МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

## ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

Н.В. Никоноров, В.А. Асеев, А.М. Ефимов,С.Н. Жуков, В.М. Золотарев, А.И. Игнатьев,А.В. Клементьева, А.К. Пржевуский, А.С. Рохмин

## ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие по выполнению лабораторного практикума



Санкт-Петербург 2008

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

### ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ



Н.В. Никоноров, В.А. Асеев, А.М. Ефимов,С.Н. Жуков, В.М. Золотарев, А.И. Игнатьев,А.В. Клементьева, А.К. Пржевуский, А.С. Рохмин

## ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие по выполнению лабораторного практикума



## Санкт-Петербург

2008

Н.В. Никоноров, В.А. Асеев, А.М. Ефимов, С.Н. Жуков, В.М. Золотарев, А.И. Игнатьев, А.В. Клементьева, А.К. Пржевуский, А.С. Рохмин. «Оптическое материаловедение: методы исследования оптических материалов». Учебное пособие по выполнению лабораторного практикума - СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. - 158 с.

Пособие содержит описание одиннадцати лабораторных работ по курсу «Оптическое материаловедение: методы исследования оптических материалов». Лабораторные работы посвящены изучению студентами разнообразных методов и приборов для исследования свойств оптических материалов (стекол, кристаллов, спектрофотометрии. полимеров). пособии оптической В описаны методы спектроскопии комбинационного рассеяния фурье-спектроскопии, И рефрактометрические методы измерения показателя преломления, метод нарушенного полного внутреннего отражения, метод оптического астеризма, поляризационные и интерферометрические методы исследования анизотропных материалов. Эти методы применимы к чрезвычайно широкому классу неорганических (стекла кристаллы) и органических (полимеры, биоткани) материалов. Каждая лабораторная работа содержит краткий обзор необходимых теоретических сведений, порядок и условия проведения работы, контрольные вопросы для самопроверки.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям «Фотоника и оптоинформатика» и «Оптотехника» при изучении дисциплин «Оптическое материаловедение», «Методы исследования оптических материалов», «Материалы и технологии волоконной и интегральной оптики».

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения и оптотехники в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 200200 – Оптотехника и 200600 Фотоника и оптоинформатика.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ BV30B 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 подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2008. © Н.В. Никоноров, В.А. Асеев, А.М. Ефимов, С.Н. Жуков, В.М. Золотарев, А.И.

Игнатьев, А.В. Клементьева, А.К. Пржевуский, А.С. Рохмин. 2008.

## введение

Настоящее пособие продолжает и расширяет цикл лабораторных работ по курсу «Оптическое материаловедение». Пособие содержит описание лабораторных работ, которые объединены одиннадцати названием «Оптическое материаловедение: методы исследования оптических материалов». Лабораторные работы посвящены изучению студентами разнообразных методов и приборов для исследования свойств оптических материалов. В пособии описаны методы оптической спектрофотометрии и фурье-спектроскопии, рефрактометрические методы измерения показателя преломления, метод нарушенного полного внутреннего отражения, метод оптического астеризма, поляризационные и интерферометрические методы исследования анизотропных материалов. Эти методы применимы к чрезвычайно широкому классу материалов, как неорганических (стекла кристаллы), так и органических (полимеры, биоткани).

Целью настоящего лабораторного практикума является:

- привить студентам навыки научно-исследовательской работы и продемонстрировать широкие возможности использования современной спектральной, поляризационной и интерференционной техники В исследовании оптических материалов.

- обучить студентов принципам и приемам самостоятельных измерений основных характеристик оптических материалов (пропускания, поглощения, анизотропии, показателя преломления и т.д.) с использованием новейших методик и современных приборов. Каждая лабораторная работа содержит краткий обзор необходимых теоретических сведений, порядок и условия проведения работы, контрольные вопросы для самопроверки.

## Лабораторная работа №1.

## ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ШТАРКОВСКОЙ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ И КРИСТАЛЛОВ

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ**: изучение явления неоднородного уширения спектральных линий на основе сопоставления штарковской структуры спектров поглощения стекол и кристаллов, активированных ионами неодима.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ: лазерные стекла и кристалл калиевогадолиниевого вольфромата, активированный ионами неодима.

#### ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

- 1. Измерение зависимости величины оптической плотности от длины волны для образцов неодимовых кристаллов и стекол в интервале длин волн 550-620 нм;
- 2. Построение спектров поглощения *k*(λ) стекол и кристаллов. Сравнение штарковской структуры этих образцов.

### СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

При попадании примесного атома активатора в кристалл или в стекло он подвергается воздействию и испытывает окружения, расщепление. Прежде всего, это кулоновское воздействие электрических полей зарядов окружающих ионов, под влиянием, которого атомные уровни испытывают расщепление. В принципе, такого рода расщепление было исследовано ещё на заре развития атомной физики и получило название эффекта Штарка. Эффект Штарка - это эффект расщепления атомных уровней во внешнем однородном электрическом поле. Чтобы энергетический уровень расщеплялся при воздействии на атом, он должен быть «вырожден» - т.е. ему должно соответствовать несколько волновых функций. Число таких волновых функций называется «кратностью вырождения». При расщеплении уровня сумма кратностей вырождений образовавшихся уровней равна кратности вырождения исходного уровня. Справедливо общее правило: чем ниже симметрия поля, действующего на ион в матрице, тем меньше кратности вырождения образовавшихся Величина штарковских подуровней. кратности вырождения этих подуровней принимает вполне определённые значения.

Для ионов с чётным числом электронов возможные кратности вырождения 1, 2, 3. Трёхкратно вырожденные уровни возможны только в полях кубической симметрии (тетраэдр, октаэдр, куб) Для ионов с нечётным числом электронов возможные кратности вырождения 2, 4. Четырёхкратно вырожденные уровни возможны только в полях кубической симметрии.

При отсутствии магнитного поля уровни иона-активатора с нечётным числом электронов, по крайней мере, двукратно вырождены (теорема Крамерса).

Для редкоземельных ионов чрезвычайно важным является следующее обстоятельство. В подавляющем числе случаев величина штарковских расщеплений меньше энергетических зазоров между уровнями свободного иона (Рис.1).



Рис.1. Схема энергетических уровней

Иными словами, состояния разных атомных уровней не «перепутываются» при воздействии окружения. Каждый уровень расщепляется независимо от других. Для каждого штарковского подуровня можно назвать атомный уровень, В результате расщепления которого он образовался. Именно это имеют В виду, когда говорят, ЧТО

редкоземельные ионы в кристалле или стекле в значительной степени сохраняют свойства свободных ионов.

На этом основано применение в качестве характеристики штарковских подуровней атомных квантовых чисел, характеризующих атомный уровень, из которого эти подуровни образовались. Таких квантовых чисел три.

*J* - значение полного момента;

*S* - значение полного спина;

*L* - значение полного орбитального момента, которое по традиции обозначается буквой согласно следующему правилу:

L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6S, P, D, F, G, H, I,

Набор этих чисел записываются в следующем виде -  ${}^{2S+1}L_J$ . Например, для основного состояния иона неодима  ${}^{4}I_{9/2}$ , что означает **S**=3/2, **L**=6, **J**=9/2.

Неупорядоченность структуры является одним из важнейших, фундаментальных свойств стекол. В случае активированных стекол из-за неупорядоченности структуры сила и симметрия кристаллического поля в местах расположения ионов активатора меняются в некоторых пределах при переходе от одного активаторного центра к другому. Вследствие этого в ансамбле активаторных центров обнаруживаются различия в положении одноименных возбужденных уровней *i* относительно *основного* состояния 0 (рис.2, a). В результате электронные переходы  $0 \rightarrow i$  (стрелки снизу вверх), обусловливающие поглощение света с энергией квантов  $E = E_i - E_0$ , где  $E_i$  и  $E_0$  - энергии уровней *i* и 0 соответственно, наблюдаются при варьировании энергии возбуждающего света в некотором диапазоне  $[E - \Delta E/2; E + \Delta E/2]$ . Величина  $\Delta E$  (рис.2, б) характеризует степень неоднородного уширения энергетического уровня *i* и - как следствие - полосы оптических электронных переходов  $0 \rightarrow i$ . То есть неоднородным называется уширение спектральных полос, обусловленное тем, что энергия оптических переходов различна у разных центров внутри одного образца. А ширина спектральных линий отдельных центров называется однородной.

Наиболее ярко неоднородное уширение спектральных линий проявляется в спектрах f-f-переходов редкоземельных ионов (РЗИ). В зависимости от типа активатора эти переходы наблюдаются в разных частях спектрального диапазона, простирающегося от ближней УФ до ИК области. Следует отметить, что для РЗИ в свободном состоянии переходы между различными уровнями электронной конфигурации  $4f^*$  (f-f-переходы) запрещены по четности правилами отбора Лапорта. Однако при введении РЗИ в кристаллы или стекла запрет на такие переходы частично снимается по действием низкосимметричной составляющей кристаллического поля активируемой среды, в результате чего между различными 4f-состояниями редкоземельных активаторов наблюдаются малоинтенсивные переходы электронов в поглощении и люминесценции.



Рис. 1. Неоднородное уширение энергетического уровня активатора в стекле.

Поскольку в случае *f-f*-переходов и основное, и возбужденные состояния являются состояниями одной электронной И той же конфигурации  $4f^n$ , то у потенциальных кривых возбужденных состояний отсутствует сдвиг их минимумов относительно минимума потенциальной кривой основного состояния. По этой причине, а также в силу хорошей экранированности конфигурации  $4f^n$  от внешних воздействий f-f-переходам люминесценции отвечают сравнительно поглощении И узкие В спектральные линии и полосы. В случае активированных кристаллов ширина линий составляет величину порядка 10 см<sup>-1</sup>, а спектры поглощения и люминесценции демонстрируют четко выраженную штарковскую Неоднородное энергетических уширение уровней структуру. редкоземельного активатора в стеклах увеличивает ширину тех же спектральных линий во много раз, поэтому штарковская структура его оказывается спектров поглощения люминесценции размытой. И характеризуется меньшим числом надежно регистрируемых максимумов в или люминесценции, обусловленных контурах полос поглощения электронными переходами с участием разных термов активатора.

Количественной характеристикой, описывающей ослабление зондирующего света поглощающей средой, является величина оптической плотности *d*. Способ ее определения поясняет рис.2.



Рис. 2. Схема прохождения параллельного пучка света через поглощающую среду.

Если  $I_0$  - интенсивность света, падающего на исследуемый образец, а  $I_1$  - интенсивность света, прошедшего через образец, то величина оптической плотности рассчитывается из соотношения:

$$d = \lg \left( I_0 / I_l \right) \tag{1}$$

Зная величину *d*, можно определить коэффициент поглощения среды:

$$k = d/l, \tag{2}$$

где l - толщина образца в сантиметрах. Из (2) следует, что единицей измерения коэффициента поглощения является [см<sup>-1</sup>]. Величины d и k, при прочих равных условиях, пропорциональны концентрации ионов активатора в исследуемой среде. Таким образом, если известно сечение поглощения активатора на длине волны, то можно по величине d или k судить о концентрации активатора в конкретном образце.

Для измерения была выбрана самая интенсивная полоса поглощения ионов Nd<sup>3+</sup>, приходящаяся на желтую область спектра (550 - 620 нм) и

обусловленная электронными переходами  ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{5/2}$ ,  ${}^{2}G_{7/2}$ . Предметом анализа спектров поглощения неодимовых стекол и кристалла является количество регистрируемых максимумов в спектрах названной полосы, их положение ( $\lambda_{max}$ ) и полуширина ( $\Delta\lambda_{1/2}$ ), величина коэффициентов поглощения наиболее интенсивных линий ( $k_{max}$ ) в спектре каждого исследуемого объекта.

В работе для измерения оптической плотности использован спектрофотометр СФ-26.

#### ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ СФ-26

Спектральный диапазон, нм	от 186 до 1100	
Относительное отверстие монохроматора	1:11	
Диапазон показаний шкалы коэффициентов пропускания, %	6 от 0 до 110	
Диапазон измерений коэффициента пропускания, (%)	от 3 до 100	
Основная погрешность измерений коэффициента пропускания		
в области спектра от 190 до 1100 нм, % абс.	≤ 1,0	
Величина рассеянного излучения, % абс.:		
при длине волны 200 нм	≤ 1,0	
в видимой и ближней инфракрасной областях спектра	≤ 0,2	
Источник питания — сеть 2	220±22 В, 50 Гц.	
Потребляемая мощность, В•А	170	
Габаритные размеры спектрофотометра, мм	930×590×280	
Масса спектрофотометра, кг	75	

#### ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРА СФ-26

Спектрофотометр СФ-26 предназначен для измерения коэффициента пропускания T исследуемого образца, равного отношению интенсивности потока излучения  $I_1$ , прошедшего через измеряемый образец (Рис.2), к интенсивности потока излучения  $I_0$ , падающего на измеряемый образец (или прошедшего через контрольный образец, коэффициент пропускания которого принимается за единицу), и выражаемого формулой:

$$T = \frac{I_1}{I_0} \cdot 100 \qquad (\%)$$

Измерение производится по методу электрической автокомпенсации. В монохроматический поток излучения поочередно вводятся контрольный и измеряемый образцы. При введении контрольного образца стрелка измерительного прибора устанавливается на деление 100% регулировкой ширины щели, а величину установившегося при этом светового потока принимают за 100% пропускания. При введении в поток излучения измеряемого образца стрелка измерительного прибора отклоняется пропорционально изменению потока, величина коэффициента пропускания отсчитывается по шкале, откалиброванной в процентах пропускания или единицах оптической плотности.

#### УСТРОЙСТВО СПЕКТРОФОТОМЕТРА СФ-26 Оптическая схема

Оптическая схема монохроматора – автоколлимационная. Излучение от источника 1 (рис. 3) или 1' падает на зеркальный конденсор 2, который направляет его на плоское поворотное зеркало 3, и дает изображение источника излучения в плоскости линзы 4, расположенной вблизи входной щели 5. Прошедшее через входную щель излучение падает на зеркальный объектив 6 и, отразившись, параллельным пучком направляется на призму 7.

Пройдя призму под углом, близким к углу наименьшего отклонения, и отразившись от ее зеркальной грани, диспергированный пучок направляется обратно на объектив и фокусируется им на выходной щели 8, расположенной входной щелью. При вращении над призмы монохроматическое излучение различных длин волн проходит через выходную щель 8, линзу 9, контрольный или измеряемый образец, линзу 10 помощью поворотного зеркала 11, собирается И. с на светочувствительном слое одного из фотоэлементов 12 или 13.



Рис. 3. Оптическая схема спектрофотометра СФ-26.

Объектив представляет собой сферическое зеркало с фокусным расстоянием 500 мм. Диспергирующая призма имеет преломляющий угол 30°, основание 30 мм и эффективный диаметр 44 мм. Призма, линзы и защитные пластинки изготовлены из кварцевого стекла с высоким

коэффициентом пропускания в ультрафиолетовой области спектра. Для обеспечения работы спектрофотометра в широком диапазоне спектра используются два фотоэлемента и два источника излучения сплошного спектра. Сурьмяно-цезиевый (Sb-Cs) фотоэлемент с окном из кварцевого стекла применяется для измерений в области спектра от 186 до 650 нм, кислородно-цезиевый фотоэлемент — для измерений в области спектра от 600 до 1100 нм. Длина волны, при которой следует переходить от измерений с одним фотоэлементом к измерениям с другим фотоэлементом, указывается в паспорте спектрофотометра.

Дейтериевая лампа предназначается для работы в области спектра от 186 до 350 нм, лампа накаливания — для работы в области спектра от 340 до 1100 нм. Для проверки градуировки используется ртутно-гелиевая лампа.

#### Подготовка к работе

Спектрофотометр (рис. 4) состоит из монохроматора 14 с измерительным прибором 15, кюветного отделения 16, камеры 17 с фотоприемниками и усилителем и осветителя 18 с источниками излучения и стабилизатором.



#### Рис. 4 Спектрофотометр СФ-26

Установите в рабочее положение фотоэлемент и источник излучения, соответствующие выбранному спектральному диапазону измерений. Закройте фотоэлемент, поставив рукоятку 53 шторки в положение ЗАКР, а рукояткой 30 установите ширину щели примерно 0,1 мм.

Включите тумблер СЕТЬ 48, после чего должны загореться сигнальная лампа СЕТЬ и сигнальная лампа Д (дейтериевая) или сигнальная лампа Н (накаливания) в соответствии с выбранным источником. Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через 1 час после его включения. Для включения после лампы накаливания дейтериевой лампы переключите конденсор рукояткой 34, после минутного прогрева лампа автоматически загорается, одновременно загорается индикаторная лампа Д на передней панели. Выключение спектрофотометра производите тумблером СЕТЬ.

## ПОРЯДОК РАБОТЫ

#### Подготовка к измерению

- 1. Включите спектрофотометр.
- 2. Установите требуемую длину волны, вращая рукоятку 25 (рис. 4) в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то возвратите ее назад на 3-5 нм и снова подведите к требуемому делению.

#### Измерение оптической плотности

- 3. Установите стрелку измерительного прибора 15 на нуль рукояткой 54 **НУЛЬ**.
- 4. Откройте фотоэлемент, поставив рукоятку 53 шторки в положение ОТКР.
- 5. Установите стрелку измерительного прибора на деление «100%», вращая рукоятку 30 механизма изменения ширины щели.
- 6. Установите в рабочее положение измеряемый образец, перемещая каретку рукояткой 40, снимите отсчет по шкале оптической плотности d.
- 7. Для изменения длины волны, при которой проводится измерение повернуть рукоятку 25.
- 8. Повторить пункты 3-5 для каждой длины волны. Измерения следует проводить в диапазоне 550 620 нм с шагом 2 нм.

Результаты заносятся в таблицу 1:

$\lambda$ (HM)	d	$k_{\lambda}$ (cm <sup>-1</sup> )
длина	оптическая	коэффициент
волны	плотность	поглощения
550		
552		
620		

Коэффициент поглощения  $k_{\lambda}$  рассчитывается по формуле:

$$k_{\lambda} = \frac{1}{t}d$$

где *d*- оптическая плотность, *t* - толщина образца в см

На листе миллиметровой бумаги постройте спектр поглощения неодимовых стекол и кристаллов, то есть зависимость коэффициента поглощения от длины волны –  $k_{\lambda}$  ( $\lambda$ ). Из полученной зависимости определите длину волны, соответствующую положению максимума полосы поглощения.

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

- 1. Назовите количественные характеристики поглощения света.
- 2. В чем состоит принцип измерения спектров поглощения по одноканальной схеме?
- 3. Поясните физический смысл явления неоднородного уширения спектров.
- 4. Что такое штарковское расщепление?
- 5. Чем различается штарковская структура спектров стекол и спектров кристаллов?
- 6. От чего зависит коэффициент поглощения?

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. Москва: "Наука". 1976.
- 2. Герлих П., Каррас Х., Кетитц Г., Леман Р. Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. Москва: "Наука". 1966.
- 3. Васильев А.Н., Михайлин В.В. Введение в спектроскопию твердого тела. Москва: МГУ. 1987.
- 4. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. Физическая оптика. Москва: МГУ. 1998.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ ПО ЯМКАМ ТРАВЛЕНИЯ

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** Исследование дислокаций и дислокационных структур в кристаллах германия.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ:

- 1. Определение ориентации пластинок германия по форме ямок травления.
- 2. Определение плотности дислокаций путем подсчёта числа ямок травления.
- 3. Определение угловой разориентации кристаллических блоков по линейной плотности дислокаций в дислокационной стенке.

#### СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ:

Под структурными дефектами подразумеваются небольшие области в кристалле, где нарушена правильность (периодичность) в расположении атомов кристаллической решетки. Структурные дефекты могут возникать в результате наличия в кристаллической решетке смещенных или инородных атомов, нарушения в структуре плотно упакованных плоскостей кристаллов, отсутствие атомов в узлах кристаллической решетки (вакансий), наличие двойников и, особенно, дислокаций.

Дислокация – наиболее распространенное структурное линейное несовершенство, образующее внутри кристалла границу зоны сдвига. Дислокации образуются в процессе роста кристаллов, при значительных напряжениях, или при наличии больших температурных градиентов. Во всех этих случаях происходит пластическая деформация кристаллов, которая микроскопическом уровне означает скольжение на кристаллических плоскостей друг относительно друга. Скольжение определённых происходит вдоль «плоскостей скольжения» И определённых «линий скольжения».



Рис.1 Структура краевой дислокации.



Рис.2 Винтовая дислокация.

Два наиболее простейших типа дислокаций – краевая дислокация и винтовая дислокация изображены на рисунках 1 и 2.

В первом случае линия. ЭТО являющаяся краем «лишней» полуплоскости. Эта линия лежит В плоскости скольжения И перпендикулярна плоскости рисунка. Направление скольжения перпендикулярно краевой дислокации.

Винтовая дислокация – это ось спирали на рисунке 2. Она направлена параллельно направлению скольжения.

Реальные дислокации в кристаллах в большинстве случаев представляют собой комбинацию из краевой и винтовой дислокаций.

При химическом травлении выход дислокаций на исследуемую поверхность выявляется в виде дислокационной ямки травления, форма которой определяется ориентацией поверхности. На плоскости (111) дислокационные ямки в светлом поле микроскопа выявляются в виде темных равносторонних или равнобедренных треугольников (Рис.3).



Рис.3 Дислокационные ямки травления на поверхности германия, параллельной кристаллографической плоскости (111).

Для флюорита ориентации (111) наблюдаются в виде ярко выраженных треугольников (рис.4).



Рис.4. Дислокационные ямки травления на поверхности флюорита, параллельной кристаллографической плоскости (111).

Полоса скольжения – линия пересечения системы плоскостей, по которым произошло скольжение, с исследуемой поверхностью кристалла. При избирательном химическом травлении полоса скольжения выявляется в виде прямолинейной цепочки дислокационных ямок травления, ориентированных вдоль <110> на плоскости шлифа (111) (Рис.5).

Во флюорите пространственное расположение ансамбля краевых дислокаций ограничено системой скольжений [110] (001).



Рис.5. Линии скольжения в германии, выращенном методом направленной кристаллизации.

Малоугловая граница - переходная область между соседними частями кристалла, разориентированными друг относительно друга на угол от нескольких секунд до нескольких десятков минут, состоящая из одного или нескольких рядов дислокаций. При избирательном травлении малоугловая граница выявляется цепочки германия В виде ориентированных (112) дислокационных ямок травления, ВДОЛЬ на плоскости шлифа (111).

Дислокации распределены в материале не равномерно. Характер этого распределения определяется условиями роста кристалла и взаимодействием дислокаций через упругие поля, создаваемые самими дислокациями. В частности, согласно современным представлениям, один



Рис.6. Граница блоков с малым углом разориентации.

основных механизмов происхождения ИЗ кристаллических блоков состоит в изменении пространственного расположения дислокаций отжиге кристаллов. Например, при взаимодействие краевых дислокаций посредством упругих полей приводит к тому, что они «выстраиваются» одна над другой в «дислокационную стенку», которая перпендикулярна плоскости скольжения. Такой процесс носит название «полигонизации», при образующиеся ЭТОМ оказывается, что дислокационные стенки служат границами между кристаллическими блоками.

Угол разориентации блоков определяется плотностью дислокаций в стенке согласно формуле (1).

$$\sin\theta = \frac{b}{D} \tag{1}$$

где  $\theta$  – угол разориентации между блоками;

b – длина вектора Бюргерса,

D – расстояние между соседними дислокациями.

#### Металлографическое исследование кристаллов

Для большинства кристаллических материалов применяется металлографический метод исследование поверхности. Этот метод позволяет определять плотность дефектов в образце, а также определять кристаллографическую ориентацию образца. Метод заключается В травлении поверхности образца специально подобранным химическим последующим наблюдением травителем с фигур травления на металлографическом микроскопе.

При использовании селективных травителей процесс травления происходит с различными скоростями по разным кристаллографическим плоскостям. Образующиеся при этом фигуры травления позволяют сделать заключение о кристаллографической ориентации плоскостей. В кристаллах с кубической элементарной ячейкой (германий, кремний, флюорит) для основных кристаллографических плоскостей (100), (110), (111) они будут иметь вид, изображенный на рисунке 7.



Рис.7 Фигуры травления на основных кристаллографических плоскостях кубической решетки.

Число ямок травления рассматривается как мера плотности дислокаций. Расчет средней плотности ямок травления *N<sub>D</sub>* производится по формуле:

$$N_D = \frac{n_{cp}}{S},\tag{2}$$

где  $n_{cp}$  – среднее количество дислокационных ямок в поле зрения микроскопа, S – площадь поля зрения, см<sup>2</sup>.

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ:

- 1. Ознакомиться с методическим указанием к выполнению данной лабораторной работы, получить допуск у преподавателя к её выполнению.
- 2. Исследовать полученные у преподавателя травленые образцы на предмет наличия малоугловых границ между кристаллическими блоками и на предмет существования в них структурных дефектов.
- 3. Полученные значения подтвердить у преподавателя.

### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ:

В увиденной в микроскопе картине дислокаций оценить их плотность на единицу площади по формуле (2), а также угол разориентации между микроблоками по формуле (1).

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1. Что называют дислокациями?
- 2. Чем дислокации отличаются от дислокационных ямок травления?
- 3. От чего зависит геометрия фигур травления?
- 4. Объяснить влияние температурных градиентов на плотность дислокаций?
- 5. Что такое вектор Бюргерса?
- 6. Расскажите о плоскостях скольжения в германии и во флюорите.
- 7. Какими физическими и оптическими свойствами обладают кубические кристаллы?

#### ЛИТЕРАТУРА:

- 1. Рид В.Т. Дислокации в кристаллах. Москва: "Металлургия", 1957.
- 2. Фридель Ж. Дислокации. Москва: "Мир", 1967.
- 3. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599с.
- 4. Халл Д. Введение в дислокации. М.: Атомиздат, 1968. 277с.
- 5. Батавин В.В. Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоев. М.: Сов. Радио, 1976

## Лабораторная работа №3.

## МЕТОД ОПТИЧЕСКОГО АСТЕРИЗМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БЛОЧНОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** ознакомиться с методом ориентации кристаллов путем наблюдения фигур астеризма. Изучить кристаллографии кубических кристаллов.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ: кристаллы флюорита.

## ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

- 1. Научиться определять в градусной мере ориентацию кристаллов путем фиксации рефлексов от поверхности. Научиться объяснять фигуры астеризма. Ознакомиться с кристаллографией кубических кристаллов.
- 2. Научиться наблюдать фигуры оптического астеризма.
- 3. Получить базовые знания по применению сетки Вульфа.
- 4. Определить, какую роль играет шлифовка отражающей/преломляющей поверхности образца.

## СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ:

Флюорит (по химической номенклатуре – фтористый кальций  $CaF_2$ ), состоит из атомов кальция (51,33%) и фтора (48,67%) закономерно



Рис.1 Элементарная ячейка флюорита.

упакованных принципу по кубической гранецентрированной кристаллической решетки. Элементарная флюорита ячейка представляет собой куб, разделенный кубиков на восемь маленьких октантов (рис.1).

В соответствии с внутренней кристаллической структурой, кристаллы флюорита характеризуются высокой симметрией. Они относятся к гексоэдрическому классу кубической

сингонии. Это значит, что наиболее правильные кристаллы флюорита характеризуются тремя осями симметрии четвертого порядка  $(C_4)$ , четырьмя осями третьего порядка  $(C_3)$  и шестью осями второго порядка  $(C_2)$ . На рисунке 2 показаны все возможные оси симметрии в кубе.



А Б Рис.2 Оси симметрии в кубе: А – три оси 4-го порядка, Б – четыре оси 3-го порядка, В – шесть осей 2-го порядка.

Положение и ориентация плоскости кристалла определяются заданием координат трех атомов, лежащих в этой плоскости. Если каждый из трех атомов находится на одной из трех кристаллографических координатных осей, то положение данной плоскости может быть задано соответствующими координатами атомов по осям в единицах постоянных решетки. Если, например, атомы, определяющие плоскость, имеют координаты (4,0,0), (0,1,0), (0,0,2) в какой-то системе кристаллографических координатных осей, то указанная плоскость может быть охарактеризована тремя числами: 4, 1 и 2.

Более обычным методом описания положения плоскости, которым широко пользуются при структурном анализе, являются *индексы Миллера*, которые определяются так, как показано на рисунке 3.

Плоскость показанная на рисунке 3, отсекает на осях координат отрезки 3a, 2b, 3c. Обратные числа равны 1/3, 1/2, 1/3. Наименьшие целые числа, отношения между которыми равны отношению указанных дробей, есть 2,3,2. Таким образом, индексы Миллера данной плоскости есть (232).



Рис.3 Определение индексов Миллера.

Индексы Миллера для наиболее важных плоскостей в кубических кристаллах иллюстрируются рисунками 4.



Рис.4 Индексы Миллера некоторых наиболее важных плоскостей кубического кристалла.

Набор индексов (hkl) может означать отдельную плоскость или семейство параллельных плоскостей. Если плоскость пересекает ось в области отрицательных значений координат, соответствующий индекс также будет отрицательным, знак минус помещается над индексом.

Плоскостью скола во флюорите является кристаллографическая плоскость (111). В результате скалывания кристалла по этим плоскостям кристалл приобретает форму октаэдра. Каждый правильный многогранник обладает *взаимным*, который можно определить как многогранник, ограниченный некоторыми плоскостями, а именно плоскостями вершинных фигур, построенных при вершинах многогранника. Очевидно, что его ребра делят пополам ребра многогранника и перпендикулярны к ним. Октаэдр представляет собой многогранник, взаимный для куба (рис.5).



Рис.5 Ориентация октаэдра в кубе.

кристаллографической Для ориентации кристаллов помимо микроскопического методов, рентгеновского И существует метод световых фигур. Этот метод состоит в том, что на грубо шлифованную поверхность направляется параллельный пучок света, который, проходя через образец, падает на экран, на котором фиксируется пространственное распределение преломленного луча. В силу того, что флюорит имеет плоскости спаянности по граням {111}, можно оценить ориентацию граней {111} по выколкам на шлифованной поверхности флюорита произвольной ориентации, избегая процесса травления. Световые фигуры представляют собой рефлексограммы от поверхности обработанного соответствующим образом кристалла. Вид световых фигур зависит от кристаллографической ориентации образца.

Круг методов обработки кристаллов для выявления кристаллографических плоскостей достаточно широк: механическая обработка (получение спайных сколов), химическая, электролитическая, термическая, ионное травление и т.д. В производственных условиях должны быть использованы наиболее дешевые и быстрые методы. К таким методам могут быть отнесены: 1 – механическая обработка, 2 – химическое травление.

Исходя из полученных данных для граней {111}, путем построения полученных значений рефлексов на сетке Вульфа, можно найти для данной кристаллической поверхности ориентацию других кристаллографических плоскостей.

Сетка Вульфа (по имени советского ученого Г.В. Вульфа) — график, с помощью которого решаются многие задачи сферической тригонометрии астрономии. сферической Сетка Вульфа представляет собой И стереографическую проекцию полусферы (с нанесенной на нее сеткой меридианов и параллелей) на плоскость. Удобство применения сетки Вульфа состоит в том, что все большие и малые круги сферы изображаются на ней в виде окружностей. Используют ее обычно в прозрачной бумагой (калькой), на которую наносят сочетании с дополнительные построения. Кальку следует соединить с сеткой Вульфа булавкой, воткнутой в центр сетки (калька должна вращаться вокруг булавки).

Существуют три основных оптических способа определения ориентации кристаллов:

#### 1. Определение ориентации кристаллов в отраженном свете.

Измерение ориентации в отраженном свете является наиболее простым и удобным методом для определения ориентации кристаллов. Принципиальная схема измерений приведена на рисунке 6.



Рис.6 Принципиальная схема измерения ориентации в отраженном свете.

Когда узкий пучок параллельного света 3 от источника 1, проходя диафрагму 2 и отверстие в экране 4, отражается 5 от обработанной

соответствующим образом поверхности образца 6 и направляется на экран 4, то на последнем отображаются различные световые фигуры, зависящие от кристаллографической ориентации образца к падающему пучку света.

Важным достоинством этого метода является то, что можно регулировать расстояние между экраном и поверхностью кристалла. Чем больше это расстояние, тем чувствительнее и точнее метод. Это позволяет измерять малоугловую ориентацию кристаллических блоков. Математическая обработка измерений крайне проста, но апертуры такого прибора не хватит, чтобы измерить крупноугловую разориентацию. Тут имеет смысл обратиться К методу на прохождение. Он менее чувствительный, но обладает достаточно большой апертурой.

#### 2. Определение ориентации кристаллов в проходящем свете.

Образец кладется обработанной поверхностью к источнику света и через пластинку проходит сходящийся пучок света. Вторая(тыльная) поверхность должна быть полирована, либо просветлена. Предварительно центр экрана совмещают с изображением диафрагмы.

# 3. Определение ориентации кристаллов на второй поверхности образца.

Сущность метода заключается в том, что при прохождении параллельного пучка света через грубо шлифованную поверхность кристалла, возникает фигура рассеяния, соответствующая ориентации блока, которую можно наблюдать на второй поверхности кристалла, шлифованную менее грубым абразивом.

Рассмотрим подробнее метод на отражение. Как уже отмечено, для реализации этого метода поверхность образца обработана таким образом, чтобы выявить плоскости скола. На грубо обработанную поверхность по нормали к ней направляем параллельный пучок света. В результате отражения луча от косо расположенных микроскопических фрагментов плоскостей спайности на экране №1 наблюдаться световая фигура, отвечающая симметрии направления в кристалле (рис.7).





Угол наклона оптической оси кристалла рассчитывается по формуле:

$$\rho = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{a}{b} \tag{1}$$

Зная расстояние до экрана b, предварительно рассчитываются целые значения угла  $\rho$  по формуле (1) и в соответствии с этими значениями расчерчивается экран №1.

Теперь рассмотрим расчет угла *ρ* при использовании *метода на прохождение*. Пучок испытывает преломление дважды: на плоскости скола и на просветленной поверхности (рис.8).



Рис.8 Рисунок к расчету прохождения светового пучка лучей сквозь образец и регистрации его на экране №2.

Условия преломления луча на границах образца:

 $n_{1} \sin \rho = n_{2} \sin \alpha_{1}, \quad n_{1} = 1, \quad n_{2} = n \quad \sin \rho = n \sin \alpha_{1} \qquad \alpha_{1} + \alpha_{2} = \rho$  $n_{2} \sin \alpha_{2} = \sin \alpha_{3}, \qquad \qquad \sin \alpha_{3} = n \sin \alpha_{2} \qquad \alpha_{1} = \rho - \alpha_{2} \quad (2)$ 

В результате ряда преобразований получим:

$$tg\rho = \frac{\sin \alpha_3}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha_3} - 1}$$
(3)

Далее, как видно из рисунка  $\frac{\Delta r}{\sqrt{\Delta r^2 + d^2}} = \sin \alpha_2$  (4)

В результате преобразования формулы (4) получим:

$$\Delta r = \frac{d\sin\alpha_3}{\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha_3}} \tag{5}$$

Суммарное расстояние *r* будет определяться формулой:

$$r = ltg\alpha_3 + d\frac{\sin\alpha_3}{\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha_3}} \tag{6}$$

Явное выражение угла  $\rho$  через наблюдаемое расстояние *r* слишком громоздко. Поэтому построить шкалы для непосредственного отсчета углов  $\rho$  на экране проще всего следующим образом. Отдельно рассчитываются таблицы зависимостей  $\rho = \xi(\alpha_3)$  по формуле (3) и  $\rho = \psi(\alpha_3)$  по формуле (6). И уже по этим данным составляется таблица для построения шкалы  $\rho = F(r)$ , в соответствии с этой таблицей расчерчивается экран №2.

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ:

- 1. Ознакомиться с методическим указанием к выполнению данной лабораторной работы, получить допуск у преподавателя к её выполнению.
- Отметить все основные кристаллические блоки на исследуемой поверхности образца, зарисовать картину. Отметить на поверхности две-три прямые линии, пролегающие через как можно большее количество блоков, по которым будет сканироваться поверхность пучком света и вдоль которых будут производиться тщательные замеры.
- 3. Произвести настройку прибора, представленного на рисунке 9.



Рис.9 Схема экспериментальной установки для измерения ориентации образцов малого размера. 1 – столик, 2 – экран-диафрагма №1, 3 – экран №2.

- 3.1. Совместить пучок падающего света с центром экрана №1 и центром экрана №2.
- 3.2. Установить поверхность исследуемого образца перпендикулярно падающему лучу. Использовать для этого накладное зеркало.
- Перемещая исследуемый образец под падающим пучком света с экрана №1, фиксируется два значения: угол отклонения *ρ* кристаллографической оси [111], а также фиксируется направление *φ*,

вдоль которого эта ось наклонена в базисе. Рабочий шаг измерений вдоль отмеченных прямых  $\Delta x = 3$ мм.

- 5. Ориентацию областей, от которых рефлекс выходит за границы экрана №1, надо определить методом на прохождение, фиксируя рефлекс на экране №2. Для этой цели необходимо просветить иммерсионной жидкостью поверхность, из которой будет выходить пучок света, для того, чтобы получить как можно более четкий рефлекс на экране №2 (для флюорита это керосин *n* = 1,433).
- 6. Полученные значения подтвердить у преподавателя.

### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ:

- 1. Построить графические зависимости *ρ*(*x*) и *φ*(*x*). На графиках отметить границы ростовых блоков и области микроблочности, так называемой мозаичной структуры.
- 2. Построить полученные значения на сетке Вульфа (см. Приложение).

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

- 1. Какие вы знаете способы ориентации кристаллов? Каковы их преимущества и недостатки?
- 2. Расскажите о симметрии фтористого кальция. Каковы свойства *CaF*<sub>2</sub> и где он применяется?
- 3. Покажите на макете элементарной ячейки флюорита расположение осей 2-го, 3-го и 4-го порядков?
- 4. Преимущества и недостатки методов оптического астеризма «на отражение» и «на пропускание»?
- 5. Какие фигуры астеризма вы наблюдали? Какие возможно наблюдать? Объясните форму рефлексов?
- 6. Какова плоскость спайности у флюорита? Какой формы естественная огранка этого кристалла?
- 7. Какие вы знаете методы обработки оптической поверхности для выявления её кристаллографической микроструктуры? В чем их достоинства и недостатки?
- 8. Что такое сетка Вульфа?
- 9. Что такое индексы Миллера?
- 10.Каковы последствия присутствия блочности во флюорите для оптики? Каким образом блочность влияет на оптическое качество материала?

### ЛИТЕРАТУРА:

- 1. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллографии, М: Наука, 1979, 639с.
- 2. Шаскольская М.П. Кристаллография.
- 3. Китель Ч. Введение в физику твердого тела. М: Наука, 1978г., 792с.
- 4. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Оптический флюорит, М: Наука, 1983.

- 5. Чередов В.Н. Дефекты в синтетических кристаллах флюорита, СПб: Наука, 1993.
- 6. Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография, М: Высшая школа, 1972, c.44-50.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ: Построения на сетке Вульфа.

По полученным в лабораторной работе данным произвести построения на сетке Вульфа выполняя следующие пункты:

- 1. Построить стереографические проекции направлений [111], заданных сферическими координатами *φ* и *ρ*.
- 1.1.Накладываем кальку на сетку и ставим на ней центральный крестик и черточку нулевого уровня для *φ*.
- 1.2.От нулевого индекса для *φ* по кругу проекций (по часовой стрелке) отсчитываем первую сферическую координату долготу *φ* и отмечаем результат на внешнем круге вспомогательной точкой.
- 1.3.Вращением кальки (центр кальки при этом всегда должен совпадать с центром сетки) совмещаем найденную вспомогательную точку с концом ближайшего диаметра сетки.
- 1.4.По этому диаметру от центра сетки в сторону вспомогательной точки отсчитываем вторую сферическую координату полярное расстояние *ρ* и отмечаем найденную точку небольшим кружком.
- 1.5.Возвращаем кальку в исходное положение и подписываем точку *а*. Точка *а* является искомой стереографической проекцией направления [111].
- 1.6.Следуя вышеизложенной схеме изобразить стереографические проекции остальных направлений [111].
- 2. Провести дугу большого круга через заданные стереографические проекции *а*, *б* двух направлений [111] и [111].
- 2.1.Вращением кальки добиваемся того, чтобы обе заданные точки *а* и *б* оказались на одной из вспомогательных меридиональных дуг сетки Вульфа.
- 2.2. Найденную дугу тщательно обводим карандашом и возвращаем кальку в исходное положение.
- 3. Измерить угол между двумя направлениями [111] и [111], заданными их стереографическими проекциями.
- 3.1.Вращением кальки совмещаем данные точки *а* и б с одной из меридиональных дуг сетки Вульфа.
- 3.2.Отсчитываем по этой меридиональной дуге количество градусов, между точками *а* и *б*. В результате получаем угол между направлениями [111] и [111].
- 4. Определить на сетке Вульфа место расположения стереографических проекций направлений [110] и [100].

## Лабораторная работа №4.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОМОЩИ РЕФРАКТОМЕТРА ИРФ-454

#### ЦЕЛИ РАБОТЫ:

- 1) напомнить теоретические основы эффекта преломления света при переходе через границу раздела двух сред;
- 2) ознакомить с принципом действия рефрактометра;
- 3) освоить методику измерений показателя преломления на рефрактометре Аббе;
- 4) измерить значения показателя преломления некоторых жидкостей, имеющихся в лаборатории.
- 5) измерить значения показателя преломления образцов некоторых стекол, имеющихся в лаборатории.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Свет, падающий на границу раздела двух прозрачных сред, частично отражается от поверхности раздела, а частично проходит внутрь второй среды, изменяя при этом свое направление (см. рис. 1).



Рис. 1. Потоки излучения и углы, определяющие направления монохроматического луча при его падении на поверхность двух сред.

На рис. 1 используются следующие обозначения углов и интенсивностей потоков:

*I*<sub>0</sub> - падающий (исходный) поток оптического излучения;

 $\varphi\,$  - угол падения потока;

 $I_R$  - отраженный поток;

 $\varphi_R$  - угол отражения;

 $\varphi'$  - угол преломления;

*I*<sub>in</sub> - поток, вошедший во вторую среду;

*I*<sub>out</sub> - поток, прошедший через на некоторую глубину во вторую среду.

Направление распространения светового луча в средах 1 и 2 определяется законом преломления Снеллиуса: преломленный луч лежит в той же плоскости, в которой находится падающий луч и нормаль к поверхности раздела, а отношение синусов угла падения  $\varphi$  и угла преломления  $\varphi'$  есть величина постоянная для данной пары сред и данной длины волны излучения:

$$\frac{\sin\varphi}{\sin\varphi'} = n_{21} = const \tag{1}$$

Константа *n*<sub>21</sub> называется относительным показателем преломления второго вещества по отношению к первому.

Электромагнитная теория Максвелла выяснила простой физический смысл показателя преломления, установив его связь со скоростью распространения света в веществе *C*'

$$n_{21} = \frac{c}{c'},$$
 (2)

где с - скорость света в вакууме. Показатель преломления вещества вакууму называется абсолютным показателем ПО отношению К преломления или просто показателем преломления. Из (2) следует, что абсолютный показатель преломления вещества равен отношению скорости света в вакууме ( $c = 3.10^8$  м/с) к скорости света в веществе C', т.е. показывает, во сколько раз скорость света в вакууме превосходит скорость распространения света В веществе. Относительный показатель преломления двух сред показывает, во сколько раз изменяется скорость света при переходе из первой среды во вторую. Относительный показатель преломления пары сред есть отношение их абсолютных значений показателя преломления :  $n_{21} = \frac{n_2}{n_1}$ . Очевидно, что абсолютный показатель преломления вакуума равен 1.

Для веществ в различных агрегатных состояниях показатель преломления имеет существенно различные значения. Для газообразных веществ значения показателя преломления близки к единице. В геометрической оптике показатель преломления воздуха принимают равным единице, хотя его более точное значение составляет 1.000274 (при нормальном давлении и температуре 20°С). Значения показателя преломления жидкостей лежат в интервале от 1.2 до 1.9. Твердые тела имеют наибольшие значения показателя преломления (от 1.3 до 4.0). Используя абсолютные значения показателя преломления, закон преломления (1) удобно переписать в виде:

$$n_1 \sin \varphi = n_2 \sin \varphi' \tag{3}$$

Как видно из (3), произведение показателя преломления среды на синус угла между нормалью и лучом при каждом преломлении есть величина постоянная, называемая иногда оптическим инвариантом. Форма записи (3) очень удобна для запоминания.

#### Полное внутреннее отражение

Из соотношения (3) видно, что если луч идет из оптически менее плотной среды в более плотную среду (т. е.  $n_2 > n_1$ ), то угол преломления  $\varphi'_2$ будет меньше угла падения  $\varphi_1$ . Если же среды таковы, что  $n_1 > n_2$ , то углы падения и преломления подчиняются неравенству  $\varphi'_2 > \varphi_1$ . В предельном случае при увеличении угла падения угол преломления может оказаться равным 90°. Соответствующий ему угол падения называется критическим углом или предельным углом полного внутреннего отражения  $\varphi_{npeq}$ . При падении света под углами  $\varphi_1 > \varphi_{npeq}$  преломленного луча уже не существует и свет не выходит из первой среды, то есть имеет место явление *полного внутреннего отражения*. Рис. 2 иллюстрирует это явление. Полная угловая зависимость значений коэффициента отражения для случая падения луча из оптически более плотной среды в менее плотную показана на рис. 3.



Рис. 2. Возникновение полного внутреннего отражения на границе оптически более плотной среды с оптически менее плотной средой



Рис. 3. Угловая зависимость значений коэффициента отражения для случая падения луча из оптически более плотной среды ( $n_1 = 2.0$ ) в менее плотную (вакуум,  $n_2 = 1.0$ ).

Значение предельного угла  $\varphi_{\text{пред}}$  определяется соотношением:

$$\sin \varphi_{\text{пред}} = \frac{n_2}{n_1}, \qquad (4)$$

где  $n_1 > n_2$ . Если луч направлен из вещества с показателем преломления *n* в воздух, то  $\sin \varphi_{npeq} = 1/n_1$ . Значение предельного угла на границе двух сред зависит только от значений показателя преломления этих сред. Следовательно, значение предельного угла можно использовать для определения показателя преломления одной из сред, если известен показатель преломления другой среды. Предельный угол можно наблюдать двумя способами: в отраженном и в проходящем свете.



Рис. 4. Наблюдение резкой границы в освещенности поля зрения в отраженном (а) и преломленном (б) пучках лучей света

Если направить в какую-либо точку на границе раздела двух сред пучок лучей с углами падения от 0 до 90° со стороны оптически более плотной среды и наблюдать картину в отраженных лучах, то поле зрения будет разделено на две части различной освещенности. Та часть поля зрения, которая освещается лучами, испытавшими частичное отражение от границы раздела и частичное преломление (лучи 1 и 2 на рис. 4, *a*), будет менее освещена, чем вторая половина, которая освещается только лучами, испытавшими полное внутреннее отражение (лучи 3 и 4 на рис. 4, *a*).

При наблюдении картины в проходящем свете граница раздела сред освещается пучком лучей, идущих из среды с меньшим показателем преломления (лучи 1, 2, 3, 4 на рис. 4, *б*). Очевидно, что в пучке преломленных лучей луч 4' будет крайним. Поле зрения будет разделено на полностью затененную и освещенную части. Этот способ дает очень отчетливую границу, но пригоден только для полностью прозрачных сред. Первый же способ может применяться и в том случае, когда среда с меньшим показателем преломления мало прозрачна, но в этом случае граница наблюдается труднее из-за малой разницы в освещенности обеих половин поля зрения.

#### Дисперсия света

Все изложенное выше справедливо, строго говоря, только в том случае, если для освещения используется монохроматический свет. Если пучок света имеет сложный спектральный состав, то в описанных выше явлениях наблюдается влияние дисперсии света.

Первоначально под дисперсией света подразумевалось (в соответствии со значением глагола *disperse* - распределять в разных направлениях по широкой области) разложение белого света в спектр, происходящее при преломлении, дифракции или интерференции. В

дальнейшем в оптике термином «дисперсия света» стали, как правило, обозначать само явление вариации оптических постоянных среды с длиной волны  $\lambda$  или частотой  $\omega$ , лежащее в основе разложения белого света. Ход зависимости  $n = n(\omega)$ , наблюдаемый для всех прозрачных бесцветных веществ, таков, что при уменьшении частоты волны  $\omega$  (и соответственно при увеличении длины волны  $\lambda$ ) показатель преломления уменьшается. Такой характер зависимостей  $n = n(\omega)$  или  $n = n(\lambda)$  принято называть термином «нормальная дисперсия». Нормальная дисперсия иллюстрируется рисунком 5, на котором представлена зависимость  $n = n(\lambda)$  для кварцевого стекла.

Как видно из рис. 5, в области прозрачности показатель преломления нелинейно уменьшается с длиной волны. Примерно к середине области прозрачности скорость этого уменьшения замедляется, а затем начинает снова постепенно возрастать, то есть в центре области прозрачности существует точка перегиба.





Следует напомнить, что термином «дисперсия» в математике и прикладной оптике может также обозначаться не явление, а та или иная конкретная величина. В частности, производная  $dn/d\omega$  также нередко называется дисперсией вещества.

Из явления дисперсии с учетом уравнения (2) следует, что скорость распространения света в веществе зависит от цвета (то есть длины волны) излучения. В вакууме скорость света для любой длины волны одна и та же,

но в веществе, например, синий свет (для которого показатель преломления выше) распространяется медленнее, чем красный (для которого показатель преломления ниже).

В результате разложения белого света происходит пространственное разделение пучков лучей различных длин волн. Поэтому для характеристики приборов, в которых наблюдается такое разложение, вводят в качестве меры этого эффекта значения так называемых угловой и линейной дисперсий. Под угловой дисперсией понимают отношение  $\theta = d\varphi/d\lambda$ , где  $d\varphi$  - разность углов между пучками лучей, отличающихся по длинам волн на  $d\lambda$ . Линейная дисперсия определяется отношением расстояния между положениями двух спектральных линий  $dl/d\lambda$ .

Из наличия эффекта разложения белого света при преломлении следует, что рассмотренная выше картина наблюдения предельного угла полного внутреннего отражения усложняется. Для наглядного представления рассмотрим преломление различных монохроматических пучков со всевозможными углами падения в какой-либо точке на границе раздела оптически менее плотной среды с более плотной. Для крайних длин волн видимого спектра картины будут, как показано на рис. 6, различаться значением предельного угла.



Рис. 6. Влияние разложения белого света на значение предельного угла преломления

Если падающий свет является белым, то происходит наложение подобных картин для различных длин волн. Вблизи нормали (при малых углах преломления) преломленный свет остается практически белым. По мере удаления от нормали (увеличения угла преломления) преломленный пучок будет обедняться фиолетовыми лучами (прежде всего достигается значение предельного угла для фиолетовых лучей), затем последовательно – синими, голубыми, зелеными, желтыми, оранжевыми и, наконец, красными. Следует помнить, что деление на 7 определенных цветов условно. При наличии в составе пучка света лучей различных длин волн смена цветов происходит очень плавно. Направление, определяемое предельным углом для красных лучей, будет соответствовать границе раздела поля зрения на освещенную и затененную части. Таким образом, граница раздела будет окрашена. Кроме того, появится неопределенность при измерении предельного угла, так как для различных длин волн он имеет различные значения.

Как уже упоминалось выше, показатель преломления является константой для данной среды только при определенной длины волны света. Следовательно, предельный угол должен измеряться при использовании монохроматического излучения. Ранее для характеристики сред было принято использовать значение показателя преломления, измеренного для желтой *D*-линии Na,  $\lambda_D = 589.3$  nm). В обозначении показателя преломления  $n_D^{20}$  индекс *D* относится к спектральной линии, а индекс 20 обозначает температуру, которой соответствует данное значение показателя преломления.

Приборы, с помощью которых способом описанным выше определяют значения показателя преломления различных веществ, рефрактометрами. распространение называют Широкое получил рефрактометр Аббе. Можно определять на рефрактометрах значения показателя преломления и для других спектральных линий, например, для красной (*C*) и голубой (*F*) линий водорода ( $\lambda_C = 656.3 \text{ nm}, \lambda_F = 486.1 \text{ nm}$ ).

#### Принцип действия рефрактометра Аббе

В рефрактометре Аббе световой пучок падает на призменный блок Аббе (см. рис. 7), представляющий собой две прямоугольные призмы, сложенные гипотенузными гранями. Нижняя грань верхней призмы матовая (шероховатая) и служит для освещения рассеянным светом исследуемой жидкости между призмами. Свет, рассеянный матовой поверхностью, проходит плоскопараллельный слой исследуемой жидкости и падает на гипотенузную грань нижней измерительной призмы под различными углами. Измерительная призма изготовлена из оптически плотного стекла (тяжелый флинт), показатель преломления которого 1.7. больше Поэтому могут проводиться измерения показателя преломления веществ с *n* < 1.7. Для скользящих лучей (с углом падения ~ 90°) угол падения на границе жидкость – измерительная призма будет близок к предельному. Этот угол и определяет границу распространения света в призме

$$n = N \sin \varphi_{\text{пред}}, \qquad (5)$$

где n и N значения показателя преломления жидкости и призмы соответственно. Обычно измеряют угол выхода предельного луча из призмы в воздух  $\varphi$ .

Следует отметить, что точка *O* (рис. 7) произвольно выбрана на гипотенузной грани измерительной призмы. В результате преломляющего действия всей поверхности *AB* через грань *CB* будет выходить множество
параллельных пучков. Направление каждого из них определяется одним из множества углов, среди которых наименьшим является угол  $\varphi$ .



Рис. 7. Ход лучей света в призменном блоке Аббе. Пояснения в тексте.

Измерение угла  $\varphi$  производят с помощью зрительной трубы, установленной на бесконечность. При такой установке зрительная труба собирает в соответствующих точках своей фокальной плоскости лучи, выходящие параллельными пучками через грань *CB* призмы под различными углами. В направлениях, заданных углами, меньшими, чем  $\varphi$ , свет не распространяется. Поэтому, наводя крест нитей окуляра зрительной трубы на границу раздела света и темноты, можно измерить угол  $\varphi$ . При этом, если оптическая ось трубы будет совпадать с направлением, заданным углом  $\varphi$  на рис. 7, то нижняя половина поля зрения будет соответствовать направлениям лучей, идущих под углами, большими, чем  $\varphi$ , а верхняя – меньшими, чем  $\varphi$ .

Легко показать, рассмотрев преломление лучей света на грани BC призмы, что показатель преломления жидкости n связан с углом выхода  $\varphi$  соотношением

$$n = \sin \beta \sqrt{N^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \beta \sin \varphi , \qquad (6)$$

где  $\beta$  – преломляющий угол призмы (угол между преломляющими гранями). В практике измерений нет необходимости пользоваться этой формулой для вычисления значений показателя преломления, так как отсчетная шкала рефрактометра уже проградуирована в значениях *n* с учетом соотношения (6).

Особенностью рефрактометра Аббе является использование для измерений белого света. Это возможно благодаря компенсатору дисперсии, вмонтированному в зрительную трубу. Основной деталью компенсатора является призма прямого видения (призма Амичи), ход лучей в которой показан на рис. 8. Призма Амичи является сложной призмой, состоящей из трех простых призм, изготовленных из оптических стекол разных марок. Подбором материалов и преломляющих углов этих призм можно варьировать угол преломления того или иного цвета, а также значение суммарной угловой дисперсии. В частности, можно добиться отсутствия отклонения для какого-либо луча, занимающего среднее положение в спектре не уничтожая при этом суммарной дисперсии. Такая комбинация призм будет давать спектр, в котором средние лучи будут выходить по тому же направлению, что и падающий белый луч.



#### Рис. 8. Ход лучей различного цвета в призме Амичи

Лучи других длин волн будут отклоняться и образовывать спектральную окраску по обе стороны от центрального луча. В призме Амичи, используемой в рефрактометре Аббе, составляющие ее призмы подобраны с таким расчетом, чтобы лучи, соответствующие длине волны *D*-линии натрия, проходили всю систему без отклонения.

В силу обратимости световых лучей можно с помощью призмы Амичи собрать пучок цветных лучей в белый луч.

Принцип действия компенсатора в рефрактометре Аббе сводится к следующему. Из призменного блока Аббе лучи разного цвета выходят под разными углами, зависящими от соотношения значений показателя преломления исследуемой жидкости и измерительной призмы. Иначе говоря, призменный блок Аббе характеризуется некоторым значением угловой дисперсии  $d\varphi/d\lambda$ . Если на пути этих лучей установить призму Амичи таким образом, чтобы ее угловая дисперсия, которая зависит также от поворота призмы, была равна по величине и противоположна по знаку угловой дисперсии  $d \varphi / d \lambda$ , то суммарная дисперсия системы будет равна нулю. При этом пучок цветных лучей соберется в белый луч, направление которого совпадет с направлением желтого луча *D*. Линия полного внутреннего отражения (в поле зрения окуляра зрительной трубы) представится в виде резкой неокрашенной границы между светлой и причем положение границы темной частями поля зрения, будет соответствовать предельному лучу D, хотя для освещения применялся белый свет. Таким образом, показания шкалы рефрактометра дают значения  $n_D$ .

**Упрощенная оптическая схема рефрактометра Аббе** показана на рис. 9.



Рис. 9. Упрощенная оптическая схема рефрактометра Аббе.

Основной рефрактометра деталью является стеклянный параллелепипед 1, состоящий из двух призм I и II, изготовленных из одного сорта стекла. Призма I имеет хорошо отполированную грань  $A_1B_1$  и является измерительной, а призма II имеет матовую грань  $A_2B_2$  и является осветительной. Для измерения показателя преломления жидкости несколько ее капель помещаются в щель между призмами. Пучок света от помощью зеркала какого-либо источника С 2 направляется на осветительную призму. Вследствие рассеяния света матовой поверхностью осветительной призмы в исследуемую жидкость лучи входят ПО различным направлениям. Среди этих лучей имеются лучи, скользящие вдоль грани  $A_1B_1$  призмы I, которые, проходя в эту призму, преломляются под предельным углом. Углы же преломления остальных лучей больше предельного. Выйдя из измерительной призмы, свет проходит через две дисперсионные призмы Амичи прямого зрения 3 и 4 (о назначении этих призм будет сказано ниже) и попадает в зрительную трубу, состоящую из объектива 5, окуляра 6 и отсчетного приспособления 7, расположенного в фокальной плоскости объектива. В этой плоскости свет образует светлое и темное поля (см. рис. 4). Отсчетное приспособление представляет собой стеклянную пластинку. На одной части этой пластинки нанесен крест, совмещаемый при измерениях с границей раздела темного и светлого полей. На другую часть пластинки при помощи линзы 8 и призмы 9 проектируется изображение прозрачной шкалы 10, которая освещается от

какого-либо источника пучком света, направляемым зеркалом 11. Таким образом, в поле зрения окуляра видны одновременно картина, образованная светом, прошедшим через измерительную призму, и изображение шкалы. Параллелепипед 1 связан механической передачей с пластинкой, на которой нанесена шкала. При его повороте происходит перемещение шкалы и, следовательно, перемещение ее изображения в поле зрения окуляра.

Конструкция прибора предусматривает, что при совмещении креста с границей раздела светлого и темного полей указатель шкалы показывает сразу значение показателя преломления исследуемого вещества для монохроматического света с длиной волны, соответствующей желтой линии натрия *D*.

При использовании источника белого света в измерительной призме происходит его разложение на спектральные составляющие. В результате граница раздела светлого и темного полей, видная в окуляр, оказывается, вообще говоря, окрашенной и размытой. Для устранения окраски границы раздела полей служат дисперсионные призмы прямого зрения.

При прохождении света последовательно через две дисперсионные призмы 3 и 4 окончательная дисперсия зависит от ориентации призм по отношению друг к другу. Вращая одну из призм вокруг оси, идущей вдоль неотклоненного луча, можно получить любую дисперсию от нулевой до двойной по сравнению с дисперсией одиночной призмы. Таким образом, поворотом одной из дисперсионной призм можно компенсировать дисперсию света, возникшую в измерительной призме, и, следовательно, устранить окраску и размытие границы светлого и темного полей, наблюдаемых в окуляр.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Рефрактометр ИРФ-454.

Рефрактометр ИРФ-454 представляет собой современную модель рефрактометра Аббе (рис. 10). Он состоит из следующих основных частей: корпуса 1, измерительной головки 2 и зрительной трубы 3 с отсчетным устройством. В измерительной головке находится призменный блок Аббе, который жестко связан со шкалой отсчетного устройства, расположенной внутри корпуса. Шкала подсвечивается зеркалом 4 и проектируется специальной оптической системой в поле зрения трубы.

Таким образом, в поле зрения трубы одновременно видны граничная линия, крест нитей, деления шкалы и визирный штрих шкалы. Чтобы найти границу раздела и совместить ее с перекрестием, необходимо вращать маховичок 5. Окрашенность наблюдаемой границы устраняется поворотом компенсатора с помощью маховичка 6. Вместе с компенсатором одновременно вращается барабан 7 со шкалой, по которой в случае необходимости можно измерить дисперсию вещества. Подсветка

исследуемого вещества осуществляется с помощью зеркала 8 дневным светом или от электрической лампы накаливания.

# Измерение показателя преломления прозрачных жидкостей на рефрактометре ИРФ-454.

На поверхность измерительной призмы наносят несколько капель исследуемой жидкости при помощи стеклянной палочки с закругленным концом (см. рис. 12) и, осторожно закрыв головку, наблюдают в окно 9, чтобы жидкость полностью заполнила зазор между измерительной и осветительной призмами. Осветительное зеркало 8 устанавливают перед окном 9 так, чтобы поле зрения трубы было равномерно освещено. Вращая маховичок 10, находят границу раздела света и тени и маховичком 11 устраняют ее окрашенность. Точно совмещая границу раздела с перекрестием сетки, снимают отсчет по шкале значений показателя преломления (см. рис. 13). Индексом для отсчета служит неподвижный визирный штрих сетки. Целые, десятые, сотые и тысячные доли значения показателя преломления отсчитываются по шкале, а десятитысячные доли оцениваются на глаз. Шкала рефрактометра проградуирована для температуры 20<sup>°</sup>C. Так как показатель преломления в значительной мере зависит от температуры, в приборе предусмотрено термостатирование призменного блока с помощью камер, через которые пропускается вода, идущая от термостата. В учебных целях, если не требуется высокая точность при определении показателя, измерения могут проводиться без термостатирования.

По окончании измерений тщательно вытирают рабочие поверхности блока Аббе мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой (см. рис. 14). **Полированную грань измерительной призмы надо вытирать очень осторожно, чтобы не повредить полировку.** Затем призмы промывают спиртом, протирают и оставляют блок на некоторое время открытым для просушки. После этого измерительную головку осторожно закрывают, и прибор накрывают футляром.



Рис. 10, а. Внешний вид рефрактометра Аббе типа ИРФ-454.



Рис. 10, б. Внешний вид рефрактометра Аббе типа ИРФ-454.



Рис. 11. Приборы и жидкости необходимые для выполнения работы.



Рис. 12. Действия оператора при нанесении на поверхность измерительной призмы капель жидкости при помощи стеклянной палочки.



Рис. 13. Действия оператора при снятии отсчета по шкале значений показателя преломления.



Рис. 14. Действия оператора при протирке рабочих поверхностей блока Аббе.

#### Измерение показателя преломления твердого тела.

Перед работой верхнюю часть измерительной головки откидывают, и при дальнейшей работе измерительную головку не закрывают. образца и Соприкасающиеся поверхности измерительной призмы протирают спиртом и чистой салфеткой. Для соблюдения оптического контакта между гранью измерительной призмы и исследуемым веществом помещают каплю иммерсионной жидкости, показатель преломления которой больше, чем показатель преломления измеряемого объекта, но меньше, чем показатель преломления измерительной призмы (обычно для этой цели служит монобромнафталин). Введение между образцом и призмой параллельного слоя жидкости не оказывает влияния на ход лучей в системе. Каплю жидкости помещают на полированную поверхность образца при помощи стеклянной палочки с закругленным концом (см. рис. 12). Затем накладывают образец полированной гранью на измерительную призму так, чтобы его матовая грань, образующая ребро с полированной гранью, была обращена к источнику света. При установке образца вся область его соприкосновения с измерительной призмой должна принимать преломления равномерную окраску. Измерение показателя далее производится так же, как и в случае жидкости.

## ВНИМАНИЕ!

Высокопреломляющие иммерсионные жидкости (монобромнафталин, нитротолуиден, нитроксилол) - достаточно вредные для здоровья вещества.

### ОБРАЩАТЬСЯ С ОСТОРОЖНОСТЬЮ!

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ И ВОПРОСЫ

1. Сформулировать закон преломления и пояснить физический смысл относительного и абсолютного значений показателя преломления.

2. Сформулировать условия, при которых наблюдается полное внутреннее отражение. Получить формулу для определения предельного угла полного внутреннего отражения. Объяснить зависимость значения предельного угла от длины волны.

3. Построить рефрактометре ИРФ-454 ход лучей В при монохроматическом освещении. Какую роль играет приборе В компенсатор дисперсии?

4. Как формируется изображение в фокальной плоскости зрительной трубы при освещении белым светом?

В конце работы оформляется отчет.

В нем должны быть отражены:

- 1. Цель работы.
- 2. Теория вопроса (кратко).
- 3. Результаты измерений.
- 4. Выводы.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. Савельев И.В. Курс общей физики, 1978.
- 2. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Наука, 1976.
- 3. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974.
- 4. Белов Д.В.Электромагнетизм и волновая оптика.-МГУ, 1994:§§ 44, 45

5. Белов Д.В., Пустовалов Г.Е. Оптика (ч. IY Краткого курса общей физики). - МГУ, 1982: §§ 29, 30.

Лабораторная работа №5.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗ СПЕКТРА ПРОПУСКАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ В УФ И ИК-ОБЛАСТИ ЕЕЕ ТОЛЩИНЫ, ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ, КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ**: на примерах исследования пленок промышленных полимеров с использованием компьютеров ознакомиться с основными приемами и методами определения оптических постоянных. Определить по экспериментальным спектрам пропускания толщину пленок, рассчитать их оптическую плотность, коэффициент поглощения Бугера и дополнив эти данные спектрами отражения рассчитать оптические постоянные.

## ЗАДАНИЕ ПО РАБОТЕ:

1. Изучить теоретическую часть работы, включая таблицы и атласы УФ и ИК-спектров полимеров.

2.Изучить расчетную часть работы, основанную на программах PHYS-OPT, см. Приложение 2.

3. Выполнить расчеты оптических свойств полимерной пленки

## ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И ПЛЕНОК

С помощью метода пропускания коэффициент поглощения Бугера( $K_{\nu}$ ) образца известной толщины вычисляется из спектра оптической плотности  $D_{\lambda} = K_{\lambda} d$  или более точно по формуле:

$$T = (1 - R_v)^2 \qquad e^{-\frac{K_d}{v}}$$

(1) где R<sub>v</sub> - отражение от границы пленка-воздух,  $K_v = \frac{4\pi \cdot \kappa}{\lambda}$  - Бугеровский

коэффициент поглощения, d - толщина пленки.

Величина d определяется из спектроинтерферограммы пленки, см. рис.1, с помощью уравнения :

$$d(mkm) = \frac{M}{2} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{ИЛИ} \quad d(mm) = \frac{M}{2n} \cdot \frac{10}{v_1 - v_2}$$
(2)

где M - число максимумов спектроинтерферограммы;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  –положение максимумов, а  $n_1$  и  $n_2$  – значения показателей преломления пленки для  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ,

соответственно. (Первый максимум нумеруется нулем),  $n = \frac{n_1 + n_2}{2}$ .



Рис.1 Спектр пропускания T(v) пленки и внешнего отражения R(v) массивного образца ПЭ, угол падения света на образец 20гр. Видны полосы интерференции, амплитуда которых растет с уменьшением v.

Значения величин n<sub>1</sub> и n<sub>2</sub> определяются из спектро-интерферограммы:

$$T_{\min} = \frac{(1-R)^2}{(1+R)^2}$$
(3)

где  $T_{min}$  – значение пропускания в минимумах спектро-интерферограммы, ближайших к  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ; R – коэффициент отражения от границы пленка-воздух. Вычислив из (3) величину R можно найти, соответственно  $n_1$  и  $n_2$  для  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , поскольку для области прозрачности, где собственно и наблюдается спектроинтерферограмма, а дисперсия незначительна, показатель преломления n связан с R известным соотношением:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \tag{4}$$

Вычислив из ур-ия (4) величины  $n_1$  и  $n_2$  для  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , соответственно, можно определить толщину пленки d из ур-ия (2). Независимая проверка вычисленных значений n проводится с помощью ур-ия (4) на основе прямых измерений R от массивных образцов методом внешнего отражения.

#### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:

Типовые промышленные образцы полимеров имеют следующие характеристики:

1. Полиметилметакрилат–ПММА (плексиглас, люцит и др.), хим. формула [-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)(COOCH<sub>3</sub>)–]<sub>n</sub> , мол. вес 400 000(номинальный);

плотность 1,19г/см<sup>3</sup>,  $t_{cr}=115-120^{\circ}$ С,  $n_D^{20}=1,492$ , в видимой области оптически прозрачен. Применяется для изготовления линз и призм в оптическом приборостроении.

2. Полистирол –ПС ( стирофлекс, вестирон, стирон и др.), хим. формула

 $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$ , мол. вес 250-350 000; плотность 1,04–1.05г/см<sup>3</sup>,  $t_{\text{разм}}=82-95^{\circ}C$ ,  $n_D^{20}=1,590$ , в видимой области оптически прозрачен. Применяется как конструкционный материал в светотехнических изделиях и как вторичный эталон длин волн в ИК-спектроскопии. 3. Полиэтилен низкого давления–ПЭНД, хим. формула [–CH2–CH2)–]n, мол.

полиэтилен низкого давления–пэнд, хим. формула [–Сн2–Сн2)–јп, мол. вес 50 000–3•106; плотность 0,919–0.973г/см3, tпл=125-1370С,  $n_D^{20} = 1,51-1,52$ , в видимой области оптически прозрачен. Применяется в ИКспектроскопии в качестве окон кювет, иммерсионной среды для исследования порошков, ИК-фильтров с графитовым наполнением, подложек для дифракционных решеток-поляризаторов и др.

4. Политетрафторэтилен – ПТФЭ (фторопласт-4, фторлон-4, тефлон и др.), хим. формула [–CF2–CF2)–]n , мол. вес 20–1•106 ; плотность 2,15-2,24г/см3, tпл=327 <sup>0</sup>C,  $n_D^{20} = 1,375$ . В видимой области оптически прозрачен в слоях толщиной менее 50мкм.

Пленка ПММА для исследований наносится из раствора хлороформа на подложку KBr. Остальные объекты: ПС, ПЭ, ПТФЭ – пленки промышленного изготовления.

Таблица 1

ПММА					
v	æ[3]				
2995	0.0411	-			
2951	0.0604	-			
1730	0.4414	0.44			
1448	0.1572	≈0.10			
1387	0.0783	≈0.03			
1270	0.1755	0.08			
1241	0.2156	0.14			
1192	0.2830	0.19			
1150	0.3897	0.28-0.33			
989	0.0915	0.042-0.058			
841	0.0519	≈0.05			
750	0.0629	-			
483	0.0112	-			

Таблица 2						
ПС						
<b>v</b> [3]	ν	æ				
3081,9	3082	0.0101				
3060,3	3060	0.0144				
3027.1	3026,5	0.0237				
3001.9	3001,5	0.0063				
2924	2923	0.0294				
2850.7	2849,5	0.0108				
1944	1943	0.0036				
1801.6	1801,5	0.0038				
1601.4	1601,5	0.0220 *				
1493.2	1493	0.0407				
1451.6	1451,5	0.0455				
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				

49

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				
1						

*По данным [12]	для полосы 1493 см <sup>-1</sup>	æ =0.039-0.042
		Таблица 4

Таблица 3							
ПЭ							
<b>v æ æ</b> [1] <b>æ</b> [3							
2920	0.35	0.19	0.27-0.35				
2860	0.17	0.15	0.10-0.18				
1480	-	0,045	-				
1470	0,039	-	$\approx 0.040$				
1464	0.0505	0.055	≈ 0.045				
1377	0.0018	0.0022	-				
1367	0.003	0.0029	-				
1351	0.0024	0.0024	-				
906	-	0,00355	-				
729	0.033	0.081	-				
720	0.0463	0.0695	pprox 0.08				

1						
ПТФЭ						
v	æ	æ[3]	æ[SSS]			
2380	-	-	0.0061			
1450	0.0049	$(4,2-7,6)10^{-4}$	0.0052			
1220	0.981	0.83-0.981	-			
1155	0.942	0.99-0.942	-			
778	≈0,015	-	0,006			
738	≈0,012	-	0,008			
718	≈0,016	-	0,010			
625	0,145	0.10	-			
638	0.180	0.16	0.20			
555	0.21	0.21	0.20			
515	0.95	0.95	-			

\* Для дублета 2920-2860 см<sup>-1</sup>[3] значения æ получены методами НПВО и внешнего отражения, соответственно.

#### Подписи к Таблицам

#### Таблицам 1

Показатель поглощения *а*е<sub>макс</sub> для основных ИК полос ПММА. Таблицам 2

Показатель поглощения æ<sub>макс</sub> для основных ИК полос ПС. Таблицам 3

Показатель поглощения æ<sub>макс</sub> для основных ИК полос ПЭ. Таблицам 4

Показатель поглощения ж<sub>макс</sub> для основных ИК полос ПТФЭ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ:

В данной работе знакомятся с общими приемами получения и количественной обработки УФ и ИК-спектров пропускания полимеров с применением ПК. Для решения этих задач привлекается программное обеспечение, с помощью которого выполняется количественная обработка спектров по определенным алгоритмам. Результаты эксперимента и расчетов, а также табличные литературные данные приводятся для сравнения в графическом редакторе к одному формату ASCI.

# ЭТАПЫ РАБОТЫ:

- 1. Измерить на УФ- и ИК-приборе или получить от преподавателя 2-х колоночный файл в формате [v (cm<sup>-1</sup>), J<sub>λ</sub>(отн.ед.)], v=1/λ.
- 2. С помощью программы графопостроителя построить график спектра пропускания  $T_{\lambda}=J_{\lambda}/J_{0\lambda}$  в абсолютных единицах и трансформировать  $T_{\lambda}$  в график спектра оптической плотности  $D_{\lambda}=lg1/T_{\lambda}$ . Параметр  $J_{0\lambda}$  выбрать по методу базовой линии таким образом, чтобы в области прозрачности полимера спектр  $T_{\lambda}\approx 1$ . Выполнить в ИК-област спектра интерполяцию значений  $D_{\lambda}$  с шагом  $\Delta v=1$  см<sup>-1</sup>.
- 3. Полученные данные D<sub>λ</sub> интерполировать с шагом 2-5см<sup>-1</sup>(с учетом данных п.6).
- 4. Рассчитать по спектроинтерферограмме толщину пленки, показатель преломления и коэффициент отражения  $R_{\lambda}$  в области прозрачности пленки.
- 5. Рассчитать с учетом п.3 коэффициент поглощения Бугера K<sub>λ</sub> (и показатель поглощения æ) по спектру D<sub>λ</sub>.
- 6. С помощью программы графопостроителя построить график спектрального коэффициента поглощения Бугера К<sub>λ</sub> и показателя поглощения æ. Полученные значения æ полимеров сравнить с помощью графопостроителя с файлами литературных данных, которые следует взять из базы данных РНҮS-ОРТ или печатных таблиц.

# ЛИТЕРАТУРА:

- 1. А.Смит. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982, 328с.
- 2. Золотарев В.М., Малинин И.В., Мамедов Р.К. Теория и техника молекулярной спектроскопии. Учеб. пособие. СПб, ИТМО, 1999,68с.
- 3. Жукова Е.В., Золотарев В.М., Маргарянц Н.Б., Михайловский Ю.К. Оптические методы научных исследований. Учеб. пособие. Часть1.СПб.: ИТМО, 2001, 66с.
- 4. В.М.Золотарев, Б.З.Волчек, Е.Н.Власова. Оптические постоянные промышленных полимеров в ИК области.//Оптика и спектроскопия. 2006, Т.101, №5, С.763-770.
- 5. В.М.Золотарев, В.Н.Морозов, Е.В.Смирнова. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984, 218с.
- 6. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник. М.: Ф-М-Л-ра, 2001.
- Aschok J., Varaprasad P.L.H., Birh J.R. "Handbook of Optical Constants of Solids". V.2. // Ed. E.D.Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. P.957.
- 8. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., Химия, 1976, 472с.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

В.М.Золотарев,Б.З.Волчек,Е.Н.Власова. Оптические постоянные промышленных полимеров в ИК области.//Оптика и спектроскопия. 2006, Т.101, №5, С.763-770.



Оптические постоянные пленки ПЭНД(полиэтилен низкого давления).



Оптические постоянные ПЭНД. Сравнение с литературными данными: 1-[4], 2-[7]. 3-эксперимент-[4], 4-расчет по данным-[4].



Оптические постоянные пленки ПММА(оргстекло).





## Лабораторная работа №6.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА ПО ЭМИССИОННЫМ ФУРЬЕ-СПЕКТРАМ. (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ИК-ИЗЛУЧАТЕЛЯ).

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** ознакомиться с основами, определяющими эмиссионные свойства реальных нагретых тел и научиться определять по экспериментальным спектрам излучения их молекулярный структурнохимический состав, а также изучить влияние оптических свойств нагретых тел на характеристики спектрального излучения ряда тугоплавких металлов и окислов, используемых в качестве излучающих тел.

В данной работе знакомятся с излучательными свойствами реальных ИКизлучателей, используемых в радиометрии и ИК-спектрофотометрии, определяют по экспериментальным ИК-спектрам химический состав излучателя. Для решения этих задач привлекается программное обеспечение, с помощью которого по формуле Планка выполняются расчеты полусферической спектральной интенсивности излучения W<sub>0</sub> АЧТ для интервала температур 1200-2000°С, см. Приложение 1.

Результаты расчетов приводятся к одному формату ASCI с данными, полученными из эксперимента.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

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):

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

,где  $W_n$  – поток энергии излучения(от единичной поверхностной площадки в единичный телесный угол), испускаемый бесконечно малым элементом поверхности абсолютно черного тела в малый телесный угол вблизи нормали к этой поверхности, а  $W_{\theta}$  – поток излучения в направлении, составляющим угол  $\theta$  с нормалью. Поток энергии излучения источника в единицу телесного угла называется *интенсивностью излучения* этого источника. Соответственно, *нормальная интенсивность излучения* есть поток энергии излучения на единицу телесного угла, излучаемого источником в малый телесный угол вблизи нормали, для которого Cos  $\theta$  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 с ед. поверхности тела, находящегося при абсолютной температуре T и W<sub> $\lambda$ </sub>- полусферическая интенсивность спектрального излучения(W и W<sub> $\lambda$ </sub> называют иногда (энергетической светимостью, энергетической яркостью, плотностью излучения и даже излучательной способностью)интегральной и спектральной, соответственно. Для реальных излучающих поверхностей

$$W = \varepsilon \sigma T^4$$
 (1)

W-поток энергии излучения с единицы поверхности тела, находящегося при абсолютной температуре *T*, включая излучение на всех длинах волн в интервале  $0 \rightarrow \infty$  в телесный угол  $2\pi$  стерадиан.  $\sigma$ -постоянная Стефана\_Больцмана,  $\sigma = 6,49394 \cdot C_1/C_2^4 = 5,669 \cdot 10^{-12}$  вт см<sup>-2.</sup>T<sup>-</sup>

 $^{4}$ , a W-BT.CM<sup>-2</sup>.

$$W_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} C_1 \lambda^{-5} \left( e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1}$$
<sup>(2)</sup>

 $W_{\lambda}$ -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  $2\pi$  *стер*.

Если  $\lambda$  дается в микронах, площадь – в квадратных сантиметрах, а T – в градусах Кельвина, то постоянные  $C_1 = 3.7413 \cdot 104$  вт см<sup>-2</sup> мкм<sup>4</sup>,  $C_2 = 14388$  мкм<sup>-0</sup>K, а  $W_{\lambda}$  – будет выражаться в ваттах.

Величины є и  $\varepsilon_{\lambda}$ , характеризующие излучение реальных тел, являются одними из важнейших оптических свойств материалов и покрытий, определяющих их тепловой режим. В литературе величину є черноты, коэффициент называют по разному: степень черноты, лучеиспускательная способность, излучательная способность, описании коэффициент излучения. В ЭТОМ термин є принят излучательная способность.

Для абсолютно черного тела  $\varepsilon=1$  и  $\varepsilon_{\lambda}=1$  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 <sup>0</sup>C +273<sup>0</sup> –абсолютная температура тела  $r_{\lambda \text{макс}}$ =C<sub>2</sub>T<sup>5</sup>, C<sub>2</sub> –Const.

Первый закон Вина: длина волны λ<sub>макс</sub> соответствующая максимуму спектральной интенсивности излучения абсолютно черного тела W<sub>0λ</sub> обратно пропорциональна абсолютной температуре тела.

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

Числовые значения є и  $\varepsilon_{\lambda}$  зависят от многих факторов и для различных материалов в зависимости от *T*,  $\lambda$ , шероховатости и загрязненности поверхности, способа ее изготовления и т. п. меняются в пределах от 0 до 1.

В некоторых случаях величина  $\varepsilon_{\lambda}$  может быть определена косвенно с помощью спектральных коэффициентов отражения  $\rho_{\lambda}$  и пропускания  $\tau_{\lambda}$ . Так как

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

а на основании закона Кирхгофа

 $\alpha_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}$ 

то

 $\varepsilon_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda} - \tau_{\lambda} \tag{4}$ 

(5)

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

 $\varepsilon_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda}$ 

Измеряя спектральную излучательную способность(спектр эмиссии) непрозрачных материалов можно определить их структурно-химический состав если материал является не *серым*. Т.о. нагретые материалы, как видно из формулы (5) излучают меньше в области основных колебательных полос, что проявляется в виде минимумов в спектре эмиссии, см. Рис.1. Зная оптические постоянные материала можно вычислить его отражение и по формуле (5) найти путем расчета его излучательную способность.

Нагретые материалы до высоких температур, часто используются как излучатели, например штифт Нернста и глобар в средней ИК-области 2,5-25мкм обычно имеют температуру около 1800-1400°С, при этом максимум излучения АЧТ для такой температуры приходится на  $\lambda \approx 1.6-2$  мкм, соответственно. С тем, чтобы избавиться от ненужного и вредного коротковолнового излучения ИК-излучатели изготовляются зачастую из композиции тугоплавких окислов металлов на основе ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые часто используются в смеси с окислом кремния SiO<sub>2</sub>, который выполняет роль связующего в смеси. Окислы имеют характерные полосы, которые четко проявляются в спектре излучения, см. Рис.1.

57



Рис1. 1- Расчет\_спектральная излучательная способность W<sub>оλ</sub> AЧT для T=1400°С, 2-Эксперимент\_ спектральная излучательная способность B<sub>λ</sub>W<sub>оλ</sub> для ИКизлучателя глобар(SiC), T≈1400°С. Параметр B<sub>λ</sub>≈T<sub>λ</sub>·ε<sub>λ</sub>, где T<sub>λ</sub>-коэффициент учитывающий пропускание оптического канала ИК-спектрофотометра, включая спектральные свойства его оптических элементов(зеркала, светоделители и др.) и атмосферы.

В ИК-спектрофотометрии обычно используются источники глобар(SiC), который имеет примерно одинаковую величину  $\varepsilon_{\lambda} \approx 0.85$  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.2. Это происходит в результате взаимодействия кислорода воздуха с поверхностным слоем глобара.

Все указанные окислы обладают в относительно узких участках ИКобласти сильными полосами отражения  $\rho_{\lambda}$ , называемые 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  $\rho_{\lambda}$  максимально будут наблюдаться минимумы  $W_{\lambda}$ . Поскольку полосы "остаточных лучей" характеристичны, т.е. надежно характеризуют тот или иной тип окисла, то измеряя спектральную зависимость  $W_{\lambda}$  можно, тем самым, определить химический состав излучателя.



Рис.2. Эксперимент-спектр( $DB_{\lambda}W_{o\lambda}$ ) ИК-излучателя SiC (T $\approx$ 1400°C),D=F( $\lambda$ )–линейная функция.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиационный способ измерения оптических характеристик материалов используется и в молекулярной спектроскопии, когда прямым методом выполняют измерения  $B_{\lambda}W_{\lambda}$ . Приставка фирмы Харрик к ИК-спектрофотометру для таких измерений показана на рис.3. 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. 3. Схема приставки к ИК-спектрофотометру для измерения нагретых образцов.

# ЗАДАНИЕ ПО РАБОТЕ:

1.Изучить теоретическую часть работы.

2. Изучить расчетную часть работы, основанную на программах для обработки спектра излучения, см. Приложение 1.

3.Зарегистрировать на Фурье ИК-спектрофотометре или получить от преподавателя спектр источника излучения в виде файла [v(cm<sup>-1</sup>),  $B_{\lambda}W_{\lambda}$ (отн.ед.)], где v=1/ $\lambda$ ;  $B_{\lambda}$ -коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от спектральных свойств Фурье ИК-спектрофотометра, включая оптические элементы и приемник ИК-излучения, а также поглощения атмосферных газов(H<sub>2</sub>O,CO,CO<sub>2</sub>).

4. С помощью графической программы построить график  $A_{\lambda}B_{\lambda}W_{\lambda}$  в области 8-25мкм и определить положение минимумов в спектре функции  $A_{\lambda}B_{\lambda}W_{\lambda}$ . Параметр  $A_{\lambda}$  выбрать таким образом, чтобы кривая  $A_{\lambda}B_{\lambda}W_{\lambda}$  была вне минимумов  $W_{\lambda}$  примерно горизонтальна.

5. Определить положение минимумов в спектре спектральной интенсивности излучения  $W_{\lambda}$  и качественно оценить интенсивность полос.

6. С помощью спектральных таблиц выполнить отнесение минимумов в спектре  $W_{\lambda}$  к структурно-химическим группам.

# ЛИТЕРАТУРА:

1. Поль Р.В. Оптика и атомная физика. М.: Наука, 1966

2. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Наука, 1976.

3. Матвеев А.Н. Оптика. М.: Высш.шк., 1985.

4. Гаррисон Т.Р. Радиационная пирометрия. М.: Мир, 1964, 248с.

5. Излучательные свойства твердых материалов. Справочник. Под. общ. 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. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984, 218 с.

8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982

9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир,1966

10. Мансуров Г.М., Золотарев В.М. Электронная база данных «Оптические постоянные конденсированных сред» // Опт. и спектр. т.82, N3, с.751, 1997

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какие факторы влияют на интегральную и спектральную излучательную способность реальных излучателей?

2. Почему яркостная температура реальных излучателей зачастую отличается от цветовой температуры?

3. Для чего проводят коррекцию интегральной и спектральной излучательной способности реальных излучателей, используемых в качестве источников ИК-излучения в ИК-спектрофотометрии?

4. Какими свойствами должен обладать идеальный ИК-излучатель, который будет оптимален для длинноволновой ИК-спектрофотометрии?

5. Почему цветовую температуру промышленного ИК-излучателя целесообразнее определять на длинноволновом крыле графика спектральной излучательной способности?

6. Почему ИК-излучатели для средней и особенно для длинноволновой ИК-спектрофотометрии *серые* в длинноволновой части спектра и селективные в коротковолновой части спектра?

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

# База данных PHYS-OPT- «Оптические постоянные конденсированных сред»

Информация по фундаментальным оптическим характеристикам оптических материалов и покрытий широко представлена в периодической печати и справочных изданиях. Вместе с тем литература по электронным базам данных оптических констант весьма ограничена и, как правило, включает относительно узкий круг традиционных объектов, что связано с большими трудозатратами при получении данных, надежных в метрологическом отношении.

Получившие развитие в последние годы методы спектроскопии НПВО, позволили при помощи термопластичных оптических стекол существенно улучшить метрологию измерений оптических постоянных массивных твердых тел и порошков. Эти преимущества методов НПВО, как известно, реализуются для умеренных значений показателя поглощения 0,01<æ <0,3, которые являются типичными для фундаментальных ИК-полос поглощения объектов органического происхождения.

Систематические измерения оптических констант (n = n - iæ) ряда оптических материалов (кристаллы, стекла), а также объектов экологического контроля, активно проводившиеся в последние годы в ряде научных центров послужили основой для формирования электронной базы данных. База Данных является ядром программы и позволяет сформировать на основе определенной концепции пакет прикладных программ (ППП), обеспечивающий управление базой данных и проведение на ее основе расчетов спектральных и оптико-физических характеристик различных объектов и систем.



Рис.1 Диалоговое окно программы База Данных (активизируется клавишей F10). Дан пример заполнения окна при экспорте из базы массива чисел оптических постоянных металла (категория), материал-Золото напыленное, формат экспортируемых данных

[λ(мкм),n,æ].

База данных PHYS-OPT работает со всеми совместимыми ПК. Основное назначение системы - управление файлами Базы данных с целью получения информации о спектральных и оптических зависимостях природных и технических объектов в спектральном интервале 0,1-100 мкм. В качестве таких характеристик могут быть как прямые сведения о свойствах объектов, хранящиеся в базе данных, так и сведения, сформированные в результате расчетов, полученных на основе обработки различных

a Li	ster - [Е:Щис	к_Д\ltmo\Phy	s_opt_1\BASE-PRG\MODEL.OPT\SCATTER\AG.ISH]	
Файл	Правка Вид	Справка		70 %
	0.113700	1.164000	0.580000	^
	0.117300	1.166000	0.568000	1
	0.120800	1.153000	0.566000	
	0.124100	1.137000	0.572000	
	0.127600	1.130000	0.576000	
	0.130700	1.118000	0.574000	
	0.133900	1.096000	0.572000	
_	8 137188	1 868888	8 577888	
Ри	с 2 Окно в	монитора	лля экспортированных исходных данных формата	$(\lambda \mid MKM \mid n \gg)$

ис.2 Окно монитора для экспортированных исходных данных формата (λ [мкм],n,æ)металлическое серебро Ag.ish

оптических моделей с параметрами, задаваемыми по усмотрению исследователя. Под прямыми сведениями подразумеваются собственно оптические константы базы данных, а также расчеты излучения, поглощения, пропускания, отражения и рассеяния. Опыт использования системы управления базой данных PHYS-OPT, полученный при решении ряда разнообразных задач, позволяет утверждать, что разработанный пакет программного обеспечения обладает большими эвристическими возможностями, позволяя формировать развивать И V исследователя соответствующие прогностические качества.

#### Главные рабочие программы \*.EXE

1.dbase\_nk - База данных оптических постоянных материалов и веществ является ядром пакета прикладных программ и позволяет вводить числовые данные (режим

импорта) из литературных источников в ручном и файловом режимах, а также производить экспорт массивов данных в виде файлов. Данные классифицированы по категориям материалов, см. рис. 1.

Прямые программы расчета оптических параметров

**2.КDA2** - Обеспечивает расчет n, *k* методами классического дисперсионного анализа (КДА) [5] путем моделирования спектра набором осцилляторов.



Рис. 3 Диалоговое окно программы KDA2.prm. Вверху слева-направо дана минимальная (начальная) частота v=200см<sup>-1</sup> выходных данных, шаг массива чисел [v,

n, æ] с шагом по частоте v=6см<sup>-1</sup>; число рассчитываемых точек массива данных. Ниже даны значения опорных данных: частота v=4000см<sup>-1</sup>, для которой известны значения n и k. Нижний блок чисел содержит литературные данные параметров для

/-и осцилляторов кристаллического кварца(экстраординарный луч).
E:\_FBB8~1\Itmo\PHYS_O~1\BASE-PRG\TECHNOL.NKWDA2.EXE
Многоосциляторная модель Лоренца Расчет показателей преломления (N) и поглошения (K) Файл параметров KDA.prm(вх.файл), файл данных WNK.dat(вых.файл) (без расширения) Пример: kda2,op1 ? SiO2-ekstraordin,SiO2-e_

Рис. 4 Диалоговое окно программы KDA2.exe. В окне в качестве входного файла вставлен SiO2-ekstraordin.prm – для кристаллического кварца(экстраординарный луч); выходной файл массива данных – SiO2-e.dat имеет формат [v,n,æ].

**3.nsll** - Обеспечивает на основе рекуррентных формул Френеля расчет отражения и пропускания многослойной системы для фиксированной длины волны  $\lambda$  при переменном угле падения  $\theta$ .

**4.nsloil** - Выполняет расчет спектров отражения и пропускания многослойных систем с известными параметрами слоев (n, æ, d) при фиксированном угле падения света [18].

E:\ FBB8~1\Itmo\PHYS-OPT\BASE-PRG\MODEL.OPT\REFLECTWSLOI1.EXE Расчет отражательной и пропускательной способностей оптической системы среда (00) — слой (М) — среда (М+1) Ед.изм.спектра: А, NM, МКМ, EW, СМ-1 ? см-1 Формирование FILE.DAT от исходных WNK.DAT Количество слоев ( до 30 ) ? 1 ВВОД WNK.DAT и ном.сред (00-внешн.среда, 01-первый слой) например: X.DAT, 000103 Wake 2 dat 00 ? Vak-3.dat,00 счит. 171 число ВВОД WNR.DAT и ном.сред (ОО-внешн.среда, О1-первый слой) например: X.DAT, ООО1ОЗ ? Pmma-3.dat.01 счит. 171 число ВВОД WNK.DAT и ном.сред (ОО-внешн.среда, О1-первый слой) например: X.DAT, ООО1ОЗ Au-3.dat,02 счит. 171 число ТОЛШИНА СЛОЕВ, mkm и номера слоев, напр: 100,010305 Всего 1 слоев ? 0.01,01 не введены О слоев d< 1 >= 0.0100000 mkm УГОЛ ПАД. В ГРД. Н? 75\_

Рис. 5 Диалоговое окно программы Nsloi1.exe. Дан пример заполнения окна при расчете системы: воздух–пленка–металл(файлы Vak-3.dat–PMMA.dat–Au.dat, формат[v,n,æ]) из 1-го слоя–полиметилметакрилат(PMMA.dat).Толщина пленки 0.01 мкм, угол падения света 75<sup>0</sup>.

**5.plank** - Рассчитывает полную и спектральную излучательную способность абсолютно черного тела (формула Планка) и позволяет при помощи программы nsloil.exe и уравнения Кирхгофа для излучательной способности "серого" тела найти излучательную способность конкретного материала.

**6.teormi** - Позволяет рассчитывать на основе теории Ми спектральные коэффициенты рассеяния (вперед и назад) и ослабления пучка света сферическими частицами диаметра *D* в прозрачной среде.

**7.teormi\_o** - Программа в дополнении к предыдущей (см. пункт 6) позволяет рассчитывать те же характеристики рассеяния и ослабления света, для случая, когда сферическая частица окружена оболочкой толщиной *D*<sub>1</sub>.

Lister - [E:\Диск\_Д\Itmo\Phys\_opt\_1\BASE-PRG\MODEL.OPT\SCATTER\TEORMI.PAR]

Файл Правка Вид Справка

0.1 1 'ag.DAT' 'RES2.dat'

Рис.6 Диалоговое окно программы teormi.par. Слева-направо: значение величины D=0.1мкм (диаметр рассеивающей частицы), показатель преломления среды, в которой

100 %

- 🗆 ×

находится рассеивающая частица(n =1, воздух), файл массива данных [v,n,æ] вещества частицы–Ag.dat, файл массива выходных данных RES2.dat.



D=0.5мкм (диаметр рассеивающей частицы); диаметр внешней оболочки D=0.51мкм, окружающий рассеивающую частицу; показатель преломления среды, в которой находится рассеивающая частица(n =1, воздух); файл данных [v,n,æ] вещества частицы– res22.dat; файл данных [v,n,æ] вещества оболочки– res11.dat; файл выходных данных RES.dat.

8.lorents - Эта программа позволяет вычислять значения оптических постоянных молекулярной смеси ряда веществ для разных объемных долей в приближении аддитивного сложения их химических свойств. Такой подход расчета оптических свойств бинарной системы хорошо себя оправдывает, например, при определении оптических параметров микропористых пленок, заполненных водой или парами газов [19, 20].



Рис.8 Диалоговое окно программы Lorents.exe. В окне для примера в качестве входных файлов [v,n,k] вставлены H2O.dat и D2O.dat – для жидкой обычной и тяжелой воды; выходной файл D2O\_50%.dat; объемная доля D<sub>2</sub>O(в относит. ед.) в смеси H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O.

Обратные программы расчета оптических параметров

**9.п-Rs-Rp** - Программа рассчитывает по формулам Френеля оптические параметры (*n*, æ) массивного образца по экспериментально измеренным значениям коэффициентов отражения  $R_s$  и  $R_p$  для фиксированного угла падения  $\theta$ .

**10.п-Rsp-d** - Программа рассчитывает в приближении малого поглощения по формулам Абеля оптические параметры (n, æ, *d* - толщина) тонкой пленки на подложке с известным показателем преломления.

**11.К-К** - Программа расчета оптических параметров *n*, *æ* массивных образцов методом Крамерса-Кронига по экспериментально измеренному спектру коэффициента отражения *R* вблизи нормали.

Основные вспомогательные программы \*. EXE

**12.ст-ткт** - Обеспечивает конвертирование единиц электромагнитной шкалы длин волн из обратных волновых чисел [cm<sup>-1</sup>] в [mkm] в применении к 3-колопочным массивам данных [v,n,æ].



Рис.9 Диалоговое окно программы ст-тkm.exe. В окне в качестве входного файла input.DAT вставлен SiO2-е.DAT– файл массива данных [v,n,æ] [см<sup>-1</sup>]) для кристаллического кварца (экстраординарный луч).

**13.ст-ткті** - Аналогично п.13, однако конвертируются 4-колоночные файлы с массивами данных (*v-n-*  $\approx$  *-R*), которые формируются программой KDA3.exe.

**14.chv(xy)** - Программа преобразует 3-колоночные числовые файлы формата ASCII в графический формат для последующего вывода на монитор в виде графиков.

**15.chv(xyz)** - Аналогично п. 15, однако преобразуются 4-колоночные файлы, например, массивы типа (*v*-*n*  $\mathfrak{A}$ -*R*) *или* ( $\lambda$ -*n*  $\mathfrak{A}$ -*R*).

**16.spline** - Важная общая программа согласования форматов входных файлов по шагу аргумента и параметров, а также по интервалу (начало и конец) задания этих величин. Программа хорошо работает для гладких функций, особенно эффективно ее применение для получения и согласования файлов массивов данных разных сред в области их прозрачности.

Lister - [E:\Диск\_Д\Itmo\PHYS-OPT\BASE-PRG\MODEL.OPT\REFLECT\SPLINE.PAR]

			SPLIN	E.PAR				
nin	Step	ЧИС/10	точек	FILE.inp	FILE.out M	3кк.Тер		
950	5	170		PMMA.ish	pmma-3.dat	3		
950	5	170		ATR-1.ish	ATR-3.dat	3		
950	5	170		Au-1.ish	au-3.dat	3		
950	5	178		VAK-1.ish	UAK-3.dat	3		

Рис. 10 Диалоговое окно программы Spline.par. Слева-направо: минимальное значение величины v = 950 см<sup>-1</sup> (данных сплайна [v,n, æ]); величина шага v = 5 см<sup>-1</sup>; число точек сплайна; наименования входных файлов (в приведенном примере 4); наименования выходных файлов; фактор, указывающий на число цифровых колонок–3, содержащихся в выходных файлах.

🖡 AU-3 - Блокнот			
Файл Правка Формат	Вид Справка		
1685.000000 1690.000000 1695.000000 1700.000000 1705.000000 1710.000000 1715.000000 1720.000000	2.730609 2.717977 2.705530 2.693267 2.681184 2.669279 2.657549 2.645991	32.249493 32.154926 32.060947 31.967552 31.874731 31.782478 31.690792 31.599661	~

Рис. 11 Окно монитора с выходными данными Au-3.DAT [v,n,æ] после сплайна параметров, выполненных с помощью программы Spline.exe. Показан конец файла массива данных Au-3.DAT в режиме редакции (клавиша F4), слева внизу дано правильное положение курсора.

**17.graphica** - Программа обработки и вывода на монитор графических файлов \*.chv.

**18.krvier** - Программа для хранения в памяти ПК графиков, сформированных при помощи программы graphica.exe. Позволяет хранить в памяти графические изображения результатов типовых расчетов и быстро выводить их на монитор.

Моделирование оптических свойств объектов, сведения по которым отсутствуют в базе данных, удобно осуществлять па основе априорной информации при помощи метода КДА; программа KDA.par позволяет вводить более 20 осцилляторов. В частности, эти способы позволяют моделировать в линейном приближении изменение оптических свойств поверхностных слоев материалов в результате воздействия разных

внешних физических (ВУФ облучение, температурный нагрев) и технологических факторов.

Блок-схема, поясняющая принцип работы и взаимосвязь разных модулей PHYS-OPT, представлена на рис.12. Важнейшим элементом схемы является модуль "Оптическая модель", который должен быть сформирован непосредственно пользователем под конкретную задачу.

Отыскание оптических параметров элементарных слоев (блок "Синтез объекта"), на основе которых моделируется, например, градиентный поверхностный слой, осуществляется по определенным соотношениям (Лорентц-Лоренца, Максвелл-Гарнетта, Давида-Шоппера и др.). Блок "Программные модули" обеспечивает обращение к базе данных (блок БД PHYS-OPT), структура которой раскрыта в виде блока "Материалы", где перечислены категории материалов. Внутри категорий размещаются конкретные объекты.

Блок "Коррекция" включает исполнительные программы \*.ЕХЕ, обеспечивающие возможность в линейном приближении учитывать тенденции в изменений значений *n* и *æ* в результате внешних воздействий при условии, если их влияние может быть аналитически спрогнозировано.



Рис.12 Блок схема СУБД PHYS-OPT для расчетных работ по курсу «Методы исследования материалов фотоники» и др.

Законченные результаты расчетов в виде числовых файлов \*.dat, выполненных при помощи PHYS-OPT для последующего вывода на монитор, преобразуются в графические файлы \*.chv, затем классифицируются и направляются в поддиректории, представленные в нижней части рис.12 (блок - "Графические файлы"), откуда они могут быть выведены на дисплей или печать. В качестве примера на рис. 13 приведены спектры значений *n* и *k* благородных металлов (Au, Ag). На рис. 14 приведены расчетные кривые спектров коэффициентов отражения (R) для 4 металлов.



Рис. 13. Спектры оптических постоянных золота и серебра, экспортированные из базы данных .



Рис. 14. Спектры отражения для 4 металлов, полученные с помощи **Nsloi1.exe**, для угла  $\theta = 0^{\circ}$ .

Представленный способ управления оптическими постоянными *n*, æ из базы данных PHYS-OPT, которая запускается на ПК из среды Windows с помощью оболочки Norton Commander весьма гибок, что делает его достаточно универсальным, позволяя интегрировать в эту систему другие универсальные программные продукты. Вместе с тем, представляется перспективным создать специализированную среду на платформе Windows, которая бы учитывала специфику задач физической оптики.

# Лабораторная работа №7.

# АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: на примерах исследования пленок промышленных полимеров с использованием компьютерного обеспечения ознакомиться с основами качественного и количественного молекулярного анализа методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Проанализировать возможности метода спектроскопии комбинационного рассеяния в качестве дополнительного К основному аналитическому методу инфракрасной спектроскопии. Выполнить идентификацию исследованных пленок полимеров по прилагаемым таблицам и атласам спектров комбинационного рассеяния. Определить по экспериментальным спектрам комбинационного рассеяния структурно-химический состав образцов исследованных.

## ЗАДАНИЕ ПО РАБОТЕ:

1. Изучить теоретическую часть работы, включая таблицы и атласы спектров-КР полимеров.

2. Ознакомиться с оптическими схемами дисперсионных и Фурье КР-спектрофотометров.

3. Получить от преподавателя файлы КР- и ИК-спектров исследуемой полимерной пленки и отобразить их на мониторе с помощью графопостроителя OriginPro7.0

4.Ознакомиться с таблицами и атласами КР-спектров и ИК-спектров основных промышленных полимеров.

5.Выполнить с помощью прилагаемых таблиц и атласов отнесение полос в КР-спектре к основным структурно-химическим группам полимера.

6. Сопоставить КР- спектр и ИК- спектр исследованного промышленного полимера.

7. Выполнить идентификацию типа исследованного промышленного полимера.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Рассеяние света — хорошо известное и изученное явление; давно установлена и его связь с молекулярными процессами. Спектральные исследования показали. что В спектре рассеянного излучения присутствуют слабые линии с другими длинами волн, существенно отличающимися волны падающего на объект ОТ длины
монохроматического света. Явление комбинационным названо рассеянием(КР) света (раман-эффект).

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 чаще всего используют линии 4358 и 5461А. Для выделения одной возбуждающей линии требуется применение светофильтров. Из-за сравнительно низкой интенсивности обычных источников света и малой интенсивности самих спектров КР требуется значительное (от нескольких нескольких десятков миллилитров) миллилитров до количество исследуемого При распространенной вещества. 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 требовалось много вспышек. Наиболее распространенным спектра источником для возбуждения спектров КР стал гелий-неоновый 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. Гелийнеоновый лазер излучает свет с длиной волны 6328А, и имеет ширину линии менее 0,1 см-<sup>1</sup> 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 все-таки 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 характеристики ряда наиболее распространенных газовых лазеров непрерывного действия приведены в Табл.1.

Габлица Г					
Лазеры	Длина волны, мкм	Мощность, Вт			
Кадмиевый	0,4416	Десятые доли			
Аргоновый	0 3250 0,4880	Несколько тысячных Единицы			

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> \* В основу описания лабораторной работы положены материалы источников [2,5,8], см. список литературы, и проспекты фирм Bruker и Renishaw Raman Systems.

Криптоновый Гелий-неоновый	0 5145 0.5682 3 3912 0 6328 1 1523	Лесятки Елиницы Лесятые допи Сотые допи » »
Ксеноновый	2,0261	» »
СО-лазер	0.4-10.6	Десятки тысяч
НСМ-лазер	337	Тысячные доли

Сравним некоторые характеристики He-Ne-лазера и ртутной лампы. Линия 459 см-<sup>1</sup> в спектре КР СС1<sub>4</sub> 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 He-Ne-лазером (линия 6328 Å) мощностью 65 MBt. 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.

#### 2. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ.

#### 2.1.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 Е, так и от того, насколько легко молекула под действием этого поля деформируется. Можно записать

$$\mu = \alpha E, \tag{1}$$

где *а — поляризуемость* молекулы.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу, например H<sub>2</sub> (рис.2.1,а). В данном случае поляризуемость *анизотропна*, т. е. образующие связь электроны легче смещаются в поле Е, 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.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 в разных направлениях изображать с помощью эллипсоида поляризуемости — представленной на рис. 2.1,6 в виде трехмерной поверхности, расстояние от которой до электрического центра молекулы (в данном случае совпадающего с центром тяжести) пропорционально  $1\sqrt{a_i}$ , где  $a_i$  — поляризуемость вдоль направления, проходящего через точку *i* на поверхности и электрический центр молекулы. Таким образом, в направлении наибольшей поляризуемости ось эллипсоида получается наименьшей, и наоборот. (Это сделано по аналогии с моментом инерции тела — эллипсоид инерции определяется аналогичным образом через  $1/\sqrt{J_i}$ , где  $J_i$  — момент инерции тела 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<sub>2</sub>, 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:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin 2\pi \mathbf{v} \mathbf{t}$$

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

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi v t \tag{3}$$

(2)

Осциллирующий диполь излучает с частотой падающего на него излучения, и, таким образом, в уравнении (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*<sub>kon</sub>, которые влияют на поляризуемость, тогда можно записать:

$$\alpha = \alpha_{o} + \beta \sin 2\pi v_{kon} t$$

(4)

где *α*<sub>0</sub> — равновесная поляризуемость, а β характеризует скорость изменения поляризуемости при колебании. Тогда имеем

 $\mu = aE = (\alpha_o + \beta \sin 2\pi v_{kon}t) E_o \sin 2\pi vt$ , и с учетом тригонометрического соотношения

 $\sin A \sin B = 1/2 [\cos(A - B) - \cos(A + B)]$  в окончательном виде можем записать

 $\mu = \alpha_{o} E_{o} \sin 2\pi v t + 1/2 \beta E_{o} [\cos 2\pi (v - v_{kon}) t - \cos 2\pi (v + v_{kon}) t]$ (5)

Из формулы (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 (и ниже мы рассмотрим примеры таких колебаний), то  $\beta=0$  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).

#### 2.2. 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:

$$\varepsilon = \dot{\omega}_e(v + 1/2) - \dot{\omega}_e x_e(v + 1/2)^2 (cm^{-1}) \quad v = 0, 1, 2, 3 \dots (6)$$

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

Правило отбора

 $\Delta v=0, \pm 1, \pm 2, \dots$  (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 (7) к выражению для энергетических уровней (6), получаем энергии переходов:

$$v = 0 \rightarrow v = 1; \Delta \varepsilon_{\text{основн}} = \dot{\omega}_e (1 - 2x_e) (\text{cm}^{-1}),$$
  

$$v = 0 \rightarrow v = 2; \Delta \varepsilon_{\text{обертон}} = 2 \dot{\omega}_e (1 - 3x_e) (\text{cm}^{-1}).$$
  

$$v = l \rightarrow v = 2; \Delta \varepsilon_{\text{горяч}} = \dot{\omega}_e (1 - 4x_e) (\text{cm}^{-1}).$$
(8)

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,

$$v_{\rm OCHOBH} = v_{\rm BO36} \pm \Delta \varepsilon_{\rm OCHOBH} \quad (\rm CM^{-1}) \tag{9}$$

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, как правило, колебательный спектр комбинационного рассеяния молекулы выглядит довольно просто. Он состоит из серии сравнительно интенсивных линий с низкочастотной стороны от 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<sub>3</sub>, молекулы типа симметричного волчка, Рис. 2.2. 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<sup>-1</sup> с низкочастотной (стоксовой) стороны относительно возбуждающей линии; чтобы дать представление об интенсивности антистоксовых линий, с высокочастотной стороны показана линия 262 см<sup>-1</sup>. Основные) линии поглощения наблюдаются при волновых числах, точно соответствующих линиям спектра КР.



Рис. 2. Сравнение спектра КР(а) и ИКспектра поглощения(б) хлороформа СНС1з, иллюстрирующее совпадение полос. На обоих спектрах при 2000 см-<sup>1</sup> изменяется масштаб на оси абсцисс. Слабое поглощение в ИКспектре около 2400 см<sup>-1</sup> является обертоном очень сильной полосы 1200 см<sup>-1</sup>.

У данной молекулы, содержащей пять атомов, должно быть девять нормальных колебаний (т. е. 3*N*—6). Так как данная молекула обладает достаточно высокой симметрией, то три из этих колебаний дважды вырождены (детальное обсуждение см. в книге Герцберга «Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул»), и поэтому остается только шесть различных основных колебаний; мы видим, что все они активны как в инфракрасной области, так и в комбинационном рассеянии. Отсюда сразу же следует, что, как и следовало ожидать, данная молекула центра симметрии не имеет. Для сравнения на рис. 2,6 приведен инфракрасный спектр этой же молекулы. Использовавшийся при этом спектрометр не позволял регистрировать поглощение ниже 600 см<sup>-1</sup>, однако И так отчетливо видно, что сильные (следовательно, основные) линии наблюдаются в спектре КР при тех же частотах.

В заключение важно отметить, что для наблюдения 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 одновременно. Этим правилом часто спектрах 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 имеют в спектрах КР линии большой интенсивности вне зависимости от симметрии молекулы. Некоторые примеры колебательных мод, характерных для КР спектров полимеров, и области частот, в которых проявляются, приведены В Приложении 1 ИК. Можно они сформулировать четыре эмпирических правила по поводу интенсивности линий КР полимеров: 1.Валентным колебаниям (периодическое сжатиерастяжение химической связи) должны соответствовать в КР спектре более интенсивные линии, чем деформационным колебаниям.

2. Чем выше кратность химической связи, тем больше интенсивность соответствующей ей линии в спектре КР. Например, линии КР, соответствующие С=С (или C=C) колебанию, должны быть более интенсивными, чем линии, 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.

#### 3. ТЕХНИКА СПЕКТРОСКОПИИ КР

Спектроскопия комбинационного рассеяния является одним из видов эмиссионной спектроскопии. В большинстве случаев здесь используются обычные спектрометры для видимой области спектра; специфика состоит, конечно же, в источнике возбуждающего излучения. Появление в последние годы доступных и сравнительно недорогих лазерных источников, практически вытеснивших традиционную ртутную лампу, произвело буквально революцию в спектроскопии комбинационного рассеяния. Лазер практически идеальный источник для комбинационного рассеяния; он обеспечивает очень узкий, высоко монохроматический 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. 3.1 сравниваются два этих способа возбуждения. Слева показана ртутная газоразрядная лампа, охватывающая спиралью цилиндрическую ковету с образцом; при этом в образец попадает значительная часть энергии излучения лампы, однако эта энергия распределена по многим линиям испускания паров ртути, наиболее сильными из которых являются линии 435,8 и 253,6 нм. 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. Во-вторых, кювета должна иметь длину 20—30 см и диаметр 1—2 см, поэтому для получения спектра требуется большое количество вещества.



Рис. 3.1.*а* — возбуждение образца спиралевидной ртутной лампой; *б* — кювета для образца при лазерном возбуждении; *б* — схема установки с многократным прохождением лазерного пучка через кювету.

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. 3.1,6 показано, каким образом нужно пропустить через образец луч лазера, чтобы с помощью системы зеркал он 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. 3.1, 6, длиной около 2 см и 0,5 см<sup>2</sup> 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 1 мл 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 вероятность 488,0 ΗМ), И поэтому того, что образец будет флуоресцировать, намного уменьшается. Даже если какой-то конкретный флуоресценцию, то технически просто лазер и возбуждает (хотя, возможно, и недешево) перейти на другой лазер и снять требующийся

79

спектр КР. Использование очень узкого лазерного пучка резко снижает интенсивность рэлеевского рассеяния, и теперь стала самым обычным делом регистрация линий КР, отстоящих всего на 20 см<sup>-1</sup> от возбуждающей линии. Излучение, рассеянное образцом, с помощью зеркал направляется в спектрометр видимого диапазона; в качестве диспергирующего элемента используется либо кварцевая призма, либо дифракционная решетка; при лазерном возбуждении излучение регистрируется фотоэлектрическим приемником, выход которого через усилитель соединен с самописцем. В настоящее время в связи с техническим прогрессом в области Фурьеспектроскопии эта техника стала применяться для получения спектров КР. Благодаря большой светосиле Фурье-спектрометров 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.3.2. и 3.3. приведены образцы промышленных Фурье КР-спектрометров, выпускаемых фирмами Bruker и Renishaw Raman Systems.



Рис.3.3. Внешний вид Фурье КР-спектрометра модель RFS 100/S, фирма Bruker. Справа показана оптическая схема. Диапазон Стокса 3600-70см<sup>-1</sup>. Источник возбуждения Nd:YAG лазер 1064нм.

## **RAMAN SYSTEMS AND ACCESSORIES**



Рис.3.4. Внешний вид Фурье КР-спектрометра с микроскопом фирмы Renishaw Raman Systems. Вверху расположены сменные лазеры и принадлежности.



Рис.3.5. 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 волокна.



Рис.3.6. 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 полипропилена.

Отметим некоторые достоинства и недостатки инфракрасной Фурьеспектроскопии КР. Достоинства:

1.Отсутствие мешающей люминесценции (флюоресценции). Принцип многоканальной регистрации. Число каналов не лимитируется устройством и характеристиками приемно-регистрирующего 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 Фурьеспектрометре.

5. Необходимость применения двойного предмонохроматора отпадает и заменяется фильтром для подавления паразитно рассеянного возбуждающего КР лазерного излучения, что позволяет получать низкочастотный спектр КР в области частот вплоть до 50 см-<sup>1</sup>.

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 не только гигроскопичных материалов, но также и водных растворов в стандартных стеклянных капиллярах и кюветах.
- Неразрушающий характер анализа методом КР: нет необходимости серьезной предварительной подготовки проб, метод одинаково удобен для анализа газов, жидкостей, волокон, поверхностей, драгоценных кристаллов, и т. д. Неразрушающий характер КР дает нативную молекулярную возможность исследовать структуру биополимеров и других систем. Знание степени кристалличности полимерных материалов и выявление ориентационных эффектов в волокнах, устанавливаемые методом ИК-Фурье-спектрами КР, могут быть полезны в технологическом контроле, в судебных экспертизах, неразрушающее вещественных доказательств где исследование оценивается как главное достоинство.
- Свойственные лазерным источникам преимущества: когерентность (когерентное антистоксово КР), поляризация излучения (измерения ориентации, анализ перекрывающихся полос, идентификация полносимметричных колебаний на основе измерений поляризационных отношений), малая расходимость пучка (легкая приспособляемость к анализу участков трудного доступа, как

# например, включений в кристаллах с использованием микроскопа). Таблица 2

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

#### Критерии для обнаружения сильных полос в спектрах ИК и КР

#### 4. ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ 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 соединения к другому, если последние обладают одними и теми же структурными элементами. Так называемая характеристичность частот и (или) интенсивностей линий КР лежит в основе структурногруппового 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 соединений. Качественный и количественный анализ по спектрам КР широко применяется в 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 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.

Любая N-атомная молекула имеет в трехмерном пространстве 3N степеней свободы, но если вычесть три поступательные и три вращательные степени свободы, то для колебательных движений атомов относительно друг друга и положений их равновесия остается 3N-6 степеней свободы. Следовательно, молекула диоксана, состоящая из 14 атомов, может совершать

3х14-6=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 исследователю необходимо рассмотреть геометрическую конфигурацию молекулы, ее симметрию. Симметрия подразумевает возможность выполнения с объектом таких операций в пространстве, которые оставляют объект неизменным. Например, отражение молекулы диоксана в плоскости  $\sigma_h$ , совпадающей с плоскостью страницы или



Рис. 4.3. ИК-спектр и спектр КР диоксана, полученный с лазерным возбуждением

поворот на 180° вокруг оси перпендикулярной  $C_{2}$ , плоскости переводит  $\sigma_{\rm h}$ , эквивалентные атомы друг в Расположение друга. молекулы в пространстве после проведения операции симметрии оказывается неотличимым от исходного Операция, расположения. отрасоответствующая жению 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.

Вообще говоря, существуют и другие элементы и операции симметрии.

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 (правило альтернативного запрета). Сравним КР-и ИК-спектры диоксана, показанные на рис.4.3. Очевидно, что эти спектры не совпадают. Если бы ИК- и КР-спектры были одинаковы, то следовал бы вывод об отсутствии

центра симметрии у 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 и гексафторид ксенона в жидком и твердом состояниях находится в виде тетрамера (полимера, 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

оценки функции поля молекулы, Т. e. потенциальной энергии, а также для статистических расчетов многих физико-химиче-СКИХ характеристик веществ (термодинамических функций И констант химического равновесия реакций с участием данного вещества).



При характеристике какого-либо колебания важно знать, происходит ОНО относительно симметрии

антисимметрично.

900 800 700 600 CM<sup>-1</sup>

какого-то

элемента ИЛИ Рис. 4.4. Поляризация полос в спектре КР CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C1

симметрично

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. 4.4, на котором спектры 1,1,1-трифтор-3-хлорпоказаны пропана, интенсивности полос меняются в различной степени. Полосы, для которых спектров КР степень деполяризации Р<sub>п</sub>=1⊥/1<sub>11</sub>, т. е.

Рис 4.5. Участки иотношение интенсивности жидкого «перпендикулярной» компоненты К кристаллического полученные ИНТЕНСИВНОСТИ «параллельной» CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C1, компоненты меньше, чем 3/4, называются полностью или частично поляризованными, а полосы, для которых <sup>3</sup>/<sub>4</sub>, равна называются степень деполяризации полностью

Первые деполяризованными. всегда соответствуют симметричным полносимметричным, т. e. относительно всех имеющихся у молекулы элементов симметрии, а вторые неполносимметричным колебаниям. Первые всегда соответствуют полносимметричным, т. e. симметричным относительно всех имеющихся у молекулы элементов симметрии, а вторые неполносимметричным колебаниям. Степень деполяризации равна нулю (I<sub>1</sub>=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, но и вращательные спектры молекул. которые в поглощении наблюдаются в микроволновой и далекой ИК-областях спектра. Были проведены оригинальные эксперименты спектров КР плазмы разрядов. Луч ионного получению ПО

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 переходами в электронно-возбужденной молекуле. В отличие от линейной конфигурации молекулы в основном состоянии O=C=O 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 не только структуру самих в том числе полимерных, но и межмолекулярные молекул. взаимодействия в конденсированных фазах, подвижные равновесия молекулярных форм (например, конформационных), структуру кристаллов, различные фазовые переходы и т. д. Перспективность этого метода в исследованиях межмолекулярных взаимодействий и кристаллической структуры обусловлена, прежде всего. преимуществами лазерной техники при изучении низких частот (10-50см-<sup>1</sup>) колебаний кристаллической решетки и слабых связей между молекулами.

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 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>C1 возможно внутреннее вращение относительно связи C—C, 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. 4.5.

В одной из стабильных кристаллических модификаций (кристалл II) устойчивой ЭТОГО вешества оказывается только одна конформация молекул (гош-), и в спектре КР полосы, относящиеся к другому изомеру (анти-), исчезают, например частоты 795 и 675 см-, отсутствующие в нижнем спектре на рис.4.5. Однако есть и другая стабильная кристаллическая модификация (кристалл I), более устойчивы высокотемпературная, В которой И находятся В равновесии оба поворотных изомера, а обратимый фазовый модификациями кристалл между 11 И кристалл переход L происходит при абсолютной температуре 169,8°К (температура Существует 179,4 °К). также метастабильная плавления кристаллическая модификация 1,1,1-трифтор-З-хлорпропана, получающаяся при быстром замораживании вещества жидким азотом, в которой тоже имеются обе конформации молекул, но не в равновесии, и которая при температуре 116,0°К необратимо переходит в модификацию кристалл II.

Высокая чувствительность метода лазерной спектроскопии KР позволяет, как отмечалось выше, иметь дело с очень малыми образца количествами И исследовать, например, даже адсорбционные равновесия, т.е. тончайшие слои адсорбированных широкие Этим же обусловлены молекул. И 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 К телескопу был присоединен спектрометр, лазера. И исследователям удалось зарегистрировать спектры КР азота и

кислорода воздуха. Этот эксперимент иллюстрирует уникальные возможности дистанционного химического анализа на больших расстояниях.

В химии нужны методы исследования быстрых процессов: фазовых переходов,



Рис.4.6.Спектр КР порошкообразного азобензола в области 11-00-1350 см-<sup>1</sup>. Скорость сканирования 1000см-1/с. фотохимических реакций и т. п. Возможности ИКспектроскопии в изучении этих процессов ограничены. В ИКспектроскопии для

88



регистрации 10 наносекунд.

регистрации используются обычно тепловые приемники, которые обладают слишком большой инерционностью и не «успевают» реагировать эти быстропротекающие процессы. В спектроскопии КР в качестве приемников давно уже применяются фотоумножители, которые имеют очень малые значения постоянной времени. Однако из-за малой интенсивности линий КP, возбужденных лампами, возникали трудности, газоразрядными 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 механической системы принципиально основывается на обычной схеме, в которой увеличивается лишь скорость развертки диспергирующего элемента до 2000 см-1/с 1-10 см<sup>-1</sup>/с). (обычно используемые скорости сканирования Приемник излучения, охлаждаемый жидким азотом для уменьшения в нем собственных шумов, соединен с осциллографом С «памятью». Это значит, что полученный в течение короткого времени спектр долго продолжает светиться на экране осциллографа, и его можно сфотографировать. В качестве примера на рис.4.6 изображен спектр КР азобензола, полученный таким образом с аргоновым лазером при скорости развертки1000см<sup>-1</sup>/с.

Гораздо более перспективным для скоростной регистрации спектров КР представляется использование спектрографов КР с электроннооптическими преобразователями (ЭОП). Таким образом, можно получить выигрыш по чувствительности в 1000 раз по сравнению с фотопластинками. Лучшего отношения сигнал/шум можно добиться с использованием телевизионных камер. С помощью такой системы и рубинового лазера были получены спектры КР за время 0,05 мс. В качестве примера на рис.4.8,*а* представлен спектр КР газообразных продуктов реакции:

$$2NOCI \rightarrow 2NO + Cl_2$$

, которая инициировалась вспышкой рубинового лазера. Хлор был найден среди продуктов распада по полосе 548 см-<sup>1</sup>. На рис.4.8,6 для иллюстрации показана осциллограмма КР-спектра GeCl<sub>4</sub>, полученная за время 10 наноносекунд.

Необходимо отметить, что в настоящее время благодаря внедрению методов Фурье в КР-спектроскопии скорость регистрации КР-спектров и при механической развертке, которая реализуется в промышленных приборах, существенно повысилась.

## 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 5.1.АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КР-СПЕКТРОВ И ИК-СПЕКТРОВ

- 1. Зарегистрировать на приборе(или получить от преподавателя) КР- и ИК-спектры полимерной пленки и отобразить их в отдельных окнах на мониторе с помощью графопостроителя OriginPro7.0.
- Предварительно необходимо с помощью интерполяции [см. в Меню OriginPro7.0, раздел Анализ-Analysis(Interpolate)] получить файлы КР-спектров и ИК-спектров(пропускание-Т<sub>v</sub>) с постоянным шагом (1-2см<sup>-1</sup>) по оси волновых чисел(ось абсцисс).
- После чего вновь отобразить их на мониторе в одном окне. С помощью Меню OriginPro7.0, раздел Инструменты-Tools(Pick Peaks) для наиболее сильных(интенсивных) полос найти положение минимумов в ИК-спектре и положение максимумов в КР-спектре.
- 4. Проанализировать линейность шкалы ординат для графиков КР- и ИК-спектров. Для этого график ИК-спектра следует представить в шкале оптической плотности(-lgT<sub>v</sub>).
- 5. Полученные графики и частоты полос в КР- и ИК-спектрах сопоставить с таблицами частот типичных структурнохимических групп полимеров, см. **Приложение 1\_ИК.**
- 6. Составить таблицу частот и интенсивностей полос. Выполнить отнесение КР- и ИК-полос (валентные, деформационные) и провести классификацию колебаний (симметричные, антисимметричные)

## ЛИТЕРАТУРА:

- 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. Жукова Е.В., Золотарев В.М., Маргарянц Н.Б., Михайловский Ю.К. Оптические методы научных исследований. Учеб. пособие. Часть 1.СПб.:ИТМО, 2001, 66с.
- 8. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник М.: Ф-М-Л-ра, 2001.
- 9. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., Химия, 1976, 472 с.
- 10.Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982, 328с.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

- 1. В чем заключается отличие и в чем сходство физических причин, обуславливающих происхождение КР- и ИК-спектров?
- 2. Какие типы молекулярных колебаний активны в КР- и ИКспектрах ?
- 3. От каких физических факторов зависит интенсивность полос в КР- и ИК-спектрах?
- 4. От каких физических факторов зависит поляризация полос в КР- и ИК-спектрах?
- 5. Почему метод КР является дополнительным к методу ИКспектроскопии?
- 6. Используя корреляционные таблицы, диаграммы и атласы спектров-КР определите положение характеристических частот колебаний химических групп основных промышленных полимеров (ПЭНД, ПММА, ПТФЭ, ПЭТФ, ПП, ПС)- CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH в бензольном кольце.

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Примеры ИК и КР спектров кристаллов.

В левой части графика даны колонки частот кристалла для КР, в правой - для ИК.

Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник М.:

Ф-М-Л-ра, 2001.











## Лабораторная работа №8.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА (ВОЛОКНО) МЕТОДОМ УВИ-СПЕКТРОСКОПИИ НПВО

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ**: на примерах исследования УВИ-спектров НПВО волокон промышленных полимеров ознакомиться с основами качественного и количественного анализа с использованием метода НПВО. Выполнить идентификацию исследованных волокон по экспериментальным спектрам НПВО.

#### ЗАДАНИЕ ПО РАБОТЕ

1. Изучить теоретическую часть работы, включая таблицы и атласы ИК-спектров полимеров.

2. Ознакомиться с основными оптическими схемами приставок НПВО к ИК-спектрофотометрам

3. Выполнить отнесение ИК-полос поглощения в спектре НПВО волокон промышленных полимеров.

4.Выполнить идентификацию типа промышленного полимерного волокна.

#### ОСНОВЫ МЕТОДА НПВО

Схематически явление НПВО изображено на рис.1. Падающий

свет отражается OT границы кристалла И исследуемого вещества. Отражающий кристалл изображен в виде полуцилиндра; его коэффициент коэффициент преломления выше, чем  $n_1$ преломления исследуемого образца n<sub>2</sub>. в том падения луча случае, когда угол θ больше критического определяемого угла  $\theta_{\kappa p}$ , соотношением

$$\sin \theta_{\kappa p} = n_2 / n_1$$

имеет место полное внутреннее отражение. При этом свет или фокусируется на границе раздела, или формируется в кристалле в виде параллельного пучка. Последнее явление важно в тех случаях,



Puc.1	Принципиальная
схема	нарушенного
полного	внутреннего

когда для определения оптических констант требуется точное измерение углов.

При полном отражении не происходит в среднем никакого переноса энергии из оптически более плотной среды в менее плотную. На самом деле перенос есть, но потоки энергии из одной среды в другую компенсируют друг друга. Наряду с этим возникает поток энергии в направлении, параллельном поверхности раздела, что ведет к

ослаблению зафиксировать светового потока, которое можно экспериментально. Взаимодействие излучения со средой приводит к волн определенной длины, В результате чего поглощению интенсивность отраженного света уменьшается. Таким образом, спектр НПВО имеет много общего со спектром пропускания (рис. 2а и б). В отличие от спектра НПВО обычный спектр отражения от оптически плотной среды дает информацию только об изменении показателя несмотря на сильное преломления, уменьшение интенсивности отраженного света (рис.2в). К особым достоинствам метода НПВО следует отнести: а) возможность исследования сильно поглощающих образцов без применения тонких срезов; б) исследование проб большой толщины или нанесенных на подложку; в) возможность изучения поверхностных эффектов.

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

$$n = n - i a$$

Связь между показателем поглощения æ и коэффициентом поглощения К, согласно закону Бугера, задается следующим выражением:

 $K = 4\pi a/\lambda$ 



Рис.2. ИК-спектры поликапроамида: а- спектр пропускания, толщина слоя образца d=0,004 мм; б- НПВО-спектр, θ=45°, кристалл KRS-5, образец помещен на обе отражающие посеруности: е-



Рис.3. НПВО-спектры полиэтилена при разных углах θ. Кристалл KRS-5, образец помещен на обе отражающие поверхности.

Амплитуда и фаза лучей, преломленных или отраженных на границе раздела, описывается уравнением Френеля. Разложение этих уравнений в ряд показало, что

контрастность спектра НПВО (зависимость R от æ) максимальна при sin $\theta \rightarrow$  $n_2/n_1$  т.е. при критическом угле полного отражения, и при  $n_2/n_1 \rightarrow 1$ . Однако при таких условиях неудобно проводить измерения, поскольку показатель преломления не остается постоянным из-за явления аномальной дисперсии вблизи полосы поглощения, что изменяет критический угол. Это вызывает сильное искажение полос поглощения; максимум полос смещается в сторону меньших значений волновых чисел, а сами половы асимметрично уширяются в том же направлении. Было также показано, что при достаточном удалении от критического угла изменения видны лишь на крыльях полосы поглощения (отклонение контура полосы от лорентцовой формы). На рис.3 и 4 показано, как меняется вид спектра НПВО при изменении условий его регистрации. нужно проанализировать слабые Если полосы, то целесообразно увеличить контрастность спектра за счет многократного отражения, с тем, чтобы проводить измерения очень близко от критического угла. Описаны оптимальные условия для получения спектра НПВО. Однако изза недостатка подходящих оптических материалов с высоким показателем преломления ценность этих рекомендаций ограничена.

Для сравнения спектров НПВО и спектров пропускания целесообразно ввести понятие эффективной толщины образца  $d_{3\phi}$ , которая показывает, какой толщины должна быть пленка, чтобы ее оптическая плотность при исследовании на просвет равнялась оптической плотности массивного образца при регистрации спектра НПВО. Если коэффициент поглощения К мал, то  $d_{3\phi}$  не зависит от К, а определяется показателем преломления  $n = n_2/n_1$ , углом падения луча  $\theta$  и длиной волны  $\lambda$ .



Рис. 4. Смещение максимума полос поглощения полистирола при 3028 см<sup>-1</sup> спектре НПВО при приближении к

Те же параметры влияют и на глубину проникновения электромагнитной волны в среду с меньшим показателем преломления. Для расчета эффективной толщины образца выведены следующие уравнения. В зависимости от того, используется ли свет, поляризованный параллельно или перпендикулярно к поверхности падения луча, они имеют вид:

$$\frac{d_{\Im\Phi \parallel}}{\lambda_1} = \frac{n\cos\theta \left(2\sin^2\theta - n^2\right)}{\pi \left(1 - n^2\right) \left[\left(1 + n^2\right)\sin^2\theta - n^2\right] \left(\sin^2\theta - n^2\right)^{1/2}}$$
$$\frac{d_{\Im\Phi \perp}}{\lambda_1} = \frac{n\cos\theta}{\pi \left(1 - n^2\right) \left(\sin^2\theta - n^2\right)^{1/2}}$$

где  $\lambda_1$  — длина волны в оптически более плотной среде.

Величина d<sub>эф ||</sub> для толстых образцов всегда больше, чем d<sub>эф</sub> ⊥ (в =1/2θ=45°, d∋⊕⊥  $d_{adult}$ ), частности. при поэтому параллельно поляризованный свет дает более контрастный спектр. В силу эффективной пропорциональности толщины слоя длине волны падающего света в спектре НПВО более контрастными являются полосы в длинноволновой области.

Для получения количественных данных с помощью метода НПВО как хорошее приближение можно использовать закон Ламберта — Бера. В этом случае можно записать:

 $R=e^{-K d \Rightarrow \phi}$ 

Этот закон выполняется не совсем точно при больших коэффициентах поглощения К. Поэтому в спектроскопии НПВО при количественных измерениях чаще, чем В спектроскопии пропускания, пользуются калибровочными кривыми. При этом важно точно соблюдать постоянство таких условий регистрации, как угол падения луча и качество контакта между поверхностями образца и кристалла НПВО. При *N*-кратном отражении света связь между экспериментальным значением отражения  $R_{3\kappacn}$ значением, И полученным из приведенной выше формулы для простого отражения, определяется уравнением:

$$R_{3\kappa c\pi} = R^N$$

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ.

Для регистрации спектров НПВО используют специальные приставки к спектрометрам, в которых свет проходит через систему плоских и вогнутых зеркал и после отражения вновь фокусируется на входной щели монохроматора (см. рис. 1). По такому принципу и устроены приставки к большинству спектрометров для проведения исследований методом НПВО. В табл. 1 приведены показатели преломления  $n_1$  материалов, используемых в качестве отражающих кристаллов, и критические углы полного отражения для работы с образцами, показатель преломления которых  $n_2=1,5$ .

#### Таблица

Показатели преломления оптических материалов для метода НПВО и значения критического угла  $\theta_{\kappa p}$  для образцов n<sub>2</sub>=1,5

Материал	n <sub>1</sub>	$\theta_{\kappa p} = \arcsin(n_2/n_1),^{\circ}$
Хлорид серебра	2,0	49
KRS-5	2,4	39
Кремний	3,45	26
Германий	4,1	21,5

приборы, Имеются В которых вместо кристалла форме В полуцилиндра используется призма. В этом случае сильно сокращается область изменения угла отражения; но это не является серьезным препятствием, так как большинство измерении проводится в узкой области значений углов отражения выше  $\theta_{\kappa p}$ . Использование системы зеркал для многократного отражения связано с потерями энергии. лостижения Этих недостатков можно избежать, используя устройство, в котором призму, претерпевает двух-, четырехкратное свет, попадая в Незначительное смещение пучка в сторону отражение (рис. 6). осуществляется без дополнительного отражателя (зеркала) или с помощью двух плоских зеркал. Поворачивая призму, можно менять угол отражения от 35 до 55°.

Слабые полосы спектра можно усилить методом многократного отражения («многократное нарушенное полное внутреннее отражение»—МНПВО). При этом не нужно увеличивать эффективную



Рис.6. Схема хода лучей при многократном отражении в кристалле НПВО

толщину образца за счет измерений вблизи критического угла (тем самым удается также избежать ошибок, связанных с работой вблизи θ<sub>кр</sub>).

Многократное отражение оказывается очень полезным в тех случаях, образца когда состояние (например, волокнистый материал) не допускает его полного оптического контакта с призмой. Призменные устройства, предназначенные для многократного внутреннего отражения, УΦприменение нашли также В спектроскопии (применение метода НПВО в УФ - и видимых областях

спектра ограничено) и позволяют иногда достигать нескольких сотен отражений. В ИК-спектроскопии наиболее применимы системы, дающие приблизительно 25-кратное отражение (разработаны приставки с 100-отражением). С их помощью были получены хорошие спектры волокон.

Для получения качественного спектра НПВО необходимо добиваться хорошего оптического контакта между образцом и призмой, поскольку глубина проникновения света в образец незначительна. Если полимер не очень тверд и имеет гладкую поверхность, то хороший контакт с призмой обеспечивается действием небольшого этом отношении особенно благоприятным давления. В объектом эластомеры. Проблема хорошего оптического являются контакта решается легче, если работать на микроустановках для НПВО, где требуются лишь маленькие кусочки поверхности образца. При работе с большими поверхностями хорошего контакта образца с отражающим кристаллом можно достичь с помощью гидравлической системы или мягкой резиновой, прокладки.

Используя методику НПВО с многократным отражением, можно не предъявлять столь высоких требований к контакту кристалла с образцом, так что иногда можно получать хорошие спектры с текстильных тканей, даже не подвергая их предварительной обработке. В некоторых случаях контакт можно улучшить с помощью жидкой или пластичной иммерсионной среды. Эта среда не должна поглощать в исследуемой области спектра и иметь показатель преломления, значение которого лежит между показателями преломления образца и кристалла, так, чтобы на границе кристалл — иммерсионная среда не было полного отражения. В качестве иммерсионной среды применяют пластичную серу (n= 2,1) и пластичный селен (n==2,4), а также AgCl и AgBr или раствор серы в хлористом метилене.

#### ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА НПВО

Полимеры относятся к первым объектам, которые были исследованы с помощью метода НПВО. Было показано преимущество НПВО перед методами нормального зеркального отражения и прессования с КВг при исследовании таких трудно препарируемых объектов, как эпоксидные смолы. НПВО-спектры использовали также при анализе алкидных смол. Помимо твердых нерастворимых веществ методом НПВО можно исследовать очень пластичные материалы, такие, как резина или пенопласты. Наличие в образце непрозрачных наполнителей влияет на результат измерений в меньшей степени, чем это имеет место в спектроскопии пропускания. Благодаря малой эффективной толщине слоя, не поддающейся варьированию, можно исследовать процесс если подложка не поглощает свет. нанесения покрытия, Так анализируют некоторые вещества, применяемые при отделке бумаги, отделение которых от подложек требует больших затрат времени. В ряде работ спектроскопия НПВО использовалась для исследования сильно поглощающих жидкостей, см. рис.7, и твердых веществ, а также волокон и текстильных тканей.



Рис.7. Оптические постоянные жидкой воды в широком интервале длин волн.

#### МЕТОДЫ И ТЕХНИКА СПЕКТРОСКОПИИ НПВО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ СТЕКОЛ.

Методы спектроскопии НПВО и МНПВО являются весьма эффективными спектральными методами исследования свойств, структуры и состава конденсированных веществ.

Эти методы позволяют охватить всю традиционную для молекулярной спектроскопии область значений χ (рис.8).



Рис. 8. Схема применения различных спектральных методов в зависимости от показателя поглощения исследуемого вещества.

Приборы спектроскопии НПВО и МНПВО, имеют общий характерный признак — все они базируются на твердофазных элементах НПВО. Вместе с тем в приложении к твердым объектам имеются обстоятельства существенно ограничивающие возможность использования этой аппаратуры лля исследования твердофазных веществ – это сложность обеспечения оптического контакта между элементом НПВО и исследуемым объектом. Средняя высота выступов для гладких поверхностей, а, следовательно, и толщина зазора в оптическом контакте даже полированных поверхностей составляет 2-10 нм, что уже оказывает влияние на качество регистрируемых спектров НПВО. Увеличение зазора между образцом и элементом НПВО приводит к изменению интенсивности регистрируемого светового потока, и к последующим ошибкам оптических постоянных объекта при вычислении исследования ИЗ экспериментальных спектров НПВО. Модельные расчеты спектров НПВО типичных объектов с высокой дисперсией показали, что при зазоре в зоне контакта, равном 0,5 мкм, абсолютные погрешности коэффициентов отражения могут превышать 30% при смещении спектральной полосы более чем на 20см<sup>-1</sup>.

Создание оптического контакта посредством традиционных технологий шлифовки-полировки поверхности твердофазного объекта приводит 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. Такая технология контакта исключает возможность создания оптического исследования поверхности твердофазного объекта в его естественном, исходном состоянии и существенно ограничивает применимость традиционных методов и техники спектроскопии НПВО и МНПВО для исследования широкого круга твердофазных систем.

#### ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НПВО.

Наиболее радикальный путь решения проблемы получения оптического контакта с поверхностью твердофазного объекта был предложен в середине 80х годов и заключался в использовании термопластичных оптических материалов для изготовления элементов НПВО. С целью практической реализации этой идеи были разработаны и получены пробные партии термопластичных стекол, перспективных для задач спектроскопии НПВО. Эти стекла представляли собой халькогенидные системы трех-пятикомпонентного состава. Выбранный состав стекла отвечает практически всем требованиям к материалам элементов НПВО: широкой областью прозрачности 1-18 мкм; величиной показателя преломления n = 2,40 и величиной дисперсии  $\delta n \le 0,03$  в диапазоне 2-18 мкм; устойчивостью к воздействию химических соединений и отсутствием взаимодействия с влагой воздуха. В дальнейшем был освоен промышленный выпуск термопластичного стекла этого состава, известного под маркой ИКС-35.



Рис. 9 Температурно-технологический график применения термопластичного стекла ИКС-35: I-III-твердое состояние, IV-деформация, переход в пластичное состояние, V- пластичное состояние, плавление, кристаллизация.

Выполненные исследования термомеханических свойств стекла ИКС-35 позволили установить температурные режимы его перехода в различные агрегативные состояния (рис. 9) и на этой основе разработать технологию термопластичных НПВО изготовления элементов с одновременным формированием оптического контакта между элементом и твердофазным объектом. Суть этой технологии заключается в следующем. 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. Исследуемый твердофазный объект наплавляется на активную поверхность элемента НПВО, и осуществляется прогрев стекла до температуры 80-90°С. На этом этапе происходит плавление стекла и заполнение им микронеровностей поверхности объекта исследования, в результате чего формируются ОК между элементом НПВО и поверхностью образца. Далее термопластичное стекло охлаждается до температуры 20-30°С, при которой оно возвращается в исходное твердое состояние, матрица отделяется от элемента НПВО, сам элемент с образцом устанавливаются в кюветное отделение спектрометра, и осуществляется регистрация спектра НПВО.

Разработанная технология легко реализуется непосредственно экспериментатором в условиях типовой лаборатории и при этом обеспечивает возможность получения надежно воспроизводимого оптического контакта с произвольной поверхностью твердого тела.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе знакомятся с общими приемами получения и количественной обработки спектров НПВО полимерных волокон. Изучают принципиальные оптические схемы типовых приставок НПВО к ИКспектрофотометрам. Выполняют регистрацию спектра НПВО исследуемого волокна на ИК спектрометре. Проводят идентификацию волокна по таблицам и атласам спектров и определяют структурно-химический состав полимеров.

#### ЭТАПЫ РАБОТЫ:

1. Ознакомиться с оптическими схемами основных типов приставок НПВО к ИК-спектрофотометрам

2. Измерить на приборе или получить от преподавателя 2-х колоночный файл спектра НПВО образца волокна в формате[v (cm<sup>-1</sup>),  $J_{\lambda}$  отн.ед.)], v=1/ $\lambda$ .

3. С помощью графического редактора построить график спектра НПВО  $R_{\lambda}=J_{\lambda}/J_{0\lambda}$  в абсолютных единицах и выполнить интерполяцию данных с шагом  $\Delta v=1$  см<sup>-1</sup>. Параметр  $J_{0\lambda}$  выбрать по методу базовой линии таким образом, чтобы в области прозрачности полимера спектр  $R_{\lambda}\approx1$ .

4. Проверить градуировку спектра по шкале абсцисс по прилагаемому 2-х колоночному файлу [ $\nu$  (cm<sup>-1</sup>),  $J_{\lambda}$ отн.ед.)] пленки полистирола и калибровочным табличным данным.

5. Определить положение минимумов в спектре  $R_{\lambda}$  исследуемого образца полимера, качественно оценить интенсивность полос по шкале(s, m, w).

6. Составить соответствующую таблицу частот, полуширин и интенсивностей основных полос. С этой целью с помощью графического редактора взять производные от спектра R<sub>λ</sub>. Результаты таблицы сравнить с литературными данными.

7. С помощью таблиц частот и атласов ИК-спектров для полимеров выполнить отнесение главных полос поглощения в спектре  $R_{\lambda}$  к основным структурнохимическим группам и на этой основе выполнить идентификацию типа волокна промышленного полимера.

## **Приложение 1\_ИК** Таблица перевода единиц энергии в длины волн

Wavenumber	Wavelength	Wavelength	Frequency	Electron Volt	Wavenumber	Wavelength	Wavelength	Frequency	Electron Volt
[cm']	[Micron]	[nm]	[GHz]	[eV]	[cm4]	[Micron]	(em)	(GHz)	[eV]
2.0	5 000.00	5 0000 00	60	.00 025	1 000.0	10.00	10 000	29 979	.12 398
4.0	2 500.00	2 500 000	120	.00 050	1 100.0	9.09	9 091	32 977	.13 638
5.0	1 666.67	1 666 667	180	.00 074	1 200.0	8.33	8 333	35 975	.14 878
8.0	1 250.00	1 250 000	240	.00 099	1 300.0	7.69	7 692	38 973	.16 118
10.0	1 000.00	1 000 000	300	.00 124	1 400.0	7.14	7 143	41 971	.17 358
12.0	833.33	833 333	360	00 149	1 500.0	6.67	6 667	44 968	.18 598
14.0	714.29	714 286	420	.00 174	1 600.0	6.25	6 250	47 966	.19 837
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	.22 317
20.0	500.00	500 000	600	.00 248	1 900.0	5.26	5 263	56 960	.23 557
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	27 276
26.0	384.62	384 615	779	.00 322	2 400.0	4.17	4 167	71 950	.29 756
28.0	357.14	357 143	839	.00 347	2 600.0	3.85	3 846	77 945	32 236
30.0	333.33	333 333	898	.00 372	2 800.0	3.57	3 571	83 941	.34 716
32.0	312.50	312 500	959	.00 397	3 000.0	3.33	3 333	89 937	.37 195
34.0	294.12	294 118	1 019	.00 422	3 200.0	3.13	3 125	95 933	.39 675
36.0	277.78	277 778	1 079	00 446	3 400.0	2.94	2 941	101 929	.42 155
38.0	263.16	263 158	1 139	.00 471	3 600.0	2.78	2 778	107 924	.44 634
40.0	250.00	250 000	1 199	.00 496	3 800.0	2.63	2 632	113 920	.47 114
50.0	200.00	200 000	1 499	.00 620	4 000.0	2.50	2 500	119 916	.49 594
60.0	166.67	166 667	1 799	.00 744	5 000.0	2.00	2 000	149 895	.61 992
70.0	142.86	142 857	2 099	00 868	6 000.0	1.67	1 667	179 874	74 390
80.0	125.00	125 000	2 398	00 992	7 000.0	1.43	1 429	209 853	.86 789
90.0	111.11	111 111	2 698	.01 116	8 000.0	1.25	1 250	239 832	.99 187
100.0	100.00	100 000	2 988	.01 240	9 000.0	1.11	1 111	269 811	1.11 586
110.0	90.91	90 909	3 298	.01 364	10 000.0	1.00	1 000	299 790	1.23 984
120.0	83.33	83 333	3 597	.01 488	11 000.0	.91	909	329 769	1.36 382
130.0	76.92	76 923	3 897	.01 612	12 000.0	.83	833	359 748	1.48 781
140.0	71.43	71 429	4 197	.01 736	13 000.0	.77	769	389 727	1.61 179
150.0	66.67	66 667	4 497	01 860	14 000.0	.71	714	419 706	1.73 578
160.0	62.50	62 500	4 797	.01 984	15 000.0	.67	667	449 685	1.85 976
170.0	58.82	58 824	5 096	.02 108	16 000.0	.62	625	479 664	1.98 374
180.0	55.56	55 556	5 396	.02 232	17 000.0	59	588	509 643	2.10 773
190.0	52.63	52 632	5 696	.02 356	18 000.0	.56	556	539 622	2.23 171
200.0	50.00	50 000	5 996	.02 480	19 000.0	.53	526	569 601	2.35 570
220.0	45.45	45 455	6 595	.02 728	20 000.0	.50	500	599 580	2.47 968
240.0	41.67	41 667	7 195	.02 976	22 000.0	.45	455	659 538	2.72 765
260.0	38.46	38 462	7 795	.03 224	24 000.0	.42	417	719 496	2.97 562
280.0	35.71	35 714	8 394	.03 472	26 000.0	.38	385	779 454	3.22 358
300.0	33.33	33 333	8 994	.03 720	28 000.0	.36	357	839 412	3.47 155
320.0	31.25	31 250	9 593	.03 967	30 000.0	.33	333	899 370	3.71 952
340.0	29.41	29 412	10 193	04 215	32 000.0	.31	312	959 328	3.96 749
360.0	27.78	27 778	10 792	.04 463	34 000.0	.29	294	1 019 286	4.21 546
380.0	26.32	26 316	11 392	.04 711	36 000.0	.28	278	1 079 244	4.46 342
400.0	25.00	25 000	11 992	.04 959	38 000.0	.26	263	1 139 202	4.71 139
500.0	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					
800.0	12.50	12 500	23 983	.09 919					
900.0	11,11	11 111	26 981	.11 159					



Таблица ИК-полос поглощения химических растворителей



Таблица областей для обертонов и комбинационных ИК-полос


Таблица частот валентных колебаний атома водорода в разных группахОбозначения интенсивности полос: s=сильная,





Characteristic Absorptions in the Fingerprint Region (s = strong, m = medium, w = weak)

#### Stokes Shifts (0-3500 cm<sup>-1</sup>) of Various Laser Sources



Характеристические ИК-полосы поглощения органических соединений Обозначения интенсивности полос: s=сильная, m=средняя,w=слабая,

v=переменная

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.:Мир,1985.

2. Н.Дехант, Р.Данц, В.Киммер, Р.Шмольке. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., Химия, 1976, 472 с.

3. А.Смит. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982, 328с.

4. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию.

5. Учеб.пособие, Л.: Изд.ЛГУ, 1987, 216с.

6. А.Х.Купцов, Г.Н.Жижин. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник М.: Ф-М-Л-ра, 2001

7. Золотарев В.М., Малинин И.В., Мамедов Р.К. Теория и техника молекулярной спектроскопии. Учеб. пособие. СПб, ИТМО, 1999,68с.

8. Жукова Е.В., Золотарев В.М., Маргарянц Н.Б., Михайловский Ю.К. Оптические методы научных исследований. Учеб. пособие. Часть 1. СПб.: ИТМО, 2001, 66 с.

9. В.М.Золотарев, В.Н.Морозов, Е.В.Смирнова. Оптические

10.постоянные при-218с. родных и технических сред. Л.: Химия,1984,

11. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и

12.масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд.МГУ,1979.

13.CD-Bruker 2004

- 14.http://www.bruker.ru
- 15.http://www.bruker.com

# ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА (ПОЛИМЕРНАЯ ПЛЕНКА) МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ГРУПП

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ**: на примерах исследования ИК-спектров пленок промышленных полимеров с использованием компьютеров ознакомиться с основами качественного и количественного молекулярного анализа. Выполнить идентификацию исследованных пленок и определить по экспериментальным спектрам пропускания и отражения их структурнохимический состав.

## ЗАДАНИЕ ПО РАБОТЕ

1. Изучить теоретическую часть работы, включая таблицы и атласы ИК-спектров полимеров.

2. Ознакомиться с основными оптическими схемами ИК-

спектрофотометров

3. Выполнить отнесение ИК-полос поглощения в спектре пропускания  $T_{\lambda}$  пленок промышленных полимеров к основным структурно-химическим группам.

4.Выполнить идентификацию типа промышленного полимера.

### ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Многоатомные молекулы имеют 3N— 6 колебаний (N-число атомов в молекуле), однако эти колебания не все проявляются в ИК-спектрах поглощения,. Каждое из ЗN-6 колебаний многоатомной молекулы называют нормальным (или характеристичным) (в том смысле, что оно не зависит от других колебаний). Форма нормального колебания двухатомной молекулы ясна, но для многоатомных молекул это сделать гораздо труднее, так как требуется совместно решить *3N* — 6 или более уравнений, включающих массы и силовые постоянные. Кроме того, обычно силовых постоянных больше, чем частот. Тем не менее, используя дополнительную информацию, такую, как свойства симметрии молекулы, силовые постоянные, перенесенные из сходных молекул, частоты колебания изотопозамещенных молекул, а также вводя некоторые упрощающие предположения, можно решить эту задачу. Использование ЭВМ в значительной степени ускоряет такие расчеты, и в результате этого в настоящее время можно проводить расчет нормальных колебаний для весьма сложных молекул. Важно отметить, что симметрия колебаний определяет их активность в ИК-спектрах и спектрах КР. Так, важное значение имеет тот фактор, как именно меняется дипольный момент молекулы при том или ином типе колебания. Если дипольный момент в результате колебания

меняется, а симметрия молекулы сохраняется- такое колебание называется параллельным и имеет характерный вид в ИК-спектре (т.н.Р-R полоса). Тип колебаний, нарушающий симметрию молекул, при котором дипольный момент составляет некоторый угол с осью симметрии молекулы, называется перпендикулярным (в результате наблюдается Р-Q-R полоса).

Классификация колебаний по симметрии и математический аппарат расчета нормальных колебаний выходят за рамки содержания работы. Первый шаг при расчете частот и форм нормальных колебаний состоит в построении функции потенциальной энергии. При записи потенциальной функции обычно используют не декартовы, а внутренние координаты. Внутренние координаты выражаются как изменения межатомных расстояний и углов. Численные значения силовых постоянных зависят от формы потенциальной функции, используемой для составления уравнений движения.

более Были предложены приемлемые потенциальные функции. Предполагается, что в валентно-силовом поле силы, участвующие в молекулярных колебаниях, сосредоточены на химических связях, и поэтому силовые постоянные выражаются через изменения длин связей и углов. Предполагается, что главные силы действуют вдоль химических связей, но дополнительно включаются члены, описывающие взаимодействие между соседними несвязанными атомами. Если координаты выбраны удачно, то силовые постоянные имеют физический



смысл и их можно переносить из одной молекулы в другие со сходной структурой.

Каждая из *3N* — 6 нормальных координат может быть представлена собственной своей диаграммой потенциальной энергии. В ЭТОМ абсциссой случае является норкоордината, мальная а не межатомное расстояние.

Рис. 1.1. Примерные формы нормальных колебаний для некоторых распространенных органических групп.

*а* — симметричное валентное СНз;

 $\delta$  - асимметричное валентное CH3;

в - симметричное деформационное CH<sub>3</sub> («зонтичное»-umbrella);

*г* - асимметричное деформационное СН<sub>3</sub>;

*∂* - маятниковое СН<sub>3</sub>;

*е* - крутильное СНз;

 $\mathscr{H}$  — симметричное валентное СНз



Рис.1.2. з-асимметричное валентное СН<sub>2</sub>; *и* - симметричное деформационное СН2 («ножничное»scissors); -маятниковое CH<sub>2</sub>; л крутильно-деформационное CH<sub>2</sub> (twist); M - веерное CH<sub>2</sub>; H - веерное виниловой CH<sub>2</sub>; *о* - крутильнодеформационное виниловой С = С; л -364 см"1 (тип  $A_{l}$ V٦ деформационное колебание CH 1205  $CM^{-1}$ (тип *E*), = V4 асимметричное валентное юлебание CC1<sub>3</sub> (тип E), v<sub>5</sub> = 760  $CM^{-1}$ , асимметричное И деформационное колебание СС13 260 CM-1 (тип *E*),  $V_6$ = (представленное здесь описание носит приближенный характер). Дальнейшее обсуждение примеры этих обозначений можно найти у Бенуэла.

В колебательной спектроскопии часто используются наглядные ермины (например, маятниковое

Краткое пояснение принятых обозначений типов симметрии колебаний и нумерации (фундаментальных) основных спектроскопической частот. В колебания, литературе симметричные по отношению к оси симметрии, относят к типу А. Нижний индекс или штрих вверху указывает на подтип внутри этого типа. Асиммет-ричные колебания типу В, дважды относят К вырожденные - к типу Е, трижды к типу вырожденные F. Отдельные колебания нумеруются, начиная с самой высокочастотной полосы полносимметричного типа колебания порядке убывания В частоты, переходят затем К следующему наиболее симметричному типу колебаний и проводят нумерацию опять порядке убывания частот. Так, для СНС13 валентное колебание СН (тип  $A_1$ ),  $v_2 = 3033$  cm<sup>-1</sup>, симметричное валентное колебание  $CC1_3$  (тип  $A_1$ ), см-<sup>1</sup>, симметричное V2 667 деформационное колебание СС13



Рис.1.3. *с* - валентное OH; *m* - плоскостное деформационное OH; *у*-крутильное OH; *φ* - валентное CO.

СН<sub>2</sub>, крутильное СС1<sub>3</sub> или веерное СF<sub>2</sub> колебания). Некоторые из этих форм движений изображены на рис. 1.; точная форма нормальных колебаний зависит от силовых постоянных связей и масс атомов, участвующих в колебании. Для сокращенного описания молекулярных движений часто используются следующие символы: v (stretch — валентное),  $\delta$  (deformation — деформационное),  $\rho$  (rocking — маятниковое),  $\omega$  (wagging — веерное) и  $\tau$  (torsion — крутильное).

#### ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ

В своей монографии известный спектроскопист А.Смит справедливо утверждает, что интерпретация ИК-спектров является для вызовом. Хотя наиболее очевидные исследователя своего рода спектральные особенности можно сразу же связать с составом образца, спектр содержит такое огромное количество информации, что даже умелый практик может воспользоваться только ее частью. Для того чтобы охарактеризовать неизвестные вещества, стандартного подхода нет. Необходимо подчеркнуть, что не все неизвестные вещества можно идентифицировать. Во многих случаях все, чего можно достигнуть, — это только ориентировочно идентифицировать основные функциональные группы. Действительно, иногда достаточно гарантировать, что данная структура или группа отсутствует.

Если считается, что следует отдать предпочтение ИК-спектроскопии для классификации неизвестного вещества, то значительная информация может быть получена еще до съемки спектра. Использование предыстории образца является важной частью любой идентификации. Знание всех реагентов и условий реакций или обработки вещества до его получения часто превращает трудную задачу в простую.

Валентные колебания атомов водорода очень характерны и позволяют определять тип исследуемого соединения. По интенсивности и положению полос поглощения групп СН выясняют, является ли молекула алифатической, ароматической или той и другой одновременно.

Рассмотрим спектр по областям длин волн.

Область колебаний групп NH и OH: 2500-3650 см-<sup>1</sup> (2.75-4.0 мкм). До тех пор пока нет сильных внутримолекулярных водородных растворах инертных растворителей обычно связей, в разбавленных наблюдается поглощение, обусловленное валентными колебаниями неассоциированных групп ОН и NH. На приборе среднего класса можно отличить — OH от — NH или — NH<sub>2</sub> и даже найти различие между первичными, вторичными И третичными спиртами [260]. Слабая полоса в этой области может быть первым обертоном поглощения С=О или может возникнуть из-за присутствия малого количества воды (неассоциированная H<sub>2</sub>O в CCl<sub>4</sub> поглощает около 3700 и 3620 см-<sup>1</sup>). Органические кислоты легко отличить по широкому

несимметричному поглощению, распространяющемуся до 2000 см-<sup>1</sup> и ниже.

Область валентных колебаний группы СН: 2800-3300 см-<sup>1</sup> (3) — 3,6 мкм). Самая высокая частота валентных колебаний СН, а именно 3300 см-<sup>1</sup> (3,03 мкм), принадлежит —С≡С—Н. Ароматические и ненасыщенные группы поглощают около 3100 см-<sup>1</sup> (3,22 — 3,34 мкм). В сильно напряженных циклах частоты валентных колебаний СН также достигают этой области. Большинство алифатических соединений имеет 3000 см-<sup>1</sup> (3,34—3,6 мкм), а молярный поглощение от 2800 до коэффициент поглощения пропорционален длине цепи для неразветвленных алканов. Метокси-группа и группа СН<sub>3</sub>N поглощают около 2780 — 2832 см-<sup>1</sup> (3,53 — 3,60 мкм), а группа — CH<sub>2</sub>O часто более поглощение низких частотах, чем проявляет слабое при обычные валентные колебания CH. Как ароматические, так И алифатические альдегиды имеют характерное поглошение при 2700 — 2775 см-1 (3,6 — 3,7 мкм).

Область прозрачности  $1850 - 2700 \text{ см}^{-1}$  (3,7 — 5,4 мкм). Полосы поглощения, лежащие в этой обычно прозрачной области, сразу же становятся заметными, и их происхождение легко установить. Они обусловлены хлористоводородными солями аминов, которые имеют сложное поглощение от 2000 до 2800см-<sup>1</sup> (3,6-5 мкм), группами SH около 2540-2590 см-<sup>1</sup> (3,8-3,9 мкм), PH около 2275-2440 см-<sup>1</sup> (4,1-4,4 мкм), —С $\equiv$ N около 2220-2260 см-<sup>1</sup> (4,4-4,5 мкм), SiH около 2090-2260 см-<sup>1</sup> (4,4-4,8 мкм), —С $\equiv$ C— около 2100-2260 см-<sup>1</sup> (4,4-4,8 мкм), —N=C около 2110-2150 см-<sup>1</sup> (4,6-4,7 мкм) и C= =C=C около 1950 см-<sup>1</sup> (5,1 мкм).

Область двойной связи: 1430—1950 см-1 (5,1—7 мкм). Самыми распространенными и характеристичными группами с двойной связью являются карбонильные. Вероятно, они наиболее изученный класс групп, поглощающих в ИК-области. В то время как некоторые структуры можно отличить просто по положению полосы валентного колебания С=О, другие в силу совпадения частот однозначно можно отнести, только прибегая к помощи других областей спектра. Как уже органические кислоты обычно отмечалось, И альдегиды легко идентифицируются по полосе поглощения карбонильной группы и по поглощению групп ОН или СН. Сложные эфиры кроме полосы валентных колебаний 0=0 имеют сильное поглощение C—O—R около 1200 см-<sup>1</sup>. В кетонах также проявляются полосы средней интенсивности около 1000—1370 см-<sup>1</sup>. Сильное поглощение в интервале 1540—1650 см-<sup>1</sup> (6,1-6,5 мкм) может указывать на ионизированную карбонильную группу (например, в металлосодержащих солях органических кислот), на плоскостные деформационные колебания NH в аминах, валентные колебания N=O в нитратах или валентные колебания C=O в амидах. Для определения природы поглощения здесь опять необходимо рассмотреть другие спектральные области. Поглощение, обусловленное валентными

колебаниями С=С в алифатических соединениях, находится в области 1630—1690 см-<sup>1</sup> (5,9 — 6,1 мкм), если только к одному или обоим атомам углерода не присоединен атом фтора. В этом случае поглощение смещается в область более высоких частот и число атомов фтора коррелирует с положением полосы. Более тяжелые галогены понижают эту частоту, так как в валентном колебании С = С участвует также некоторая доля деформационного колебания СН. Ценная структурная информация может быть получена из положения этой полосы и полосы внеплоскостных деформационных колебаний в области 800-1000 см-1 (10-12,5 мкм). В ароматических соединениях с малой степенью замещения наблюдаются три (а при лучшем разрешении четыре) резкие полосы в области 1450 — 1650 см-<sup>1</sup> (6 — 7 мкм). Этим полосам сопутствует более около 1000—1200 см-<sup>1</sup> поглощение (8.3 - 10)мкм) слабое И характеристические вне-плоскостные деформационные колебания С-Н около 670-900 см-1 (11 — 15 мкм). Высокозамещенные ароматические соединения имеют поглощение переменной интенсивности около 1400 см-<sup>1</sup> (7,1 мкм). Число и положение заместителей обычно можно установить по поглощению в области 670 — 900 см-<sup>1</sup> или по обертонам и составным частотам в интервале 1660-2000 см-<sup>1</sup>(5-6 мкм). Для наблюдения этих высокочастотных полос требуются концентрации в 10 раз более высокие, чем обычные.

5. Область «отпечатков пальцев»: ниже 1500 см-<sup>1</sup> (6,7 мкм). В этой области кроме характерного поглощения отдельных типов молекул наблюдается ряд полезных групповых частот. Среди колебаний группы С — Н можно назвать ножничное колебание метиленовой группы в алканах вблизи 1467 см-1 (6,82 мкм). Асимметричное деформационное колебание группы CH<sub>3</sub> около 1460 см-<sup>1</sup> (6,85 мкм) и симметричное около 1380 см-1 (7,25 мкм) полезны для отнесения. Хорошо известно, например, что геминальные диметильные группы дают в этом положении дублет. Другие характеристические колебания С—Н относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям атома водорода в ненасыщенных и ароматических соединениях. Кроме того, в этой области проявляются валентные колебания С-F около 1200 см-<sup>1</sup> (8,3 мкм), валентные колебания С—О—С в простых и сложных эфирах около 1200 см-<sup>1</sup>, валентные колебания С—О и деформационные колебания ОН в спиртах в интервале 1000-1260 см-<sup>1</sup> (7,9 — 10 мкм), валентные колебания Р=О около 1200 см-<sup>1</sup> (8,5 мкм), валентные колебания SiO в области 1000-1100 см-1 (9-10 мкм) и валентные колебания СС1 около 700-800 см-(12,5-14 мкм).

Следующая стадия включает проверку картотеки спектров эталонных веществ, строение которых доказано спектрами и другими методами.

1. На основании корреляционных таблиц однозначные структурные определения обычно невозможны. Исследователь, пытающийся

проводить интерпретацию спектра механически, используя только корреляционную таблицу, почти наверняка обречен на неудачу из-за перекрывания областей поглощения, возмущений, влияющих на положение групповых частот, и из-за того, что в таблицах представлены только наиболее характерные полосы.

- 2. Спектр исследуемого вещества должен быть зарегистрирован примерно при таких же условиях, которые использовались при составлении таблицы.
- 3. При интерпретации следует рассматривать не отдельные полосы спектр поглощения, a В целом. Например, карбонильные группы могут давать слабый обертон, который ошибочно можно принять за следы группы ОН. Сильные полосы поглощения в области 690 — 870 см-<sup>1</sup> могут указывать на ароматические группы, но, если им не сопутствуют резкие полосы около 1450—1600 и см-<sup>1</sup>, они, вероятно, обусловлены некоторыми другими 1100 группами, такими, как СС1.

4. Контуры и относительные интенсивности могут иметь такое же или еще большее значение, чем положения полос. Ароматические полосы обычно резкие, и их относительная интенсивность в области 1450 — 1600 см-<sup>1</sup> может указывать на тип замещения в фенильной группе. Полоса поглощения связи C=C около 1650 см-<sup>1</sup> резкая, и ее невозможно спутать с полосой амид I (полоса поглощения 0=0), которая попадает в это же место. При правильном использовании корреляционные таблицы выступают в роли путеводителя, позволяющего выявить возможности дальнейшего исследования.

#### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Типовые промышленные образцы полимеров имеют следующие характеристики:

1. Полиметилметакрилат–ПММА (плексиглас, люцит и др.), хим. формула [–CH<sub>2</sub>–C(CH<sub>3</sub>)(COOCH<sub>3</sub>)–]<sub>n</sub>, мол. вес 400 000(номинальный); плотность 1,19г/см<sup>3</sup>,  $t_{cr}$ =115-120<sup>0</sup>C,  $n_D^{20}$ =1,492, в видимой области оптически прозрачен. Применяется для изготовления линз и призм в оптическом приборостроении.

2. Полистирол –ПС ( стирофлекс, вестирон, стирон и др.), хим. формула [–CH<sub>2</sub>–CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)–]<sub>n</sub>, мол. вес 250-350 000; плотность 1,04– 1.05г/см<sup>3</sup>, t<sub>разм</sub>=82–95<sup>0</sup>C,  $n_D^{20}$  = 1,590, в видимой области оптически прозрачен. Применяется как конструкционный материал в светотехнических изделиях и как вторичный эталон длин волн в ИКспектроскопии, см. Рис. 2 и Таблицу частот.



Рис.2 ИК-спектр пленки полистирола

Полистирол								
Nº	V	æ	Nº	V	æ			
1	3081,9	0.0101	15	1371.0	0.0107			
2	3060,3	0.0144	-					
3	3027.1	0.0237	-					
4	3001.9	0.0063	18	1181.4	0.0099			
5	2924	0.0294	19	1154.3	0.0092			
6	2850.7	0.0108	20	1069.1	0.0139			
7	1944	0.0036	21	1028.0	0.0243			
8	1871,0	-	26	906.7	0.0168			
9	1801.6	0.0038	27	841.0	0.0076			
10	1601.4	0.0220	28	756.0	0.0951			
-			29	698.9	0.1169			
13	1493.2	0.0407	30	541.8	0.0663			
14	1451.6	0.0455						

#### Таблица

3. Полиэтилен низкого давления–ПЭНД, хим. формула [–CH2–CH2)– ]n, мол. вес 50 000–3•106; плотность 0,919–0.973г/см3, tпл=125-1370C,  $n_D^{20} = 1.51-1.52$ , в видимой области оптически прозрачен. Применяется в ИКспектроскопии в качестве окон кювет, иммерсионной среды для исследования порошков, ИК-фильтров с графитовым наполнением, подложек для дифракционных решеток-поляризаторов и др.

4. Политетрафторэтилен – ПТФЭ (фторопласт-4, фторлон-4, тефлон и др.), хим. формула [–CF2–CF2)–]n, мол. вес 20–1•106; плотность 2,15-2,24г/см3, tпл=327  ${}^{0}$ C,  ${}^{n_{D}^{20}=1,375}$ . В видимой области оптически прозрачен в слоях толщиной менее 50мкм.

Пленка ПММА для исследований наносится из раствора хлороформа на подложку КВг. Остальные объекты: ПС, ПЭ, ПТФЭ – пленки промышленного изготовления.

В данной работе знакомятся с общими приемами получения И количественной обработки спектров пропускания полимеров с применением ПК. Изучают принципиальную оптическую схему типовых ИК-спектрофотометров с целью выявления и учета систематических факторов, влияющих на измеряемый спектр T(v), для задач идентификации определяют по экспериментальным ИК-спектрам структурно-химический состав полимеров. Для решения этих задач привлекается программное обеспечение, с помощью которого выполняется количественная обработка спектров по определенным алгоритмам. Результаты эксперимента и расчетов, а также табличные литературные данные приводятся для сравнения в графическом редакторе к одному формату ASCI.

## ЭТАПЫ РАБОТЫ:

1. Ознакомиться с оптическими схемами основных типов ИК-спектрофотометров

2. Измерить на приборе или получить от преподавателя 2-х колоночный файл образца в формате[v (cm<sup>-1</sup>),  $J_{\lambda}$ (отн.ед.)],  $v=1/\lambda$ .

3. С помощью программы Origin7.0 построить график спектра пропускания  $T_{\lambda}=J_{\lambda}/J_{0\lambda}$  в абсолютных единицах и выполнить интерполяцию данных с шагом  $\Delta v=1$  см<sup>-1</sup>. Параметр  $J_{0\lambda}$  выбрать по методу базовой линии таким образом, чтобы в области прозрачности полимера спектр  $T_{\lambda}\approx 1$ .

4. Проверить градуировку спектра по шкале абсцисс по прилагаемому 2-х колоночному файлу [ $\nu$  (cm<sup>-1</sup>),  $J_{\lambda}$ (отн.ед.)] пленки полистирола и калибровочным табличным данным.

5. Определить положение минимумов в спектре  $T_{\lambda}$  исследуемого образца полимера, качественно оценить интенсивность полос по шкале(s, m, w).

6. Составить соответствующую таблицу частот, полуширин и интенсивностей основных полос. С этой целью с помощью программы Origin7.0 взять производные от спектра  $T_{\lambda}$ . Результаты таблицы сравнить с литературными данными.

7. С помощью таблиц частот и атласов ИК-спектров для полимеров выполнить отнесение главных полос поглощения в спектре T<sub>λ</sub> к основным структурно-химическим группам и на этой основе выполнить идентификацию типа промышленного полимера.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.:Мир,1985.

2. Н.Дехант, Р.Данц, В.Киммер, Р.Шмольке. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., Химия, 1976, 472 с.

3. А.Смит. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982, 328с.

4. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учеб. пособие, Л.: Изд. ЛГУ 1987, 216с.

5. А.Х.Купцов, Г.Н.Жижин. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник М.: Ф-М-Л-ра, 2001

6. Золотарев В.М., Малинин И.В., Мамедов Р.К. Теория и техника молекулярной спектроскопии. Учеб. пособие. СПб, ИТМО, 1999,68с.

7. Жукова Е.В., Золотарев В.М., Маргарянц Н.Б., Михайловский Ю.К. Оптические методы научных исследований. Учеб. пособие. Часть 1.СПб.:ИТМО,2001,66с.

8. В.М.Золотарев, В.Н.Морозов, Е.В.Смирнова. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984, 218с.

9. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и массспектроскопии в органической химии. М.: Изд.МГУ,1979

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Спектры полимеров

Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник. М.: Ф-М-Л-ра, 2001.



Полистирол ПС: Спектры ИК и КР.







Парафин: Спектры ИК и КР.



ПММА-1 Спектры ИК и КР.











ПЭНД-2 Спектры ИК и КР.



ПММА-1 Спектры ИК и КР.

















SPROUSE COLLECTION OF INFRARED SPECTRA. Book1: Polymers. Ed. Sprouse Scientific Systems, Inc. Paopli, Pennsylvania, USA, 1987.



ПТФЭ Спектр ИК.



Полипропилен (с хлором) Спектр ИК.

#### КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ.

В основу классификации коллекции спектров полимеров, составленных на базе справочника [1] и частично представленной в этом заложены принципы, принятые в монографии [2] и Приложении, ИК- и КР- спектров использованные при формировании каталога принципы Эти полимеров [1]. являются компромиссом между основаниями классификации по химическим классам и компьютерной классификацией по химическим элементам мономерного звена цепи полимера.

Согласно принятой в [2] классификации, все полимеры разделены на такие общие группы как органические (1) полимеры, полимеры элементорганические (2) и неорганические полимеры (3). При исследованиях реальных полимерных материалов мы неизбежно имеем дело и с различными добавками, пластификаторами и другими соединениями, чьи спектры включены в группу связанных соединений (4). Поскольку все эти категории не имеют каких-либо четких границ, были приняты некоторые упрощения. Например, поскольку большое количество полимеров и особенно биополимеров содержит фосфор и серу, то все Р- и Sсодержащие полимеры, также как N- и O-, были обозначены как органические полимеры (несмотря на то, что полифосфазены, например, группе элемент-органических). обычно относятся К Органические полимеры, содержащие все другие гетероатомы были отнесены к группе 2. Некоторые минорные компоненты осложняют дифференциацию между гомополимерами сополимерами, между смесями И или И индивидуальными соединениями. Ради простоты были приняты следующие правила.

1. Особенности главной цепи полимера рассматриваются как более приоритетные по сравнению с особенностями боковых групп (цепей).

2. Минорные компоненты молекулярного состава или мономерного состава в сополимерах не были приняты во внимание, если их содержание не превышало

порог 10 %.

3. При наличии нескольких важных особенностей в классификации должна быть отобрана наиболее предпочтительная. Предпочтительными являются более существенные (функциональные) и редкие особенности. Принятая последовательность приоритетов выглядит следующим образом:

тройные С ≡С связи >B>Si>> P>S>N>0 (1.2.5) > 1.2.1 > 1.1.6) > (1.1.2-двойные, ненасыщенные связи ароматические) >Эти >насыщенные (1.1.1).предпочтения галогензамещенные рассматриваются сначала для главной цепи и затем для боковых цепей, за исключением тех, что стоят перед знаком «>>». Три главные особенности слева от знака, встречающиеся в боковых цепях, более предпочтительны по сравнению с особенностями с правой стороны, имеющими место в главной цепи.

Полимеры подразделены в зависимости от химических элементов главной цепи. Степень дальнейшего подразделения зависит от представительности каждого класса в настоящей коллекции.

Органические полимеры были дифференцированы как карбоцепные гомополимеры (1.1), гомополимеры, содержащие гетероатом в основной цепи (1.2), их сополимеры (1.3) и широко используемые полимерные смеси и смолы (1.4). Карбоцепные гомополимеры были подразделены, согласно [61], как насыщенные углеводороды (1.1.1), имеющие ненасыщенную цепь (1.1.2), и наличие других химических особенностей боковых цепей до 8 подгрупп. Гомополимеры, со-держашие гетероатом (O, N, S, P) в основной цепи, были подразделены на четыре группы. Мы также приняли наличие в основной цепи С и О циклов как пятую группу, включающую полиацетали полисахаридов. Вследствие большой класс самой большой И представительности О (1.2.1) и N (1.2.2) подгруппы были далее подразделены в главные химические классы. В пределах заключительных подгрупп сначала сортировались алифатические соединения, а затем ароматические, и они все были ранжированы в порядке увеличения числа атомов С. Н. и других элементов в алфавитном порядке. Ветвь сополимеров (1.3) была подразделена на карбоцепную (1.3.1), содержащую один гетероатом в главной цепи (1.3.2), и содержащую два гетеро-атома в главной цепи (1.3.3). Ранжирование в подгруппах было проведено, как упомянуто выше. Ветвь смол и смесей (1.4) была дифференцирована на имеющие естественное происхождение (1.4.1) и на синтетические (1.4.2) продукты.

Основная группа элемент-органических полимеров (2) в настоящей коллекции подразделялась на содержащие кремний полимеры (2.1) и В-содержащие полимеры (2.2).

Общая группа неорганических полимеров (3) не была достаточно подробно представлена здесь и была заполнена некоторыми продуктами подобного характера.

На основе анализа отнесений характеристических полос большого круга органических соединений, выполненных в ряде практических экспериментальных работ, была составлена сводная табл. 1 с отнесением основных характеристических полос колебательных спектров для различных классов полимеров. Настоящая табл.1 в достаточной мере предусматривает возможности дальнейшего поиска информации о материалах через глобальные компьютерные сети. Более подробные сведения о существующих коллекциях спектров, см. обзор[7], а также справочники и каталоги данных[1-6].

#### Таблица 1. Полосы основных характеристических колебаний в различных классах полимеров

Класс	Диапазон	Относительная				
полимеров	частот (см <sup>-1</sup> )	интенсивность		Отнесение полос		
		ИК КРС				
1	2	3	4	5		
1.1.1	2950-2970	S	m	Валентные асимметричные колебания алифатических CH3-групп		
	2920-2935	S	m	Валентные асимметричные колебания алифатических CH2-групп		
	2860-2880	m	S	Валентные симметричные колебания алифатических CH3-групп		
	2840-2860	m	S	Валентные симметричные колебания алифатических CH <sub>2</sub> ~групп		
	1450-1470	m	m	Деформационные колебания алифатических СН <sub>2</sub> , СН3-групп		
	-1380	s-m (s, if at C=O)	m-w(s, if at C==C)	СНз деформационные колебания		
	720-770	m	0	СН <sub>2</sub> маятниковые колебания		
	1640-1648	m	S	С—С валентные колебания в RHC—CH <sub>2</sub>		
-	1665-1678	0	S	C=C валентные колебания в trans RHC-CHR'		
	1630-1660	m	S	С=С валентные колебания в cis RHC=CHR'		
	985-995, 905-910	s, s	w-0	СН деформационные колебания в RHC=CH <sub>2</sub>		
1.1.2	968-972	S	w-0	СН деформационные колебания в trans RHC-CHR/		
	730-745	m-s	w-0	СН деформационные колебания в cis RHC-CHR'		
	2080-2140	m-w	m-s	С=С валентные колебания в RC=CH		
	3300	S	w	С-Н валентные колебания в RC≡CH		
	2100-2200	vw	S	С≡С валентные колебания в RC≡CR'		
	2200-2270	VW	S	C≡С валентные колебания в RC≡C-C≡CR'		
	480-660	S	S	С-І валентные колебания		
	500-700	S	S	С-Вг валентные колебания		
1.1.3	530-800	S	S	С-С1 валентные колебания		
	1150-1290	m-s	m-w	Преимущественно С-F валентные колебания		
	550-890	m-w	m-s	Преимущественно С-F валентные колебания		
	~ 3400, ~ 1650	s, m-w	w, vw	О-Н валентные колебания,		
1.1.4	~ 1735, ~1380	S, S	m, m	C=O валентные колебания, CH3 деформационные колебания в CH <sub>3</sub> C(O)OR		
ſ	~ 1240	S	W	С-0 валентные колебания в CH <sub>3</sub> C(O)-OR		
	~ 1020	М	m	С-0 валентные колебания в CH <sub>3</sub> C(O)O-R		

115	2600-3100	s (broad)	W	О-Н валентные колебания в Н- связанных RC(O)O-Н	
1.1.5	~1710, ~1250	s, s	m, m-w	С=О, С-0 валентные колебания в	
				RC(=O)-OH	
	2	3	4	5	
-	~ 1560, ~1410	s, m-w	w, m-s	С÷О валентные симметричные и асимметричные колебания в RCOO"	
1.1.5	~ 1730	S	М	C=O валентные колебания в алкил-O-C(O)-R	
	~ 1250, ~ 1160	m, s	m, m-s	С-0 валентные колебания в С-О-С	
	800-900	m-w	S	Преимущественно С-С валентные колебания	
	1700-1720	S	m	C=O валентные колебания кетонов в алкил-C(O)-алкил	
1.1.6	1670-1700	S	m	C=O валентные колебания кетонов в арил-C(O)-алкил	
	1650-1670	S	m	С=О валентные колебания кетонов в арил-С(О)-арил	
	2240-2260	m-s	S	Валентные колебания алифатических C≡N групп в акрилонитрильных и	
	2220.22.10			цианакрилатных звеньях	
	2230-2240	m-s	S	C=N валентные колеоания в арил- $C=N$	
	2215-2235	m-s	S	C≡N валентные колеоания в C=C-C≡N	
1.1.7	~ 3350, ~3200	s, m-s	m,m	N-Н валентные колеоания в первичных амидах	
	~1660, ~ 1625	s, s	m, m	Амид I (C÷O валентные + C÷N валентные), амид II (C÷N валентные + NH деформационные) в первичных амидах	
	~ 1670	S	m	С÷О валентные колебания в звеньях винилпирролидона	
	1000-1250	W	S	C=S валентные колебания	
	1580-1620	m-w	m-s	Преимущественно C=C валентные колебания ароматических циклов	
	~ 1032, 1002	w-0	m, vs	Колебания mono-замещенных ароматических циклов	
	~ 760, ~ 700	m, vs	w-0	Колебания топо-замещенных ароматических циклов	
1.1.8	~ 1045, ~ 745	w, s	s, m	Колебания ortho-дизамещенных ароматических циклов	
-	~ 1002, 645-765	w-0, m,	vs, m,	Колебания metha-дизамещенных ароматических циклов	
	750-810, 810-900	s, m	w-0, w-0	Колебания metha-дизамещенных ароматических циклов	
	620-645, 810-850	w-0, s	m-s, w-0	Колебания рага-дизамещенных ароматических циклов	
	~ 1000	w-0	S	1, 3, 5-производные ароматических циклов	
1.2.1.1.	830-940, 1080-1150	w-0, s	m-s, w-0	Симметричные и асимметричные С- О-С валентные колебания в алифатических простых эфирах	
	1210-1290	S	M	C-0 валентные колебания в арил-OR	
	845-900	0-w	S	0-0 валентные колебания	
	1735-1770	S	m	C=O валентные колебания в алифатических сложных эфирах	
			ļ	• T T	

1211	1715-1740	S	m	C=O валентные колебания в арил-C(O)OR ароматических сложных эфирах		
1.2.1.1.	1770-1785	S	m	С=О валентные колебания в Аг-О-С(О)-О-Аг карбонатов		
	2	3	4	5		
	~ 1780, ~ 1860	S, W	w, m-s	C=O валентные колебания в циклических ангидридных звеньях		
1.2.2.1.	~3300	S	m	N-Н валентные колебания		
	-3080	m	W	N-Н валентные колебания		
	1630-1680	S	S	С÷О валентные колебания + С÷N валентные колебания (амид I)		
1.2.2.1	1530-1550	S	W	С÷N валентные колебания + N-H деформационные колебания (амид II)		
	1220-1290	m	m	N-H деформационные + C-C валентные + C=O деформационные (амид III)		
	3300-3350	s-m	W	N-Н валентные колебания		
	2240-2270	m-s	m-s	Валентные колебания групп О=C=NR		
1222	1730-1690	S	m	С=О валентные колебания		
1.2.2.2	1515-1540	m	m-w	С÷N валентные колебания + N-H деформационные колебания (амид II)		
1.2.2.3	1790-1740	m-w	m-s	C=О симметричные валентные колебания		
	1690-1730	S	W	С—О асимметричные валентные колебания		
	1360-1390	S	m-s	Преимущественно С-N валентные колебания		
	1610-1680	М	S	С—N валентные колебания		
1224	1550-1580	0	S	N—N валентные колебания (в		
1.2.2.4	1.410, 1.440	0		алифатических группах)		
	1410-1440	0	m	IN=IN Валентные колеоания (В		
	1200-1230	s-m	m-w	Р÷О асимметричные валентные		
	1200 1250	5 111		колебания в $RO-P(\div O_2)$ -OR'		
1.2.3 (поли-	1050-1100	m-w	m-s	Р÷О симметричные валентные колебания в RO-P(÷O <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> -OR'		
нуклео- тиды)	-810	W	S	Р-0 валентные колебания в -С-О- Р{^-О <sub>2</sub> )-О-С- (А-форма)		
	-790	w	S	Р-0 валентные колебания в -С-0- Р(÷0 <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> -О-С- (В-форма)		
	2550-2600	m-w	m-s	S-Н валентные колебания		
	500-545	0	vs	S-S валентные колебания в алкил-S-S-алкил		
1.2.4	620-730	m	S	C-S валентные колебания в алкил-Э-Э- алкил или алкил-й-алкил		
	470-510	0	vs	S-S валентные колебания в арил-S-S-арил		
	1080-1100	m-s	S	C-S валентные колебания арил-S-арил		
	1120-1160	m-s	S	S=O валентные колебания симметричные в арил-SO <sub>2</sub> -арил		
	1300-1340	S	w-0	S=O валентные колебания асимметричные в арил-SO <sub>2</sub> -арил		
	-3400	S	W	О-Н валентные колебания		
1.2.5	1000-1200	S	S	С-0 валентные колебания в -С-О-С-, -С- ОН		
	-3300	S	m-w	Амид А		
	-3080	m	0	Амид В		

	1630-1680	S	S	Амид I
1.3.2	1590-1620	W	m-s	Туг, Phe
(например, белки)	1525-1550 (broad)	S	0	Амид II
	— 1555 (узкая)	0	m	Тгр
	2	3	4	5
	1230-1290	S	S	Амид III
	~1210	0	m-s	Tyr, Phe
	1050-1200	W	М	Преимущественно C-N валентные колебания
	1032, 1002, 624	0,0,0	m-s	Phe
1.3.2	900-1000	W	М	Преимущественно С-С валентные колебания
	~ 830, -850	0,0	m-s, m- s	Туг (I <sub>830</sub> /I <sub>850</sub> — указатели наличия и характера водородной связи и ионизации)
	~644	0	m-s	Туг
	630-670, 700-730	W	m-s	C-S валентные колебания
	510-540	0	S	S-S валентные колебания
	2100-2220	S	m-s	Si-Н валентные колебания
2.1	1000-1100	S	0	Si-0-Si асимметричные валентные колебания
	450-550	0	S	Si-0-Si симметричные валентные колебания
	1255-1265	S	W	Si-CH3 деформационные колебания
2.2	2500-2600	S	S	В-Н валентные колебания в R-В <sub>10</sub> Н <sub>10</sub> -R'

Условия получения спектров. Спектры КР были измерены на Фурьеспектрофотометре-IFS 66 фирмы Bruker (Германия) с приставкой для регистрации спектров КРС. Рассеяние возбуждалось излучением с длиной волны 1064 нм Nd: YAG лазера, мощность на образце не превышала 200 мВт. Использовался охлаждаемый жидким азотом Ge PIN-диод. Все спектры получены с разрешением не выше 4 см-<sup>1</sup>, более чем 2000 сканов для высокого отношения сигнала к шуму в диапазоне 300 см-<sup>1</sup> и исправлены на спектральную функцию прибора. Для измерения КРСспектров либо совсем не требовалось подготовки проб, т.е. было достаточно самой минимальной, как например, запрессовку образца в углубление в плоском алюминиевом цилиндре, либо коническое завязывание в пучок нескольких волокон вместе, или многослойная укладка нескольких тонких пленок на поверхности зеркала, чтобы увеличить интенсивность рассеяния. ИК-Фурье-спектры были измерены на спектрометре IFS 45 фирмы Bruker, оснащенном ИК-микроскопом (с 15-х объективом Кассегрена и МСТ-детектором) или на спектрометре IFS 66, с разрешением 4 см-<sup>1</sup> после усреднения накопленной спектрограммы, содержащей 50-100 слагаемых. Спектры были записаны в диапазоне 600-4000 см-<sup>1</sup> при использовании МСТ-детектора или 400-4000 см-<sup>1</sup> при использовании DTGS-детектора. ИК-спектры также представлены после линеаризации базовой линии. Все спектры были преобразованы в формат JCAMP с использованием программы Bruker ATS-JCAMP-DX. Передача данных к персональному компьютеру инициировалась программой Bruker-Kermit.

Принадлежности для изготовления пленок полимеров были производства фирмы Specac (Англия). Использовалась алмазная наковальня (алмазы типа IIA), фирма Pressure Diamond Optics, Inc. (США). Микротом с принадлежностями был от фирмы Tesla.

Большинство веществ было измерено без предварительной очистки. Подготовка проб для измерения ИК-спектров зависела от физической формы начального образца и его химических свойств. Вязкие жидкости обычно раздавливались между солевыми окнами (КВг или KRS-5). Использовались предварительно подготовленные микросрезы образцов (ручной микротом), которые сжимались в алмазной наковальне в форме небольшого клина. Область пленки с оптимальной толщиной выделялась с помощью ножевой апертуры, а для получения спектра сравнения использовалось окно алмазной кюветы. Таким методом были получены ИК-спектры большого количества образцов типа волокон, толстых пленок, порошков и т. д. Некоторые образцы эластомеров были измерены с использованием МНПВО с переменным углом или микро — МНПВО с 4кратным конденсором (оба от фирмы Specac) с элементом из KRS-5 (45°). Представленные в каталоге спектры были исправлены по интенсивности с учетом зависимости глубины проникновения от длины волны.

Все графические и числовые данные для веществ представлены в форме информационных таблиц, ИК- и КРС-спектров, приведенных в одной и той же рамке в идентичном масштабе. Химические структуры вставлялись в ту же рамку. По краям страниц в соответствии с положением кода химического класса «на лестнице» в таблице «Polymer classification guide» приведены метки с номером химического класса.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. А.Х.Купцов, Г.Н.Жижин.Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров.Справочник М.:Ф-М-Л-ра, 2001
- 2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1968.
- 3. Стерин Х. Е., Алексанян В. Т., Жижин Г. Н. Каталог спектров комбинационного рассеяния углеводородов. М.:Наука.1976.
- Атласы ИК-спектров органических веществ, полимеров, каучуков, резин и др.//Под. ред. акад. В.А.Коптюга, вып.1-37, Новосибирск. НИОХ СО АН СССР, НИЦ по молекулярной спектроскопии, (1978-1988).
- 5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Из-во Ин. лит., 1963.
- SPROUSE COLLECTION OF INFRARED SPECTRA. Book1: Polymers. Ed. Sprouse Scientific Systems, Inc. Paopli, Pennsylvania, USA, 1987.
- 7. Coats J.P.//Appl.Spectrrosc.Rev.1966.V.31.P.179

### Лабораторная работа №10.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИК-ОТРАЖЕНИЯ

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ**: на примерах исследования спектров кристаллических материалов с помощью методов НПВО и внешнего отражения ознакомиться с основами исследования анизотропии оптических свойств кристаллов. Выполнить измерения отражения для разных ориентаций кристаллов и на этой основе изучить анизотропию оптических свойств реальных кристаллов.

#### ЗАДАНИЕ ПО РАБОТЕ

1. Изучить теоретическую часть работы.

2.Ознакомиться с основными схемами исследования анизотропии оптических свойств кристаллов.

3.Выбрать оптимальные условия эксперимента для исследования анизотропии оптических свойств кристаллов.

4.Выполнить расчеты анизотропии оптических свойств кристаллов.

### ОСНОВЫ ТЕОРИИ

При распространении внешнего электрического поля Е в изотропной среде выполняется соотношение E=єD, где D-электрическая индукция, а єдиэлектрическая проницаемость, которая является скалярной величиной. Для анизотропной среды диэлектрическая проницаемость не является скалярной величиной. В этом случае є является матрицей 3\*3. При определенной ориентации анизотропной среды, т.е. выборе системы координат x,y,z, относительно поля Е матрица диэлектрической проницаемости преобразуется к диагональному виду

$$\begin{array}{cccc} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{array}$$

В этом случае проекции электрической индукции D на оси x,y,z будут иметь вид  $D_x = E_x \varepsilon_x$ ,  $D_y = E_y \varepsilon_y$ ,  $D_z = E_z \varepsilon_z$ . Выбранная таким путем система координат называется главной, а величины  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_z - главными значениями диэлектрической проницаемости анизотропной среды. Матрицу 3*3 можно представить в геометрической интерпретации в виде эллипсоида, уравнение которого имеет вид$ 

$$\varepsilon_{x}E_{x}^{2}+\varepsilon_{y}E_{y}^{2}+\varepsilon_{z}E_{z}^{2}=1.$$

Главные полуоси эллипсоида –  $1/\sqrt{\varepsilon_x}$ ,  $1/\sqrt{\varepsilon_y}$ ,  $1/\sqrt{\varepsilon_z}$ .Эллипсоид такого вида называется эллипсоидом Френеля, который можно преобразовать к виду

 $D_x^2/\varepsilon_x + D_y^2/\varepsilon_y + D_z^2/\varepsilon_z = 1$ , оси такого эллипсоида равны  $-n_x = \sqrt{\varepsilon_x}$ ,  $n_y = \sqrt{\varepsilon_u}$ ,  $\sqrt{\varepsilon_y}$ ,  $n_z = \sqrt{\varepsilon_z}$ , а эллипсоид называется эллипсоидом показателей преломления.

Таким образом, зная свойства эллипсоида можно описать распространение света в анизотропной среде.

Поглощение в образце можно учесть формальным образом, полагая, что величины n и є являются комплексными величинами. Комплексная диэлектрическая проницаемость и соответствующий ей комплексный показатель преломления среды непосредственно связаны С вещества. При этом в научной и учебной молекулярными свойствами используются четыре равноценные формы литературе записи комплексного показателем преломления:

> $\overline{n} = n - i \ \mathfrak{X}$  $\overline{n} = n + i \ \mathfrak{X}$  $\overline{n} = n(1 - i \ \mathfrak{X})$  $\overline{n} = n(1 + i \ \mathfrak{X})$

Оптические свойства кристаллической среды могут быть представлены в общем случае в виде трехосного эллипсоида показателей преломления, у которого  $n_x \neq n_y \neq n_z$  и  $\mathfrak{a}_x \neq \mathfrak{a}_y \neq \mathfrak{a}_z$ . Такие среды называются двухосными.

Для одноосного кристалла, у которого оптическая ось направлена по оси z, для главных сечений эллипсоида показателей преломления выполняется соотношение  $n_x = n_y \neq n_z$  и  $a_x = a_y \neq a_z$ . Эллипсоид этого типа кристалла является эллипсоидом вращения. Поэтому для определения свойств такого кристалла необходимо определить только четыре неизвестных параметра при этом кристалл должен быть соответствующим образом ориентирован относительно осей x,y,z. Обычно в таких случаях кристалл вырезается параллельно оптической оси, a его полированная плоскость устанавливается перпендикулярно(или параллельно) плоскости падения света, когда меряется отражение света.

В общем случае дляа определения оптических постоянных анизотропной среды приходится использовать формулы Френеля в общем виде:

$$R_{s} = \frac{\left| \frac{n_{1} \cos \theta - \left[ \left( n_{2} - i \varkappa_{2} \right)^{2} - n_{1}^{2} Sin^{2} \theta \right]^{\frac{1}{2}}}{n_{1} \cos \theta + \left[ \left( n_{2} - i \varkappa_{2} \right)^{2} - n_{1}^{2} Sin^{2} \theta \right]^{\frac{1}{2}}} \right|^{2}}$$

$$R_{p} = \frac{\left| (n_{2} - i \kappa_{2})^{2} \cos \theta - \left[ (n_{2} - i \kappa_{2})^{2} - n_{1}^{2} Sin^{2} \theta \right]^{\frac{1}{2}} \right|^{2}}{(n_{2} - i \kappa_{2})^{2} \cos \theta + \left[ (n_{2} - i \kappa_{2})^{2} - n_{1}^{2} Sin^{2} \theta \right]^{\frac{1}{2}}}$$

,  $n_1$ — показатель преломления первой среды,  $\overline{n}_2 = (n_2 - i \omega_2)$ — комплексный показатель преломления второй среды,  $\theta$ —угол падения.

Для нормального угла падения, когда n<sub>1</sub>=1(первая среда – воздух) эти формулы преобразуются к виду:



Рис. 1 Коэффициенты отражения, преломления и поглощения для обыкновенного луча кристалл. кварца.

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

Далее определения для оптических постоянных используются методы классического дисперсионного анализа или Крамерса –Кронига. В примера рисунке 1 качестве на показаны результаты расчета постоянных одноосного оптических кристаллического кристалла кварца, выполненные методом классического дисперсионного анализа спектра отражения при нормальном падении для обыкновенного луча(вектор Е перпендикулярен оптической оси кристалла).

На кривой *а* сплошная линия – расчетные данные, полученные на основе вычисленных оптических постоянных, а кружками показаны

эксперментальные значения отражения. Ниже даны кривые *b*-показателя преломления n и *c*-показателя поглощения æ кристалла.

При исследовании анизотропных пленок или волокон полимеров методом НПВО вдали от критического угла падения света можно принять  $n_x = n_y = n_z$ . Допускается приравнять величину  $n_D \equiv n_2 = n_x = n_y = n_z$  для видимой области, которая, как правило, всегда для полимеров известна. При этом считается, что эти величины имеют малую дисперсию в области полос поглощения, когда  $a \leq 0.1$ . Т.е. дисперсией можно пренебречь. Тогда остается определить только три неизвестных значения  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $a_z$ . Это достигается путем измерений образца, который определенным образом

ориентирован относительно электрического поля Е световой волны. Для метода НПВО в этом случае можно написать:

$$-\ln R_s = A a_x$$

 $-\ln R_p = B a_v + C a_z$ 

, где А,В,С – параметры, зависящие от условий эксперимента (показатели преломления элемента НПВО и образца, угол падения).

Третье уравнение для определения трех неизвестных значений  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $a_z$ . получается путем поворота образца на 90 градусов относительно электрического поля Е световой волны, при этом получим дополнительное уравнение  $-\ln R_s = A a_y$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе знакомятся с общими приемами получения и количественной обработки спектров отражения и НПВО кристаллических сред. Изучают принципиальные схемы ориентировки кристаллов и выбор методов измерения оптических постоянных. Выполняют регистрацию спектра НПВО исследуемого кристалла на УВИ спектрометре. Проводят сопоставление результатов измерений и расчетов с литературными и табличными данными из Базы данных для кристаллов.

### ЭТАПЫ РАБОТЫ:

1. Ознакомиться с теоретической частью работы.

2. Измерить на УВИ спектрометре или получить от преподавателя 2-х колоночный файл спектра отражения или НПВО кристалла в формате[v (cm<sup>-1</sup>),  $J_{\lambda}$ (отн.ед.)], v=1/ $\lambda$ .

3. С помощью графического редактора построить графики спектров отражения или НПВО для выбранных условий эксперимента. Построить  $R_{\lambda}=J_{\lambda}/J_{0\lambda}$  в абсолютных единицах и выполнить интерполяцию данных с шагом  $\Delta v=1$  см<sup>-1</sup>. Параметр  $J_{0\lambda}$  выбрать по методу базовой линии таким образом, чтобы в области прозрачности полимера спектр  $R_{\lambda}\approx1$ .

4. Выполнить расчет оптических постоянных кристалла для главных направлений диэлектрической проницаемости кристаллической среды.

5. С помощью графического редактора полученные результаты сравнить со значениями из Базы данных для кристаллов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения. М.Мир, 1970, 335с.

2. Н.Дехант, Р.Данц, В.Киммер, Р.Шмольке. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., Химия, 1976, 472 с.

3. А.Смит. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982, 328с.

4. В.М.Золотарев, В.Н.Морозов, Е.В.Смирнова. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984, 218с.

### Лабораторная работа №11.

## ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА В АНИЗОТРОПНЫХ СРЕДАХ. (ИНТЕРФЕРЕНЦИОННО-ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ШЛИФА ЗУБА).

#### введение

Отличие оптических свойств химически однородного вещества по различным направлениям называется оптической анизотропией. К такого рода объектам относятся монокристаллы, образованные периодически повторяющимися структурно-химическими блоками, которые включает в себя элементарная ячейка кристалла. Анизотропия такого объекта обусловлена структурными и физико-химическими свойствами объекта. Некоторые элементы оптики анизотропных сред см. в конце лабораторной работы в Приложении.

Биосистемы по своему строению представляют более сложные неоднородные композиционные анизотропные структуры, зачастую которые как правило обладают рассеянием. Объекты такого рода совокупностью образованы отдельных, сильно отличающихся по оптическим свойствам, структурных элементов биосистемы(клетки, белковые волокна-фибриллы, неорганические включения). Такие объекты сильно рассеивают свет и их затруднительно исследовать оптическими методами, работающими на пропускание света через образец. К сильно рассеивающим объектам, свойства которых были кратко описаны выше, можно отнести и биоткань зуба, которая состоит из эмали и дентина.

Эмаль образована эмалевыми призмами, которые состоят по преимуществу из плотно упакованных гексагональных кристаллов гидроксиапатита(HAP)-Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> Длина кристаллов различается от 100 до 1000 нм, толщина 25-40нм, ширина 40-90нм. Кристаллы НАР имеют гексагональный тип строения кристаллической решетки, оптически одноосные, отрицательные. Двулучепреломление кристаллов НАР весьма небольшое и составляет ∆n= n<sub>e</sub> - n<sub>o</sub>= - 0.005. Природные кристаллы НАР могут иметь небольшой дихроизм. Эмаль достаточно прозрачна, слабо рассеивает свет поэтому цвет зуба по-преимуществу определяется свойствами дентина. Толщина эмалевых призм составляет около 3-5мкм и они имеют S-образный ход внутри слоя эмали. Сильно удлиненные кристаллики НАР ориентированы по преимуществу вдоль оси S-образных призм, основания которых расположены перпендикулярно к границе дентино эмалевого слоя. Причем для горизонтального шлифа, вырезанного как показано на рис.1, оптическая ось призм, образующих эмаль лежит попреимуществу в плоскости параллельной поверхности шлифа.

Дентин имеет более сложное строение, он пронизан системой трубочек с наружным диаметром Змкм, которые достаточно регулярно расположены между собой, см. рис.1.



Рис1. Традиционная схема строения зуба моляра (вертикальное сечение). Штрихами обозначена область зуба, из которой приготовлялись горизонтальные шлифы.

У дентина размеры кристаллов гидроксиапатита намного меньше чем у эмали, длина кристалликов различается от 10 до 90 нм при средней длине 36нм; толщина 4 -17 нм при средних размерах 10нм. Матрикс образован из неупорядоченно расположенных волокон-фибрилл диаметром 50-150 нм и образует каркас, заполненный мелкими кристалликами НАР, которые образуют более крупные шаровидные глобулы. Количество трубочек в дентине по данным разных авторов колеблется в пределах 15-65×10<sup>3</sup>/мм<sup>2</sup>. Диаметр трубочек уменьшается в направлении от пульпы, где он составляет 2-3 мкм, в направлении к дентино эмалевому соединению (0.5-1мкм). Внутри трубочек находятся отростки клеток(одонтобластов), которые вырабатывают дентин. Промежуток между внутренней стенкой трубочки и отростком заполнен жидкостью, которая по составу близка к плазме крови. Благодаря этой жидкости по трубочкам обеспечивается питание зуба. Поскольку клеточные структуры содержат много воды, то для задач оптики можно принять, что показатель преломления внутренней трубочек величине близок части ПО К показателю преломления воды(n=1.33).

Различают трубочковый дентин и межтрубочковый дентин см. рис.2. преломления трубочкового Показатель дентина равен n=1.65, a окружающий межтрубочковый дентин имеет n=1.53. Большая разница в показателях преломления двух типов дентина, приводит к сильному Интенсивность Релеевского рассеяния, рассеянию. известно. как пропорциональна отношению  $\frac{1.65^2 - 1.53^2}{1.65^2 + 1.53^2}$ .

142

Поскольку трубочки имеют весьма гладкие поверхности, близкие по форме к цилиндрическим, то свет распространяется по таким трубочкам, Напомним. как по светопроводящему стеклянному волокну. что световолокно состоит из внутренней как правило стеклянной жилы, имеющей высокий показатель преломления и внешней оболочки с низким Поэтому трубочки показателем преломления. по ИХ свойствам транспортировать свет можно уподобить светопроводящему оптическому волокну.

Межтрубочковый дентин дисперсная среда, образованная фибриллярным белком-коллагеном И мелкими кристалликами гидроксиаппатита(НАР), которые беспорядочно расположены между фибриллами. Поскольку белок коллаген имеет показатель преломления n=1.45, а НАР имеет n=1.63, то межтрубочковый дентин является сильно рассеивающей средой. Напротив, трубочковый дентин, В котором кристаллики НАР четко ориентированы вдоль оси трубочки, см. рис.2 и 2а , и которые занимают более 95% от объема всей трубочки(остальные 5% коллаген) имеют хорошую прозрачность.



Рис.2.Фото-регулярный дентин(вверху), предентин, слой одонтобластов в пульпе интактного зуба. Окраска галлоцианином, ув. 5х10. Сайт Пермского Госуниверситета.


Рис.2а. Схема строения дентина: 1 - интертубулярный дентин, 2 - перитубулярный дентин, 3 - кристаллы НАР, оси которых параллельны осям трубочек, 4 - единичная ячейка размером 8,5х8,5 мкм, 6 - наружный диаметр трубочки, 7 - внутренний диаметр трубочки.

кристалликов НАР ориентирована вдоль оси Оптическая ось трубочек, что делает свойства самой трубочки подобными свойству монокристаллического НАР. Поэтому такая система в виде пластинкишлифа толщиной 1мм, вырезанной из прикоронковой области зуба, см. рис.1, одновременно обладает и светопроводящими и рассеивающими свойствами. Поскольку трубочки В центре шлифа примерно перпендикулярны к поверхности, то трубочки будут проявлять свойства монокристалла, у которого оптическая ось перпендикулярна поверхности шлифа.

Таким образом, в рассматриваемом объекте-шлифе зуба можно наблюдать оптические явления, которые специфичны для разных <u>ориентац</u>ий образца. Причем монокристаллического если ЛЛЯ традиционных коноскопических наблюдений монокристаллов поле в микроскопе имеет разноцветную окраску при освещении белым светом, то в случае изучения шлифа зуба оно будет всегда белым или слегка желтоватым. Это происходит в результате того, что обыкновенный и необыкновенный лучи всех длин волн при прохождении вдоль трубочки и отражаясь от ее стенок приобретают разность фаз и интерферируют на выходе из трубочки. Причем анализатор выделяет из пучка только те составляющие этих лучей, которые лежат в одной плоскости. Обеспечивая тем самым условия для их интерференции. Сложение всех длин волн в разных не скоррелированных фазовых состояниях обеспечивает белую окраску каждого элемента изображения, которое формируется отдельной трубочкой.

Поскольку трубочки расходятся веером, рис.1, CM. то свет распространяясь первоначального по НИМ, отклоняется ОТ своего направления. В результате пластинка-шлиф толщиной 1мм, работает в виде фокона, способного увеличивать-уменьшать изображение тестобъекта, см. рис.3.



Рис.3а Схема действия шлифа зуба в качестве фокона(увеличение-уменьшение). Сплошная стрелка - тест-объект, прерывистая стрелка - изображение тест-объекта. Шлиф справа повернут на 180 град., направление трубочек внутри шлифа зуба показано сплошными линиями.

Наилучшее качество изображения наблюдается по центру шлифа. Величина увеличения-уменьшения изображения зависит от угла под которым расходятся трубочки в шлифе. Формирование изображения в шлифе происходит по способу, реализуемому в фоконах, т.е. путем передачи элементов точечного изображения предмета по светопроводящим трубочкам, см. Рис.36. Пространство между трубочками по преимуществу рассеивает свет и снижает контраст наблюдаемой картины.



Рис.3б. Схема действия фокона(а -фокусировка; б- параллельный пучок).

Интенсивность светового потока, выходящего из трубочек, примерно в 1000 раз превосходит световой поток из межтрубочкового пространства. Поскольку трубочки имеют средние размеры Змкм и находятся очень близко друг к другу(на расстоянии около 7мкм) невооруженный глаз наблюдателя воспринимает мозаичную картину, формируемую трубочками, как единое целое не различая отдельные элементы.



Рис.4. Три фотографии шлифов моляра (сверху вниз, первые два – горизонтальное, нижний снимок вертикальное сечение). Условия наблюдений: главные сечения П и А развернуты по отношению друг к другу на 90 град.

На первых двух фото видны типовые фигуры, наблюдающиеся в локальных областях шлифа зуба для фиксированных условий наблюдений: главные сечения П и А развернуты по отношению друг к другу на 90 град.

Фотоснимки разных шлифов представлены в качестве примера на Рис.4. На первых двух фотоснимках в локальных участках шлифа размером примерно 1мм<sup>2</sup> видны фигуры, напоминающие по форме мальтийский крест, лемнискату, S –образный крест. Наличие фигур показывает, что дентин является упорядоченной дисперсной средой. Упорядоченность строения дентина особенно четко проявляется в локальных участках шлифа зуба, расположенных вблизи скругленных углов шлифа. На Рис.5 даны в схемном виде индикатрисы яркости локальных зон и фигуры, которые можно наблюдать в этих зонах. Наклон индикатрис указывает на то, что локальные участки шлифа, в которых наблюдаются крестики, наклонены к оси шлифа, которая перпендикулярна его плоскостям. На Рис.6 и 7 даны результаты сопоставления картин, наблюдаемых в поляризационный микроскоп для массивного кристалла-1 и расчет для осесимметричного пучка анизотропных волокон, картины 2, 3. На Рис.8 показана корреляция свойств оптических и электрических для шлифа зуба.



Рис.5. Схема индикатрис яркости локальных участков шлифа моляра (горизонтальное сечение). Условия наблюдений: главные сечения П и А развернуты по отношению друг к другу на 90град.



Рис.6. 1- коноскопическая картина для одноосного массивного кристалла (толщина 1см). Расчет для осесимметричного пучка анизотропных волокон в тонком шлифе (толщина 1мм): 2 и 3- отличаются углом створа пучка волокон

Наблюдения вблизи дентино эмалевого слоя (ДЭС) показывают на отличие структурной организации трубочек в этой зоне от их ориентации в центре шлифа. Вблизи ДЭС трубочки ориентированы перпендикулярно ДЭС, т.е. лежат в плоскости шлифа. Обнаружена темная линия, центральную шлифа пристеночную разделяющая часть И часть. граничащую с ДЭС, см. Рис.7. Между этой линией и ДЭС трубочки расположены в плоскости шлифа, см. Рис.7. Эта область при наблюдении сверху выделяется в виде темной каймы, см. Рис.7. При наблюдении шлифа при углах  $\alpha = 60 - 80^0$  яркость этой каймы становится сравнимой с яркостью центра шлифа при наблюдении вблизи угла  $\alpha = 0 - 10^0$ . Данные, об ориентации трубочек вблизи ДЭС, подтверждены дополнительными иветовыми измерениями на полярископе, с использованием стандартной фазово-чувствительной пластинки (ФП). На рис.7 представлена схема измерений, а также обозначены ориентация эл. вектора света Е и направление оптической оси (о.о.) в шлифе зуба, в центре показаны наблюдаемые цветовые поля (1-серо-стальное, 2-сине-зеленое, 3-желтое), которые появляются при соответствующей ориентации объекта И Цвет 1 поляризатора, a справа показана наблюдаемая картина. свидетельствует, что разность хода между интерферирующими лучами отсутствует. Это подтверждает перпендикулярное расположение трубочек в центре шлифа. При развороте объекта на угол  $\theta = 90^{\circ}$  цвета полей 2 и 3 взаимно меняются. Одинаковость цвета на краях шлифа и в локальных крестов) свидетельствует близкой зонах (зона 0 разности хода интерферирующих лучей на выходе анализатора скрещенного С поляризатором.



Рис.7 Схема наблюдений с ФП. Обозначения: слева– световой вектор **E**, *о.о.*оптическая ось волокна; в центре– цветовые поля для разных ориентаций волокна в шлифе и вектора **E**; справа – наблюдаемая картины для моляра.



Рис.8 Вверху фото моляра, полученное в скрещенных поляризаторах. В центре результаты электрометрических измерений сопротивления шлифа зуба. В центре видны зоны пониженного электрического сопротивления.

Лабораторная работа аккумулирует в себе сведения по работам, связанным с изучением анизотропных и рассеивающих сред. В отличие от этих работ, оптические свойства, наблюдаемые в случае какого-либо монокристалла отдельно для ортоскопического и коноскопического метода исследования, реализуются при изучении данного объекта-шлифа зуба одновременно, но только при одном методе освещения – в параллельных или слабо-сходяшихся пучках. Т.е. по сути, при ортоскопическом методе При наблюдения удобнее наблюдения. ЭТОМ вести помощью С просмотровой лупы с увеличением 3-5-крат, таким образом, чтобы в поле зрения мог наблюдаться сразу весь шлиф. В микроскопе в силу его большого увеличения даже с относительно слабыми объективами этого нельзя достичь. Поэтому исследования проводятся на лабораторной установке-полярископе, см. рис.8.



Рис.8. Принципиальная схема полярископа-установки для поляризационных исследований. 1-Источник света, 2-осветительная линза, 4-светофильтр, П-поляризатор, А-анализатор, 5-камера с образцом, 6-лупа,7-приемник (глаз, фотодетектор).

Прибор состоит из осветительной части (линза или зеркало), анализатора, поляризатора и наблюдательной лупы.

Образец хранится в банке со специальным водным раствором. Он должен быть аккуратно вынут из банки пинцетом, затем с образца следует удалить влагу с помощью мягкой ткани или бумаги, после чего поместить в прибор.

Образец помещается на столике между анализатором и поляризатором. Образец и анализатор могут поворачиваться на 90град.

#### ЗАДАНИЕ К РАБОТЕ:

1. Ознакомиться с кратким описанием полярископа.

2.Ознакомиться с элементами теории, поясняющими происхождение картин в поляризованном свете для анизотропных сред для разных ориентаций кристаллического образца и разных условий наблюдения.

3. Наладить систему освещения полярископа.

4.Разместить в держателе образца шлиф (образец выдает преподаватель, ведущий занятия)

5. Установить поляризатор и анализатор в скрещенные положения и зафиксировать это положение

6. Медленно поворачивать на ±90 град. образец до появления в поле зрения типичных фигур, которые будут возникать в определенных локальных зонах шлифа.

7.После появления в поле зрения крестиков или подобных фигур рассмотреть поле зрения в области локальных зон с помощью дополнительной лупы, отклоняясь от оси установки на угол примерно 20-30 град. При этом яркость 3-х или 4-х зон, в которых находятся крестики, будет меняться.

8.Выделить направления наибольшей яркости локальных зон по отношению к оптической оси установки.

9.Зарисовать картину в деталях для внутренней части шлифа(дентин), и примерную картину в красках для эмали, эту часть выполнить цветными карандашами.

10.Наложить шлиф на мелкий шрифт и подсветить сверху лампой. Затем перевернуть шлиф на 180 град. и измерить увеличительноуменьшительное действие шлифа с помощью миллиметровой линейки.

11.Проанализировать качество и яркость изображения при освещении шлифа на пропускание и на отражение.

12. Проанализировать яркость изображения при отклонении зрачка наблюдателя от оптической оси на 20-30 град. для случая освещения шлифа на пропускание.

Примечание: Фокусировку поляризационного микроскопа при исследовании строения дентина следует проводить по наиболее яркой части шлифа. Удобно это также сделать проводя фокусировку по краю дентино эмалевого соединения.

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Поясните, почему в шлифе зуба наблюдается одновременно картина, характерная для ортоскопического и коноскопического способов наблюдения.

2. Поясните особенности наблюдаемой картины для периферии шлифа, т.е. для слоя эмали. Чем обусловлена смета цветных пятен и полос в пределах эмалевого слоя.

3. Почему яркость картины для эмалевого слоя намного больше чем для дентина, который находится внутри

4. Как с оптической точки зрения можно пояснить происхождение черных зон в эмали или в дентине.

5. Поясните, почему в поле зрения появляются фигуры в виде крестиков

6. Поясните, почему эти фигуры расположены не в центре, а преимущественно по углам шлифа

7. Поясните, как расположены оси диаграмм яркости локальных зон, в которых видны кружки, по отношению к оси перпендикулярной шлифу.

8. Поясните, почему при переворачивании шлифа размер изображения тест-объекта(текст газеты) будет изменяться.

9. Поясните, почему наблюдаемая картина обладает низким контрастом

10. Поясните почему данные наблюдения трудно выполнить в обычном, а также и в поляризационном микроскопе.

11. Поясните почему коноскопический способ наблюдения( в сходящихся пучках) не эффективен при исследовании такого объекта

12. Поясните, как формируется и из чего складывается сложное изображение, наблюдаемая в полярископе.

#### ЛИТЕРАТУРА:

- 1. Поль Р.В. Оптика и атомная физика. М., Наука.
- 2. Ландсберг Г.С. Оптика. М., Наука. 1962.
- 3. Жевандров Н.Д. Поляризованный свет. М., Наука, 1969.
- 4. Москалев В.А. Теоретические основы оптико-физических исследований. Л.: Машиностроение.1987.
- 5. Золотарев В.М., Грисимов В.Н. Архитектоника и оптические свойства дентина и эмали зуба. // Оптика и спектроскопия. 2001. Т.90. №5.
- 6. В.М.Золотарев. Оптические свойства композитных систем на основе анизотропных волокон с осесимметричной укладкой. // Оптика и спектроскопия. 2004, Т.97, №4, С.696-703.
- 7. Золотарев В.М. Структурная организация дентиновых трубочек в коронковой зоне зуба. //Науч-прикл. журнал «Институт стоматологии» 2006, №2, с.78-80.
- 8. Золотарев В.М. Г.Г.Иванова, М.К.Касумова, Т.Ш.Мчелидзе, Э.П.Тихонов, М.А.Чибисова. Системный анализ твердых тканей зубов

на основе оптического, рентгеновского и электрического зондирующих сигналов. Часть2. //Науч-прикл. журнал «Институт стоматологии» 2006,№2, с.33.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ.

## Основные понятия и определения, используемые при описании анизотропных сред.

Исследования вещества в поляризованном свете – позволяют измерить анизотропию показателя преломления-двулучепреломление и анизотропию поглощения-плеохроизм. Важно отметить, что из наличия у объекта двулучепреломления согласно законам дисперсии следует и анизотропия поглощения. Причем, чем больше величина двулучепреломления, тем будет больше и плеохроизм. Однако физика происхождения плеохроизма и измерительная техника приводят к тому, спектра области что исследовать В видимой С точки зрения чувствительности обычно более удобно двулучепреломление.

<u>Двойное лучепреломление</u> - плоскополяризованный луч, падая на кристалл, делится внутри него на два луча, поляризованные во взаимноперпендикулярных направлениях. Показатели преломления этих двух лучей отличны между собой, т.о. эти лучи в анизотропной среде распространяются с разными скоростями и следовательно между лучами возникает разность фаз, которая пропорциональная разности показателей преломления образца. Различают одноосные и двуосные кристаллы. В первых существует одно направление, вдоль которого оба луча распространяются с одинаковой скоростью, во вторых существуют два таких направления. Эти направления называют оптическими осями, а плоскость, проходящую через падающий луч и оптическую ось, - главным сечением. У одноосного кристалла луч, электрический вектор которого перпендикулярен гл. сечению, имеет во всех направлениях один и тот же показатель преломления и подчиняется закону преломления. Этот луч называется обыкновенным лучом. Для луча с электрическим вектором, лежащим в плоскости гл. сечения, показатель преломления зависит от направления. Этот луч не подчиняется закону преломления и может выйти из плоскости падения. Называется он <u>необыкновенным лучом.</u> Наибольшая разность показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей характеризует величину лучепреломления.

Величина двойного лучепреломления является физической константой данного анизотропного кристалла и может быть определена по измеренной на выходе из кристалла оптической разности хода между обыкновенным и необыкновенным лучами. В зависимости от знака разности величины  $\Delta n = n_e - n_o$  кристаллы делятся на положительные и отрицательные, соответственно.

Анизотропия поглощения (дихроизм, плеохроизм). Анизотропия поглощения, как и двулучепреломление, связана с разной структурной ориентацией химических группировок в кристалле. В результате внешние - оптические электроны, которые можно представить в виде разным образом ориентированных диполей, способны взаимодействовать, т.е. поглощать поляризованный свет, проходящий через среду, только когда эл. вектор световой волны совпадает с направлением диполя. Поскольку ориентация диполей зависит от строения вещества, то световые волны, отличающиеся поляризацией, по-разному поглощаются. Поглощение и преломление взаимосвязаны согласно законам дисперсии, поэтому плеохроизм тоже зависит OT длины волны И ОТ направления распространения света в кристалле. Следствием этого является различия окраски плеохроичного объекта в зависимости от направления света. В конкретном случае - для одноосного кристалла поглощение различается только для двух ортогональных направлений – дихроизм, а лля двухосного кристалла поглощение может различаться для 3-x ортогональных направлений-плеохроизм.

Ортоскопический метод наблюдения (исследование анизотропных веществ в поляризованных параллельных пучках) применяют для кристаллов, оптическая ось которых лежит в плоскости образца.

Коноскопический метод наблюдения (исследование анизотропных веществ в поляризованных сильно сходящихся пучках) применяют для кристаллов, оптическая ось которых перпендикулярно плоскости образца.

ортоскопическом методе наблюдения При возникает яркая интерференционная картина, локализованная на поверхности объекта. – т.н. освещается полосы равной толщины. Объект пучком плоскополяризованных лучей, которые параллельны оптической оси прибора. Интерференционная картина позволяет получить сведения о величине дву лучепреломления, а из этих измерений можно сделать выводы о структуре кристалла и о его фотоупругих свойствах.

При <u>коноскопическом</u> методе наблюдения интерференционная картина зависит от вида и ориентировки кристалла по отношению к пучку. кристалла. Эта коноскопическая интерференционная картина - кольца равного наклона, Объект освещается пучком плоско-поляризованных лучей, которые составляют с оптической осью прибора относительно большой угол. Пучок, прошедший через объект, фокусируется в некоторой плоскости, т.о. формируя интерференционную картину, которая зависит от типа и ориентировки кристалла. Вид этих картин очень характерен для разных кристаллов. Так для монокристалла наблюдаются фигуры в виде мальтийского креста, для двуосных кристаллов при определенном положении его осей по отношению к плоскости образца наблюдаются фигуры в виде гипербол и лемнискат.

### Содержание

Введение стр. 3
Лабораторная работа №1
Оптическая спектросокопия для исследования штарковской
СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ И КРИСТАЛЛОВ СТР. 4
Лабораторная работа №2
Исследование дислокаций в кристаллах германия по ямкам
травления стр.13
<i>Лабораторная работа №3</i> Метод оптического астеризма для исследования блочной структуры монокристалловстр.19
Лабораторная работа №4
Определение показателя преломления оптических материалов при
ПОМОЩИ РЕФРАКТОМЕТРА ИРФ-454 СТР.28
Лабораторная работа №5
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ, ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТА
ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ ИЗ СПЕКТРА ПРОПУСКАНИЯ В УФ И ИК-
ОБЛАСТИ СТР.47
Лабораторная работа №6
Исследование молекулярного строения вещества по эмиссионным
ФУРЬЕ-СПЕКТРАМ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО
слоя ИК-излучателя) стр. 55

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

# Анализ структурно-химического строения полимеров методом спектроскопиии комбинационного рассеяния ...... стр.71

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

Идентификация неизвестного ве	цества (волокно) методом УВИ-
СПЕКТРОСКОПИИ НПВО	СТР.95

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

Идентификация неизвестного вещества (полимерная пленка) методом
ИК-спектроскопии. Определение основных структурно-химических
групп стр.112

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

Исследование анизотропии оптическмх свойств кристалла методо	ЭM
ИК-отражения Стр.	.137

#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11

Интерференция поляризованного света в анизотропных	
СРЕДАХ (ИНТЕРФЕРЕНЦИОННО ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	
ШЛИФА ЗУБА) СТР.14	1





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 подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

#### КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

- 1994 г. Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при Государственном оптическом институте (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 начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».
- **1999 г.** 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** г. Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО фотоники и оптоинформатики.
- 2003 г. При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.
- 2004 г. Кафедра явилась одним из инициаторов и организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра начала подготовку бакалавров и магистров по направлению 200600 «Фотоника и оптоинформатика».
- 2005 г. Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).
- 2006 г. Кафедра ОТиМ лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению в области фотоники и оптоинформатики. Кафедра ведет совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning, Samsung, PPG Inc.
- 2007 г. Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра ОТиМ - участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

Николай Валентинович Никоноров Владимир Анатольевич Асеев Андрей Маркович Ефимов Сергей Николаевич Жуков Владимир Михайлович Золотарев Александр Иванович Игнатьев Анастасия Валерьевна Клементьева Александр Кириллович Пржевуский Алексей Сергеевич Рохмин

#### ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции Компьютерная верстка А.С. Рохмин Заведующая РИО Н.Ф. Гусарова

Редакционно-издательский отдел СПб ГУИТМО Лицензия ИД №00408 от 05.11.99. Отпечатано на ризографе. Тираж 100 экз. Заказ №

Подписано в печать

#### Редакционно-издательский отдел

Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

