способность обнаруживать чрезвычайно малые количества неорганических и органических ионов в микрообъёмах (~0.5×10⁻¹⁵ Л для кальция). Сигнал генерируется при переходе иона из текущего потока образца в мембрану детектора. Присутствие аналита производит изменение в разнице потенциалов между внутренним раствором датчика и потоком образца.

Разность потенциалов является мерой активности иона, которая данной уравнением Нернста и непосредственно связана с концентрацией ионов. Отклик потенциометра при прохождении пробы происходит вообще достаточно быстро, что предотвращает искажение формы пика и позволяет получить количественную информацию относительно концентрации аналита. неудобства потенциометрических микродатчиков сложную подготовку датчика и процедуры обработки (т.е. подготовка ионселективной мембранной фазы микроэлектрода) и сложных микронных необходимых юстировки. манипуляций, ДЛЯ Другой недостаток потенциометрического детектирования - ограниченный срок службы сенсора, который при нормальных условиях КЭ составляет приблизительно 2-3 дня. Кроме этого, рекомендуется перекалибровка датчика через каждый 12 ч из-за изменений в отклике электрода.

Детектирование по электропроводности

Детектирование по электропроводности было одним из первых методов детектирования, применённых в КЭ и хорошо подходит для анализ ионов, потому что ионы не имеют по существу никакого поглощения в УФ и способности флуоресцировать. Это универсальный и относительно простой детектирования, обычно способ где используются два электрода, находящихся в контакте с раствором электролита, между которыми приложен постоянный электрический потенциал. Когда проба, отличающаяся своей электропроводностью проходит между электродами, между ними изменяется напряжение, которое прямо пропорционально концентрации ионов пробы. Это позволяет точно определять абсолютные концентрации в смеси при помощи внутреннего стандарта, без отдельной калибровки по каждому компоненту. Предел детектирования по электропроводности находится между 10^{-6} и 10^{-7} М для электрокинетического введения пробы. который построен показан детектор, ИЗ готовых компонентов. Электроды из платиновой проволоки были вставлены в отверстия в стенках капилляра друг напротив друга. Отверстия были сформированы излучением СО2 лазера и после установки электродов заливались эпоксидной смолой. Улучшение чувствительности до 10^{-7} - 10^{-8} М достигается при использовании детектирования cподавлением электропроводности анионов. Для при анализе подавлении электропроводности, буферный противоион замещается при электродиализе, производя слабо диссоциированную кислоту (анализ анионов) или щёлочь (анализ катионов). В результате общее количество проводящего электролита (буфера) снижается и различие в электропроводности между ионом пробы и «фоном» увеличивается. Однако, техникой детектирования с подавлением электропроводности является пост-колоночной, что дополнительное размывание фронта пика и ограничивает эффективность разделения, вызывая диффузию на стыке мембрана/детектор.

Амперометрическое детектирование

Электрохимическое детектирование в амперометрической форме позволяет осуществлять чувствительное детектирование многих биологически важных молекул. Амперометрическое детектирование основано переходе электрона к или от анализируемой пробы на поверхность электрода, которая находится под воздействием постоянного тока. В результате перехода электрона электроде происходит окислительно-восстановительная реакция, которая генерирует ток, напрямую зависящий от концентрации самой простой форме детектора, рабочий аналита. поддерживается на одном потенциале, относительно опорного электрода, и ток регистрируется как функция времени при выходе аналитов из капилляра. Основная трудность при объединении электрохимического детектирования с заключается в электрической изоляции рабочего электрода приложенного к капилляру высоковольтного напряжения.

Недостатком амперометрических детекторов является сильное поглощение поверхностью электрода (электроды из углерода) промежуточных продуктов реакции аналита, что сокращает активность (переход электронов) электрода и осложняет детектирование. Эта проблема может быть уменьшена, используя пульсирующее амперометрическое детектирование (ПАД) при котором работа детектора разбита на три шага (шаг 1 - детектирование; шаг 2 анодная чистка поверхности электрода; шаг 3 - реактивация). Такая техника была детектирования КЭ показана для анализа углеводов. использовании золотых электродов при ПАД, пределы детектирования по массе составили 0.28 фмоль (10^{-6} M) для инозита и 3.21 фмоль (2×10^{-6} M) для мальтозы. В амперометрии работа на капиллярах с уменьшенным диаметром (5-15 мкм) вследствие увеличения кулоновской эффективности показывает повышенную чувствительность и массовые пределы детектирования.

3.7. Рефрактометрическое детектирование

Детектирование по показателю преломления в силу чувствительности к массовому количеству вещества является потенциальным кандидатом на использование в КЭ в качестве универсального детектирования. Было предпринято много попыток, чтобы миниатюризировать рефрактометрические детекторы (РД) ДЛЯ возможности нанолитровыми объёмами. Для этой цели прекрасно подходят лазеры. Было разработано много подходов в построении РД для КЭ, включая метод градиента концентрации, который исследует осевые оптические возмущение, образующиеся при проходе зоны пробы и использование оптического волокна, которое отслеживает своим перемещением отклонение прошедшего луча при изменения показателя преломления. В то же время, эти подходы имеют ограничения в чувствительности.

Одно из решений, которое позволяет детектировать слабые изменения в показателе преломления внутри пиколитровых объёмах, заключается в локализации интерференционной картины при дифракции лазерного луча. Если луч лазера под прямым углом сфокусировать линзой в капилляр, то в результате вокруг оси капилляра в перпендикулярной к нему плоскости

получится интерференционная картина светлых и тёмных полос. Для данного капилляра, положение этих полос зависит от показателя преломления среды, заполняющей капилляр и юстировки. Как следствие появляется возможность с высокой чувствительностью измерять концентрацию аналита в капилляре, регистрируя смещения в положении полос интерференции. цилиндрической формы капилляра, получаемая воздухе интерференционная картина слишком сложна для интерпретации. Поэтому, участок капилляра, в котором проходит детектирование, помещают в кювету с иммерсионной жидкостью, чтобы упростить картину интерференции и выбрать для работы более отчётливый участок интерференционных полос. При этом осуществляется термический контроль кюветы. Для аналитов, протекающих в капилляре под давлением, предел детектирования составил 3×10^{-8} единиц показателя преломления и линейность составила 4 порядка. Однако предел детектирования ухудшается примерно в 10 раз во время электрофореза вследствие температурных флуктуаций и смещения капилляра при приложении высоковольтного напряжения. Чувствительность для этой схемы при разделении 5 натуральных сахаридов составила 10-5 М для сахарозы.

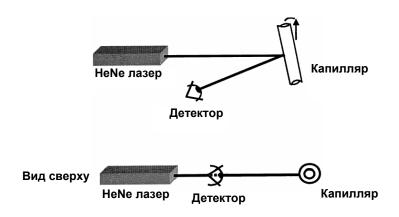


Рис.3.8

Другая техника для регистрации изменений показателя преломления в капиллярах связана с использованием голографических решёток для интерференционной картины прошедшего получения двухлучевой капилляр света. Такая схема позволила разделить детектировать ионы металлов, используя голографическую решётку и фотодиодную линейку, которая определяет отклонение луча. Было показано применение такой схемы для КЭ на чипе. Главный недостаток голографической интерферометрии в КЭ – это всё та же самая зависимость от оптического пути, которая в конечном счете ограничивает пределы детектирования для ультрамалых объемов.

Показан и другой подход интерференционного детектирования с использованием отражёния луча лазер в обратном направлении. В этой схеме сфокусированный лазерный луч падает на поверхность

капилляра, вызывая интерференцию двух обратно отражённых лучей от внешних поверхностей капилляра. Наблюдая за этой интерференционной картиной можно регистрировать изменения показателя преломления. Основной недостатки такого детектирования состоит в более низкой чувствительности, чем в выше описанных детекторах и повышенной сложности оптического тракта.

Был представлен альтернативный подход измерения показателя преломления в капилляре, основанный на интерференции отражённого капилляра лазерного При наклонного луча. использовании наклонения заполненного жидкостью небольшого капилляра направлению луча лазера получается высококонтрастная интерференционная картина, которая смещается в пространстве в ответ на изменение в оптическом пути, позволяя регистрировать изменения показателя преломления (Рис. 3.8). Чувствительность такой схемы по сути никак не зависит от оптического пути для капилляров, внутренние диаметры которых составляют от 75 до 775 мкм, не требуется никакой особой оптической юстировки и специального полимерного покрытия для капилляра. Было проведено сравнение данной схемы рефрактометрирования с обычным фотометрическим детектором в КЭ. Предел детектирования оказался в 3.6-2.5 раз лучше, чем для фотометрического детектора с использованием 100 мкм капилляра. После уменьшения диаметра капилляра до 50 и менее мкм, предел детектирования для интерференционных РД оказался по крайней мере в пять раз лучше, чем для фотометрического детектора. Кроме того, интерференционные РД способны к пикограммовым детектирования ПО массе нанолитровом В минимальным пассивным тепловым контролем для анализа углеводов, органических красителей, кофеина и катионов. Рефрактометрические детекторы являются полезными системами, потому универсальны по своей природе, что расширяет их применимость. Кроме того, для работы с такими детекторами отпадает необходимость в химической модификации, по сравнению с ИЛФ, что облегчает их использование.

3.8. Детекторы на основе спектроскопии комбинационного рассеяния

Использование в детектировании спектроскопии комбинационного рассеяния(рамановской) и позволяет получить качественную информацию (т.е. структурные сведения) о форме разделяемых компонентов пробы. Однако, химическое строение соединений, которые будут детектироваться, должно быть активным для рамановской спектроскопии, то есть внутренние колебания молекул пробы должны заметно изменять свою поляризуемость. При детектировании в этом методе регистрируют изменения интенсивности и длины волны рассеянного света, вызванные проходящими через зону детектирования веществами. Была показана рамановская система детектирования, где используется 40 мВ Не-Сd лазер

(442 нм), который фокусируется объективом микроскопа в капилляр. Рассеянное излучение собирается жгутом из 200 мкм кварцевых волокон, которые направляют это излучение в монохроматор, после которого установлен ФЭУ. При использовании такой оптической системы в капилляре были установлены пределы детектирования 2.5×10⁻⁶ М для метила красного и метила оранжевого, которые имеют характерные рамановские спектры в кислых и щелочных растворах. Полученный концентрационный предел детектирования хорошо сравнении с фотометрическим детектированием, но при этом имеется информация о структуре вещества. В другой системе детектирования в фотоприёмника использовалась охлаждаемая ПЗС установленная на вертикальном микроскопе. Источником возбуждения служил 700 милливаттный YAG-Nd лазер (532 нм). Удалось разделить и детектировать рибонуклеотиды с пределом детектирования 5×10⁻⁶ M.

3.9. Нетрадиционные методы детектирования в КЭ

Для КЭ также были представлены методы, использующие другие принципы регистрации пробы. Например, использовалось детектирование по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) для анализа пептидов. ЯМР детектирование может использоваться в КЭ при остановке потока в капилляре и достигать нанограммовой чувствительности для аргинина и триэтиламина 330 пмоль и 88 пмоль, соответственно. Хотя другие методы более чувствительны (например, ИЛФ), используя ЯМР можно получить данные о структуре вещества. Другой пример детектирования в КЭ радиоизотопное детектирование В реальном масштабе времени. Радиоизотопное детектирование чрезвычайно чувствительная и высоко селективная техника, которая основана на измерении сцинцилляций раствора пробы. При распаде радионуклидов, высвободившаяся энергия передаётся сцинциллятору, который начинает испускать фотоны. В силу того, что излучение фона по существу незначительно, достигается высокая чувствительность детектирования. В этом детектировании в качестве меток применяется изотоп фосфора ³²P. Вследствие большой энергии распада(3.7МэВ), детектирование соединений, меченных детектирующее устройство можно установить снаружи капилляра, как это показано в работе. Глубина проникновения испускаемых бета-частиц составляет примерно 2000 мкм для воды и 950 мкм для плавленого кварца. Эти параметры хорошо подходят для измерения в КЭ, делая такое детектирование высокочувствительным для растворов, меченных ³²Р. Пределы детектирования по концентрации для аденозинтрифосфата (АТР) и гуанозинтрифосфата (GTP) составили примерно 10⁻¹⁰ М для 100 мкм чувствительность, Несмотря на высокую радиоизотопного детектирования ограничивается опасностью бета и гамма излучения.

Возбуждённая лазером вибрация капилляра другой метод детектирования, который может использоваться в КЭ. Такой способ детектирования можно

рассматривать как нетрадиционное измерением показателя поглощения. В объеме детектирования 100 пиколитров можно зарегистрировать 6 фемтограмм $(13\times10^{-8}\ \mathrm{M})$ красителя, который соответствует 3.5×10^{-5} единицам оптической плотности при использование ион-аргонового лазера.

Таким образом, в методах капиллярного электрофореза используются различные системы детектирования, в которых чаще всего применяются следующие методы регистрации: флуоресцентный, фотометрический, электрохимический и рефрактометрический.

Из-за широкого диапазона чувствительности детектирования $(10^{-14}-10^{-5} \text{ моль/л})$, позволяющего определять отдельные молекулы, и разнообразия анализируемых соединений, специализированное применение прибора должно диктовать выбор схемы детектирования в КЭ (Табл. 1).

Среди многообразия методов детектирования КЭ наиболее распространенным является фотометрический. Однако использование этого метода не позволяет разрабатывать приборы, характеризующиеся высокой чувствительностью.

Наиболее чувствительный метод детектирования в КЭ - индуцируемая лазером флюоресценция, дающая возможность обнаруживать отдельные молекулы, но в этом случае чаще всего необходима предварительная химическая модификация. Для универсального детектирования в КЭ подходят рефрактометрические системы или, в некоторых случаев, оптические системы, использующие короткий УФ (<190 нм), а также кондуктометрическое детектирование.

В последние годы активно развиваются мультикапиллярные системы, обладающие высокой чувствительностью и производительностью. Несмотря на то, что КЭ становится рутинным и широко распространённым методом анализа, усовершенствование техники детектирования остаётся все еще актуальным вопросом.

•

Таблица 1 Пределы детектирования различными методами в **К**Э

Метод детектирования	Предел детектирования (Моль)
Прямое поглощение	10 ⁻⁵ –10 ⁻⁶ (стандартный оптический путь) 10 ⁻⁶ (увеличенный оптический путь)
Непрямое поглощение	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶
Фототермическое преломление	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁸
Прямая лазерная	< 10 ⁻¹³ (химическая модификация)
флуориметрия в капилляре	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻¹¹ (собственная флуоресценция)
Лазерная флуориметрия после	10 ⁻¹⁶ (отдельные молекулы)
капилляра	

Непрямая лазерная	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁷
флуориметрия	
Потенциометрия	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁸
Кондуктометрия	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁸
Амперометрия	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁸
Рефрактометрия	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶
Рамановская спектроскопия	10 ⁻³ -10 ⁻⁶
	(необходима предконцентрация)
Радиочастоты (ЯМР)	10 ⁻³
Радиоизотопы	10 ⁻¹⁰
Индуцированная лазером	10-8 (химическая модификация)
вибрация капилляра	10-5 (собственное возбуждение)

Аналитические применения капиллярного электрофреза

• АНАЛИТИЧЕСКАЯ БИОХИМИЯ.

Анализ катехоламинов, изучение биохимии единичной клетки, пептидные карты, разделение пептидных смесей, анализ пептидных ВЭЖХ, идентификация фракций аминокислот других биохимических маркеров, анализ витаминов и гормонов, анализ катионов и анионов в биологических жидкостях, фракционирование идентификация белков, энзимов, определение размеров рестрикционных фрагментов ДНК (генотипирование), чистоты идентификация И определение синтетических олигонуклеотидов, исследование ИХ фармакокинетики, смесей олиго- и полинуклеотидов – определение нуклеотидной последовательности ДНК (секвенирование).

• ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

Анализ синтетических медикаментов, стероидных и других гормонов, антибиотиков, витаминов, готовых лекарственных форм, изучение фармакокинетики, определение хиральной чистоты медикаментов.

• ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

Анализ пестицидов, ПАВ, промышленных и природных экотоксикантов, неорганических и органических катионов и анионов, солей тяжелых металлов.

• ЭКСПЕРТИЗА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Анализ органических кислот и неорганических катионов в напитках, определение пищевых добавок и красителей, содержания пестицидов, микотоксинов, солей тяжелых металлов.

• КРИМИНАЛИСТИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА

Генетическая идентификация личности, обнаружение наркотиков, токсинов, взрывчатых веществ.

- 4. Аналитические фотолюминесцентные системы контроля биосистем
 - ∐ель настояшего раздела познакомить вопросами c приборостроения, аналитического связанными c основными направлениями развития высокочувствительных измерений дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и РНК в растворах. В этом случае применяется комбинированный метод «умножения» концентрации исследуемого компонента, затем разделение состава компонент методом капиллярного электрофореза и последующими оптическими способами детектирования этих компонент.
 - Метод ПЦР (полимеразной цепной реакции, PCR, polymerase chain reaction) является прямым и самым современным методом анализа ДНК. Идея ПЦР заключается в многократном копировании (амплификации) в пробирке определенных участков ДНК процессе повторяющихся температурных циклов, в результате чего ЛНК онжом размножить миллионы В раз. амплификации проводится В специальном программируемом термостате (амплификаторе), который по заданной программе автоматически осуществляет смену температур согласно числу циклов амплификации.
 - Каждый цикл амплификации включает 3 стадии, которые протекают в различных температурных режимах. На первой стадии при температуре 93-95°C в течение 30-40 сек. происходит денатурация ДНК (расплетение двойной спирали антипараллельные цепи. На второй стадии к антипараллельным ДНК происходит присоединение праймеров, представляют собой специально синтезированные 20-30 олигонуклеотиды длиной нуклеотидов являются затравками для достраивания ДНК. Праймеры комплементарны последовательностям ДНК левой правой на И границах амплифицируемого фрагмента и ориентированы таким образом, что достраивание новой цепи ДНК протекает между Длительность этой стадии составляет 20-60 секунд, а температура понижается до 50-65°C.
 - На третьей стадии при температуре 70-72°C в течение 20-40 секунд происходит комплементарное достраивание цепей ДНК, начиная с участков присоединения праймеров. Материалом для синтеза служат добавляемые в раствор дезоксирибонуклеотидтрифосфаты (дНТФ). Длина фрагментов

ДНК, которые необходимо амплифицировать в ходе ПЦР обычно составляет несколько сот нуклеотидов.

- В каждом цикле синтезированные ранее молекулы ДНК вновь вступают в реакцию амплификации и удваиваются. Благодаря количество продукта В ходе ПЦР геометрической прогрессии по формуле 2ⁿ, где n - число циклов амплификации. Поэтому, даже если В исходном первоначально находилась только одна двухцепочечная молекула ДНК, то за 30-40 циклов в растворе накапливается более 50 млрд. Этого идентичных молекул. количества достаточно достоверной визуальной детекции электрофореза методом В гелевых пластинках.
- с помощью ПЦР образом, теоретически обнаружить даже 1 копию ДНК в образце, не имея, таким образом, предела чувствительности. Еще одной особенностью ПЦР является характерна абсолютная TO, что для нее не только чувствительность, специфичность но И абсолютная (избирательность). Специфичность нуклеотидной задаётся последовательностью праймеров, что исключает возможность получения ложноположительных результатов при условии, что метод выполняется правильно.

Общеизвестно, однако, что существующие походы к результата реакции не позволяют проводить количественную оценку делают практически только качественной, либо ee количественность достигается методическими усложнениями, существенных времени и реактивов, требует затрат дополнительного оборудования. Основным источником недостатков является использование для детекции продукта реакции, количество которого в силу особенностей реакции не строго зависит от исходного числа копий исследуемой ДНК.

В настоящее время активно внедряется новая технология ППЬ В реальном времени (Real-Time PCR). принципиальной особенностью является возможность регистрация цикла за циклом накопления продуктов ПЦР в режиме текущего времени. Такая технология исключает все послеамплификационные манипуляции с продуктом реакции, тем самым не только ускоряется анализ, но и сводится к минимуму риск контаминации лаборатории и оборудования продуктами ПЦР.

Анализатор ПЦР в реальном времени представляет собой систему из высокоскоростного амплификатора для проведения ПЦР и многоканального флуориметра, измеряющего уровень флуоресценции пробы непосредственно в течении амплификации. В

таком методе для детекции используется зонд, несущий флуорофор и тушитель, комплементарный средней части амплифицируемой ДНК. Когда флуорофор и тушитель связаны с олигонуклеотидным зондом, наблюдается лишь незначительная флуоресцентная эмиссия. Во время циклов ПЦР по мере достраивания последовательности цепи ДНК флуоресцентная метка переходит в раствор, освобождаясь от соседства с тушителем и генерирует сигнал флуоресценции. Таким образом уровень флуоресценции увеличивается от цикла к циклу и пропорционален накоплению ДНК в течение реакции.

Оптическую систему прибора ПЦР в реальном времени можно представить в следующем виде (Рис.4.1).

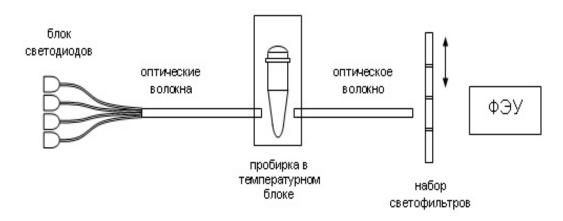


Рис. 4.1 Принципиальная оптическая схема прибора ПЦР

Излучение otчетырёх светодиодов доводится помощью световодов до пробирки, в которой возбуждается флуоресценция пробы. Светодиоды включаются попеременно, излучают в разных спектральных диапазонах И могут возбуждать флуоресцентные метки. Флуоресценция из пробирки посредством другого световода направляется через блок светофильтров (ФЭУ). Каждый светофильтр фотоэлектронный умножитель пропускает спектр определённого флуорофора, прикреплённого к определённой молекуле ДНК.

• На Рис.4.2 отображён процесс ПЦР из 40 циклов в виде нарастания и спада сигнала флуоресценции пробы. В данном случае в качестве флуорофора использовался краситель FAM (производная флуоресцеина), который возбуждается на λ=490 нм и излучает на 525 нм. Объём пробы составлял 25 мкЛ. Реакция проведена на приборе, разработанном в Институте Аналитического Приборостроения РАН.

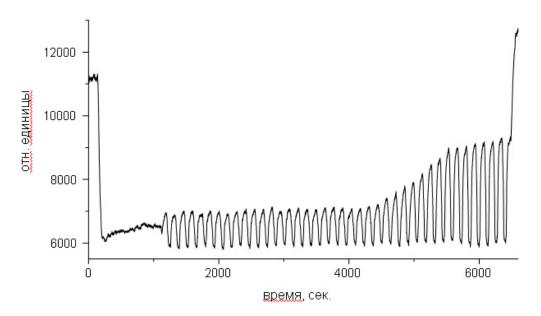


Рис.4.2. Пример проведения ПЦР.

- Так флуоресценции интенсивность зависит температуры, то на первой стадии цикла при нагревании пробы до 94°C для денатурации ДНК сигнал флуоресценции идёт вниз. При охлаждении пробы для присоединения праймеров флуоресценция растёт. Первые 24 цикла имеют примерно равную амплитуду сигнала, но в районе 25-го цикла начинается рост флуоресценции. Это связано с тем, что на начальных циклах ПЦР количество накопленной ДНК мало и флуоресценция очень слабо выражена и мало изменяется. Этот уровень свечения называется базовым. накопления Показателем продукта реакции является называемыё «пороговый цикл», при котором интенсивность флуоресценции начинает превышать базовый порог. На Рис.4.2 за пороговый можно принять 25-й цикл амплификации. Чем выше изначальная концентрация ДНК в пробе, тем раньше наблюдаться пороговый цикл.
- Проанализировав продукта изменение количества В экспоненциальной фазе ПЦР определённых при помощи математических методов можно с высокой точностью определить количество исходной ДНК или РНК в образце. Применение 4-х канального флуориметра В анализаторе ПЦР расширяет возможности производительность аналитические повышает анализировать образцов прибора, позволяя несколько генетического материала в одной пробирке.
- Таким образом, использование данного прибора не только реализует в диагностической и исследовательской практике всю мощь ПЦР применительно к анализу ДНК и РНК, но и позволяет сделать его строго количественным, что повышает точность

результатов проводить позволяет математическую

И

статистическую обработку.

Одной из распространённых задач для дальнейшего анализа продуктов ПЦР является секвенирование, то есть определение в молекуле ДНК последовательности 4-х нуклеотидов – аденина, Секвенирование гуанина тимина. проводится электрофорезом, который можно разделить по принципу проведения на электрофорез в гелевых пластинах и капиллярный электрофорез является наиболее подходящим (K₃). методом для секвенирования ДНК, так как обладает высокой скоростью эффективностью разделения многокомпонентных смесей на составляющие. Разделение происходит в кварцевом капилляре с внутренним диаметром 50-100 мкм и длиной 40-100 см, заполненном гелем. Когда источник высокого напряжения подаёт капилляра разность потенциалов (Рис.4.3), происходит движение фрагментов ДНК в капилляре, так как они имеют заряд.

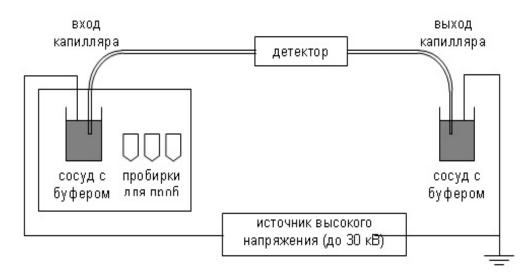
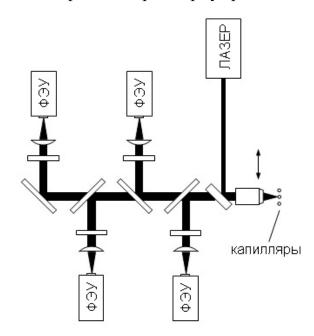


Рис.4.3. Схема аппаратуры КЭ

- Фрагменты движутся с разной скоростью, потому что гель в капилляре имеет структуру сита, и более короткие компоненты пробы испытывают меньше препятствий и движутся быстрее. Такая система позволяет разделять и детектировать молекулы ДНК, которые имеют разницу по длине даже в один нуклеотид.
- Для регистрации миграции молекул в капилляре используется лазерное флуоресцентное детектирование, которое для капиллярного электрофореза является наиболее чувствительным, так как короткий оптический путь в капилляре (50-100 мкм) не применить при регистрации низких концентраций позволяет фотометрирование. Для этого к секвенируемым фрагментам ДНК При детектировании прикрепляются флуоресцентные метки. флуоресценции в КЭ хорошо подходит конфокальная система. В

такой системе (Рис.4.4) возбуждение и сбор флуоресценции происходит на одной оси, где один микрообъектив фокусирует излучение в капилляр и собирает флуоресцентное излучение.



- Рис.4.4.Схема 4-х цветного лазерного флуоресцентного детектора для капиллярного электрофореза.
- Пройдя через светоделитель, отражательные и полосовые светофильтры, флуоресценция регистрируется ФЭУ. Паразитный свет от стенок капилляра в этой схеме большей частью отражается в других направлениях, что уменьшает его проникновение на фотоприёмник и снижает интенсивность фоновой засветки. В конфокальной системе может использоваться высокоапертурный микрообъектив, который позволяет сильно сконцентрировать свет в капилляр и собрать флуоресценцию в большом телесном угле. Глубина поля такой оптической системы достаточно поэтому облучается только внутренняя область капилляра, что также снижает рассеянный свет. Некоторые трудности в работе с конфокальным детектором могут возникнуть при юстировке светоделителя, чтобы сделать соосными возбуждающий луч и флуоресценцию, особенно при работе c невидимым диапазоном.

Конфокальная система детектирования также открывает возможность детектирования флуоресценции во многих капиллярах одновременно, что значительно увеличивает производительности КЭ. В этом случае можно сканировать микрообъективом поперёк оси капилляров, которые уложены параллельно друг другу. Таким образом было выполнено секвенирование ДНК в 96 капиллярах с применением четырёхцветного детектирования флуоресценции. Для возбуждения использовался ион-аргоновый лазер (488 нм) мощность 3-4 мВт. При сканировании микрообъектив перемещается со

см/сек. Флуоресценция скоростью OTчетырёх красителей разделяется четыре канала детектирования помощью на дихроичных светоделителей, и, пройдя узкополосные светофильтры, фокусируется фотоумножителя. на 4 Такая система обладает высокой чувствительностью И производительностью, поэтому аппаратное обеспечение методов анализа ДНК с помощью ПЦР и капиллярного электрофореза использует флуоресцентные системы детектирования как наиболее чувствительные. Так как анализ ДНК практически всегда отличается низкими концентрациями и малыми количествами пробы (вплоть нескольких молекул), ДΟ усовершенствование техники детектирования остаётся актуальным вопросом.

Литература

- 1. Беленький Б.Г. Капиллярные сепарационные методы и их использование в аналитической химии. Российский химический журнал ЖРХО им. Д.И. Менделеева. 1994. Т 38, С.25-32.
- 2. Козулин Р.А., Курочкин В.Е., Золотарев В.М. Оптический журнал, 2005, Т.72, №1, С.25-27.
- 3. Курочкин В.Е., Козулин Р.А., Золотарёв В.М. Научное приборостроение. 2003, Т.13, №2, С.13-16.
- 4. T. Wang, J. H. Aiken, C. W. Huie, R. A. Hartwick. Anal. Chem. 1991. v.63, P.1372-1376.
- 5. R. Weinbenger. Practical Capillary Electrophoresis, Academic Press, Boston. 1993.
- 6. A. E. Bruno, A. Paulus, D. J. Bornhop. Appl. Spectrosc. 1991. v.45, P.462-467.
- 7. J. A. Taylor, E. S. Yeung. Anal. Chem. 1993. v.65, P.956.
- 8. Y. Deng, B. Li. Appl. Opt. 1998.v. 37, P.998-1005.
- 9. C. Y. Chen, M. D. Morris. Appl. Spectrosc. 1998. v.42, P.515-518.

ОСНОВЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И РЕФРАКТОМЕТРИИ

1. Принципы устройства спектрометров

Основные ИК спектрофотометры по общим принципам устройства можно разделить на две группы. Первая включает приборы с последовательным сканированием и регистрацией спектра с помощью одно канального приемника, а вторая — спектрофотометры, в которых на приемник попадает излучение всего изучаемого спектрального диапазона. и той и другой групп могут быть диспергирующие и недиспергирующие. Диспергирующие приборы первой группы — это до распространенные времени наиболее сканирующие недавнего спектрометры. К недиспергирующим приборам в настоящее время распространение получившие широкое фурьеотносятся

спектрофотометры.

Диспергирующие ИК спектрометры бывают о д н о л у ч е в ы м и и д в ух л у ч е в ы м и. Чтобы получить спектр нужно зарегистрировать сигнал от образца, а также сигнал от источника. Принимая интенсивность при каждой λ в этих спектрах соответственно как I_{λ} и $I_{0\lambda}$, находят значение пропускания $T_n = (I_{\lambda} / I_{0\lambda})*100\%$ и строят спектральную кривую в зависимости от λ (или v) или аналогично для поглощения (1 - T)*100%, или оптической плотности A = lg(1/T).

1. Диспергирующие спектрометры

1.1 Основные элементы спектрометра

Спектрофотометр, предназначенный ДЛЯ спектров получения поглощения в оптическом диапазоне частот, состоит из следующих основных блоков: 1) источника излучения со сплошным спектром; 2) монохроматора для спектрального разложения излучения; 3) приемника излучения; 4) усилительной системы; 5) регистрирующего устройства. Монохроматор является главной оптической частью любого спектрофотометра. Основным элементом обычного монохроматора служит, так называемый,

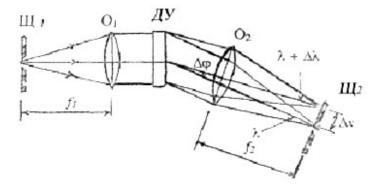


Рис.1.1. Принципиальная схема монохроматора.

диспергирующий элемент — призма (или дифракционная решетка), осуществлявшие процесс разложения падающего излучения в спектр. На Рис.1.1 показана типовая обобщенная схема монохроматора. Здесь Ш₁ входная щель, на которую фокусируется исследуемое излучение; О₁ объектив коллиматора (в его фокальной плоскости помещена щель \coprod_1), служащий для создания параллельного пучка лучей, направленного на диспергирующее устройство ДУ(призма или дифракционная решетка); О2 объектив камеры, предназначенный для создания из системы параллельных пучков разных длин волн λ (например, λ и $\lambda + \Delta \lambda$) системы монохроматических изображений входной щели (спектр) в своей фокальной плоскости; Щ2—выходная щель монохроматора (в фокальной плоскости объектива O_2), посредством которой можно выделить из спектра определенный интервал длин волн (или частот) и направить этот световой поток на приемник радиации, помещенный за щелью Щ2. Спектр, получаемый в фокальной плоскости объектива камеры O_2 , представляет

совокупность монохроматических изображений входной щели, смещенных друг относительно друга за счет различия в углах отклонения призмой (или решеткой) пучков различных длин волн. Поворот диспергирующего устройства ДУ приводит к перемещению спектра вдоль выходной щели \mathbb{H}_2 и последовательному выделению разных длин волн. Такой процесс называется сканированием спектра. Таким образом, монохроматор представляет собой прибор, разлагающий сигнал сложного спектрального состава на его гармонические составляющие.

Монохроматор обладает набором параметров, важнейшими из которых являются линейная дисперсия, разрешающая сила и светосила прибора.

1. Линейная дисперсия D характеризует величину спектрального интервала, приходящегося на определенный линейный интервал в фокальной плоскости объектива (O₂). Так, если изображения щели Щ₁ для длин волн λ_1 и λ_2 находятся в спектре на расстоянии Δl друг от друга, то $D = \Delta l/\Delta$ λ , где Δ $\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$. Таким образом, линейная дисперсия

$$D = d\lambda/dl$$

показывает, какой интервал длин волн (или частот) укладывается на линейном интервале dl в плоскости изображения спектра. Очевидно, чем выше D, тем при прочих равных условиях дальше отстоят друг от друга изображения, соответствующие длинам волн λ_1 и λ_2 .

Зная D, можно найти такую важную характеристику монохроматора, как спектральная ширина щели s, которая определяется следующим приближенным выражением:

$$s=(1/D)\cdot h=(dl/d\lambda)\cdot h$$

,где h — геометрическая ширина выходной щели \coprod_2 . Как следует из формулы, спектральная ширина щели равна интервалу длин волн $\Delta\lambda$ (или частот Δ ν) выделяемому из спектра выходной щелью \coprod_2 . Иными словами, это ширина выходной щели в длинах волн λ или частотах ν .

Разрешающая сила R определяет минимальное расстояние $\Delta\lambda$ между двумя спектральными полосами, которые могут быть разрешены с помощью данного монохроматора. Разрешающая сила R выражается формулой:

$$R = \lambda / \Delta \lambda$$

и имеет различные значения в разных областях спектра, поскольку для призменных приборов она зависит от дисперсии призмы, которая, как известно, наибольшая в коротковолновой области спектра.

3. Светосила монохроматора S характеризует наибольшую величину светового потока, который может быть пропущен через данный прибор. Светосила определяется величиной телесного угла, под которым из центра входной щели \mathbf{H}_1 видны края объектива коллиматора \mathbf{O}_1 . Обычно светосилу выражают через так называемое относительное отверстие

монохроматора:

$$S = (d_1 / f_1)^2$$

,где d_I и f_1 — диаметр и фокусное расстояние объектива O_1 .

Понятие об относительном отверстии позволяет рассмотреть вопрос о правильном освещении входной щели спектрометра. Оптимальными условиями освещения являются такие, при которых апертуры осветителя и монохроматора. В противном случае либо не будет полностью использоваться светосила спектрометра, либо в монохроматор попадет рассеянный паразитный свет, минующий диспергирующий элемент, но способный попасть на выходную щель.

Принцип спектрометрических измерений при реализации разных методов анализа обладает значительной общностью в схеме измерений и в элементной базе, что наглядно видно из Рис.1.2, на котором для примера сопоставлены три схемы атомного анализа: абсорбционный, флуоресцентный и эмиссионный.

В схеме абсорбционного анализа спектральная лампа излучает линейчатый спектр, в котором присутствуют характеристические линии элементов, которые должны анализироваться. Горелка или другой термических источник атомизирует исследуемое вещество, находящееся в растворенном виде. Нейтральные атомы вещества, после того как они преобразуются в паровую фазу, будут поглощать в характеристических участках спектра. В итоге будет ослабление светового потока источника, которое будет пропорционально концентрации вещества в пробе. Приемник регистрирует сигнал, который затем обрабатывается в приемнорегистрирующей части прибора.

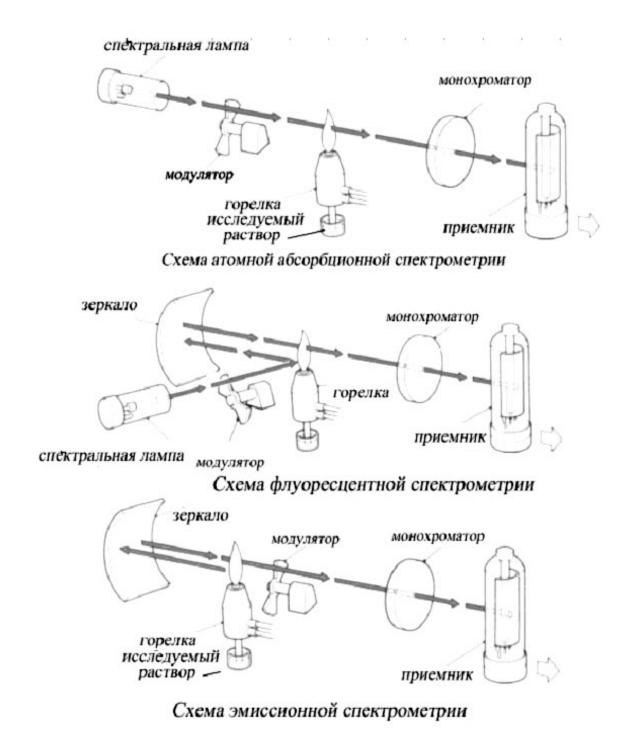


Рис.1.2. Основные принципиальные оптические схемы спектрального атомного анализа.

В схеме флуоресцентного анализа спектральная лампа возбуждает пары анализируемого вещества, которые после релаксируют на основной уровень и излучают характеристические линии своего спектра.

В эмиссионном методе анализа горелка сама служит термическим источником возбуждения атомов, излучение которых выделяется монохроматором и затем регистрируется с помощью приемника.

Современный спектрофотометр является прибором, в котором наряду с

оптической частью важную роль играет приемно-усилительнорегистрирующая система. Как и монохроматор, приемно-усилительная система обладает рядом параметров, важнейшими из которых являются абсолютная и относительная спектральная чувствительность, уровень собственных шумов и инерционность.

- Абсолютная относительная спектральная чувствительность характеризует эффективность преобразования энергии излучения в энергию электрических сигналов, а также зависимость этого процесса от спектрального состава излучения. Чем выше чувствительность, тем с большими значениями сигналов приходится иметь дело, что является благоприятным для регистрации спектра фактором. При прочих равных чувствительность определяется типом качеством используемого приемника, условиями его работы, а также особенностями усилительной и регистрирующей частей спектрометра.
- 2. Уровень собственных шумов определяется разнообразными случайными процессами в приемно-усилительной системе, которые приводят к нестабильности коэффициента усиления.
- 3. Инерционность приемно-усилительной системы характеризует скорость ее реакции на поданный сигнал. Время, в течение которого сигнал на выходе достигает уровня (1—1/е), принято называть постоянной времени ф приемно-усилительной системы. Чем меньше значение ф', тем быстрее реагирует радиотехническое устройство на поданный сигнал, и, наоборот, чем больше величина ф, тем более инерционным является это устройство.

1.2.Одно- и двухлучевой метод регистрации спектров

Все спектрофотометры, предназначенные для измерения спектров поглощения, можно разделить группы—однолучевые на две И Однолучевым называется прибор, В двухлучевые. котором получения спектра (например, спектра коэффициента пропускания Т) требует последовательного исполнения ДВУХ операций измерения спектра источника излучения без образца (I_0) , а затем излучения, прошедшего через образец (I). Путем деления одного спектра на другой получаем $T=I/I_0$.

Теперь чаще используется двухлучевая схема, которая позволяет выравнивать фон, т. е. линию полного пропускания, и компенсировать поглощение атмосферных паров H_2O и CO_2 , а также ослабление пучков окнами кюветы и, если необходимо, поглощение растворителей.

Блок-схема двухлучевого сканирующего ИК спектрометра представлена на Рис. 1.3.

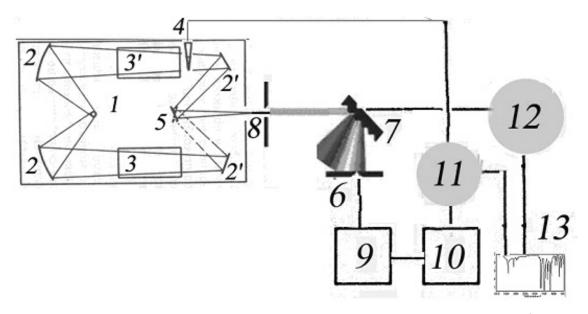


Рис.1.3. Принципиальная схема двухлучевого сканирующего ИК спектрфотометра

Регистрация спектра осуществляется следующим образом. ИК излучение от источника І делится на два пучка. Рабочий пучок проходит через образец -3, а пучок сравнения—через компенсатор в виде клина(гребенки или диафрагмирующей шторки) - 4. Дополнительно в канал сравнения может быть установлена компенсационная кювета-3', особенно часто это практикуется когда измерения проводятся с жидкостями. С помощью зеркал 2 и 2' пучки сводятся на поворотном модуляторе 5. С помощью модулятора пучки поочередно направляются на входную монохроматора и через нее на диспергирующий элемент(нарезная дифракционная решетка)-7. При медленном его повороте (или повороте зеркала Литтрова за призмой), осуществляемом мотором развертки 12, через выходную щель 6 монохроматора на приемник 9 последовательно приходят вырезаемые щелью узкие по интервалу длин волн монохроматические лучи. Если излучение данной длины волны в рабочем пучке и пучке сравнения имеет разную интенсивность, например, ослаблено в рабочем пучке поглощением образца, то на приемнике возникает переменный электрический сигнал, поступающий на усилитель 10. После усиления и преобразования этот сигнал поступает на мотор отработки 11, который приводит в движение фотометрический клин 4 до уравнивания потоков в канале образца и канале сравнения (метод оптического нуля). Движение фотометрического клипа связано с движением регистрирующего устройства (с мотором развертки спектра 12) по ординате, а диспергирующего элемента -7—с перемещением пера регистрирующего устройства по абсциссе. Таким образом, в зависимости от градуировки в регистрироваться спектр 13 - кривая процессе сканирования может зависимости пропускания (поглощения) в процентах или оптической плотности образца от волнового числа(или длины волны).

Двухлучевые спектрофотометры получили весьма широкое распространение. Они характеризуются значительным разнообразием

конструкций и, в частности, конструкций фотометрического клина. Этот ИК-спектрофотометров обычно представляет которая диафрагмирует часть светового пучка в канале сравнения, чем сканирования. выравнивается поглощение В образце В процессе Двухлучевые спектрофотометры работают по определенным программам, предусматривающим выполнение оптимальных условий спектров. Такие приборы удобны для проведения спектро-аналитических В настоящее время все большее распространение получают исследований. приборы недисперсионного типа – Фурье - спектрометры, автоматическом режиме выдают спектр нужном формате.

Однолучевые спектрофотометры имеют в настоящее время сравнительно ограниченное применение, однако они обладают некоторыми важными достоинствами. Так. например, при проведении особо тонких спектроскопических экспериментов в узких спектральных интервалах многие исследователи применяя специальные методики измерения(отражение, диффузное отражение, фотоакустика И др.) предпочитают пользоваться именно однолучевыми спектрометрами.

2. Основы Фурье-спектрометрии

Фурье-спектроскопия по сравнению с приборами дисперсионного типа имеет ряд больших достоинств. Два главных преимущества интерферометров перед обычными спектрометрами заключаются следующем. Во-первых, это выигрыш в энергии за счет того, что при сканировании в каждый момент времени на приемник попадает излучение всего исследуемого спектрального диапазона длин волн, а не узкий его определяемый монохроматоре обычного диспергирующей системой и щелями. Иными словами, в интерферометре в течение всего времени сканирования получается информация одновременно исследуемом спектральном диапазоне, обычном спектрометре в разные моменты времени получается только об узких спектральных полосах исследуемого диапазона. Данное преимущество интерферометров особенно важно в длинноволновой области, где интенсивность излучения источника мала и отношение сигнала к шуму является лимитирующим фактором.

Во-вторых, большой выигрыш дает возможность повышения разрешающей силы интерферометра без уменьшения потока лучистой энергии. Разрешающая способность фурье-спектрометра пропорциональна максимальной разности хода пучков и, чтобы повысить, например, вдвое разрешение спектра, нужно просто удвоить длину перемещения зеркала, т.е. и время регистрации. Не накладывает больших ограничений на разрешение апертура, и можно использовать большие телесные углы, как у источника, так и у приемника. У дифракционных спектрометров разрешение находится в обратно пропорциональной зависимости от ширины щелей, а энергия, попадающая на приемник, пропорциональна квадрату площади двух одинаковых щелей. Если вдвое уменьшить ширину щелей (для повышения

разрешения), то сигнал уменьшится в четыре раза и для сохранения отношения сигнала к шуму время регистрации необходимо увеличить в 16 раз.

В интерферометрах проще, чем в дифракционных спектрометрах, осуществляется фильтрация излучения нужного спектрального диапазона, т.е. значительно упрощается проблема устранения паразитного или рассеянного света.

достоинства преимущества обеспечивают такие фурьеспектроскопии, как очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала; очень высокое разрешение и высокая точность определения волновых чисел; быстродействие, т. е. возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен см-1 составляет менее 1 сек и др. Эти достоинства и большие, зачастую определяют уникальные возможности спектроскопии, которая уже находит широкое применение в различных направлениях науки и техники.

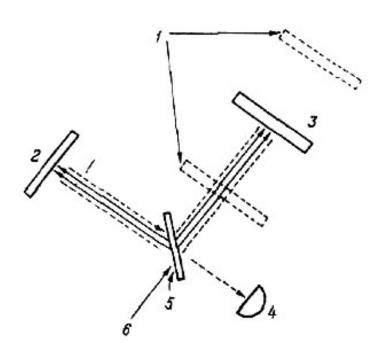


Рис.1.4. Оптическая схема интерферометра Майкельсона.

1 — предельные положения подвижного зеркала; 2 — неподвижное зеркало (M_1) ; 3 — подвижное зеркало (M_2) , 4 — приемник; 5 — светоделитель (M_T) ; 6 — источник.

Рассмотрим принцип действия ИК фурье-спектрометра, основу которого оставляет интерферометр типа Майкельсона, Рис.1.4.

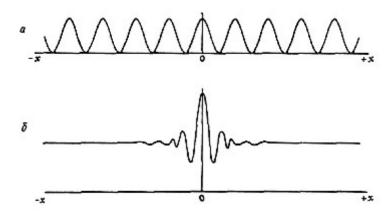


Рис.1.5. Выходной сигнал с приемника интерферометра в зависимости от смешения зеркала x для монохроматического источника (a) и для идеального полихроматического источника (b). В положении 0 оба плеча интерферометра имеют одинаковую длину

Рассмотрим случай монохроматического источника. Половина излучения отражаясь OT полупрозрачного зеркала светоделителя, направляется на зеркало М₁ отражается и вновь через светоделитель приемник. Другая часть излучения проходит попадает светоделитель к зеркалу M_2 , отражающему его обратно к светоделителю, который частично отражает излучение на приемник. оптические пути обоих плеч интерферометра равны, два пучка интерферируют с усилением амплитуды. Если зеркало M_2 смещено в каком-либо направлении на расстояние л/4, то путь излучения в этом плече изменяется на $2\pi/4$ или $\pi/2$ и оба пучка, интерферируя, ослабляются. По мере движения зеркала M_2 на расстояние л/4 периодически возникает интерференция с усилением или ослаблением излучения Разница длин оптических путей двух плеч интерферометра называется разностью хода. В ИК-интерферометрах максимальная разность хода лежит обычно в пределах от 2 до 21 см. По мере движения зеркала M_2 приемник «видит» световой пучок, интенсивность которого меняется по косинусоидальному закону, как это показано на Рис.1.5,a. Если 1(x) интенсивность света, попадающего на приемник, x - смещение зеркала в сантиметрах, В(н)-интенсивность источника как функция частоты н в см, то уравнение для сигнала имеет вид

$$I(x) = B(v)Cos(2\pi x v) \tag{1}$$

Если теперь добавить второй монохроматический источник, имеющий частоту, результирующая зависимость другую TO координатах «положение зеркала - интенсивность» будет выглядеть так, как показано на Рис. 1.5, a, за исключением того, что пики будут касаться оси абсцисс при Приемник других положениях. будет «видеть» сумму двух косинусоидальных волн, или

$$I(x) = B(v_1)Cos(2\pi x v_1) + B(v_2)Cos(2\pi x v_2)$$
 (2)

Если добавлять третью, четвертую и т. д. до бесконечного числа частот

(т. е. рассматривать полихроматический источник), то в приемнике возникает сигнал от суммы косинусоидальных волн:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(v) Cos(2\pi x v) dv$$
(3)

Этот сигнал будет в основном постоянным для большинства положений подвижного зеркала, но, когда оба плеча интерферометра имеют одинаковую длину оптического пути, все косинусоидальные волны находятся в фазе и на интерферограмме будет наблюдаться «центральный всплеск» (Рис.1.5.б). (На практике идеально полихроматического источника не существует, так как всегда имеется некоторое атмосферное поглощение. Поэтому в области крыльев интерферограммы будут наблюдаться затухающие колебания - «вигли».

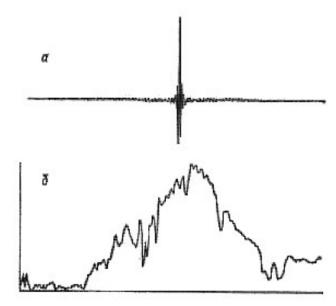


Рис.1.6. a— интерферограмма излучения черного тела, прошедшего через полистирол; δ —ИК-спектр полистирола, полученный по однолучевой схеме

Чтобы понять, как возникает интерферограмма и как происходит ее декодирование (расшифровка) при наличии полос поглощения, можно использовать сходные рассуждения. Предположим, что полихроматического источника вычитается одна частота (т. е. вводится поглощения). Вдоль интерферограммы возникает косинусоидальная волна с этой частотой. Вычитание второй частоты приведет к вычитанию второй косинусоидальной волны и т. д. Результирующая интерферограмма будет синтезирована из всех частот, за исключением тех, что поглощены образцом. Типичная интерферограмма и результирующий спектр полистирола, полученный на однолучевом приборе, показаны на Рис.1.6.

Уравнение (3) является одним из двух уравнений преобразования Фурье по косинусам. Второе уравнение имеет следующий вид:

$$B(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) Cos(2\pi x v) dx$$
 (4)

Эти два уравнения определяют взаимосвязь между интерферограммой и спектром. Преобразование интерферограммы в спектр производится на ЭВМ с использованием специального алгоритма преобразования. Для расчета спектра в интервале 400-3800 см-¹ с разрешением 0,5 см⁻¹ требуется примерно 16000 машинных слов.

Поскольку на практике протяженность интерферограммы не может быть от $+ \infty$ до $- \infty$, ее ограничивают, используя подходящую сглаживающую математическую функцию. В случае прямоугольной функции, представленной на Рис.1.7, 1.8, получается после фурье-преобразования косинусоидальная волна, а результирующая функция имеет вид, показанный на Рис.1.7, ε .

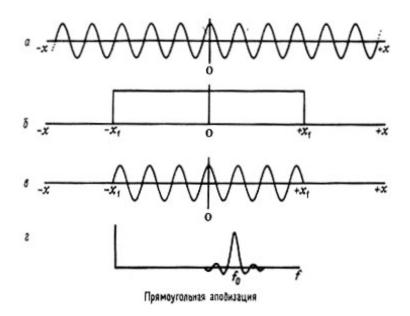


Рис.1.7. Влияние прямоугольной сглаживающей функции.

a — бесконечная косинусоидальная волна; δ — сглаживающая функция; ϵ — косинусоидальная волна, получающаяся в результате перемножения функций a u δ ; ϵ — изображение преобразования Фурье сглаженной косинусоидальной волны .

Боковые сигналы могут быть подавлены умножением интерферограммы на *аподизирующую* функцию, такую, как треугольная или трапецеидальная(Рис.1.8). Используются и другие аподизирующие функции, от выбора которых зависят отчасти разрешение, контур полос и фотометрическая точность измерения поглощения, см. Рис.1.9. Аподизация — операция уменьшения побочных максимумов за счет выбора подходящей функции выходного отверстия, на которую умножается интерферограмма.

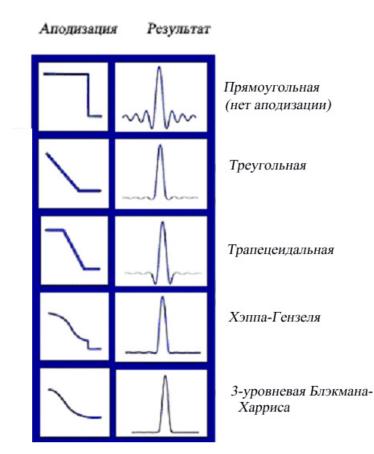


Рис.1.8 Влияние формы сглаживающей (аподизирующей) функции на подавление побочных максимумов.

Приближенный расчет выигрыша энергии в интерферометре по сравнению с диспергирующим спектрометром дает превосходный результат. Мы уже обсуждали выигрыш Фелжетта \sqrt{N} , где N — число разрешаемых элементов (N = 3400 и \sqrt{N} = 58 для интервала 3800-400 = 3400 см- 1 при разрешающей способности 1 см- 1).

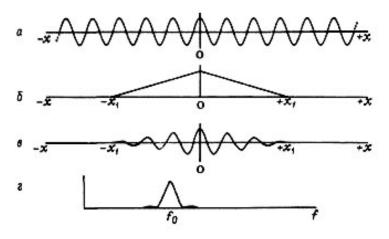


Рис.1.9 Влияние треугольной аподизации.

a — косинусоидальная волна; b — функция аподизации; b — косинусоидальная волна, подвергшаяся аподизации в результате умножения a на b; c — изображение преобразования Фурье косинусоидальной волны, подвергшейся аподизации

Дополнительно интерферометр имеет более высокий геометрический фактор-коэффициент, называемый *выигрышем Жакино* (по имени

французского исследователя), и его появление можно объяснить тем, что входное отверстие интерферометра имеет круглую, а не щелеобразную форму. За счет этого от интерферометра ожидается выигрыш в энергии в 80-200 раз.

Однако наблюдаемый в действительности выигрыш для отношения сигнал/шум гораздо меньше — порядка 3 — 10 раз по сравнению с дифракционным спектрометром.

Этот выигрыш сложным образом зависит от разрешения, длины волны, типа приемника и других факторов. Для современных спектрометров главной причиной указанного несоответствия является МЭШ (мощность, эквивалентная шуму) приемника на основе триглицинсульфата (ТГС), которая в 20 раз ниже, чем у термоэлемента. В этой же связи хорошо сконструированный разделитель пучков по своим параметрам может быть лучше решетки, однако некоторые из ранее созданных разделителей менее эффективны. Ниже 600 см-¹ разделитель пучков из Ge/KBr работает хуже, чем решетка. В циклическом режиме дифракционный прибор превосходит Фурье-спектрометров интерферометр. Большая светосила получать спектр за секунды, а при необходимости и за доли секунды. На Рис.1.10 показан спектр НПВО полипропилена, зарегистрированный на серийном Фурье-спектрометре за 5 секунд, см. Приложение, где приведен спектр пропускания полипропилена.

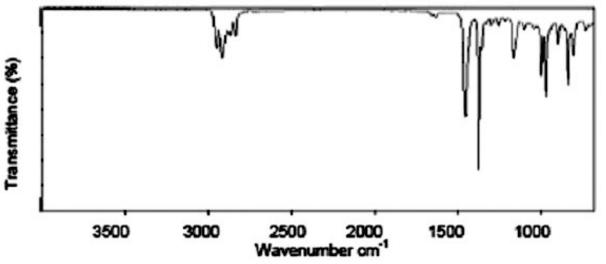


Рис.1.10. Спектр НПВО полипропилена. Время регистрации спектра 5 секунд, Фурьеспектрометр Bruker VECTOR 22.

В современных серийных Фурье-спектрометрах среднего разрешения около 1-2см⁻¹ разность хода обеспечивается не за счет линейного перемещения одного из зеркал интерферометра, а за счет поворота уголково-возвратного отражателя(Rock Solid), см. Рис.1.11. Это существенно упрощает конструкцию интерферометра и повышает ее надежность и стабильность.

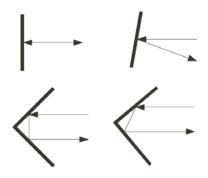


Рис.1.11. Схема работы уголково-возвратного отражателя Rock Solid, устанавливаемого на Фурье-спектрометрах Bruker. В верхней части рисунка показано влияние непараллельности смещения плоского зеркала на изменение направления отраженного луча.

Считается, что дальнейшее улучшение работы интерферометров может быть связано с использованием процесса, основанного на введении преломляющих материалов в одно из плеч интерферометра. Чтобы в интерферометре не происходило потери информации, все полосы должны иметь близкую амплитуду, соответствующую возможностям записывающего устройства. С этой целью в каждое из плеч интерферометра вводят пластинки различающейся дисперсией. Расщепление улучшает сигнал/шум, если ШУМ обусловлен ограниченностью динамического диапазона записывающей системы. Центральный пик интерферограммы, таким образом, уширяется. При этом расчеты усложняются, но отношение сигнал/шум улучшается.

Направления развития фурье-спектрометрии

В силу своих уникальных характеристик фурье-спектрометрия применима к решению ряда специальных проблем, включая экологические, которые было бы трудно или невозможно решить с помощью дисперсионного спектрометра.

Большой выигрыш отношения сигнал/шум в регистрируемом спектре до нескольких порядков обусловил стремительное развитие фурье-спектрометрии **(ΦC).** В ФС начале своего развития использовалась главным образом для длинноволнового участка спектра ($\lambda \ge 20$ мкм) в связи с тем, что точности, предъявляемые к оптико-механической части прибора, пропорциональны настоящее время имеются ФС, работающие от 0,2мкм. IFS 120HR имеет спектральное Серийный ФС фирмы Bruker разрешение 0,002 cm⁻¹ , то есть относительное разрешение в стандартном спектральном диапазоне достигает 2400000, и работает в спектральной области от 42000 до 5 см⁻¹, то есть от 0,24 до 2000мкм (стандартная область 4800 -450 см⁻¹, то есть от 2,08 до 22,2 мкм). Относительная точность привязки шкалы волновых чисел в этом приборе не хуже 0.5×10^{-7} и абсолютная не хуже 5×10^{-7} см⁻¹. На основе микротехнологий разработан самый миниатюрный на настоящее время ФС, имеющий размеры 5х4х3 мм³, работающий в видимой области спектра (550-700 нм) и обеспечивающий спектральное разрешение $\Delta\lambda=$ 4нм на $\lambda=$ 633 нм. Подавляющее большинство космических спектрометров, особенно для ИК области спектра, работают также на этом принципе.

Установив матрицу фотоприемников в фокальной плоскости выходного коллиматора и снимая отдельные интерферограммы с каждого пикселя (каждого элемента матрицы), можно получить одновременно, как спектральное разрешение, в зависимости от достигнутой за время сканирования подвижного зеркала разности хода, так и пространственное разрешение по двум координатам пространства, в зависимости от числа и столбцах приемной матрицы. строках сформулировано еше одно новое преимущество динамических (изменяющих разность хода времени) фурье-спектрометров над В0 классическими приборами. В последних, при постановке матрицы на выходе спектрального прибора, получаем спектральное разрешение по одной координате, а по другой координате получаем пространственное разрешение, что иногда усложняет привязку обработку сигнала.

В отличие от динамических фурье-спектрометров, в которых изменение разности хода ведется во времени, в статических фурье-спектрометрах изменение разности хода осуществляется в пространстве, например, интерферометра Майкельсона наклоном одного ИЗ зеркал использование интерферометра сдвига. Отсутствие подвижных частей дает возможность использования этих приборов даже в УФ области приемников спектра. При использовании линейки возможна максимально быстрая регистрация интерферограммы, ограничивающаяся только быстродействием приемника и величиной регистрируемого сигнала. Энергетические соотношения сигнал/шум в статических ФС ближе всего к классическим полихроматорам. Но, как и присущ большой геометрический фактор. превосходящий геометрический фактор динамических ФС, широкий рабочий спектральный диапазон, возможность точно привязать шкалу длин волн по одному калибровочному эталону. Особый интерес представляют компактные, нерасстраиваемые недорогие, спектрометры (ФС) статического типа, не содержащие подвижных оптических элементов. Развитие оптической элементной базы позволяет в супермалогабаритном исполнении, если ЭТИ приборы принципы поляризации излучения и соответствующие аппаратные выбраны за основу формирования оптической схемы. Это перспективу получения приборов нового поколения суперминиатюрных, нерасстраиваемых, но обладающих всеми обычными преимуществами статических ФС.

Пример схемного решения такого ФС приведен на Рис.1.12. Высокий научно-технический уровень разработки определяется включением в состав прибора оригинальных поляризационных призм, многоэлементного

фотоприемника компьютера, осуществляющего И обработку информации. Выбор среди возможных поляризационных схем в пользу призмах Волластона объясняется возможностью микроминиатюризации прибора, поскольку при отсутствует выходной фурье-объектив, а значит схема становится короче на величину его фокусного расстояния. Две призмы Волластона с углами клиньев θ_1 и θ_2 и соответственно углами расщепления α_1 и α_2 , имеющие толщины f_1 и f_2 , расположены на расстоянии а друг от друга. Направления оптических осей в клиньях призм обозначены стрелками и точками. ортогональными поляризациями пространственно разводятся первой призмой на угол α_1 и затем сводятся второй призмой на некотором расстоянии b **OT** выходной грани последней призмы, интерферируют. Возможность интерференции обеспечивается установкой призм между двумя поляризаторами 4 и 5, плоскости пропускания которых параллельны и составляют угол 45° с главными направлениями призм. Интерференционная картина представляет собой систему полос,

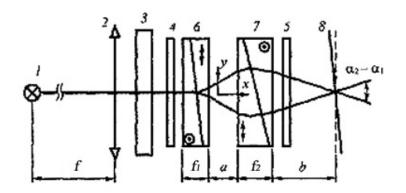


Рис.1.12. Принципиальная оптическая схема статического Фурье-спектрометра поляризационного типа. Разработка ВНЦ «ГОИ им. С.И.Вавилова»:1 - исследуемый источник излучения, 2 - объектив, 3 - полосовой фильтр и/или исследуемый образец; 4,5-поляризаторы; б, 7-призмы Волластона; 8- ПЗС матрица.

параллельных ребрам клиньев. Нулевая полоса располагается в серединной плоскости. Разность хода Δ в плоскости локализации интерферограммы пропорциональна разности углов разведения α_1 - α_2 призм, при малых значениях которых она составляет

$$\Delta(\lambda) = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot x$$

, где x - пространственная координата, совпадающая c направлением изменения разности хода в интерферограмме.

При этом Δ является также и функцией длины волны λ , поскольку

$$\alpha_{1,2}=2\mu(\lambda)tg\theta_{1,2}$$

, где $\mu(\lambda)$ - разность показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей для кристаллического шпата. Разность хода Δ возрастает пропорционально расстоянию х от центра картины. Для малых углов α приближенное соотношение имеет вид: $\Delta \cong \mathbf{x}(\alpha_1 - \alpha_2)$.

Предельное значение телесного угла входного отверстия для поляризационного СФС определяется из условия: изменение разности хода между наклонными и осевыми пучками лучей равно половине длины волны. Расчетная формула для максимального значения i_{max} линейного угла с оптической осью имеет вид:

$$i_{\text{max}} = [2\lambda n_0^2 n_e t (n_0 - n_e)]^{\frac{1}{2}}$$

где $t = f_1 + f_2$ - суммарная толщина обеих призм Волластона, n_o - и n_e - показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей.

На положение плоскости локализации наибольшее влияние оказывают разности углов α и расстояние между призмами а. Вынос плоскости локализации увеличивается при уменьшении $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и увеличении а. Приемник устанавливается так, чтобы его чувствительная площадка совпадала с плоскостью интерференционной картины и нулевая полоса располагалась в центре.

Рабочие параметры такого СФС:

Область спектра, мкм	0,4-0,7
Разрешение, нм	1,0
Размер ПЗС	13мм х 500мкм
Число элементов(пикселов)	1024

На Рис.1.13 показан пример записи спектра пропускания пластинки Каталожного пурпурного стекла ПС-11 на описанном макете поляризационного СФС.

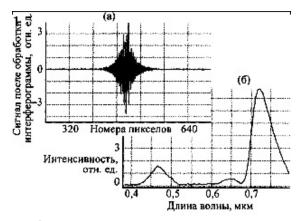


Рис.1.13. (а)-интерферограмма спектра пропускания стекла ПС-11, (б)- спектр, соответствующий этой интерферограмме.

Схему поляризационного СФС на базе призм Волластона можно трансформировать, если заменить эти призмы одним блок-фоконом, выполненным из анизотропных кристаллических волокон. Идея такого СФС основывается на явлении распространения света в анизотропном волокне в условиях полного внутреннего отражения. Двулучепреломление в таком волокне и большие различия в, обусловленные сдвигом фаз между ортогональными лучами при их отражении от границы волокна с оптически менее плотной средой и большим числом отражений в волокне, позволяют в

малых размерах такого анизотропного фокона реализовать большую разность хода. Изменение разности хода в пространстве обеспечивается различием толщины фокона по координате-х(вертикальная ось). Поворот фокона вокруг оптической оси позволяет изменять координату, что может быть полезно при разработке видеоспектрометров на этом принципе. Идея такого СФС показана на Рис.1.14.

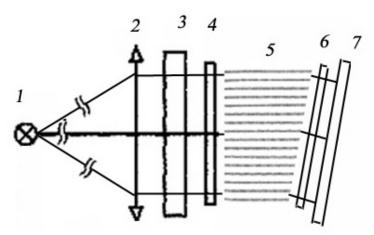


Рис.1.14.Принципиальная оптическая схема статического Фурье-спектрометра на фоконе из анизотропных кристаллических волокон: 1 - исследуемый источник излучения, 2 - объектив, 3 - полосовой фильтр и/или исследуемый образец; 4, 6 - линейные поляризаторы; 5 - клиновой фокон из анизотропных кристаллических волокон 7 - ПЗС матрица.

Следует также отметить, что еще одной особенностью спектрометров является наличие, так называемого фазового спектра интерферограммы. По виду фазового спектра интерферограммы истинное направление определить излучения онжом источник-приемник для каждой длины волны и наличие движения регистрируемого объекта и направления его движения во время интерферограммы. Дополнительную регистрации информацию, извлекаемую фазовых спектров фурье-спектрометра И3 многоэлементным приемником, онжом использовать ДЛЯ распознавания наличия излучающего точечного подвижного объекта определения направления зрения И Дальнейшим развитием аппаратуры зональной спектрометрии, зарекомендовала хорошо себя при распознавании идентификации объектов не только по их внешним физическим параметрам, внутренним физическим но и ПО И химическим свойствам, являются видеоспектрометры. Эти приборы объединяют в своем составе как аппарат изображения объекта с определенным пространственным разрешением, так и спектральную аппаратуру. Спектральная информация видеоспектрометра обеспечивает получение данных поглощения, отражения и теплового излучения исследуемых естественных и искусственных объектов при различных условиях состояния окружающей освещения И

пространственная информация позволяет судить о форме и размерах, о состоянии движения или покоя, в котором находится объект. При этом развитие фурье-спектрометрии идет по двум направлением. Дальнейшее развитие аналитических лабораторных фурьеспектрофотометров широкого трассовых фурьеприменения, спектрометров, полевых и полетных фурье-спектрорадиометров. С другой стороны, значительно расширяется применение статических и динамических фурье-спектрометров В составе полетных видеоспектрометров.

Литература

- 1. Толмачев Ю.А. Новые спектральные приборы. Принципы работы. Л. 1976, 125стр.
- 2. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир,1985.
- 3. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М.: Мир, 1982.
- 4. Белл Р. Дж. Введение в фурье-спектроскопию. М.: Мир, 1975.
- 5. Тарасов К.И. Спектральные приборы. Л:, 1977.
- 6. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1982, 336с.
- 7. Прикладная физическая оптика./Под ред. В.А.Москалева С.-Пб.: Политехника, 1995.
- 8. Конн Ж. Делуи Э, Конн П. И др. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения: Сб. статей, Пер. с фр. и англ. Под ред. Жижина Г.Н., М. Мир, 1971.
- 9. Vanasse G. Spectrometric techniques. V.1, V.2. NY, -Academic Press, -1981.
- 10. Горбунов Г.Г., Гридин А.С. и др. Обзорная многоканальная фурьеспектрорадиометрия. Ведомственный сборник. Сер.Х, 1989, вып. 254, С.36-40.
- 11. Горбунов Г.Г. Направления развития фурье-спектрометрии. Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. Вып. 13. Оптические технологии в фундаментальных и прикладных исследованиях-«ИНТЕГРАЦИЯ»-2004» Под. ред. В.М.Золотарева. СПбГУ ИТМО, 2004, С.151-156.
- 12. Егорова Л.В., Ермаков Д.С., Кувалкин Д.Г., Таганов О.К. Фурьеспектрометры статического типа. Оптико-механич. промышленность, 1992, №2, С.3-14.
- 13. Дричко Н.М., Егорова Л.В., Таганов О.К. Малогабаритный статический фурье-спектрометр поляризационного типа. Оптический журнал, 2006, Т.73, №12, С.51-54.
- 14.Золотарев В.М. Оптические свойства композитных систем на основе анизотропных волокон с осесимметричной укладкой. Оптика и спектроскопия. 2004, Т.97, №4, С.696-703.
- 15.IFS 120 HR. Brucer analitische messtechnik GMBH, 1999, Karlsruhe 21.
- 16. Manzardo O., Morter C., Herzig H.P. Miniaturized time-scanning Fourier Transform Spectrometer using an Electrostatic Actutor. Proc. SPIE –1999, v.3749, p.474-475.
- 17. Проспект фирмы ЛОМО.
- 18.Проспект фирмы Perkin Elmer (USA),

19.CD-диск 2004 и Проспекты фирмы Bruker (Германия), 20.Проспект фирмы Harrick Sci. Corp (USA)

2. Промышленные спектрофотометры и принадлежности *

2.1. Выбор спектрофотометра

Существуют разнообразные конструкции серийных приборов, и выбор данного спектрофотометра определяется в первую очередь задачами, которые будут на нем решаться. Другие критерии включают доступность, качество обслуживания и индивидуальный вкус спектроскописта-исследователя. Если, например, рассчитывают использовать прибор для общего качественного и количественного анализов, а также для исследования строения молекул, то можно выбрать двухлучевой спектрофотометр с довольно высокой степенью сложности. Если прибор будет использоваться для идентификации веществ, то требуется минимум сложности. Для рутинного количественного анализа существуют дешевые «колориметры» с низким разрешением, шкалой ординат высокой точности и встроенной микро-ЭВМ. Если предполагается выполнение широкого круга сложных работ, то следует рассмотреть возможность приобретения интерференционного спектрометра.

Имеются три ситуации, когда ИК-интерферометрия значительно превосходит дисперсионную спектроскопию: 1) задача, в которой требуется разрешение большого числа элементов (например, спектр с высоким разрешением в широком интервале), 2) необходимость быстрого сканирования, 3) регистрация таких слабых сигналов, что для записи спектра требуется неприемлемо длительное время (например, сильно и слабо поглощающие образцы). Интерферометр не имеет особого преимущества при простой регистрации спектров разнообразных образцов, требующих различных методов подготовки. Он не имеет также никаких преимуществ при рутинном анализе в ограниченных спектральных областях. При таких условиях диспергирующие спектрофотометры предпочтительнее.

Явное преимущество фурье-спектрометрии обусловлено тем, что спектральные данные вводятся в цифровом виде в память ЭВМ и с ними легко обращаться; шум можно снизить повторным сканированием и усреднением сигнала, спектры можно умножить на коэффициент пересчета, разделить или вычесть из другого спектра и т. д. Однако дифракционные спектрофотометры, оборудованные ЭВМ для обработки данных, могут выполнять те же операции.

Одним из недостатков фурье-спектрометрии является потребность в очень точных, а поэтому дорогостоящих деталях интерферометров. Для преобразования интерферограммы необходима также ЭВМ. Спектральный интервал, хотя и достаточный, ограничен обычно областью (400 - 3800 см-¹), и из-за понижения эффективности светоделителя работа фурье-спектрометра ухудшается (т. е. увеличиваются шумы) вблизи пределов этого интервала.

Различные спектральные области требуют различных светоделителей. Интерференционный спектрофотометр всегда сканирует полный спектр, и на каждую длину волны затрачивается одинаковое время; в дифракционном спектрофотометре использование замедлителя скорости позволяет сканировать быстрее или пропускать те области спектра, которые не представляют интереса или где поглощение отсутствует.

*При подготовке этого пособия использованы материалы, цитируемые в списке литературы.

2.2 Принципы выбора режима работы спектрофотометра

Владеть хорошим ИК-спектрофотометром еще не значит иметь хорошие спектры. Даже если допустить, что прибор находится в оптимальном режиме работы, определяющее значение для получения результатов имеет опыт и квалификация оператора. Перед обсуждением вопросов оптимизации работы приборов определим некоторые специальные термины, которые важны для понимания следующих разделов.

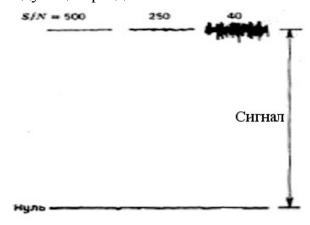


Рис.2.1. Отношение сигнал/шум для нескольких уровней шума.

Определение специальных терминов

Шум. Беспорядочные изменения сигнала создают шум. Шум измеряется величиной среднеквадратичного отклонения (СКО) пера самописца от положения какой-то период времени. Уровень среднего за неквадратичного шума составляет около 25 % от величины максимальной амплитуды шума (Рис.2.1). Шум является результатом ряда процессов: 1) джонсоновского шума, или теплового движения электронов в приемном элементе; 2) статистических тепловых флюктуации в элементе; 3) беспорядочного электронов проводниках движения В других компонентах 4) ложных электрических цепи усиления; сигналов, возникающих в неисправных деталях усилителя или из-за плохой его конструкции; 5) электрических сигналов, возникающих вне прибора. Для хорошо сконструированного спектрофотометра при правильной настройке шум в самописце будет в значительной степени джонсоновским, который подчиняется соотношению

$$(e_i)^2_{\alpha v} = 4kTR(\Delta f)10^{-7},$$
 (1) де k — постоянная Больцмана, T — температура, R — сопротивление

детектора, Δf — ширина полосы пропускания частот, (которая изменятся обратно пропорционально времени отклика).

Разрешение. Это наименьший интервал частот или длин волн, различимый при данных условиях. В диспергирующем спектрофотометре оно зависит от разрешающей силы диспергирующего элемента, ширины щели, конструкции и юстировки оптической системы. В интерференционном спектрофотометре разрешение зависит от максимальной разности хода, расходимости пучка, функции аподизации и, конечно, качества оптики.

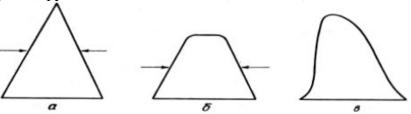


Рис.2.2. Некоторые возможные аппаратные функции спектрофотометра. Геометрическая ширина щели указана на половине высоты максимума энергии.

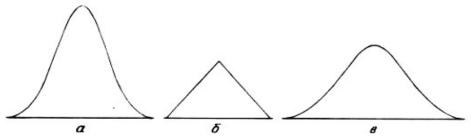


Рис.2.3. Влияние конечной ширины щели монохроматора на контур полосы. a — истинный контур полосы; δ — аппаратная функция; β — наблюдаемый контур полосы.

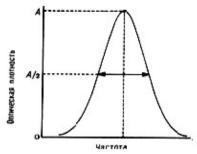


Рис.2.4. Ширина полосы поглощения, измеренная на половине высоты оптической плотности.

Постоянная времени. Для системы с критическим затуханием — это время, необходимое для того, чтобы после мгновенного воздействия постоянного по величине излучения сигнал на выходе достиг 1/e от своего предельного значения (где e — основание натурального логарифма).

Время отклика. Время отклика пера самописца - это время, необходимое для пробега пером всей шкалы при условиях слабого затухания. Численно оно примерно равно учетверенной постоянной времени.

Отношение сигнал/шум. Это отношение отклонения на полную шкалу к среднеквадратичной величине шума (Рис.2.1).

Ширина щели (геометрическая). Это величина раскрытия щелей, измеренная в микро- или миллиметрах.

Ширина щели (спектральная). Это интервал частот, пропущенных монохроматором через выходную щель, измеренный на половине максимальной интенсивности. Спектральная ширина щели для диспергирующего спектрофотометра может быть вычислена из геометрической при условии, что известны некоторые параметры, характеризующие прибор.

Аппаратная функция. Это распределение интенсивности в зависимости от частоты для излучения за выходной щелью, если входная щель освещена монохроматическим светом. Некоторые из идеальных аппаратных функций показаны на Рис.2.2. Реальная аппаратная функция спектрофотометра может быть определена в результате регистрации узкой полосы поглощения с известным доплеровским контуром. Этот метод свободен от тех ошибок, возникают при определении аппаратной функции которые сканирования излучения такого когерентного источника, лазер. Неправильно отюстированный спектрофотометр может давать асимметричную аппаратную функцию (Рис.2.2,в) или даже с несколькими максимумами. Наблюдаемый контур полос является сверткой аппаратной функции и естественного контура полосы (Рис.2.3).

Ширина полосы. Это ширина полосы в единицах волнового числа или длины волны, измеренная на половине высоты максимальной оптической плотности (Рис.2.4). Иногда ее называют полушириной полосы.

Нуль. Положение пера, достигаемое при перекрывании энергии в канале образца. Для каждой длины волны имеются истинная нулевая точка и ложный нуль, который отличается от первой количеством рассеянного излучения.

Таблица 1 Полосы поглощения, пригодные для измерения уровня рассеянного света

Интервал, волновых чисел, см-1	Интервал длин волн, мкм	Вещество	Толщина поглощающего слоя, мм
3600-3620	2,76-2,78	Фенол	20,0 (0,05М раствор)
3260 - 3335	3,00-3,07	Фенилапетилен	0.5
3045-3075	3,25-3,28	Хлористый метилен	1,0
2380-2460	4,07-4,20	Хлороформ	10
1675-1760	5,68-5,97	Апетон	0.5
1420-1590	6,30-7,05	Сероуглерод	1,0
1190-1240	8,07-8,42	Хлороформ	1.0
1120-1125	8,90-8,93	Тетрахлорэтилен	1.0
880-940	10.6-11.4	»	1.0
740-800	12,5-13,5	Четыреххлористый	0,1
645-700	14,3-15,5	Бензол	0,5

Рассеянное или паразитное излучение. Это излучение нежелательных частот, попадающее на приемник. Наиболее общими причинами рассеянного излучения являются царапины, загрязнения, мельчайшие несовершенства зеркал или диспергирующих элементов, спектры нежелательных порядков от решеток, отражения от поверхностей внутри монохроматора, нагревание щелей или образца, нагревание или загрязнение модуляторов.

Таблица 2

Материалы (окон для изм	ерения уровня	рассеянного	света
-------------	--------------	---------------	-------------	-------

Интервал волновых чисел, см	Интервал длин волн, мкм	Вещество	Толщина поглощающего слоя, мм
1000-2000	5,0-10,0	SiO ₂ (кварц)	7
700-1200	8,5-16,0	LiF	7
500-900	11,0-20,0	CaF ₂	7
250-500	20,0-40,0	NaCl	14
250-300	33,0-40,0	KBr	14

Приближенное измерение уровня рассеянного света может быть выполнено несколькими способами. В одном из них используется такой толстый слой образца, чтобы измеряемая полоса имела фактически полное поглощение. Этот метод не точен, так как сам образец поглощает некоторую часть коротковолнового излучения, которое могло бы внести вклад в рассеянную энергию. Могут быть также записаны спектры поглощения в области нужных частот (Табл. 1). В другом общепринятом методе используется окно из стекла, кварца, LiF, CaF₂, NaCl или КВг, которое пропускает высокочастотное излучение (источник большей части рассеянного света), но отсекает частоты несколько более высокие, чем частота исследуемой полосы (Табл. 2.).

2.3 Оптимизация режима работы спектрофотометра

Следует отметить, что рабочий режим ИК-спектрофотометра ограничен энергией и установка режима работы сводится к достижению оптимального компромисса между величинами, влияющими на условия записи спектров.

При накоплении и сопоставлении значительного числа спектров необходимо задать набор стандартных режимов работы спектрофотометра, чтобы все спектры были записаны при воспроизводимых условиях. Последующее рассмотрение правил работы применимо к диспергирующим спектрофотометрам.

Исследователю, работающему с диспергирующим спектрофотометром, важно понимать сущность трех основных параметров, определяющих работу прибора, и использовать их для оптимизации регистрации спектров.

Оператору доступны три основные регулировки: разрешение (ширина щели), уровень шума (усиление) и скорость сканирования (время отклика). Из этих параметров могут быть произвольно выбраны любые два, тогда третий определяется этим выбором. (При этом полагается, что искажения в спектре должны быть минимальны.) Ранее упоминалось, что в спектрофотометрах с оптическим нулем (наиболее распространенном типе приборов) перо самописца приводится в движение электромеханической следящей системой. Она состоит из замкнутого контура, включающего гребенку или оптический ослабитель в канале сравнения, термоэлемент или другой приемник, усилитель и сервомотор (мотор отработки), который вводит или выводит оптический ослабитель из пучка сравнения. Регулировка усиления цепи этой следящей системы оказывает определяющее

влияние на работу спектрофотометра. Если усиление слишком мало, то система будет реагировать медленно и неполно, если слишком велико, то сервомотор ослабителя (и перо) будет давать очень сильные выбросы или даже переходить в режим автоколебаний. Демпфирование (успокоение) следящей системы можно регулировать временем отклика, поэтому время отклика и усиление должны быть подобраны таким образом, чтобы получить наилучший отклик следящий системы. В свою очередь с временем отклика должна согласовываться скорость сканирования.

На энергию сервосистемы влияет как ширина щели, так и устанавливаемое усиление следящей системы. Эти два параметра должны быть сбалансированы таким образом, чтобы энергия в следящей системе поддерживалась на постоянном уровне. Более высокое усиление используется с узкой щелью, и наоборот.

Количественная связь между отношением сигнал/шум S/N, временем сканирования t и шириной щели w выражается как

$$S/N = ct^{l/2}w^2, (2.)$$

где c — постоянная.

Это уравнение получается следующим образом. Уравнение (1) для джонсоновского шума записывают в виде

$$N \sim (\Delta f)^{1/2} = (\text{постоянная времени следящей системы})^{1/2}$$
. (3)

Так как сигнал пропорционален квадрату ширины щели, или $S \sim w^2$, то при объединении этих выражений получается уравнение (2).

Из уравнения (2) видно, что отношение сигнал/шум увеличивается пропорционально квадрату ширины щели. Удвоение ширины щели уменьшает шум в 4 раза (при условии, что усиление следящей системы уменьшается, чтобы компенсировать большее количество энергии, достигающей приемника).

Шум можно также уменьшить, увеличив время сканирования. Запишем уравнение (2) другим способом:

Разрешение
$$\sim 1/w = ct^{1/4} (S/N)^{-1/2}$$
. (4)

Таким образом, чтобы удвоить разрешение, уменьшая ширину щели в 2 раза, необходимо увеличить время сканирования в 16 раз.

ИК-спектры, представленные в цифровом виде, могут быть сглажены в процессе преобразования данных в ЭВМ.

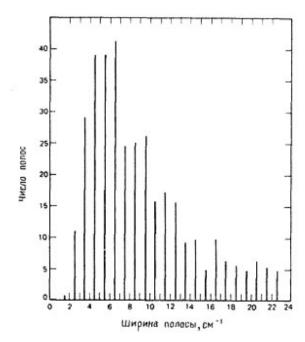


Рис.2.5. Распределение ширин полос поглощения в спектрах 347 жидких и твердых образцов, зарегистрированных на спектрофотометре со спектральной шириной щели 1 см-¹.

При сканировании могут возникать довольно большие ошибки как в интенсивности, так и в положении максимумов особенно для острых узких полос. Ширины, наблюдаемые для ряда случайно выбранных полос поглощения, показаны на Рис.2.5. Опишем методику по какой системе следует изменять основные параметры, чтобы удовлетворить такие требования, как высокое разрешение, быстрое сканирование или высокая количественная точность.

Предполагается, что блоки спектрофотометра функционируют нормально, а сам прибор эксплуатируется согласно заводской инструкции.

Сначала произвольно выбирается щелевая программа. Она может быть установлена согласно инструкции или лучше в 1,2—1,5 раза шире. Если в то можно замедлитель скорости, имеется выбрать сканирования 1 ч (60 см-1 мин) (позже это время можно сократить), если нет, то подходящим временем является 0,5-0,6 ч. Для уменьшения искажений время отклика следящей системы должно быть согласовано с временем сканирования; за это время необходимо сканировать не более 0,4 ширины полосы. Так как большинство полос в спектрах жидкостей и твердых тел имеет ширину по крайней мере 3 см-1 (Рис.2.5), то для времени отклика пера порядка 1с (время пробега всей шкалы) подходящим временем сканирования является 1 ч. Величина усиления подбирается так, чтобы в систему отработки пера поступало нужное количество энергии. При правильной регулировке усиления перо "проскакивает" уровень сигнала на 2-4% при частичном перекрывании и открывании канала образца (этот тест нужно проводить в той области, где нет атмосферного поглощения, например, около 1000 см-1). Далее проверяется уровень шума. Желателен невысокий уровень шума (например, $\pm 0.2\%$) как показатель того, что спектрометр

работает с максимальной эффективностью. Гладкий след пера указывает на "вялость" следящей системы. Столь же нежелателен избыточный шум, так как он мешает работе схемы автоматического замедления скорости и искажает спектр.

Если уровень шума слишком высок или слишком низок, то регулируется щель и цикл повторяется до тех пор, пока результат не станет удовлетворительным. Дрейф пера или баланс устанавливается так, чтобы перо не двигалось при полностью перекрытых пучках (образца и сравнения). Затем включается автоматическое замедление скорости и сканирование проводится с обоими закрытыми каналами. При этом замедление увеличивается до тех пор, пока сканирование не прекратится (работа прибора замедляется уже на шумах), после чего замедление несколько уменьшают.

Следующий абсолютно необходимый шаг — проверка правильности выбранных условий. Образец, спектр которого содержит набор узких и широких полос, такой, как инден, записывают сначала с нормальной скоростью, а затем со скоростью, составляющей 25% от нормальной. Оба спектра должны быть в основном идентичны.

Однажды установленные стандартные условия работы спектрофотометра должны периодически проверяться (раз в день в лаборатории, где работы ведутся интенсивно) записью спектра стандартного образца. Время от времени может потребоваться некоторая незначительная регулировка усиления и времени сканирования. Щелевая программа, однажды установленная, должна поддерживаться строго постоянной.

Используя уравнение (2), можно вычислить значения переменных параметров, которые встречаются при специальных режимах записи спектров. В качестве примера представим, что желательно просканировать часть спектра со шкалой ординат, растянутой в 10 раз. Если это достигнуто только за счет усиления и не проведены некоторые компенсирующие регулировки, то шум также возрастет в 10 раз и никакого преимущества достигнуто не будет. Однако можно увеличить щель в $\sqrt{10}$ раз и отрегулировать усиление, чтобы сохранился первоначальный уровень шума, а сканирование вести с обычной скоростью. В то же время можно повысить время отклика и время сканирования в $(10)^2 = 100$ раз или использовать комбинацию регулировок.

Для спектрофотометра любого типа отношение сигнал/шум, измеренное при данном разрешении, пропорционально квадратному корню из времени измерения. В интерферометрах с быстрым сканированием время развертки увеличивается за счет использования дополнительных циклов сканирования и усреднения сигнала либо непосредственно в интерферограмме, либо в спектре.

На практике при измерениях с низким разрешением максимальный теоретический геометрический фактор не достигается из-за ограничений, налагаемых размерами источника и приемника. В этих условиях геометрический фактор не изменяется при изменении разрешения (случай постоянного геометрического фактора). Для того чтобы извлечь пользу из

повышенной разности хода в некоторой точке по мере увеличения разрешения, расходимость пучка должна быть уменьшена (случай переменного геометрического фактора). Эта операция обычно выполняется изменением диаметра диафрагмы, помещенной в фокусе осветительной системы. Эта диафрагма служит той же цели, что и входная щель монохроматора.

На разрешение также влияет аподизация. Спектры, имеющие примерно одинаковые отношение сигнал/шум и разрешение, можно измерить при одинаковом числе сканирований, либо используя данную разность хода и треугольную аподизацию, либо половинную разность хода и прямоугольную аподизацию. В последнем случае время измерения вдвое меньше, но у резких полос проявляются побочные максимумы.

Суммируя, можно сказать, что если интерференционный спектрофотометр настроен на максимальное пропускание для регистрации спектров с низким разрешением и сокращения времени сканирования, то усиление должно быть меньше, чем в аналогичном случае для дифракционного спектрометра, в 4 преимущество интерферометра раза (другими словами, дифракционным спектрометром меньше при низком разрешении). В то же интерференционного повышения разрешения время если ДЛЯ спектрофотометра нужно понизить геометрический фактор, то порядок подбора условий точно такой же, как ДЛЯ дифракционного спектрофотометра.

2.4 Другие факторы, влияющие на работу спектрофотометров

Ограничения другого рода могут возникать из-за разъюстировки оптики прибора, неисправных деталей или неподходящих окружающих условий.

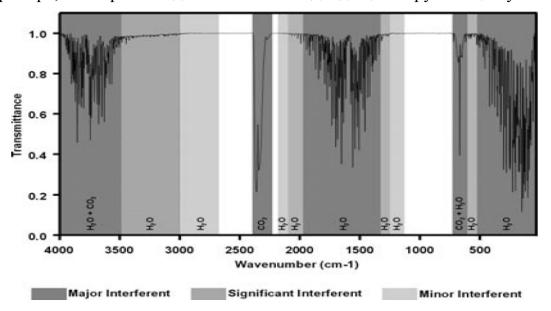


Рис.2.6.Спектр пропускания атмосферы. Плотность тона почернения пропорциональна величине ослабления ИК-излучения в соответствующем диапазоне.

Многие исследователи, использующие двухлучевые ИК спектрофотометры, пренебрегают возможностью почти полного

поглощения в некоторых областях атмосферными парами воды и углекислым газом, особенно при 2320 и 1400—1700 см⁻¹, см. Рис.2.6, в результате чего перо самописца может становиться инертным и малочувствительным к оптическим сигналам. Быстрое сканирование в этих областях может дать спектр с повышенным уровнем шума, так как скорость сканирования сравнима со скоростью модуляции и два луча "видят" различные части атмосферных полос поглощения. (Аналогичный эффект можно наблюдать, если в монохроматоре пути обоих лучей не совсем одинаковы или количество рассеянного света в двух пучках различно).

В современных Фурье-спектрометрах проблема атмосферного поглощения также остается актуальной. Это связано с тем, что более высокая чувствительность этих приборов требует для своей реализации и более тщательной компенсации атмосферных полос поглощения. Эти особенности начинают ярко проявляться, когда работа ведется с малыми сигналами близкими к уровню шума.

2.5 Проверка и калибровка спектрофотометра

Рекомендуется для каждой серии спектров проводить установку стандартных условий работы прибора, причем она должна быть воспроизводимой и при последующих измерениях того же типа.

Влияние ширины щели на интенсивности типичных полос показано на Рис.2.7. При правильном выборе стандарта по одному спектру можно проводить ежедневную проверку точности длины волны, отношения сигнал/шум, разрешения, нуля и воспроизводимости поглощения. Достаточно часто должно проводиться измерение рассеянного света и "гладкости" линии I_0 .

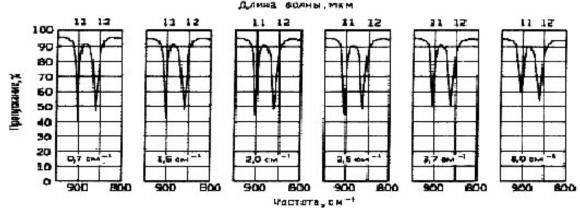


Рис.2.7.Влияние ширины щели на интенсивности полос поглощения 861 и 903 см⁻¹ в циклогексане. Внизу каждого рисунка дана спектральная ширина щели, при которой получен спектр.

Если не указано особо, то точность измерений составляет 0,5 см-1. Толщина кюветы 0,05 мм. Полосы 3 и 8 принадлежат камфоре, полоса 4 — циклогексанону. Было предложено также использовать инден (толщина слоя 0,02 мм), 77 полос поглощения которого перекрывают интервал 690 — 4000 см-1. Дополнительные полезные полосы

появляются при добавлении к индену циклогексанона и камфоры (Табл.3).

Таблица 3. Волновые числа (в вакууме) в спектре смеси равных количеств индена, камфоры и циклогексанона

Номер полосы		Номер полосы	Волновое число,
	Волновое чи	сло,	см -1
	см-1		
1	592,1	5	420,5
2	551,7	6	393,1
3	521,4	7	381,6
4	$490,2 \pm 1$	8	301,4

2.6 Воспроизводимость и точность измерений

С помощью спектрофотометра коэффициент пропускания Т измеряется с некоторой погрешностью. При этом следует различать понятия воспроизводимости и точности измерительного прибора. Понятия воспроизводимости и точности характеризуют совершенно разные.

Воспроизводимостью называют способность прибора многократно повторять результат измерения, т. е. обеспечивать устойчивость показаний при одних и тех же условиях эксперимента. Таким образом, прибор, обладающий хорошей воспроизводимостью, обеспечивает малые отклонения результатов единичных измерений от среднего значения измеряемой величины. Применительно к спектрофотометру это означает, что малой является величина ΔT , равная

$$\Delta T = T_{\text{\tiny M3M}} - T_{\text{cp}}$$

где $T_{\text{изм}}$ и $T_{\text{ср}}$ —измеряемое и среднее значение коэффициента пропускания образца, соответственно. Вместе с тем хорошая воспроизводимость не означает, что данный спектрофотометр является точным, поскольку даваемое им значение измеряемой величины может отличаться от ее истинного значения. Поэтому точностью спектрофотометра следует считать его способность обеспечивать малое отличие среднего значения измеряемой величины от ее действительного значения. Иногда говорят об истинной измеряемой величине, подразумевая ее действительное физическое значение. Применительно к спектрофотометру это значит, что малой является значение δT :

$$\delta T = T_{\text{действ}} - T_{\text{ср}}$$

, где $T_{\text{действ}}$ и $T_{\text{ср}}$ — действительное значение пропускания образца и среднее значение этой величины, регистрируемое спектрофотометром, соответственно. В качестве $T_{\text{действ}}$ используются в процессе калибровки шкалы интенсивностей ИК-спектрофотометра набор эталонных вращающихся дисков-аттеньюаторов, которые выпускаются промышленностью. Следует отметить, что величина δT может различаться в разных областях шкалы ординат(интенсивностей).

2.7 Спектрофотометры для УВИ и ИК-области спектра

Приставки и принадлежности

Принципиальным для выбора спектрофотометра является устройство его кюветного отделения, а точнее геометрические особенности пучка освещающего образец. В зависимости от этих особенностей приходится выбирать ту или иную конфигурацию приставок и устройств к спектрофотометру. Основные типы фокусировки пучка в кюветном отделении, где располагается образец или специальная приставка с образцом показаны на Рис.2.1.

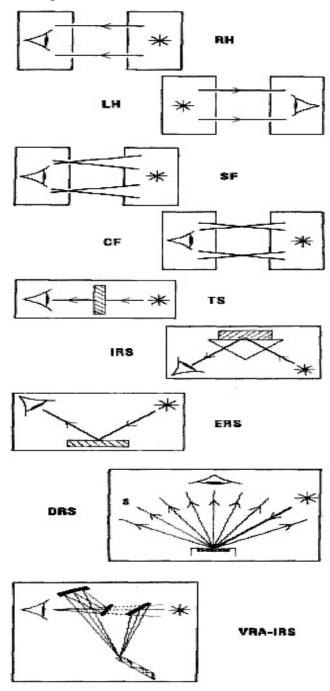


Рис.2.8. Типовые схемы формирования изображения источника в кюветном отделении спектрофотометров, классификация фирмы Harrick Sci. Corp.

Когда осветитель находится в правой части прибора - RH; в

левой части прибора-LH; фокусировка пучка вне кюветного отделения-SF; фокусировка пучка в центре кюветного отделенияполучения обобщенная схема спектра пропускания-ТS; обобщенная схема получения спектра НПВО-IRS; обобщенная схема получения спектра внешнего отражения-ERS; обобщенная диффузного схема получения спектра отражения-**DRS**; получения спектра МНПВО двойным обобщенная схема прохождением элемента МНПВО-VRA-IRS.

Различия в оптических схемах освещения образца связаны с разными причинами:

- 1. Размерами самого образца или образца сравнения
- 2. Местом расположения приставок и способом их установки в спектрофотометр
- 3. Различие фокусировки пучка в кюветном отделении (в центре) или (внутри корпуса, где расположена входная щель или промежуточное изображение источника) приводит к различию условий освещения образца
- 4. Пучок в сечении может быть прямоугольным (дисперсионные приборы) или круглым (Фурье-спектрофотометры)
- 5. Изображение источника на образце сравнения может иметь различное увеличение.

Эти различия в оптических схемах освещения образца приводят к тому, что приставки, выпускаемые разными фирмами, зачастую имеют ограниченное применение, т.к. подходят обычно только к спектрофотометрам данной фирмы. На рисунках, приведенных ниже, приведены схемы и показан внешний вид ряда дисперсионных приборов и Фурье-спектрофотометра.

Регистрация спектров поглощения Спектрофотометры СФ-16 и СФ-4а

Изучение поглощения обычно электронных спектров проводится спектрофотометрах фотоэлектрической на cрегистрацией спектра, которая по сравнению с фотографической регистрацией спектра более удобна В работе существенно повысить точность количественных измерений.

Однолучевой спектрофотометр СФ-16 предназначен для измерения коэффициента пропускания или оптической плотности жидких, твердых и газообразных веществ в ультрафиолетовой, видимой и близкой инфракрасной области спектра. Общий вид спектрофотометра СФ-16 представлен на Рис.2.9.

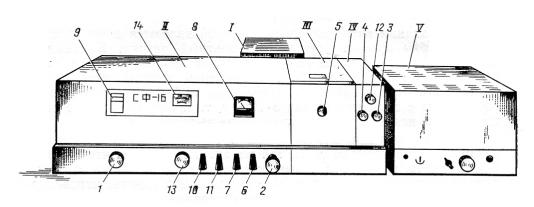


Рис.2.9. Общий вид спектрофотометра СФ-16

Основные параметры спектрофотометра СФ-16:

Рабочий диапазон в нм	186:—1100			
Относительное отверстие монохромато	opa 1:11			
Фокусное расстояние сферического	зеркала			
объектива в мм	500			
Преломляющий угол и материал приз	змы 30"			
	плавленый кварц			
Обратная дисперсия (линейная)	монохроматора (нм/мм)			
Длина волны (нм)	1			
195	0,9			
220	1,6			
440	11,6			
950	103,4			
1200	126			
Пределы измерения оптической плотн	ости 0—2			
пропускания	100—0%, 10—0%			
	100—90%			
Источники излучения дейтериевая лам	ипа (186—320 нм),			
лампа накалива	ания (320— 1100 нм)			
Приемники излучения				
сурьмяно-цезиевый фотоэлемент	(186—65Онм),			
кислородно-цезиевый фотоэлемент	(600—1100 нм)			

Спектрофотометры содержат следующие основные блоки (см. Рис.2.2): осветитель I, монохроматор II, кюветное отделение III, камера с двумя приемниками и усилителем IV, собранные в одно целое, и блок стабилизованного питания V.

На Рис.2.10 приведена оптическая схема спектрофотометра СФ-16. Расходящийся пучок света от источника I или I' попадает на зеркалоконденсор 2, которое собирает и направляет свет на плоское поворотное зеркало 3. Повернутый на 90° луч проходит через защитную кварцевую линзу 4 и фокусируется на входную щель 5 монохроматора, собранного по автоколлимационной схеме. Объективы коллиматора и камеры совмещены в одном зеркальном объективе. Вогнутое зеркало 6, в фокусе

которого расположена щель, направляет параллельный пучок света на кварцевую 30° призму 7 с отражающей алюминированной задней гранью.

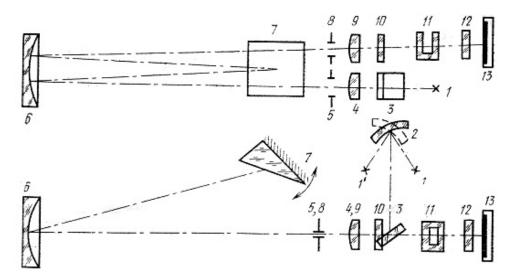


Рис.2.10. Оптическая схема спектрофотометра СФ-16: a — вид сбоку; δ — вид сверху

Призма разлагает свет в спектр и направляет его обратно на объектив 6. Лучи, прошедшие призму под углом, близким;' к углу наименьшего отклонения, т. е. параллельные основанию призмы, попадают на выходную щель 8, расположенную над входной щелью. Поворачивая призму вокруг оси с помощью рукоятки I (см. рис1.10), можно получить на выходе монохроматора лучи различных длин волн.'

Выходящий монохроматический пучок света проходит через защитную кварцевую линзу 9, фильтр 10, уменьшающий рассеянный свет, эталон или измеряемый образец 11, защитную пластинку 12 и попадает на сверхчувствительный слой фотоэлемента 13. Входная и выходная щели монохроматора расположены одна над другой и конструктивно составляют одно целое. Рабочая высота каждой щели—13 мм. Раскрытие щелей осуществляется одновременно микрометрическим винтом 2 (см. Рис.2.10) в пределах от 0 до 2 мм. Величина раскрытия щели отсчитывается с точностью 0,001 мм по шкале, нанесенной на микрометрическом винте.

Осветительная система состоит из источника света и конденсорного зеркала. В приборе имеются два источника непрерывного спектра: газоразрядная дейтериевая лампа — для измерений в области 186—350 нм и лампа накаливания для измерений в области 320—700нм. Смену источников производят поворотом сферического зеркала 2 (см. Рис.2.10) с рукоятки, расположенной на задней стенке помощью осветителя I (см. Рис.2.9). Для обеспечения работы прибора в широком диапазоне спектра используются, также два приемника: сурьмяноцезиевый фотоэлемент для области 186—650 нм и кислородно-цезиевый фотоэлемент для области 600—1100нм. Фотоэлементы расположены в камере IV и в рабочее положение их устанавливают при помощи рукоятки Д. В положении «Ф» в схему включается сурьмяно-цезиевый фотоэлемент, а в положении «К» — кислородно-цезиевый. При длинах волн 600 следует переходить OT измерений сурьмяно-цезиевым фотоэлементом к измерениям с кислородно-цезиевым фотоэлементом. Чтобы не испортить фотоэлементы, когда открывается крышка кюветного отделения, перед ними имеется светонепроницаемая шторка, которая закрывается с помощью переключателя 4.

(см. Рис.2.9) на подвижную каретку отделение III В кюветное устанавливают исследуемые образцы (например, раствор и растворитель). Каретка имеет четыре фиксированных положения от. «1» до «4», которые устанавливаются рукояткой 5.

На спектрофотометрах измеряется коэффициент пропускания оптическая плотность образца относительно эталона, пропускание которого принимается за 100%, а оптическая плотность за ноль. В случае измерения растворов эталоном служит растворитель.

Принцип действия спектрофотометра СФ-16 основан на том, что на монохроматоре устанавливается определенная длина волны λi и в этот света сначала вводится эталон (растворитель), пучок принимается за 100% пропускания, а затем образец (раствор).

Отношение сигнала, регистрируемого фотоэлементом от светового потока прошедшего через образец, к сигналу светового потока Іо, прошедшего через эталон, определяется по шкале.

Инфракрасный спектрофотометр ИКС-22

Автоматический двухлучевой инфракрасный спектрофотометр ИКС-22 предназначен для регистрации и измерения спектров поглощения веществ в различных агрегатных состояниях.

Основные параметры спектрофотометра ИКС-22:

650—5000 см-¹ Диапазон работы

Монохроматор одинарный призменный, построенный

по автоколлимациопной схеме Литтрова

Относительное отверстие

Коллиматорное зеркало внеосевая парабола с фокусным расстоянием 270

из NaCl с углом 60° Призма

0.01 - 3 MMДиапазон раскрытия щелей

глобар при температуре 1300-1400°C Источник излучения

Осветитель двухлучевой

Приемник энергии висмутовый болометр

Точность градуирования шкалы волновых чисел для $v = 1000 \text{ см-}^{-1} \pm 5 \text{ с м}^{-1}$

Воспроизводимость измерения пропускания $\pm 0.5\%$

3—4 см"¹ Разрешение в области 1000 см" Время записи спектра 15 и 120 мин

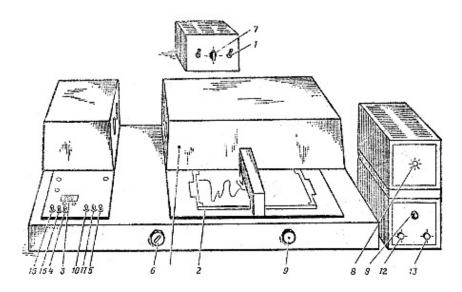


Рис.2.11. Общий вид инфракрасного спектрофотометра ИКС-22

Общий вид спектрофотометра ИКС-22 приведен на Рис.2.11. Он имеет те же самые основные элементы, что и спектрофотометр ИКС-14. Их различие состоит главным образом в разных способах записи спектра на бумаге. В ИКС-22 имеется калиброванный по волновым числам и % пропускания бланк. Его оптическая схема (Рис.2.12) также очень похожа на оптическую схему спектрофотометра ИКС-14 за исключением небольших деталей.

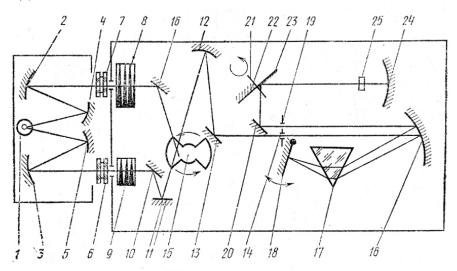


Рис.2.12. Оптическая схема инфракрасного спектрофотометра ИКС-22

Спектрофотометр ИКС-22 прост в работе и позволяет регистрировать ИК-спектры в области 650—5000 см-¹ с хорошей воспроизводимостью.

Фурье-спектрофотометр Bruker IR-FS-100/S

Современный промышленный Фурье-ИК-спектрофотометр Bruker IR-FS-100/S (Германия) предназначен для решения универсальных задач, как аналитических так и научных.

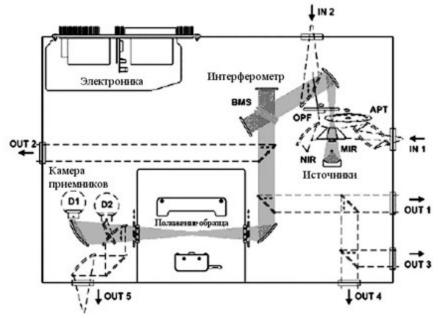


Рис. 2.13. Оптическая схема Фурье-спектрометра Bruker IR-FS-100/S Имеется 4 выходных и 2 входных порта для подключения дополнительного оборудования. МІR-источник (глобар), NIR-сменный источник для УВИ области, APT-сменные фильтры, BMS-интерферометр с уголковым поворотным отражателем, OPF-модулятор, D_1, D_2 - сменные приемники излучения. В центре схемы расположено кюветное отделение для образца и показана фокусировка пучка в центре кюветного отделения, — т.е схема фокусировки (CF). Пунктиром и стрелками показаны возможные изменения конфигурации оптической схемы прибора, которые могут потребоваться для решения специальных задач, включая установку специализированных устройств.

ИК-спектрофотометр Perkin Elmer 580

Современный промышленный дисперсионный ИК-спектрофотометр высокого разрешения Perkin Elmer 580(США) предназначен для решения универсальных задач, как аналитических, так и научных.

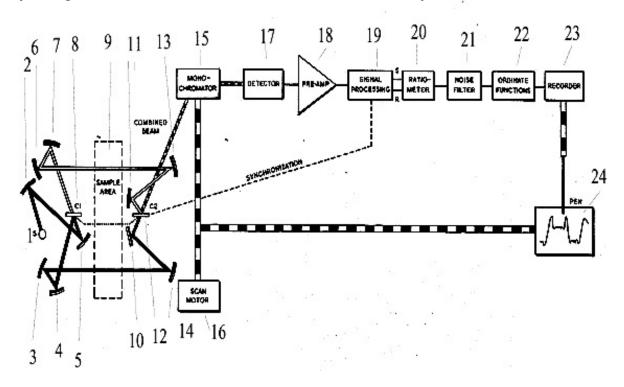


Рис.2.14. Блок-схема ИК-спектрофотометра Perkin Elmer 580

1-источник(S), 2-5-зеркала осветителя из канала образца(снизу),6-7- зеркала осветителя из канала сравнения, 8-зеркальный модулятор(C1), 10,14- зеркала канала образца, формирующие промежуточное изображение источника на втором зеркальном модуляторе(C2), 11,13- аналогичные зеркала канала сравнения, ---- обозначен луч, где оба пучка из канала образца и сравнения совмещены по направлению и направляются в монохроматор-15, 16-мотор сканирования и управления разверткой самописца, 17-приемник, 18-предусилитель, 19-процессор обработки сигналов(S и R), попеременно поступающих из двух каналов, действия процессора синхронизованы с поворотом модуляторов С1 и С2, 20-делитель сигналов(берет отношение сигналов), 21-фильтр устранения эл. помех, 22-устройство выбора единиц для выходного сигнала(*T*, *lg1/T* и др.) 23-самописец, 24-график(экран монитора).

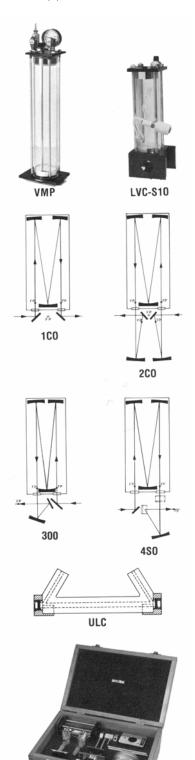
Таблипа 4

• 0	СНОВНЫ	xa	рактери	1СТИКИ	ОПТ	ичес	ких мате	риал	<u> 1 аолг</u> 10В	1ца 4
Материалы про		пре. n	Іоказатель Твердость (Кпоор) п, средн. величина			Пропускание для окон (1-2мм)		Пропускание для элементов МНПВО (70мм-путь)		
•										
UV Quartz UV	UV Signal Al ₂ O ₃		1.441.44	75	•	741 1370	• 0.175 3.4 0.15 5.0		• 0.2- 2.5 0.3-3.7	
• Silicon	• MgC) Si	1.33 1.0 •3.42	68		110 1150	• 0.11- • 1.0-	•	0.2-4.5 0.5-6.0 • 1.06	6 7·
• Calcium	. Ca	aF ₂	1.40 2 1.45	2.4	•	158	100 0.15-8.0		30-FIR 7.0	0.3-
Fluoride Zinc Sulfide	As ₂ Se		• 2.24		•	10 <u>0</u> 355	0.7-9.0 • 0.1-14		• 0.7- 10	^^
Germanium Arsenic	• Ge	n_	• 4.0 2.8	3	•	550 90	• 2.0-17 • 0.8-17		• 2.0-	
ZincSelenide	• *ZnSe		• 2.42 1.47 2 1.52	2.0	•	150 7	• 0.5- 20		• 0.5- 14.3 0.5-	
Potassium Silver	• AgCI	Br	• 2.2 2.0	65	+ :	10 10	• 0.3-20	1	15.0	
Bromide Cadmium Telluride	* CdTe CsBi		• 1.65 1.72		•	45 20	35 1.0- 28 0.3- 40 0.3-		22 1.0-22 0.4-27	
Thalium Bromoiodide Crystal Quartz	. KF 5 SiO ₂	RS-	• 2.35 1 2.4	1.5	•	40 741	• 0.6 • 0.2-2		• 0.7 • 40-F	
• Diamond	, (D	C 	• 1.55		•	7000	333 0 4.0;6-F	FIR**	0.22-	:ID
Strontium Titinate Titonium	• SrTiO		• 2.41 2.6,2.9		•	595 800	• 0.395- 6 0.42-6		• 0.4-	
Zirconium Dioxide Gallium Arconido	. ZrO₂ • Ga∆s		• 2.15 3.14		•	1250 750	• 0.36- 7		• 0.4- 5.5	

На основе материалов указанных в таблице ведущие фирмы выпускают широкую гамму различных оптических элементов и устройств для их реализации.

Оптические элементы и кюветы:

- 1. Газовые кюветы разного типа,
- 2. Многоходовые газовые кюветы с регулируемой длиной пути до 40м
- 3. Окна и жидкостные ячейки для пропускания, включая микроячейки диаметром 4мм с объемом 5микролитров
- 4. Жидкостные ячейки для пропускания с регулируемой толщиной
- 5. Проточные жидкостные ячейки с контролем температуры
- 6. Жидкостные ячейки для работы при высоком давлении



IRK-XXR

- 7. Жидкостные ячейки для пропускания с установкой под углом Брюстера
- 8. Жидкостные ячейки (пропускание и НПВО) для работы при низких температурах
- 9. Оптически прозрачные электроды для электрохимических исследований
- 10. Элементы НПВО и МНПВО разных конфигураций для УВИ- и ИК-спектрофотометров
- 11. Жидкостные ячейки НПВО и МНПВО
- 12. Поляризаторы (Брюстера и решеточные)-делители пучков для УВИ-области на основе тонких островковых пленок, напыленных из *Al* и *Au* на карцевую подложку, для ИКобласти, изготовляются делители пучков на основе Ge, Si, GaAs, KRS-5.

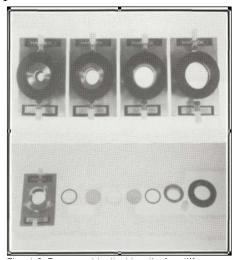
Рис.2.15.Слева вверху-Конструкции многоходовых газовых кювет-VMP, LVC-S10. В центре оптические схемы многоходовых газовых кювет для ИК-спектрофотометров с разными схемами фокусировки пучка в кюветном отделении.

Слева внизу. **ULC**-проточная газовая ячейка с ультра малым объемом исследуемого газа. Предназначена для работы совместно с конденсором.

IRK-XXR-набор принадлежностей в комплекте со стандартной газовой кюветой, длина 10см, окна кюветы KBr, фирма Harrick Sci. Corp

Приставки и устройства:

- 1. Оптические конденсоры 2÷6-х для исследования малых образцов методами пропускания и отражения
- 2. Оптические конденсоры 2÷6-х для исследования пропускания стекловолокна
- 3. Приставки внешнего отражения для работы при фиксированных 0, 45, 70° углах и переменных углах падения 10÷75°
- 4. Приставки НПВО для работы при переменных углах падения 20÷75°
- 5. Приставки с элементом НПВО из алмаза для работы при высоких давлениях
- 6. Приставки МНПВО для работы при разных углах падения и разном числе отражений
- 7. Приставки МНПВО в комплекте с дьюаром для работы при низких температурах
- 8. Приставки МНПВО для работы при двойном прохождении
- 9. Приставки диффузного отражения с верхним и нижним расположением образцов
- 10. Модуляторы пучков по длине волны и по состоянию поляризации светового пучка
- 11. Атеньюаторы (ослабители) разного типа для световых пучков, включая вращающийся диск с прорезями
- 12. Приставки для измерения излучательной способности твердых образцов при разных температурах
- 13. Приставки для получения спектров методом фото-акустической спектроскопии



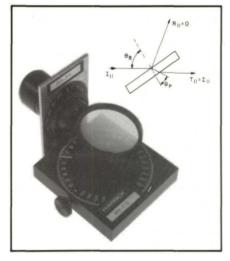
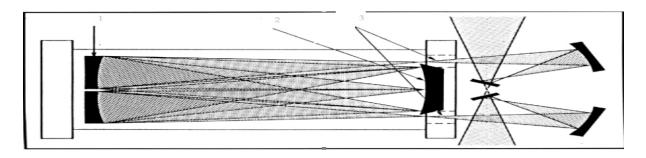


Рис.2.16. Слева. Набор жидкостных кювет. Рис.2.17. Справа. Устройство для измерения пропускания пленок под углом Брюстера (без интерференции)

Принадлежности для работы с твердыми образцами:

Гидравлический лабораторный пресс на 25 тон для приготовления таблеток КВr с подогревом до 200°С, вакуумируемая камера для приготовления таблеток КВr, ручной микропресс для приготовления таблеток КВr диаметром от 1 до 10мм. Специализированные держатели элементов НПВО для поджима твердых образцов. Устройство для полировки оптических элементов. Плазменные очистители поверхности. Устройство для пиролиза и др.



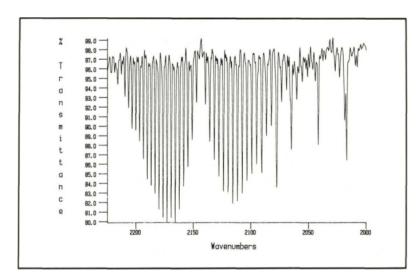


Рис.2.18. Вверху. Многоходовая газовая кювета с переменным числом проходов. 1-подвижные зеркала. 2-зеркало, где фокусируются промежуточные изображения источника. 3- окна **KBr**.

Рис.2.19.Слева.Спектр газа от табачного дыма. Видна колебательно-вращательная полоса газа **СО**.

Рис.2.20. Внизу слева. Оптическая схема конденсора со стекловолокном. **S** – микрообразец диаметром несколько микрон. Применение стекловолокна позволяет подвести световой пучок

с минимальными потерями к микрообразцу. фирма Harrick Sci. Corp.

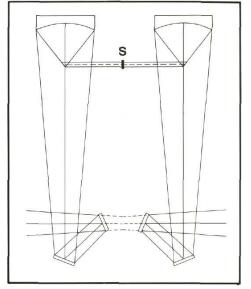
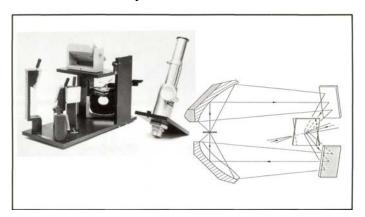


Рис.2.21. Внизу. Внешний вид устройства и оптическая схема ${\bf 6}^{\ x}$ конденсора



Литература

- 1. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1970, 328с.
- 2. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учеб. пособие. Л.:ЛГУ, 1987, 216с.
- 3. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Наука, 1976
- 4. Дичберн Р. Физическая оптика. М.: Наука, 1965.
- 5. Поль Р.В. Оптика и атомная физика. М.: Наука, 1966
- 6. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1982, 336с.
- 7. Харрик H. Optical Spectroscopy: Sampling Techniques Manual. 1982
- 8. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. М., 1977.
- 9. Прикладная физическая оптика. /Под. ред. В.А.Москалева С.-Пб.: Политехника, 1995.
- 10. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд.МГУ,1979.
- 11. Золотарев В.М. Исследование свойств материалов в объеме и поверхностном слое методами спектроскопии внутреннего отражения. докт. диссер. д.ф-м.н., ГОИ, Л.:1981.
- 12. Золотарев В.М., Малинин И.В., Мамедов Р.К. Теория и техника молекулярной спектроскопии Учеб. пособие. СПб, ИТМО, 1999, 68с.
- 13. Жукова Е.В., Золотарев В.М., Маргарянц Н.Б., Михайловский Ю.К. Оптические методы научных исследований. Учеб. пособие. Часть 1.СПб.: ИТМО, 2001, 66с.
- 14. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник М.: Ф-М-Л-ра, 2001.
- 15. ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ. Каталог-справочник. Т.3, Приборы и аппаратура для спектрального анализа./Под. ред. В.Г.Афонькина, А.Б.Лаврухина, А.П.Майорова. М.: Дом Оптики, 1979.
- 16. Сутовский С.М., Бланк В.В. Оптические анализаторы в особых условиях эксплуатации. М.: Энергия, 1977, 96с.
- 17. Проспект фирмы ЛОМО.,
- 18. Проспект фирмы Perkin Elmer (USA).,
- 19. CD-2004 и проспекты фирмы Bruker Optics (Германия).
- 20. Проспект фирмы Harrick Sci. Corp (USA).
- 21. http://www.bruker.ru
- 22. http://www.bruker.com

3. Методы и техника рефрактометрии

показателя преломления вещества В видимой характеризует электронную составляющую поляризуемости вещества, поэтому контроль показателя преломления позволяет изучать физико-химические свойства вещества и вести анализ концентрации и ЭТОМ отношении преломления вещества. В показатель поглощения области спектра показатель электронной В взаимосвязанную информацию, характеризующую объект. заключается в том, что показатель преломления для конкретной длины волны в видимой области отображает интегральные свойства, которые можно определить из спектра показателя поглощения если его измерить в более коротковолновой области спектра.

Поскольку показатель преломления связан с поляризуемостью и, соответственно, с рефракцией, которые мало зависят от внешних факторов(температура, давление, поля и др.), то эти особенности, которые реализуются по преимуществу в видимой части спектра, позволяют разрабатывать простые и экспрессные средства контроля вещества. Именно поэтому методы рефрактометрии широко используются в аналитической практике. В этом разделе основное внимание будет обращено на более универсальные рефрактометры отражательного типа.

Типичный отражательный рефрактометр (Рис.3.1) представляет собой двуплечий оптический прибор. Одно из его плеч (I) является осветительным; в нем расположен источник света 1, направляющий световой пучок под определенным углом θ на исследуемый образец 7. При этом световой пучок может падать на образец как из среды, менее высокопреломляющей, чем образец, например из воздуха (внешнее отражение), так и из среды, более высокопреломляющей, чем образец (внутреннее отражение). В последнем случае образец приводится в оптический контакт с измерительным

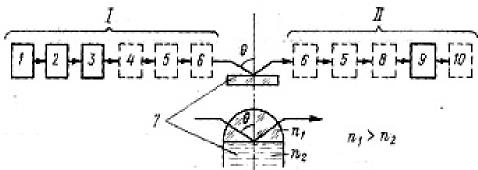


Рис.3.1. Обобщенная схема отражательного рефрактометра

элементом, со стороны которого ведется освещение. Второе плечо (II), приемное, расположено под тем же углом θ к исследуемому образцу и содержит приемное устройство 9 (глаз или фотоэлектрический приемник), воспринимающее отраженный образцом световой поток.

Излучение от источника света 1 проходит через монохроматический светофильтр или монохроматор 2 и формируется оптической системой 3 (коллиматором или конденсором). Коллиматор, представляет собой объектив с расположенной в его фокальной плоскости освещенной щелью, ориентированной параллельно отражающей поверхности 7. При такой ориентации щели довольно большая расходимость пучка света (1— 3°) в. плоскости, параллельной щели, не приводит к значительной вариации углов, падения света, т. е. пучок света после коллиматора можно принимать за параллельный. При энергетических измерениях в осветительном или приемном плече установлен модулятор периодически прерывающий световой поток для проведения измерений на переменном токе; в приемном плече имеется фоторегистрирующее устройство 9, измеряющее интенсивность, отраженного, света, либо отношение интенсивностей двух световых, потоков (коэффициент отражения).

Для осуществления поляризационных измерений в оптическую, систему вводятся поляризационные элементы: поляризатор 4 (в осветительном плече), анализатор 8 (в приемном, плече), один или два поляризационных компенсатора 5 и один или два поляризационных модулятора 6. Ориентация поляризатора, анализатора, компенсатора задается азимутом. Он равен углу между плоскостью падения света и характерным направлением данного элемента. Для поляризатора и анализатора таким характерным направлением является направление пропускания световых колебаний; для компенсатора (например, выполненного в виде фазовой пластины) — направление быстрых **Р**- или медленных **S**-колебаний.

Компенсатор и модулятор могут находиться как в осветительном плече прибора, так и в приемном, а при наличии двух компенсаторов и модуляторов — в обоих плечах одновременно. В простейших приборах модуляция производится путем периодического вращения одного из элементов (чаще всего поляризатора или анализатора).

При поляризационных измерениях один из элементов фиксируется, а другие элементы (анализатор, компенсатор) поворачиваются некоторые определенные углы до того момента, пока световой поток на приемного устройства не примет экстремального минимального) значения. Такое положение имеет место, когда азимут поляризованного света или большая ось эллиптически поляризованного перпендикулярны азимуту анализатора («скрещенное» положение).

Расчет оптических постоянных исследуемой среды по данным измерений осуществляется с помощью специализированной или универсальной ЭВМ 10. Для кристаллов оптические постоянные рассчитываются в зависимости от ориентации оптической оси. Установление заданных углов падения, как при энергетических, так и при поляризационных измерениях производится с помощью угломерного устройства.

3.1 Измерительные элементы

Использование в отражательном рефрактометре внешнего отражения не позволяет достигнуть высокой точности измерения и применяется только в случае невозможности использования внутреннего отражения.

Практически во всех известных схемах отражательных рефрактометров, имеющих погрешность менее 10^{-3} , используется внутреннее отражение, для чего исследуемая среда приводится в оптический контакт с измерительным элементом. Измерительный элемент является одним из основных узлов рефрактометра, в значительной мере определяющий его точностные и эксплуатационные характеристики. Он выполняется в виде призмы, полусферы (полуцилиндра) или различных типов стержней (Рис.3.2, 3.3). В автоматических производственных рефрактометрах

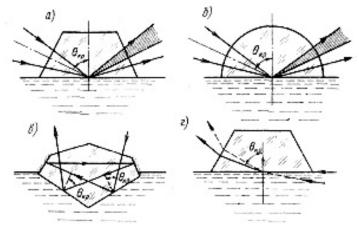


Рис.3.2. Измерительные элементы рефрактометров критического угла: а — призматический; б — полуцилиндрический (полусферический); в — призматический двухкратного отражения; г — призматический с освещением скользящим пучком из исследуемой среды

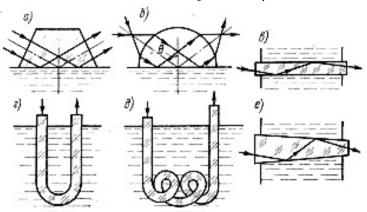


Рис.3.3. Измерительные элементы рефрактометров фотометрического типа: а — призматический; б— полуцилиндрический (полусферический); в — прямой стержневой многократного отражения; г, д — изогнутый многократного отражения; е — конический

измерительный элемент встраивается непосредственно в стенку трубопровода или емкости так, что его плоская рабочая грань омывается протекающей исследуемой жидкостью.

Измерительный элемент изготавливается из высокопреломляющего материала, прозрачного в рабочей области спектра, а также имеющего достаточную твердость и химическую стойкость, которые исключают воздействие на элемент агрессивных жидкостей и взвешенных в них частичек. качестве таких материалов обычно применяются оптические стекла, которых наилучшими характеристиками Однако обладает кварцевое стекло. показатель преломления кварцевого стекла невысок (п = 1,47), что не дает возможности анализировать более высокопреломляющие жидкости. Для измерения жидкостей могут быть таких использованы высокопреломляющие оптические материалы: стекла ТБФ 1306 (n = 1,95), СТФ 3 (n = 2,16), фианит (n = 2,1-2,2), шпинель (n = 1,72). Также измерительных новый материал ДЛЯ элементов стекло. термопластичное халькогенидное Оно имеет только высокий показатель преломления ($n\approx 2,4$), но и низкую температуру °C. плавления, около 60 Это позволяет легко измерительный элемент и, в частности, осуществлять его оптический контакт с твердым веществом путем нагрева элемента до расплавления с последующим формованием и охлаждением до нормальной температуры.

Измерительные элементы для рефрактометров критического угла чаще всего выполняются в виде призмы или полусферы (полуцилиндра) с однократным отражением (Рис.3.2, а, б). При этом для получения границы света и тени освещение элемента производится сходящимся пучком лучей. В падающем световом пучке имеются лучи с углами падения меньше и больше критического θ кр. Поэтому в отраженном пучке наблюдается резкая граница раздела между светлой и темной зонами (светом и тенью), причем темная зона соответствует $\theta < \theta$ кр, светлая зона — $\theta > \theta$ кр, а линия раздела — $\theta = \theta$ кр.

Точность измерения показателя преломления в значительной степени определяется контрастностью границы света и тени. Для улучшения контрастности границы и повышения точности измерения соответственно используются призмы с многократным отражением света под критическим углом θкр (Рис. 3.2, в).

Недостатком рефрактометров критического угла является нелинейная зависимость вкр от измеряемого показателя преломления. Этот фактор усложняет процесс измерения, в особенности при автоматическом измерении, так как требуются специальные меры по линеаризации шкалы или существенное сужение рабочего диапазона измерения области, показателя преломления до такой где находится в пределах погрешности измерения. Для устранения этого предложено выполнять рабочую поверхность недостатка не плоской, a сферической измерительного элемента цилиндрической формы 2. Эта мера дает возможность добиться линеаризации функции $\theta \kappa \rho = f(n)$; кроме того, она позволяет уменьшить аберрации светового пучка улучшить И тем самым качество изображения границы света и тени. Варьируя радиус кривизны рабочей поверхности элемента, можно в определенных пределах изменять диапазон измерения. В том случае, когда исследуемая среда прозрачна, нахождение θκρ бывает целесообразно достаточно производить, освещая исследуемую среду co стороны измерительного элемента, а со стороны самой среды скользящим пучком света (Рис.3.2, г). Такая схема получения границы света и тени по сравнению со схемой «отраженного света» позволяет существенно повысить контрастность границы, так как полностью исключаются лучи, которые падают на рабочую поверхность элемента под углом $\theta < \theta$ вкр и, частично отражаясь от исследуемой среды, попадают в темную зону поля зрения.

В рефрактометрах фотометрического типа используется большое число разнообразных видов измерительных элементов. К ним относятся элементы полусферической или полуцилиндрической формы однократного отражения (Рис.3.3, а, б). Эти элементы подобны аналогичным элементам, используемым в рефрактометрах критического угла, и отличаются от них тем, что они освещаются не сходящимся, а параллельным пучком света под фиксированным углом падения, меньшим критического угла ($\theta < \theta \kappa \rho$). Здесь также широко используются элементы многократного отражения (Рис.3.3, в - е), повышающие чувствительность измерения. Измерительные элементы многократного отражения выполняются в виде прямого (Рис.3. 3, в) или изогнутого (Рис.3.3, г, д) цилиндрических стержней, а также в виде стержней конической формы (Рис.3.3, е); последние позволяют не только повысить чувствительность измерений, но и расширить рабочий диапазон измеряемых показателей преломления.

Достоинством изогнутых стержней (Рис. 3.3, г, д) является возможность проведения измерений погружным способом. Однако таким присущ недостаток, a именно, необходимость элементам градуировки, так как теоретический расчет фотометрических свойств изогнутого элемента световода затруднен неопределенности углов падения света в нем. При поляризационных измерениях предпочтительными являются элементы, изображенные на Рис.3.3, а, б.

точных абсолютных фотометрических И поляризационных измерений показателя преломления поглощающих сред используются полуцилиндрические 1 призматические или измерительные элементы. Достоинством полуцилиндрического элемента является возможность легкой перестройки углов падения.

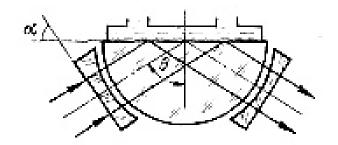


Рис. 3.4. Измерительный элемент для высококоллимированных пучков.

Однако коллимация (степень параллельности) пучка света в элементе невысока из-за аберраций цилиндрической поверхности и трудностей точной фокусировки пучка относительно этой поверхности. При использовании призматического элемента легко получить достаточно высокую коллимацию пучка. Недостаток этого элемента — трудность перестройки углов падения света; это существенно ограничивает область его применения.

Рис.3.4, измерительном элементе, сочетаются достоинства цилиндрического и призматического элементов и исключены их недостатки. Этот элемент представляет собой полусферу. Плосковогнутые перемещаться относительно полусферы, образуя линзы ΜΟΓΥΤ призматический элемент с переменным УГЛОМ падения Описываемый элемент отличается от обычных призматических элементов только наличием зазора между полусферой и входной и выходной Такой элемент был использован разработке фоторефрактометра НПВО, предназначенного для анализа поглощающих сред.

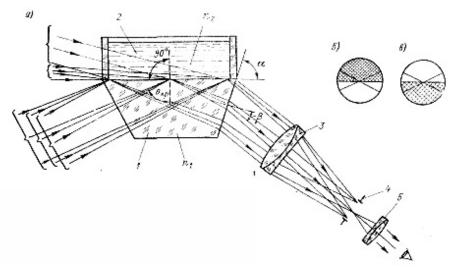


Рис.3.5. Геометрический метод измерения критического угла. а-оптическая схема, бвид поля зрения при освещении со стороны исследуемой среды, в- со стороны элемента.

Критический измерить тремя способами: a) угол ОНЖОМ геометрическим, определяется угловое при котором положение света И тени; б) фотометрическим, при фиксируется положение, соответствующее коэффициенту отражения

для естественного света, равному 100 %, либо равенству между собой коэффициентов R_{\perp} и R_{\parallel} , имеющему место также при $R_{\perp} = R_{\parallel} = 100$ %; в) поляризационным, при котором определяется момент одновременного равенства нулю изменения азимута линейнополяризованного света и разности фаз.

показан геометрический метод измерения критического угла:1 — измерительный призматический элемент; 2 — исследуемая среда; 3 — объектив зрительной трубы; поля зрения; 5 -- окуляр с перекрестием; скобками соединены параллельные пучки лучей, освещающих рабочую грань. Следует отметить, что в большинстве случаев используется геометрический способ регистрации Өкр. При этом рабочая грань высокопреломляющего призматического измерительного элемента, находящегося оптическом контакте исследуемой освещается сходящимся пучком света со стороны измерительного элемента или скользящим пучком света со стороны исследуемой среды. Отраженный (преломленный) рабочей гранью световой пучок наблюдается в приемную систему, например зрительную трубу, через вторую (выходную) грань призмы, составляющую угол α с рабочей гранью (Рис.3.5).

Падающий на рабочую грань сходящийся или скользящий пучок света можно представить как набор множества пучков параллельных лучей, идущих под некоторым углом друг к другу. При этом один из пучков, называемый предельным, падает на рабочую грань под углом θ кр (при освещении со стороны элемента) или под углом, равным 90° (при освещении со стороны среды), а другие пучки — под углами больше или меньше θ кр. Таким образом, в фокальной плоскости объектива зрительной трубы поле зрения оказывается разделенным на две части: освещенную и темную, граница между которыми соответствует параллельному пучку, падающему под предельным углом θ кр и выходящему из призмы под углом β .

Способ освещения скользящим пучком дает очень контрастную границу света и тени, но он пригоден только для совершенно прозрачных сред ($\kappa < 10^{-5}$). Освещение в отраженном свете может применяться, когда исследуемая среда малопрозрачна ($10^{-5} < \kappa < 10^{-4}$), но в этом случае граница света и тени значительно менее контрастна, что существенно затрудняет ее точную регистрацию.

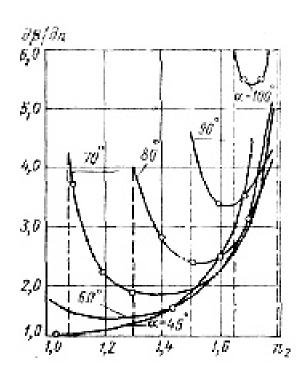


Рис.3.6. Угловая чувствительность $d\beta/dn$ измерительного элемента при разных углах α .

Из Рис. 3.6, видно, что чувствительность зависит при прочих равных условиях от величины преломляющего угла измерительной призмы а: возрастает при увеличении α с одновременным уменьшением диапазона измерения Δn . При этом верхний предел измеряемых показателей преломления ограничивается необходимостью выполнения условия $n_2 < n_1$, а нижний предел зависит от от угла α . Рефрактометры предельного угла, предназначенные для различных областей применения, отличаются величиной преломляющего угла а измерительных призм, показателем преломления, источниками света, устройством конструктивным оформлением. угломерным И Существуют два основных типа рефрактометров критического угла: рефрактометры Пульфриха и Аббе. Особенность рефрактометров Пульфриха состоит в использовании измерительных призм с углом α = 90°, источников линейчатым света c спектром углоизмерительного устройства, оцифрованного в угловых градусах и его долях.

Из графика на Рис.3. 6 видно, что при угле $\alpha = 90^{0}$ достигается высокая чувствительность; однако диапазон измерения при этом существенно сужается, что вызывает необходимость использования для измерения в требуемом диапазоне $\Delta n - 1,3-1,8$ нескольких измерительных призм с различными показателями преломления. Причина ограничения диапазона со стороны малых показателей преломления состоит в том, что при некотором соотношении показателей преломления образца n_{2min} и призмы n_1 на выходной грани призмы происходит полное внутреннее отражение света и он не выходит из призмы (Рис.3.7, а).

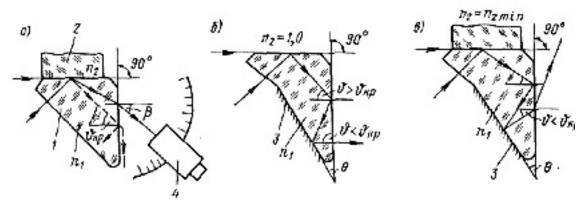


Рис.3.7. Расширение диапазона измерения с помощью рефрактометра Пульфриха: а— обычная призма; б — модифицированная призма при $n_2 = 1,0$; в — модифицированная призма при $n_2 = n_{2min}$; 1 — измерительная призма; 2 — измеряемая среда; 3 — дополнительная отражающая грань измерительной призмы; 4 — зрительная труба; υ — угол падения света на выходную грань призмы.

Предложена конструкция модифицированной измерительной призмы Пульфриха (Рис.3.7, б, в). В ней свет, отраженный выходной гранью, претерпевает дополнительное отражение от гипотенузной грани, для чего на последнюю наносится отражающее покрытие. В дополнительном диапазоне (при отражении пучка от гипотенузной грани) пределы измеряемых значений n_2 лежат от n_{2min} до $n_2 = 1,0$. Таким образом, не только расширяется общий диапазон измерения, но имеется возможность непосредственного измерения показателя преломления самой измерительной призмы n_1 относительно воздуха.

В рефрактометрах Аббе для осуществления измерений в широком диапазоне Δn на одной измерительной призме ее преломляющий угол α уменьшается приблизительно до 60° ; для упрощения измерений здесь используется «белый» свет (дневной или от лампы накаливания) и шкала оцифрована непосредственно в единицах показателя преломления. Уменьшение угла измерительной призмы приводит к снижению угловой чувствительности и точности измерений соответственно, поэтому точность рефрактометров Аббе ниже, чем точность рефрактометров Пульфриха.

Существенной особенностью рефрактометров Аббе является наличие в них наряду с измерительной призмой вспомогательной осветительной призмы, образующей вместе с измерительной призмой «призменный блок» — важный узел рефрактометров Аббе (Рис.3.8). Между смежными гранями призм помещается тонкий (0,1—0,2 мм) слой измеряемой жидкости, освещаемой либо со стороны осветительной призмы скользящим пучком света, либо со стороны измерительной призмы сходящимся пучком света.

Другой важной особенностью рефрактометров Аббе является применение в нем компенсатора дисперсии в виде призмы Амичи (Рис.3.9), устанавливаемой после измерительной призмы перед объективом приемной системы, что позволяет вести наблюдения в белом свете.

Призма Амичи состоит из трех склеенных в единый блок призм из разных стекол. Углы призм и их показатели преломления выбраны так, чтобы

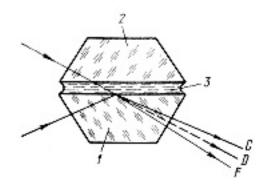


Рис.3.8. Призменный блок рефрактометра Аббе:1-измерительная призма; 2 - осветительная призма; 3 -

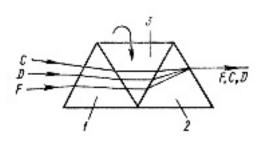


Рис.3.9. Призма Амичи в качестве компенсатора дисперсии

лучи света определенной длины волны (обычно желтой линии D) проходили через систему призм без отклонения; соответственно этому лучи крайних частей спектра — красной и фиолетовой — отклоняются в противоположные стороны на различные углы в зависимости от длины волны. Действие призмы Амичи в качестве компенсатора дисперсии осуществляется следующим образом. При освещении призменного блока Аббе белым светом прошедшие блок лучи различной длины волны выходят из него под разными углами; разложенный в спектр свет вызывает размытие границы света и тени. Если угловую дисперсию призмы Амичи подобрать такой величины, чтобы она была равна по значению и противоположна по знаку угловой дисперсии измерительного призменного блока, то суммарная дисперсия будет равна нулю и размытая в спектр граница света и тени обесцветится (ахроматизируется), причем положение границы совпадет со спектральной линией D, несмотря на то что освещение производилось белым светом. Изменение дисперсии призмы Амичи осуществляется путем ее вращения вокруг оптической оси. Часто в качестве компенсатора дисперсии используют последовательно расположенные одинаковые призмы разворачиваемые на равные углы в противоположные стороны. Наиболее ответственной операцией в рефрактометрии критического основном определяющей погрешность измерения, является наведение на границу света и тени. Это наведение осуществляется либо визуально с помощью окуляра, снабженного перекрестием, либо автоматически помощью фотоэлектрического устройства. На Рис.3.10 представлена автоматического рефрактометра. В данном рефрактометре схема оригинальный способ фотометрического реализован определения критического угла. Вращающаяся призма осуществляет периодическое смещение изображения щели, изменяя тем самым угол падения света на границу измерительный элемент — анализируемая среда. Угол падения

изменяется в пределах $\theta <> \theta \kappa \rho$.

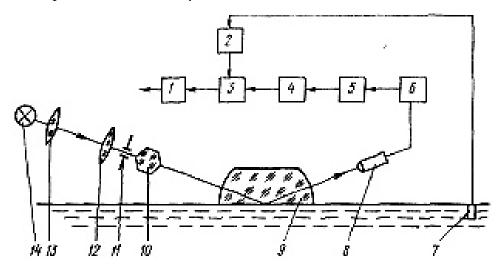
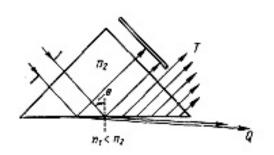


Рис.3.10. Принципиальная схема рефрактометра типа KP-5:1 — нормирующий усилитель; 2 — формирователь сигнала термокомпенсации; 3 — устройство для установки «нуля»; 4 — детектор среднего значения; 5 — формирующий усилитель; 6 — предусилитель; 7 — термодатчик; 8 — фотоприемник; 9 — измерительный элемент; 10 — вращающаяся призма; 11 — щель; 12, 13 — оптическая система; 14 — источник света

На фотоприемник в течение одного периода вращения призмы 10 падают постоянный (при $\theta \geq \theta \kappa \rho$) и изменяющийся (при $\theta < \theta \kappa \rho$) световые потоки. Соотношение длительностей этих потоков является функцией критического угла. Достоинством данной схемы рефрактометра является отсутствие в нем электромеханической следящей системы. Это позволяет не только упростить конструкцию рефрактометра, но и повысить точность измерения.

Предложен новый вариант фотометрического способа регистрации өкр с помощью, так называемой, "боковой волны" 2. При падении света на границу двух сред под критическим углом наблюдается явление перемещения энергии вдоль границы раздела сред-боковая волна (Рис.3.11). На некотором расстоянии от центра падения она снова попадает в первую среду и выходит из нее в виде смещенного светового потока Т (в отличие от обычно отраженного пучка, который диафрагмируется). По мере удаления от центра падения интенсивность боковой волны резко падает (так, на расстоянии в несколько миллиметров она падает в 104 раз), однако при использовании интенсивного лазерного излучения энергии боковой волны вполне для ее регистрации. Особенностью боковой является то, что она практически существует в очень узком диапазоне углов падения θ , отличающихся от θ к ρ на 1—2". Таким образом, регистрация боковой волны дает очень чувствительный способ определения $\theta \kappa \rho$, а следовательно, и показателя преломления.



P A P SO 6

Рис.3.11. Регистрация критического угла с помощью «боковой» волны, Т-отраженная волна; Q - энергия, перемещающаяся вдоль границы раздела сред.

Рис.3.12. Зависимость ϕ и Δ от θ при критическом угле

3.2 Рефрактометры с поляризационным способом регистрации критического угла

Поляризационный способ регистрации вкр состоит в следующем (Рис.3.12). Если линейно поляризованный под углом 45° к плоскости падения пучок света направить на границу контакта измерительного элемента и исследуемого вещества, то при $\theta < \theta$ кр отраженный пучок остается линейно поляризованным, но наблюдается поворот у азимута плоскости поляризации по отношению к азимуту падающего пучка. При θ > θ ко отраженный свет становится эллиптически поляризованным из-за разности фаз между перпендикулярной И параллельной составляющими. Определяя момент, при котором происходит переход состояния поляризации отраженного света от линейно поляризованного к эллиптически поляризованному, можно найти значение $\theta \kappa \rho$.

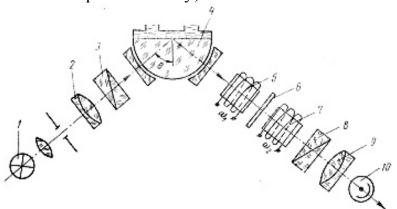


Рис.3.13. Принципиальная схема поляризационного рефрактометра критического угла: 1 — источник света; 2 — коллиматор; 3 — поляризатор; 4 — измерительный элемент; 5, 7 — магнитооптические модуляторы Фарадея; 6 — четвертьволновая пластинка; В — анализатор; 9 — объектив; 10 — фотоприемник

Принципиальная схема рефрактометра, основанного на этом способе, показана на Рис.3.13. Линейно поляризованный пучок света направляется на измерительный элемент. Отраженный пучок проходит через первый магнитооптический модулятор, четвертьволновую пластину, второй

магнитооптический модулятор и анализатор. Модуляторы питаются напряжением различных частот ω_1 и ω_2 (либо одной частоты, но со сдвигом по фазе). При $\theta \neq \theta$ кр в спектре сигнала фотоприемника присутствуют переменные составляющие гармоник ω_1 и ω_2 , что дает направлении изменения. При $\theta = \theta \kappa \rho$ информацию о требуемом переменные составляющие сигнале фотоприемника исчезают. производится Автоматический поиск c помощью реверсивного двигателя, управляемого сигналом от фотоприемника.

3.3 Рефрактометры фотометрического типа

Рефрактометры фотометрического типа, использующие резкую вблизи критического угла зависимость коэффициента отражения света от показателя преломления анализируемой среды, имеют технические характеристиками рефрактометров характеристики, сходные cкритического угла и наравне с ними широко используются для измерения показателя преломления как прозрачных, слабопоглощающих сред.

Особенностью фотометрических рефрактометров является большое разнообразие типов измерительных элементов, что дает возможность варьировать их характеристиками в широких пределах и использовать такие приборы как для тонких лабораторных исследований, так и для автоматического контроля производственных процессов в промышленности.

Рассмотрим наиболее распространенные рефрактометров схемы фотометрического типа. На Рис.3.14 показана принципиальная схема рефрактометра. Ha автоматического поверхность раздела измерительный элемент — анализируемая среда попеременно падают световые потоки, выделенные диафрагмой 3 и модулированные в противофазе обтюратором 4. Один из потоков падает на измерительный элемент под углом, большим критического, а другой — под углом, меньшим критического, но близким к нему. Первый световой поток отражается полностью; интенсивность второго потока после отражения уменьшается в зависимости от значения показателя преломления анализируемой среды (при фиксированных значениях угла падения света и показателя преломления измерительного элемента). Поэтому отношение интенсивностей этих потоков определяет коэффициент отражения света, а следовательно, показатель преломления анализируемой среды. Достоинством данной схемы является возможность получения эталонного пучка без света использования дополнительных конструктивных элементов.

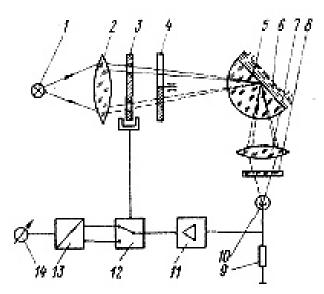


Рис.3.14.Принципиальная схема рефрактометра фотометрического типа: 1-источник света. 2,7-объективы; 3—двухщелевая диафрагма; 4—модулятор; 5—измерительный элемент; 6-исследуемая жидкость;8-светофильтр, 9- сопротивление нагрузки, 10-приемник,11-усилитель, 12 — синхронный детектор; 13- блок «отношения»; 14 -индикатор.

Обычно для получения эталонного пучка схему автоматического рефрактометра выполняют двухканальной с независимыми каналами. Эти потоки идут не сходящимися, а параллельными пучками, направляясь каждый в свой измерительный элемент. Один из этих элементов находится в контакте с образцовой средой, другой — с исследуемой средой. Прошедшие измерительные элементы пучки направляются на фотоприемник. Разность интенсивностей отраженных потоков, регистрируемых фотоприемником, служит мерой разности показателей преломления образцовой и анализируемой сред. В этих приборах при прозрачных достигается чрезвычайно высокая анализе сред чувствительность к изменениям показателя преломления (около 5-10⁻⁸).

3.4 Промышленная отражательная рефрактометрическая аппаратура для контроля поглощающих сред

Промышленные системы оптического контроля поглощающих сред на основе отражательной рефрактометрии находятся в стадии освоения. Практически первым примером такой системы является промышленный автоматизированный рефрактометрический вычислительный комплекс ИРФ-461. В него входит совокупность измерительных, вычислительных и вспомогательных устройств, имеющих определенную организацию и связи, обеспечивающие получение, преобразование, обработку и выдачу командной и измерительной информации соответствующей форме.

Рефрактометрический комплекс включает в себя оптическую систему, электронную систему, систему аналого-цифрового преобразования и ввода, вычислительное устройство и устройство регистрации.

Принципиальная схема оптической системы представлена на Рис.3.15. Источник света 1 с помощью конденсора 2 через волоконный световод 3, выходной торец которого связан c коллиматором 5, двухщелевую диафрагму 4, находящуюся В фокальной плоскости объектива 6. Из объектива выходят два коллимированных пучка света, которые направляются на полусферический элемент НПВО 7 и падают на рабочую поверхность 8 элемента НПВО, освещая образцовую 9 и рабочую 10 зоны кюветы под двумя углами падения θ_1 и θ_2 .

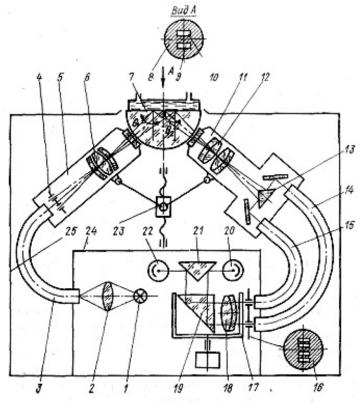


Рис.3.15. Оптическая система рефрактометрического комплекса ИРФ-461

Особенности дальнейшего хода лучей в оптической системе обусловлены тем, чго необходимое для измерения двух оптических постоянных разделение пучков по углам падения производится с помощью разделения изображения двух выходных щелей, а модуляция света — путем прерывания интенсивности света в плоскости образцовой и рабочих зон (плоскости зрачка). Поскольку эти плоскости не совпадают, то для осуществления обеих операций (разделения световых потоков по углам падения и модуляции света) необходим последовательный перенос изображения щелей и зрачка вдоль оптической оси. Данная задача решается следующим образом. Отраженные зонами 9 и 10 световые пучки направляются на объектив 12, который строит в своей фокальной плоскости изображение двух-щелевой диафрагмы. Отражающие грани светоделителя 13, на каждую из которых проецируется соответствующее изображение щели,

разделяют световые потоки на два канала, соответствующие определенному углу падения света на элемент НПВО. Таким образом,

строятся две пары зон, причем каждая пара соответствует определенному углу падения θ_1 и θ_2 . Перенос изображений зон производится посредством двух световодов 14 и 15, на входные торцы которых проецируется изображение соответствующих пар зон. Выходные торцы световодов ограничены диафрагмой 16. Световые потоки, проходящие через зоны диафрагмы, модулируются в противофазе обтюратором 17. Далее модулированные световые потоки оптической системой, включающей в себя объектив 18, призму 19 и светоделительное устройство 21, направляются на соответствующие приемники 20 и 22, которые измеряют потоки падающие на призму НПВО под углами θ_1 и θ_2 . Отношение потоков с каждого из приемников дает коэффициенты отражения $R(\theta_1)$ и $R(\theta_2)$. Далее с помощью вычислительного устройства с помощью метода Френеля вычисляются значения оптических постоянных исследуемой среды.

Литература

- 1. Кизель В.А. Отражение света. М.: Наука, 1973, 351с.
- 2. Ржанов А.В., Свиташов К.К. Основы эллипсометрии. Новосибирск, Наука, 1978, 424с.
- 3. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.:Химия, 1974, 400с.
- 4. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высш. школа, 1976, 304с.
- 5. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1982, 336с.
- 6. Прикладная физическая оптика. Под ред. В.А.Москалева С.-Пб.: Политехника, 1995.
- 7. Лейкин М.В., Молочников Б.И., Морозов В.Н., Шакарян Э.С. Отражательная рефрактометрия. Л.: Машиностроение, 1983, 223с.
- 8. Золотарев В.М., Мансуров Г.М., Мамедов Р.К. и др. Способ получения оптического контакта между двумя твердыми телами, устройство для реализации способа и оптический элемент НПВО, получаемый по этому способу. Great Britan Patent 2141423B, Int.CL.CO3C 3/123/30, 26 Nov., 1986.
- 9. Золотарев В.М. Спектроскопия НПВО на термопластичных стеклахнеразрушающий метод исследования твердых тел. Оптико-механич. промышленность. 1988, №8, С.50.
- 10. Аппаратура нарушенного полного внутреннего отражения для спектрофотометров. В.М.Золотарев, Э.С.Шакарян, В.Н.Морозов, Б.И.Молочников. М.: ЦНИИТЭИприборостроения, 1979, 48с.
- 11. Морозов В.Н. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол. Л.: Химия, 1974, С.35-57
- 12. Рефрактометры для определения оптических постоянных сред. Б.И.Молочников, Э.С.Шакарян, В.Н.Морозов, В.М.Золотарев. М.: ЦНИИТЭИприборостроения, 1979, 44с.

Приложение

Таблица 1

Таблица перевода единиц энергии в длины волн

Wavenumber [cm ⁻¹]	Wavelength [Micron]	Wavelength [nm]	Frequency [GHz]	Electron Volt [eV]	Wavenumber [cm ⁻¹]	Wavelength [Micron]	Wavelength [nm]	Frequency (GHz)	Electron Vol		
2.0	5 000.00	5 0000 00	60	00 025		10.00			[eV]		
4.0	2 500.00	2 500 000	120	.00 020	1 100.0	9.09	10 000	29 979	.12 398		
6.0	1 666.67	1 666 667	180		.00 050		1 200.0	8.33	9 091	32 977	.13 638
8.0	1 250.00	1 250 000	240	.00 099	1 300.0	7.69	8 333	35 975	.14 878		
10.0	1 000.00	1 000 000	300	.00 124	1 400.0	7.14	7 692	38 973	.16 118		
12.0	833.33	833 333	360	.00 149	1 500.0	6.67	7 143 6 667	41 971	.17 358		
14.0	714.29	714 286	420	420	.00 174	1 600.0	6.25	6 250	44 968 47 966	.18 598	
16.0	625.00	625 000	480	.00 198	1 700.0	5.88	5 882	50 964	21 077		
18.0	555.56	555 556	540	.00 223	1 800.0	5.56	5 556	53 962			
20.0	500.00	500 000	600	.00 248	1 900.0	5.26	5 263	56 960	.22 317		
22.0	454.55	454 545	660	.00 273	2 000.0	5.00	5 000	59 958	.24 797		
24.0	416.57	416 667	719	.00 298	2 200.0	4.55	4 545	65 954			
26.0	384.62	384 615	779	.00 322	2 400.0	4.17	4 167	71 950	.27 276		
28.0	357.14	357 143	839	.00 347	2 600.0	3.85	3 846	77 945	.29 756		
30.0	333.33	333 333	898	.00 372	2 800.0	3.57	3 571		32 236		
32.0	312.50	312 500	959	.00 372	3 000.0	3.33		83 941	.34 716		
34.0	294.12	294 118	1 019	.00 397	3 200.0	3.13	3 333 3 125	89 937	.37 195		
36.0	277.78	277 778	1 079	.00 446	3 400.0	2.94		95 933	.39 675		
38.0	263.16	263 158	1 139	.00 471	3 600.0	2.78	2 941	101 929	.42 155		
40.0	250.00	250 000	1 199	.00 496	3 800.0		2 778	107 924	.44 634		
50.0	200.00	200 000	1 499	.00 620	4 000.0	2.63	2 632	113 920	.47 114		
60.0	166.67	166 667	1 799	050 050	4 000.0	2.50	2 500	119 916	.49 594		
70.0	142.86	142 857	2 099	00 868	6 000.0	1.67	1.667	470.074	74.000		
80.0	125.00	125 000	2 398	00 992	7 000.0		1 667	179 874	.74 390		
90.0	111.11	111 111	2 698	.01 116	8 000.0	1.43	1 429	209 853	.86 789		
100.0	100.00	100 000				1.25	1 250	239 832	.99 187		
110.0	90.91	90 909	2 988 3 298	.01 240	9 000.0	1.11	1 111	269 811	1.11 586		
120.0	83.33	83 333		.01 364	10 000.0	1.00	1 000	299 790	1.23 984		
130.0	76.92	76 923	3 597 3 897	.01 488	11 000.0	.91	909	329 769	1.36 382		
140.0	71.43	71 429	4 197	.01 612	12 000.0	.83	833	359 748	1.48 781		
150.0	66.67	66 667	4 497	.01 860		.77	769	389 727	1.61 179		
160.0	62.50	62 500	4 797		14 000.0	.71	714	419 706	1.73 578		
170.0	58.82	58 824	5 096	.01 984	15 000.0	.67	667	449 685	1.85 976		
180.0	55.56	55 556	5 396	.02 108	16 000.0	.62	625	479 664	1.98 374		
190.0	52.63	52 632	5 696	.02 356	17 000.0	59	588	509 643	2.10 773		
200.0	50.00	50 000	5 996			.56	556	539 622	2.23 171		
220.0	45.45	45 455	6 595	.02 480	19 000.0	.53	526	569 601	2.35 570		
240.0	41.67	41 667	7 195	.02 728	22 000.0	.50	500	599 580	2.47 968		
260.0	38.46	38 462	7 795	.03 224	24 000.0	.42	455	659 538	2.72 765		
280.0	35.71	35 714	8 394	.03 472			417	719 496	2.97 562		
300.0	33.33	33 333	8 994		26 000.0	.38	385	779 454	3.22 358		
320.0	31.25	31 250		.03 720	28 000.0	.36	357	839 412	3.47 155		
340.0	29.41	29 412	9 593	.03 967	30 000.0	.33	333	899 370	3.71 952		
360.0	27.78	27 778	10 193	.04 215	32 000.0	.31	312	959 328	3.96 749		
380.0	26.32	26 316	10 792	.04 463	36 000.0	.29	294	1 019 286	4.21 546		
400.0	25.00	25 000	11 392	.04 711		.28	278	1 079 244	4.46 342		
500.0			11 992	.04 959	38 000.0	.26	263	1 139 202	4.71 139		
	20.00	20 000	14 990	.06 199	40 000.0	.25	250	1 199 160	4.95 936		
600.0	16.67	16 667	17 987	.07 439							
700.0	14.29	14 286	20 985	.08 679							
900.0	12.50	12 500	23 983 26 981	.09 919							

Таблица 2

Типы промышленных кварцевых стекол

(Классификация кварцевых стекол: В. К. Леко, О. В. Мазурин. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985,

195c.)

Тип стекла	Способ производства	Содержание примесей, масс.%	Марки стекол
I	Плавка крупки крем- незема в вакууме	Сумма примесей металлов — до 1 10 ⁻² , групп ОН < 5 10 ⁻⁴	
П	Плавка кварцевой крупки в водородно- кислородном пламени	Сумма примесей металлов < 1 10 ⁻² , групп ОН— (1.5—6) X 10 ⁻² ,	КУ, КВ (СССР); 1020, 1030, 1060, 1320, 1330 (Япония); ОG-Vitreosil, OH-Vitreosil, Vitreosil-0.55, 0.66, 0.67 (Англия); Herasil, Heralux, Optosil, Homosil, Ultrasil (ФРГ); Pursil optique (Франция); Ge-102, 104 (США)
III	Высокотемпературный гидролиз SiCl ₄ в водородно-кислородном пламени или в пламени природного газа	Сумма примесей металлов $< 1 10^4$, групп ОН ≈ 0.2 , хлора— $(1-3) 10^2$	КУ, КСГ (СССР); 4040 (Япония); Spectrosil (Англия); Suprasil (ФРГ); Tetrasil (Франция); Corning 7940, GE-151, Dynasil (США)
IV	1. Окисление SiCl ₄ в высокочастотной плазме 2. Двустадийный — напыление заготовки методом высокотемпературного гидролиза SiCl ₄ и. ее остекловывание в сухой атмосфере	Сумма примесей металлов < 1 10 ⁴ , групп ОН —0.4 10 ⁴ , хлора — до 6 10 ⁻²	КУВИ (СССР); Spectrosil WF (Англия); Suprasil W (ФРГ); Corning 7943 (США)

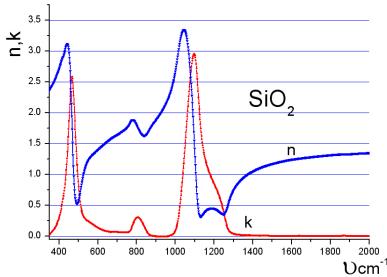
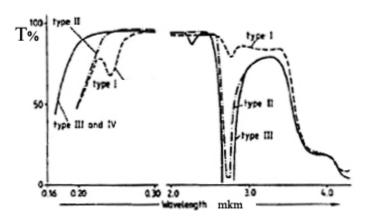


Рис.1 Оптические постоянные кварцевого стекла марки КИ в ИК области.

Таблица 3 Характерные типы кварцевых стекол, разработанные особыми способами

для специальных приложений

				еси, ppn		_
	Метод изготовления					_ Оптические свойства, др.
Тип		AI	Na	OH	Cl	свойства, замечания
I	Электрическое плавление кристаллов кварца в тигле под вакуумом	10-100	4	<5	n.d.	Хорошее пропускание в ближней ИК, полоса поглощения на 247 нм
II	Плавление в пламени H ₂ /O ₂ кристаллов кварца	<30	1 15	0-300	n.d.	Хорошее пропускание в УФ
III	Гидролиз SiCl ₄ (или силанов) в пламени H ₂ /O ₂ , осаждение и спекание в 1 этап	<<1	<<1	1000	<50	Отличное УФ-пропускание, полосы поглощения 1.4, 2.2, 2.7 мкм
Ша	Гидролиз $SiCl_4$ (или силанов) в пламени H_2/O_2 , осаждение пористого слоя и спекание в разных этапах, без дегидратации	<<1	<<1	200	<50	Отличное УФ-пропускание, ИК-пропускание лучше, чем для III
ШЬ	Как IIIа, но с дегидратацией налета обработкой Cl ₂	<<1	<<1	<0.1	1000	Отличное пропускание от УФ до ИК
IV	Окисление SiCl ₄ в пламени безводной плазмы	<<1	<<1	<5	<50	Самый чистый тип до сих пор
Va	Электрическое плавление очень чистого пегматитного кварца в Мо или W тигле в атмосфере H_2	10-20	≈1	100	n.d.	ОН поглощение на 2.7 мкм, слабая ИК-полоса SiH, большое поглощение около 245 нм, высокое содержание H_2
Vb	Как Va, но с обезгаживанием 10 час при 1080 °C в вакууме или на воздухе	10-20	≈1	<1-15	n.d.	Поглощение на 247 нм, выше вязкость, чем в типах II-IV, самый распространенный тип, почти без $\rm H_2$
VI	Спекание коллоидного SiO ₂ в преформу после чистки реакцией с хлором	<<1	<<1	<<1	100-500	Пока изготавливается малыми партиями
VII	Золь-гель техника из алкоксида, сушка и спекание	<<1	<<1	<<1	n.d.	Пока изготавливается лабораторно



Классификация кварцевых стекол: R. Bruckner. "Silicon Dioxide" Encyclopedia of Applied Physics, vol.18, 1997.

Рис.2 Спектральное пропускание разных типов кварцевого стекла(толщина образцов 10мм).

Таблица 4

	Показатель	поглощен	ия <i>К</i> , см-1, д	ля стекла
	марок			
λ,нм	КУ-1	КУ-2	KB	КИ
170	0,200	0,29	_ ,	_
180	0,046	0,15	_	
190	0,027	0,10		
200	0,018	0,07	_	_
210	0,009	0,04	2,562	1,116
215	0,007	0,035		<u> </u>
220	0,005	0,032	0,660	0,660
230	0,000	0,033	0,246	0,360
240	0,000	0,044	0,266	0,278
250	0,000	0,036	0,146	0,278
260	0,000	0,030	0,036	0,096
270	0,000	0,011	0,036	0,096
280	0,000	0,002	0,001	0,031
300	0,000	0,000	0,000	0,000
350	0,000		0,000	0,000
400	0,000	0,000	0,000	
500	0,000	0,000	0,000	
750	0,000			
1000	0,000	0,000		
1400	0,031	0,011	0,000	0,000
2000	0,000	0,000	0,000	0,000
2200	0,022	0,038	0,038	
2300	0,027	0,002	0,002	
2520	0,071	0,023	0,023	
2720	2,5	1,196	1,196	
2800	2,5			
3020	0,125	0,100	0,100	0,000
3100	_			0,058
3300	0,097	0,053	0,053	0,046
3720	0,745	0,745	0,745	0,745
3880	0,732	0,732	0,732	0,732
3980	1,222	1,222	1,222	1,222
4240	1,097	1,046	1,046	1,046

Стекло кварцевое оптическое. ГОСТ 15130-79, М.:1980

Области приложений кварцевого стекла

Области приложений кварцевого стекла определяются свойствами различных его типов, которые зависят от свойств стекла, см. Табл.2

Тип I используют в ИК-оптике. Основные приложения - трубки для ламп разных типов, в частности для ИК-ламп, которые используются при сушке покрытий. Обычно это неоптические приложения.

Тип II подходит для обычной и прецизионной оптики, для трубчатых элементов оптических волоконных преформ, для трубчатых элементов газоразрядных ламп высокого качества и для оборудования для обработки полупроводников.

Типы III и Ша разработаны для ряда современных приложений, таких как прецизионная оптика (У Φ), оптика мощных лазеров, масочные подложки для оптической микролитографии, подложки для оптоэлектроники.

Тип Шь используется в волокнах для телекоммуникаций в качестве преформ с легированной или нелегированной жилой.

Тип IV почти свободное от гидроксила кварцевое стекло с наивысшей чистотой, служит как стандартный материал для научных исследований или в прецизионной оптике, а также

в легированной фтором оболочке преформ специальных волокон.

Тип Va является предшественником кварцевого стекла Vb.

Тип Vb используют в оборудовании для обработки полупроводников, для труб в специальных лампах, например, металл-галогенидные ртутные или другие газоразрядные лампы, а также металл-галогенидные лампы накаливания.

Тип VI производят в серийном, но не в промышленном масштабе. Он оказался полезен для экспериментальных исследований очистки и легирования пористых полуфабрикатов и методов приготовления материалов на основе коллоидных частиц.

Тип VII - материал, приготавливаемый в лабораторном масштабе. Он основан на гельзоль-технике (алкоксид кремния), в основном применяется при получении покрытий на подложках.[R. Bruckner. "Silicon Dioxide" Encyclopedia of Applied Physics, vol.18 (1997)]

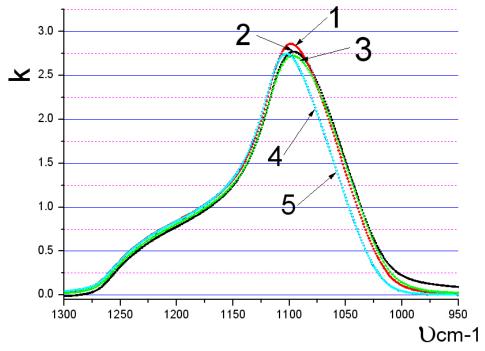


Рис.З Показатель поглощения для разных марок кварцевого стекла: 1-скол КИ, 2,3-КУ-1, 4-5-КИ. Пара кривых 2-3 отличается временем полировки. Кривые 4 и 5, полученные для разных образцов КИ, практически совпадают.

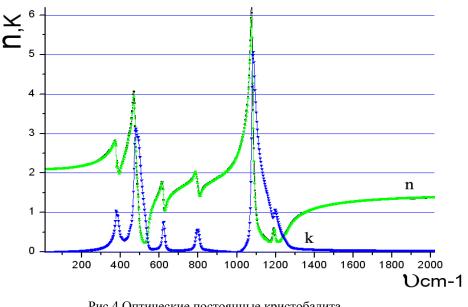


Рис.4 Оптические постоянные кристобалита

3650,1 5460,7 5769,6 Å 4046,6 4358,4

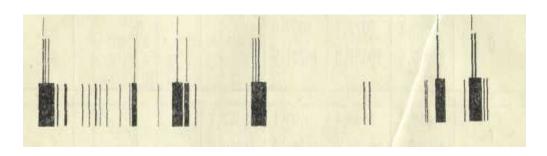


Рис.5 Спектр излучения ртутной лампы

Таблица 5 Наиболее интенсивные линии атомного спектра ртути

λ, Á	v, cm-1	Интенсивность	λ, Å	v, cm-1	Интенсивность
3650,1	27 388	100	5025,6	19 892	2
3654,8	27 353	500	5045,8	19813	2
3662,8	27 293 .	40	5102,4	19 593	1
3906,4	25 592	20	5121,6	19 520	3
3984,0	25 093	10	5316,7	18 804	3
4046,6	24 705	100	5354.0	18 672	4
4077,8	24 516	30	5365,1	18 633	3
4108,1	24 335	5	5384,7	18 566	О
4339,1	23 039	3	5405,8	18 494	2
4347,5	22 995	12	5460,7	18 307	100
4358,4	22 938	100	5549,8	18014	2
4890,3	20 443	2	5675,9	17614	4
4916,0	20 336	15	5769,6	17 328	40
4960,3	20 154	5	5790,7	17 264	20
	1	1			1

Таблица 6 Волновые числа полос поглощения пленки полистирола(ПС), используемые для градуировки ИК-спектрофотометров

• № полосы	• Волновое число	• № полосы	• Волновое число	
	•		•	
• 1	• 3027,1±0,3	• 8	1583,1±0,3	
• 2	• 2924±2	• 9	• 1181,4±0,3	
• 3	• 2850,7±0,3	• 10	• 1154,3±0,3	
• 4	• 1944,0+1,0	• 11	• 1069,1±0,3	
• 5	• 1871,0±0,3	• 12	• 1028,0±0,3	
• 6	• 1801,6±0,3	• 13	• 906,7±0,3	

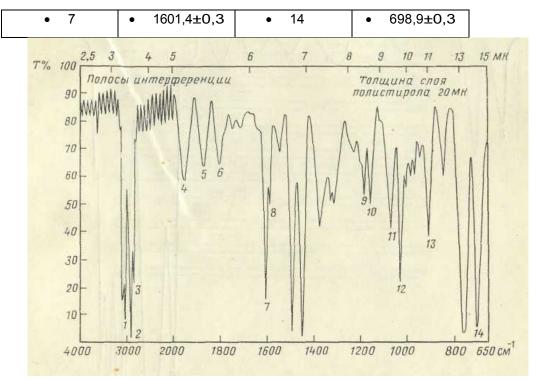


Рис.6 ИК-спектр пропускания пленки полистирола(**ПС**)(толщина 20 мкм), используемый для градуировки ИК-спектрофотометров((Табл.6).

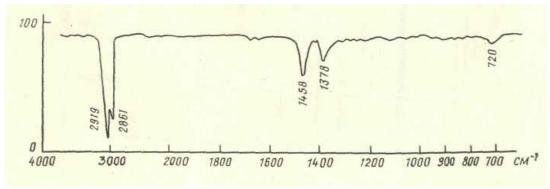
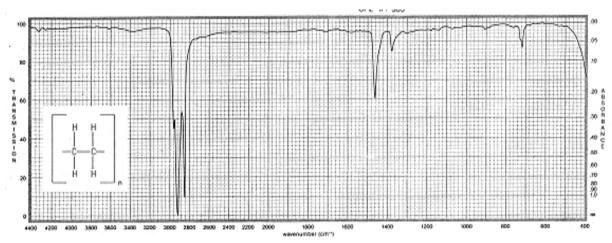


Рис. 7 ИК-спектр пропускания я вазелинового масла

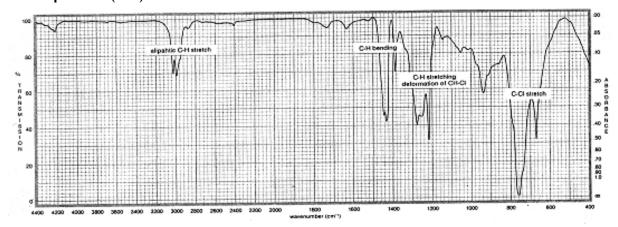
Спектры пропускания ряда типичных полимерных материалов

Sprouse Collection of Infrared Spectra. Book 1: Polymers. Pennsylvania, USA: Sprouse Scientific Systems, Inc. Paopli, 1987.

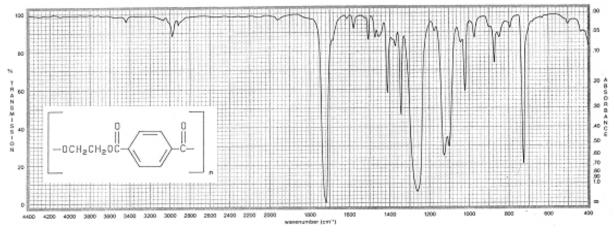
Полиэтилен(ПЭ)



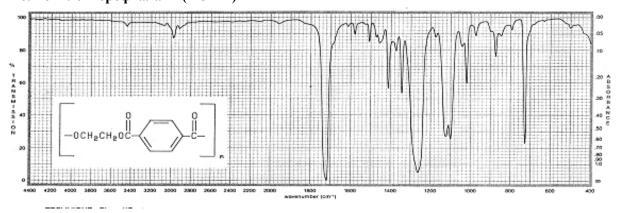
Полипропилен(ПП)



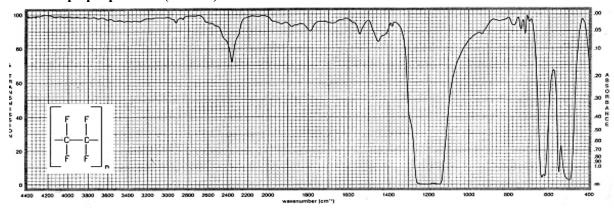
Полиэтилентерефталат-1(ПЭТФ)



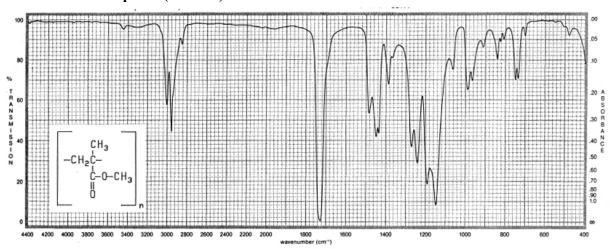
Полиэтилентерефталат-2(ПЭТФ)



Политетрафторэтилен(ПТФЭ)

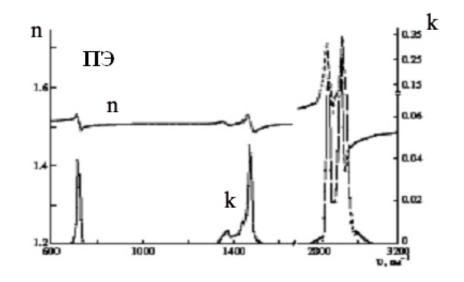


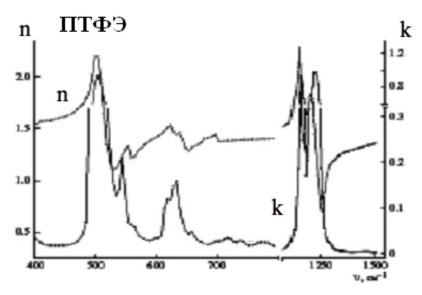
Полиметилметакрилат(ПММА)



Оптические постоянные промышленных полимеров

Золотарев В.М., Волчек Б.З., Власова Е.Н. Оптика и спектроскопия 2006,Т.101, №5, С.763-770





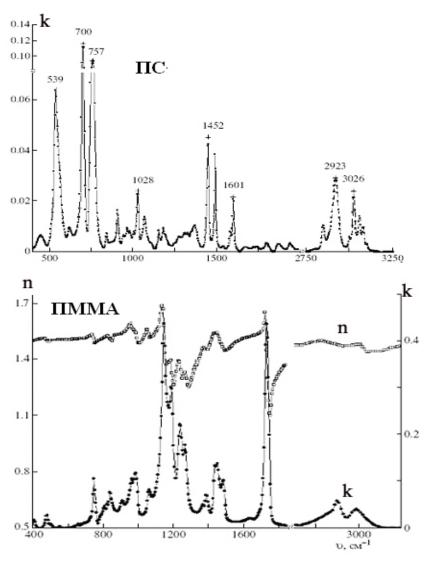


Рис.8: Надписи на рисунках: **ПЭ**-полиэтилен, **ПТФЭ**- политетрафторэтилен (фторопласт Ф-4).**ПС**-полистирол, **ПММА**-полиметилметакрилат(оргстекло).

Таблица 7 Таблица 8

Показатель поглощения æ _{макс} ИК полос ПММА			Показ	атель поглощени	я æ макс ИК	полос ПЭ
v ,cm ⁻¹	x [3]	k [2]	v ,cm ⁻¹	x [3]	k [1]	к [2]
2995	0.0411	_	2920	0.35	0.19	0.27-0.35
2951	0.0604	_	2860	0.17	0.15	0.10-0.18
1730	0.4414	0.44	1480	-	0.045	-
1448	0.1572	≈0.10	1470	0.039	-	≈0.040
1387	0.0783	≈0.03	1464	0.0505	0.055	≈0.045
1270	0.1755	0.08	1377	0.0018	0.0022	-
1241	0.2156	0.14	1367	0.003	0.0029	-
1192	0.2830	0.19	1351	0.0024	0.0024	-
1150	0.3897	0.28-0.33	906	-	0.00355	-
989	0.0915	0.042-0.058	729	0.033	0.081	-
841	0.0519	≈0.05	720	0.0463	0.0695	≈0.08
750	0.0629	_				
483	0.0112	-				

Таблица 9

Таблица 10

Показатель поглощения $oldsymbol{x}_{ m make}$ ИК полос П С			Показатель поглощения æ _{макс} ИК полос ПТФЭ		
v , cm ⁻¹ [2]	v , cm ⁻¹ [3]	κ [3]	v , cm ⁻¹	к[3]	κ[2]
3081.9	3082	0.0101	2380	_	_
3060.3	3060	0.0144	1450	0.0049	(4.2-7.6)×10 ⁻³
3027.1	3026.5	0.0237	1220	0.981	0.83-0.981
3001.9	3001.5	0.0063	1155	0.942	0.99-0.942
2924	2923	0.0294	778	≈0.015	-
2850.7	2849.5	0.0108	738	≈0.012	-
1944	1943	0.0036	718	≈0.016	_
1801.6	1801.5	0.0038	625	0.145	0.10
1601.4	1601.5	0.0220	638	0.180	0.16
1493.2	1493	0.0407	555	0.21	0.21
1451.6	1451.5	0.0455	515	0.95	0.95
1371.0	1371.5	0.0107			
1181.4	1181.5	0.0099			
1154.3	1154.5	0.0092			
1069.1	1069.5	0.0139			
1028.0	1028	0.0243			
906.7	906.5	0.0168			
841.0	842	0.0076			
756.0	756.5	0.0951			
698.9	700	0.1169			
541.8	540.5	0.0663			

Литература

- 1. Ashok J., Varaprasad P.L.H., Birh J.R. Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. by Palik E.D. San Diego: Acad. Press, 1991. V. 2. P.957.
- 2.Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 218с.
- 3.3олотарев В.М., Волчек Б.3., Власова Е.Н. Оптика и спектроскопия. 2006, Т.101, №5, С.763-770

Таблица 11

КР-спектры органических соединений

(приведены наиболее интенсивные линии)

Четыреххлористый углерод **СС1**₄ Хлороформ СНС13

	<i>J</i> = • • • • • • • • • • • • • • • • • •	род СС14				
•	$\Delta \nu$, cm ⁻¹	• Интенсивность	•	• Δν, cm ⁻¹	•	Интенсивность
•	220	• 244	•	• 261		• 270
•	307	• 280	•	• 366		• 230
•	460	• 277	•	• 669		• 230
•	756	• 150	•	• 769		• 125
•	792	• 150	•	• 1215		• 85

•	•	•	• 3019	• 100

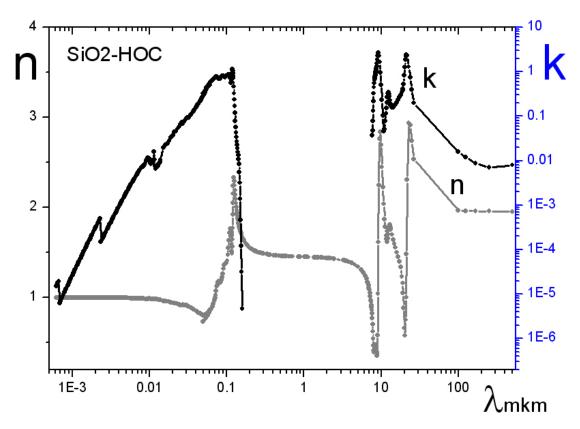


Рис.9. Оптические постоянные кварцевого стекла в широкой области. H.R.Philipp. Silicon Dioxide(Glass)-(SiO2) *in* Handbook of Optical Constants of Solids. // Ed. E.D.Palik. Acad. Press, San Diego, 1991, v.1, P.749

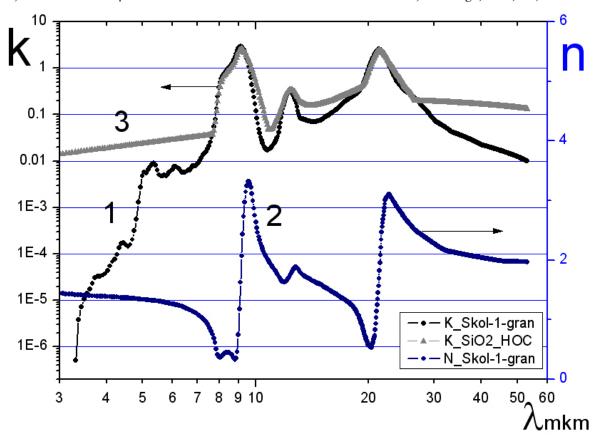


Рис. 10. Оптические постоянные кварцевого стекла КИ. 1- k, 2-n (данные получены из спектра отражения на *сколах* методом Крамерса-Кронига(K-K) (спектр получен с разрешением 1 см⁻¹, интегрирование по K-K выполнено в интервале $1-2\cdot10^5$ см⁻¹), 3-k- H.R. Philipp, см. подписи к Рис. 9.

Таблица областей для обертонов и комбинационных ИК-полос

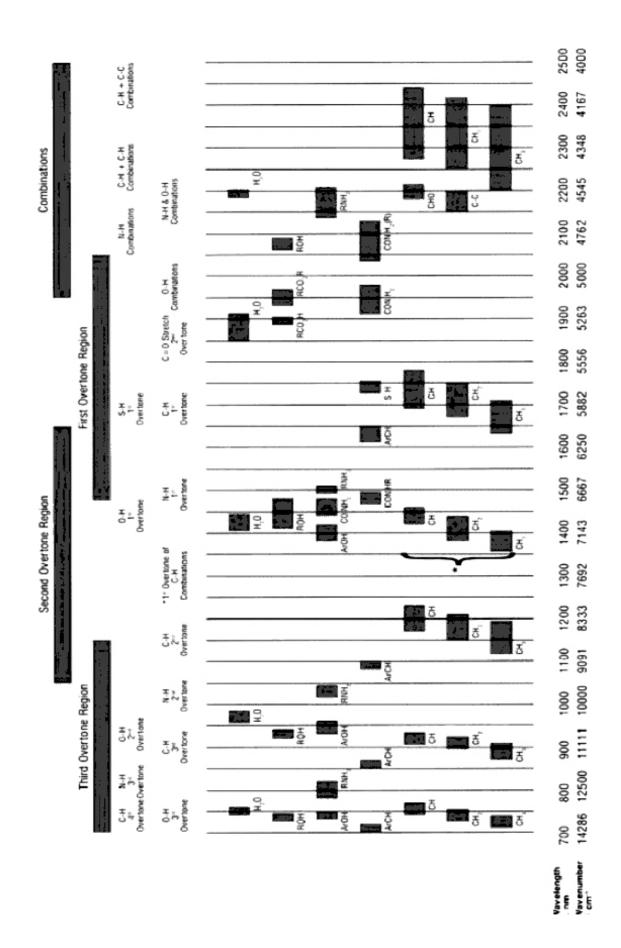
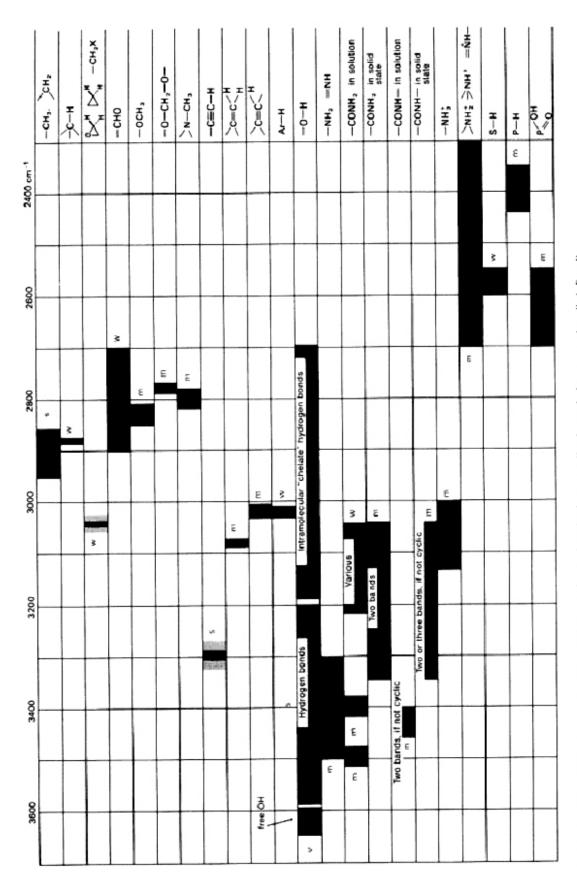
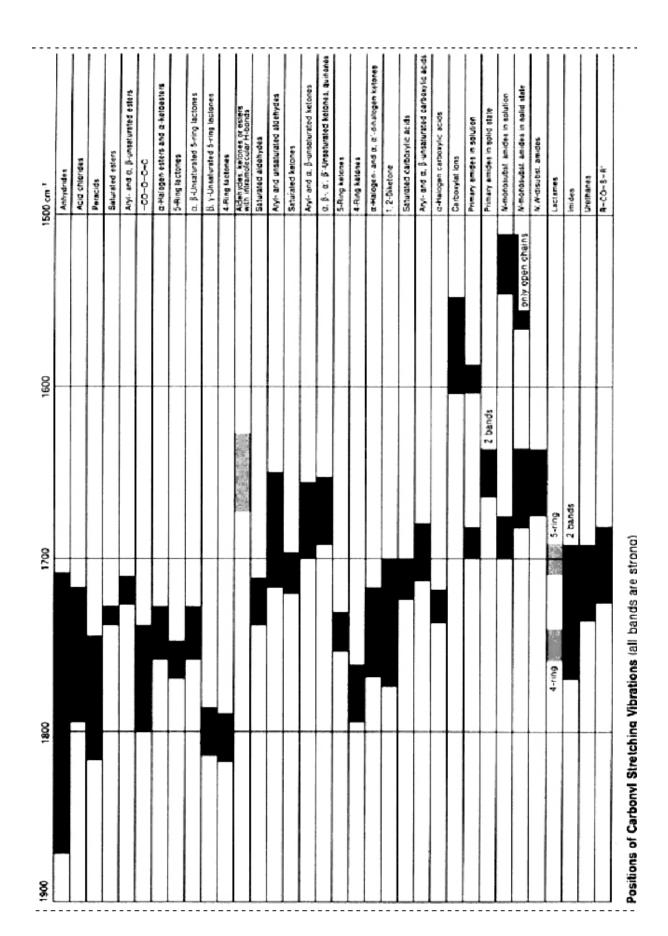


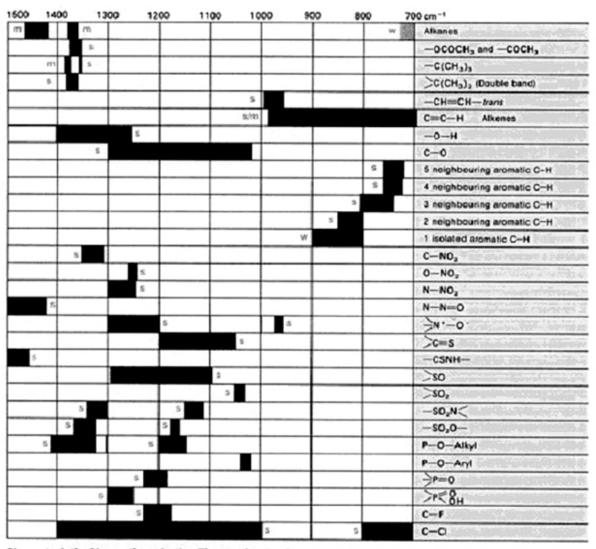
Таблица частот валентных колебаний атома водорода в разных группах Обозначения интенсивности полос: s=сильная, m=средняя, v=слабая, v=переменная



Positions of Stretching Vibrations of Hydrogen (in the hatched ranges the boundaries are not well defined); Band intensity: s = strong, m = medium, w = weak, v = varying.

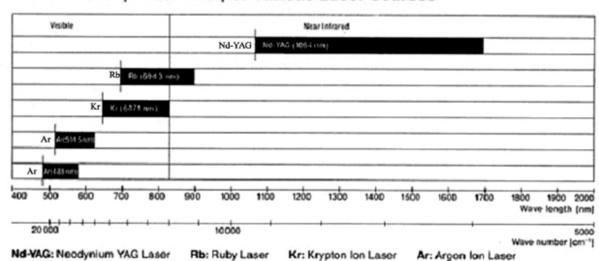


Характеристические ИК-полосы поглощения органических соединений Обозначения интенсивности полос: **s**=сильная, **m**=средняя,**w**=слабая, **v**=переменная



Characteristic Absorptions in the Fingerprint Region (s = strong, m = medium, w = weak)

Stokes Shifts (0-3500 cm1) of Various Laser Sources



Владимир Михайлович Золотарев

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ФОТОНИКИ: ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ И ТЕХНИКИ.

Учебное пособие

В авторской редакции Компьютерная верстка В.М.Золотарев Заведующая РИО Н.Ф.Гусарова

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики Лицензия ИД №00408 от 05.11.99. Отпечатано на ризографе. Тираж 100 экз. Заказ №1663.

Подписано в печать 30.12.08

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

