

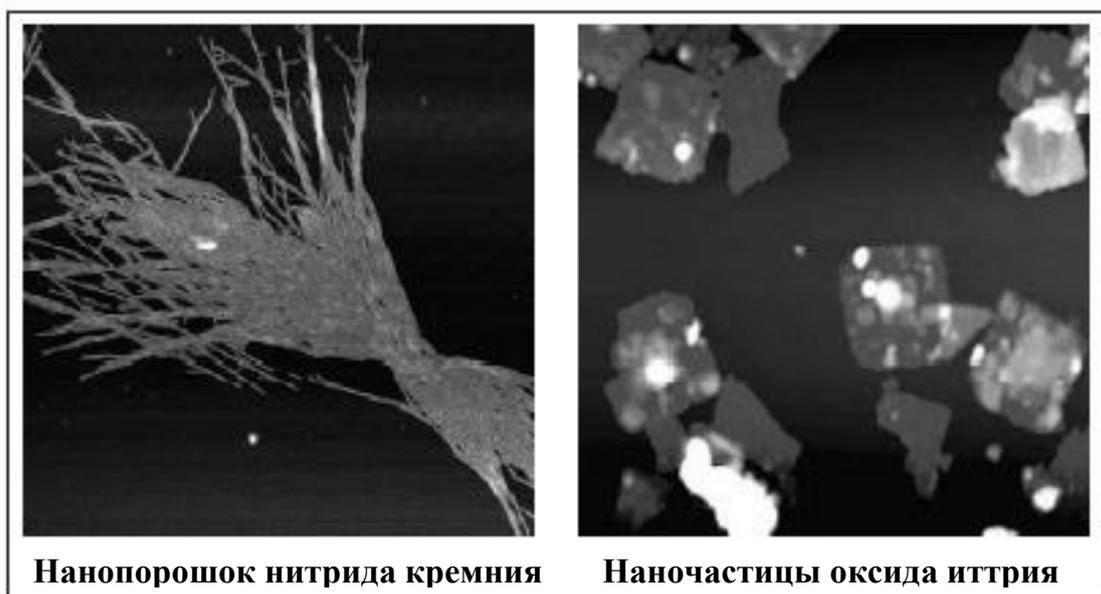
Золотарев В.М., Никоноров Н.В., Игнатъев А.И.

Современные методы исследования оптических материалов

Учебное пособие

Часть I

Методы исследования состава и структуры
материалов



Санкт-Петербург

2013

Золотарев В.М., Никоноров Н.В., Игнатъев А.И.

Современные методы исследования оптических материалов

Учебное пособие

Часть I

Методы исследования состава и структуры
материалов



Санкт-Петербург

2015

В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И. Игнатъев. «Современные методы исследования оптических материалов» Часть 1. Учебное пособие, курс лекций. СПб: НИУ ИТМО, 2015г. – 266 стр.

Курс лекций является первым учебно-методическим пособием по современным методам исследования оптических материалов. В нем кратко рассмотрены основы рентгеновских, оптических, спектральных и термических методов исследования оптических материалов, в том числе и наноматериалов. Дан анализ областей применения этих методов применительно к задачам, связанным с проведением исследований по разработке новых оптических материалов. Описание принципов действия методов сопровождается набором иллюстраций в формате 2D и 3D, которые позволяют представить данные, получаемые на приборах, в наглядной форме, удобной для восприятия многоплановой информации. Учебное пособие предназначено для магистров, обучающихся по направлению 200700 «Фотоника и оптоинформатика» по магистерской программе «Оптические материалы фотоники и оптоинформатики» при изучении дисциплин «Конденсированные лазерные среды», «Волноводная фотоника», «Материалы и технологии волоконной и интегральной оптики», «ИК-фотоника», «Спектроскопия и рефрактометрия», «Наноматериалы и нанотехнологии», «Стеклообразные полупроводники для фотоники», «Методы исследования материалов фотоники», «Органические оптические материалы и композиты», а также обучающихся по направлению 200400 «Оптотехника» при изучении дисциплин «Методы и приборы для научных исследований» и «Материалы лазерной оптоэлектроники».

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения, и оплотехники в качестве учебного пособия для студентов и магистров высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 200700 - «Фотоника и оптоинформатика» и 200400 – «Оптотехника».

© Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2015.

© В.М.Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И.Игнатъев. 2015.



Введение.....	5
ЧАСТЬ 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ..	13
1.1. Строение атома и оптическая спектроскопия	13
1.1.1. Спектр атома водорода.....	14
1.1.2. Спектральные термы.....	16
1.1.3. Строение атома водорода и водородоподобных ионов	17
1.2. Методы атомной спектроскопии	21
1.3. Абсорбционная атомная спектроскопия.....	22
1.4. Эмиссионная атомная спектроскопия.....	24
Литература к разделам 1.1-1.4	34
1.5. Рентгеновские методы	35
1.5.1. Рентгеновская спектроскопия.....	35
1.5.2. Рентгеновская дифрактометрия.....	61
Литература к разделу 1.5	72
1.6. Методы масс-спектрометрии	73
1.6.1. Классификация типов ионов	73
1.6.2. Методы ионизации	78
1.6.3. Характеристики масс-спектрометров и масс-спектро-метрических детекторов	82
1.6.4. Метод вторичной ионной масс-спектрометрии	87
1.6.5. Метод Фурье масс-спектрометрии	89
Литература к разделу 1.6	94
ЧАСТЬ 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА	95
2.1. Методы молекулярной спектроскопии	95
2.1.1. Строение молекул и молекулярные спектры	95
2.1.2. Вращательные спектры молекул	96
2.1.3. Колебательные спектры молекул	97
2.1.4. Электронные спектры молекул.....	102
Литература к разделу 2.1	109
2.2. Аналитические методы спектроскопии	110
2.2.1. Анализ однокомпонентных систем.....	110
2.2.2. Анализ в условиях отклонений от закона Бугера - Бера.....	111
Статистическая оценка результатов.....	111
2.2.3. Анализ многокомпонентных дисперсных систем	113
Модели Лорентц-Лоренца, Бругемана, Максвелл-Гарнетта	113
Литература к разделу 2.2	115
2.3. Методы спектрофотометрии.....	115
2.3.1. Основы дисперсионной спектрофотометрии	115
2.3.2. Основы Фурье-спектрометрии.....	125
Литература к разделу 2.3	139
2.4. Фотоакустическая спектроскопия	140
Литература к разделу 2.4	150
2.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	151
Теоретические основы	151
2.5.1. Классическая теория комбинационного рассеяния	152

2.5.2. Колебательные спектры комбинационного рассеяния	154
2.5.3. Техника спектроскопии КР	156
Литература к разделу 2.5	171
2.6. Фотолюминесцентная спектроскопия.....	172
2.6.1. Приложения и техника люминесцентной спектроскопии	177
Литература к разделу 2.6	188
2.7. Эмиссионная спектроскопия.....	189
2.7.1. Теоретические основы	189
2.7.2. Измерения эмиссионных характеристик материалов	193
2.7.3. Эмиссионные характеристики кварцевого стекла легированного церием.....	196
2.7.4. Эмиссионные характеристики ИК излучателя.....	198
Литература к разделу 2.7	206
2.8. Терагерцовая спектроскопия.....	207
Литература к разделу 2.8	217
2.9. Калибровочные стандарты в спектрофотометрии	218
2.9.1. Стандарты в атомно-абсорбционном анализе.....	218
2.9.2. Стандарты в молекулярном абсорбционном анализе	220
2.9.3. Стандарты в спектрометрии отражении	225
2.9.4. Стандартизация измерений физических констант оптических материалов	233
Литература к разделу 2.9	241
2.10. Термические методы анализа.....	242
2.10.1. Термогравиметрия (ТГА)	245
2.10.2. Дифференциальный термический анализ (ДТА).....	245
2.10.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	246
2.10.4. Синхронный термический анализ СТА (ДСК-ТГА)	250
2.10.5. Дилатометрия	251
2.10.6. Термомеханический анализ (ТМА).....	251
2.10.7. Динамический механический анализ (ДМА).....	252
2.10.8. Примеры применения термических методов анализа:	253
2.10.9. Исследования наноматериалов методами термического анализа..	255
2.10.10. Температуропроводность и теплопроводность. Метод лазерной вспышки (LFA).....	262
Литература к разделу 2.10	264

Введение

Современные методы исследования химического состава оптических материалов опираются по преимуществу на рентгеновские и оптические спектральные методы. Это связано, прежде всего, с тем, что эти методы обладают способностью характеризовать индивидуальные свойства атомов и молекул. В связи с этим в методическом пособии вначале рассматриваются методы исследования атомного состава оптических материалов, затем обсуждаются методы структурно-химического строения объемных свойств материалов. После чего, проводится рассмотрение методов исследования поверхности изделий и деталей, приготовленных из оптических материалов. Материал этого раздела базируется на новейших разработках инструментальных методов, направленных на контроль технологических процессов, используемых в нанотехнологиях. В этом разделе рассмотрены методы, сочетающие в себе возможность одновременной аттестации оптических параметров объекта и его геометрии на наноуровне. В последнем разделе студенты знакомятся с современными методами исследования оптических свойств в области прозрачности и в области фундаментального поглощения оптических материалов. Поскольку спектральные методы при изучении состава и структуры оптических материалов являются доминантными, рассмотрение материала начинается с этих методов. В начале этих разделов даются краткие теоретические основы, формирующие у студента представления о физических процессах, связанных с происхождением тех или иных спектров.

Спектроскопия - раздел оптики, в котором изучаются оптические спектры электромагнитного излучения. Методами спектроскопии исследуют уровни энергии и квантовые переходы между ними, характерные для атомов, ионов, молекул и образованных из них макроскопических систем. Результаты спектроскопических исследований позволяют судить о строении и свойствах вещества в его различных агрегатных состояниях. Техника спектроскопии охватывает методы, устройства и приборы, предназначенные для получения спектра, его анализа и представления данных в нужном формате.

Построение 2D и 3D спектральных и химических видео-образов объектов исследования

В настоящее время наметилась тенденция представлять результаты измерений на экране монитора в виде плоских или объемных изображений, так называемых видео-образов (Image). Такая форма представления результатов особенно эффективна, когда требуется обзор большого количества данных (fields-of-view [FOV]), что имеет место при изучении динамических процессов или объектов, у которых имеется пространственная неоднородность свойств. Результат представленный в виде 2D или 3D видео-изображения позволяет исследователю увидеть на экране монитора в удобном и компактном виде большой объем

информации, что качественно влияет на ее восприятие. Два близких термина (обзор по полю) и (имидж) эквивалентны терминам видео-изображение и видео-образ (2D или 3D) объекта, соответственно. Второй термин более емкий и отражает уже осмысление и восприятие исследователя результатов измерений. В связи с этим появились специализированные спектрометры (Imaging Spectrometer), которые предназначены для выдачи результатов в соответствующем формате. Основой для построения видео-образа объекта являются спектроскопические данные, получаемые с помощью специальной проекционной оптической системы и планарного многоэлементного приемника, которые позволяют отображать на мониторе определенный участок объекта. Данные для формирования химического видео-образа представляют, как показано на Рис.1, трехмерный куб, где по двум осям отложены пространственные координаты, а по третьей оси – интенсивность для аналитической (характеристичной для определенной химической группы) длины волны. Каждый пакет данных, который можно вынуть из такого трехмерного куба, отстоит от другого на величину спектрального интервала, с которым получен спектр образца.

Формируется куб данных следующим путем. ИК-сигнал в виде отраженного излучения от объекта подается на вход Фурье-спектрометра, после чего трансформируется в интерферограмму и попадает на плоский матричный приемник, который дискретизирован с учетом размеров отдельного элемента (пиксель). Размер пикселя в зависимости от конструкции приемника может быть в пределах 1-50мкм, что определяет разрешающую способность приемника и всего спектрального прибора. Интенсивность спектра при данной длине волны фиксируется отдельным пикселем и отображается в кубе данных, таким образом каждый пиксель содержит спектральную информацию об отдельном участке образца. С помощью ЭВМ эти данные можно преобразовать в двумерный, в виде карты (2D), или трехмерный (3D) видео-образы. Интенсивность спектральных линий принято выражать в серых (обычно 250 оттенков) или в цветных тонах в системе RGB (красный-зеленый-голубой).

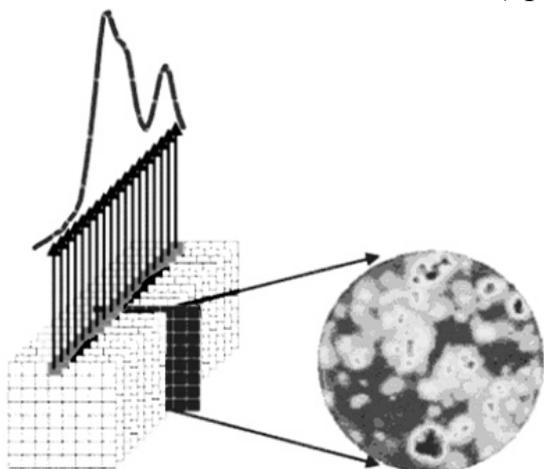


Рис. 1. Куб данных для формирования инфракрасного химического видео-образа. Одно пиксельный спектр показан в виде спектра интенсивностей от длины волны для фиксированного участка на поверхности образца с учетом специфики цветового обозначения химических компонент, имеющихся в данной части образца. Такая картина или видео-образ образца дает интенсивность для всех пикселей при одной длине волны.

За счет смешения окрасок цветные картины более зрелищны и позволяют сформировать более впечатляющие видео-образы. Такой способ представления данных для химического или спектрального имиджа не имеет жестких правил и исследователь в зависимости от конкретной задачи и конкретного участка спектра, с каким он работает, может воспользоваться по своему выбору всей палитрой цветов. Особенно эта форма представления данных полезна для ИК-спектра, т.к. глаз не может воспринять этот образ, а графическое представление ИК-данных, все таки менее зрелищно, поэтому их целесообразно для восприятия преобразовать к видимой области спектра, т.е. создать видео-образ объекта. Эта форма представления данных дает информацию о пространственном распределении химических компонент с учетом выбранной для обозначения соответствующего цвета (или оттенка цвета) для каждого химического элемента.

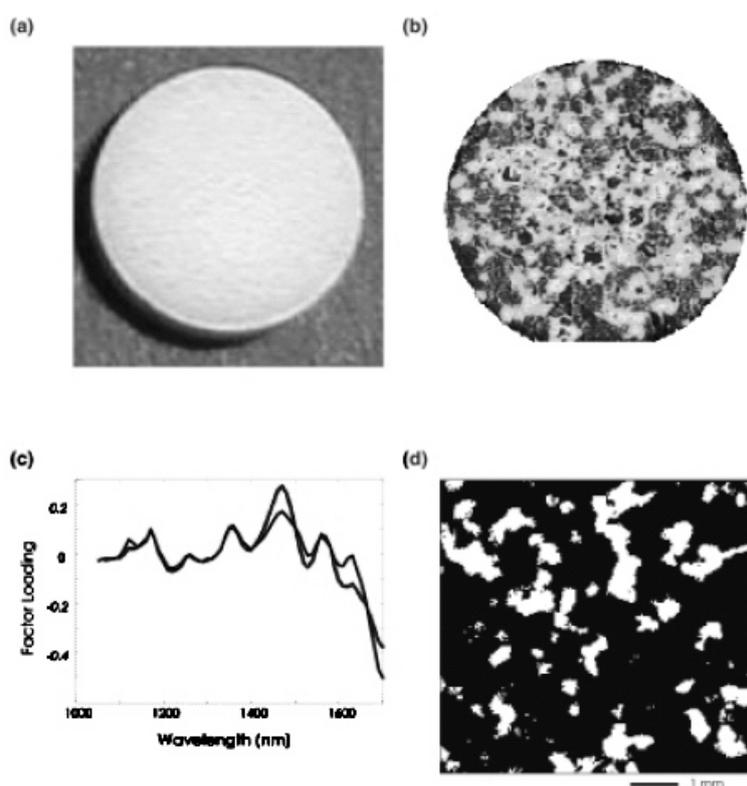


Рис. 2. (а) - видимое изображение оболочки медицинской таблетки. (б) - 2D видео-образ оболочки таблетки в ближней ИК области, (с) - показаны 2 спектра, один для компоненты, имеющейся в базе данных, а другой, полученный с целью идентификации химического состава при обработке элементов изображения (б), (д) - концентрационная оценка содержания химического компонента в оболочке таблетки. Общая концентрация компонента (площадь белых пятен) равна 19.38%.

Такой подход в последние годы активно развивается и в силу своей универсальности нашел применение во всех направлениях молекулярной спектроскопии: рентгеновская, УФ, УВИ, средняя и длинноволновая ИК, терагерцовая область, а также в спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Особенно 2D и 3D спектральные и химические видео-образы используются в разнообразных методах микроскопии начиная от атомно-силовой, рентгеновской и вплоть до оптической ближне-польной ИК микроскопии. Это связано с тем, что планарные приемники в этих системах органично встроены в схему современного микроскопа, который дает обзор небольшой площадки или участка объекта.

В настоящее время наиболее распространены приборы с планарными многоэлементными приемниками, что необходимо для формирования видео-образа, для ближней ИК области 1-2.5 мкм. В этой области легко решаются вопросы с выбором планарного приемника и источника, что дает высокое отношение сигнал\шум. Для диапазона 2.5-25 мкм выпускаются типовые Фурье спектрометры, с одноэлементным приемником. Однако, в последнее время появилась стандартная аппаратура с планарными приемниками, позволяющая формировать видео-образ объекта в формате 2D и 3D и для этой области, см. Рис. 3-4. Наиболее широко в колебательной спектроскопии применяется такой подход при использовании метода комбинационного рассеяния (Раман), поскольку он позволяет получить лучшее пространственное разрешение объекта по сравнению с методом ИК-спектроскопии. Спектральные приборы, работающие в режимах 2D и 3D, обычно имеют встроенный оптический микроскоп, который используется для предварительного обзора исследуемого участка. Эти системы легко сочетаются с другими специализированными микроскопами и часто реализуются в виде комплексного прибора, объединяющего на одной платформе ряд устройств. Наиболее часто объединяются системы: оптический микроскоп–ИК-спектрометр (и/или Раман-спектрометр) и оптический микроскоп–ближнепольный оптический микроскоп–Раман-спектрометр. Часто эти системы включают дополнительно атомно-силовой микроскоп, который обычно настроен на режим получения топографии поверхности образца.

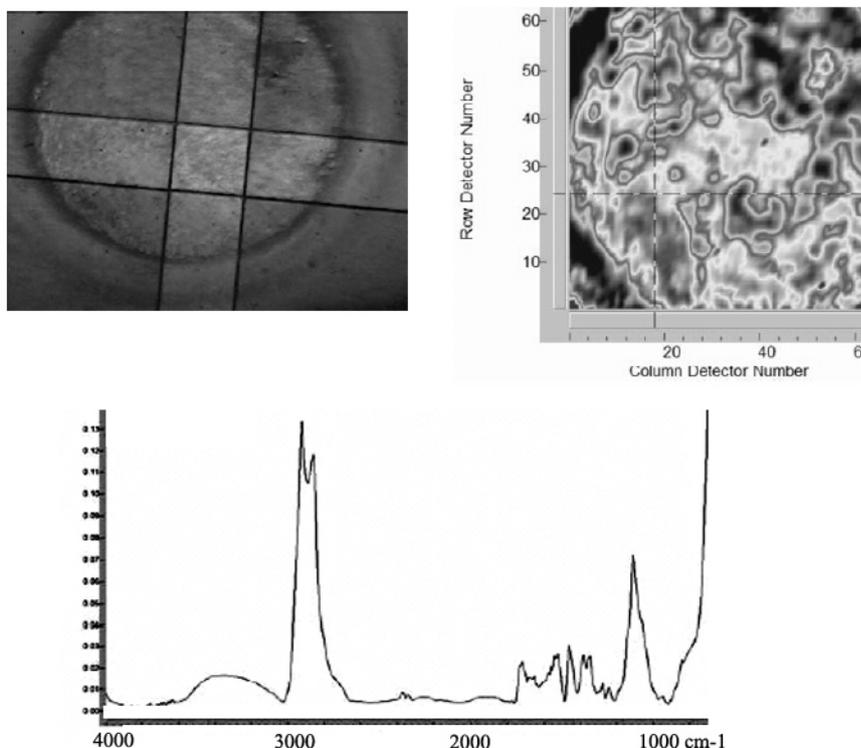


Рис.3. Слева. Изображение участка электронной платы, полученное на оптическом микроскопе(выделенный квадрат исследовался методом НПВО). Справа. 2D-видео-образ этого участка полученный для полосы С-Н 2927см^{-1} на ИК-спектрометре с приставкой НПВО. Внизу показан один из тысячи спектров НПВО. Малоинтенсивные полосы С-Н 2927 см^{-1} имеют синий цвет, а интенсивные красный цвет.

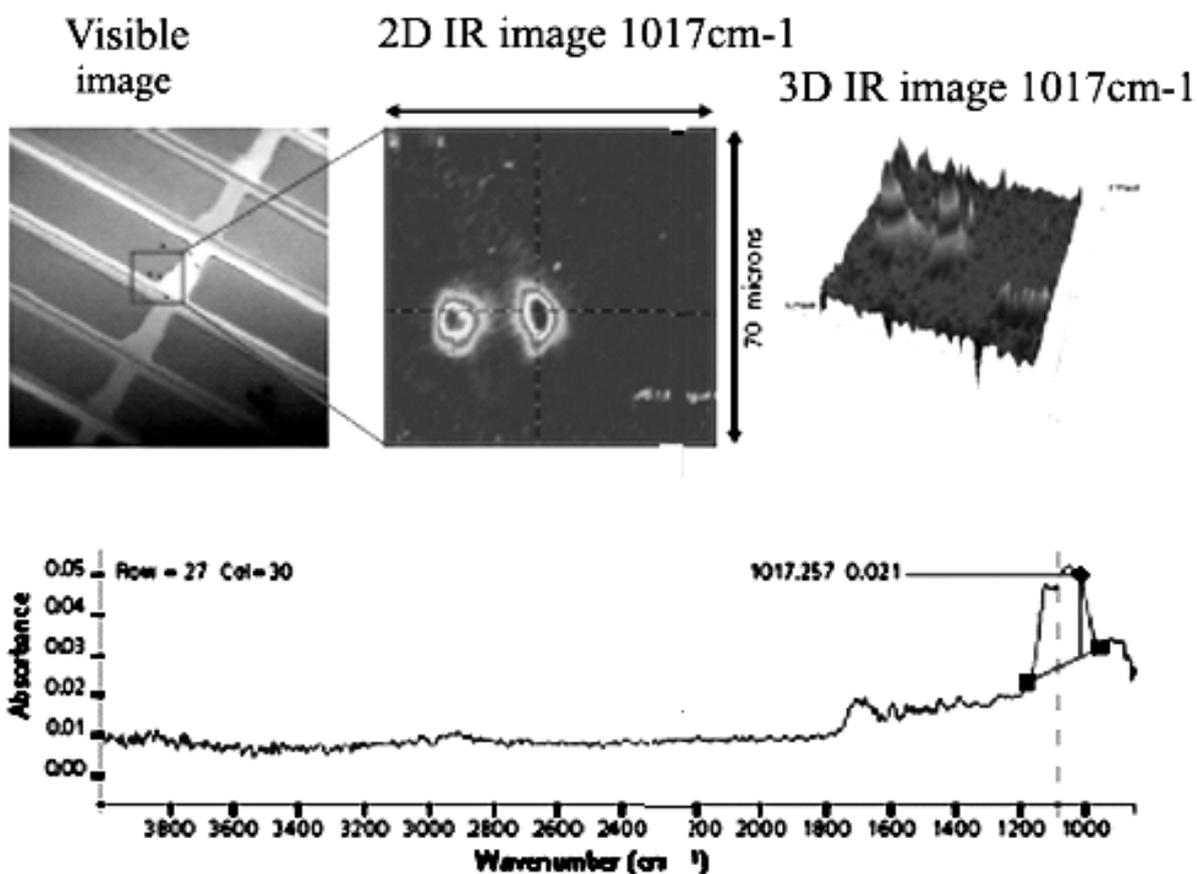


Рис. 4. Слева-изображение участка технологической разделительной перемычки LCD экрана, полученное на оптическом микроскопе (выделенный квадрат исследовался методом НПВО). В центре-2D-видео-образ этого участка, полученный для полосы 1017см^{-1} на ИК-спектрометре с приставкой НПВО. Справа-3D-видео-образ этого участка, для полосы 1017см^{-1} . Внизу показан один из тысячи спектров НПВО.

Сопоставление обычного оптического изображений и 2D-видео-образа участков, полученных для ИК-полос на Рис. 3-4, показывает важное качественное различие этих изображений. ИК изображения более информативны в части сведений о химическом составе включений на поверхности.

Стоит отметить, что при формировании имиджа в радиометрии, связанной с получением температурных фоновых изображений поверхности Земли или Планет, принята градация для обозначения роста температуры по шкале от голубого (холодно) к красному (тепло). Эта градация представляется естественной и удобна для зрительного восприятия, на что и направлена такая форма представления данных, см. Рис. 5.

В настоящее время на основе специальных оптических волоконных элементов (пикселей), основанных на ближнепольном взаимодействии света с жидко-кристаллической средой, разрабатываются специальные 3D-дисплеи, которые позволяют представить видео-изображение на стереозкране, см. Рис. 7.

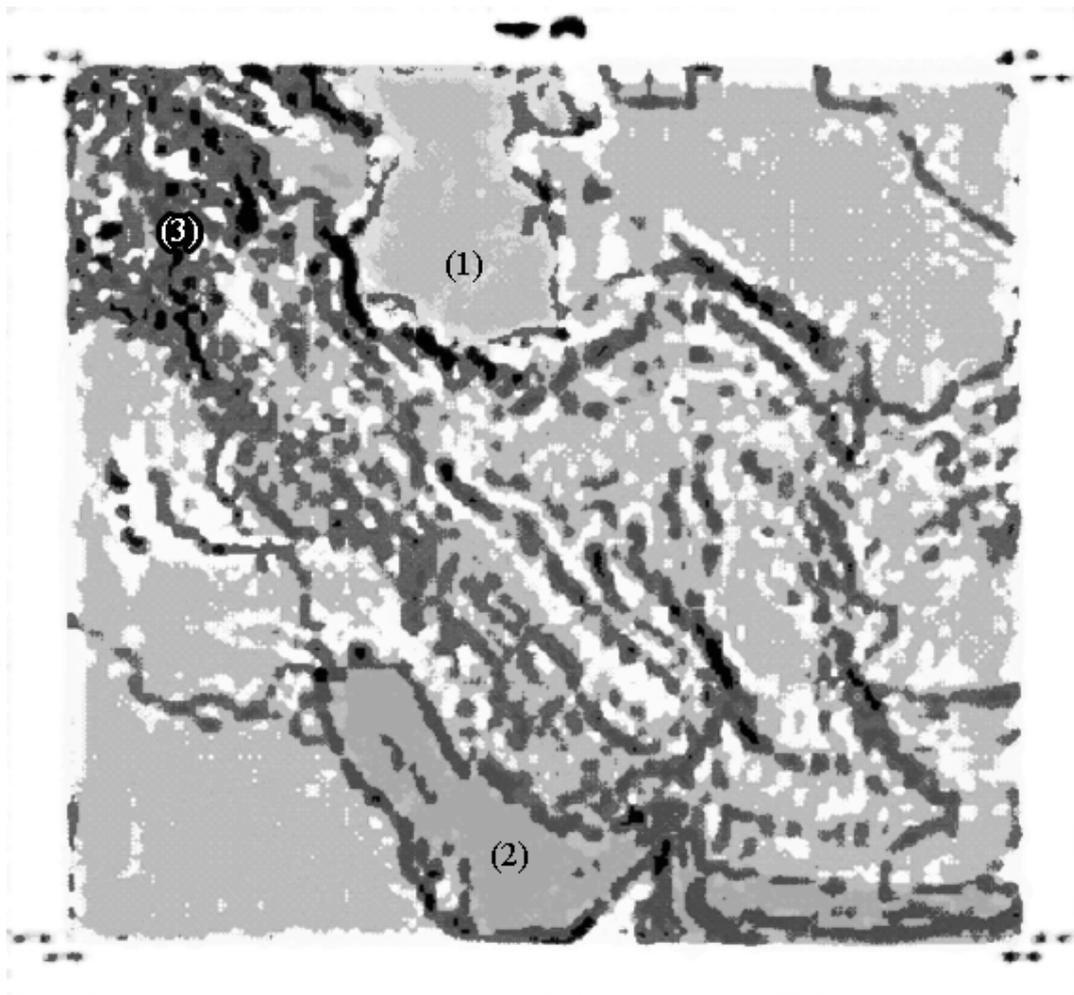


Рис. 5. 2D-видео-образ участка земной поверхности в районе Персидского залива. Хорошо видно, что температура воды в Каспийском море (1) более холодная - голубой цвет, чем в Персидском заливе (2) - желто-зеленый цвет. Наиболее прогреты участки горной местности (3) - коричневые тона.



Рис. 7. 3D-видео-образ стереоскопического объемного объекта.

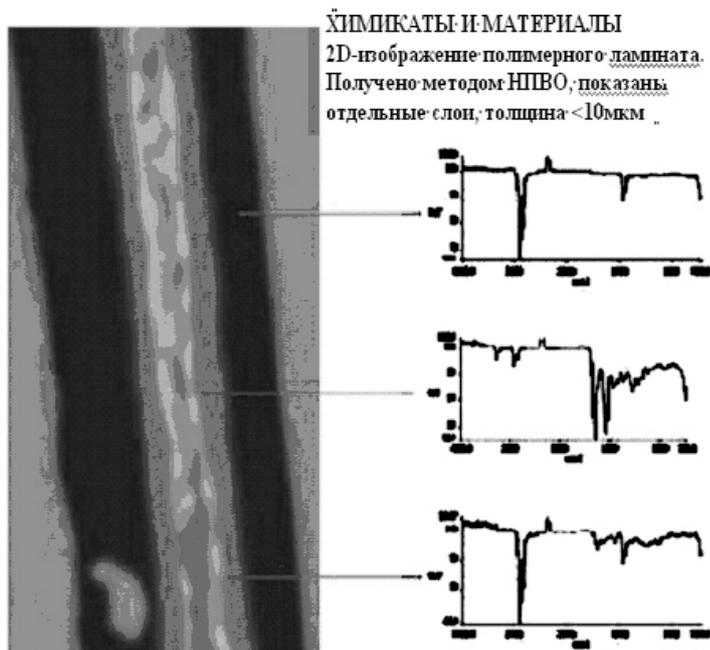
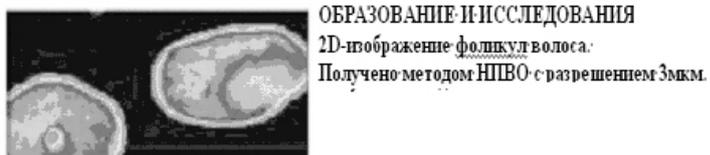
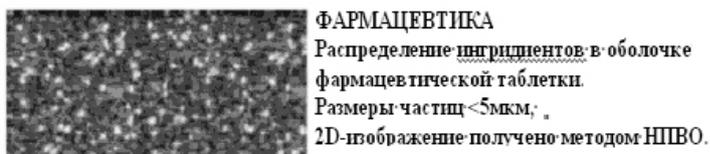


Рис. 8. Вверху 2D видео-изображение участка таблетки, полученное методом НПВО, малые частицы имеют размер менее 5 мкм. В центре 2D видео-изображение среза волоса человека с пространственным разрешением лучше 3 мкм. Внизу показан 2D видео-изображение слоистого пластика с толщиной отдельного слоя менее 10 мкм, справа даны спектры НПВО отдельных слоев.

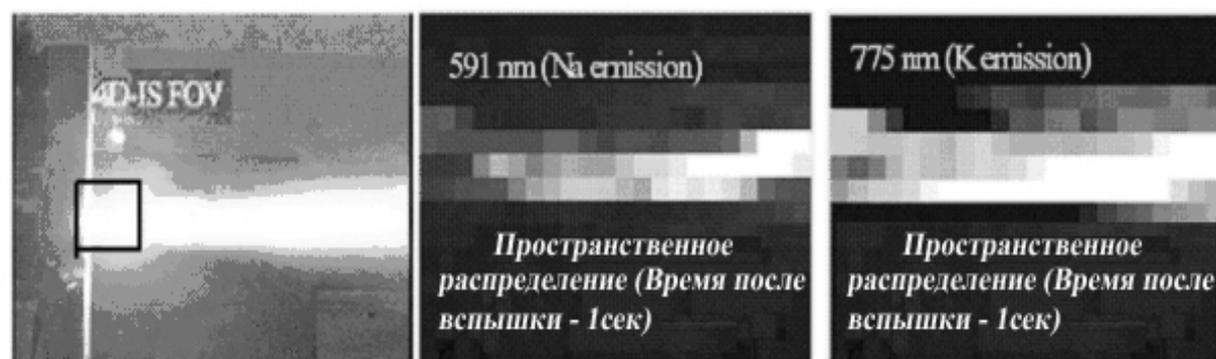


Рис. 9 а. Слева. Модель сопла ракеты с истекающим пламенем. Квадратом обозначен участок пламени, для которого сделаны измерения на снимках справа. Справа. 2D-видео-изображения для ряда горизонтальных сечений пламени, показывающие распределение химических элементов *Na* и *K*. На полях рисунка (вверху) указаны линии натрия и линии калия, для которых получены видео-изображения, (внизу) приведены временные условия наблюдений.

Наряду с 2D и 3D спектральными и химическими видео-образами объекта(режим fields-of-view[FOV]) в литературе встречается термин 4D(4D-Imaging Spectrometer[IS FOV]). Однако этот термин относится не к 4-х мерному видео-образу, а к четырем многоплановым измерениям разных параметров объекта, например, 2D пространственные измерения объекта дополнены спектральными и временными измерениям, см. Рис. 9.

Стоит отметить, что при обзоре большого количества данных, что часто необходимо при исследовании физических процессов, связанных с изучением нагретых тел, температурное распределение изображений дается от синего цвета к красному по мере роста температуры, тогда как, с учетом закона Вина для зрительного восприятия, более естественно было бы задавать обратный порядок цветов. Поэтому для однозначности понимания обозначений, принятых при изображении того или иного видео-образа рядом обычно приводится цветная или серая шкала с обозначением пределов изменения значений физической величины.

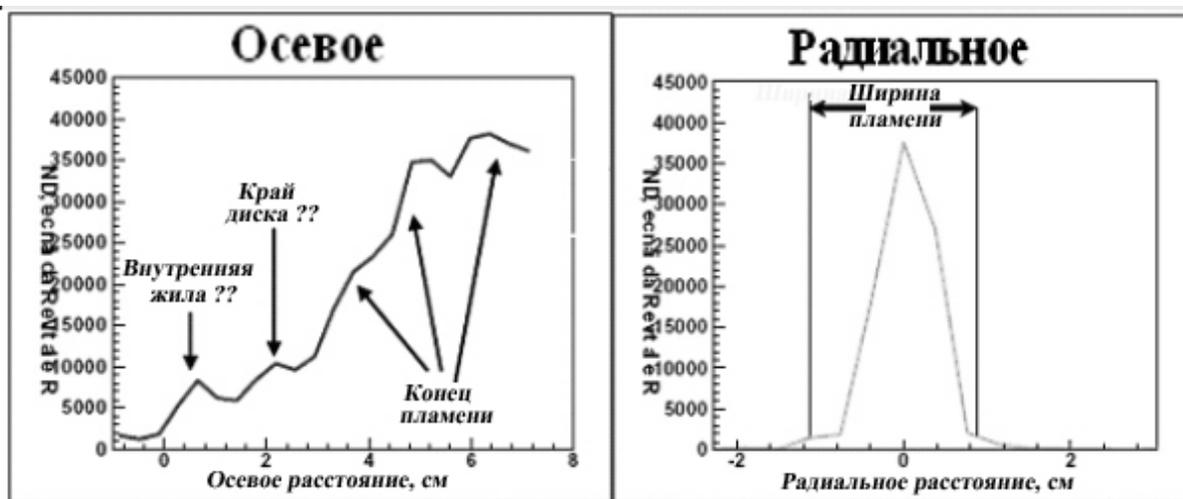


Рис. 9 б. Профили интенсивностей сигналов в осевом и радиальном направлениях сечения пламени модели сопла ракеты.

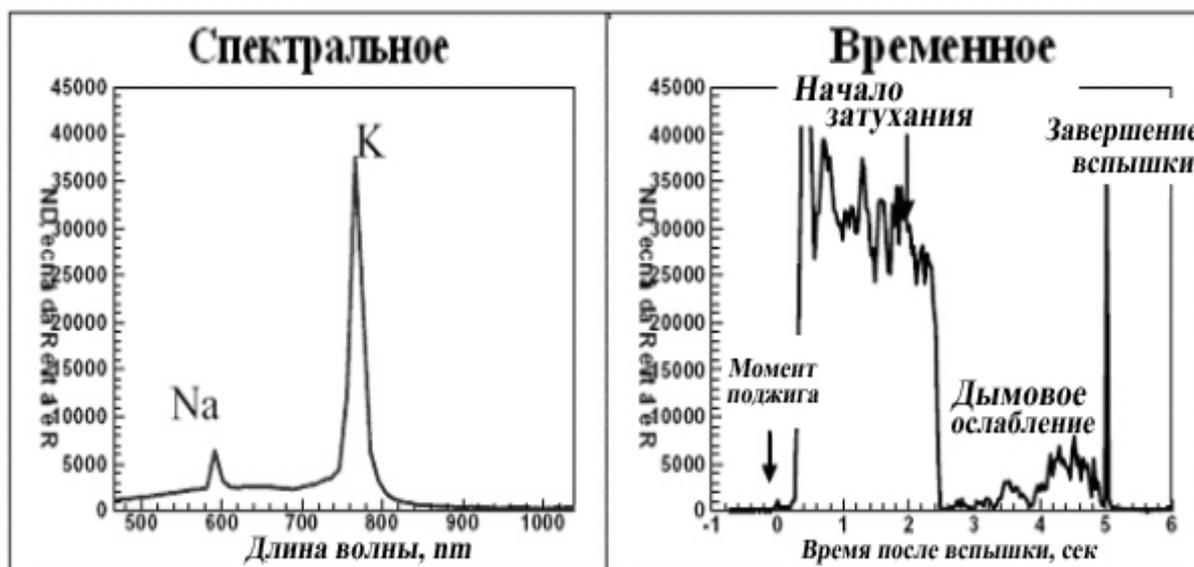


Рис. 9 с. Спектральный и временной профили интенсивностей сигналов модели сопла ракеты.

Приведенные выше сведения в наглядной форме дают представление об эффективности и перспективах использования представления данных измерений в формате 2D и 3D. В последующих разделах книги будут подробно рассмотрены методы и способы реализации такого представления экспериментальных данных для решения многоплановых задач применительно к современным технологиям, включая вопросы, связанные с созданием новых оптических материалов с улучшенными параметрами.

ЧАСТЬ 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

1.1. Строение атома и оптическая спектроскопия

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

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

Масса атома определяется в основном массой его ядра и возрастает пропорционально массовому числу атома, то есть общему числу протонов и нейтронов ядра. Масса электрона ($\sim 0.91 \times 10^{-27}$ г) примерно в 1840 раз меньше массы протона или нейтрона ($\sim 1.67 \times 10^{-24}$), поэтому центр тяжести атома практически совпадает с ядром и можно приближенно считать, что в системе координат, связанной с атомом, движутся только электроны, а ядро покоится. Учет движения ядра относительно общего центра тяжести и электронов приводит в теории к малым поправкам, Масса атома не равна в

точности сумме масс ядра и электронов, а меньше на величину дефекта масс. Дефект масс для легких атомов значительно меньше массы электрона, он растет с увеличением Z , но не превышает массы электрона даже для самых тяжелых атомов.

Внутренняя энергия атома – его основная характеристика. Атом является квантовой системой, его внутренняя энергия квантуется – принимает дискретный (прерывистый) ряд значений, соответствующих устойчивым, стационарным состояниям атома. Промежуточные значения эта энергия принимать не может. Самый низкий уровень энергии атома соответствует состоянию атома с наименьшей энергией – его основному или нормальному состоянию. Основное состояние атома наиболее устойчиво, в нем свободный, не подверженный внешним воздействиям, атом может находиться неопределенно долго. Все остальные возбужденные состояния атома обладают большей энергией. В возбужденное состояние атом может перейти из основного путем излучательного квантового перехода, поглотив квант электромагнитной энергии или получив энергию от другой частицы при столкновении с ней (безызлучательный переход).

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

1.1.1. Спектр атома водорода

Эмиссионный линейчатый спектр атомных паров можно возбудить различными способами. Для этого необходимо возбудить, например электрическим разрядом, внешние (“оптические”) электроны, т.е. перевести их на более высокие орбиты. При переходе с возбужденных орбит в нижнее энергетическое состояние выделяется избыточная энергия в виде световых квантов. Спектр возникает при различных видах электрического разряда через газ (дуговой разряд, искровой разряд, бомбардировка газа или пара электронами, освещении светом подходящей длины волны и др.). Во всех этих случаях возникают спектральные линии, длины волн которых характерны для изучаемого газа. В зависимости от условий возбуждения интенсивность линий может сильно различаться так, что некоторые линии могут даже отсутствовать при тех или иных способах возбуждения. Можно даже иногда возбудить одну-единственную линию из

всего линейчатого спектра данного вещества. Таким образом, внешний вид спектра газа сильно зависит от условий возбуждения, однако при изменении условий возбуждения исчезают или появляются только строго определенные для каждого вещества спектральные линии, совокупность которых и составляет характерный для него линейчатый спектр. Установлено также, что линии в атомных спектрах располагаются не беспорядочно, но во многих случаях составляют определенные группы или как принято говорить, серии, см. Рис. 1.1.1.

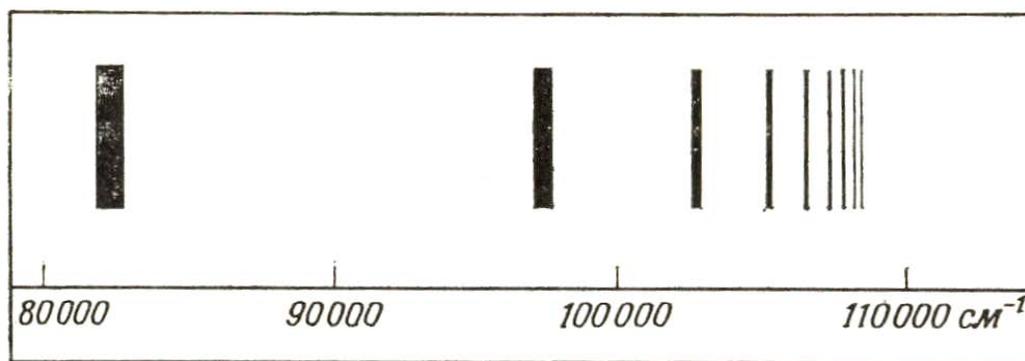


Рис. 1.1.1. Схематическое изображение спектра поглощения атомарного водорода, полученного на фотопластинке.

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

$$\lambda = \lambda_{\infty} \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (1.1)$$

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

$$\nu = A - \frac{R}{n^2} \quad (1.2)$$

где A и R - постоянные, а n - по прежнему равно 3, 4, 5, Из формулы (1.2) видно, что по мере увеличения n линии располагаются все теснее и теснее друг к другу, как бы сходясь к некоторому пределу, лежащему у значения $\nu_{\infty} = A = 27412.9 \text{ см}^{-1}$ или, в длинах волн - $\lambda_{\infty} = 3647.0 \text{ \AA}$. Волновые числа, входящие в формулу (1.2), должны вычисляться через длины волн $\lambda_{\text{вак}}$, отнесенные к вакууму. Поэтому при переходе от измеренных в воздухе длин волн к волновым числам необходимо делать пересчет. Если через λ обозначить длину волны, отнесенную к воздуху, то $\lambda = \lambda_{\text{вак}}/n$, где n - показатель преломления воздуха. Хотя для видимой части

спектра при нормальных условиях значение n близко к единице ($n-1 = 3 \times 10^{-4}$), все же при точности, с которой производятся спектроскопические измерения, различие между λ и $\lambda_{\text{вак}}$ вполне заметно - для области спектра 5000 \AA $\lambda - \lambda_{\text{вак}} \sim 1.5 \text{ \AA}$. Между постоянными A и R в формуле (2) имеется простое и точно выполняемое соотношение: $A = R/22$. Это позволило волновые числа линий серии Бальмера представить формулой только с одной постоянной:

$$\nu = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2}, (n = 3, 4, 5, \dots) \quad (1.3)$$

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

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

$$\nu = T_1(n_1) - T_2(n_2) \quad (1.4)$$

Для каждой данной серии $T_1(n_1)$ имеет постоянное значение, а $T_2(n_2)$ - переменное. Функции T_1 и T_2 получили название спектральных термов. Сравнение с формулой (1.3) показывает, что для Бальмеровской серии спектра атома водорода $T_1 = R/22$ и $T_2 = R/n_2$.

1.1.2. Спектральные термы

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

1. Из бесконечного числа электронных орбит, возможных с точки зрения классической механики, осуществляются в действительности только определенные дискретные орбиты, Они удовлетворяют определенным квантовым условиям, Кроме того, электрон, находящийся на одной из этих орбит, несмотря на то, что он движется с ускорением, не излучает электромагнитных волн.

2. Излучение испускается или поглощается при переходе электрона из одного квантового состояния в другое (при квантовом скачке), причем разность энергий этих двух состояний излучается или поглощается в виде светового кванта с энергией $h\nu$ (h – постоянная Планка, ν – частота излучения). Световой квант излучается при переходе атома из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией; при обратном переходе квант излучения поглощается. Таким образом, имеет место соотношение $h\nu = E_2 - E_1$ где E_1 и E_2 - энергии верхнего и нижнего состояний. Это условие называется условием частот Бора. Волновое число излучаемого или поглощаемого света получается из условия частот:

$$\nu = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h} \quad (1.5)$$

Из сравнения формулы (1.5) с соотношением Ридберга $\nu = T_1 - T_2$ следует, что сериальные термы пропорциональны значениям энергии атома E_i с точностью до некоторой постоянной. Так как опыт показывает, что каждый атом характеризуется определенным рядом термов, то Бор предположил, что каждый атом может находиться лишь в определенном ряде устойчивых стационарных состояниях, характеризуемых вполне определенными значениями энергии E_i . В стационарном состоянии атом не излучает. Излучение происходит только при переходе атома из одного стационарного состояния в другое. При этом правило частот Бора позволяет по энергии атома в различных стационарных состояниях определять испускаемые им частоты, то есть определять его спектр. Таким образом, каждому терму соответствует определенное значение энергии атома. Положим $T_i = -E_i/h$, тогда правило частот Бора (1.5) непосредственно приводит к соотношению Ридберга (1.4). Наименьшей по абсолютному значению энергии атома соответствует наибольший по численному значению терм. Связь между величиной термов и энергией экспериментально обнаруживается в опытах. Было установлено, что при столкновении электронов с атомами неупругое столкновение с передачей энергии атому может произойти только тогда, когда кинетическая энергия электрона больше, чем вычисленная по разности термов энергия, соответствующая переходу атома из основного состояния в возбужденное. Количество энергии, потерянное электроном при столкновении, в точности равно энергии возбуждения атома, вычисленное исходя из спектра. Кроме того, после такого столкновения наблюдается излучение спектральной линии, соответствующей переходу из возбужденного состояния в основное состояние.

1.1.3. Строение атома водорода и водородоподобных ионов

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

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

$$v_{ik} = \frac{E_k}{h} - \frac{E_i}{h} \quad (1.6)$$

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

$$f = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1.7)$$

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

$$E_{ном.} = C - \frac{Ze^2}{r}, \quad (1.8)$$

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

$$E_{кин.} = \frac{m_e v^2}{2} \quad (1.9)$$

Полная энергия электрона в этом случае будет равна $E = E_{ном.} + E_{кин.}$:

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

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

$$\frac{Ze^2}{r} = m_e v^2 \quad (1.11)$$

Используя это соотношение преобразуем выражение для полной энергии к виду

$$E = C - \frac{Ze^2}{2r} \quad (1.12)$$

Полагая аддитивную постоянную $C = 0$ получим

$$E = -\frac{Ze^2}{2r} \quad (1.13)$$

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

$$r = \frac{p^2}{m_e e^2 Z} \quad (1.14)$$

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

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

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

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

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

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c} \quad (1.17)$$

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

$$E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} \quad (1.18)$$

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

$$T = \frac{RcZ^2}{h^2} \quad (1.19)$$

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

$$\nu = \frac{RZ^2}{h^2} \quad (1.20)$$

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

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

Переходя к волновым числам, имеем:

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

При $Z = 1$ и $n_i = 2$ эта формула совпадает с формулой Бальмера для водорода. Из выражения (1.18) следует, что энергия электрона в атоме

водорода может принимать только дискретные значения, то есть энергия атома квантуется. Подставив в (1.18) фундаментальные постоянные и выразив энергию в электрон-вольтах, получим, что $E = -13.6/n^2$ эВ ($n = 1, 2, 3, \dots$), то есть энергетические состояния атома водорода образуют последовательность энергетических уровней, изменяющихся в зависимости от n состояние с минимальной энергией, или основное состояние, соответствует $n = 1$ его энергия $E_1 = -13.6$ эВ. Состояния с $n > 1$ являются возбужденными.

Придавая n различные численные значения, получим для атома водорода согласно формуле для полной энергии возможные уровни энергии стационарных состояний электрона, которые схематически представлены на рисунке в виде горизонтальных прямых. С увеличением квантового числа n энергетические уровни все больше и больше сближаются и при $n \rightarrow \infty$ получим $E \rightarrow 0$. Таким образом, электрон в атоме водорода обладает минимальной энергией -13.6 эВ при $n = 1$ и максимальной $E_n = 0$ при $n = \infty$. Отметим, что выше уровня $E = 0$ электрон может иметь любую энергию, так как в данном случае он является свободным. Электронам, связанным в атоме, отвечает $E < 0$. Для удаления электрона из атома, находящегося в основном состоянии, требуется затратить энергию, называемую энергией ионизации E_i . Как следует из рисунка $E_i = 13.6$ эВ.

Для удаления электрона из атома, находящегося в данном возбужденном состоянии, надо затратить энергию, называемую энергией связи $E_{св}$ данного состояния. Так, например, энергия связи первого возбужденного состояния ($n = 2$) равна 3.4 эВ. Кроме того, вводится понятие энергии возбуждения $E_{возб}$ – энергии, которую необходимо сообщить атому, чтобы электрон из основного состояния перешел в возбужденное состояние. Так энергия возбуждения для состояния, соответствующего $n = 2$ равна 10.4 эВ, для $n = 3$ равна 12.1 эВ.

На Рис. 1.1.2 стрелками показаны переходы, приводящие к излучению линий, принадлежащих разным сериям спектра излучения атома водорода.

Например, переход электронов с возбужденных уровней ($n = 2, 3, 4, \dots$) на основной ($n = 1$) приводит к появлению серии Лаймана, переход с возбужденных уровней ($n = 3, 4, 5, \dots$) на уровень $n = 2$ - к серии Бальмера, переход с возбужденных уровней ($n = 4, 5, 6, \dots$) на уровень $n = 3$ - к серии Пашена и так далее.

Спектр поглощения атома водорода является линейчатым, однако при нормальных условиях он содержит только одну серию Лаймана. Это объясняется тем, что при относительно небольшой температуре и давлении атомы водорода не возбуждены и поглощение происходит только с первого энергетического уровня. При этом наблюдаются лишь переходы из основного состояния в возбужденные, то есть возникает серия Лаймана.

Эта серия водородных линий расположена в далекой ультрафиолетовой части спектра, ее главная линия имеет длину волны

$\lambda = 1216 \text{ \AA}$. Таким образом, весь спектр атомного водорода целиком охватывается формулой Бальмера.



Рис. 1.1.2. Серийные зависимости атома водорода.

1.2. Методы атомной спектроскопии

В атомной спектроскопии выделяют три основных метода исследования вещества: эмиссионный, абсорбционный и атомная флуоресценция. На практике наиболее часто используются первые два метода: эмиссионный и абсорбционный. Сопоставление в видимой области спектра такого вида спектров наглядно видно из рассмотрения Рис. 1.2.1. На графике показаны значения длин волн в нанометрах. Из графиков видно, что дублет 579-576.9 нм полос ртути хорошо разрешен, тогда как для натрия дублет 5889.9-5895.9 \AA находится на пределе разрешения.

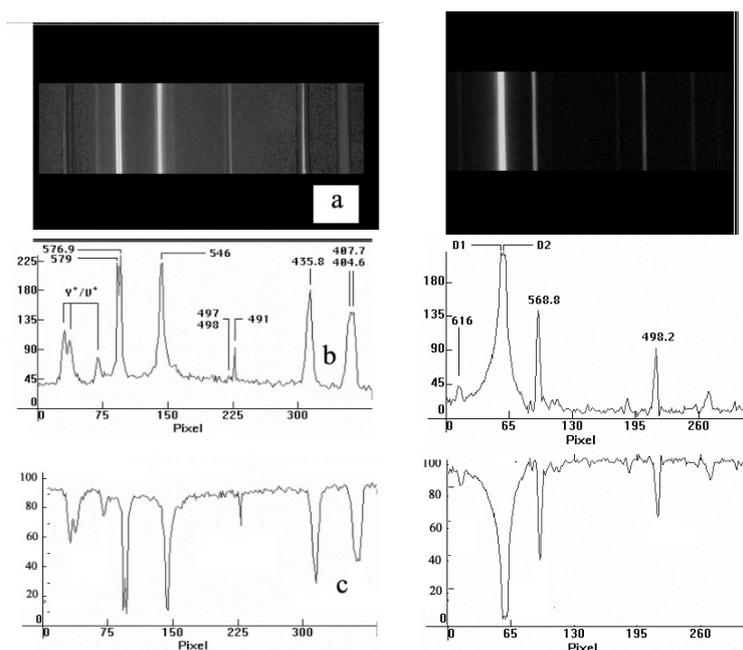


Рис. 1.2.1. Спектр паров ртути (слева) и натрия (справа): а - при визуальном наблюдении, б - эмиссионный спектр, с-абсорбционный спектр.

1.3. Абсорбционная атомная спектроскопия

Атомная абсорбция

(АА) является процессом, когда атом, находящийся в основном (нижнем) энергетическом состоянии поглощает порцию (квант) энергии и переходит в возбужденное состояние. Количество поглощаемой энергии будет расти по мере увеличения числа атомов на пути светового луча. Соотношение между количеством поглощенного света и концентрацией анализируемого вещества (аналита) определяется с помощью градуировочных стандартных графиков и может быть использовано для определения неизвестной концентрации путем измерения количества поглощенного данным веществом света. Современные приборы можно откалибровать в процессе измерений и получить на экране данные о концентрации аналита.

Основные узлы прибора для реализации АА метода состоят из ряда блоков: источника света, устройства или источника для получения нейтральных атомов, монохроматора для выделения аналитических линий соответствующих химических элементов, светового приемника с электроизмерительной аппаратурой и дисплея для отображения результатов измерений, см. Рис. 1.3.1. В качестве светового источника чаще всего используется лампа с полым катодом или газоразрядная лампа.

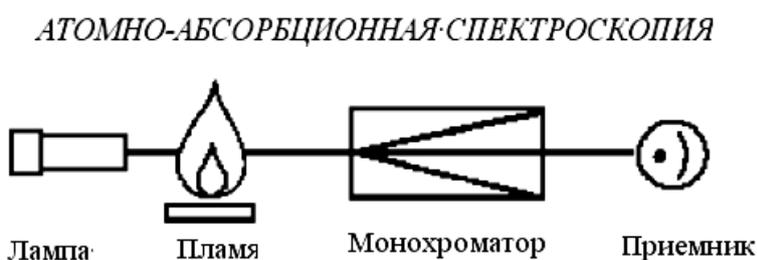


Рис. 1.3.1. Схема атомно-абсорбционной спектроскопии

Атомный источник должен обеспечивать получение нейтральных атомов аналита изучаемого вещества. Энергия такого источника для получения нейтральных атомов получается путем нагревания вещества с помощью воздушно-ацетиленовой или азотно-кислородно-ацетиленового пламени. Вещество вводится в пламя в виде аэрозоли. Пламенная горелка устанавливается таким образом, чтобы световой пучок проходил через пламя, где свет поглощается атомами аналита.

Основным недостатком метода АА, основанного на пламенном способе получения атомов аналита является относительно низкая эффективность горелки. При таком способе только малая часть атомов достигает пламени и атомизированный аналит быстро выводится из рабочей части пламени. Устройство для атомизации аналита, в котором эти недостатки отсутствуют, должно для достижения большей чувствительности анализа удерживать атомы в области светового пучка в течение всего периода измерений.

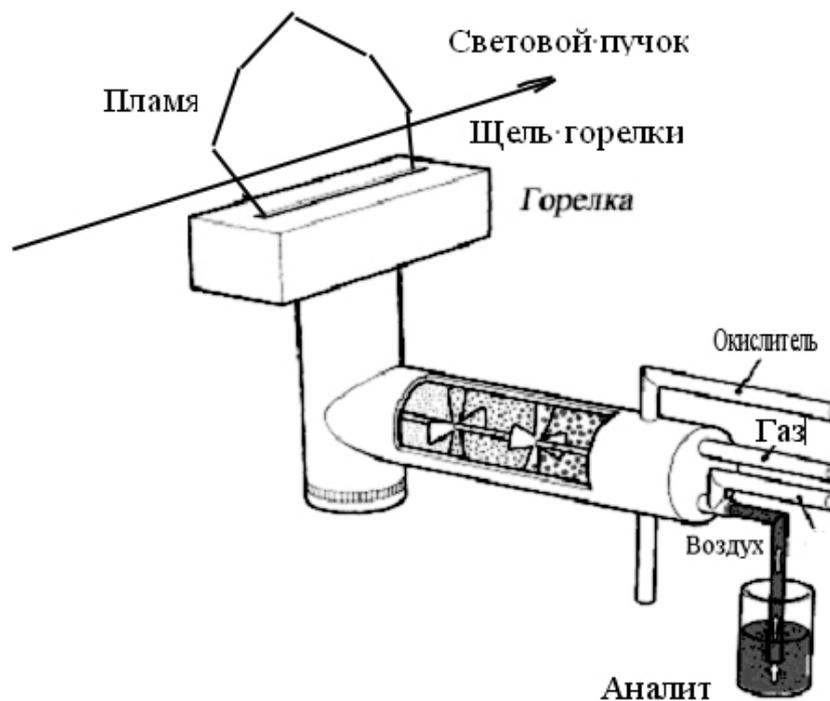


Рис. 1.3.2. Схема горелки со смесителем и устройствами подвода газов.

Графитовая печь с электро-нагревом обеспечивает эти требования. При использовании метода АА с графитовой печью (Graphite Furnace Atomic Absorption—GFAA) пламя, как источник атомов аналита, заменяется графитовой трубкой с электро-нагревом. Образец помещается в графитовую трубку, которая нагревается по определенной программе, позволяющей прогревом при определенной температуре последовательно удалять растворитель и главные сопутствующие (матричные) элементы, а затем атомизировать оставшийся образец.

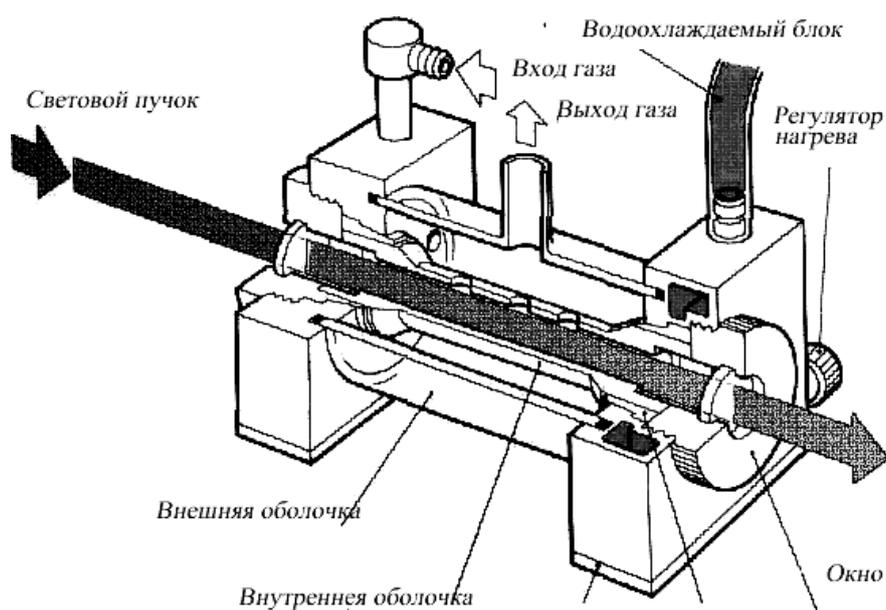


Рис. 1.3.3. Чертеж графитовой печи с основными деталями.

В результате, все атомы аналита атомизируются при этом они остаются в пределах графитовой печи и соответственно в пределах светового луча в течение всего времени измерений, в результате чувствительность измерений существенно увеличивается. Время анализа при использовании графитовой печи увеличивается, чем при пламенном анализе и малая доля элементов в анализе может быть измерена с помощью GFAA. Таким образом, повышение чувствительности GFAA и способности GFAA анализировать очень малое количество вещества, и при этом имея возможность непосредственно анализировать твердые вещества, значительно расширяют возможности метода атомной абсорбции.

1.4. Эмиссионная атомная спектроскопия

Эмиссионная атомная спектроскопия это процесс когда измеряется излучение возбужденных или ионизованных атомов вещества. Излучение возникает тогда, когда энергия теплового нагрева или электронного удара переводит атом вещества в возбужденное или ионизованное состояние.

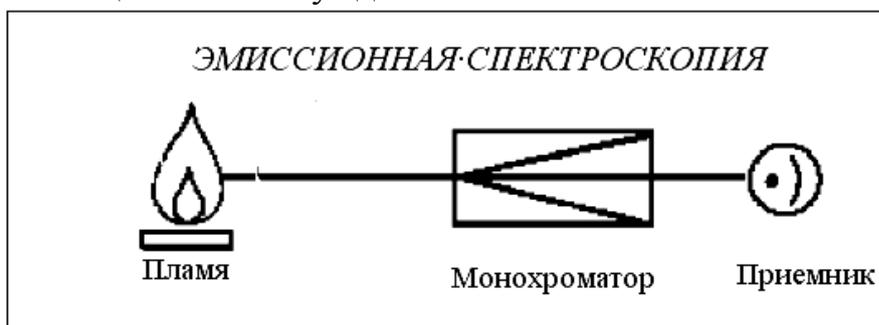


Рис. 1.4.1. Схема эмиссионной спектроскопии

Свет излучается, когда атом или ион возвращается в исходное (основное) состояние. Излучаемая при этом длина световой волны является специфичной (характеристична) для химических элементов образца.

Однако этот метод предъявляет повышенные требования к устройствам атомизации вещества. В начале для возбуждения атомов, как и в абсорбционной спектроскопии, использовались пламенные источники, которые были затем заменены более эффективными электро-термальными источниками. Эти источники: электрическая дуга и искра использовались при качественном и количественном анализе твердых образцов, но они были сложны в работе, что ограничивало их применение. Вследствие этих ограничений метод эмиссионной спектроскопии был менее распространен по сравнению с атомной абсорбцией. Это состояние резко изменилось после разработки способа атомизации вещества с помощью метода индуктивно связанной плазмы (Inductively Coupled Plasma Emission–ICP). Метод ICP устраняет многие проблемы, связанные с применением прежних источников возбуждения атомов и является причиной

значительного расширения применений метода эмиссионной спектроскопии в прикладных задачах.

Источник индуктивно связанной плазмы (ICP)

Источник ICP представляет аргоновую плазму, которая образуется при взаимодействии высокочастотного эл-магнитного поля и ионизованного газа аргона. Этот источник позволяет достичь очень высоких температур, вплоть до 100000К, тогда как для аналитической практики достаточно иметь диапазон 5500-80000К. Эти температуры позволяют атомизировать элементы и минимизировать химическое взаимодействие между ними. ICP образуется путем истечения аргонового газа между двумя кварцевыми трубками, см. Рис.1.4.2.

Высокочастотное эл-магнитное поле взаимодействуя с электрически заряженной плазмой сжимает ее отодвигая от стенок и выталкивает из трубки (горелки), что обеспечивает охлаждение источника. Плазма образуется, когда аргоновый газ становится проводящим в результате электрического разряда, возникающего при взаимодействии аргона с быстрыми электронами и ионами. В области наведенного (индуцированного) эл-магнитного поля заряженные частицы (электроны и ионы) быстро перемещаются в кольцевой части трубки. Поскольку они при столкновениях испытывают препятствие для истечения они нагреваются и дополнительно ионизируются.

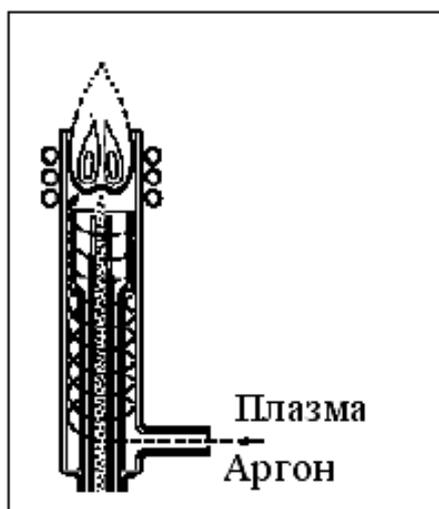


Рис. 1.4.2. Горелка для индуктивно связанной плазмы (ICP).

Этот процесс происходит почти непрерывно и плазма расширяется до полного истечения. Достигнув вершины плазма имеет округленную форму. Вещество в виде аэрозоля подается по центральной трубке а центр истекающей плазмы. Это позволяет вводить пробу в узкую область и получить локальный источник оптического излучения и химически инертной атмосферы. Этим достигается широкий динамический диапазон для аналитических измерений при минимуме химических взаимодействий с посторонними газами. Аргон также используется как носитель для доставки образца в рабочую зону плазмы.

Сочетание ICP и масс-спектрометрии (Inductively Coupled Plasmal Mass Spectrometry–ICP-MS) обеспечивает объединение плазменного источника с квадрупольным масс-спектрометром. ICP-MS позволяет использовать способность аргонового ICP источника получать однозаряженные ионы химических элементов вещества. Эти ионы затем направляются для анализа в квадрупольный масс-спектрометр. Функция масс-спектрометра аналогична той, что делает монохроматор в методах АА или ICP. Однако, в отличие от выделения отдельных аналитических длин волн, масс-спектрометр разделяет ионы, которые вводятся от ICP согласно их отношению масса/заряд. Ионы разделяются с учетом их величины масса/заряд и поступают на приемник (детектор) тока, который определяет количество поступивших ионов. В этом отношении метод ICP-MS имеет много общего с эмиссионным методом ICP. Сочетание ICP-MS дает возможность анализировать более широкий ряд химических элементов и обеспечивает более широкую рабочую область по сравнению с методом ICP за исключением обнаружительных пределов по чувствительности метода АА с графитовым нагревателем. Метод ICP-MS является также одним из немногих аналитических методов позволяющих количественно определять изотопный состав элементов и их концентрацию в образце.

Выбор метода для аналитических работ

Важным критерием для выбора аналитической техники является минимальное количество вещества, аналитический интервал измеряемых концентраций, чувствительность, цена прибора, влияние посторонних примесей, удобство работы на приборе и надежность методики измерений. Эти критерии рассмотрим ниже применительно к разным методам спектрометрии: пламенной АА, с графитовой печью АА (GFAA), эмиссионной ICP и ICP масс-спектрометрии (ICP-MS).

Обнаружительный предел в атомной спектрометрии

Нижний предел величины обнаружения химического элемента является важным критерием при выборе аналитической техники, с помощью которой предполагается решить конкретную задачу анализа. Если не известны заранее пределы измеряемой концентрации вещества, то эта величина может быть первостепенно важна при выборе метода. Типичные пределы обнаружения элементов для основных методов атомного анализа показаны на Рис.1.4.3. и даны в Табл.1.1 для шести методов: пламенной АА, с образованием гидридов АА, с графитовой печью АА(GFAA), эмиссионной ICP и ICP масс-спектрометрии. В целом, лучший результат по пределу обнаружения химического элемента достигается с помощью ICP-MS или с графитовой печью АА.

Для ртути и других элементов, которые образуют гидриды, холодные пары ртути часто влияют на пределы обнаружения, поскольку это влияет на условия измерений.

Таблица 1.1

Пределы обнаружения элементов методами атомной спектроскопии

Elem	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP Emission	ICP-MS	Elem	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP Emission	ICP-MS
Ag	1.5		0.005	0.6	0.002	Mo	45		0.03	0.5	0.001
Al	45		0.1	1	0.005 ^a	Na	0.3		0.005	0.5	0.0003 ^c
As	150	0.03	0.05	2	0.0006 ^b	Nb	1500			1	0.0006
Au	9		0.15	1	0.0009	Nd	1500			2	0.0004
B	1000		20	1	0.003 ^c	Ni	6		0.07	0.5	0.0004 ^c
Ba	15		0.35	0.03	0.00002 ^d	Os				6	
Be	1.5		0.008	0.09	0.003	P	75000		130	4	0.1 ^a
Bi	30	0.03	0.05	1	0.0006	Pb	15		0.05	1	0.00004 ^d
Br					0.2	Pd	30		0.09	2	0.0005
C					0.8 ^e	Pr	7500			2	0.00009
Ca	1.5		0.01	0.05	0.0002 ^d	Pt	60		2.0	1	0.002
Cd	0.8		0.002	0.1	0.00009 ^d	Rb	3		0.03	5	0.0004
Ce				1.5	0.0002	Re	750			0.5	0.0003
Cl					12	Rh	6			5	0.0002
Co	9		0.15	0.2	0.0009	Ru	100		1.0	1	0.0002
Cr	3		0.004	0.2	0.0002 ^d	S				10	28 ^j
Cs	15				0.0003	Sb	45	0.15	0.05	2	0.0009
Cu	1.5		0.014	0.4	0.0002 ^c	Sc	30			0.1	0.004
Dy	50			0.5	0.0001 ^f	Se	100	0.03	0.05	4	0.0007 ^b
Er	60			0.5	0.0001	Si	90		1.0	10	0.03 ^a
Eu	30			0.2	0.00009	Sm	3000			2	0.0002
F					372	Sn	150		0.1	2	0.0005 ^a
Fe	5		0.06	0.1	0.0003 ^d	Sr	3		0.025	0.05	0.00002 ^d
Ga	75			1.5	0.0002	Ta	1500			1	0.0005
Gd	1800			0.9	0.0008 ^g	Tb	900			2	0.00004
Ge	300			1	0.001 ^h	Te	30	0.03	0.1	2	0.0008 ^k
Hf	300			0.5	0.0008	Th				2	0.0004
Hg	300	0.009	0.6	1	0.016 ⁱ	Ti	75		0.35	0.4	0.003 ^l
Ho	60			0.4	0.00006	Tl	15		0.1	2	0.0002
I					0.002	Tm	15			0.6	0.00006
In	30			1	0.0007	U	15000			10	0.0001
Ir	900		3.0	1	0.001	V	60		0.1	0.5	0.0005
K	3		0.005	1	0.0002 ^d	W	1500			1	0.005
La	3000			0.4	0.0009	Y	75			0.2	0.0002
Li	0.8		0.06	0.3	0.001 ^c	Yb	8			0.1	0.0002 ^m
Lu	1000			0.1	0.00005	Zn	1.5		0.02	0.2	0.0003 ^d
Mg	0.15		0.004	0.04	0.0003 ^c	Zr	450			0.5	0.0003
Mn	1.5		0.005	0.1	0.00007 ^d						

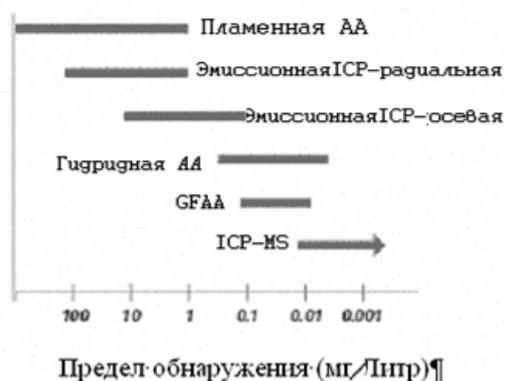


Рис. 1.4.3. Типичные пределы обнаружения для основных методов атомной спектроскопии.

Аналитический рабочий диапазон

Этот диапазон определяется из условия, что количественные результаты по измерению концентрации элемента могут быть выполнены на приборе без его дополнительной градуировки. Выбирая тот или иной метод определения концентрации элемента, следует исходить из

минимизации времени, которое потребуется для анализа других образцов отличающихся по концентрации. Величину рабочего интервала также могут снизить требования по подготовке образцов, что может быть связано с целью уменьшения возможных ошибок. На Рис. 1.7 показаны аналитические диапазоны для разных методов при выборе типовых условий анализа. Производительность анализа. Эта характеристика метода определяется, как число образцов или элементов, которые могут быть измерены за единицу времени. Для большинства методов, связанных с обнаружением предельных концентраций выдвигаются требования скорее по точности измерений, чем по скорости анализа или производительности. Когда эти обстоятельства не ставятся во главу угла, то основным фактором, определяющим производительность анализа, является число одновременно анализируемых элементов.

Пламенная АА спектрометрия

Пламенная АА спектрометрия является хорошим примером производительности анализа, когда ведется анализ большого числа образцов при большом числе анализируемых химических элементов. Для типового анализа одного элемента требуется примерно 3^{-10} секунд.

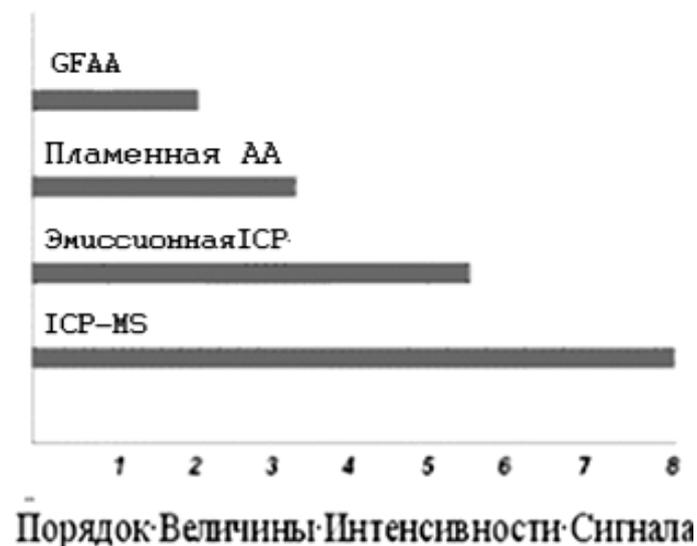


Рис. 1.1.10. Типичные рабочие диапазоны для основных методов атомной спектроскопии.

Однако, пламенная АА требует специальных источников света и требуется выбрать определенные (оптические) условия измерений для каждого элемента, а кроме того могут для разных элементов потребоваться разные газы для пламенного источника. В автоматизированных пламенных устройствах АА все образцы обычно анализируются на один элемент, для анализа последующего элемента происходит дополнительная настройка и т.д. В результате, даже при часто используемом многоэлементном анализе, пламенная АА является методом, направленным на анализ одного элемента.

Спектрометрия АА с графитовой печью (GFAA)

Как и пламенная АА спектрометрия с графитовой печью GFAA является по преимуществу методом, направленным на анализ одного элемента.



Рис. 1.4.4. Типовая относительная стоимость приборов атомной спектроскопии.

Поскольку необходимо регулировать программу подъема температуры для удаления растворителя и сопутствующих компонент, влияющих на атомизацию вещества. Вследствие этого метод GFAA имеет невысокую производительность. В графитовой печи один анализ требует времени 2-3 минут.

Эмиссионная ICP является по своей сущности многоэлементным методом с высокой производительностью. Типичная ICP система может выполнять анализ 10-40 элементов за минуту для отдельного образца. Когда требуется определить небольшое число элементов в одном образце, анализ нового образца требует затрат времени порядка 15-30 секунд для установления теплового равновесия плазмы.

ICP-MS, также, как и эмиссионная ICP, является многоэлементным методом с высокой производительностью, типичный анализ составляет 20-30 элементов за минуту времени. Это время зависит от уровня измеряемой концентрации и требуемой точности анализа.

Аппаратура АА и GFAA с графитовой печью более просты по своему устройству и по преимуществу обеспечивают одноэлементный анализ в результате их рыночная цена меньше чем для многоэлементной аппаратуры, какой является эмиссионная ICP и ICP-MS. Универсализация аппаратуры требует дополнительной автоматизации, что повышает ее стоимость по сравнению с типовыми базовыми схемами таких приборов.

Анализ элементов практически для всех методов осложняется взаимовлиянием анализируемых компонентов в источнике. Вместе с тем, эти особенности взаимовлияния хорошо изучены и могут быть учтены с помощью существующих методов коррекции или компенсации такого рода взаимовлияния элементов. Обобщение видов взаимовлияния, которые все могут быть проконтролированы и соответствующие приемы компенсации приведены в Табл.1.2.

Таблица 1.2

Методы учета взаимовлияний в атомной спектроскопии

Метод	Типы взаимовлияния (возмущения)	Метод компенсации
Пламенная АА	Ионизационные Химические Физические	Ионизационный буфер Разбавление, метод добавок
GFAA	Физические и химические Молекулярная абсорбция Спектральные	Коррекция влияния фона Зеемана или сплошного фона источника Коррекция влияния фона Зеемана
Эмиссионная ICP	Спектральные Матричные	Коррекция фона или использование альтернативных аналитических линий Внутренний стандарт
ICP-MS	Перекрытие масс Матричные	Межэлементная коррекция, использование метода Динамической Реакционной Ячейки, использование альтернативных масс- величин или увеличение разрешающей способности Внутренние стандарты

Другие критерии сравнения методов включают легкость управления, удобство работы на приборе и методология документирования и обработки результатов.

Аппаратура пламенной АА спектрометрии весьма удобна в работе. Многочисленные применения АА публикуются и доступны пользователям. Высокая точность анализа делает этот метод главным при анализе высоких концентраций.

Спектрометрия АА с графитовой печью (GFAA) позволяет определять малые количества аналита, но имеет небольшой рабочий диапазон. Производительность при работе с образцами меньше, чем у других методов атомной спектроскопии. Требования к оператору выше, чем в методе пламенной АА.

Эмиссионная ICP является лучшей многоэлементной техникой атомной спектроскопии с высокой производительностью при работе с образцами и очень широким аналитическим рабочим диапазоном. Техника снабжена хорошей документацией и удобна для приложений. По требованиям к оператору занимает промежуточное положение между пламенной АА спектрометрией и с графитовой печью (GFAA).

ICP-MS относится к методу, который способен определять следы и ультрамалые количества концентраций и способен вести изотопный анализ. Существует полная документация по взаимовлиянию, что облегчает приложения метода, которые быстро растут. Требования к оператору подобны тем какие предъявляются при работе с GFAA и ICP.

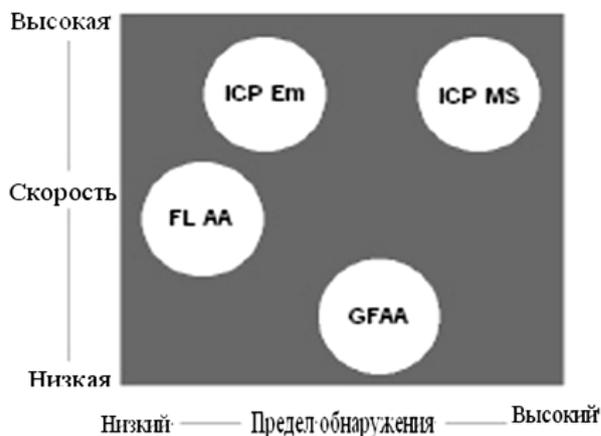


Рис.1.4.5. Типовая относительная стоимость приборов атомной спектроскопии. Обозначения: ICP Em- эмиссионная ICP, FL AA-пламенная АА.

Главный критерий для выбора метода атомной спектроскопии–диапазон концентраций и производительность аналитических работ проиллюстрирован на Рис.1.4.5. Когда выбирается аппаратура исходя из предела обнаружения аналита, то методы пламенной АА и эмиссионной ICP благоприятны для работы при средних и высоких концентрациях, тогда как приборы с графитовой печью(GFAA) и ICP-MS лучше подходят для низких концентраций аналита. Аппаратура ICP и ICP-MS является многоэлементным средством анализа и удобна при измерениях большого числа элементов.

Основные характеристики метода пламенной АА спектроскопии

Чувствительность метода – отношение изменения оптической плотности к изменению концентрации:

$k = dD/dC$, где k – чувствительность, D – оптическая плотность, C – концентрация. Чувствительность метода зависит от многих факторов–вероятности электронного перехода, типа атомизатора, эффективности атомизации и др. Существующие методические приёмы позволяют повышать или, наоборот, понижать чувствительность.

Характеристическая концентрация C_x определяется как концентрация элемента в растворе, которой соответствует пропускание $T = 99 \%$ (оптическая плотность $D = -\lg T = 0,0044$)

Методика атомно-абсорбционных определений. Различают несколько приемов измерений физических величин для установления концентраций. Важнейшими из них являются метод градуировочного графика, метод добавок, метод стандарта, метод прямого отсчета и титрование с установлением точки эквивалентности (стехиометричности) по измеренным физическим величинам.

Метод градуировочного графика. Линейная зависимость между измеряемой величиной интенсивности аналитического сигнала F и концентрацией C может быть представлена уравнением

$$F = a + bC, \quad (1.23)$$

где a и b – постоянные величины.

Если известны значения величин a и b , то по измеренной количественной характеристике величины интенсивности сигнала F можно найти значение концентрации. Для определения параметров уравнения готовится серия эталонных растворов, имеющих заданные концентрации $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$, для которых измеряются величины $F_1, F_2, F_3, \dots, F_n$. Решая систему из n уравнений, находят параметры a и b . Эти параметры можно найти также графическим способом, если на оси абсцисс отложить значения концентраций в эталонных растворах, а на оси ординат – соответствующие значения F .

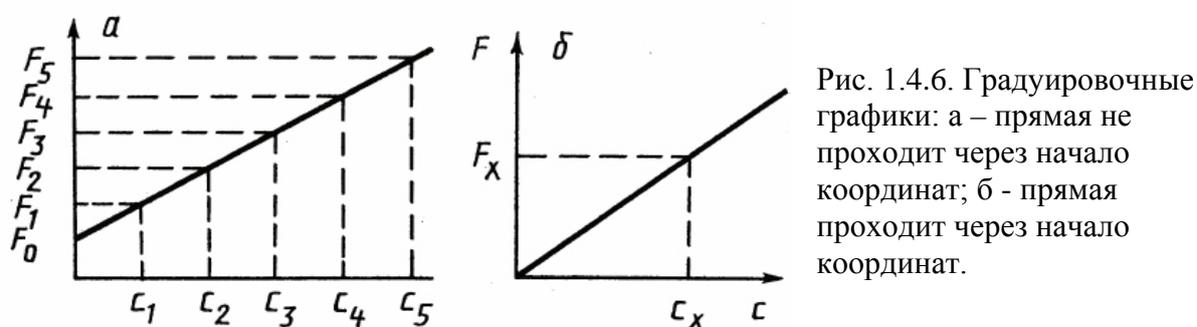


Рис. 1.4.6. Градуировочные графики: а – прямая не проходит через начало координат; б - прямая проходит через начало координат.

По пересечению полученной прямой линии с осью ординат (Рис.1.4.6) определяется величина a и по тангенсу угла наклона прямой – величина b . Найденные таким образом константы уравнения связи между величиной F и концентрацией C представляют собой средние значения из ряда экспериментально измеренных величин. Поэтому погрешность определения этих констант уменьшается с увеличением числа измерений.

Градуировочный график позволяет устанавливать концентрацию C_x определяемого компонента по измеренному значению F_y для исследуемого раствора, не прибегая к вычислению, т. е. находить значение концентрации по точке на оси абсцисс, отвечающей измеренному значению величины. Для устранения возможного влияния матрицы в эталонные (калибровочные) растворы вводят элементы составляющие матрицу в максимальном приближении к качественному и количественному составу образца. В случаях, когда смоделировать в калибровочных растворах состав образца невозможно, анализ проводят методом добавок.

Метод добавок

Нередко измеряемое свойство зависит не только от концентрации определяемого компонента, но и ряда других факторов (например, посторонние примеси, гидролиз продукта реакции, сопутствующие

окислительно-восстановительные процессы и т.д.). Поэтому измерение физической величины растворов различной степени разбавления может дать значительные отклонения от ожидаемой зависимости. Кроме того, условия, при которых строится градуировочный график, могут не совпадать с условиями контрольных измерений. Эти отклонения нередко являются источниками погрешностей. Для предупреждения таких погрешностей используется метод добавок. Сущность метода состоит в измерении F_1 исследуемого раствора концентрации C_x с последующим введением в него эталонной добавки определяемого компонента и повторным измерением F_2 . Если зависимость между F и концентрацией линейная, значение C_x можно найти по уравнениям:

$$F_1 = K C_x \quad (1.24)$$

$$F_2 = K(C_x + C_0), \quad (1.25)$$

где C_0 – концентрация эталонной добавки; K – постоянная величина.

При совместном решении этих уравнений получаем:

$$C_x = \frac{F_1}{F_2 - F_1} C_0 \quad (1.26)$$

Рассчитать величину C_x можно и графическим способом. Для этого по оси абсцисс откладывается значение концентрации, а по оси ординат — измеряемой величины F (Рис.1.4.7).

Экстраполяцией прямой линии, отвечающей уравнению (1.23), до пересечения с осью абсцисс находится отрезок, равный значению искомой концентрации. Чтобы уменьшить погрешность определения, можно применить несколько различных по величине стандартных добавок.

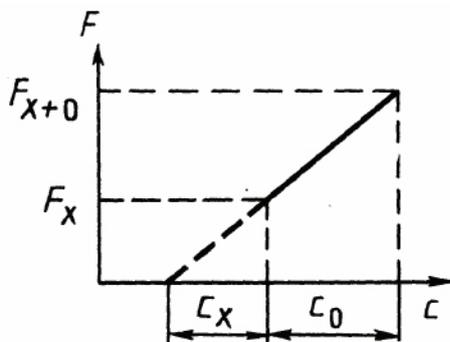


Рис. 1.4.7. Способ нахождения концентрации вещества методом добавок.

Метод прямого отсчета

Если в уравнении, выражающем зависимость между свойством и концентрацией, известны входящие в него константы, концентрацию можно вычислять непосредственно по измеренной физической величине. Например, в фотометрическом анализе концентрация окрашенного соединения вычисляется по значению оптической плотности раствора согласно закону светопоглощения:

$$D = \varepsilon l C \quad (1.27)$$

где D – оптическая плотность раствора, C – концентрация, ε – молярный коэффициент поглощения, определяется природой растворённого вещества, ε и l известны, что позволяет производить прямой

расчёт концентрации по измеренному значению D . Нахождение концентраций по уравнениям связи можно отнести к числу наиболее простых и нетрудоемких способов. Однако в лабораторной практике предпочтение отдается методу градуировочного графика или методу добавок. Недостатком расчетного метода является то, что теоретически установленная связь между концентрацией и физической величиной строго соблюдается только в идеальных условиях. При решении практических задач в большинстве случаев вероятны некоторые отклонения от установленных закономерностей (сопутствующие химические процессы в растворе, неидеальная работа измерительной системы и т. д.).

Изменения условий диспергирования, испарения и атомизации анализируемого вещества, протекание в атомизаторе побочных химических процессов взаимодействия атомов определяемого вещества с компонентами пробы, продуктами сгорания углеводородного топлива не позволяет однозначно оценивать концентрацию атомов в поглощающем слое по их концентрации в пробе. Вследствие этого невозможно рассчитать коэффициент поглощения K_x и теоретически найти зависимость оптической плотности D от концентрации $C(D = f(C))$. Поэтому все количественные методы анализа в АА носят сравнительный характер и проводятся с использованием эталонных образцов методом калибровочного графика или методом добавок.

При низких концентрациях элемента в пробе, высокой степени атомизации и отсутствия влияния посторонних элементов, зависимость оптической плотности от концентрации имеет линейный характер и прямая проходит через начало координат. Учитывая это, стандартные растворы и анализируемые образцы разбавляют до концентраций, значение оптических плотностей которых не превышает 0,6 – 0,7.



Литература к разделам 1.1-1.4

1. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. М. Наука, 1965, 322с.
2. Барсуков В.И. Атомный спектральный анализ. М. Машиностроение, 2005.
3. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М. Химия, 1982.
4. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М. Наука, 1966.
5. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. М. Химия, 1971.
6. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М. Мир, 1979.
7. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.

8. Проспект Перкин Елмер. Руководство по атомной спектроскопии. Техника и Применения, 2008
9. Жукова Е.В., Золотарев В.М., Маргарянц Н.Б., Михайловский Ю.К. Оптические методы научных исследований. Учеб. пособие. Часть 1. СПб.: ИТМО, 2001, 66с.
10. James W. Robinson. Atomic Absorption Spectroscopy. Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, Marcel Dekker, Inc., New York, 1966
11. Morris Slavin. Atomic Absorption Spectroscopy, 2nd Edition- John Wiley & Sons, N.Y. etc., 1978
12. Bernhard Welz. Atomic Absorption Spectroscopy. Verlag Chemie, Weinheim, N.Y., 1976
13. C. Th. J. Alkemade, R. Herrmann. Fundamentals of Analytical Flame Spectroscopy. Adam Hilger Ltd., Bristol, 1979
14. Michael D. Lumb. Luminescence Spectroscopy. Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978
15. Mansel Davies. Infrared Spectroscopy and Molecular Structure an outline of the principles. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1963
16. James W. Robinson. Atomic Absorption Spectroscopy. Marcel Dekker, Inc., New York, 1966
17. Jon C. Van Loon. Analytical Atomic Absorption Spectroscopy Selected Methods, Academic Press, New York, 1966
18. Проспект фирмы Bruker (Германия).

1.5. Рентгеновские методы

1.5.1. Рентгеновская спектроскопия

Теоретические основы

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

проб, взятых из расплава с целью контроля и корректировки состава основной массы сплава перед литьем.

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

$$\lambda = 11.3 - 0.02 \text{ нм}, \quad E = 0.11 - 60 \text{ кэВ}$$

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

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$$

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

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

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

Рентгеновские лучи

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

Модель атома Бора

Модель атома Бора описывает строение атома в виде положительно заряженного атомного ядра, окруженного электронными оболочками (Рис.1.2.1). Электроны различных оболочек различаются по энергии связи с атомным ядром. При теоретическом рассмотрении энергетические оболочки часто заменяются схемой энергетических уровней. Чем ближе электрон к ядру, тем сильнее его связь с атомом. Поэтому для удаления электрона самой внутренней оболочки атома, необходима определенная минимальная энергия. Чтобы удалить электрон со второй внутренней оболочки атома, необходима минимальная энергия, меньшая, чем та, которая необходима для удаления самых внутренних электронов. Таким образом, связь электронов в атоме тем слабее, чем дальше они удалены от атомного ядра. Минимальная энергия, необходимая для удаления

электрона из атома, и, таким образом, энергия, с которой электрон связан с атомом, называется также энергией связи электрона в атоме.

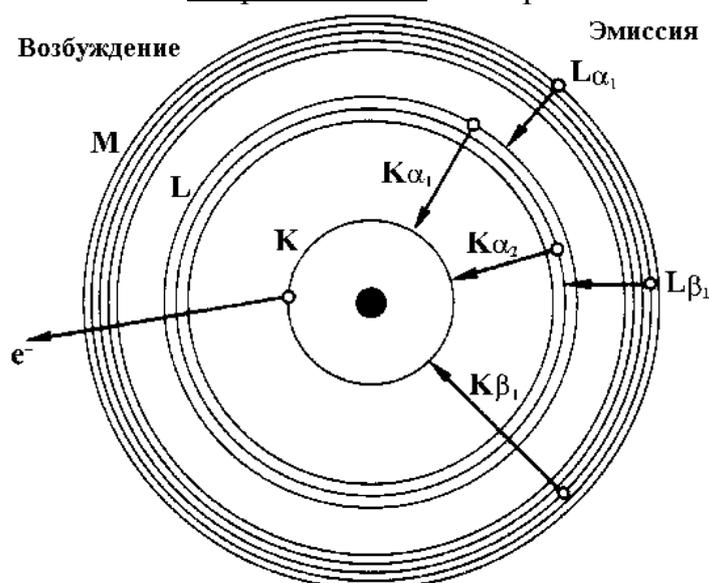


Рис.1.5.1 Модель атома Бора, модель электронных оболочек

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

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

Характеристическое излучение

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

Допустим, что один из электронов внутренней оболочки получил порцию энергии, например в результате неупругого соударения или поглощения рентгеновского кванта. Такой электрон будет удален из атома. Образовавшаяся вакансия заполняется электроном с более высокой оболочки. При этом высвобождается энергия, соответствующая разности участвующих в этом процессе энергетических уровней. Высвободившаяся энергия или излучается (эмитируется) в виде рентгеновских квантов, или передается другому электрону оболочки (эффект Оже). Вероятность образования рентгеновского кванта в этом процессе называется выходом флуоресценции τ . Она зависит от атомного номера элемента и оболочки, в

которой образовалась вакансия. Для легких элементов τ очень мала (примерно 10^{-4} для бора) и быстро достигает значения 1 для К-оболочки более тяжелых элементов (например, урана). Однако решающим фактом является то, что энергия или длина волны рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется характеристическим рентгеновским излучением. Такова основа определения химических элементов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Определения

Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. К-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении К-оболочки; L-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении L-оболочки и т.д. (Рис.1.5.2). К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы α , β , γ , ... с нумерацией 1, 2, 3, ... для установления различий между разными оболочками и подуровнями.

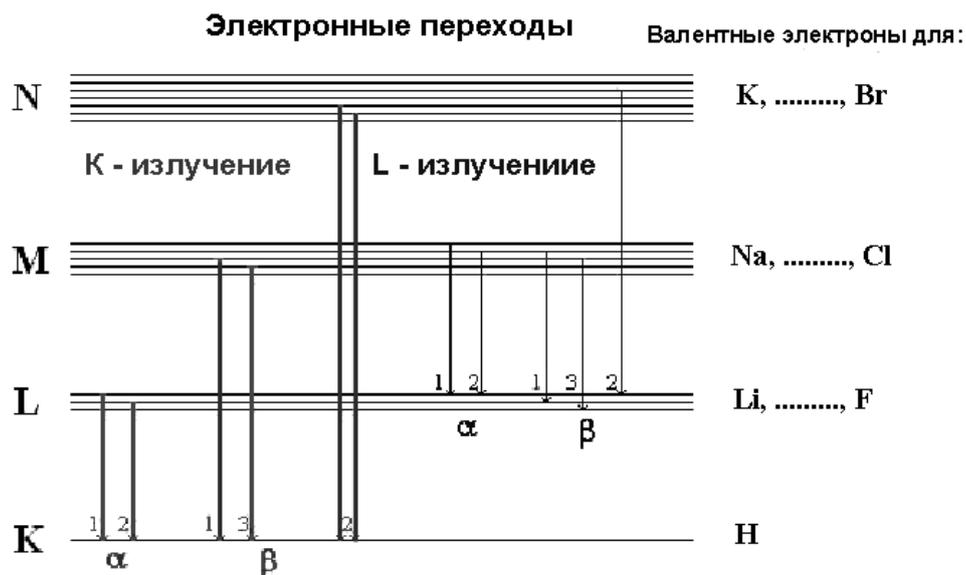


Рис.1.5.2 Уровневая схема строения разных атомов и разрешенные переходы.

Возбуждение характеристического излучения

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

электронам необходимо передать энергию большую, чем их энергия связи в атоме.

Для этого существуют различные возможности:

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

Облучение рентгеновскими квантами с подходящей энергией.

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

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

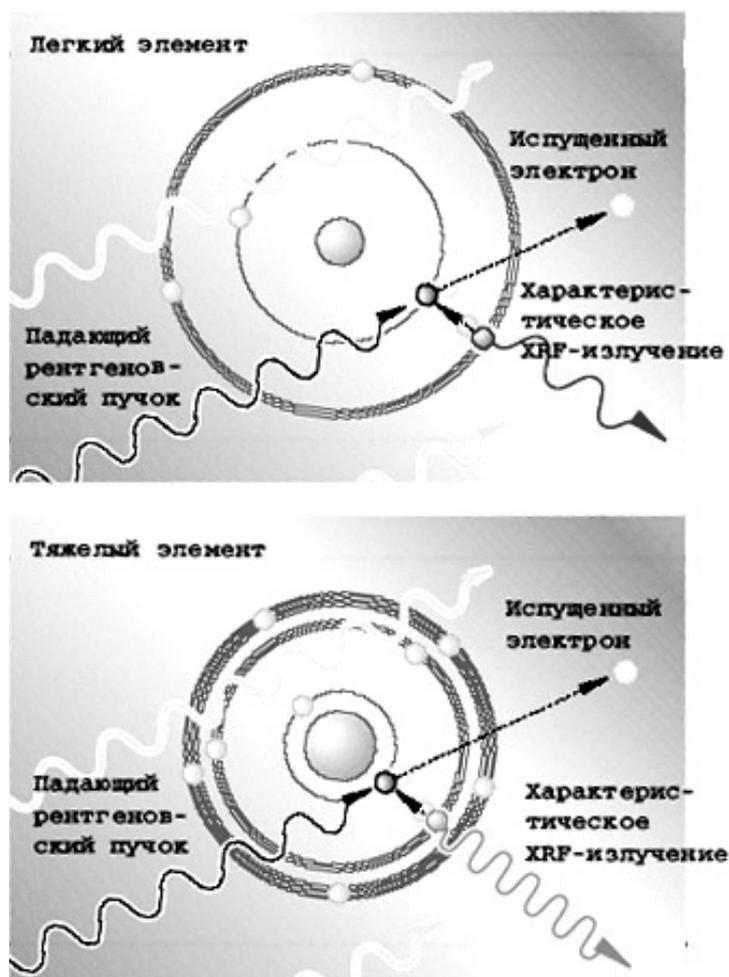


Рис. 1.5.3 Схема эмиссии характеристического излучения.

Рентгеновские трубки, спектр тормозного излучения

Электроны испускаются из нагретого материала катода и ускоряются, благодаря приложенному высокому напряжению, в направлении анода. При этом рентгеновская трубка наряду с тормозным излучением эмитирует, также и характеристическое излучение, которое имеет особую важность для флуоресцентного анализа (Рис. 1.5.4). Электроны проникают в материал анода и теряют там свою энергию в результате торможения. Только малая часть энергетических потерь электронов (прим. 1-2% на материал анода) испускается в виде рентгеновских квантов. Большая часть энергии уходит на нагрев материала анода. Поэтому анод должен охлаждаться.

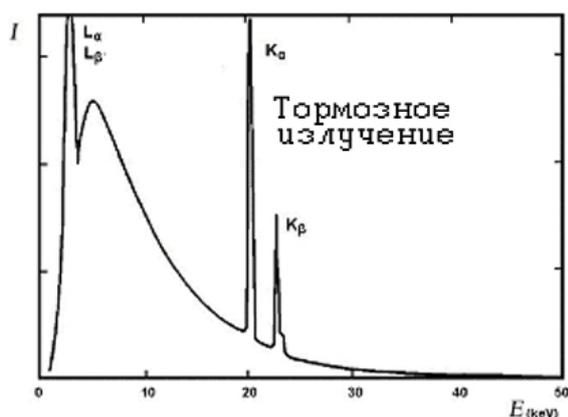


Рис. 1.5.4. Спектр тормозного излучения.

Если между анодом и катодом приложено напряжение 30 кВ (киловольт), то электроны приобретают энергию 30 кэВ (килоэлектрон-вольт) при прохождении этого напряжения. (Определение: 1 эВ = энергия, которую приобретает электрон при прохождении напряжения 1В). Представляя интенсивность таких рентгеновских лучей в зависимости от энергии, получают спектр тормозного излучения трубки.

Типы трубок

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

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

Трубка с боковым окном

В трубке с боковым окном к катоду приложено отрицательное напряжение. Электроны испускаются нагретым катодом и ускоряются в

направлении анода. Анод находится под нулевым потенциалом. Таким образом, разность потенциалов между анодом и материалом корпуса с **боковым** выходным окном отсутствует (Рис. 1.5.5).

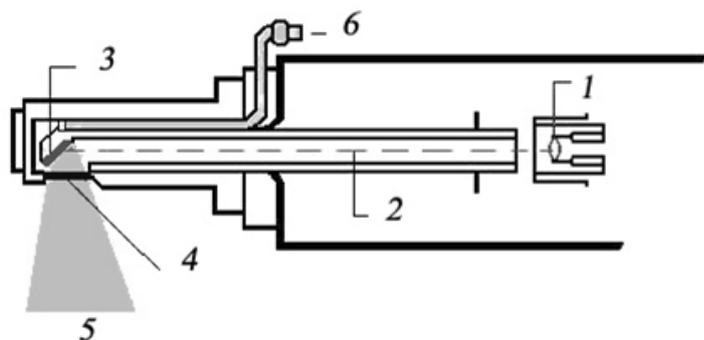


Рис. 1.5.5: Устройство трубки с боковым окном
1 - катод, 2 - пучок электронов, 3 - анод, 4 - бериллиевое окно, 5- рентгеновские лучи, 6- вода для охлаждения анода.

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

Трубка с торцевым окном

Трубка с торцевым окном отличается тем, что к аноду приложено **положительное** высокое напряжение, а бериллиевое выходное окно расположено на **торцевой** стороне корпуса трубки (Рис. 1.5.6)

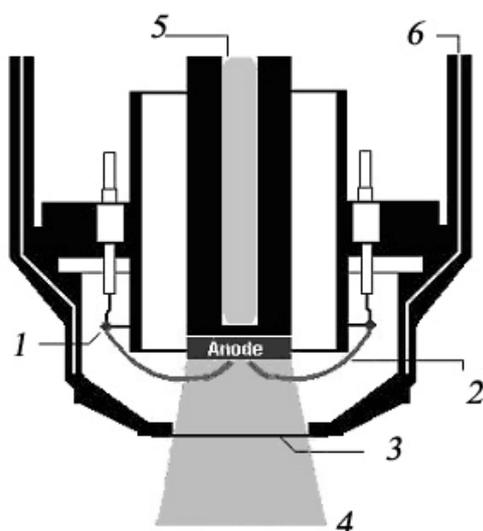


Рис. 1.5.6. Устройство трубки с торцевым окном.
1 - катод в виде кольца, 2 - пучок электронов, 3 - бериллиевое окно, 4 - рентгеновские лучи, 5 - деионизованная вода для охлаждения анода, 6 - вода для охлаждения корпуса.

Кольцевой катод располагается вокруг анода и находится под нулевым потенциалом. Электроны испускаются нагретым катодом и ускоряются в направлении электрических силовых линий над анодом. Благодаря тому факту, что между положительно заряженным анодом и окружающим материалом, включая бериллиевое окно, имеется разность потенциалов, обратно рассеянные электроны будут по физическим

условиям направляться обратно к аноду. При этом выходное окно **не** будет нагреваться. Бериллиевое окно остается "холодным" и, поэтому, может быть значительно более тонким по сравнению с трубкой с боковым окном. Обычно используются окна с толщиной 125 и 75 мкм. Это условие выполняется для того, чтобы легкие элементы возбуждались характеристическим L-излучением материала анода (например, родия).

Из-за приложенного высокого напряжения для охлаждения анода должна применяться неэлектропроводная, деионизированная вода. Приборы с трубками с торцевым окном по этой причине снабжены замкнутым внутренним контуром водяного охлаждения с деионизированной водой, которая также охлаждает головную часть трубки.

Возбуждение характеристического излучения в образце

Для возбуждения характеристического излучения элемента в материале образца используются тормозное излучение и характеристическое излучение материала анода рентгеновской трубки. Очень важно знать, что химический элемент в пробе может эмитировать рентгеновское излучение тогда, когда энергия возбуждающих рентгеновских квантов выше, чем энергия связи (край поглощения) внутреннего электрона элемента. При облучении пробы с рентгеновским напряжением, например, 20 кВ, максимальная энергия квантов, эмитируемых трубкой, составляет 20 кэВ. Поэтому, например, невозможно возбудить K-излучение элементов с атомным номером $Z \geq 43$, так как энергия связи их K-уровня выше, чем 20 кэВ. Возбуждение K-излучения более тяжелых элементов производится при напряжении генератора 60 кэВ. В качестве стандартного материала анода используется родий (Rh), так как характеристическое излучение этого элемента одновременно подходит для возбуждения тяжелых и легких элементов.

В Таблице 1.3 представлены энергии и длины волн характеристических линий родия, а также наиболее тяжелые элементы, которые могут быть возбуждены с помощью той или иной из перечисленных в таблице линий.

*Таблица 1.3
Характеристические линии родия*

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

Из Таблицы 1.3 следует, что:

K-линии тяжелых элементов от родия до тантала (Ta) принципиально могут быть возбуждены только с помощью тормозного излучения родиевой трубки, так как энергии родиевых линий для этого не хватает. В этом случае рекомендуется устанавливать напряжение генератора 60 кэВ.

Элементы до молибдена (Mo) возбуждаются Rh K-излучением. Rh KB1-излучение может уже возбудить элемент рутений (Ru), но это излучение обладает низкой интенсивностью по сравнению с Rh KA-излучением.

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

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

Поглощение, массовый коэффициент ослабления

При прохождении рентгеновского излучения через вещество пробы происходит ослабление его интенсивности. Степень ослабления зависит как от энергии излучения, так и от химического состава поглощающего. Тяжелые элементы поглощают сильнее, чем легкие: свинец толщиной 1 мм поглощает испускаемые при рентгеновской флуоресценции высокоэнергетические лучи полностью, а полипропилен (углеводород) толщиной 1 мм почти пронизаем для высокоэнергетического рентгеновского излучения. Рентгеновские кванты с меньшей энергией поглощаются сильнее, чем кванты с большей энергией: кванты, эмитируемые из элемента бора, имеют, например, очень маленькую энергию 1,185 кэВ (= 67 нм) и почти полностью поглощаются уже в пленке полипропилена толщиной 6 мкм.

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

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

μ = линейный коэффициент поглощения

Линейный коэффициент поглощения имеет размерность [1/см]. Он зависит от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов и от плотности ρ того материала, через который проходит излучение (в [г/см³]). Заменяя в вышеуказанном примере лист железа на слой порошка железа толщиной 1 мм, получим, что поглощение в нем слабее, так как плотность поглотителей меньше. Удельной характеристикой поглощения элемента Fe является не линейный коэффициент поглощения, а коэффициент, связанный с плотностью ρ поглощающего материала, μ / ρ = массовый коэффициент ослабления.

Массовый коэффициент ослабления имеет размерность [см²/г]. Он зависит лишь от атомного номера поглощающего элемента и от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов. На Рис. 1.5.7 схематически показан вид зависимости массового коэффициента ослабления от энергии или длины волны.

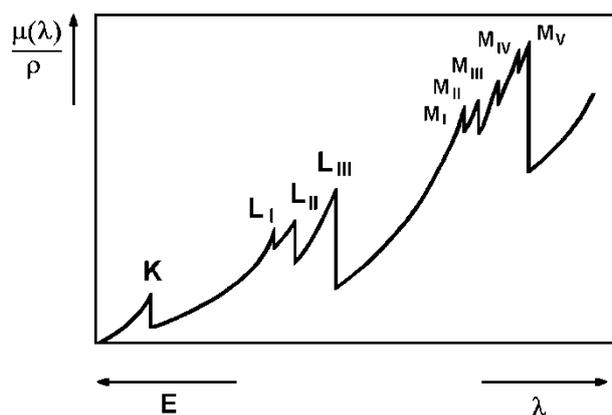


Рис. 1.5.7. Схематический вид зависимости массового коэффициента ослабления от энергии или длины волны.

Из Рис. 1.5.7 следует, что:

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

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

Толщина слоя, насыщенный слой

Чем сильнее поглощается излучение элемента в пробе, тем меньше толщина слоя пробы, из которого приходит измеряемое излучение. Вероятность измерения К-альфа кванта элемента молибдена (Mo KA1,

17,5кэВ) с глубины 0,5 мм на анализируемой поверхности стали существенно выше, чем в случае кванта углерода (С КA1,2, 0,282 кэВ). Отсюда следует вывод о том, что при анализе различных элементов в пробе свой вклад в измерение вносят также де-факто слои различной толщины. При анализе очень легких элементов, например, в твердом теле (таких как, например, Be, B, C, ...) необходимо иметь ровную поверхность пробы, так как их излучение исходит из слоя толщиной всего лишь в несколько атомных слоев. Излучение из более глубоких слоев практически полностью поглощается.

Проба считается **бесконечно толстой** для компонента излучения, если толщина пробы достаточна для того, чтобы практически полностью поглотить излучение обратной стороны пробы. Так, например, проба цемента толщиной 1 мм является практически бесконечно толстой для Fe КA1,2-излучения, поскольку излучение атомов железа на обратной стороне пробы почти полностью поглощается материалом пробы. Слой пробы с толщиной, достаточной, чтобы поглотить излучение линии элемента на большом процентном уровне (например, 90%), называется **насыщенным слоем**.

Необходимо с осторожностью подходить к пробам, состоящим из легких матриц, как, например, жидкости или полимеры (углеводороды). Для высокоэнергетического излучения тяжелых элементов в данном случае легко достижимы высокие значения толщин насыщенного слоя (например, 10 см). Нанесение жидких проб на фильтровальную бумагу – это метод, при котором эффект поглощения практически исключен. В этом случае говорят о **бесконечно тонкой** пробе. Расчет используемых в анализе толщин слоев в определенных материалах включен сегодня в пакеты современного программного обеспечения.

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

Вторичное возбуждение

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

Пример:

Si КA1-квант образовался в пробе под воздействием излучения рентгеновской трубки. Внутри пробы возможно поглощение этого кванта за счет передачи его энергии Al К-электрону. Образовавшийся в результате этого процесса ион Al может, в свою очередь, эмитировать рентгеновский квант. Таким образом, генерированное излучение кремния участвует также в эмиссии рентгеновского излучения алюминия. Этот эффект называется **вторичным возбуждением** (Рис. 1.5.8). В

количественном анализе должны быть учтены поправки на эффекты поглощения и вторичного возбуждения.

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

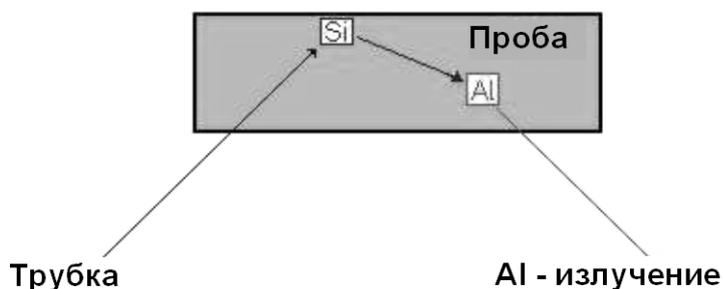


Рис. 1.5.8. Вторичное возбуждение.

Рассеяние спектра трубки в материале пробы

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

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

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

Рэлеевское рассеяние

Пришедшие из трубки рентгеновские кванты R_h изменяют в пробе направление своего движения без энергетических потерь. Таким образом, они могут дойти до детектора и могут быть измерены. В линейчатом спектре появляются линии материала анода (например, родия). Если элемент родий должен быть проанализирован в пробе с помощью родиевой трубки, то характеристическое излучение, пришедшее из трубки,

должно быть поглощено еще до пробы посредством фильтра первичного излучения.

Комптоновское рассеяние

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

Спектр амплитуд импульсов

При измерении рентгеновских лучей используется их способность ионизировать атомы и молекулы. В ряде материалов, используемых для детектирования рентгеновского излучения, под воздействием рентгеновских лучей возникают **импульсы**. Амплитуда этих импульсов пропорциональна энергии воздействующих рентгеновских квантов. Число рентгеновских квантов за время измерения, например, импульсы за секунду (имп/с = импульсы за секунду, кимп/с = килоимпульсы за секунду), называется интенсивностью излучения и содержит информацию о концентрации излучающего элемента в пробе. В современных рентгенофлуоресцентных спектрометрах в основном применяются два типа детекторов: газопропорциональный счетчик и сцинтилляционный счетчик. Ниже описан принцип действия этих счетчиков квантов.

Газопропорциональный счетчик

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

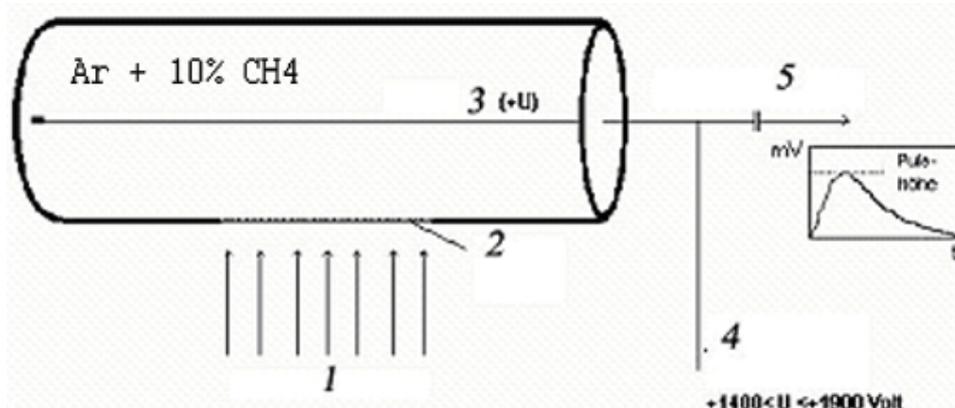


Рис. 1.5.9. Газопропорциональный счетчик.

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

Эта трубка заполнена подходящим газом (например, $Ar + 10\% CH_4$). К счетному проводу приложено положительное высокое напряжение (+U).

Сбоку на трубке имеется окно, закрытое материалом, проницаемым для рентгеновского излучения (Рис. 1.5.9). Рентгеновский квант проникает через окно в газовую камеру счетчика и поглощается там, ионизируя атомы и молекулы газа. Образовавшиеся положительные ионы движутся к катоду (стенки трубки), свободные электроны движутся к аноду, которым является счетный провод. Число образовавшихся электрон-ионных пар пропорционально энергии рентгеновского кванта. В среднем для создания одной электрон-ионной пары требуется примерно 0,03 кэВ. Таким образом, например, излучение элемента бора с энергией 0,185 кэВ создает примерно 6 пар, а К-альфа излучение молибдена с энергией 17,5 кэВ – 583 пары.

Образовавшиеся первичные электроны передвигаются к счетному проводу под действием приложенного электрического поля, обладающего цилиндрической симметрией. Величина высокого напряжения на счетном проводе выбирается таким образом, чтобы электроны могли получить достаточную энергию от электрического поля вблизи счетного провода для последующей ионизации атомов и молекул газа. Один электрон может создать до 10000 вторичных электрон-ионных пар. Вторичные ионы, движущиеся к катоду, создают измеряемый сигнал. Без этих процессов газового усиления сигналы, например, бора с 6 парами или молибдена с 583 парами зарядов, не были бы измеримыми. Эти сигналы было бы трудно выделить на фоне электронных шумов. Газовое усиление, таким образом, регулируется высоким напряжением на счетчике и выбирается несколько большим при измерении бора, чем при измерении молибдена. Измерительная электроника вырабатывает импульсы напряжения, амплитуда которых зависит от энергии поглощенных рентгеновских квантов.

Сцинтилляционный счетчик

Сцинтилляционный счетчик, применяемый в РФА, состоит из кристалла иодида натрия, легированного примесью таллия, - NaI (Tl). Толщина кристалла достаточно высока, чтобы поглотить все высокоэнергетические кванты, используемые в РФА. Энергия проникших в кристалл рентгеновских квантов постепенно передается атомам кристалла, которые, в свою очередь, излучают свет. Совокупность таких квантов света создает световую вспышку. Световая энергия этих световых вспышек – это энергия, которая пропорциональна энергии рентгеновского кванта, отданной кристаллу. Образовавшееся световое излучение достигает фотокатода, с поверхности которого эмитируются электроны. Эти электроны ускоряются во вторично-электронном умножителе или фотоумножителе и создают с помощью набора динодов так называемые вторичные электроны. На выходе умножителя в результате лавинообразного процесса вырабатывается измеряемый сигнал (Рис. 1.5.10).

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

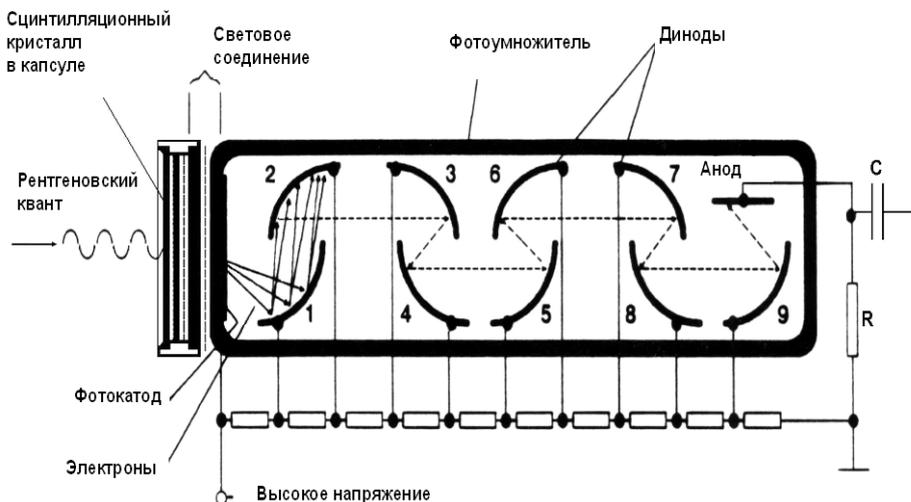


Рис. 1.5.10. Сцинтилляционный счетчик, включая фотоумножитель

Дифракция на кристаллической решетке

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

$$\Delta\lambda = n\lambda \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Величина n называется порядком интерференции.

При полуцелых значениях разности фаз: $n = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ волновые максимумы накладываются на волновые минимумы. Это приводит к полному ослаблению волн. При интерференции большого числа волновых цугов с одинаковой длиной волны и с одинаковым направлением распространения в условиях непрерывного сдвига фазы усиливаться будут только когерентные по отношению друг к другу волны. Все остальные волны в итоге будут практически полностью ослабляться.

В оптическом диапазоне ($\lambda = 380 - 750$ нм) часто применяются решетки с зеркальным отражением. Они состоят из зеркальных металлических поверхностей с набором эквидистантно расположенных на них штрихов. Для рентгеновского диапазона, поскольку длины волн здесь на 2 – 5 порядков меньше ($\lambda = 0,02 - 11$ нм) требуются очень маленькие расстояния, типичные для размеров межплоскостных расстояний кристаллической решетки, природных кристаллов.

Дифракционный эффект лежит в основе РФА. После возбуждения элемента в пробе (посредством рентгеновского излучения) излучается

набор длин волн, характеристичных для элемента. Для идентификации этих различных длин волн в РФА существуют два метода. В **энергодисперсионном РФА** применяется детектор, способный различать излучение с различными длинами волн. **Волнодисперсионный РФА** использует дифракционный эффект, чтобы разделить различные длины волн с помощью кристалла-анализатора. Затем детектор определяет интенсивность определенных длин волн.

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

Если параллельный пучок рентгеновских лучей падает на плоскость кристаллической решетки, то каждая расположенная на ней частица действует как центр рассеяния и эмитирует вторичную волну. Все вторичные волны собираются вместе в отраженную волну. Все эти отраженные волны интерферируют. Если условие усиления "Разность хода рентгеновских лучей = целое кратное длины волны" ($\Delta l = n\lambda$) выполняется не точно, то отраженные волны интерферируют с ослаблением. Для оставшихся длин волн условие усиления выполняется точно. Для определенной длины волны и определенного межплоскостного расстояния оно выполняется только при заданном угле, который называется брэгговским углом (Рис. 1.5.11).

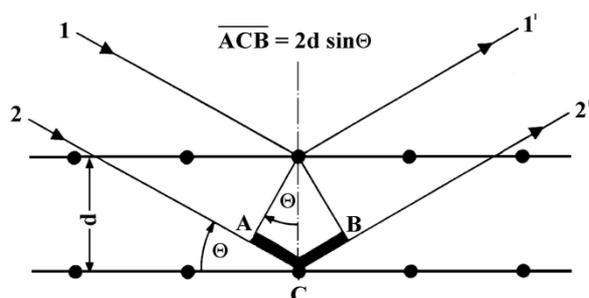


Рис.1.5.11.Условие отражения Брэгга

На кристалл, см. Рис. 1.5.11, с межплоскостным расстоянием d падает параллельное, когерентное рентгеновское излучение (1, 2) при условии усиления и рассеивается под углом θ (1', 2'). Часть излучения, которая рассеивается на 2-ой плоскости, будет иметь разность хода ACB по отношению к части излучения, рассеянной на 1-ой плоскости. Из определения синуса следует, что:

$$\frac{AC}{d} = \sin \theta \quad \text{или} \quad AC = d \sin \theta$$

Таким образом, разность хода ACB удваивается и равняется:

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

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

$$'ACB' = n\lambda$$

Отсюда получается условие отражения Брэгга: $n\lambda = 2d \sin \theta$.

Рис.2.12_а, 2.12_б, 2.12_с наглядно показывают условие отражения Брэгга для порядков отражения $n = 1, 2, 3$.

На основе условия отражения Брэгга становится возможным, измеряя угол θ , определять длину волны λ при известном межплоскостном расстоянии d , и соответственно, химический элемент, или при известной длине волны λ определять межплоскостное расстояние d , и соответственно, кристаллическую структуру. Это является основой для двух методов измерения, применяемых при качественном и количественном определении химических элементов (РФА) и кристаллической структуры (молекул) (РД) в зависимости от того, какая величина определяется при измерении угла θ - длина волны λ или значение $2d$ (Табл. 1.4):

Таблица 1.4

Дисперсионные рентгеновские методы

известная величина	искомая величина	измеряемая величина	метод измерения	тип прибора
d	λ	θ	рентгеновская флуоресценция	спектрометр
λ	d	θ	рентгеновская дифрактометрия	дифрактометр

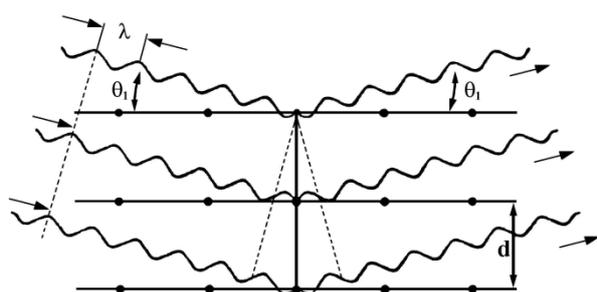


Рис. 1.5.12 а. Отражение 1-го порядка $\lambda = 2d \sin \theta_1$

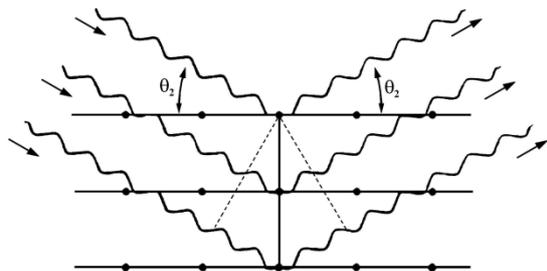


Рис. 1.5.12 б. Отражение 2-го порядка: $2\lambda = 2d \sin \theta_2$

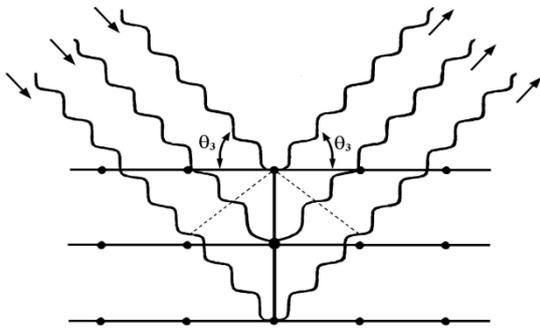


Рис. 1.5.12 с. Отражение 3-го порядка:
 $3\lambda = 2d \sin \theta_3$

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

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

Типы кристаллов

С помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа можно определять все элементы, начиная с Ве (атомный номер 4). Длины волн при этом охватывают диапазон значений в четыре порядка: 0,01 - 11,3 нм. Так как угол θ теоретически может принимать значения между 0° и 90° (а технически в приборе от 2° до 75°), то значения $\sin\theta$ варьируются только между 0 и +1. По уравнению Брэгга это означает, что:

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

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

- разрешающая способность
- отражательная способность (интенсивность)

Могут быть и другие критерии:

- термоустойчивость
- подавление более высоких порядков отражения
- собственное излучение

Таблица 1.5
Типы кристаллов

Кристалл	Обозначение	Диапазон элементов	Значение 2d (нм)
LiF(420)	Фторид лития	≥ Co KB1	0,1801
LiF(220)	Фторид лития	≥ V KA1	0,2848
LiF(200)	Фторид лития	≥ K KA1	0,4028
Ge	Германий	P, S, Cl	0,653
InSb	Антимонид индия	Si	0,7481
PET	Пентаэритрит	Al - Ti	0,874
AdP	Дигидрофосфат аммония	Mg	1,0648
TIAP	Гидрофталаат таллия	F, Na	2,5760
OVO-55	Многослойная структура [W/Si]	O - Si (C)	5,5
OVO-160	Многослойная структура [Ni/C]	B, C	16
OVO-N	Многослойная структура [Ni/BN]	N	11
OVO-C	Многослойная структура [V/C]	C	12
OVO-B	Многослойная структура [Mo/B4C]	B (Be)	20

Дисперсия, разрешение линий

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

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

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

Стандартные типы, многослойные структуры

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

Имеются разные плоскости сечения (200/220/420) кристаллов LiF. Разрешающая способность в ряду (200) -- (220) -- (420) увеличивается, а отражательная способность уменьшается (Рис.1.2.12).

LiF(200):

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

LiF (220):

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

LiF (420):

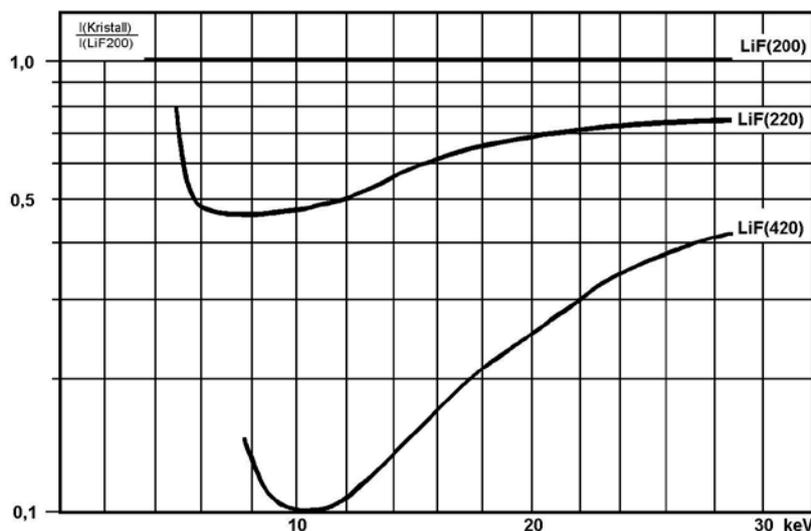


Рис. 1.5.13. Соотношение интенсивностей кристаллов LiF (220) и LiF (420) по сравнению с LiF (200). (Интенсивность LiF (200) = 1).

Принадлежит к специальным кристаллам; применяется для диапазона элементов, начиная с атомного номера 28 (Ni) или Co KV1; наилучшая разрешающая способность, но слабая отражательная способность.

Из Рис. 1.5.13 видно, что в диапазоне энергий вблизи 10 кэВ отражательная способность LiF (420) составляет только 10% от отражательной способности LiF (200).

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

Многослойные структуры – искусственным путем изготовленные "слоевые анализаторы". Межплоскостные расстояния d в них образуются при нанесении чередующихся тонких слоев двух материалов на подложку (Рис. 1.5.14). Многослойные структуры отличаются высокой отражательной способностью и уменьшенной разрешающей способностью. Для анализа легких элементов многослойная техника представляет собой значительное улучшение во многих приложениях по отношению к естественным кристаллам с большим межплоскостным расстоянием.

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

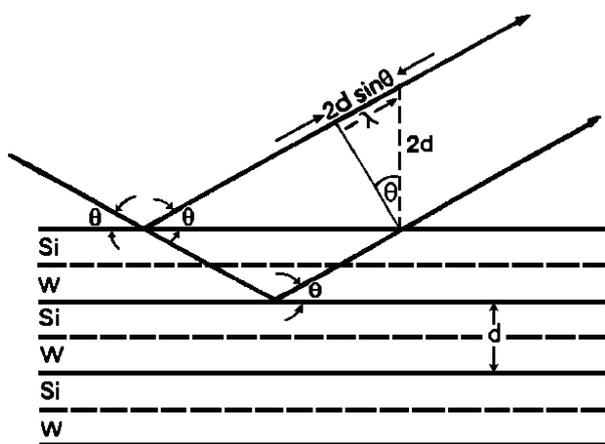


Рис. 1.5.14. Дифракция на слоях многослойной структуры Si/W.

Изогнутые кристаллы

Наряду с применением плоских кристаллов в спектрометрах используются преимущественно изогнутые кристаллы. Изгиб кристалла выбирается таким образом, чтобы происходила фокусировка входной щели излучения на выходную щель. Этим достигаются высокие интенсивности при пространственно ограниченной геометрии конструкции. Для фокусировки используются различные виды изгиба кристаллов. Наиболее употребительным является изгиб по логарифмической спирали (Рис.1.5.15 а), а также изгиб и шлифовка по Иогансону (Рис.1.5.15 б).

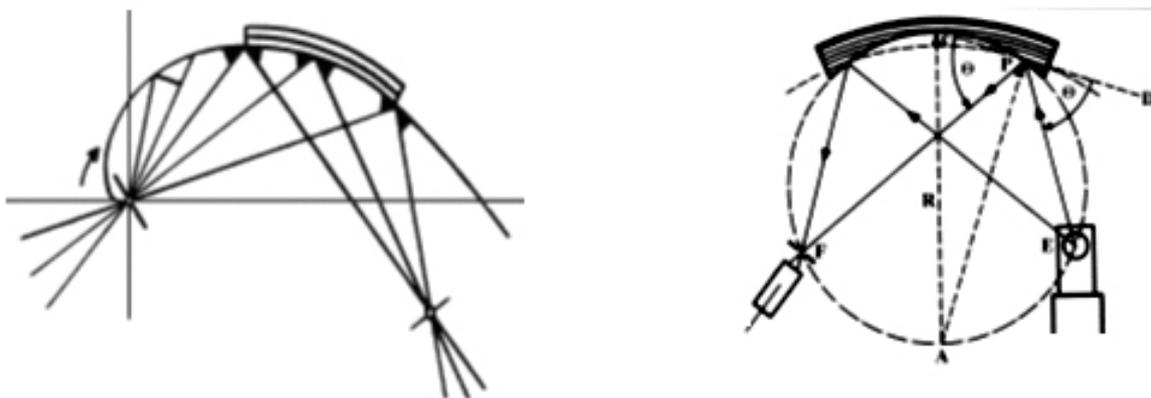


Рис.1.5.15. Слева-изгиб по логарифмической спирали. Справа-изгиб по Иогансону.

Многоканальные спектрометры

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

Для каждой линии определяемого элемента в MRS должна быть свой собственный измерительный канал с кристаллом, детектором и электронной секцией.

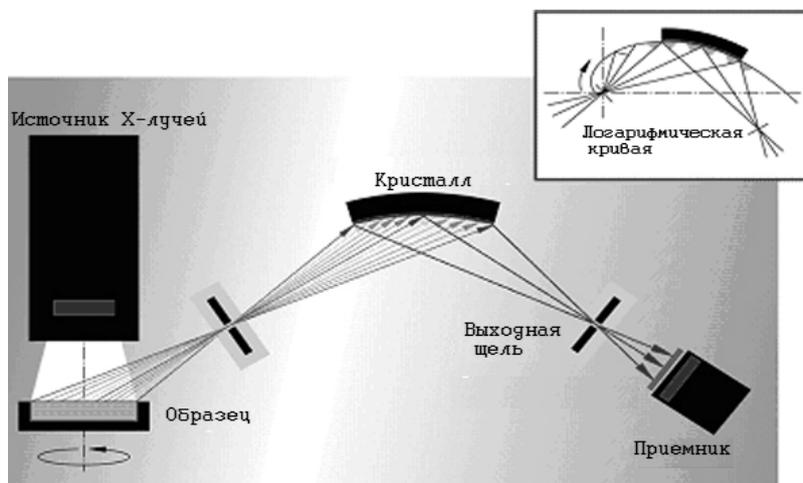


Рис. 1.5.16. Схема прохождения излучения в MRS.

Поскольку возможности геометрического расположения 28 каналов вблизи от пробы ограничены, то применяются так называемые монохроматоры со щелевой оптикой. Такой монохроматор состоит из системы входной щели, изогнутого фокусирующего кристалла и выходной щели (Рис.1.5.16). Кристаллы изогнуты по логарифмической спирали и фокусируют прошедшее через входную щель излучение с необходимой длиной волны на выходную щель. За выходной щелью установлен детектор. Все монохроматоры находятся в большой вакуумной камере. Стационарные каналы используются исключительно для количественного анализа. Для качественного анализа может быть применен сканер (Рис. 1.5.18).

Так как все элементы измеряются одновременно, то установка генератора (кВ/мА) должна быть выбрана таким образом, чтобы по возможности достичь наилучшего компромисса для измеряемых компонентов. При одновременном измерении следов элементов и основных элементов установка генератора производится таким образом, чтобы следы элементов могли быть измерены с максимально возможной интенсивностью. Это означает, что основные элементы, как правило, обладают очень высокой интенсивностью, которую больше не могут обрабатывать детекторы. В этом случае MRS могут быть оборудованы поглотителями (ослабителями) для основных элементов, которые уменьшают интенсивности этих элементов настолько, чтобы они находились в рабочем диапазоне детектора.

Сканер

Дополнительно к стационарным каналам в вакуумной камере многоканального спектрометра может быть установлен сканер. Сканер – это подвижный канал (линейный спектрометр), с помощью которого может быть последовательно запущен для измерения большой диапазон элементов.



Рис. 1.5.17. Монохроматор с поглотителем и пропорциональным счетчиком.

Сканер работает по физическому принципу окружности Роуланда, то есть кристалл и детектор передвигаются таким образом, что входная щель, кристалл и выходная щель находятся на окружности постоянного радиуса, а изменяется положение этой окружности (Рис. 1.5.18).

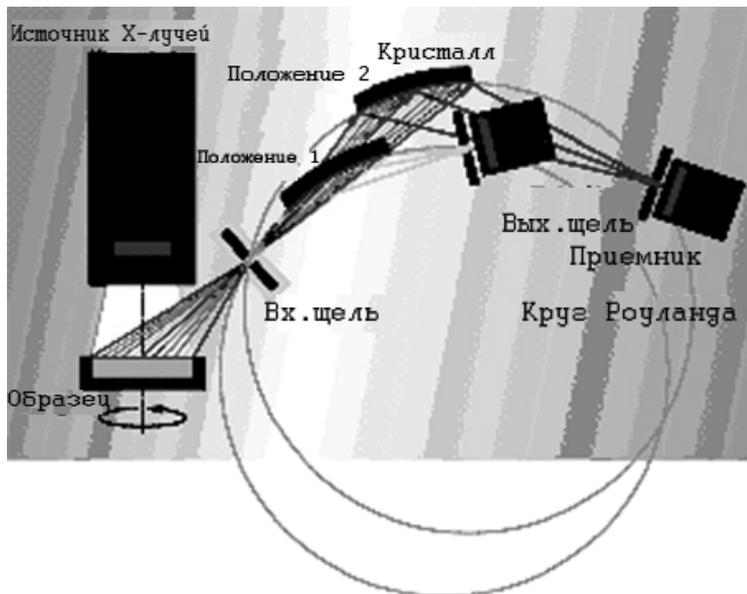


Рис. 1.5.18. Схема сканера, на основе окружности Роуланда.

Последовательный спектрометр SRS 200

Последовательный спектрометр SRS 200 - это прибор, оборудованный трубкой с боковым окном. В качестве стандартного материала анода трубки используется Cr. Аноды из других материалов (Mo, Ag, W, Rh, Au) могут быть получены дополнительно. Гониометр имеет угловой диапазон от 4° до 147° . Проточный пропорциональный счетчик и сцинтилляционный счетчик использовались как по отдельности, так и в варианте тандема. Прибор оснащен устройством смены масок первичного излучения и фильтров. В качестве материала фильтра для поглощения излучения хромовой трубки применяется алюминиевая фольга.

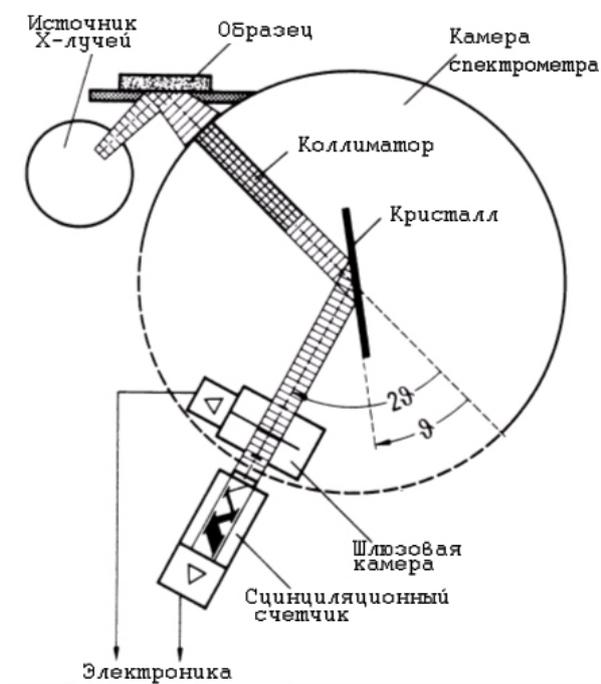


Рис. 1.5.19.Схема спектрометра SRS 200 (фирма Bruker AXS)

Устройство смены кристаллов дает возможность выбрать один из кристаллов, максимальное количество которых составляет 6. Между пробой и устройством смены кристаллов расположено устройство смены коллиматоров.

Последовательные спектрометры

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

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

На Рис. 1.5.20 показан путь излучения и компоненты SRS 3X00. Проточный счетчик находится внутри камеры спектрометра. Позади проточного счетчика расположен сцинтилляционный счетчик. Он находится вне камеры и отделен от нее алюминиевой пленкой толщиной 0,1 мм. Оба детектора могут использоваться как по отдельности, так и в варианте тандема.



Рис. 1.5.20.Схема спектрометра SRS 3X00 и его компоненты.

Это происходит после того, как излучение, прошедшее через проточный счетчик, поглотится в сцинтиляционном счетчике.

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

Фильтр первичного излучения

Фильтр первичного излучения установлен на устройстве смены с 10 положениями (включая одно свободное) и укомплектован набором поглощающих пленок. Он служит для фильтрации нежелательных или мешающих компонентов рентгеновского излучения и для улучшения отношения сигнал/шум. В качестве поглощающих пленок применяются пленки Al и Cu различной толщины. Комплектация пленок может быть выбрана индивидуально при покупке прибора.

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

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

Проточный счетчик

Проточный счетчик находится внутри вакуумной камеры и имеет входное окно из тонкой, покрытой золотом пленки. Толщина этой пленки варьируется от 0,3 мкм до 0,6 мкм для того, чтобы легкие элементы от Be до Na измерялись оптимально. На Рис. 1.5.21 показано пропускание для различных пленок счетчика, которые применялись ранее. Из графиков, например, следует, что пропускание пленки полипропилена толщиной 1 мкм для Na примерно в два раза выше, чем пропускание пленки макрофола толщиной 2 мкм.

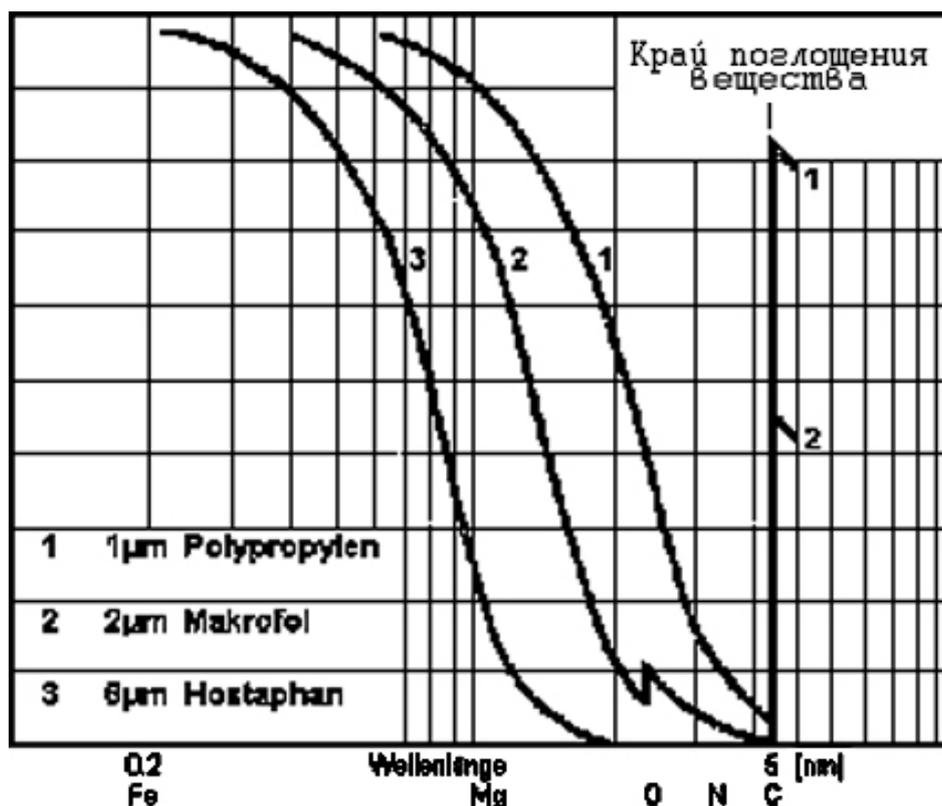
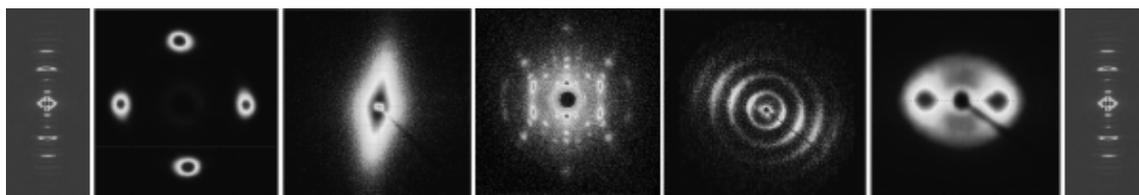


Рис. 1.5.21. Пропускание рентгеновского излучения для различных пленок счетчиков

Так как полимерные пленки имеют высокое содержание углерода, то поглощение лежащего вплотную к C-краю поглощения излучения азота очень велико, так что даже пленка толщиной 1 мкм имеет пропускание только примерно 10%. По этой причине измеренные интенсивности элемента азота относительно слабы. Новые пленки толщиной 0,6 мкм и,

особенно, 0,3 мкм имеют более высокое пропускание для излучения азота. В качестве газа счетной трубки применяется Ag + 10% CH₄.



1.5.2. Рентгеновская дифрактометрия

Наряду с рентгеновскими спектрометрами промышленностью выпускаются и дифрактометры. Примером таких приборов могут служить дифрактометрические системы показанные на Рис. 1.5.22-1.5.23. Они предназначены для быстрого анализа геологических образцов, таких как тонкие срезы, полированные подложки или керны. Обычным для петрологии является электронный анализ микропроб, когда минералы изучаются и идентифицируются с помощью микроскопа. Однако такие пробы как, например, ленточные глины или слоистые отложения очень сложно подготовить для оптического анализа, который часто не обнаруживает фазовый состав. Подобную задачу можно решить методом рентгеновской микродифракции. Традиционно для дифрактометрии пробы необходимо истереть в порошок или выделить интересующую фазу, чтобы ее проанализировать. Для дифрактометра это не требуется.



Рис. 1.5.22. Микродифрактометр GADDS(General Area Detector Diffraction System), фирма Bruker: 1-Рентгеновская трубка, 2- установочный лазер, 3- видеомикроскоп 4-XYZ-столик, 5-Hi-star детектор, 6-микроколлиматор.

Прилагаемые программы позволяют интегрировать кольца Дебая в файлы исходных данных, которые могут быть обработаны программой для анализа фаз. Интегрированные в программы функции могут рассчитывать степень кристаллизации, напряжения и деформации (например, остаточные напряжения в геологических кернах) и размер частиц, что дает особые преимущества при обработке двухмерных данных. Различные платформы и прободержатели позволяют проводить анализ образцов в виде тонких срезов, полированных подложек, в капиллярах и т.д. Позиционирование образца и фокусировка в точке измерения производится с помощью мощного видеомикроскопа, включающего лазерную систему. Картина, снимаемая видеомикроскопом, может быть в дальнейшем проанализирована с помощью программ обработки изображений.



Рис. 1.5.23. Универсальный дифрактометр Rigaku Ultima IV, установленный в НИИ Оптикоинформатика

Применение рентгеновских методов анализа рассмотрим на примере современного универсального дифрактометра Rigaku Ultima IV.

В стандартной конфигурации рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV с горизонтальным расположением анализируемого образца используется для измерения порошкообразных образцов. Можно преобразовать дифрактометр до уровня для измерения тонкопленочных образцов.

В дифрактометре Rigaku Ultima IV реализованы все возможности для решения широкого круга задач. Дифрактометр может анализировать порошки (поликристаллические, массивные материалы), тонкие пленки (сегнетоэлектрики, магниты, и др.), массивные монокристаллы и жидкости.

Области применения рентгеновской дифрактометрии.

Прибор применим в широкой области работ, начиная от контроля качества промышленного сырья для производства медикаментов, керамики, катализаторов и пр., и заканчивая научными исследованиями и разработками таких сверхсовременных материалов, как органические тонкие пленки, магнитные материалы, полупроводниковые пленки и т.д.

Задачи, решаемые дифрактометром Rigaku Ultima IV:

- фазовый анализ различных материалов;
- количественный анализ;
- кристаллические структуры;
- размер кристаллитов;
- преимущественные ориентации;
- совершенство кристаллической структуры;
- степень кристаллизации;
- остаточные напряжения;
- функция радиального распределения;
- ориентация и структура тонких пленок;
- распределение размеров наночастиц и пор;
- многослойные структуры (толщина, плотность, шероховатость);
- одновременный рентгеноструктурный и калориметрический анализ.

Использование двух оптик без переюстировки

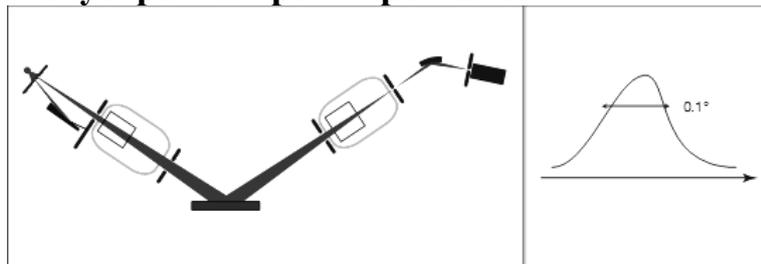
Оптика СВО (Cross Beam Optics) позволяет переключаться между фокусирующей геометрией и геометрией параллельного пучка.



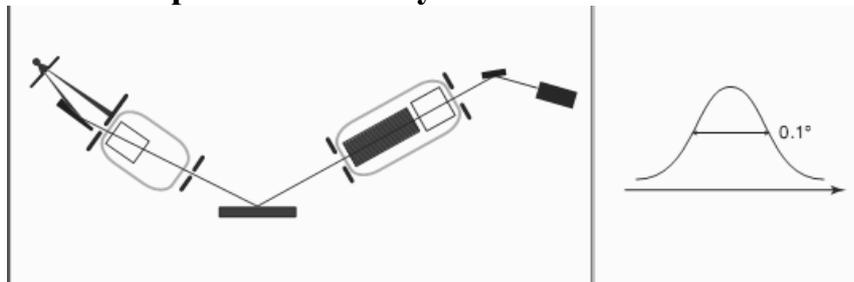
Рис. 1.5.24. Режимы работы прибора Rigaku Ultima IV.

Оптика СВО дает возможность проводить ежедневные эксперименты в любой геометрии без переюстировки прибора, что экономит не только время и силы, но и уменьшает износ и исключает возможное повреждение оптических компонентов дифрактометра во время переключения.

Фокусировка Брегг-Брентано.



Режим параллельного луча



Режим высокого разрешения

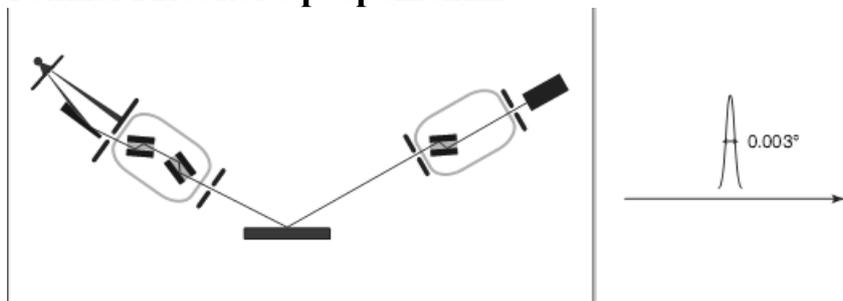


Рис. 1.5.25. Схемы режимов работы прибора Rigaku Ultima IV.

Опции и приставки:

Rigaku Ultima IV может комплектоваться набором различных опций и приставок:

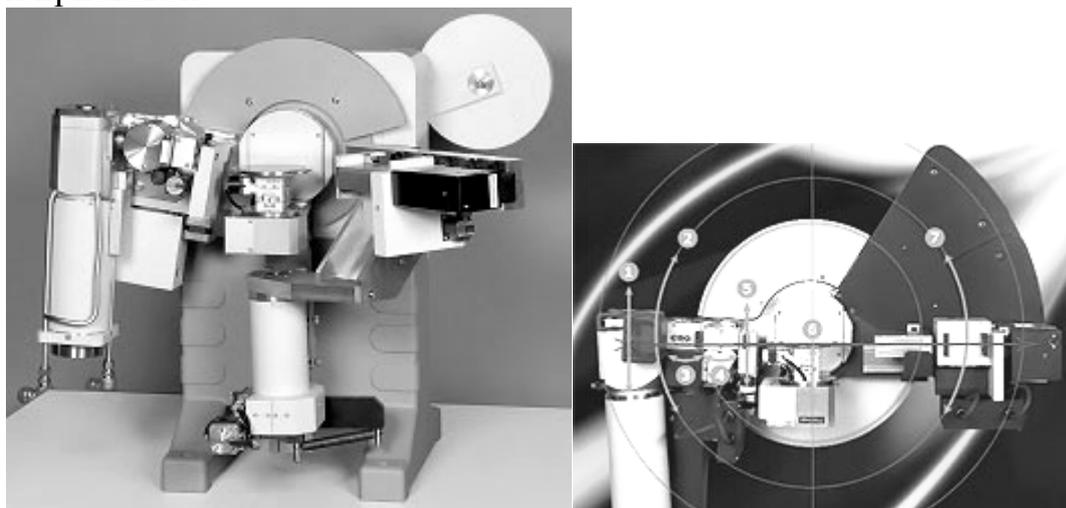


Рис. 1.5.26. Слева. Внешний вид дифрактометра Rigaku Ultima IV (без защитного корпуса). Справа. Гониометрический узел дифрактометра.

Высокоскоростной детектор D/teX Ultra.

В Rigaku Ultima IV возможна установка новой модели высокоскоростного рентгеновского детектора, который позволяет

проводить во 100 раз более высокоскоростные измерения по сравнению со сцинтиляционными датчиками. Это детектор высокой скорости счета, высокого энергетического уровня разрешения и низкого уровня шума.

Следует отметить, что при исследовании наностеклокристаллических материалов с малым содержанием кристаллической фазы при регистрации на обычный сцинтиляционный счетчик за разумное время записи (до десятков часов) кристаллическая фаза не регистрируется. Применение высокоскоростного детектора (D/teX Ultra) позволяет исследовать данные типы материалов и регистрировать фазу при времени измерения всего несколько часов. В качестве примера приведем результат исследования фототерморефрактивного материала содержащего наночастицы серебра в галлоидносеребрянной обочке размером около 7 нм и содержанием в стекле менее 0,1% (Rigaku Ultima IV, D/teX Ultra).

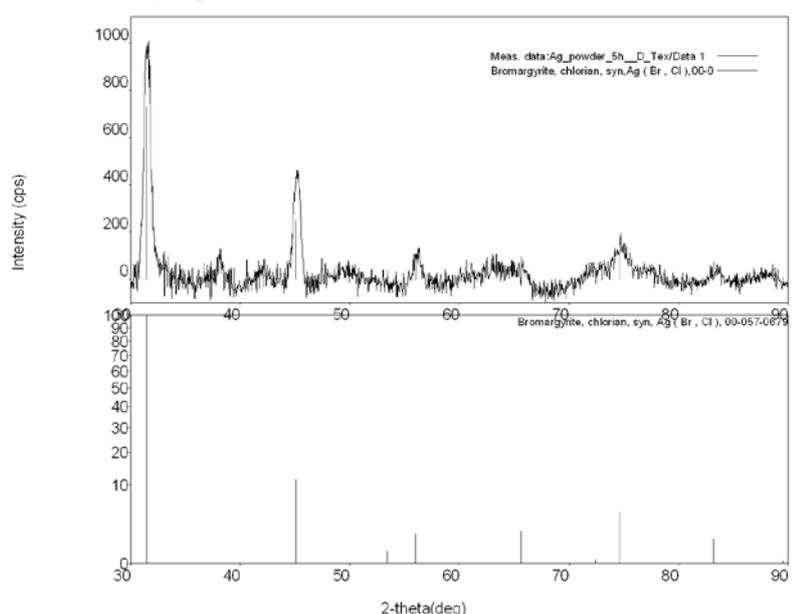
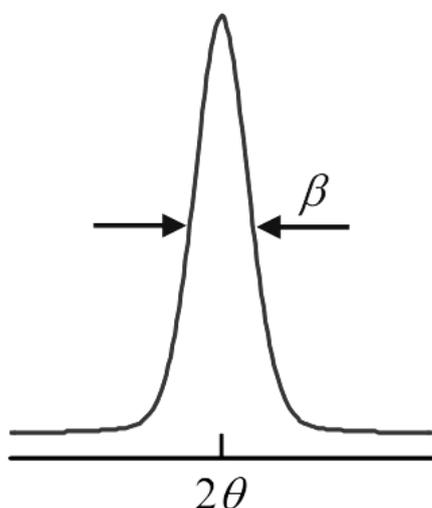


Рис. 1.5.27. Вверху. Дифрактограмма фототерморефрактивного материала, содержащего наночастицы серебра в галлоидносеребрянной оболочке размером около 7 нм и содержанием в стекле менее 0,1% (Rigaku Ultima IV, D/teX Ultra). Внизу – результат анализа дифрактограммы.



Формула Шерера:

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Где: D – размер кристаллов, β – ширина пика, θ – половина 2θ (угол дифракции), λ – длина волны излучения, K – константа Шерера

Для нанокристаллических фаз по уширению линий на дифрактограмме, для фаз с известными коэффициентами Шерера, можно вычислить размер кристаллов (при условии монодисперсности кристаллической фазы).

Малоугловое рентгеновское рассеяние

Малоугловое рентгеновское рассеяние (small angle X-ray scattering-SAXS) применяется для определения дальнего порядка, включая определение взаимодействия между частицами и их размер. Большееугловой диапазон открывает фазовый состав анализируемого материала, размер кристаллитов, степень кристаллизации, размер пор нанопористых материалов и др. Оба эти метода, также как и другое аналитическое оборудование, помогает охарактеризовать физические размеры наночастиц.

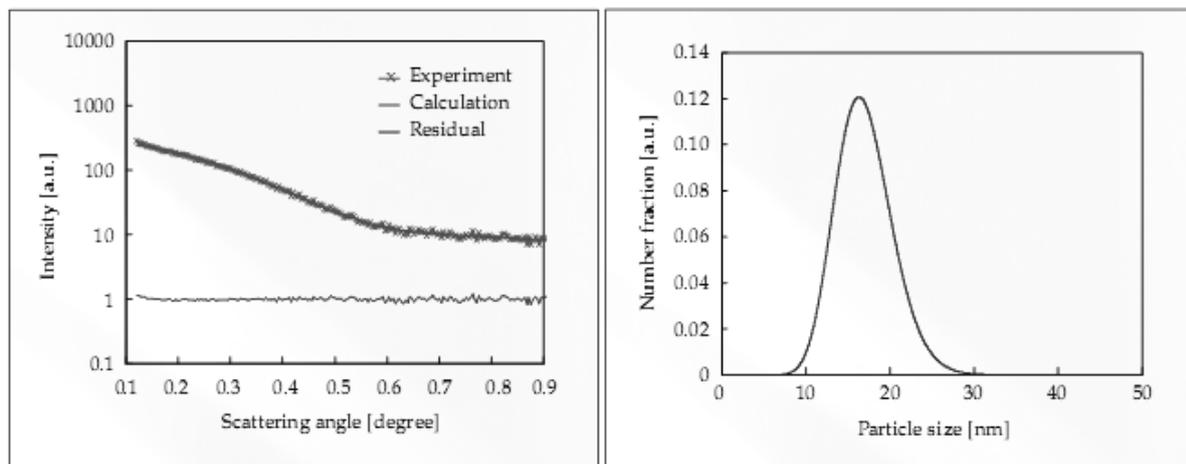


Рис. 1.5.28. Слева. Профиль SAXS наночастиц Au 0.0054%. Справа. Распределение частиц Au по размерам.

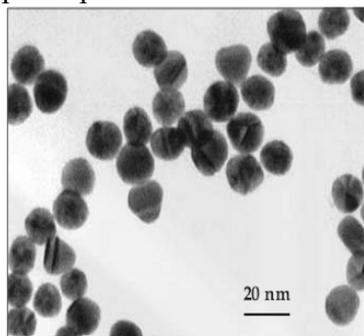


Рис. 1.5.29. Изображение наночастиц Au, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. (TEM).

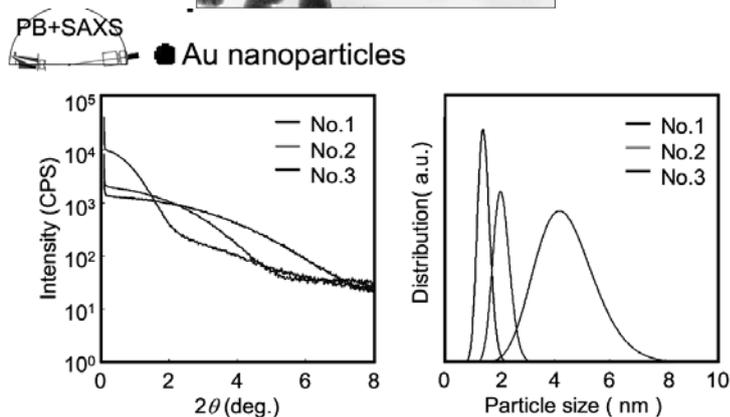
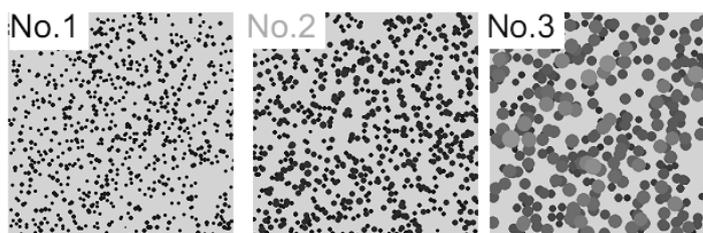


Рис. 1.5.30. Слева. Анализ бидисперсного золя Au в тетрагидрофуране (ТГФ, THF) Справа. Распределение частиц Au по размерам по профилю SAXS).

TEM image



SAXS

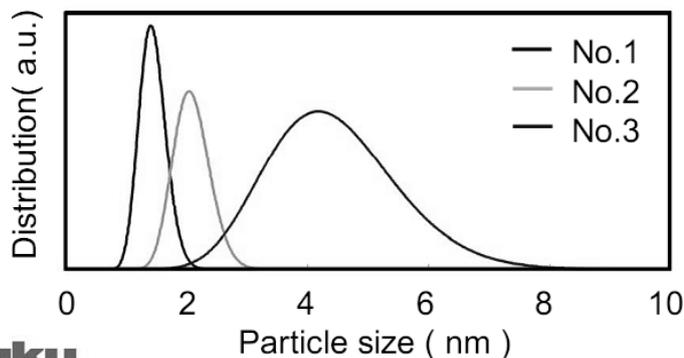


Рис. 1.5.31. Вверху-анализ бидисперсного золя Au в тетрагидрофуране (ТГФ, THF) (ТЕМ изображение). Внизу-распределение частиц Au по размерам (по анализу ТЕМ изображения).

Опция SAXS расширена в данном приборе и для режима отражения при исследовании размера частиц и пор в тонких пленках на подложках, в том числе и вблизи поверхности жидкостей.

Подробный экспериментально-расчетный анализ данных малоуглового рентгеновского рассеяния осуществляется благодаря использованию программного обеспечения NANO-Solver™, являющегося собственной разработкой Rigaku.

Программное обеспечение NANO-Solver™ может применяться в следующих многообразных измерениях малоуглового рентгеновского рассеяния: экспериментально-расчетный анализ распределения по размерам наночастиц жидких дисперсий, экспериментально-расчетный анализ распределения по размерам наночастиц и пор тонких пленок и внутри массивных образцов, характеристика формы наночастиц и пор, экспериментально-расчетный анализ корреляционной функции распределения нерегулярной электронной плотности и т. д.

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния применяется для определения морфологии полимеров, коллоидов, наночастиц, исследования фазовой сегрегации в аморфных стеклах, зародышеобразовании, росте кристаллов, аморфизации и т.д.

Приставка для локального микроанализа

Автоматизированный XYZ столик с позиционированием с помощью встроенной видеокамеры для РФА малых локальных областей на поверхности образца позволяет осуществлять фазовый анализ

неоднородных объектов с визуальным позиционированием и разрешением менее 1 мм.

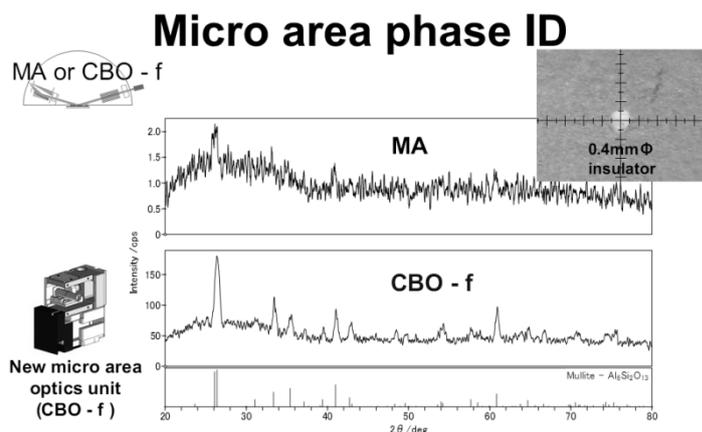


Рис. 1.5.32. Дифрактограммы локальной неоднородности на поверхности образца полученные на приставке локального микроанализа при обычной схеме (МА) и при помощи специальной оптики для микроанализа (СВО-ф).

Модуль для анализа в плоскости образца (In-plane).

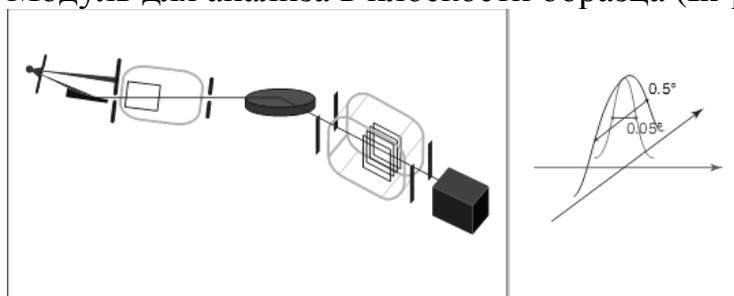


Рис. 1.5.33. Модуль для анализа в плоскости образца

Приставка для рассеяния в плоскости с вращением детектора параллельно поверхности анализируемого образца также расширяют возможности анализа тонких пленок. В то время, пока большинство лабораторных исследований проводятся в стандартной геометрии, анализ на синхротроне обладает преимуществом в методе рассеяния для получения информации непосредственно с поверхности образца тонкой пленки. Поскольку пленки становятся все тоньше, рентгенодифракционные методы в стандартной геометрии либо дают слабую информацию, либо запутанную вследствие малых размеров кристаллитов или аморфности структуры. Многие свойства материалов обусловлены состоянием структуры в плоскости, нежели от структуры в поперечном ей направлении.

Пример. Дифрактограмма пленки оксида титана на стеклянной подложке:

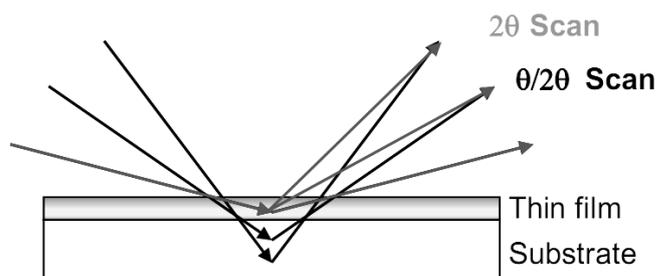


Рис. 1.5.34. Пленка оксида титана на стеклянной подложке

Photocatalyst film (200nm) / glass substrate

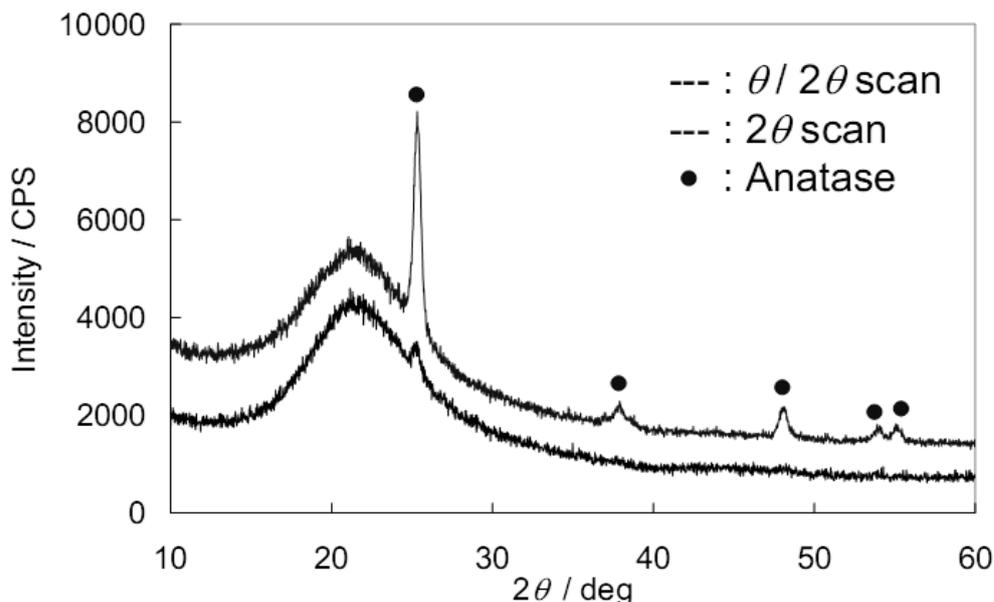


Рис. 1.5.35. Дифрактограммы пленки оксида титана на стеклянной подложке.

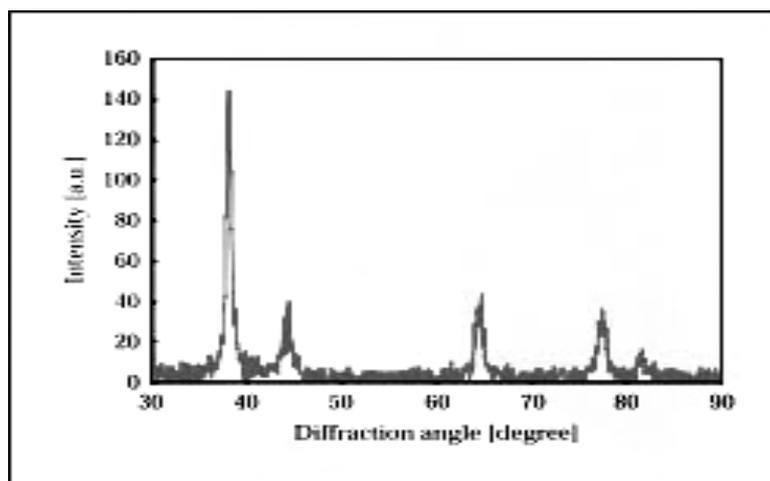


Рис. 1.5.36. Результат анализа дифрактограммы пленки оксида титана на стеклянной подложке.

Такие исследования могут помочь в построении функции фазового состава по глубине анализируемого слоя, в определении преимущественных ориентировок, внутренних напряжений и пр. Нет и необходимости менять такую приставку под стандартные эксперименты, достаточно лишь изменит систему щелей.

Новая перекрестная оптика (комбинированная оптическая система) позволяет использовать либо одну, либо другую схему фокусировки в одном оптическом модуле. Изменение схем происходит одним быстрым поворотом фокусирующего зеркала с изогнутой поверхности на плоскую без какой-либо другой дополнительной перестройки «железа».

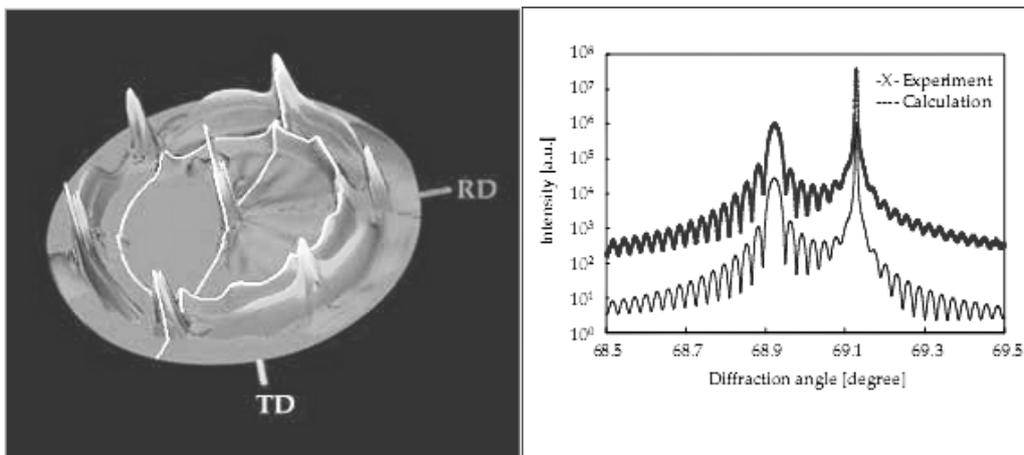


Рис. 1.5.37. Слева. 3-D полярная диаграмма пленки Bi_2O_3 (111)
 Справа. Зависимость интенсивности от угла дифракции для пленки SiGe на пластине Si (004)

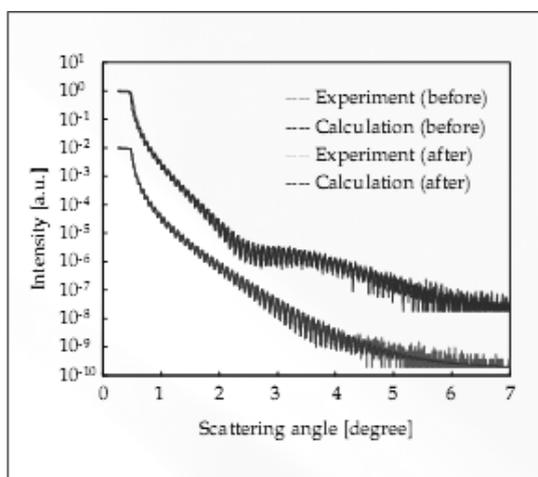


Рис. 1.5.38. Зависимость интенсивности отражения от угла дифракции для пленки SiN на пластине Si (224)

Высокотемпературные камеры (НТК)

Эти высокотемпературные камеры предназначены для рентгеновских исследований в температурном диапазоне от комнатной температуры до 1600°C (НТК 16) в вакууме, воздухе или в атмосфере инертного газа.



Рис. 1.5.39. Вид высокотемпературной камеры (НТК 16)

Высокотемпературная приставка позволяет исследовать материалы состав и, что наиболее важно, кинетику выделения кристаллических фаз, а так же позволяет исследовать фазы существующие только при высокой

температуре (инконгруентно плавящиеся, метастабильные, полиморфные переходы и др.), что обычному РФА недоступно.

Пример: термическое разложение CaCO_3 .

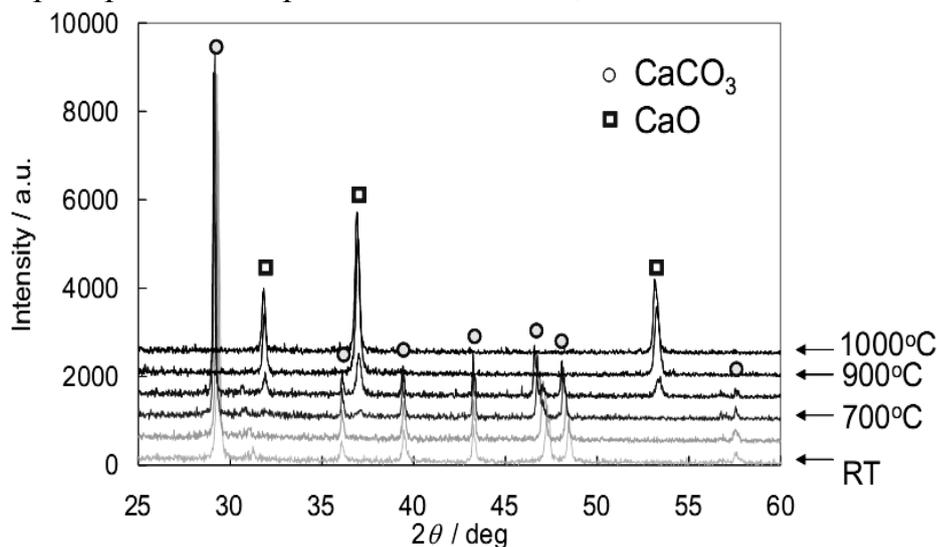


Рис. 1.2.40. Дифрактограммы термического разложения CaCO_3

Дифрактометр может также комплектоваться:

Реакционные камеры (НРК).

Реакционные камеры НРК позволяют исследовать реакции полупроводников и полупроводников-газов в температурном диапазоне от комнатной температуры до примерно 900°C (НРК 900). Эксперименты можно выполнять в разряженной, инертной или окисляющей атмосфере под давлением приблизительно от 10-2 мбар до 10 бар.

Низкотемпературная камера (Не-ТТК).

Низкотемпературная камера Не-ТТК позволяет выполнять исследования рентгеновскими методами при температурах приблизительно от 12 до 700 К. Тесты на износостойкость можно выполнять без необходимости криогенного обслуживания.

Камера температуры и влажности ТНС.

Камера температуры и влажности ТНС исследовать эффект воздействия температуры и влажности на фазовый состав различных материалов во время проведения дифракционных исследований.

Современный рентгеновский дифрактометр позволяет изучать:

Исследуемые материалы

- Порошки (поликристаллические, массивные материалы)
- Тонкие пленки (сегнетоэлектрики, магниты, и др.)
- Массивные монокристаллы
- Жидкости

Области применения

- Идентификация фаз
- Кристаллические структуры
- Размер кристаллитов
- Преимущественные ориентации

- Совершенство кристаллической структуры
- Степень кристаллизации
- Остаточные напряжения
- Функция радиального распределения
- Ориентация и структура тонких пленок
- Распределение размеров наночастиц и пор
- Многослойные структуры (толщина, плотность, шероховатость)
- Одновременный рентгеноструктурный и калориметрический анализ
- Кинетика выделения фаз в зависимости от температуры
- Идентификация метастабильных фаз

Литература к разделу 1.5

1. CD-AXS-2007 рекламный диск фирмы Брукер.
2. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1970.
3. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.:Мир,1985.
4. Борн М. Атомная физика. М.:Физматгиз,1962.
5. E. P. Bertin. Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York - London, 1978
6. L.S. Birks. X-Ray Spectrochemical Analysis. Interscience Publishers, New York, Second Edition 1969
7. Blokhin. Methods of X-Ray Spectroscopic. Research Pergamon, New York, 1965
8. Harry Bennet, Graham J. Oliver. XRF Analysis of Ceramics, Minerals and allied materials. John Wiley & Sons, 1992
9. Dekker. Handbook of X-ray Spectrometry. 1993, 704 pp.
10. Ron Jenkins. An Introduction to X-Ray Spectrometry. Heyden, London - New York - Rheine, 1974
11. Jenkins and de Vries. Practical X-Ray Spectrometry. MacMillan, London, 1976
12. Leroux, T. Ph. Thin. Revised Tables of X-Ray Mass Attenuation coefficients Corporation Scientifique Claisse Inc.Quebec 1977
13. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т.1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии. Наука: М. 1979.
14. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. М.: Наука, 1964
15. Ковба Л. М., Трунов В. К.. Рентгенофазовый анализ. МГУ, 1976, 186 с.
16. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Мир: М. 1985.
17. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Metallurgia: М. 1982, 632 с.

18. Лиопо В.А., Война В.В. Рентгеновская дифрактометрия: Учеб. пособие.– Гродно: ГрГУ, 2003, 171 с.

1.6. Методы масс-спектрометрии

Теоретические основы

Масс-спектрометрия (масс-спектроскопия, масс-спектрография, масс-спектральный анализ, масс-спектрометрический анализ) — метод исследования вещества путём определения отношения массы к заряду(качества) и количества заряженных частиц, образующихся в процессе воздействия на вещество. Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрия непосредственно детектирует сами частицы вещества. Масс-спектрометрия — наука получения и интерпретации масс-спектров, которые в свою очередь получают при помощи масс-спектрометров. Масс-спектрометр — вакуумный прибор, использующий физические законы движения заряженных частиц в магнитных и электрических полях, и необходимый для получения масс-спектра. Масс-спектр, как и любой спектр — это зависимость интенсивности ионного тока от отношения массы к заряду. Ввиду квантования массы и заряда типичный масс-спектр является дискретным. Обычно так оно и есть, но не всегда. Природа анализируемого вещества, особенности метода ионизации и вторичные процессы в масс-спектрометре могут оставлять свой след в масс-спектре (метастабильные ионы, градиент ускоряющего напряжения по местам образования ионов, неупругое рассеивание). Так ионы с одинаковыми отношениями массы к заряду могут оказаться в разных частях спектра и даже сделать часть его непрерывным. Поэтому масс-спектр в широком смысле — это нечто большее, несущее специфическую информацию, и делающее процесс его интерпретации более сложным. Ионы бывают однозарядные и многозарядные, причём как органические, так и неорганические. Большинство небольших молекул при ионизации приобретает только один положительный или отрицательный заряд. Атомы способны приобретать более одного положительного заряда и только один отрицательный. Атомы химических элементов имеют специфическую (характеристическую) массу. Таким образом, точное определение массы анализируемой молекулы, позволяет определить её элементный состав. Масс-спектрометрия также позволяет получить важную информацию об изотопном составе анализируемых молекул.

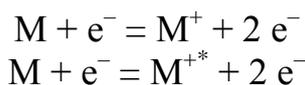
1.6.1. Классификация типов ионов

Для того, чтобы получить масс-спектр, надо превратить нейтральные молекулы и атомы, составляющие любое органическое или неорганическое вещество, в заряженные частицы — ионы. Этот процесс называется

ионизацией и по-разному осуществляется для органических и неорганических веществ. Вторым необходимым условием является перевод ионов в газовую фазу в вакуумной части масс-спектрометра. Глубокий вакуум обеспечивает беспрепятственное движение ионов внутри масс-спектрометра, а при его отсутствии ионы рассеются и рекомбинируют (превратятся обратно в незаряженные частицы). Условно способы ионизации органических веществ можно классифицировать по фазам, в которых находятся вещества перед ионизацией.

В методах масс-спектрометрии используют ионизацию вещества, так как существуют эффективные методы управления пучками заряженных частиц с помощью магнитных и электрических полей. Большая часть исследований ведется с пучками положительных ионов. Образование положительных ионов является результатом взаимодействия молекулы, атома или радикала в газовой фазе (M) с электроном, фотоном, ионом или быстрой молекулой, а также с макроскопическим телом, обладающим электрическим полем с высоким градиентом.

Схематически процесс ионизации молекулы электронным ударом с образованием положительных ионов можно представить следующим образом:



Второе уравнение показывает, что ион M^+ находится в возбужденном состоянии.

Частица M обычно находится в термическом равновесии с ее окружением. Однако электрон должен иметь энергию выше некоторого минимального значения, соответствующего энергии связи электрона на самой низкоэнергетической орбитали частицы M, т. е. его энергия должна быть больше потенциала ионизации M.

Процесс ионизации и типы ионов

Наиболее прост процесс ионизации атомов, хотя он может происходить различными путями. В большинстве случаев однозарядные ионы образуются при выбивании электрона из наружной валентной оболочки атома. Образующийся ион может находиться как в основном, так и в возбужденном состоянии:



Особенности поведения молекул при ионизации обусловлены наличием у молекул внутренних степеней свободы. В простейшем случае, т. е. для двухатомных молекул, возможны четыре вида процессов (рис. 1.6.1).

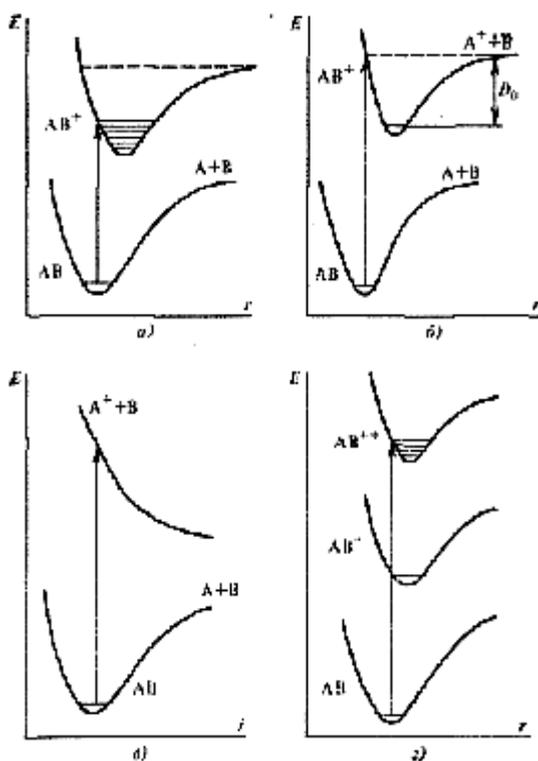


Рис. 1.6.1. Потенциальные кривые для двухатомных молекул и их ионов в различных электронных состояниях: *а* — ионизация без диссоциации; *б* — ионизация с частичной диссоциацией; *в* — ионизация с полной диссоциацией; *г* — ионизация с образованием возбужденного иона.

Электронное возбуждение и ионизация молекул подчиняются принципу Франка—Кондона за время электронного перехода межъядерное расстояние не изменяется. На диаграмме потенциальной энергии в форме кривых Морзе для определенного электронного состояния такой переход изображается вертикальной линией. Если минимум потенциальной кривой ионного состояния смещен вправо относительно минимума кривой молекулы AB (Рис. 1.6.1, а), то вертикальный переход (показан стрелкой) на более высокий по энергии электронный уровень приводит к появлению новых колебательных состояний. Если энергия иона AB^+ больше его энергии диссоциации D_0 и потенциал ионизации атома A меньше B , то возможна диссоциация иона AB^+ с образованием атомного иона A^+ (Рис. 1.6.1, б). Процесс называют диссоциативной ионизацией, так как ионизация приводит к диссоциации. Следовательно, при осуществлении этого процесса в масс-спектре будут присутствовать молекулярный ион AB^+ , атомный ион A^+ и атом B . На Рис. 1.6.1, в иллюстрируется процесс ионизации с переходом в антисвязывающее состояние, которое приводит к образованию иона A^+ и атома B . Как правило, процессы диссоциативной ионизации двухатомных молекул проходят за время порядка 10^{-13} с — порядка периода колебания молекулярного иона.

Нижнее электронное состояние иона называется основным, другие — электронно-возбужденными. Вертикальный переход может также привести к электронно-возбужденному состоянию AB^{+*} (рис. 1.6.1, г).

Процессы ионизации и диссоциативной ионизации многоатомных молекул более сложны. При удалении одного электрона образуется молекулярный ион. Для многоатомных молекул двухмерные кривые Морзе

следует заменить потенциальными поверхностями в пространстве $[3N - 6(5)] + 1$ координат (где N — число атомов в молекуле). Если поверхности потенциальных энергий для различных электронных состояний молекулярного иона пересекаются, то возможны безызлучательные переходы с перераспределением колебательной энергии. Молекулярный ион устойчив, если такое перераспределение энергии не приводит к диссоциации по какой-либо связи. В противном случае происходит фрагментация иона. Распад иона является экзотермическим процессом, поскольку колебательная энергия исходного иона переходит частично в поступательную энергию фрагментов иона.

Таким образом, ионизация многоатомных молекул приводит к сложным процессам образования нескольких типов ионов.

Молекулярные ионы

Это такие ионы, масса которых равна массе ионизируемой молекулы. К сожалению, до настоящего времени нет прямых методов определения структуры ионов. Поэтому в масс-спектральном анализе часто используют предположение о тождественности структуры иона M^+ и молекулы M . Вероятность образования молекулярного иона больше для простых, малых молекул. С увеличением числа атомов в молекуле увеличивается вероятность фрагментации молекулярного иона. Так, углеводороды с малой относительной молекулярной массой образуют с большей вероятностью молекулярный ион, чем углеводороды с большой молекулярной массой. Такие устойчивые группировки, как бензольное кольцо, способствуют образованию молекулярного иона. Поэтому в ароматических углеводородах вероятность образования молекулярного иона выше, чем в неароматических.

Повышение стабильности молекулярного иона может быть осуществлено различными путями, например введением в молекулу групп атомов с низким потенциалом ионизации или заменой дестабилизирующих молекулярный ион групп такими, которые повышают его устойчивость. Увеличение температуры образца перед ионизацией может существенно изменить масс-спектр в связи с повышением внутренней энергии молекулярного иона, способного к фрагментации. Например, ионизация алифатических соединений при различных температурах дает заметно различный масс-спектр. Так, с увеличением температуры образца уменьшается интенсивность пика молекулярного иона. Однако для ароматических соединений этот эффект мал.

Осколочные ионы

Молекулярный ион может претерпевать фрагментацию в различных направлениях, обусловленных строением исходной молекулы и методом ионизации. Это мономолекулярный процесс. В масс-спектре некоторых соединений практически отсутствует молекулярный ион. Так, при ионизации CCl_4 получают ионы CCl_3^+ , CCl_2^+ , CCl^+ , Cl^+ , C^+ . Увеличение

энергии ионизирующих частиц приводит к более глубокому распаду молекулярного иона.

Экспериментальные данные для многих классов соединений могут быть описаны на основе ряда закономерностей фрагментации. Общая строгая теория распада молекулярного иона, к сожалению, не разработана. Для описания фрагментации в каждом случае требуется знание электронных состояний ионов различных типов и вероятностей переходов между этими состояниями. Качественные полуэмпирические представления о направлениях фрагментации используют принципы сохранения структуры молекулы при ее ионизации и минимума структурных изменений в результате разрыва связей при фрагментации.

Перегруппировочные ионы

Однако такие простые представления о диссоциативной ионизации наталкиваются на определенные трудности в связи с фактами, показывающими, что процесс ионизации сопровождается значительными перестройками в молекуле. Так, в масс-спектре оксида таллия, имеющего химическое строение Tl_2O присутствует ион Tl^{2+} и отсутствует ион TlO^+ .

Ионизация молекулы и фрагментация образовавшегося молекулярного иона, как установлено в довольно большом числе случаев, сопровождается разрывом одних и образованием других связей. Представления о механизме образования перегруппировочных ионов основаны на различных допущениях, требующих более строгого теоретического и экспериментального подтверждения.

Метастабильные ионы

В процессе ионизации образуются неустойчивые (метастабильные) ионы. Если время распада иона составляет $\sim 10^{-5}$ с, то это близко к времени нахождения иона в камере масс-спектрометра на пути от ионного источника до анализатора. В этом эксперименте будут регистрироваться ионы распада. Однако пики этих ионов в масс-спектре имеют диффузный характер. Появления даются ниже при описании схемы эксперимента.

Отрицательные ионы

Они образуются в результате:

резонансного захвата электрона: $AB + e^- \rightarrow AB^-$

диссоциативного резонансного захвата: $AB + e^- \rightarrow A^- + B$

ион-молекулярной реакции: $AB + C^- \rightarrow ABC^-$

при распаде молекулы на пару ионов: $AB \rightarrow A^- + B^+$

Резонансный захват электрона можно определить как присоединение к молекуле электрона, обладающего энергией в узком интервале значений, соответствующих устойчивости отрицательного иона (до нескольких электрон-вольт).

Вероятность образования отрицательных ионов при электронном ударе очень мала и составляет примерно $\sim 10^7$ на одно столкновение.

Учитывая, что вероятность образования положительных ионов значительно выше ($\sim 10^4$), имеем различие в вероятностях образования отрицательных и положительных ионов в несколько порядков. Масс-спектр отрицательных ионов много беднее, чем положительных, но может дать важную информацию о молекулах. Так, масс-спектр отрицательных ионов значительно более чувствителен к строению молекулы.

Многозарядные ионы

В экспериментальных условиях вероятность получения многозарядных ионов невелика, хотя для некоторых классов соединений, таких, как ароматические, образование двухзарядных ионов представляет довольно частое явление.

1.6.2. Методы ионизации

Ионизация молекул должна проводиться в таких условиях, при которых образовавшийся ион вне зависимости от метода ионизации не претерпевал бы никаких столкновений с другими молекулами или ионами. Это необходимо для установления взаимосвязи между свойствами иона и молекулы. Экспериментально поток молекул без столкновений можно получить при молекулярном течении газа и в молекулярном пучке.

Ионизация может проводиться различными методами.

Ионизация электронным ударом

Это наиболее распространенный метод получения ионов в связи с простотой и доступностью источников электронов и их высокой эффективностью. Энергия ионизирующих электронов должна превышать энергию ионизации молекулы (порядка 10 эВ). Обычно используют электроны с энергией 50-100 эВ, так как для этого интервала энергий вероятность ионизации многих молекул разных классов соединений имеет максимальное значение. Схема источника ионов с электронным ударом дана на Рис. 1.6.2.

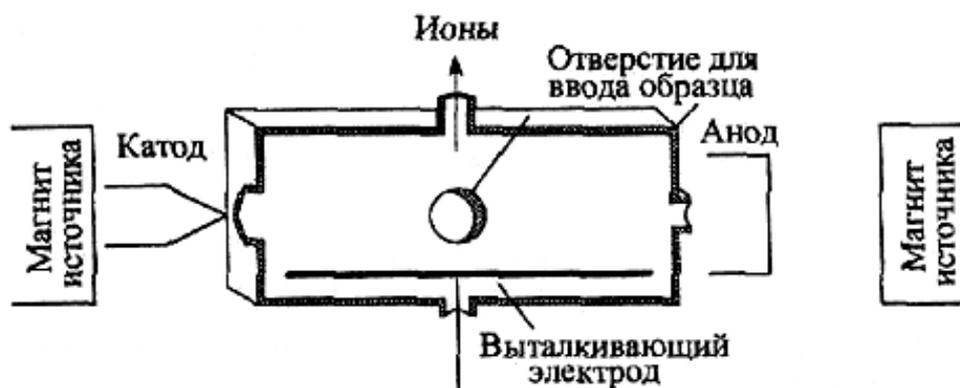


Рис. 1.6.2 Схема источника ионов с электронным ударом

В результате образуется молекулярный ион (M^+). Это — нечетно электронный ион, т. е. катион-радикал. Эффективность ионизации очень низка. Фактически ионизируется примерно одна из десяти тысяч молекул образца. Более 99,99% неионизованных молекул вещества откачивается из источника вакуумными насосами. Этот факт, тем не менее, позволяет еще раз подчеркнуть высочайшую чувствительность масс-спектрометрии, когда для получения спектра нужны нано- и пикограммовые количества вещества. Вероятность ионизации меняется от вещества к веществу. Эта характеристика соединения имеет количественный показатель, называемый **сечением ионизации**.

Важным параметром является энергия ионизирующих электронов. График зависимости ионного тока от энергии ионизирующих электронов представлен на Рис. 1.6.3. Ионный ток достигает максимума при энергиях электронов около 50 эВ. Стандартные масс-спектры ЭУ принято снимать, используя ионизирующие электроны с энергией около 70 эВ. Использование электронов с энергией около 70 эВ помимо высокой эффективности ионизации объясняется и большей стабильностью спектра. Пучок электронов не монохроматичен, причем разброс по энергиям, как правило, очень велик и может достигать 5 эВ. Это приводит к тому, что условия взаимодействия вещества с низкоэнергетическими электронами не стабильны, а следовательно не стабилен и масс-спектр. Сечение ионизации характеризует вероятность ионизации молекул и зависит от типа молекул и используемых энергий ионизирующих электронов. Форма кривых зависимости сечений ионизации от энергии электронов (кривые эффективности ионизации) имеет сходный вид для различных молекул (Рис. 1.6.3). Эта функция близка к нулю в области энергии ионизации, затем достигает максимума и снова уменьшается. Увеличение сечения ионизации с ростом энергии электронов объясняется увеличением вероятности неупругого рассеяния, но дальнейшее повышение энергии электронов уменьшает время взаимодействия их с электронами молекулы и, как следствие, снижает вероятность ионизации. *Минимальная энергия электронов, при которой появляется ион, называется потенциалом появления иона.* Она соответствует точке пересечения кривой $\sigma(V)$ с осью абсцисс.

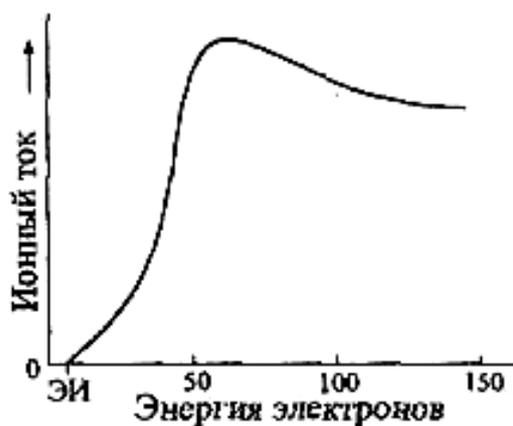


Рис. 1.6.3. Зависимость ионного тока от энергии ионизирующих электронов

Для ионизации используют ускоряющие напряжения от 5 до 100 В. При низких энергиях электронов, близких к потенциалу ионизации молекулы, масс-спектр содержит в основном молекулярный ион. Увеличение энергии электронов приводит к диссоциативной ионизации и к относительному уменьшению выхода молекулярных ионов.

Газообразные и легколетучие вещества поступают в источник из системы напуска. Труднолетучие и термически неустойчивые вещества испаряют непосредственно в источнике и в виде молекулярного пучка направляют в ионизационную камеру. Положительные ионы, образовавшиеся в ионизационной камере, вытягиваются и ускоряются электрическим полем электродов, находящихся под напряжением 1000-3000 В. Давление в камере $\sim 10^3$ Па. Основным недостатком метода является неполная монохроматичность ионизирующих электронов, что обуславливает смещение и отклонение от линейной кривой $\sigma(V)$ в области потенциала ионизации или появления иона.

Метод электронного удара позволяет получать и отрицательные ионы. В ионизационном источнике изменяют полярность ускоряющего, вытягивающего и фокусирующего потенциалов. Интенсивность отрицательных ионов на 3-4 порядка ниже, чем положительных.

Фотоионизация

Энергия ионизирующего излучения составляет 7^{-15} эВ, длина волны заключена в интервале $(800-1200) \cdot 10^{-10}$ м. Зависимость эффективности ионизации от энергии фотонов в области энергии ионизации носит ступенчатый характер, что, безусловно, обеспечивает большую точность в оценке потенциала появления иона (Рис. 1.6.4). Кривая интенсивности ионного тока имеет несколько ступеней, связанных с переходами на различные колебательные уровни иона. Принципиальная схема ионизационной камеры такая же, как и при электронном ударе. Для получения монохроматического ионизирующего светового потока используют ультрафиолетовое излучение разряда в благородных газах и дифракционную решетку как монохроматор.

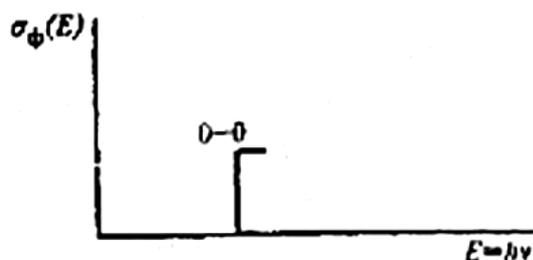


Рис. 1.6.4. Зависимость сечения ионизации от энергии фотонов

Фотоионизационные источники ионов обладают более высокой монохроматичностью излучения (до $0,01$ эВ), чем в методике электронного удара. Масс-спектры с использованием фотоионизации

имеют значительно меньшее число линий. Преимущества этого метода реализуются при преодолении больших технических трудностей. Поэтому метод фотоионизации не имеет еще столь широкого распространения, как ионизация электронным ударом.

Ионизация электрическим полем

Ионизация этим методом достигается на электродах в виде острия или тонкой проволоки при градиенте поля $\sim 10^7\text{--}10^8$ В/см. Под влиянием такого сильного неоднородного поля происходит туннельный переход электрона от молекулы к аноду за 10^{-12} с и образуется положительный ион-радикал, который выталкивается этим полем. Обычно при ионизации электрическим полем не происходит значительной фрагментации, и наблюдают в основном молекулярные ионы. Увеличение напряжения приводит к диссоциативной ионизации. Недостатками метода являются низкое значение ионного тока и плохая воспроизводимость масс-спектра.

Химическая ионизация

Этот вид ионизации осуществляется при столкновении иона газа-реагента с исследуемой молекулой. Ионы газа-реагента получают в ионизационной камере электронным ударом. При химической ионизации также понижена фрагментация молекулярного иона.

Поверхностная ионизация

Ионный поток можно получить путем эмиссии положительных ионов с поверхности, нагретой до высоких температур. В качестве «рабочего» металла (материал для нагрева) обычно используют вольфрам или оксидированный вольфрам.

Температурная зависимость ионных токов в этом методе позволяет определять потенциалы ионизации атомов, молекул и радикалов.

Комбинированные методы ионизации

Для увеличения эффективности исследования различных молекулярных систем конструируют источники, сочетающие два вида ионизации: электронным ударом и электрическим полем или электронным ударом и химической ионизацией. Спектры, полученные двумя разными методами, могут оказаться более информативными в структурных исследованиях.

В случае малолетучих соединений, которые невозможно перевести в пар при нагревании из-за разложения, например неорганические соединения, используют дополнительные методы ионизации или электрическим полем с высоким градиентом около поверхности исследуемого вещества (полевая десорбция), или вторичной ионизацией. В последнем методе потоки первичных ионов, например Ag^+ , направляются на вещество или на пленку, нанесенную на чистую поверхность

серебряной пластинки. Эта поверхность является источником вторичных ионов изучаемого вещества.

1.6.3. Характеристики масс-спектрометров и масс-спектрометрических детекторов

Важнейшими техническими характеристиками масс-спектрометров являются чувствительность, динамический диапазон, разрешение, скорость сканирования. Важнейшая характеристика при анализе соединений — это чувствительность. Для того, чтобы достигнуть как можно большей чувствительности при улучшении отношения сигнала к шуму прибегают к детектированию по отдельным выбранным ионам. Выигрыш в чувствительности и селективности при этом колоссальный, но при использовании приборов низкого разрешения приходится приносить в жертву другой важный параметр — достоверность. Ведь если записывается только один пик из всего характеристического масс-спектра, понадобится ещё много поработать, чтобы доказать, что этот пик соответствует именно тому или иному компоненту. Для этого можно использовать высокое разрешение на приборах с двойной фокусировкой, где можно добиться высокого уровня достоверности не жертвуя чувствительностью. Или использовать тандемную масс-спектрометрию, когда каждый пик, соответствующий одиночному иону можно подтвердить масс-спектром дочерних ионов. Итак, абсолютным рекордсменом по чувствительности является органический хромото-масс-спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой. По характеристике сочетания чувствительности с достоверностью определения компонентов следом за приборами высокого разрешения идут ионные ловушки. Классические квадрупольные приборы нового поколения имеют улучшенные характеристики благодаря ряду усовершенствований, применённых в них, например, использованию искривлённого квадрупольного фильтра, предотвращающего попадание нейтральных частиц на детектор и, следовательно, снижению шума.

Масс-спектрометрическая аппаратура

Масс-спектрографы применяют для точного определения относительных атомных масс. Широкое использование в химии имеют масс-спектрометры, так как позволяют с большей точностью определять отношение ионных токов. Используются два класса масс-спектрометров: статические и динамические. В первом типе масс-спектрометров для разделения и фокусировки ионов применяют статические электрические или магнитные поля, а во втором типе — переменные электрические поля.

Магнитный секторный масс-спектрометр

Первый анализатор масс был магнитный. Принципиальная схема его устройства представлена на Рис.1.6.6.

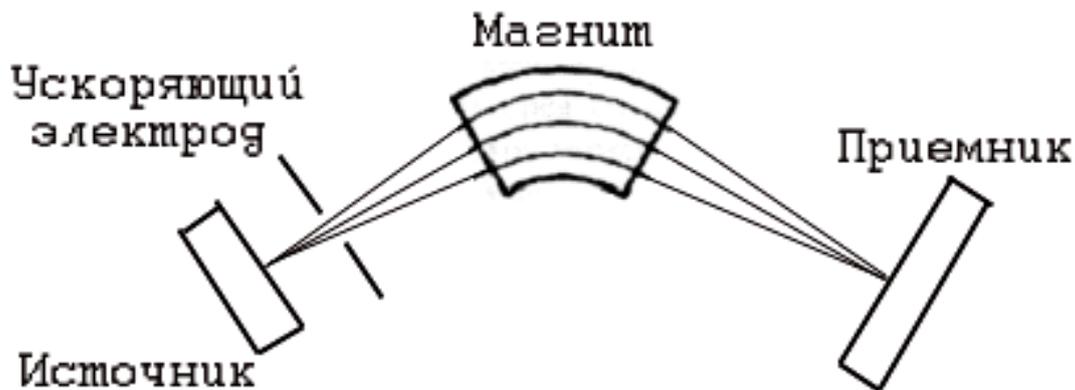


Рис. 1.6.6. Принципиальная схема масс-спектрометра с магнитным анализатором.

Ион, образовавшийся в источнике, выводится оттуда благодаря системе электродов и ускоряется потенциалом V (2-8 кВ) по направлению к анализатору. Пусть m — масса иона, e — единичный заряд, z — число таких зарядов у иона, V — скорость иона. Тогда кинетическая энергия иона, на входе в магнитный анализатор, выражается следующим уравнением:

$$zeV = mv^2/2 \quad (1.29)$$

Попадая в магнитное поле напряженностью B перпендикулярно магнитным силовым линиям, этот ион будет двигаться по окружности R , причем сила Лоренца уравновешивается центробежной силой:

$$Bzev = mv^2/r \quad (1.30)$$

Уравнение 3 может быть представлено в форме $Bzer = mv$, которая демонстрирует, что магнит является анализатором именно моментов, а не масс. Комбинация уравнений (1.29) и (1.30) приводит к основному уравнению разделения ионов в магнитном анализаторе:

$$m/ze = B_2r^2/2V \quad (1.31)$$

Для получения масс-спектра можно сканировать напряженность магнитного поля либо ускоряющее напряжение. Следует отметить, что в масс-спектрографах осуществляется разделение ионов по радиусам их траекторий в постоянном магнитном поле. В этом случае все ионы одновременно достигают фотопластинки, расположенной в фокальной плоскости, и засвечивают ее. Исходя из расположения сигналов на пластинке и интенсивности засветки, можно устанавливать массы ионов и их количество, т. е. получать масс-спектр.

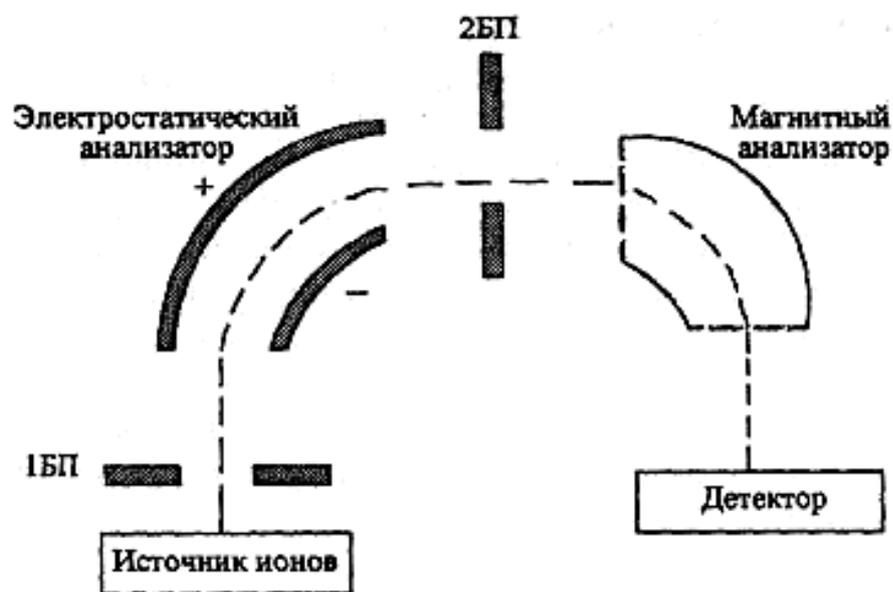


Рис. 1.6.7. Принципиальная схема магнитного секторного прибора двойной фокусировки прямой геометрии. БП — бесполевого пространство.

Однако при электрическом методе измерения изменение величины ускоряющего напряжения всего в два раза вызывает некоторую дефокусировку ионного пучка и потерю чувствительности. При этом изменяется и разрешающая способность. Поэтому масс-спектры принято получать сканированием напряженности магнитного поля.

Поскольку секторный магнит является анализатором моментов, а не масс, ионы с одной массой, но различной кинетической энергией, не собираются в точечном фокусе однофокусного магнитного прибора. Разброс кинетической энергии ионов лимитирует достижимое разрешение. Для преодоления этого недостатка на пути следования ионов ставят дополнительный электростатический сектор.

Характеристики масс-спектрометра.

Важными характеристиками масс-спектрометров являются: качество фокусировки пучка ионов, *разрешающая сила и чувствительность*.

Магнитное поле обладает особенностью осуществлять фокусировку ионов по направлению. *Формирование изображения источника и уменьшение расходимости потока ионов в магнитном поле называется фокусировкой по направлению*. Хорошая фокусировка важна для увеличения чувствительности и разрешающей способности (силы) прибора. *Разрешающая сила R спектрометра определяет возможность разделить два соседних пика — для ионов с наибольшей массой m и массой $m + \Delta m$*

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{r}{s_1 + s_2 + \delta} \quad (1.32)$$

где s_1 — ширина выходной щели; s_2 — ширина входной щели; b — уширение ионного пучка из-за несовершенства фокусировки (из-за неоднородности магнитного поля, нестабильности V и других причин).

Так, например, разрешение 250 означает, что два одинаковых пика для ионов с относительными массами 251 и 250 разделены на графике и в минимуме между ними интенсивность тока не превышает 10% полного ионного тока. Радиус кривизны r в различных приборах составляет от 0,10 до нескольких метров и, конечно, определяет размеры прибора.

Приборы относятся к классу с низким разрешением, если R не превышает 2000, и с высоким, если R более 10 000. Разрешающая сила масс-спектрометров существенно зависит от вида и качества фокусировки.

Для уменьшения влияния магнитного поля на ионы в ионном источнике и коллекторе ионов широко используют масс-спектрометры секторного типа. В этих приборах магнитное поле создается между полюсными башмаками секторной формы, которые могут иметь любой секторный угол. На практике часто используется секторный угол, равный 90° . Если расходящийся пучок ионов входит и выходит из однородного магнитного поля перпендикулярно к его границам, то он фокусируется на прямой, проходящей через выходную щель ионного источника и центр кривизны траекторий ионов, который совпадает с вершиной сектора. Разрешающая способность не зависит от секторного угла. В секторных спектрометрах уменьшены размеры магнита и ионный источник и коллектор вынесены из магнитного поля. Правда, это приводит к увеличению пути ионов, что обуславливает эффекты рассеяния иона на этом пути. Масса магнита пропорциональна r^3 . Поэтому с секторным магнитом можно достигнуть значительного разрешения при меньшей массе магнита.

Существенным недостатком магнитной фокусировки и разделения ионов является невозможность достигнуть максимального разрешения спектра из-за разброса ионов по энергиям. Для увеличения разрешения масс-спектра применяют двойную фокусировку (Рис. 1.6.7). Ионы из ионного источника проходят через цилиндрический конденсатор с радиальным электрическим полем, в котором происходит фильтрация ионов по энергии и фокусировка по направлению для ионов одинаковой энергии. Затем пучок ионов входит в поперечное магнитное поле, на выходе из которого получают масс-спектр. Двойная фокусировка увеличивает разрешающую способность практически на порядок. Так, только с одним магнитным анализатором разрешение составляет в различных приборах от 300 до 3000. Двойная фокусировка увеличивает разрешение до 30 000, а в специальных приборах — до 106.

Чувствительностью прибора называют минимальное определяемое давление паров изучаемого вещества или минимальную массу этого вещества. Для создания условий образования ионов и их разделения требуются малые давления паров веществ и высокий вакуум в спектрометре (до 10^{-6} Па), что определяет малые ионные токи (10^{-8} – 10^{-14}

А), регистрируемые на коллекторе, и малые расходы исследуемого вещества. Чувствительность масс-спектрометров достигает 10^{-14} Па по давлению или при определении микропримесей до $10^{-7}\%$ (более реально $10^{-3}-10^{-4}\%$). Для получения масс-спектра достаточно нескольких микро- или наногرامмов вещества.

Основная задача, решаемая этим методом,— разделение, идентификация и количественный анализ веществ. Магнитные масс-спектрометры имеют широкое применение в различных областях науки и техники, однако они имеют и определенные недостатки, в частности относительно низкую скорость измерений, большие габариты, массу и ряд других.

Новые возможности перед масс-спектрометрией открылись при совместном использовании масс-спектрометра и хроматографа и созданием таким образом хроматомасс-спектрометрии.

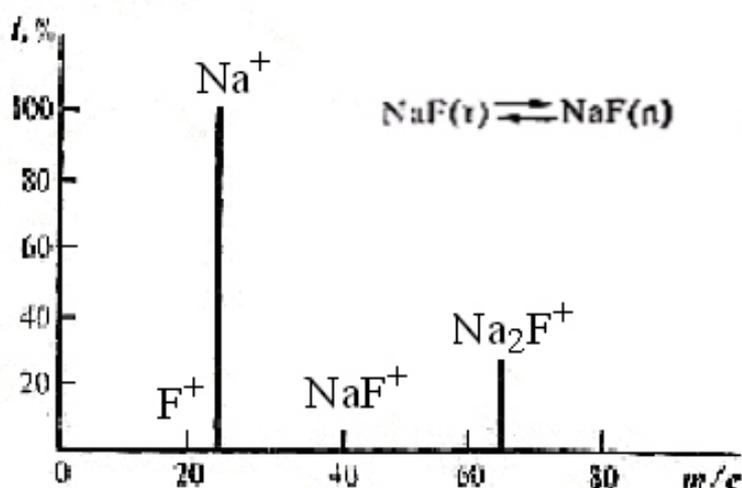


Рис. 1.6.7
Масс-спектр паров NaF

Динамические масс-спектрометры

В настоящее время разработаны методы по лучению масс-спектров в переменных электрических полях. Рассмотрим два типа динамических масс-спектрометров.

Времяпролетный масс-спектрометр

Принципиальная схема приборов относительно проста (Рис. 1.6.8). Ионный источник испускает короткие импульсы ионов, поскольку электронная пушка работает в импульсном режиме (несколько микросекунд). Если все ионы начали движение из источника в момент ускоряющего импульса $0,01$ мкс, то все они приобрели одинаковую энергию eV . Из равенства $mv^2/2 = eV$ можно найти скорость v иона. Тогда время движения через участок дрейфа L равно.

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2eV}} \quad (1.33)$$

т. е. ионы разной массы пролетают участок дрейфа с разным временем. Если детектор делается чувствительным только на короткий промежуток времени, то точное измерение времени между моментом активации источника и отпиранием детектора дает информацию о массе регистрируемых ионов. В некоторых схемах подключают осциллограф, на экране которого можно наблюдать последовательность пиков (массовый спектр) с амплитудами, пропорциональными числу ионов с определенной массой m в потоке.



Рис. 1.6.8 Схема времяпролетного масс-спектрометра.

Период следования импульсов значительно превышает время пролета самых тяжелых ионов, что позволяет избежать наложения спектра от различных импульсов. Весь спектр можно получить за 10^{-3} с.

Диапазон массовых чисел практически неограничен. Существенным недостатком этой методики было ограниченное разрешение. В настоящее время имеются приборы с разрешением в несколько тысяч.

1.6.4. Метод вторичной ионной масс-спектрометрии

Ионизация быстрыми атомами - метод, позволивший вывести масс-спектрометрию на новый качественный уровень, также использует принцип бомбардировки образца энергетическими частицами. Принципиальная схема ионизации бомбардировкой быстрыми атомами представлена на Рис.1.6.9. Метод ионизация быстрыми атомами является по существу модификацией метода вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS), которая давно применялась в неорганической химии.

Этот метод широко применяется при изучении элементного состава поверхности оптических материалов, позволяя отрабатывать технологию их обработки. Особенно метода вторичной ионной масс-спектрометрии полезен при изучении стекол многокомпонентного состава.

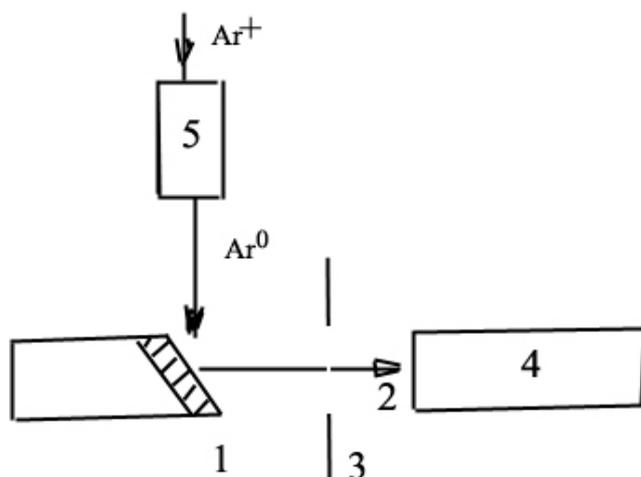


Рис. 1.6.9. Принципиальная схема ионизации бомбардировкой быстрыми атомами. 1 - образец, 2 - пучок ионов, 3 - выделение и фокусировка ионов, 4 - анализатор, 5 - атомная пушка.

Пучок ускоренных атомов (обычно инертные газы) направляется на раствор вещества, нанесенный на металлическую подложку, расположенную на конце штока прямого ввода. Взаимодействуя с веществом, атомы создают интенсивный локальный разогрев, в результате чего молекулы поверхностных слоев отрываются в виде плотного газа, содержащего положительные и отрицательные, а также нейтральные частицы, которые также могут ионизироваться непосредственно над поверхностью образца. Для получения пучка атомов используется «атомная пушка». Сначала получают ионы инертного газа, которые далее ускоряются потенциалом 6-8 кВ. Разогнанные ионы взаимодействуют с атомами газа путем переноса заряда. Этот процесс протекает без заметного изменения кинетической энергии. Не прореагировавшие ионы отклоняются специальной линзой, а образовавшиеся в результате перезарядки ускоренные атомы с энергией 6-8 кэВ направляются под углом 60-70° на поверхность образца. Реакция рекомбинации используется в альтернативном варианте «атомной пушки». В этом случае пучок ионов ускоряется по направлению к образцу и пересекает пучок электронов, движущихся в перпендикулярном направлении. Захватывая электроны, ионы превращаются в атомы. При этом ни энергия, ни направление движения разогнанных частиц не меняются. На выход ионов анализируемого образца существенно влияет масса разогнанных частиц первичного пучка. Например, пучок атомов Хе эффективнее, чем Ar и тем более Ne. Если на шток нанесено сухое вещество, то через короткий промежуток времени наблюдается резкое падение интенсивности пучка генерируемых ионов, так разрушается поверхностный слой кристаллической решетки вещества. Поэтому используют растворенный образец. Диффузия в жидкой матрице протекает достаточно быстро для того, чтобы обеспечить постоянную концентрацию молекул образца на поверхности. В этом случае пучки ионов образца достаточной интенсивности могут генерироваться в течение длительного времени (20 и

более минут). В качестве растворителя (матрицы) может использоваться широкий ряд нелетучих соединений, например, глицерин.

1.6.5. Метод Фурье масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия с Фурье преобразованием (Fourier Transform Mass Spectrometry – FT-MS) основана на ион-циклотронном резонансе. В настоящее время этот метод является одним из наиболее популярных в масс-спектрометрии.

Основным элементом прибора является ячейка, размещенная в однородном магнитном поле. Ячейка может иметь разнообразные формы, простейшей из которых является куб. Для создания магнитного поля применяют постоянные магниты и электромагниты. Однако поскольку характеристики прибора улучшаются при увеличении напряженности поля, наилучших результатов удалось достичь при использовании суперпроводящих магнитов.

Ионы образца, генерированные любым известным методом, направляются в ячейку, в которой протекают процессы активации и детектирования ионов. Входное отверстие в ячейку расположено на пластине, перпендикулярной силовым линиям магнитного поля. Можно генерировать ионы и непосредственно в ячейке. Оказываясь в ячейке, ион, обладающий определенной скоростью теплового движения, испытывает на себе силу Лоренца. Эта сила перпендикулярна направлению магнитного поля и скорости иона. Она уравновешивается центробежной силой. При большой величине напряженности магнитного поля ион описывает окружность (Рис. 1.6.10):

$$F = ma = mv^2 / r = zevB \quad (1.34)$$

где m — масса иона, v — компонента скорости иона в направлении перпендикулярном магнитному полю, r — радиус траектории кругового движения иона, e — единичный заряд, z — число единичных зарядов у иона, B — напряженность магнитного поля.

Если ω_c угловая (циклотронная) частота ионов в радианах в секунду, то уравнение 6.7 можно представить следующим образом:

$$mv/r = m\omega_c = zeB \quad \text{или} \quad \omega_c = ZEb/m \quad (1.35)$$

Обычно используется выражение для циклостронной частоты иона в герцах

$$\nu_c = \omega_c / 2\pi = zeB / 2\pi m \quad \text{или} \quad m/ze = B / 2\pi\nu_c \quad (1.36)$$

Магнитное поле в масс-спектрометрах с преобразованиями Фурье, как правило, не изменяется, а масса иона определяется при измерении его циклостронной частоты. Следует подчеркнуть, что циклостронная частота не зависит от скорости, а, следовательно, кинетической энергии иона. Поэтому появляется возможность достигать сверхвысокого разрешения (до

сотен миллионов), недостижимого при работе на магнитных приборах. Однако разрешающая способность уменьшается с увеличением массы иона и для достаточно тяжелых ионов она становится равной или даже уступает разрешающей способности магнитных анализаторов.

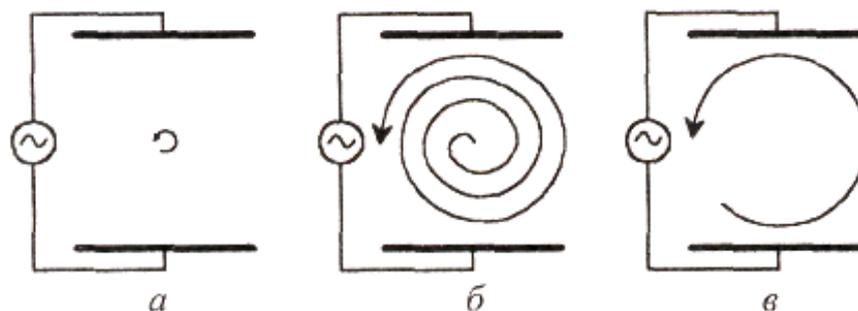


Рис. 1.6.10. Циклотронное движение ионов до возбуждения (а); возбуждение ионов резонансным радиочастотным импульсом (б); циклотронное движение ионов после возбуждения (в).

Удерживание иона в ячейке осуществляется при подаче на задерживающие пластины, перпендикулярные силовым линиям магнитного поля, небольшого равного напряжения. Например, если исследуются положительные ионы, на пластины подается напряжение +3В, если отрицательные -3В. В результате ионы в ячейке претерпевают гармонические колебания между задерживающими пластинами. Комбинация магнитного и электрического полей создает трехмерную ловушку, в которой ионы могут существовать часами. Столь длительное время жизни ионов существенно отличает ИЦР от других масс-спектрометрических методов, когда ионы живут милли- и микросекунды. Здесь, правда, следует отметить, что масс-спектрометрия с преобразованиями Фурье имеет значительно более строгие вакуумные ограничения. Для нормальной работы прибора в условиях высокого разрешения требуется давление на уровне 10^{-9} - 10^{-10} мм рт.ст. Такое давление достигается при использовании мощных криогенных или турбомолекулярных насосов.

Суперпозиция циклотронного движения и колебаний между задерживающими пластинами, формально независимых друг от друга, приводит к возникновению магнетронного движения ионов. Магнетронная частота зависит от формы ячейки, расстояния между пластинами, напряженностей магнитного и электрического полей и не зависит от массы ионов. Эта частота имеет величину порядка 1-100 Гц, т. е. существенно ниже частоты циклотронного движения, которая лежит в кило- и мегагерцевом диапазоне. Магнетронный радиус иона определяется также начальным положением иона относительно основной оси ячейки. Для достижения максимального разрешения и максимальной точности определения массы магнетронный радиус должен быть минимизирован.

Это достигается генерированием или вводом ионов в ячейку вдоль основной оси параллельно магнитным силовым линиям.

Простейшая последовательность событий для получения масс-спектра может быть представлена следующим образом:



Для очистки ячейки от ионов к задерживающим пластинам прикладывается асимметричное напряжение (например, +10 и -10 В). В результате все ионы, находившиеся в ячейке, покидают ее за несколько миллисекунд. Процесс ионизации может включать образование ионов непосредственно в ячейке (электронный удар), рядом с ячейкой в условиях глубокого вакуума, вне магнитного поля. В последнем случае образовавшиеся ионы направляются в ячейку с помощью системы электродов. Для возбуждения и детектирования ионов их облучают приложением радиочастотного поля к паре противоположных пластин, расположенных параллельно линиям магнитного поля. Когда собственная частота иона оказывается в резонансе с частотой возбуждающего импульса, радиус траектории иона увеличивается по спирали (Рис. 1.6.10). Поскольку скорость и радиус движения иона увеличиваются синхронно, угловая частота не изменяется и ион остается в резонансе. Ионы с другими массами продолжают при этом двигаться по своим нерезонансным орбитам. Если возбуждение продолжается в течение длительного времени, ускоренные ионы достигают боковых пластин и гибнут. Этот эффект, кстати, можно использовать для удаления ионов определенной массы из ячейки. Если же вовремя прекратить подачу радиочастотной энергии, ионы будут продолжать вращаться по орбите с большим радиусом. В идеальных вакуумных условиях при отсутствии столкновений ионы теоретически должны оставаться на этих орбитах неограниченное время.

Процесс детектирования ионов представлен на Рис. 1.6.11. Циклотронное когерентное движение пучка разогнанных положительных ионов между детектирующими пластинами, имеющими потенциал Земли и соединенными друг с другом через сопротивление, обуславливает следующее. Когда положительные ионы движутся от левой к правой пластине, их электрическое поле заставляет электроны перемещаться в том же направлении по внешней цепи через сопротивление. Во второй части циклотронного движения ионов электроны перемещаются в обратном направлении. Это движение электронов называют наведенным током. Это переменный ток с частотой, равной разности частот циклотронного и магнетронного движения, а его амплитуда пропорциональна числу ионов данной в ячейке. Наведенный ток создает небольшое переменное напряжение на сопротивлении, которое может быть усилено и измерено. Таким образом, можно регистрировать ионы, не удаляя их из ячейки.

В классическом варианте ионно-циклотронного резонанса для получения спектра необходимо было линейно сканировать частоту или напряженность магнитного поля. Это требовало значительного времени и большого количества образца. Сущность масс-спектрометрии с преобразованиями Фурье заключается в возбуждении сразу всех ионов в результате приложения широкого радиочастотного импульса.

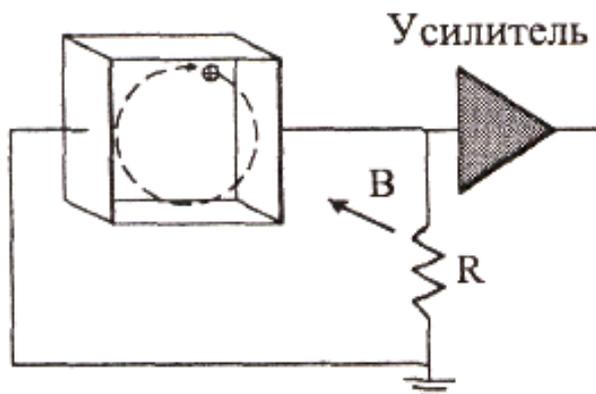


Рис. 1.6.11. Детектирование резонансно ускоренных ионов массы

Существующие синтезаторы частот способны активировать ионы с собственными частотами от 10 кГц до 1 МГц за 1 мс. Регистрируемый наведенный ток является комплексом синусоид с различной частотой и амплитудой. Пример такого временного сигнала представлен на Рис. 1.6.12 а. Математические операции, основанные на преобразованиях Фурье, позволяют перейти от временного сигнала к масс-спектру в обычном виде (Рис. 1.6.12 б).

Хотя вся необходимая информация о массовых числах ионов содержится в любом коротком сегменте временного сигнала, полезно записать сигнал полностью. Дело в том, что разрешающая способность прямо пропорциональна продолжительности зарегистрированного временного сигнала. Если обозначить это время t , то разрешение в спектре можно рассчитать по уравнению 10:

$$R = t \cdot \nu_c / 2 \quad (1.37)$$

К сожалению, t имеет ограничения. Амплитуда временного сигнала уменьшается во времени, поскольку когерентность ионного пучка нарушается в результате столкновений ионов с нейтральными частицами. Понятно, что использование более глубокого вакуума будет способствовать увеличению разрешающей способности. В частности, временной сигнал до 60 с получают в вакууме 10^{-10} мм рт. ст.

Впечатляющие результаты получены при использовании масс-спектрометрии с преобразованиями Фурье для анализа соединений большой массы для установления направления газофазных ионных и фотохимических реакций. Особенно ценно сверхвысокое разрешение метода, позволяющее устанавливать точные массы ионов.

Вначале казалось, что масс-спектрометрия с преобразованиями Фурье позволит анализировать ионы любой массы, однако существуют не только практические, но и теоретические пределы. Прежде всего, следует отметить, что, начиная с определенной массы, сила радиального электрического поля начинает превосходить силу Лоренца.

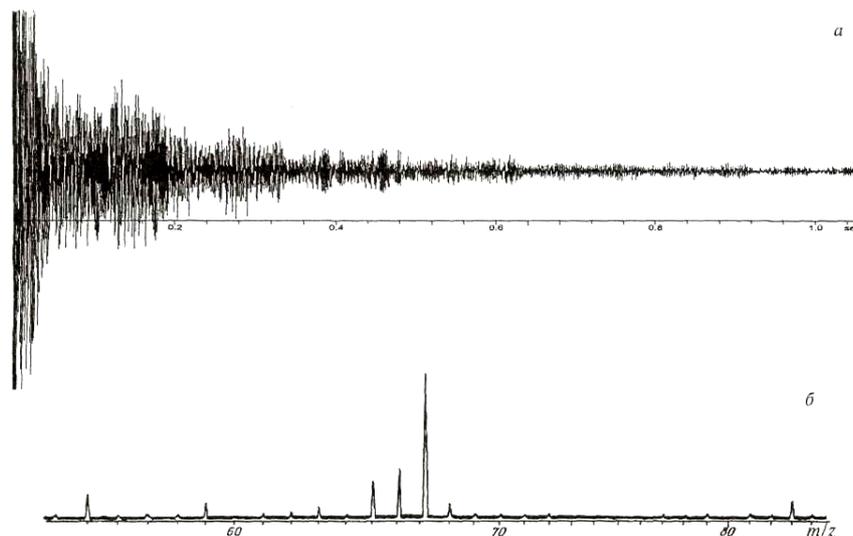


Рис. 1.6.12. Временной сигнал (а) и соответствующий ему масс-спектр (б)

Кроме того, радиус циклотронной орбиты ионов, движущихся со скоростями теплового движения, увеличивается с увеличением их массы, т. е. теоретический предел масс для каждой ячейки определяется ее размерами.

Квадрупольный анализатор

Квадрупольный анализатор, часто называемый квадрупольным фильтром масс, состоит из четырех параллельных стержней круглого или гиперболического сечения (Рис. 1.6.13).

Противоположные стержни электрически соединены и находятся под напряжением, складывающимся из компоненты постоянного тока U и радиочастотной компоненты $V_0 \cos \omega t$. Вторая пара стержней имеет равную по величине, но противоположную по знаку компоненту постоянного тока, а фаза радиочастотной компоненты сдвинута на 180° . Ионы, вводимые в анализатор небольшим ускоряющим напряжением (10-20 В), под действием электрического поля колеблются относительно осей x и y . Так как каждый ион имеет свою собственную частоту, зависящую от массы, через квадруполь пролетают лишь те частицы, частота которых находится в резонансе с радиочастотой квадруполья. Масс-спектр генерируется сканированием U и V_0 при сохранении постоянной величины U/V_0 . Регистрируемая масса m пропорциональна V_0 , т.е. линейное изменение V_0 предоставляет калибруемую линейную шкалу масс.

Квадруполь легко управляется компьютером, имеет хороший динамический диапазон (105), стыкуется со всеми системами ввода,

способен без модифицирования разделять и положительные, и отрицательные ионы. Его достоинствами являются также быстрота сканирования, и возможность работы при повышенном давлении.

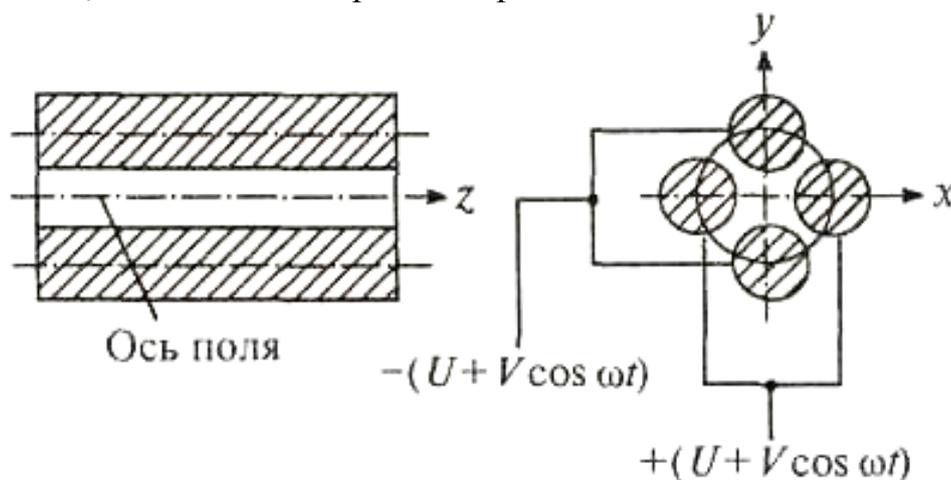


Рис. 1.6.13. Квадрупольный анализатор

Разрешающую способность квадрупольного масс-спектрометра (до нескольких тысяч) в существенной степени определяет точность изготовления электродов и их установки порядка микрометра. Длина квадрупольной секции составляет от 0,2 до 1,0 м.

Разница между непрерывными и импульсными масс-анализаторами заключается в том, что в первые ионы поступают непрерывным потоком, а во вторые—порциями, через определённые интервалы времени. Масс-спектрометр может иметь два масс-анализатора. Такой масс-спектрометр называют тандемным. Тандемные масс-спектрометры применяются, как правило, вместе с «мягкими» методами ионизации, при которых не происходит фрагментации ионов анализируемых молекул (молекулярных ионов). Таким образом, первый масс-анализатор анализирует молекулярные ионы. Покидая первый масс-анализатор, молекулярные ионы фрагментируются под действием соударений с молекулами инертного газа или излучения лазера, после чего их фрагменты анализируются во втором масс-анализаторе. Наиболее распространёнными конфигурациями тандемных масс-спектрометров являются квадруполь-квадрупольная и квадруполь-времяпролётная.

Литература к разделу 1.6

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.:БИНОМ, 2003.
2. Горохов Л. Н. Масс-спектрометрия в неорганической химии. М.: Знание, 1984.
3. Леман Т., Берси М. Спектроскопия ионного циклотронного резонанса М.: Мир, 1980.
4. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976.

5. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
6. Новиков Г. И. Физические методы в неорганической химии. Минск: Высшая школа, 1975.
7. Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. М.: Изд-во МГУ, 1986.
8. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981, т.1, 2.
9. Уитли П. Определение молекулярной структуры. М.: Мир, 1970.
10. Сысоев А. А., Чупахин М. С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977.
11. Терентьев П. Б. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Высшая школа, 1979.

ЧАСТЬ 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА

2.1. Методы молекулярной спектроскопии

2.1.1. Строение молекул и молекулярные спектры

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

Молекулярные спектры гораздо сложнее атомных спектров, что определяется большей сложностью внутренних движений в молекуле. Эта сложность определяется тем, что кроме движения электронов относительно двух и более ядер в молекуле происходит колебательное

движения ядер около положения равновесия и вращательного движения молекулы как целого. Электронному, колебательному и вращательному движениям молекулы соответствуют три типа уровней энергии: $E_{эл}$, $E_{кол}$ и $E_{вр}$ и три типа молекулярных спектров – вращательные, колебательные и электронные спектры. В дальнейшем рассмотрим основные принципы формирования спектров на примерах простейших 2-х атомных молекул.

2.1.2. Вращательные спектры молекул

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

$$E_{вр} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (2.1)$$

где $J = 1, 2, 3, \dots$ вращательное квантовое число. Величина I - момент инерции молекулы. Как видно из формулы (2.1), вращательные уровни с увеличением J располагаются все дальше друг от друга. Предположим, что молекула находится в нормальном электронном состоянии и в самом нижнем колебательном состоянии ($v = 0$). Рассмотрим переходы между вращательными уровнями. Эти переходы подчиняются правилу отбора

$$\Delta J = \pm 1 \quad (2.2)$$

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

$J = J^1 - 1$. По формуле (2.1) эта частота равна (в см^{-1}):

$$\nu = \frac{\Delta E_{вр}}{hc} = \frac{\hbar^2}{2Ihc} (J^1(J^1 - 1) - (J^1 - 1)J^1) \quad (2.3)$$

или

$$\nu = \frac{\hbar}{4\pi I c} 2J^1$$

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

$$\frac{\hbar}{4\pi I c} = B \quad (2.4)$$

тогда для частоты ν во вращательном спектре получаем:

$$\nu = 2B J^1 \quad (2.5)$$

где $J^1 = 1, 2, 3, \dots$ (значение $J^1 = 0$ соответствует самому нижнему уровню, с которого переход с излучением невозможен). Формула (2.5) дает ряд линий, находящихся на одинаковом расстоянии друг от друга. Эти линии расположены в далекой инфракрасной области с длиной волны порядка сотен микрон. Окончательно имеем: чисто вращательный спектр двухатомных молекул состоит из ряда равноотстоящих линий, расположенных в очень далекой инфракрасной области. Расстояние между

соседними линиями эквидистантно и равно $2B$, что позволяет найти эту константу (вращательная постоянная) B , которая связана с моментом инерции молекулы I .

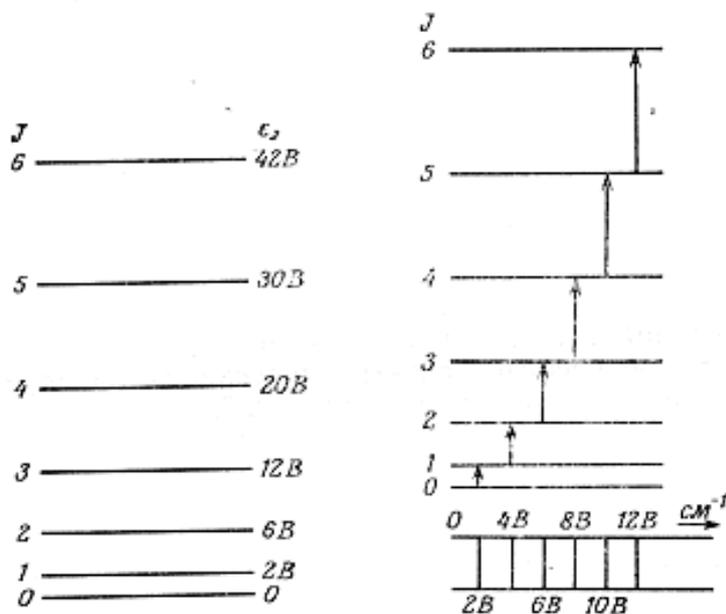


Рис. 2.1.1. Слева: уровни вращательной энергии двухатомной молекулы. Справа: стрелками показаны разрешенные переходы между уровнями и внизу соответствующий им спектр.

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

2.1.3. Колебательные спектры молекул

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

$$F = -k(r - r_0) \quad (2.7)$$

При сближении ядер $r - r_0$ отрицательно и сила f становится положительной, то есть силой отталкивания; при удалении ядер друг от друга $r - r_0$ положительно и сила f отрицательна, то есть представляет собой силу притяжения. Квазиупругой силе соответствует параболическая зависимость потенциальной энергии $\epsilon_{\text{пот}}$ от смещения $r - r_0$. При больших смещениях из положения равновесия сила не может оставаться

квазиупругой. Если ядра расходятся очень далеко друг от друга, то сила F должна стремиться к нулю, в то время как по формуле (2.7) она непрерывно возрастала бы. Также при тесном сближении ядер сила не будет выражаться формулой (1) – она начинает возрастать значительно быстрее. В соответствии с этим и потенциальная кривая имеет лишь в средней части параболический вид. Правая часть кривой ϵ идет полого, а ее левая часть возрастает круто при приближении к оси ординат.

В минимуме параболы ($r = r_e$) потенциальная энергия равна нулю. В квантовой механике показывается, что полная энергия колебания ядер $\epsilon_{кол}$ при наличии квазиупругой силы (2.7) может принимать лишь значения, определяемые равенством:

$$\epsilon_{кол} = (v + 1/2)h\bar{\omega}_{кол} \quad (\text{см}^{-1}) \quad (2.8)$$

Где $v = 0, 1, 2, 3, \dots$; это число носит название колебательного квантового числа, параметр $\bar{\omega}_{кол}$ выражается формулой:

$$\bar{\omega}_{кол} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (\text{см}^{-1}) \quad (2.9)$$

где M - приведенная масса, равная

$$M = m_1 m_2 / m_1 + m_2, \quad (2.10)$$

где m_1 и m_2 - массы ядер. Формула (2.8) дает ряд равноотстоящих уровней, причем самый глубокий лежит при значении $\epsilon_{кол} = 1/2 \bar{\omega}_{кол}$; нулевой уровень невозможен. Это означает, что ни при каких условиях ядра в молекуле не могут покоиться, они всегда совершают колебания, лишь с разной амплитудой. При этом разрешены переходы для $\Delta v = \pm 1$.

Когда сила взаимодействия между ядрами отличается от квазиупругой, колебания становятся ангармоничными, то и энергия $\epsilon_{кол}$ перестает выражаться формулой (2.8), которая в этом случае должна быть дополнена членами более высоких степеней:

$$\epsilon_{колеб} = (v + 1/2) \bar{\omega}_e - (v + 1/2) 2 x_e \bar{\omega}_e \quad (\text{см}^{-1})$$

$$\text{где } v = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

где x_e - ангармоничность, $\bar{\omega}_{кол} = \bar{\omega}_e \{1 - x_e (v + 1/2)\}$ - равновесная частота колебаний ангармонической молекулы. При этом уже разрешены переходы для $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Это приводит к появлению обертонов и составных частот в спектре.

В нижней части потенциальной кривой $\epsilon_{кол}$, где она близка к параболе, энергетические уровни располагаются почти на равных расстояниях; по мере того как потенциальная кривая отстает от параболы, уровни начинают располагаться все теснее и теснее друг к другу, не переходя предел, соответствующий значению энергии диссоциации молекулы. Как отмечалось, в области, где справедлива формула (2.8), выполняется следующее правило отбора для колебательного квантового числа: $\Delta v = \pm 1$. Это означает, что возможны переходы лишь между соседними уровнями,

Процессу испускания света соответствует случай $\Delta v = -1$, а поглощению $\Delta v = +1$. При этом будет испускаться свет с частотой $\bar{\omega}_{кол}$. Заметим, что величина $\bar{\omega}_{кол}$, определяемая формулой (2.9) представляет собой собственную частоту колебания ядер $\bar{\omega}_{кол}$ под влиянием квазиупругой силы (2.7). Таким образом, частота излучения света совпадает с частотой собственных колебаний ядер.

Вращение молекул приводит к тому, что наряду с изменением колебательного состояния меняется и вращательное состояние молекул. Это приводит к образованию колебательно-вращательных спектров. В результате в случае двухатомной молекулы возникают две группы или, как принято говорить, две ветви линий. Первая называется *R* – ветвью, вторая *P* – ветвью. *R* – ветвь лежит со стороны больших частот, *P* – ветвь – со стороны меньших частот. Спектр указанного типа носит название колебательно-вращательного, см. Рис. 2.1.2. Колебательно-вращательные спектры располагаются в области спектра с длиной волны в 2,5-50 микрон или волновых чисел 4000-200 см^{-1} . Эта область очень характеристична, т.е. она позволяет выявить индивидуальные особенности молекул, которые проявляются в их колебательных спектрах. Другими словами, характеристические колебания локализованы на данной молекулярной группе, т.е. они мало зависят от остальной части многоатомной молекулы.

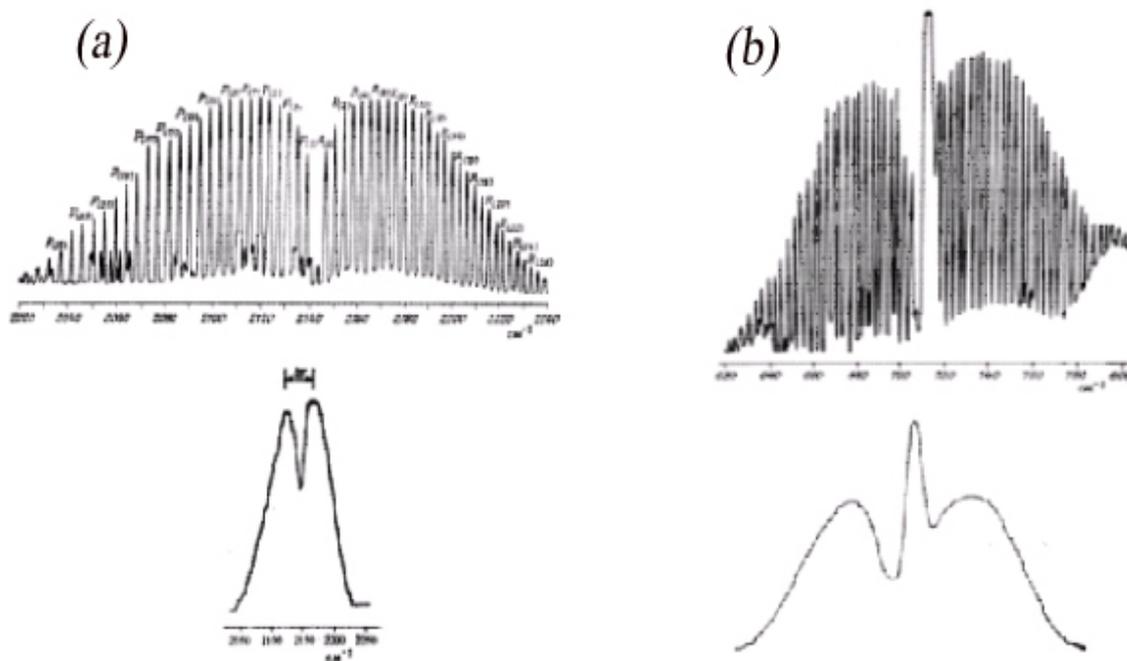


Рис. 2.1.2. (а) - Вверху: Основная полоса окиси углерода (двухатомная молекула CO), полученная на спектрометре с высоким разрешением. Внизу: Основная полоса окиси углерода, полученная на спектрометре с низким разрешением; вращательная структура отсутствует, виден только огибающий PR-контур полосы.

(b) - Вверху: Основная полоса деформационного (изгибающего молекулу) колебания трехатомной молекулы HCN , полученная на спектрометре с высоким разрешением. Внизу: Полоса, полученная на спектрометре с низким разрешением; вращательная

структура отсутствует, виден только огибающий PQR-контур полосы.

В конденсированной фазе вращательные движения практически отсутствуют, что хорошо видно из сопоставления Рис. 2.1.3, поэтому частоты основных максимумов в этих спектрах несут информацию только о колебаниях атомов, образующих молекулы. Из Рис. 2.1.3 видно, что увеличение масс колеблющихся атомов приводит к смещению полос в низкочастотную область спектра, Как и следовало ожидать, наибольшее смещение при дейтерировании претерпевает полоса валентных колебаний C-H в области 2900см^{-1} . Она смещается примерно до 2200см^{-1} .

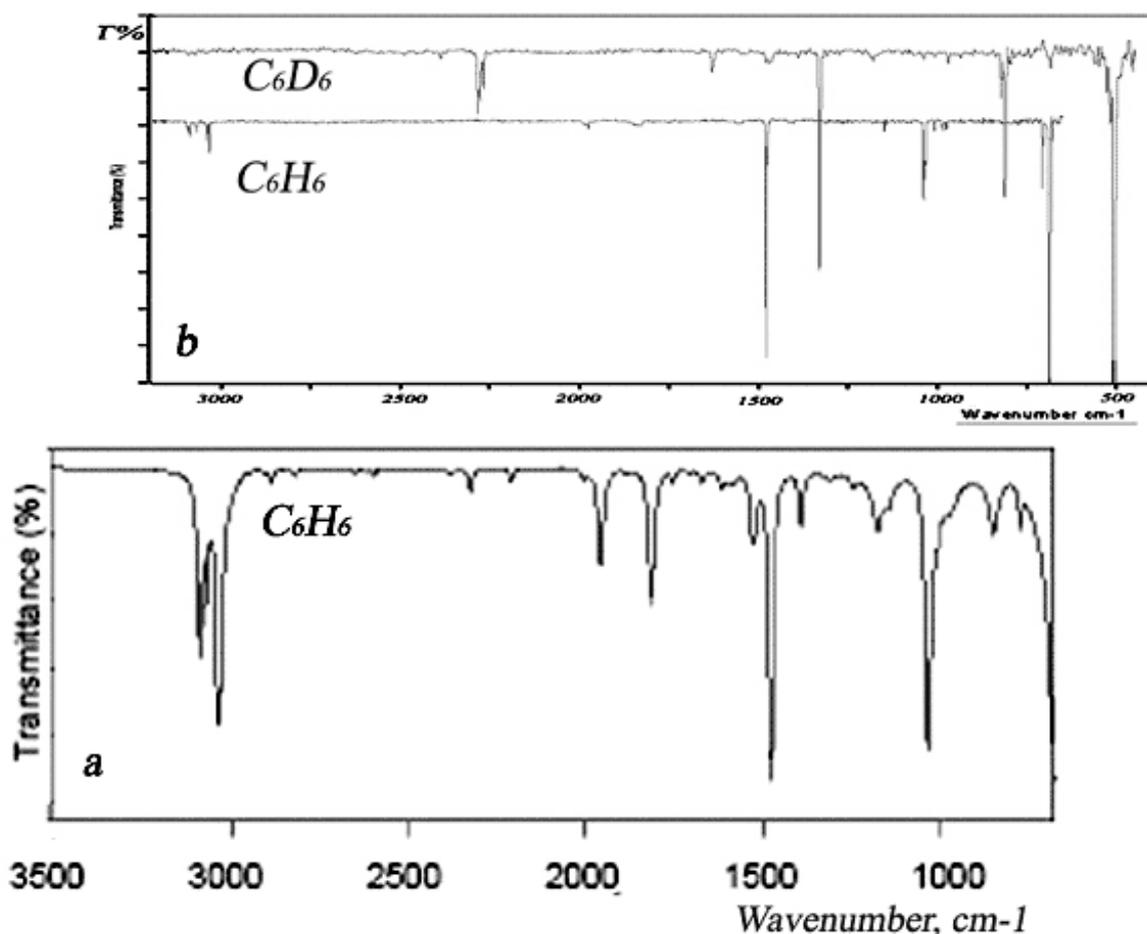


Рис. 2.1.3. ИК-спектры жидкого (а) и кристаллического (b) бензола - C_6H_6 и дейтерированного - C_6D_6 . Спектр (а) жидкого бензола получен методом НПВО. Спектр (b) кристаллического бензола получен методом пропускания.

В многоатомных молекулах число колебаний подчиняется правилу $3N - 6$, где N число атомов в молекуле. Спектр усложняется, однако следует отметить, что не все колебания активны в спектре поглощения, а только те, которые приводят к изменению дипольного момента. Примеры характеристичных нормальных валентных и деформационных колебаний для молекул H_2O и CO_2 , а также групп CH_2 - и CH_3 - приведены на Рис. 2.1.4.-2.1.5, соответственно.

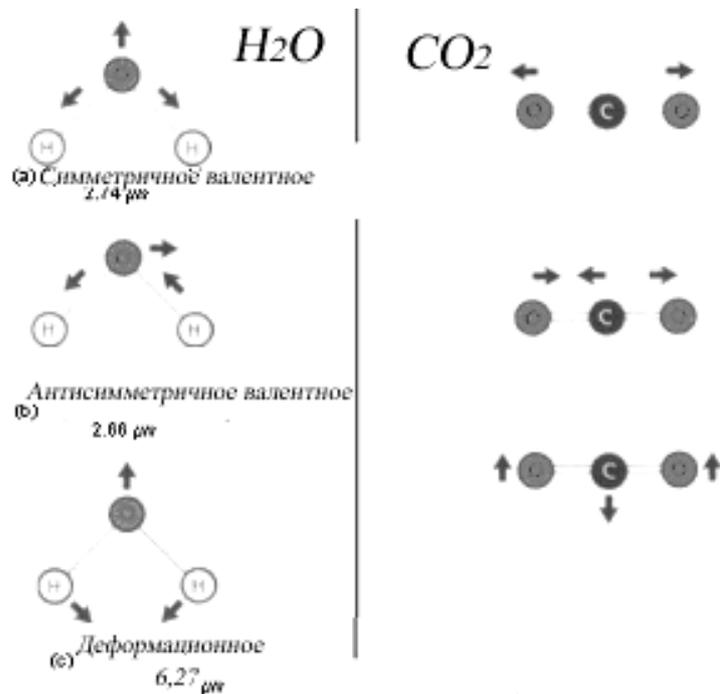
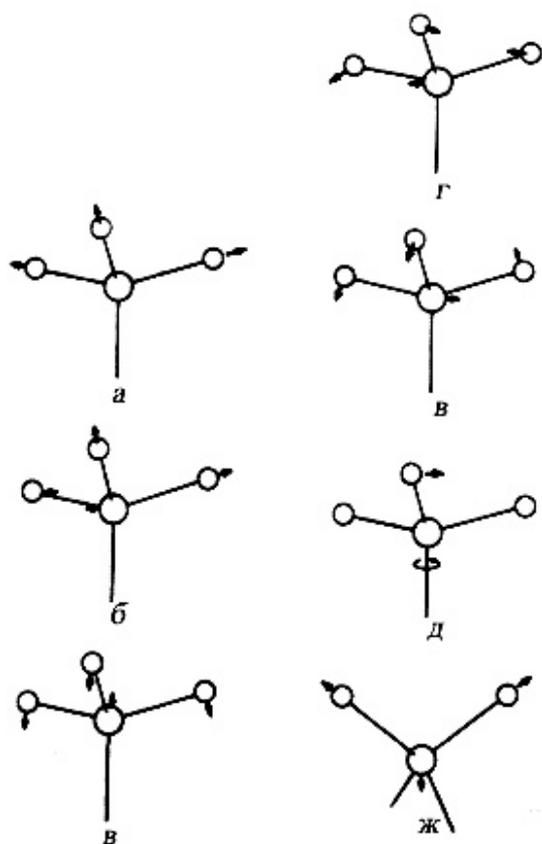


Рис. 2.1.4. Нормальные колебаний для молекул H_2O и CO_2 .



Примерные формы нормальных колебаний для некоторых распространенных органических групп.

а — симметричное валентное $\underline{CH_3}$;

б — асимметричное валентное $\underline{CH_3}$;

в — симметричное деформационное $\underline{CH_3}$ («зонтичное»);

г — асимметричное деформационное $\underline{CH_3}$;

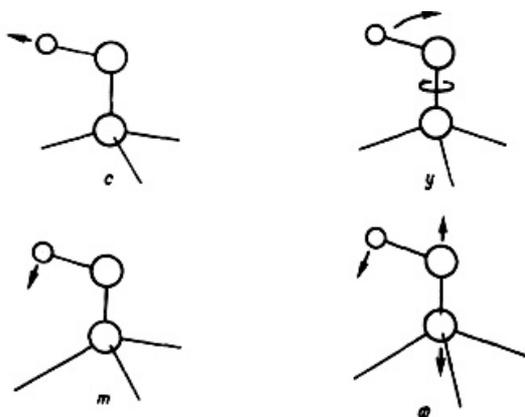
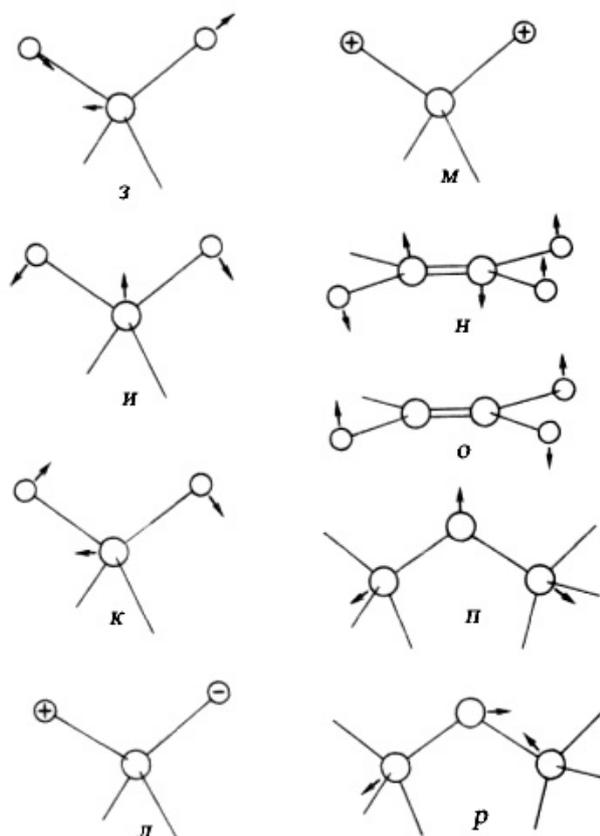
д — маятниковое $\underline{CH_3}$;

е — крутильное $\underline{CH_3}$;

ж — симметричное валентное $\underline{CH_3}$

Продолжение.

ε -асимметричное валентное CH_2 ;
 ε - симметричное деформационное CH_2 (ножничное); κ -маятниковое CH_2 ; λ - крутильно-деформационное CH_2 ; μ - веерное CH_2 ; ν - веерное виниловой CH_2 ; σ -крутильно-деформационное виниловой $\text{C} = \text{C}$;
 ρ - симметричное валентное COC ;
 ρ - асимметричное валентное COC .



Продолжение.

c - валентное OH ; m - плоскостное деформационное OH ;
 y - крутильное OH ; ϕ - валентное CO .

Рис. 2.1.5. Нормальные колебания для ряда молекулярных группировок.

2.1.4. Электронные спектры молекул

Переход молекулы из одного квантового состояния в другое связан с поглощением или излучением энергии. Для возбуждения электронного спектра молекуле необходимо сообщить энергию в несколько электрон-вольт (эВ). Если разность энергий двух электронных состояний молекулы составляет около 5 эВ, то переход молекулы из более высокого (по энергии) состояния в более низкое будет сопровождаться излучением спектральной линии с длиной волны около $\lambda \sim 2500 \text{ \AA}$. Таким образом,

электронные спектры молекул относятся к видимой или ультрафиолетовой областям спектра.

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

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

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

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

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

или

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

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

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

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

Отсюда имеем:

$$\epsilon_{\text{полн}} = \epsilon_{\text{эл}} + (v + 1/2) \omega_e + x_e (v + 1/2) 2\omega_e \text{ (см}^{-1}\text{)}$$

$v = 0, 1, 2, 3, \dots$

Соответствующие этому уравнению уровни энергии показаны на Рис. 2.1.6 для двух произвольно выбранных значений $\epsilon_{\text{эл}}$. Нижнее состояние обозначается *двумя* штрихами (v'' , ϵ''), верхнее — *одним* штрихом (v' , ϵ'). Диаграмма дает качественное представление о расстояниях между уровнями с различными $\epsilon_{\text{эл}}$ и v .

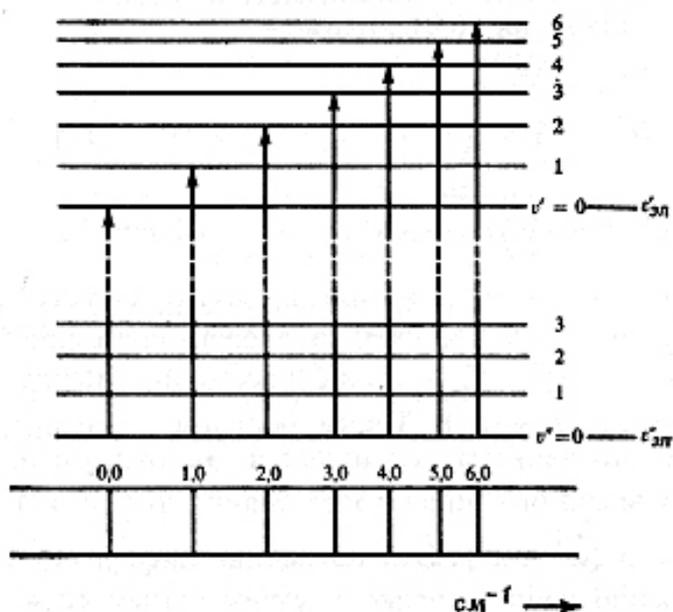


Рис. 2.1.6. Колебательная структура полосы поглощения при электронном переходе между основным ($v'' = 0$) и возбужденными состояниями.

При переходе между электронными состояниями не действуют правила запрета по v , т. е. каждый переход

$v'' \rightarrow v'$ имеет конечную вероятность, и поэтому в спектре следует ожидать появления большого числа спектральных линий. Вид полосы упрощается, если рассматривать спектр поглощения только из основного электронного состояния. В этом случае практически все молекулы находятся в самом нижнем колебательном состоянии, т. е. $v'' = 0$, и поэтому заметную интенсивность будут иметь лишь переходы, показанные на Рис. 2.1.6. Они обозначены соответственно значениями v' и v'' (первым идет верхнее состояние). Такая совокупность переходов называется *полосой*. Линии полосы сближаются между собой с ростом частоты; это является прямым следствием ангармоничности высоких колебательных состояний, которые и обуславливают схождение возбужденных колебательных уровней.

Из спектра полосы можно получить частоты колебаний и постоянную ангармоничности не только для основного состояния, но и для

возбужденного. Эта информация представляется особенно ценной, поскольку тем самым спектр полосы может дать много сведений о силе связи в возбужденных молекулах. У молекулы обычно имеется много возбужденных электронных состояний, и поэтому полный спектр поглощения гораздо сложнее представленного на Рис. 2.1.6, из основного состояния переходы могут происходить в несколько возбужденных, и каждый такой переход дает в спектре свою полосу.

Спектр испускания обусловлен переходами молекулы, предварительно возбужденной в одно из многих возможных v' (v') - состояний, во многие-состояния. Поэтому спектры испускания имеют обычно сложную структуру.

Линии полосы сближаются между собой с ростом частоты; это является прямым следствием ангармоничности высоких колебательных

состояний, которая и обуславливает схождение возбужденных колебательных уровней.

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

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

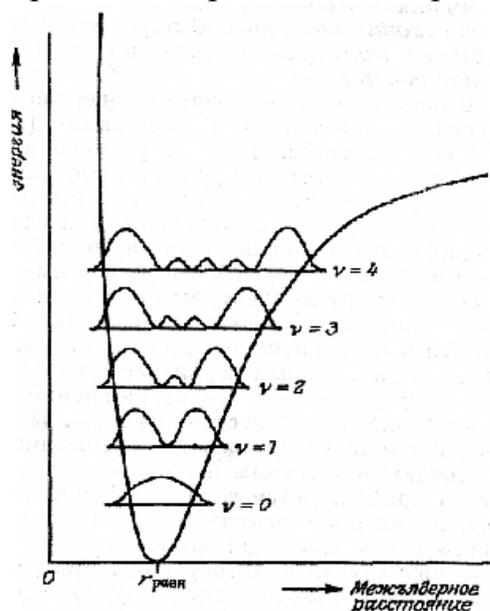


Рис. 2.1.7. Квантово-механическое распределение вероятностей для двухатомной молекулы. Максимумы на кривых для колебательных состояний отвечают наиболее вероятным значениям расстояния между ядрами.

Согласно представлениям классической механики, колеблющийся атом большую часть своего времени проводит на кривой в точках поворота, поскольку именно здесь его движение является самым медленным; квантовая же механика, показывает, что при $v=0$ наибольшая вероятность нахождения атома приходится на центр диапазона его перемещений, отвечающий равновесному межъядерному расстоянию гравн. На Рис. 2.1.8 показана зависимость вероятности нахождения атома от межъядерного расстояния для каждого колебательного состояния.

Если верхнее электронное состояние, в которое переходит двухатомная молекула, устойчиво относительно диссоциации на атомы, его можно изобразить другой функцией Морзе, по форме похожей на функцию Морзе основного состояния. Возможны три различных случая, показанные на Рис. 2.1.8. Случай *a* — верхнее электронное состояние имеет *то же* равновесное межъядерное расстояние, что и нижнее.

Поскольку, согласно принципу Франка—Кондона, межъядерное расстояние за время перехода не изменяется, то на диаграмме $E - v$ переход должен совершаться вертикально, и если молекула находилась в

основном электронном ($\epsilon'' = 0$) и колебательном ($\nu'' = 0$) состояниях, то наиболее вероятным будет переход, отмеченный на Рис. 2.1.8 *a* вертикальной линией. Это означает, что в прогрессии $\nu'' = 0$ наиболее сильной будет линия $(0, 0)$ - перехода.

Однако квантовая механика утверждает только, что *вероятность* нахождения колеблющегося атома в состоянии $\nu = 0$ является наибольшей при равновесном межъядерном расстоянии, т. е. существует тем не менее некоторая, хотя и малая, вероятность обнаружения атома и в крайних точках его колебательного движения. Отсюда следует, что имеется некоторая вероятность осуществления переходов, начинающихся из крайних точек состояния $\nu'' = 0$ и заканчивающихся поэтому в состояниях $\nu' = 1, 2, \dots$. Однако интенсивность таких переходов $(1, 0), (2, 0)$ и т. д. быстро падает, что показано в нижней части Рис. 2.1.8, *a*.

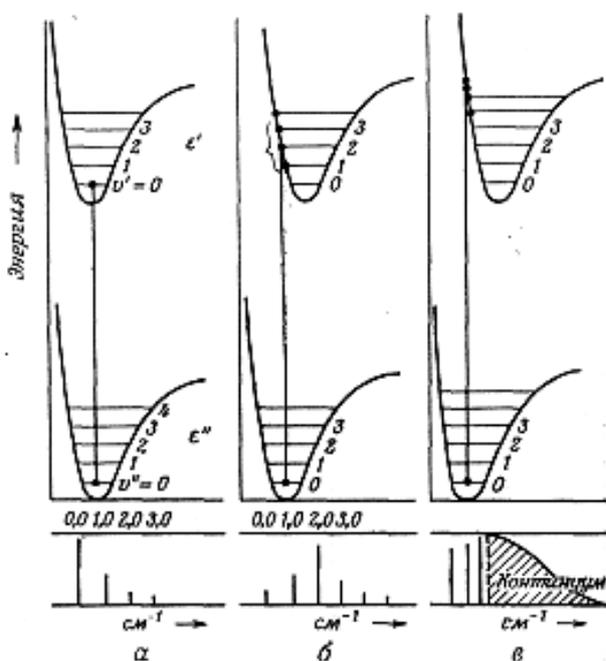


Рис. 2.1.8. Демонстрация принципа Франка—Кондона для различных ситуаций:

a — межъядерные расстояния в верхнем и нижнем состояниях равны; *б* — межъядерное расстояние в верхнем состоянии несколько больше, чем в нижнем; *в* — межъядерное расстояние в верхнем состоянии намного больше, чем в нижнем.

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

Случай *в* — межъядерное расстояние в верхнем состоянии значительно больше, чем в нижнем, и поэтому переходы могут происходить как на колебательные уровни с высокими значениями ν' , так и в состояния, энергия которых превышает энергию диссоциации данного возбужденного состояния. Из этих последних состояний молекула диссоциирует (распадается на части) за времена, меньшие периода колебания, и поскольку образовавшиеся при этом атомы могут иметь

любое значение кинетической энергии и в результате в спектре наблюдается континуум, что и показано в нижней части Рис. 2.1.8 в.

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

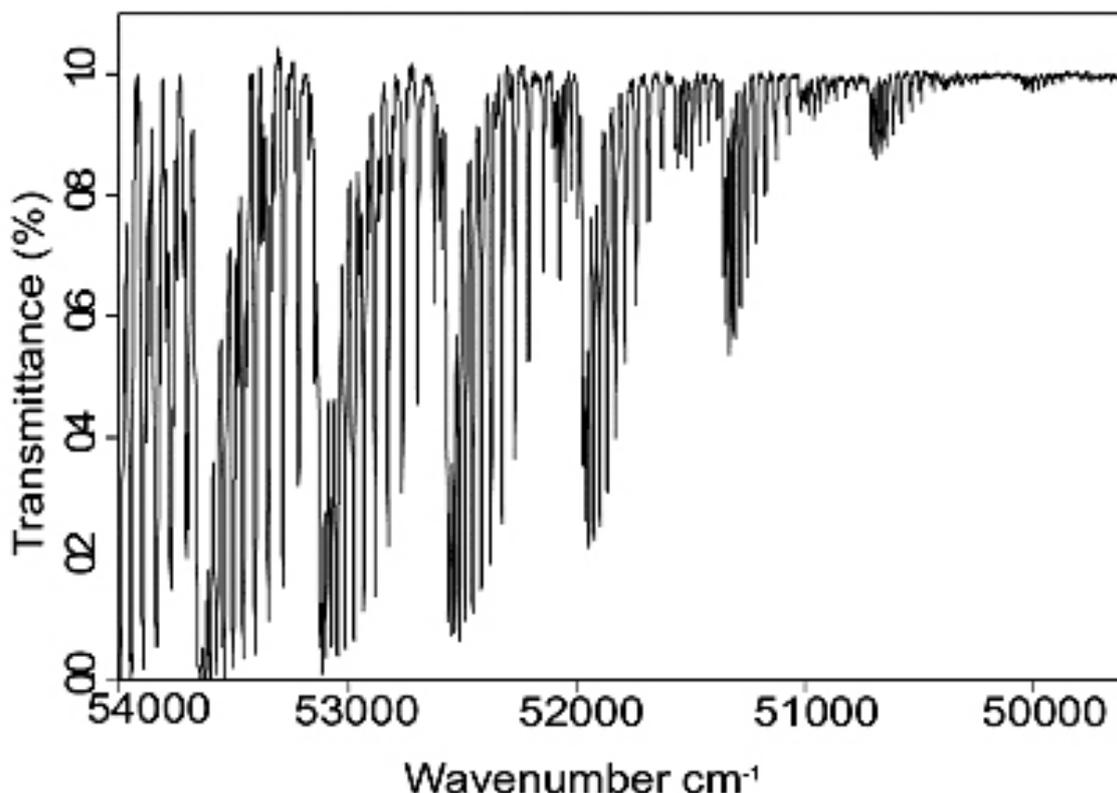


Рис. 2.1.9. Электронно-колебательная структура полос в спектре молекулы O₂.

При возбуждении электронного спектра молекулы всегда происходит изменение колебательной и вращательной энергий, что проявляется в весьма сложной структуре электронного спектра. Спектральная полоса, обусловленная электронным переходом, сопровождается набором относительно широко расположенных колебательных линий, отстоящих друг от друга на 50–100 Å. Каждая из колебательных полос имеет гамму тесно расположенных на расстоянии 2–3 Å линий вращательного спектра молекулы. Т.о., спектр выглядит в виде набора сложных полос. Колебательно-вращательная структура электронных спектров разрешается обычными спектральными приборами только для газовой фазы вещества, см. Рис. 2.1.9.

В большинстве случаев для жидкого и твердого агрегатных состояний она не разрешается. В этих состояниях электронные спектры молекул представляют собой сплошные полосы (наблюдаемые, как правило, в поглощении) различной ширины, см. Рис. 2.1.10.

Для лучшего выявления особенностей спектра иногда производится их преобразование путем дифференцирования по частоте (или длине

волны). Такой прием позволяет более точно определить точки перегиба и положение широкого максимума первичного спектра. Следует отметить, что наблюдать колебательную структуру электронных полос можно лишь при глубоком охлаждении (77–20 К) исследуемого твердого вещества.

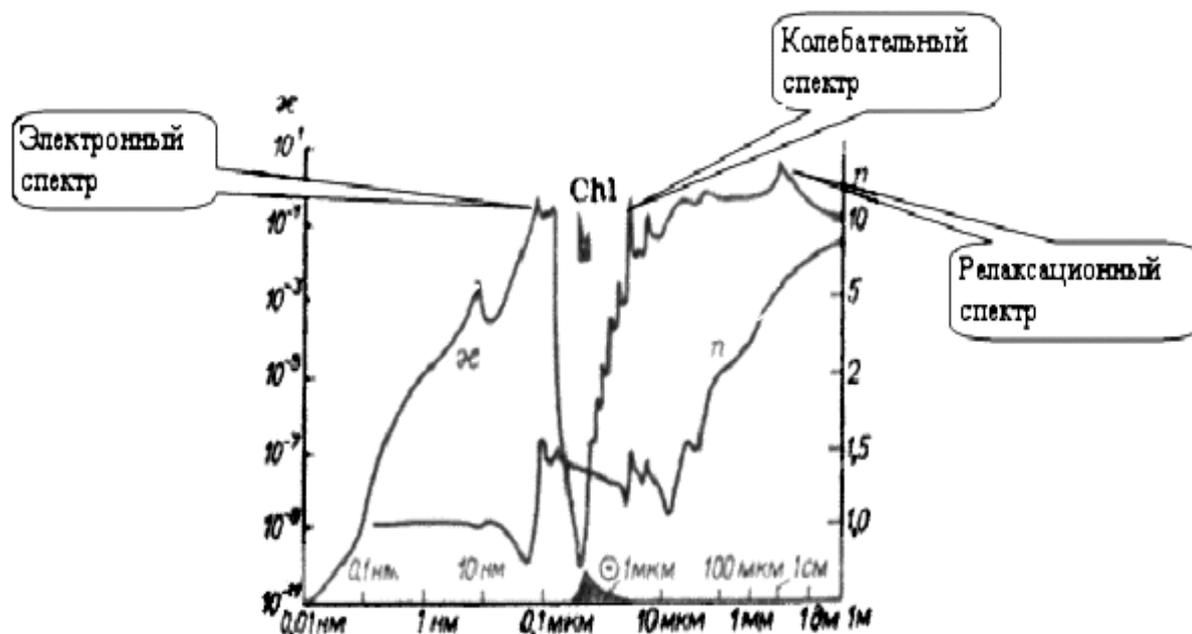


Рис. 2.1.10. Спектры показателя поглощения α и показателя преломления n жидкой воды в широкой области эл.-магн. длин волн 0.01 нм—1 м. Вверху приведен электронный спектр поглощения хлорофилла Chl, и внизу спектр излучения Солнца ☼.

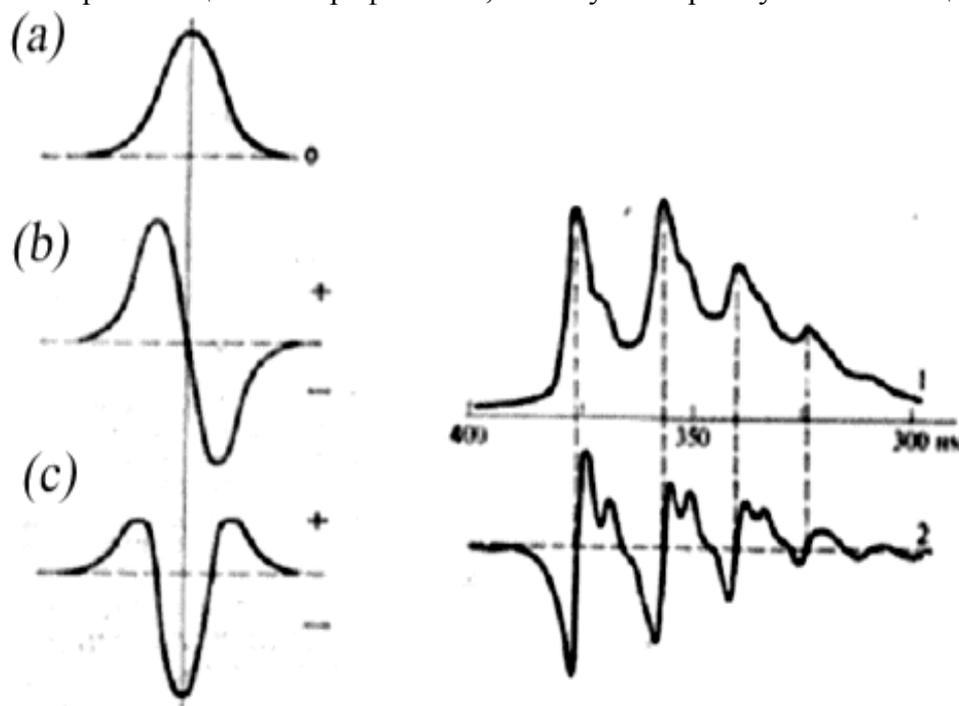


Рис. 2.1.11. Слева: (а)-функция Гаусса, аппроксимирующая контур полосы поглощения, (b) и (c) ее производные (1-ая и 2-ая), соответственно. Справа: Спектр поглощения антрацена (1) и первая производной от длины волн (2).

Литература к разделу 2.1

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962.
2. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
3. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: ЛГУ, 1987, 216с.
4. Новые методы спектроскопии//Отв. ред. С.Г.Раутиан, Новосибирск, Наука СО, 1982, 223с.
5. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, 616с.
6. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии (Структурные методы и оптическая спектроскопия). М.: Высш. школа, 1987, 367с.
7. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд.МГУ, 1980.
8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982, 328с.
9. Стенхольм С. Основы лазерной спектроскопии. М.: Мир, 1987, 312с.
10. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. М.: Наука, 1985.
11. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, 472с.
12. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л.: Изд. ЛГУ. 1980.
13. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Изд. ЛГУ. 1973.
14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 411с.
15. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966.
16. Золотарев В.М., Малинин И.В., Мамедов Р.К. Теория и техника молекулярной спектроскопии. Учеб. пособие. СПб, ИТМО, 1999, 68с.
17. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1997.
18. Nyquist, R. A., Putzig, C. L. and Leugers, M. A., *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Academic Press, San Diego, CA, USA, 1997.
19. Clark R. J. H. and Hester, R. E. (Eds), *Spectroscopy of Inorganic Based Materials*, Wiley, New York, 1987.
20. Ross S. D., *Inorganic Vibrational Spectroscopy*, Marcel Dekker, New York, 1971.
21. Greenwood, N. N., *Index of Vibrational Spectra of Inorganic and Organometallic Compounds*, Butterworths, London, 1972.
22. Brisdon A. K., *Inorganic Spectroscopic Methods*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1998.

23. Gunzler, H. and Gremlich, H.-U., IR Spectroscopy: An Introduction, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
24. Nakamoto, K., 'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', in Handbook of Vibrational Spectroscopy, Vol. 3, Chalmers, J. M. and Griffiths, P. R. (Eds), Wiley, Chichester, UK, 2002, pp. 1872–1892.
25. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник. М.: Ф-М-Л-ра, 2001.
26. Gremlich Hans-Ulrich, Bing Yan. Infrared and raman spectroscopy of biological materials. Wiley, NY, 2009

2.2. Аналитические методы спектроскопии

2.2.1. Анализ однокомпонентных систем

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

$$-\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = abcc' = A \quad (2.11)$$

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

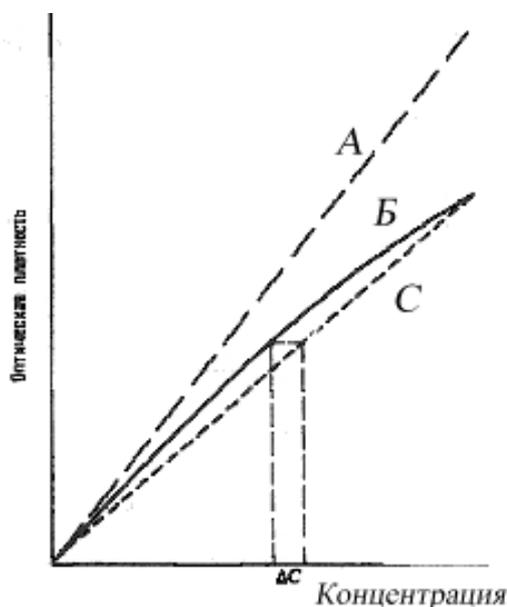


Рис. 2.2.1. A — график, изображающий закон Бугера-Бера для монохроматического излучения; B — экспериментальная кривая, полученная со щелью конечной ширины; C — предполагаемая кривая, полученная при использовании единственной стандартной точки с концентрацией 100%. Ошибка в этом случае соответствует величине Δc .

Сначала из спектра отдельного вещества или его раствора с известной концентрацией определяют коэффициент поглощения a и используют его для вычисления концентраций составных частей в образцах.

При условии выполнения закона Бера точность результатов этих вычислений ограничена только ошибками измерения. Если закон Бера не выполняется (общий случай), то будут получаться только приближенные концентрации, но калибровочная кривая (или поправочная кривая), построенная по известным стандартам, гарантирует максимальную точность (Рис. 2.2.1). Если закон Бера выполняется, то состав многокомпонентных смесей можно вычислить точным решением систем уравнений, если же нет, то можно использовать приближенные или графические методы.

2.2.2. Анализ в условиях отклонений от закона Бугера - Бера Статистическая оценка результатов

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

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

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n}{n-1}} \quad (2.12)$$

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

$$s = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2n}} \quad (2.13)$$

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

Анализ твердых дисперсных веществ

Трудность анализа порошков обусловлена зависимостью оптической плотности от однородности образца. Если в образце 10% составляют прозрачные включения и имеется полоса с истинной оптической

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

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

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

Следует отметить, что диспергирование может приводить к связыванию свободных носителей заряда поверхностными состояниями, образующимися при диспергировании, изменяя, таким образом, уровень поглощения. Вместе с этим, актуальным остается вопрос об искажении

кристаллической решетки и изменении параметров кристаллитов при диспергировании. Использование в качестве иммерсионной рассеивающей среды оптически прозрачных в ИК области спектра веществ (NaCl, KBr, LiF) позволяет проникать зондирующему ИК излучению на значительную глубину в диспергированную пробу и в эффектах многократного поглощения–рассеяния, накапливать информацию о поглощающей способности изучаемого объекта. Эффект поглощения должен усиливаться для среднестатистических размеров микрочастиц поглощающего компонента сравнимых с длиной волны излучения. В этом случае частицы образца будут более прозрачны для излучения. В качестве эталона сравнения в эксперименте использовалась прозрачная, дисперсная, рассеивающая среда (NaCl, KBr, LiF) той же дисперсности, что и в пробе. Ослабление интенсивности излучения в эталоне обусловлено только эффектами многократного рассеяния. При достаточно малой концентрации образца (менее 1-2 %) в пробе можно считать, что структура светового поля рассеяния остается одинаковой у образца и эталона. Таким образом, методически устраняется влияние рассеяния на спектроскопические характеристики ИК полос поглощения анализируемого вещества в спектрах диффузного отражения.

2.2.3. Анализ многокомпонентных дисперсных систем Модели Лорентц-Лоренца, Бругемана, Максвелл-Гарнетта

Многокомпонентные дисперсные системы на основе стекла и внедренных коллоидных наночастиц металла или кристаллической фазы, созданной в стекле путем специальной обработки стекла, находят широкое применение в задачах фотоники. Зачастую в роли таких систем выступают многослойные покрытия или пленки бинарного или более сложного состава.

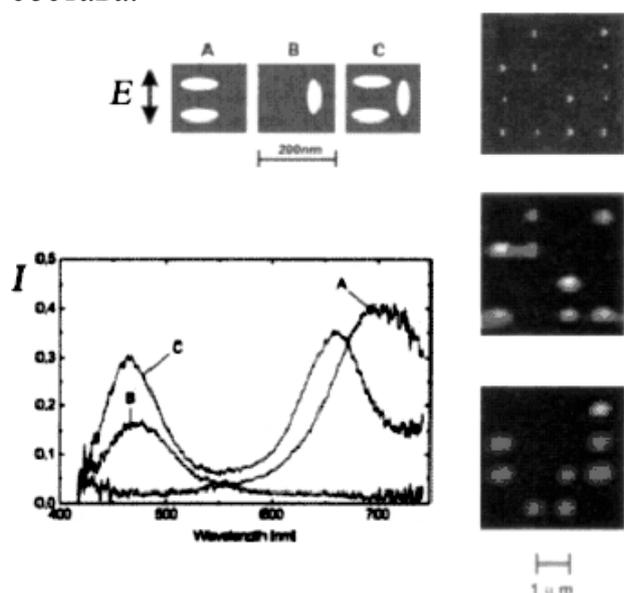


Рис. 2.2.2. Спектры излучения плазмонов (метод НПВО) для разной ориентации и агрегации металлических наночастиц (размер 500нм). А, В, С - типы агрегированных наночастиц, E -эл.вектор \perp пл. падения. Справа вверху дана картина, полученная на электронном микроскопе. Внизу даны картины, полученные при освещении этого же образца красным (633нм) и голубым (488нм) светом лазера.

Свойства таких многокомпонентных систем сильно зависят от размеров, формы, концентрации и температуры частиц. Особенно сильные оптические и электрические эффекты наблюдаются для коллоидных частиц с малыми размерами, т.е. для наночастиц. Пример такого рода, связанный с использованием наночастиц для кодирования информации на CD-дисках приведен на Рис. 2.2.2. Как видно из рисунка взаимно-перпендикулярная ориентация наночастиц (А, В) дает спектры с одиночными максимумами. Смешанная ориентация (С) дает промежуточный результат, т.е. в спектре появляются обе полосы, несколько смещенные в коротковолновую область спектра.

Анализ свойств такого рода систем ведется на основе сопоставления эксперимента с модельными расчетами, с помощью которых моделируются те или иные свойства изучаемых систем. В качестве моделей, позволяющих описывать зависимость оптических свойств от формы и концентрации наночастиц, а также от способа их упаковки наиболее часто применяется математический аппарат, названный по фамилии авторов, предложивших такие подходы: Лорентц-Лоренца, Бругемана, Максвелл-Гарнетта. Если известны диэлектрические функции ε отдельных веществ, образующих тот или иной элемент излучательной системы, то необходимые для последующих расчетов величины ε многокомпонентной смеси веществ можно найти с помощью теории эффективной среды. Этот подход позволяет получить обобщенное выражение для диэлектрической функции ε двухкомпонентной смеси веществ с учетом изотропных свойств среды:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = V_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_h}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_h} + V_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_h} \quad (2.14)$$

где ε_a , ε_b и V_a , V_b – диэлектрические функции и объемные доли компонент a и b в смеси, соответственно. Параметр ε_h – диэлектрическая функция, учитывающая особенность конкретной модели, описывающей эффект локального поля световой волны. При выборе модели Максвелл-Гарнетта: необходимо приравнять $\varepsilon_h = \varepsilon_a$ или ε_b , в результате один член в правой части ур-ия (2.14) пропадет. Приближение эффективной среды по Бруггеману: может быть получено путем приравнивания $\varepsilon_h = \varepsilon$ в результате левая часть ур-ия (2.14) будет равна 0. Модель сплошной среды Лорентц-Лоренца может быть получена при подстановке $\varepsilon_h = 1$ в ур-ие (2.4). Выбор конкретного параметра ε_h зависит от физического строения анализируемой системы.

Модель Максвелл-Гарнетта лучше описывает свойства системы, состоящей из наночастиц (диаметр $\varnothing \leq 0,1\lambda$), находящихся в окружении изотропной среды. Модель Бруггемана является хорошим приближением для систем, образованных агрегированными наночастицами.

Модель Лорентц-Лоренца является лучшим приближением для описания свойств однородной среды, типа молекулярных растворов.

Существенно отметить, что выбор параметра ε_n , а, следовательно, и выбор конкретной модели, влияет только на величину диэлектрической функции ε и практически не сказывается на ее форме и положении.

Литература к разделу 2.2

1. Излучательные свойства твердых материалов.//Справочник. Под ред. А.Е.Шейндлина. М.: Энергия 1974, 472с.
2. Новицкий Л.А., Степанов Б.М. Оптические свойства материалов при низких температурах//Справочник. М.: Машиностроение. 1980. 224с.
3. Петров В.А. Излучательная способность высокотемпературных материалов. М.: Наука, 1969
4. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л: Наука, 1972. 263с.
5. Золотарев В.М. Спектроскопическое исследование молекул вещества в растворителе с комплексным показателем преломления. Оптика и спектр. 1972. Т.32. с.974-979
6. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982, 328с.
7. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии (Структурные методы и оптическая спектроскопия). М.: Высш. школа, 1987, 367с.
8. Золотарев В.М., Малинин И.В., Мамедов Р.К. Теория и техника молекулярной спектроскопии. Учеб. пособие. СПб, ИТМО, 1999, 68с.
9. Burgess C., Knowles A. Standards in absorption spectrometry, UV spectrometry group, Chapman and Hill, London, 1981.
10. National Institute of Standards and Testing certificate for the Standard reference material 930D.
11. National Institute of Standards and Testing certificate for the Standard reference material 2031.
12. Hawes R. C. Technique for measuring photometric accuracy, Applied Optics, 1971, V. 10, p 1246.
13. Mielenz K. D., Eckerle K. L. Spectrophotometer linearity testing using the double aperture method. Applied Optics, 1972, V. 11, p 2294.

2.3. Методы спектрофотометрии

2.3.1. Основы дисперсионной спектрофотометрии

Основные спектрофотометры по общим принципам устройства можно разделить на две группы. Первая включает приборы с последовательным сканированием и регистрацией спектра с помощью одноканального приемника, а вторая — спектрофотометры, в которых на приемник попадает излучение всего изучаемого спектрального диапазона. Приборы и той и другой групп могут быть диспергирующие и недиспергирующие. Диспергирующие приборы первой группы — это до недавнего времени наиболее распространенные сканирующие спектрометры. К

недиспергирующим приборам в настоящее время относятся, получившие широкое распространение, Фурье-спектрофотометры.

Диспергирующие ИК спектрометры бывают *однолучевыми* и *двухлучевыми*. Чтобы получить спектр нужно зарегистрировать сигнал от образца, а также сигнал от источника. Принимая интенсивность при каждой λ в этих спектрах соответственно как $I\lambda$ и $I_0\lambda$, находят значение пропускания $T\lambda = (I\lambda/I_0\lambda)*100\%$ и строят спектральную кривую в зависимости от λ (или ν) или аналогично для поглощения $(1 - T)*100\%$, или оптической плотности $A = \lg(1/T)$.

Диспергирующие спектрометры Основные элементы спектрометра

Спектрофотометр, предназначенный для получения спектров поглощения в оптическом диапазоне частот, состоит из следующих основных блоков: 1) источника излучения, характеризуемого сплошным спектром; 2) монохроматора для спектрального разложения излучения; 3) приемника излучения; 4) усилительной системы; 5) регистрирующего устройства.

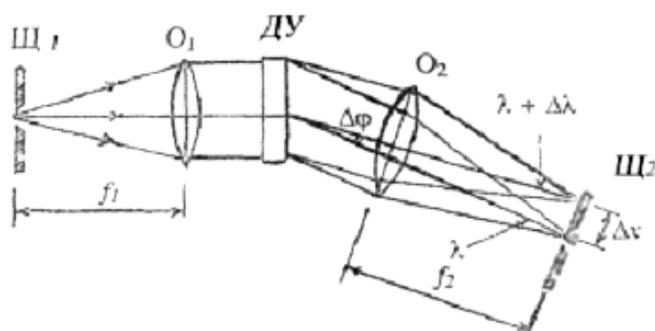


Рис. 2.3.1.
Принципиальная схема монохроматора.

Монохроматор является главной оптической частью любого спектрофотометра. Основным элементом обычного монохроматора служит так называемый диспергирующий элемент — призма (или дифракционная решетка), осуществлявшие процесс разложения падающего излучения в спектр. На Рис. 2.3.1 показана типовая обобщенная схема монохроматора. Здесь Щ_1 — входная щель, на которую фокусируется исследуемое излучение; O_1 — объектив коллиматора (в его фокальной плоскости помещена щель Щ_1), служащий для создания параллельного пучка лучей, направленного на диспергирующее устройство ДУ (призма или дифракционная решетка); O_2 — объектив камеры, предназначенный для создания из системы параллельных пучков разных длин волн λ (например, λ и $\lambda + \Delta\lambda$) системы монохроматических изображений входной щели (спектр) в своей фокальной плоскости; Щ_2 — выходная щель монохроматора (в фокальной плоскости объектива O_2), посредством которой можно выделить из спектра определенный интервал длин волн (или частот) и направить этот световой поток на приемник радиации,

помещенный за щелью Щ_2 . Спектр, получаемый в фокальной плоскости объектива камеры O_2 , представляет собой совокупность монохроматических изображений входной щели, смещенных друг относительно друга за счет различия в углах отклонения призмой (или решеткой) пучков различных длин волн. Поворот диспергирующего устройства ДУ приводит к перемещению спектра вдоль выходной щели Щ_2 и последовательному выделению разных длин волн. Такой процесс называется сканированием спектра. Таким образом, монохроматор представляет собой прибор, разлагающий сигнал сложного спектрального состава на его гармонические составляющие.

Монохроматор обладает набором параметров, важнейшими из которых являются линейная дисперсия, разрешающая сила и светосила прибора.

1. Линейная дисперсия D характеризует величину спектрального интервала, приходящегося на определенный линейный интервал в фокальной плоскости объектива (O_2). Так, если изображения щели Щ_1 для длин волн λ_1 и λ_2 находятся в спектре на расстоянии Δl друг от друга, то $D = \Delta l / \Delta \lambda$, где $\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2$. Таким образом, линейная дисперсия $D = d\lambda / dl$ показывает, какой интервал длин волн (или частот) укладывается на линейном интервале dl в плоскости изображения спектра. Очевидно, чем выше D , тем при прочих равных условиях дальше отстоят друг от друга изображения, соответствующие длинам волн λ_1 и λ_2 .

Зная D , можно найти такую важную характеристику монохроматора, как спектральная ширина щели s , которая определяется следующим приближенным выражением:

$$s = (1/D) \cdot h = (dl / d\lambda) \cdot h,$$

где h — геометрическая ширина выходной щели Щ_2 . Как следует из формулы, спектральная ширина щели равна интервалу длин волн $\Delta \lambda$ (или частот $\Delta \nu$) выделяемому из спектра выходной щелью Щ_2 . Иными словами, это ширина выходной щели в длинах волн λ или частотах ν .

Разрешающая сила R определяет минимальное расстояние $\Delta \lambda$ между двумя спектральными полосами, которые могут быть разрешены с помощью данного монохроматора. Разрешающая сила R выражается формулой:

$$R = \lambda / \Delta \lambda$$

и имеет различные значения в разных областях спектра, поскольку для призмных приборов она зависит от дисперсии призмы, которая, как известно, наибольшая в коротковолновой области спектра.

3. Светосила монохроматора S характеризует наибольшую величину светового потока, который может быть пропущен через данный прибор. Светосила определяется величиной телесного угла, под которым из центра входной щели Щ_1 видны края объектива коллиматора O_1 . Обычно светосилу выражают через так называемое относительное отверстие монохроматора:

$$S = (d_1 / f_1)^2,$$

где d_1 и f_1 — диаметр и фокусное расстояние объектива O_1 .

Понятие об относительном отверстии позволяет рассмотреть вопрос о правильном освещении входной щели спектрометра. Оптимальными условиями освещения являются такие, при которых апертуры осветителя и монохроматора равны. В противном случае либо не будет полностью использоваться светосила спектрометра, либо в монохроматор попадет рассеянный паразитный свет, минуя диспергирующий элемент, но способный попасть на выходную щель.

Принцип спектрометрических измерений при реализации разных методов анализа обладает значительной общностью в схеме измерений и в элементной базе, что наглядно видно из Рис. 2.3.2, на котором для примера сопоставлены три схемы атомного анализа: абсорбционный, флуоресцентный и эмиссионный.

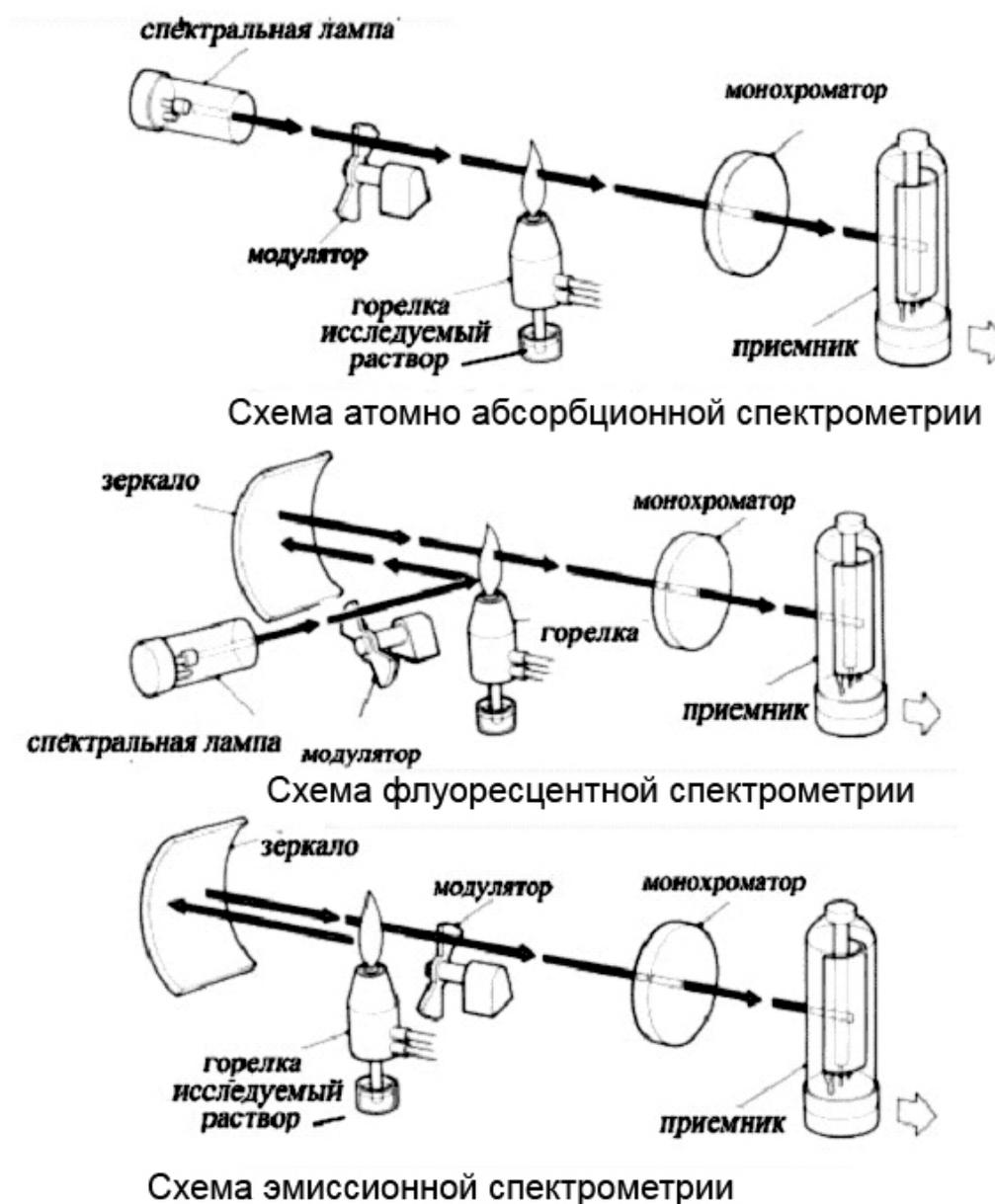


Рис. 2.3.2. Принципиальные оптические схемы спектрального атомного анализа.

В схеме абсорбционного анализа спектральная лампа излучает линейчатый спектр, в котором присутствуют характеристические линии элементов, которые должны анализироваться. Горелка или другой термический источник атомизирует исследуемое вещество, находящееся в растворенном виде. Нейтральные атомы вещества, после того как они преобразуются в паровую фазу, будут поглощать в характеристических участках спектра. В итоге будет ослабление светового потока источника, которое будет пропорционально концентрации вещества в пробе. Приемник регистрирует сигнал, который затем обрабатывается в приемно-регистрирующей части прибора.

В схеме флуоресцентного анализа спектральная лампа возбуждает пары анализируемого вещества, которые после релаксируют на основной уровень и излучают характеристические линии своего спектра.

В эмиссионном методе анализа горелка сама служит термическим источником возбуждения атомов, излучение которых выделяется монохроматором и затем регистрируется с помощью приемника.

Современный спектрофотометр является прибором, в котором наряду с оптической частью важную роль играет приемно-усилительно-регистрирующая система. Как и монохроматор, приемно-усилительная система обладает рядом параметров, важнейшими из которых являются абсолютная и относительная спектральная чувствительность, уровень собственных шумов и инерционность.

1. Абсолютная и относительная спектральная чувствительность характеризует эффективность преобразования энергии излучения в энергию электрических сигналов, а также зависимость этого процесса от спектрального состава излучения. Чем выше чувствительность, тем с большими значениями сигналов приходится иметь дело, что является благоприятным для регистрации спектра фактором. При прочих равных условиях чувствительность определяется типом и качеством используемого приемника, условиями его работы, а также особенностями усилительной и регистрирующей частей спектрометра.

2. Уровень собственных шумов определяется разнообразными случайными процессами в приемно-усилительной системе, которые приводят к нестабильности коэффициента усиления.

3. Инерционность приемно-усилительной системы характеризует скорость ее реакции на поданный сигнал. Время, в течение которого сигнал на выходе достигает уровня $(1 - 1/e)$, принято называть постоянной времени τ приемно-усилительной системы. Чем меньше значение τ , тем быстрее реагирует радиотехническое устройство на поданный сигнал, и, наоборот, чем больше величина τ , тем более инерционным является это устройство.

1.2. Одно- и двухлучевой метод регистрации спектров

Все спектрофотометры, предназначенные для измерения спектров поглощения, можно разделить на две группы — однолучевые и двухлучевые. Однолучевым называется прибор, в котором процесс

получения спектра (например, спектра коэффициента пропускания T) требует последовательного исполнения двух операций — сначала измерения спектра источника излучения без образца (I_0), а затем излучения, прошедшего через образец (I). Путем деления одного спектра на другой получаем $T = I/I_0$.

Теперь чаще используется двухлучевая схема, которая позволяет выравнивать фон, т. е. линию полного пропускания, и компенсировать поглощение атмосферных паров H_2O и CO_2 , а также ослабление пучков окнами кюветы и, если необходимо, поглощение растворителей.

Блок-схема двухлучевого сканирующего ИК спектрометра представлена на Рис. 2.3.3. Регистрация спектра осуществляется следующим образом. ИК излучение от источника 1 делится на два пучка. Рабочий пучок проходит через образец - 3 , а пучок сравнения — через компенсатор в виде клина (гребенки или диафрагмирующей шторки) - 4 .

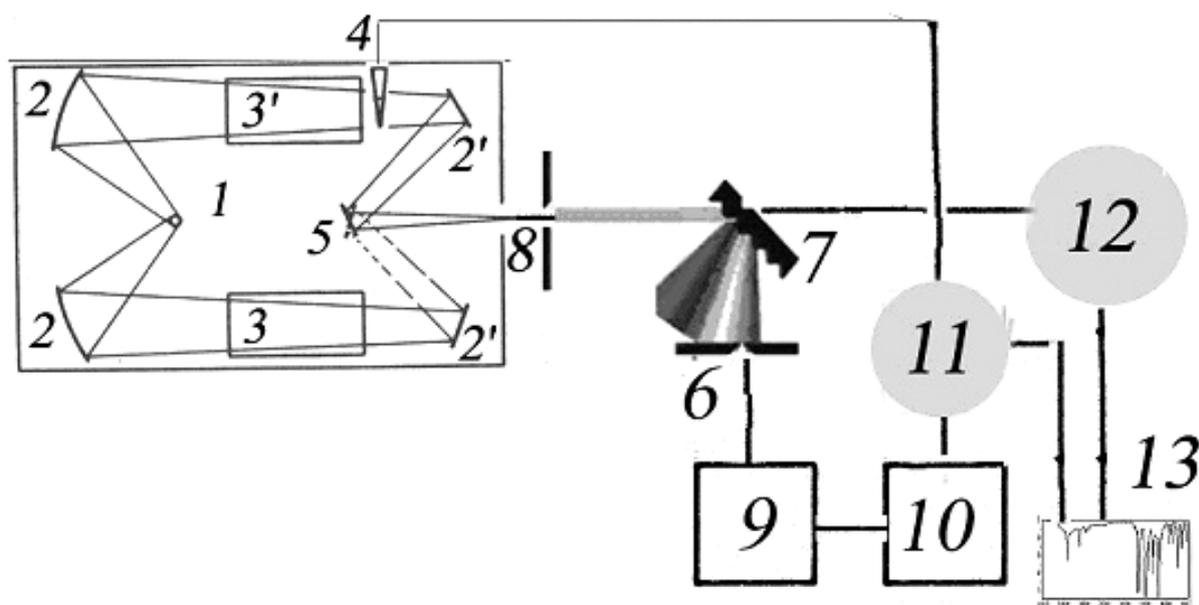


Рис. 2.3.3. Принципиальная схема двухлучевого сканирующего ИК спектрофотометра.

Дополнительно в канал сравнения может быть установлена компенсационная кювета- $3'$, особенно часто это практикуется когда измерения проводятся с жидкостями. С помощью зеркал 2 и $2'$ пучки сводятся на поворотном модуляторе 5 . С помощью модулятора пучки поочередно направляются на входную щель 8 монохроматора и через нее на диспергирующий элемент (нарезная дифракционная решетка) - 7 . При медленном его повороте (или повороте зеркала Литтрова за призмой), осуществляемом мотором разворотки 12 , через выходную щель 6 монохроматора на приемник 9 последовательно приходят вырезаемые щелью узкие по интервалу длин волн монохроматические лучи. Если излучение данной длины волны в рабочем пучке и пучке сравнения имеет разную интенсивность, например, ослаблено в рабочем пучке поглощением образца, то на приемнике возникает переменный

электрический сигнал, поступающий на усилитель 10. После усиления и преобразования этот сигнал поступает на мотор отработки 11, который приводит в движение фотометрический клин 4 до уравнивания потоков в канале образца и канале сравнения (метод оптического нуля). Движение фотометрического клипа связано с движением регистрирующего устройства (с мотором развертки спектра 12) по ординате, а поворот диспергирующего элемента 7 с перемещением пера регистрирующего устройства по абсциссе. Таким образом, в зависимости от градуировки в процессе сканирования может регистрироваться спектр 13 - кривая зависимости пропускания (поглощения) в процентах или оптической плотности образца от волнового числа (или длины волны).

Двухлучевые спектрофотометры получили весьма широкое распространение. Они характеризуются значительным разнообразием конструкций и, в частности, конструкций фотометрического клина. Этот клин для ИК-спектрофотометров обычно представляет гребенку, которая диафрагмирует часть светового пучка в канале сравнения, чем выравнивается поглощение в образце в процессе сканирования. Двухлучевые спектрофотометры работают по определенным программам, предусматривающим выполнение оптимальных условий регистрации спектров. Такие приборы удобны для проведения спектро-аналитических исследований. В настоящее время все большее распространение получают приборы недисперсионного типа – Фурье - спектрометры, которые в автоматическом режиме выдают спектр в нужном формате.

Однолучевые ИК спектрофотометры имеют в настоящее время ограниченное применение, однако они обладают некоторыми важными достоинствами. Так, например, при проведении особо тонких спектроскопических экспериментов в узких спектральных интервалах многие исследователи, применяя специальные методики измерения (отражение, НПВО, диффузное отражение, фотоакустика и др.), предпочитают пользоваться именно однолучевыми спектрометрами.

Вместе с тем в ближней УФ и видимой области спектра однолучевые спектрометры находят широкое применение, особенно в приборах для рутинного анализа. В последние годы возникли новые тенденции в спектральном приборостроении, которые связаны с появлением планарных приемников (ПЗС матрицы). Эти приемники могут быть выполнены в виде линеек или плоских приемников, где сенсорные участки-пиксели расположены по двум координатам X, Y. Число таких элементов может быть небольшим 64×64 , а может достигать и числа 2048×2048 . В результате весь спектр проектируется на такой приемник, что устраняет механизм сканирования. В результате повышается точность и скорость измерений, а также резко упрощается аппаратура. Такая технология измерений спектров получила широкое использование в микроскопии, поскольку обеспечила переход с визуальных наблюдений на регистрацию изображения в цифровом формате. Это в свою очередь привело к появлению программ, обеспечивающих обработку цифровых данных с

последующим их представлением в виде 2D- и 3D-видео-образов объекта. В качестве примера на Рис. 2.3.4 показана схема дисперсионного УВИ спектрометра с вогнутой дифракционной решеткой и фотодиодной линейкой с 1024 приемными элементами. В результате появляется ряд важных преимуществ:

Надежность в работе, поскольку подвижным элементом является только заслонка. В результате не требуется дополнительных калибровок, поскольку сменными являются только источники (лампа накаливания и дейтериевая лампа).

Высокая повторяемость результатов измерений достигается за счет неподвижной решетки и приемника. В результате отсутствуют ошибки, вносимые движущимися элементами прибора.

Скорость регистрации одного спектра составляет около 0.1 сек, у сканирующих приборов время регистрации составляет 20-30 сек.

Фотодиодный многоэлементный приемник позволяет хранить спектры в ЭВМ, что полезно для последующих сопоставлений при изучении аналогичных объектов.

Низкие эксплуатационные расходы на поддержание прибора, поскольку имеется только один подвижный элемент (заслонка).

Для образцов и приставок организовано открытое кюветное пространство, что позволяет повысить производительность работы с образцами, так как не надо закрывать или открывать камеру с образцами. Это упрощает операции по установке образцов и в целом способствует улучшению результатов измерений.

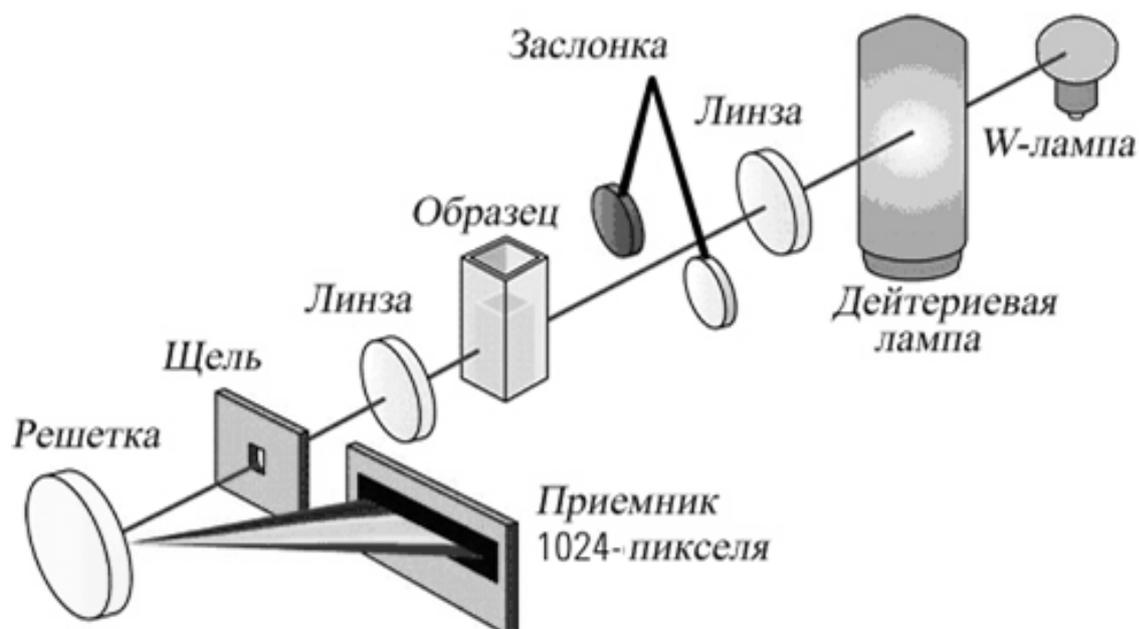


Рис. 2.3.4. Схема дисперсионного УВИ спектрометра с вогнутой дифракционной решеткой и ПЗС линейкой 1024 пикселей. Agilent 8453 UY-Visible Spectrophotometer (USA).

Многоэлементные приемники получили широкое применение в ИК- и КР (Раман) микроскопии, что в дополнении с современными методами машинной обработки сигнала по алгоритму Фурье позволило представлять данные измерений в новом качестве в виде химических и/или спектроскопических 2D- или 3D- видео-образов (Image) объекта. Это новое направление в молекулярной спектроскопии обязано удачному использованию преимуществ, которые появляются при совместном применении метода Фурье спектроскопии и многоэлементного приемника, обладающего чувствительностью в широкой спектральной области, см. например, Рис. 2.3.5. Эшелле в схеме, приведенной на Рис. 2.3.5 работает в высоких порядках спектра, призма с малым углом преломления, установленная перед эшелле, разводит эти порядки, которые с помощью фокусирующей оптики проецируются на плоский многоэлементный приемник. Преимущество такой системы заключается в высокой дисперсии и одновременной регистрации всего спектра, что имеет принципиальное значение для изучения быстропротекающих процессов.

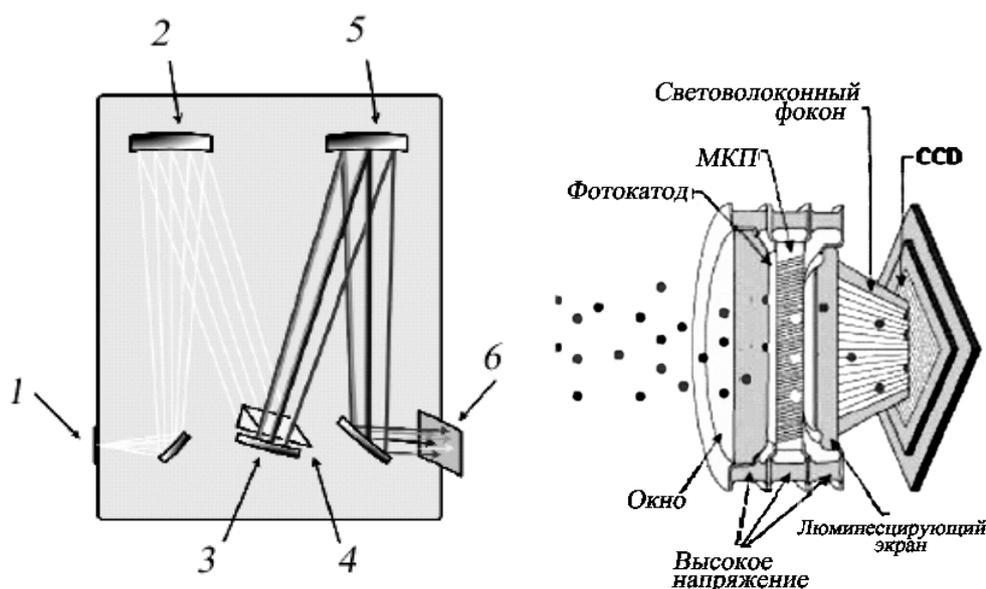


Рис. 2.3.5. Слева. Схема УВИ спектрометра со скрещенной дисперсией и матричным приемником (CCD), разработка *Princeton Instruments* (USA).

1 - Входная щель, 2 - коллимирующее зеркало, 3 - эшелле, 4 - призма со скрещенной дисперсией, 5 - фокусирующее зеркало, 6 - CCD-камера.

Справа. Матричный приемник (ICCD-камера) с повышенной чувствительностью, разработка *Princeton Instruments* (USA).

Ниже сопоставлены методы регистрации спектра комбинационного рассеяния на традиционном дисперсионном приборе и на приборе с многоэлементным приемником, см. Рис.2.3.6 а, б.

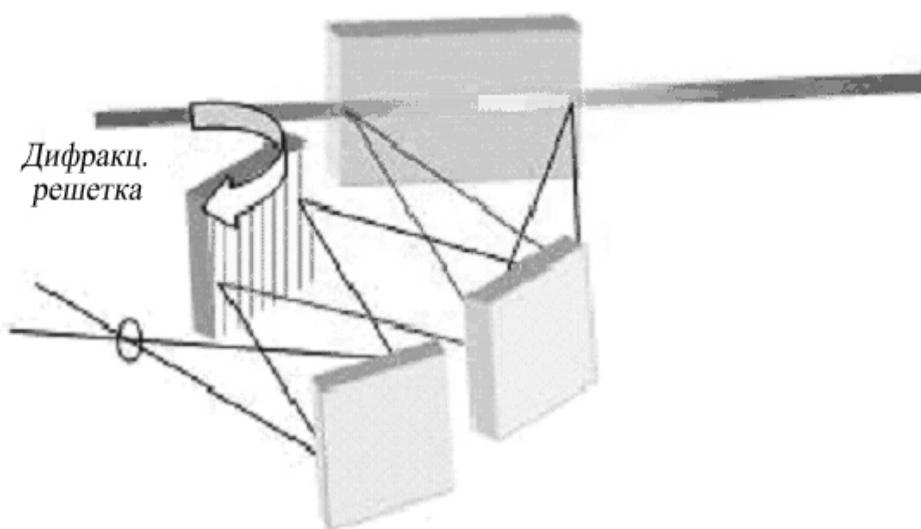


Рис. 2.3.6 а. Оптическая схема дисперсионного Раман-спектрометра (схема Черни-Тернера) с поворотной дифракционной решеткой.

Недостатки:

Смена диапазонов занимает определенное время (до 10 с), что увеличивает срок получения спектра во всем диапазоне,

Разные части спектрального диапазона получаются в разное время, в результате возможно искажение результатов при изучении кинетики и мониторинга химических реакций.

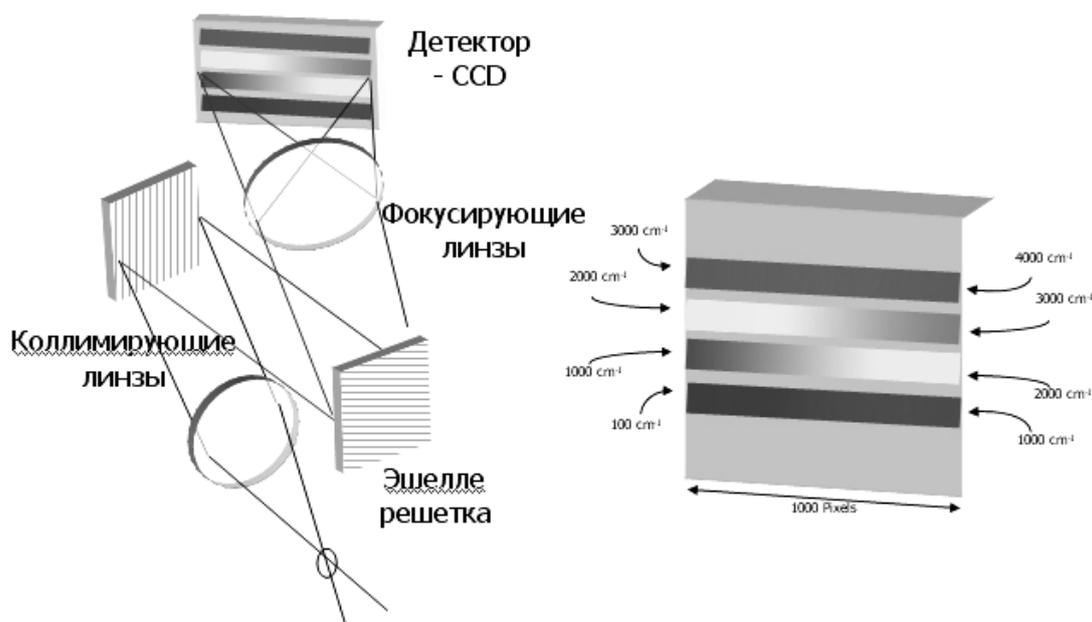


Рис. 2.3.6 б. Схема RamanStation 400, выполнена на основе скрещенной дисперсии и приемника CCD (эшелле-технология PerkinElmer, USA). В правой части в увеличенном масштабе показано, что весь спектральный интервал 3000-100см⁻¹ разбит на 4 части и спроецирован на плоский матричный приемник 1024 пикселей.

Преимущества:

Высокая скорость регистрации спектра, нет подвижных частей, высокоточная калибровка,

Возможен анализ единичных объектов, таких как: предметные стекла для микроскопии, кюветы и капилляры; автоматизированный предметный столик позволяет проводить последовательный анализ нескольких таких объектов:

- единичная точка,
- большое пятно,
- анализ по сетке (картирование по сетке),
- сканирование по линии,
- профиль по высоте.

Основные преимущества спектроскопии комбинационного рассеяния:

- не требуется пробоподготовка,
- несложный бесконтактный анализ,
- широкий диапазон выбора образцов разных типов,
- образцы могут быть прозрачными или непрозрачными,
- образцы могут быть водосодержащими, или содержащими другие растворители,
- возможен анализ сквозь пластик, стекло, кварц, окись алюминия в различных сосудах и упаковке,
- поддержка волоконной оптики до 100 м,
- возможен анализ на длинах волн ниже 100 cm^{-1} .

2.3.2. Основы Фурье-спектрометрии

Фурье-спектроскопия по сравнению с приборами дисперсионного типа имеет ряд важных достоинств. Два главных преимущества интерферометров перед обычными спектрометрами заключаются в следующем. Во-первых, это выигрыш в энергии за счет того, что при сканировании в каждый момент времени на приемник попадает излучение всего исследуемого спектрального диапазона длин волн, а не узкий его участок, определяемый в монохроматоре обычного прибора диспергирующей системой и щелями. Иными словами, в интерферометре в течение всего времени сканирования получается информация одновременно обо всем исследуемом спектральном диапазоне, а в обычном спектрометре в разные моменты времени получается информация только об узких спектральных полосах исследуемого диапазона. Данное преимущество интерферометров особенно важно в длинноволновой области, где интенсивность излучения источника мала и отношение сигнала к шуму является лимитирующим фактором.

Во-вторых, большой выигрыш дает возможность повышения разрешающей силы интерферометра без уменьшения потока лучистой энергии. Разрешающая способность Фурье-спектрометра пропорциональна максимальной разности хода пучков и, чтобы повысить, например, вдвое разрешение спектра, нужно просто удвоить длину перемещения зеркала, т.е. и время регистрации. Не накладывает больших ограничений на

разрешение апертура, и можно использовать большие телесные углы, как у источника, так и у приемника. У дифракционных спектрометров разрешение находится в обратно пропорциональной зависимости от ширины щелей, а энергия, попадающая на приемник, пропорциональна квадрату площади двух одинаковых щелей. Если вдвое уменьшить ширину щелей (для повышения разрешения), то сигнал уменьшится в четыре раза и для сохранения отношения сигнала к шуму время регистрации необходимо увеличить в 16 раз.

В интерферометрах проще, чем в дифракционных спектрометрах, осуществляется фильтрация излучения нужного спектрального диапазона, т.е. значительно упрощается проблема устранения паразитного или рассеянного света.

Указанные преимущества обеспечивают такие достоинства Фурье-спектроскопии, как очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала; очень высокое разрешение и высокая точность определения волновых чисел; быстродействие, т.е. возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен см^{-1} составляет менее 1 сек и др. Эти достоинства и определяют большие, зачастую уникальные возможности Фурье-спектроскопии, которая находит широкое применение в различных направлениях науки и техники.

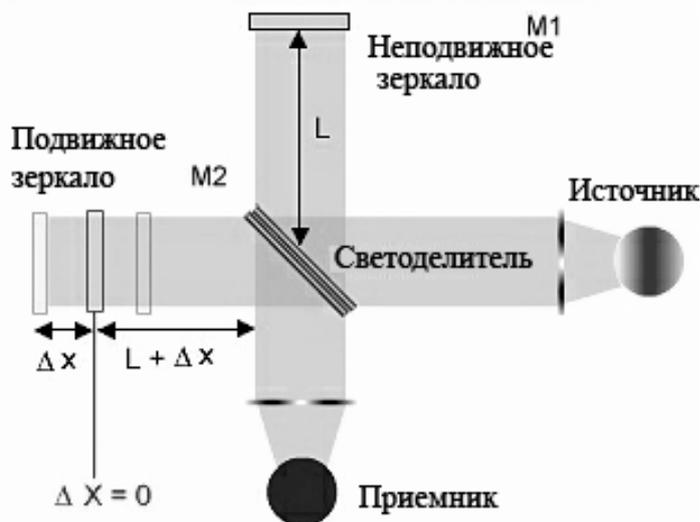


Рис. 2.3.7. Оптическая схема интерферометра Майкельсона: неподвижное зеркало (M1); Δx -смещение подвижного зеркала M2; L-длина плеча интерферометра.

Рассмотрим принцип действия ИК Фурье-спектрометра, основу которого оставляет интерферометр типа Майкельсона, Рис. 2.3.7.

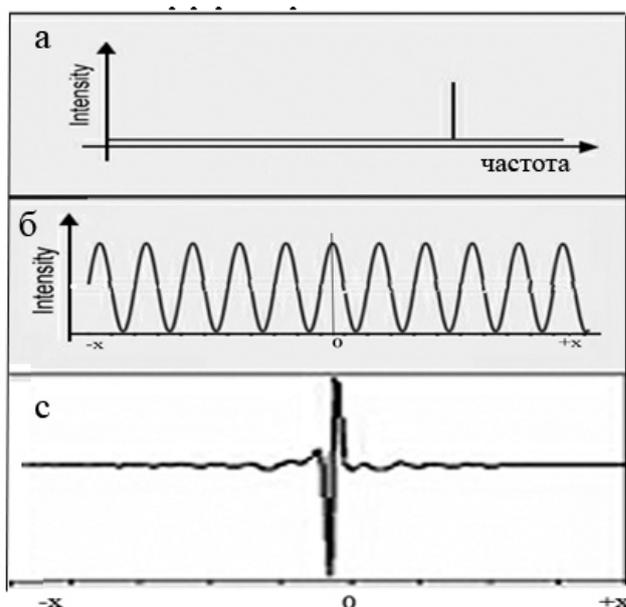


Рис. 2.3.8. Интерферометра в зависимости от смещения зеркала M_2 для монохроматического источника. а - частота монохроматического источника, б - выходной сигнал с приемника в зависимости от смещения зеркала M_2 для монохроматического источника, с - для полихроматического источника типа АЧТ. В положении $\Delta X=0$ оба плеча интерферометра имеют одинаковую длину L .

Рассмотрим случай монохроматического источника. Половина излучения источника, отражаясь от полупрозрачного зеркала светоделителя, направляется на зеркало M_1 отражается и вновь через светоделитель попадает на приемник. Другая часть излучения проходит сквозь светоделитель к зеркалу M_2 , отражающему его обратно к светоделителю, который частично отражает излучение на приемник. Когда оптические пути обоих плеч интерферометра равны, два пучка интерферируют с усилением амплитуды. Если зеркало M_2 смещено в каком-либо направлении на расстояние $\pi/4$, то путь излучения в этом плече изменяется на $2\pi/4$ или $\pi/2$ и оба пучка, интерферируя, взаимно ослабляются. По мере движения зеркала M_2 на расстояние $\pi/4$ периодически возникает интерференция с усилением или ослаблением излучения. Разница длин оптических путей двух плеч интерферометра называется *разностью хода*. В ИК-интерферометрах максимальная разность хода лежит обычно в пределах от 2 до 21 см. По мере движения зеркала M_2 приемник «видит» световой пучок, интенсивность которого меняется по косинусоидальному закону, как это показано на Рис. 2.3.8, а. Если $I(x)$ - интенсивность света, попадающего на приемник, x - смещение зеркала в сантиметрах, $B(\nu)$ - интенсивность источника как функция частоты ν в см, то уравнение для сигнала имеет вид

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi x \nu) \quad (2.15)$$

Если теперь добавить второй монохроматический источник, имеющий другую частоту, то результирующая зависимость в координатах «положение зеркала - интенсивность» будет выглядеть так, как показано на Рис.2.3.8, а, за исключением того, что пики будут касаться оси абсцисс при других положениях. Приемник будет «видеть» сумму двух косинусоидальных волн, или

$$I(x) = B(\nu_1) \cos(2\pi x \nu_1) + B(\nu_2) \cos(2\pi x \nu_2) \quad (2.16)$$

Если добавлять третью, четвертую и т. д. до бесконечного числа частот (т. е. рассматривать полихроматический источник), то в приемнике возникает сигнал от суммы косинусоидальных волн:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi x \nu) d\nu \quad (2.17)$$

Этот сигнал будет в основном постоянным для большинства положений подвижного зеркала, но, когда оба плеча интерферометра имеют одинаковую длину оптического пути, все косинусоидальные волны находятся в фазе и на интерферограмме будет наблюдаться «центральный всплеск» (Рис. 2.3.8 б). (На практике идеально полихроматического источника не существует, так как всегда имеется некоторое атмосферное поглощение. Поэтому в области крыльев интерферограммы будут наблюдаться затухающие колебания - «вигли». Чтобы понять, как возникает интерферограмма и как происходит ее декодирование (расшифровка) при наличии полос поглощения, можно использовать сходные рассуждения. Предположим, что теперь из полихроматического источника *вычитается* одна частота (т.е. вводится полоса поглощения).

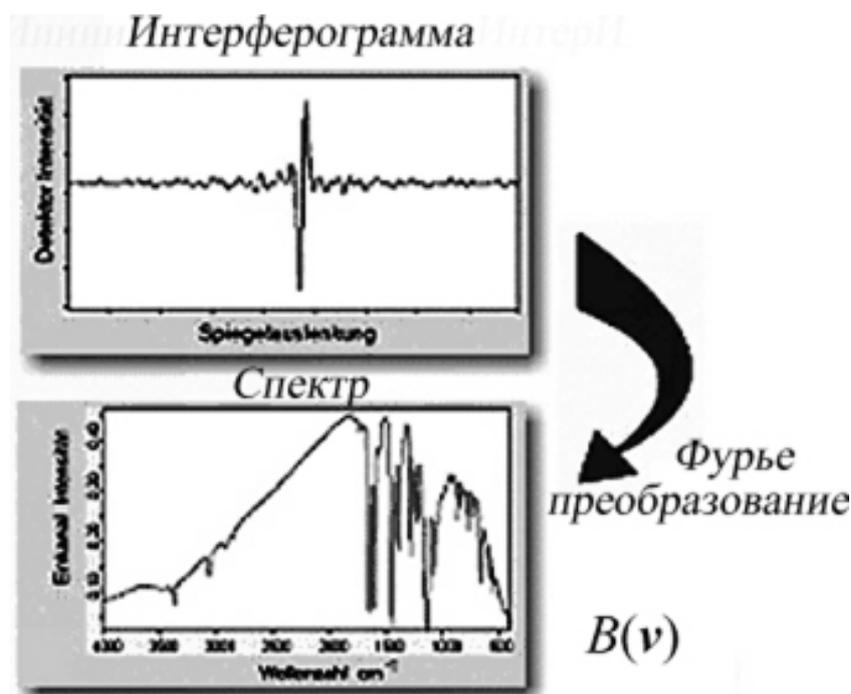


Рис. 2.3.9.
Вверху — интерферограмма излучения черного тела, прошедшего через пленку полимера;
Внизу — ИК-спектр полимера, полученный по однолучевой схеме.

Вдоль интерферограммы возникает обратная косинусоидальная волна с этой частотой. Вычитание второй частоты приведет к вычитанию второй косинусоидальной волны и т. д. Результирующая интерферограмма будет синтезирована из всех частот, за исключением тех, что поглощены образцом. Типичная интерферограмма и результирующий спектр полистирола, полученный на однолучевом приборе, показаны на Рис. 2.3.9.

Уравнение (3) является одним из двух уравнений преобразования Фурье по косинусам. Второе уравнение имеет следующий вид:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x \nu) dx \quad (2.18)$$

Эти два уравнения определяют взаимосвязь между интерферограммой и спектром. Спектры референтного сигнала и сигнала с образцом, полученные на основе преобразование, соответствующих, интерферограмм показаны в верхней части Рис. 2.3.10. Отношение этих сигналов дает спектр пропускания образца, нижняя часть Рис. 2.3.10. Преобразование интерферограммы в спектр производится на ЭВМ с использованием специального алгоритма преобразования. Для расчета спектра в интервале $400-3800 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$ требуется примерно 16000 машинных слов.

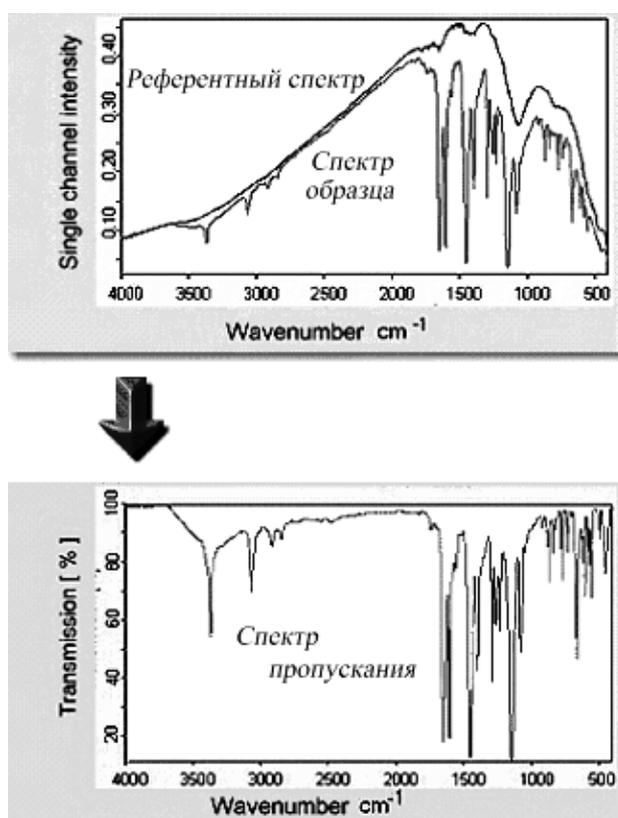


Рис. 2.3.10. Вверху — однолучевые ИК-спектры референтного источника (АЧТ) и спектр образца (полимерная пленка); Внизу — ИК-спектр пленки полимера, полученный в виде отношения двух верхних спектров.

Поскольку на практике протяженность интерферограммы не может быть от $+\infty$ до $-\infty$, ее ограничивают, используя подходящую сглаживающую математическую функцию. В случае прямоугольной функции, представленной на Рис. 2.3.11, получается после Фурье-преобразования косинусоидальная волна, а результирующая функция имеет вид, показанный на Рис. 2.3.11, г.

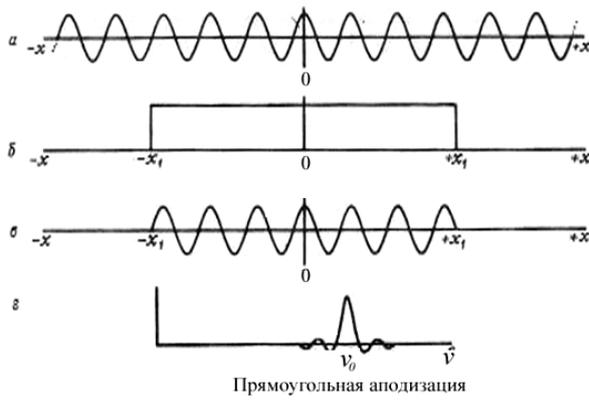


Рис. 2.3.11. Влияние прямоугольной аподизирующей функции.
a — бесконечная косинусоидальная волна;
b — сглаживающая функция; *в* — косинусоидальная волна, получающаяся в результате перемножения функций *a* и *b*; *г* — изображение преобразования Фурье сглаженной косинусоидальной волны.

Боковые сигналы могут быть подавлены умножением интерферограммы на *аподизирующую* функцию, такую, как треугольная или трапецеидальная (Рис. 2.3.12).

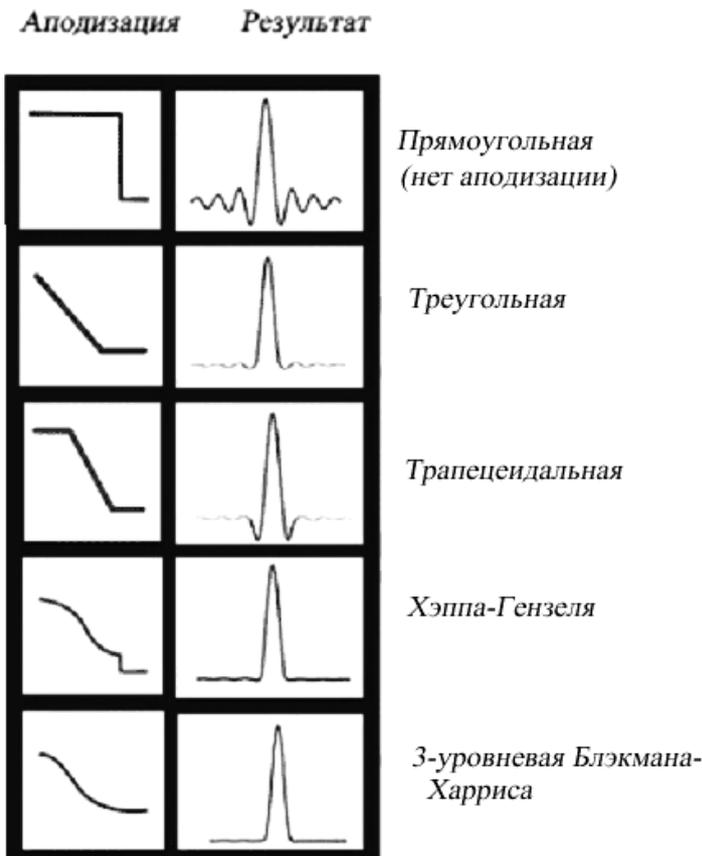


Рис. 2.3.12. Влияние формы сглаживающей (аподизирующей) функции на подавление побочных максимумов.

Используются и другие аподизирующие функции, от выбора которых зависят отчасти разрешение, контур полос и фотометрическая точность измерения поглощения, см. Рис. 2.3.12. Аподизация — операция уменьшения побочных максимумов за счет выбора подходящей функции выходного отверстия, на которую умножается интерферограмма.

Приближенный расчет выигрыша энергии в интерферометре по сравнению с диспергирующим спектрометром дает превосходный результат. Мы уже обсуждали выигрыш Фелжетта \sqrt{N} , где N — число разрешаемых элементов ($N = 3400$ и $\sqrt{N} = 58$ для интервала $3800-400 = 3400 \text{ см}^{-1}$ при

разрешающей способности 1 см^{-1}). Дополнительно интерферометр имеет более высокий геометрический фактор-коэффициент, называемый *выигрышем Жакино* (по имени французского исследователя), и его появление можно объяснить тем, что входное отверстие интерферометра имеет круглую, а не щелеобразную форму. За счет этого от интерферометра ожидается выигрыш в энергии в 80-200 раз. Однако наблюдаемый в действительности выигрыш для отношения сигнал/шум гораздо меньше — примерно в 3—10 раз по сравнению с дифракционным спектрометром. Этот выигрыш сложным образом зависит от разрешения, длины волны, типа приемника и других факторов. Для современных спектрометров главной причиной указанного несоответствия является МЭШ (мощность, эквивалентная шуму) приемника на основе триглицинсульфата (ТГС), которая в 20 раз ниже, чем у термоэлемента.

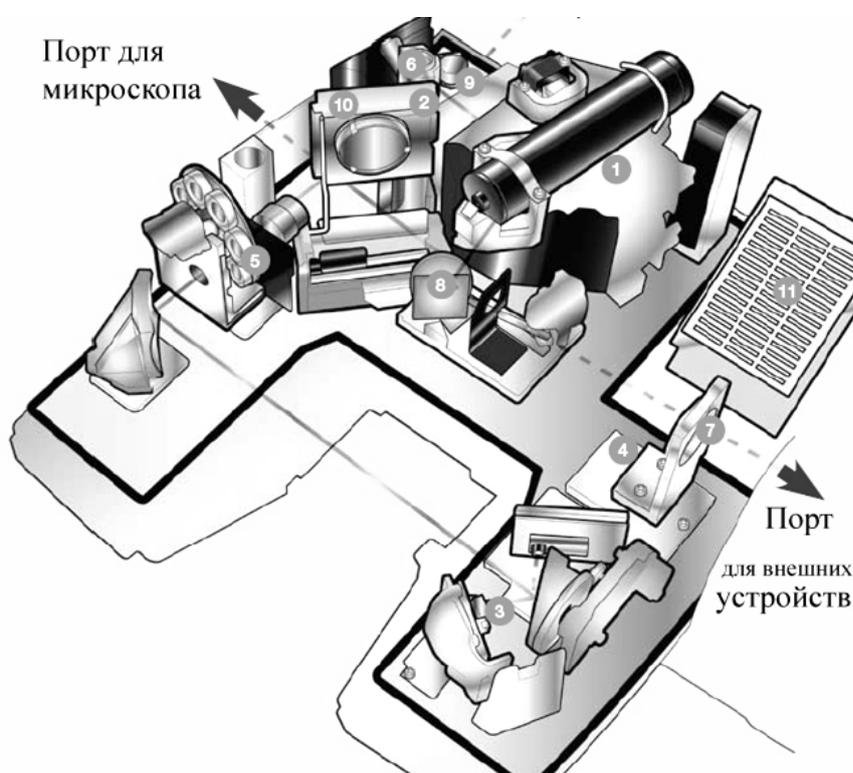


Рис. 2.3.13. Схема Фурье-спектрометра Spectrum 400, PerkinElmer (USA).

1 - интерферометр Dynoscan, 2 - стабилизированный ИК-источник, 3 - стабилизированный по температуре DTGS приемник, 4 - дополнительный охлаждаемый приемник (MTEC), 5 - регулируемая диафрагма J-Stop, 6 - устройство для Sigma-delta преобразования, 7 - дополнительная фокусирующая оптика, 8 - зеркало для микроскопа (опционально), 9 - механизм смены двух ИК-излучателей, 10 - светоделитель, 11 - интегрированный блок электроники.

В этой же связи хорошо сконструированный разделитель пучков по своим параметрам может быть лучше решетки, однако некоторые из ранее созданных разделителей менее эффективны. Ниже 600 см^{-1} разделитель пучков из Ge/KBr работает хуже, чем решетка. В циклическом режиме дифракционный прибор превосходит интерферометр. Большая светосила Фурье-спектрометров позволяет получать спектр за секунды, а при

необходимости и за доли секунды. Компановка основных узлов и элементов типичного Фурье-спектрометра показана на Рис. 2.3.13.

В современных серийных Фурье-спектрометрах среднего разрешения около $1\text{-}2\text{ см}^{-1}$ разность хода обеспечивается не за счет линейного перемещения одного из зеркал интерферометра, а за счет поворота уголкового-возвратного отражателя (Rock Solid), см. Рис. 2.3.14. Это существенно упрощает конструкцию интерферометра и повышает ее надежность и стабильность.

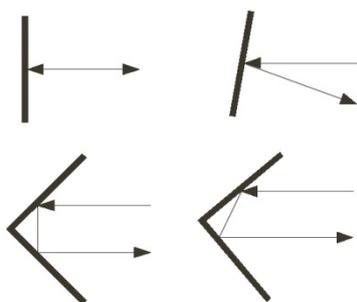


Рис. 2.3.14. Схема работы уголкового-возвратного отражателя Rock Solid, устанавливаемого на Фурье-спектрометрах Bruker. В верхней части рисунка показано влияние непараллельности смещения плоского зеркала на изменение направления отраженного луча.

На Рис. 2.3.15 показан спектр НПВО полипропилена, полученный на серийном Фурье-спектрометре за 5 секунд.

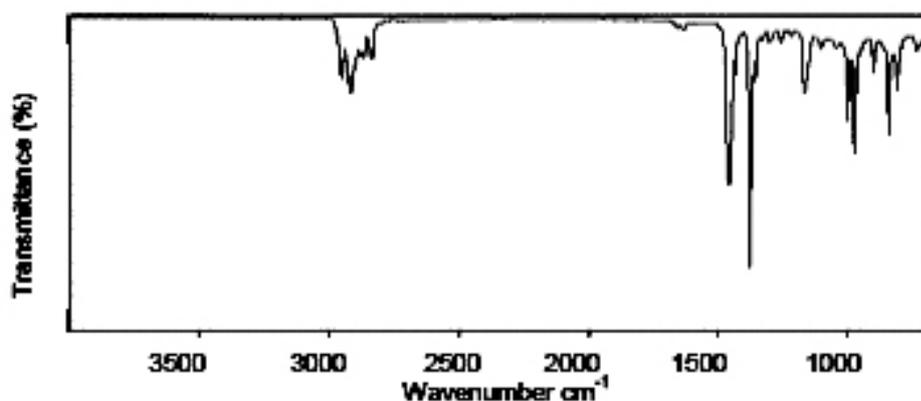


Рис. 2.3.15. Спектр НПВО полипропилена. Время регистрации спектра 5 секунд.

Считают, что дальнейшее улучшение работы интерферометров связано с использованием процесса путем введения преломляющих материалов в одно плечо интерферометра. Чтобы в интерферометре не происходило потери информации, все полосы должны иметь близкую амплитуду, соответствующую возможностям записывающего устройства. С этой целью в каждое из плеч интерферометра вводят пластинки с различающейся дисперсией.

Расщепление улучшает отношение сигнал/шум, если шум обусловлен ограниченностью динамического диапазона записывающей системы. Центральный пик интерферограммы, таким образом, уширяется. При этом расчеты усложняются, но отношение сигнал/шум улучшается.

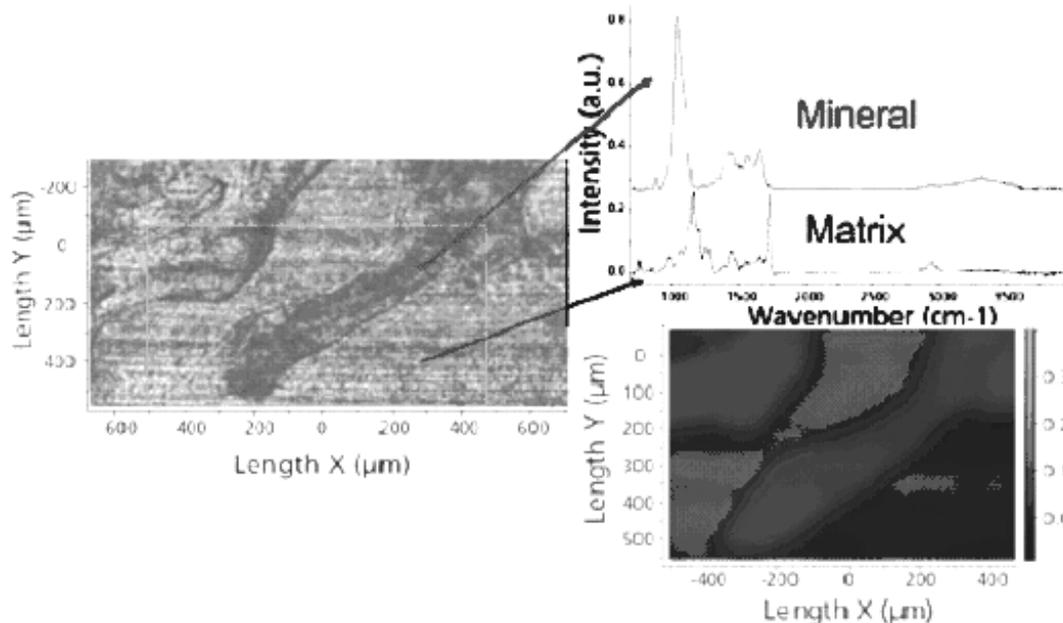


Рис. 2.3.16. Слева фото биообъекта. Справа сверху ИК Фурье-спектры карбоната гидроксилпатита(минерал) и матрикса. Внизу 2D-видео-образ объекта в ИК лучах.

Направления развития Фурье-спектрометрии

В силу своих уникальных характеристик Фурье-спектрометрия применима к решению ряда специальных проблем, включая экологические, которые было бы трудно или невозможно решить с помощью дисперсионного спектрометра.

Большой выигрыш отношения сигнал/шум в регистрируемом спектре до нескольких порядков обусловил стремительное развитие Фурье-спектрометрии (ФС). В начале своего развития ФС использовалась главным образом для длинноволнового участка спектра ($\lambda \geq 20 \mu\text{м}$) в связи с тем, что точности, предъявляемые к оптико-механической части прибора, пропорциональны длине волны. В настоящее время имеются ФС, работающие от $0,2 \mu\text{м}$. Серийный ФС фирмы BRUKER IFS 120HR имеет спектральное разрешение $0,002 \text{ см}^{-1}$, то есть относительное разрешение в стандартном спектральном диапазоне достигает 2400000, и работает в спектральной области от 42000 до 5 см^{-1} , то есть от $0,24$ до $2000 \mu\text{м}$ (стандартная область $4800-450 \text{ см}^{-1}$, то есть от $2,08$ до $22,2 \mu\text{м}$). Относительная точность привязки шкалы волновых чисел в этом приборе не хуже $0,5 \times 10^{-7}$ и абсолютная не хуже $5 \times 10^{-7} \text{ см}^{-1}$. На основе микротехнологий разработан самый миниатюрный на настоящее время ФС, имеющий размеры $5 \times 4 \times 3 \text{ мм}^3$, работающий в видимой области спектра ($550-700 \text{ нм}$) и обеспечивающий спектральное разрешение $\Delta\lambda = 4 \text{ нм}$ на $\lambda = 633 \text{ нм}$. Подавляющее большинство космических спектрометров, особенно для ИК области спектра, работают также на этом принципе. В качестве примера на Рис. 2.3.16 а приведен спектр метана, полученный с помощью космического ИК-Фурье-спектрометра при полете на разных орбитах вблизи Марса.

Наряду с получением традиционных спектров современные Фурье-спектрометры могут получать спектральные 2-х и 3-х мерные видео-изображения. Установив многоэлементный матричный фотоприемник в фокальной плоскости выходного коллиматора и снимая отдельные интерферограммы с каждого пикселя (каждого элемента матрицы), можно получить одновременно, как спектральное разрешение, в зависимости от достигнутой за время сканирования подвижного зеркала разности хода, так и пространственное разрешение по двум координатам пространства, в зависимости от числа элементов в строках и столбцах приемной матрицы. Так было сформулировано еще одно новое преимущество динамических (изменяющих разность хода во времени) Фурье-спектрометров над классическими приборами. В этих приборах при постановке матрицы на выходе спектрального прибора, получаем спектральное разрешение только по одной координате, а по другой координате получаем пространственное разрешение, что иногда усложняет привязку и обработку сигнала. В отличие от динамических Фурье-спектрометров, в которых изменение разности хода ведется во времени, в статических Фурье-спектрометрах изменение разности хода осуществляется в пространстве. Например, наклоном одного из зеркал интерферометра Майкельсона или с помощью интерферометра сдвига.

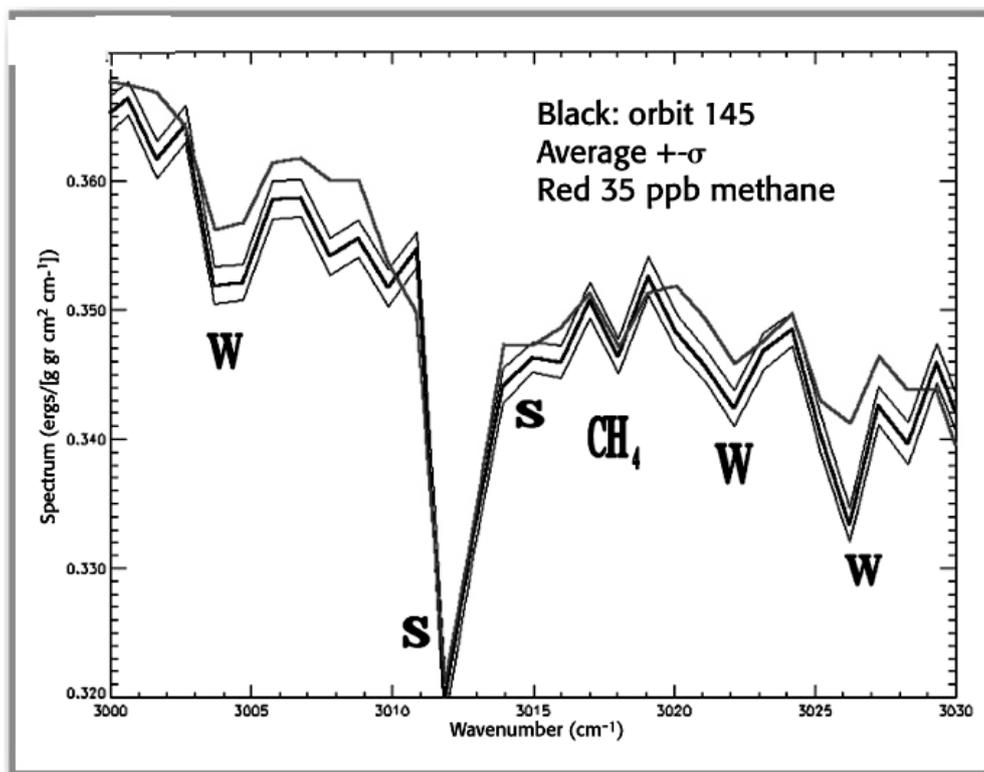


Figure 3. This "spectrum" was recorded in the areas where the methane concentration is higher. The black line shows the measured spectrum, compared to the computed methane spectrum (red line) and indicating 35 ppb of methane in the atmosphere. In other areas, the measured average of

Рис. 2.3.16 а. Толстая черная кривая - спектр метана измеренный на Марсе, где концентрация CH_4 была наибольшая. Красная линия - расчетный спектр для давления 35 ppb в атмосферных условиях Земли. S-сильная, W-средняя интенсивность полосы.

Отсутствие подвижных частей дает возможность использования этих приборов даже в УФ области спектра. При использовании линейки приемников возможна максимально быстрая регистрация интерферограммы, ограничиваемая только быстродействием приемника и величиной регистрируемого сигнала. Энергетические соотношения сигнал/шум в статических ФС ближе всего к классическим полихроматорам. Но, как и всем ФС, им присущ большой геометрический фактор, даже превосходящий геометрический фактор динамических ФС, широкий рабочий спектральный диапазон, возможность точно привязать шкалу длин волн по одному калибровочному эталону. Особый интерес представляют недорогие, компактные, нерасстраиваемые Фурье-спектрометры (ФС) статического типа, не содержащие подвижных оптических элементов. Развитие оптической элементной базы позволяет создавать эти приборы в супермалогобаритном исполнении, если принципы поляризации излучения и соответствующие аппаратные средства выбраны за основу формирования оптической схемы. Это создает перспективу получения приборов нового поколения - суперминиатюрных, нерасстраиваемых, но обладающих всеми обычными преимуществами статических ФС. Пример схемного решения такого ФС приведен на Рис. 2.3.16. Высокий научно-технический уровень разработки определяется включением в состав прибора оригинальных поляризационных призм, многоэлементного ПЗС фотоприемника и компьютера, осуществляющего обработку информации. Выбор среди возможных поляризационных схем в пользу схемы на двух призмах Волластона объясняется возможностью микроминиатюризации прибора, поскольку при этом отсутствует выходной Фурье-объектив, а значит схема сразу становится короче на величину его фокусного расстояния.

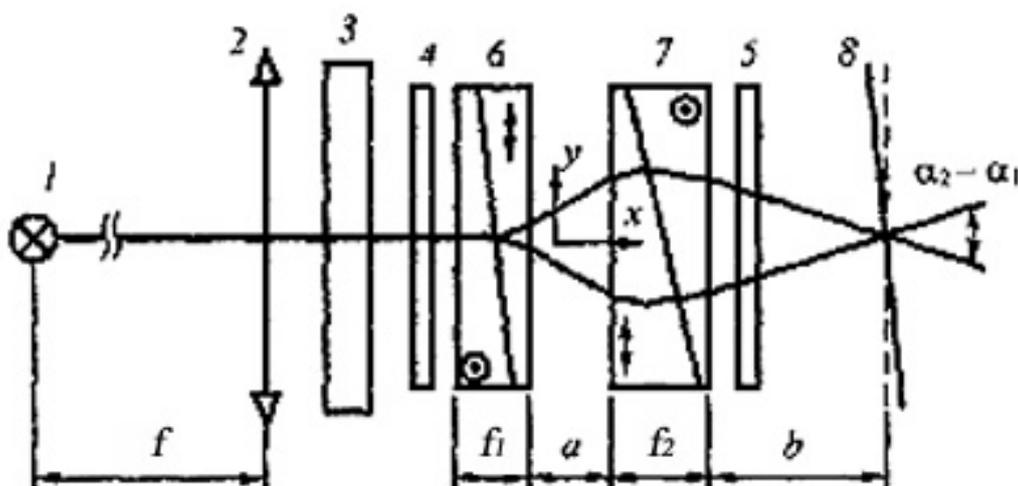


Рис. 2.3.16. Принципиальная оптическая схема статического Фурье-спектрометра поляризационного типа. Разработка ВНИЦ «ГОИ им. С.И.Вавилова»: 1 - исследуемый источник излучения, 2 - объектив, 3 - полосовой фильтр и/или исследуемый образец; 4,5 - поляризаторы; 6, 7 - призмы Волластона; 8 - ПЗС матрица.

Две призмы Волластона с углами клиньев θ_1 и θ_2 и соответственно углами расщепления α_1 и α_2 , имеющие толщины f_1 и f_2 , расположены на расстоянии a друг от друга. Направления оптических осей в клиньях призм обозначены стрелками и точками. Лучи с ортогональными поляризациями пространственно разводятся первой призмой на угол α_1 и затем сводятся второй призмой на некотором расстоянии b от выходной грани последней призмы, где они интерферируют. Возможность интерференции обеспечивается установкой призм между двумя поляризаторами 4 и 5, плоскости пропускания которых параллельны и составляют угол 45° с главными направлениями призм. Интерференционная картина представляет собой систему полос, параллельных ребрам клиньев. Нулевая полоса располагается в серединной плоскости. Разность хода Δ в плоскости локализации интерферограммы пропорциональна разности углов разведения $\alpha_1 - \alpha_2$ призм, при малых значениях которых она составляет

$$\Delta(\lambda) = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot x,$$

где x - пространственная координата, совпадающая с направлением изменения разности хода в интерферограмме.

При этом Δ является также и функцией длины волны λ , поскольку

$$\alpha_{1,2} = 2\mu(\lambda)\text{tg}\theta_{1,2},$$

где $\mu(\lambda)$ - разность показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей для кристаллического шпата. Разность хода Δ возрастает пропорционально расстоянию x от центра картины. Для малых углов α приближенное соотношение имеет вид: $\Delta \approx x(\alpha_1 - \alpha_2)$.

Предельное значение телесного угла входного отверстия для поляризационного СФС определяется из условия: изменение разности хода между наклонными и осевыми пучками лучей равно половине длины волны. Расчетная формула для максимального значения i_{\max} линейного угла с оптической осью имеет вид:

$$i_{\max} = [2\lambda n_0^2 n_e t (n_o - n_e)]^{1/2}$$

где $t = f_1 + f_2$ - суммарная толщина обеих призм Волластона, n_o и n_e показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей.

На положение плоскости локализации наибольшее влияние оказывают разности углов α и расстояние между призмами a . Вынос плоскости локализации увеличивается при уменьшении $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и увеличении a . Приемник устанавливается так, чтобы его чувствительная площадка совпадала с плоскостью интерференционной картины и нулевая полоса располагалась в центре.

Рабочие параметры такого СФС:

Область спектра, мкм	0,4 – 0,7
Разрешение, нм	1,0
Размер ПЗС	13мм × 500мкм
Число элементов (пикселей)	1024

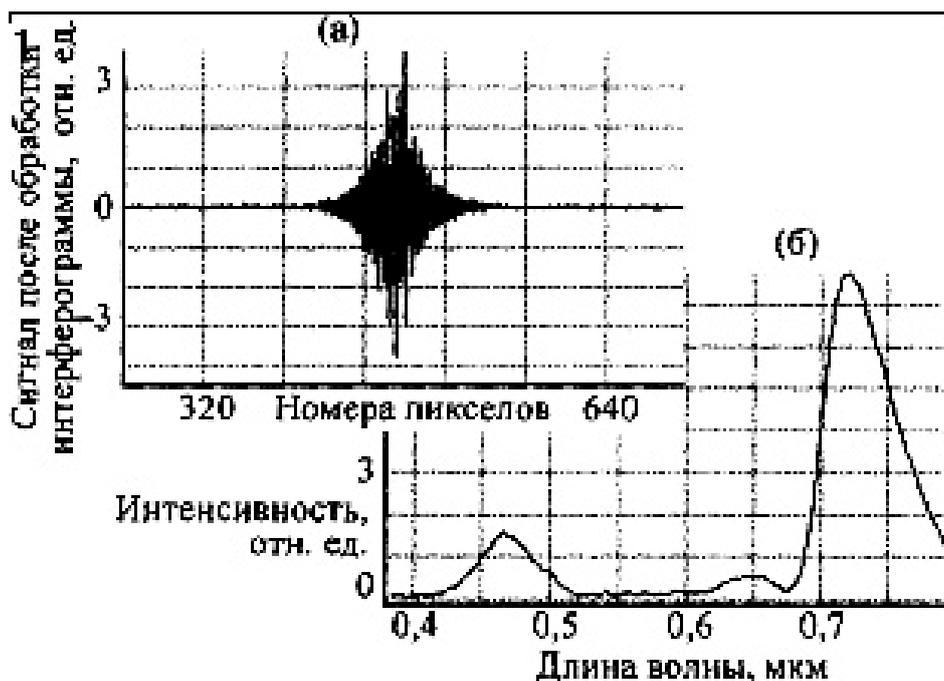


Рис. 2.3.17. (а) интерферограмма спектра пропускания стекла ПС-11, (б) спектр, соответствующий этой интерферограмме.

На Рис. 2.3.17 показан пример записи спектра пропускания пластинки Каталожного пурпурного стекла ПС-11 на описанном макете поляризационного СФС. Схему поляризационного СФС на базе призм Волластона можно трансформировать, если заменить эти призмы одним блоком-фоконом, выполненным из анизотропных кристаллических волокон. Идея такого СФС основывается на явлении распространения света в анизотропном волокне в условиях полного внутреннего отражения. Двухлучепреломление в таком волокне и большие различия в, обусловленные сдвигом фаз между ортогональными лучами при их отражении от границы волокна с оптически менее плотной средой и большим числом отражений в волокне, позволяют в малых размерах такого анизотропного фокона реализовать большую разность хода. Изменение разности хода в пространстве обеспечивается различием толщины фокона по координате-Х (вертикальная ось). Поворот фокона вокруг оптической оси позволяет изменять координату, что может быть полезно при разработке видеоспектрометров на этом принципе. Схема такого СФС показана на Рис. 2.3.18.

Следует также отметить, что еще одной особенностью Фурье-спектрометров является наличие, так называемого фазового спектра интерферограммы. По виду фазового спектра интерферограммы можно определить истинное направление излучения системы источник-приемник для каждой длины волны и наличие движения регистрируемого объекта и направления его движения во время регистрации интерферограммы. Дополнительную информацию, извлекаемую из фазовых спектров Фурье-спектрометра с многоэлементным приемником, можно использовать для

распознавания наличия излучающего точечного подвижного объекта в его поле зрения и определения направления движения.

Дальнейшим развитием аппаратуры зональной спектроскопии, которая хорошо зарекомендовала себя при распознавании и идентификации объектов не только по их внешним физическим параметрам, но и по внутренним физическим и химическим свойствам, являются видеоспектрометры. Эти приборы объединяют в своем составе как аппарат изображения объекта с определенным пространственным разрешением, так и спектральную аппаратуру. Спектральная информация видеоспектрометра обеспечивает получение данных поглощения, отражения и теплового излучения исследуемых естественных и искусственных объектов при различных условиях освещения и состояния окружающей среды, а пространственная информация позволяет судить о форме и размерах, о состоянии движения или покоя, в котором находится объект. Увеличения объема снимаемого, так называемого, “куба данных” достигается путем усовершенствования всех основных элементов видеоспектрометра: осветителя, кодирующего устройства и применяемого приемника (чаще всего - матрицы), но наибольшее значение имеет элемент, кодирующий спектральную информацию, то есть спектрометр. СФС, в силу их простоты и надежности выгодно применять в видеоспектрометрах, но необходимо учитывать, что здесь может использоваться только одна координата пространственного разрешения.

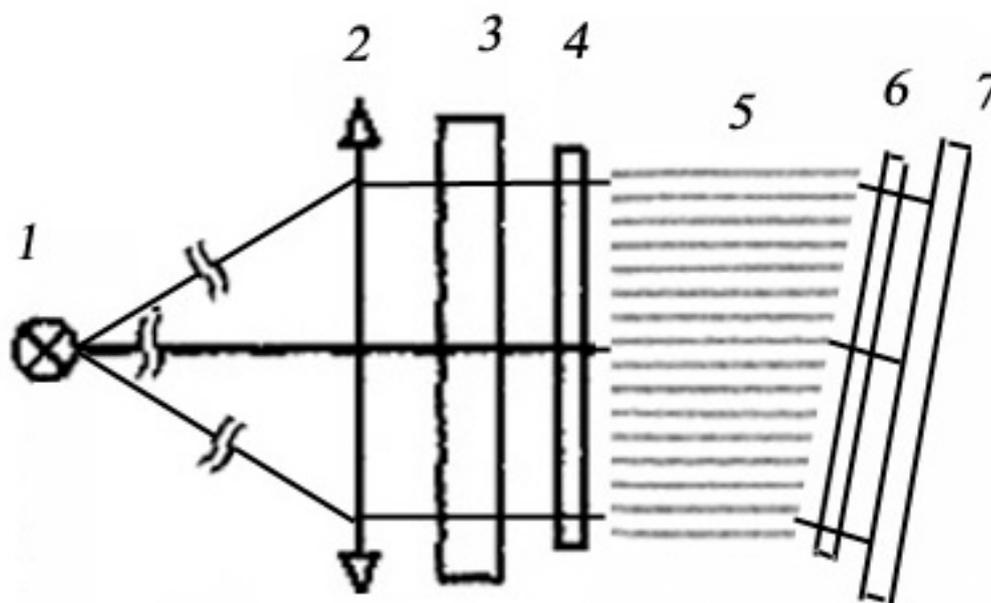


Рис. 2.3.18. Принципиальная оптическая схема статического Фурье-спектрометра на фоконе из анизотропных кристаллических волокон: 1 - исследуемый источник излучения, 2 - объектив, 3 - полосовой фильтр и/или исследуемый образец; 4, 6 - линейные поляризаторы; 5 - клиновидный фокон из анизотропных кристаллических волокон 7 - ПЗС матрица.

В настоящее время ведутся разработки гиперспектральных спектровизоров, охватывающих не только диапазон 0,4-2,5 мкм, но и

«атмосферные окна» в ИК области спектра 3-5 мкм и 8-12 мкм. При этом развитие Фурье-спектрометрии идет по двум направлениям. Дальнейшее развитие аналитических лабораторных Фурье-спектрофотометров широкого применения, трассовых Фурье-спектрометров, полевых и полетных Фурье-спектрорадиометров. С другой стороны, значительно расширяется применение статических и динамических Фурье-спектрометров в составе полетных видеоспектрометров.

Литература к разделу 2.3

1. Толмачев Ю.А. Новые спектральные приборы. Принципы работы. Л. 1976, 125стр.
2. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
3. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М.: Мир, 1982.
4. Белл Р. Дж. Введение в Фурье-спектроскопию. М.: Мир, 1975.
5. Тарасов К.И. Спектральные приборы. Л., 1977.
6. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1982, 336с.
7. Прикладная физическая оптика./Под ред. В.А.Москалева С.-Пб.: Политехника, 1995.
8. Конн Ж., Делуи Э., Конн П. и др. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения: Сб. статей, Под ред. Жижина Г.Н., М. Мир, 1971.
9. Burgess C., Knowles A., Standards in absorption spectrometry, UV spectrometry group, Chapman and Hill, London, 1981.
10. National Institute of Standards and Testing certificate for the Standard reference material, 930D.
11. National Institute of Standards and Testing certificate for the Standard reference material, 2031.
12. Hawes R. C., Technique for measuring photometric accuracy, Applied Optics, V.10, p. 1246, 1971
13. Mielenz K. D., Eckerle K. L., Spectrophotometer linearity testing using the double aperture method, Applied Optics, 1972, V. 11, p. 2294.
14. Vanasse G. Spectrometric techniques. V.1-2., NY, -Academic Press, 1981.
15. Горбунов Г.Г., Гридин А.С. и др. Обзорная многоканальная Фурье-спектрорадиометрия.//Ведомственный сборник. Сер.Х, 1989, вып. 254, С.36-40.
16. Горбунов Г.Г. Направления развития Фурье-спектрометрии.//Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. Вып. 13. Оптические технологии в фундаментальных и прикладных исследованиях-«ИНТЕГРАЦИЯ»-2004» Под. ред. В.М.Золотарева. СПбГУ ИТМО, 2004, С.151-156.
17. Егорова Л.В., Ермаков Д.С., Кувалкин Д.Г., Таганов О.К. Фурье-спектрометры статического типа. //Оптико-механич. промышленность, 1992, №2, С.3-14.

18. Дричко Н.М., Егорова Л.В., Таганов О.К. Малогабаритный статический Фурье-спектрометр поляризационного типа. // Опτικο-механич. промышленность, 2006, Т.73, №12, С.51-54.
19. Золотарев В.М. Оптические свойства композитных систем на основе анизотропных волокон с осесимметричной укладкой. // Оптика и спектроскопия. 2004, Т.97, №4, С.696-703.
20. IFS 120 HR // Bruker analytische messtechnik GMBH, 1999, Karlsruhe 21.
21. Manzardo O., Morter C., Herzig H.P. Miniaturized time-scanning Fourier Transform Spectrometer using an Electrostatic Actuator. // Proc. SPIE –1999, v.3749, p.474-475.
22. [http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=180800&sk=&date=&pageID=2\(Марс_СН4\)](http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=180800&sk=&date=&pageID=2(Марс_СН4))
23. Проспект фирмы Perkin Elmer (USA)

2.4. Фотоакустическая спектроскопия

Методы фотоакустической спектроскопии можно в отдельных элементах физики процессов эмиссии и техники измерений сопоставить как с методами эмиссионной молекулярной спектроскопии, так и с методами абсорбционной спектроскопии. В первом случае можно сравнивать принципы эмиссии, способы ее возбуждения и способы ее измерения, а во втором случае можно сравнивать результаты измерений. Несмотря на многие общие свойства сравниваемых методов фотоакустическая спектроскопия позволяет получать новую информацию о свойствах объекта. В первую очередь это относится к разным глубинам поверхностного слоя, которые могут быть изучены этим методом. Возбуждение эмиссии образца в фотоакустической спектроскопии осуществляется путем его нагрева с помощью внешнего оптического излучателя, каким может быть лазер или обычный тепловой источник. При облучении образец нагревается и его эмиссия измеряется спектральным прибором, с помощью специального приемника-микрофона. Меняя время задержки величины измеряемого отклика на воздействие внешнего излучателя можно измерять тепловую эмиссию с разных глубин образца и, таким образом, исследовать различия в поглощении на разных глубинах от облучаемой поверхности.

Поскольку для массивных (толстых) образцов эмиссия подчиняется закону Кирхгофа, то фотоакустические спектры весьма напоминают абсорбционные спектры, что позволяет использовать традиционные таблицы и атласы полос поглощения веществ для интерпретации фотоакустических спектров. Принципиальная схема фотоакустической ячейки приведена на Рис. 2.4.1.

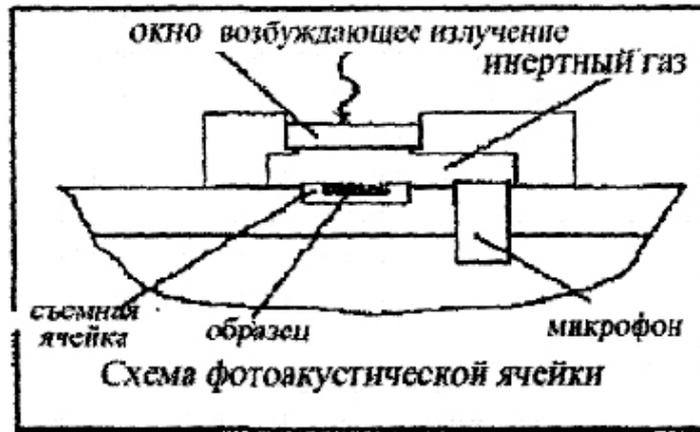


Рис. 2.4.1. Схема фотоакустической ячейки для ИК-спектрофотометра.

Т.к. образцы в результате облучения обычно нагреваются незначительно, то эмиссия образцов мала. Поэтому проблема чувствительности измерений решается путем использования высокочувствительного приемника-микрофона и Фурье-спектрометра, на который устанавливается фотоакустическая приставка.

Фотоакустический сигнал (ФАС) содержит информацию о спектре поглощения образца и о глубине поверхностного слоя, которого достигает падающий световой пучок, включая слоистые среды или градиентные композитные материалы. Этот сигнал может быть вычислен из теплового уравнения на основе модели, если исходить из допущения об одномерном распространении тепла вглубь образца с учетом свойств атмосферы, граничащей с образцом. Обычно полагают изотропность оптических и термических свойств образца, который считается толстым в рамках шкалы затухания тепловой волны, когда образец со стороны нижней границы имеет температуру фона и оптическое отражение можно не учитывать. Схема такой модели приведена на Рис. 2.4.2.

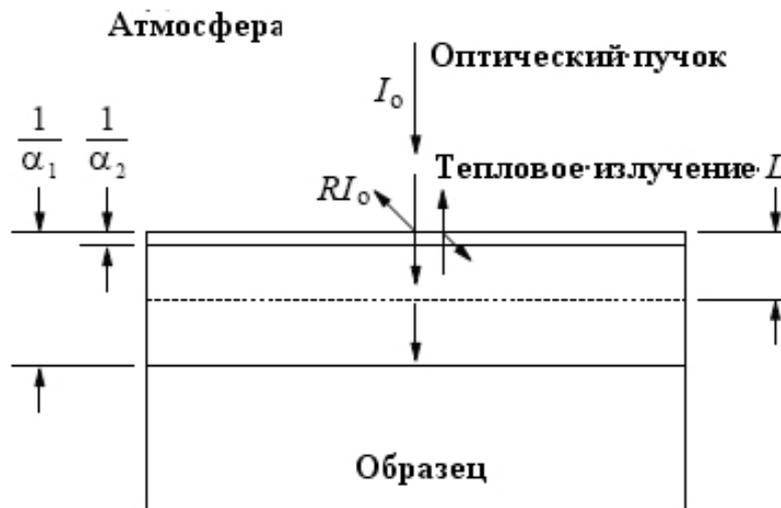


Рис. 2.4.2. Схема одномерной модели формирования фотоакустического сигнала, показана длина пути распространения затухающей тепловой волны L , и глубина затухания оптической волны для малого $1/\alpha_1$ и большого $1/\alpha_2$ поглощения.

Пучок частично отражается на передней границе (RI_0), но модель это не принимает в расчет. Затем пучок затухает по экспоненте с учетом коэффициента α (ν) по мере распространения в образце. Обычно все оптическое излучение преобразуется в тепловое, поэтому температура каждого поглощающего слоя в зависимости от частоты модуляции падающего пучка с амплитудой пропорциональной количеству поглощенного света. Тепловая волна имеет три важных свойства влияющих на фотоакустический сигнал. Она имеет малую длину затухания, называемую глубиной термической диффузии или длиной затухания тепловой волны, L :

$$L = (D\pi f)^{-1/2}$$

где D и f означают тепловую диффузию образца и частоту модуляции светового ИК-пучка. На расстоянии L тепловая волна ослабляется до 37%, т.е в $(1/e)$. Образец должен быть достаточно толстым, чтобы затухание тепловой волны было полным. По мере прохождения света вглубь образцу поглощение растет и соответственно увеличивается ФАС. Сильное обратное отражение тепловых волн является вторым важным их свойством для генерации ФАС, но это не так существенно, как их короткая длина затухания. Действительно, если отсутствует сильное отражение от задней стенки образца амплитуда ФАС будет заметно выше и лучше отношение сигнал\шум. Небольшая амплитуда тепловой волны, которая распространяется в направлении окружающего газа приводит к его расширению и росту колебаний в газе, которые нарастают по мере увеличения $\alpha(\nu)$, что и детектируется приемником в виде ФАС, содержащего фазу и амплитуду. Фаза ФАС сигнала равна фазе запаздывания между сигналом и волновым фронтом ИК пучка, приводящего к появлению фотоакустического сигнала. Запаздывание в результате конечного времени распространения тепловых волн приводит к появлению сигнала фотоакустической генерации. Это третье важное свойство тепловых волн в появлении сигнала генерации и это происходит из-за фазового угла определяемого расстоянием, которое сигнал проходит в образце. Максимальная величина фазового угла, которая может быть получена за один цикл, или 360° , соответствует максимальному пути $2\pi L$. В большинстве случаев ФАС анализируется в виде спектра амплитуд (интенсивностей), без учета фазы.

ФАС нелинейно зависит от α в окрестности экстремальных больших и малых величин α . Имеется некий пороговый сигнал, выше которого ФАС линейно зависит от α . Полное насыщение наступает когда α достигает величины α_f , где сигнал ФАС не увеличивается с увеличением поглощения. В Таблице 2.1 для разных частот модуляции первичного оптического сигнала приведены величины коэффициентов поглощения для типовых параметров полимеров.

Таблица 2.1

Правило определения величины коэффициента поглощения (см^{-1}) на основе простой модели появления ФАС в полимерах ($D = 10\text{--}3\text{см}^2/\text{с}$).

	10Hz	100Hz	1000Hz	10.000Hz
α_0 (начало насыщения)	18	56	180	560
α_f (полное насыщение)	3300	$1.1 \cdot 10^4$	$3.3 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5$
$\alpha_{ }$ (линейный предел)	$2 \cdot 10^4$	$6.3 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$	$6.3 \cdot 10^5$

Отметим, что по мере увеличения частоты модуляции α_0 и α_f смещаются в сторону больших коэффициентов поглощения из-за уменьшения толщины слоя генерирующего сигнал ФАС. Другой важный момент, это плавный рост на два порядка величины от начала насыщения до полного насыщения. Эта упрощенная модель может быть полезна для установления простых соотношений между α_0 , α_f , $\alpha_{||}$ в зависимости от L :

$$\alpha_0 \approx 1/10L$$

$$\alpha_f \approx 20/L$$

$$\alpha_{||} \approx 100/L$$

Параметр $\alpha_{||}$ определяется как линейный предел и определяет практический верхний предел, которого может достигнуть ФАС без заметных искажений амплитуды и фазы. Линеаризация процессов включает измерение сигнала от образца и от эталона (стеклоуглерод), учитывает смещение интерферограмм и если необходимо, проводит коррекцию, связанную с получением вещественной и мнимой части компонент сигнала. Линеаризированный спектр S_I в общем случае вычисляется по формуле

$$S_I = \frac{S_R^2 + S_I^2}{1.414(S_I S_R - S_R S_I)}$$

где индексы R и I обозначают вещественную и мнимую части образца (S) и референтного спектра (R). Линеаризация амплитуды спектра имеет два важных преимущества. Главное, это уменьшение влияния эффекта распространения луча в образце, редуцирующий фактор достигает примерно 3 от нередуцированной (исходной) амплитуды ФАС. Второе преимущество заключается в снижении влияния сильных полос поглощения, которые могут влиять на количественную оценку ФАС.

Простая модель генерации ФАС позволяет упростить вычисления и оперировать только одной амплитудой сигнала. Для термически толстого образца с незначительным термическим расширением и, пренебрегая отраженным сигналом, выражение для ФАС имеет вид:

$$S(\nu) = \frac{j}{2\pi f} \frac{\gamma P_0}{l_g} \frac{I_0}{2\rho_s C_{ps}} \frac{\alpha(\nu)}{\sigma_g T_0 (g+1)(r+1)}$$

$j = (-1)^{1/2}$, f - частота модуляции, I_0 – интенсивность падающего света, T_0 и P_0 соответственно температура и давление, lg и γ толщина и теплоемкость газа, $\alpha(\nu)$ -коэффициент поглощения образца, ρ_s и C_{ps} плотность и теплоемкость образца, $g = (kg\sigma g)/(ks\sigma s)$, $\sigma g = (j2\pi f/Dg)^{1/2}$, $\sigma s = (j2\pi f/Ds)^{1/2}$, Dg и Ds коэффициенты тепловой диффузии газа и образца, kg и ks теплопроводность газа и образца, $r = \alpha(\nu)/\sigma s$. Для двух спектров, полученных при частотах f и Nf отношение амплитуд после нормировки $Q(\nu)$, может быть получено из ур-ия:

$$Q(\nu) = N \frac{S_{Nf}(\nu)}{S_f(\nu)} = \frac{r + 1}{r + N^{1/2}}$$

где r берется для частоты f в предположении, что при нормализации референтного сигнала используется зависимость $1/f$, которая типична для сильных полос поглощения. Конечно, для Фурье ИК-спектра это допущение не выполняется, однако это выражение применимо поскольку частоты двух спектров отличаются в N раз по времени сканирования. Вместе с тем это уравнение требует для своего применения некоторых сведений о свойствах образца. Для получения практического для применения уравнения из него надо исключить r . Это можно сделать, если получить спектр ФАС при низкой частоте, при минимально возможном сигнале. Эта шкала амплитуд $S_{sc}(\nu)$ может быть получена из ур-ия:

$$S_{sc}(\nu) = \frac{S_f(\nu)}{\lim_{\alpha \rightarrow \infty} S_f(\nu)} = \frac{r}{r + 1}$$

Имея эти два ур-ия можно исключить r :

$$Q(\nu) = \frac{1}{N^{1/2}[1 - S_{sc}(\nu)] + S_{sc}(\nu)}$$

$$S_{sc}(\nu) = \frac{N^{1/2}Q(\nu) - 1}{Q(\nu)(N^{1/2} - 1)}$$

Для применения этих уравнений с целью преобразования спектра, полученного при малой скорости сканирования в спектр с высокой скоростью сканирования требуется получить 2 спектра при разных скоростях сканирования. Пример таких спектров показан на Рис. 2.4.4 для ПММА. Эти спектры похожи, но не идентичны.

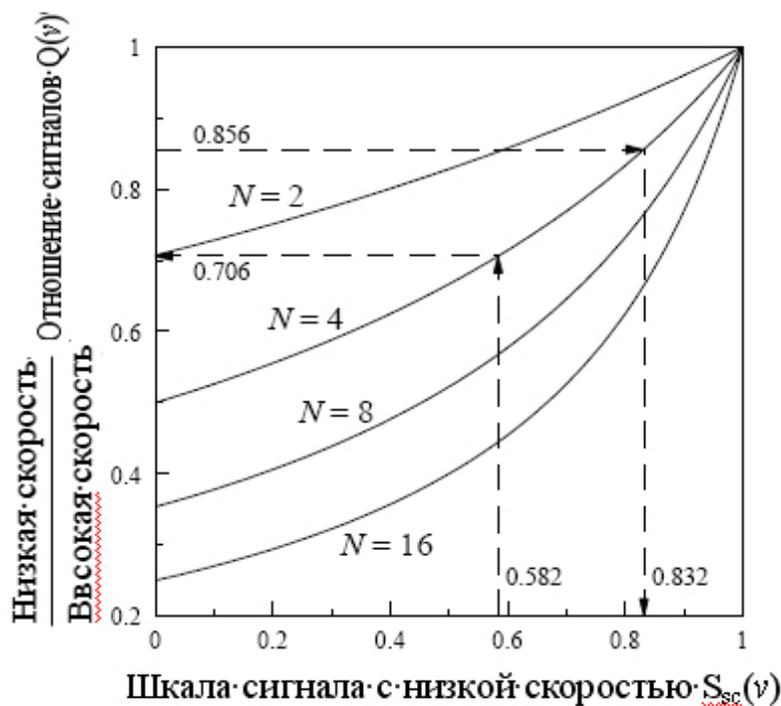


Рис. 2.4.3.
Отношение интенсивностей двух нормализованных спектров для разных N , в зависимости от интенсивности низко-скоростного спектра нормированного к 1.

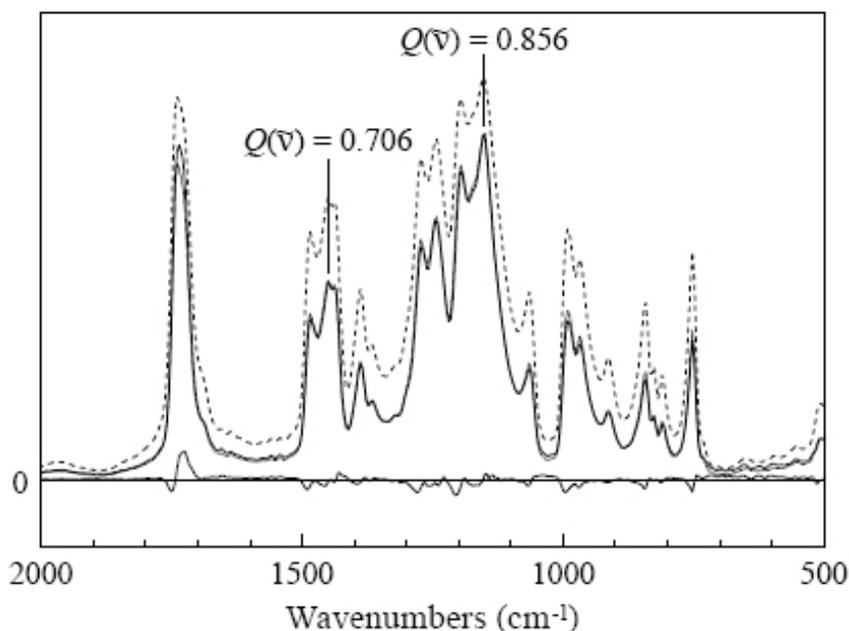


Рис. 2.4.4.
Фотоакустический спектр оргстекла (плексиглас) - полиметилметакрилат (ПММА). При низкой частоте регистрации без компенсации насыщения сигнала (штриховая линия) и после компенсации (точки). Сплошная кривая спектр получен для высокой частоты.

Интенсивности на графике для гомогенного образца ПММА показаны для спектра, полученного при низкой частоте без компенсации насыщения сигнала (сплошная линия) и после компенсации (точки). Нижний график есть разность интенсивностей между высокочастотным спектром за вычетом компенсированного спектра. Видно, что наибольшие искажения (остаток) наблюдается в области наиболее интенсивных полос.

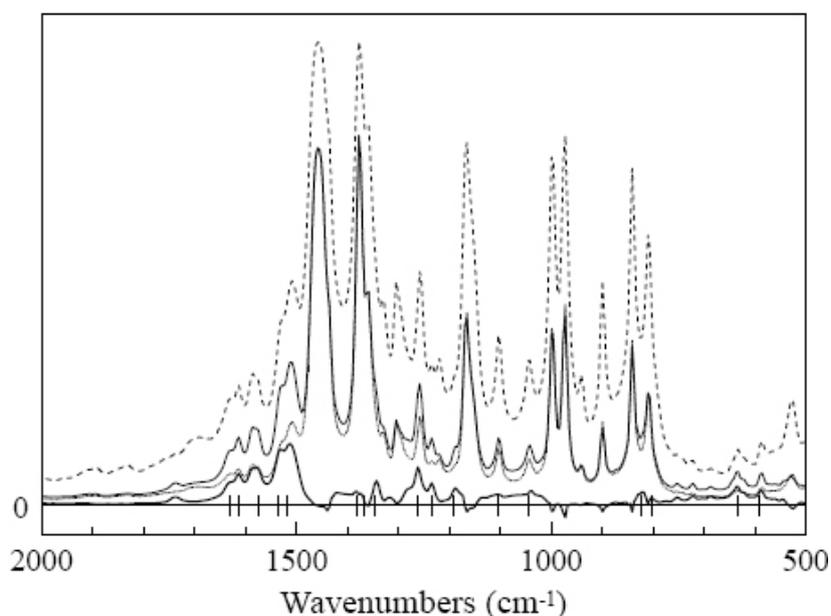


Рис. 2.4.5. Фотоакустический спектр полипропиленовой пленки (ПП) с добавленным градиентным слоем, который увеличивает путь излучения в образце. При низкой частоте регистрации без компенсации насыщения сигнала (штриховая линия) и после компенсации (точки). Сплошная кривая спектр получен для высокой частоты.

Это связано с несовершенством модели, использованной для расчета параметров компенсации. При усложнении свойств образца эти отклонения могут увеличиться, т.к. теоретическая модель не охватывает эти изменения образца. Пример такого случая показан на Рис.2.4.5 для полипропиленовой пленки с градиентным поверхностным слоем. Нижний график (сплошная кривая) есть разность интенсивностей между высокочастотным спектром за вычетом компенсированного спектра. Видно, что разница в компенсации возросла по сравнению с Рис. 2.4.4, что связано с усложнением свойств объекта, которые в свою очередь вызывают отклонения от теоретической модели распространения сигнала в образце.

Примеры приложений фотоакустической спектроскопии для исследования наносистем приведены на Рис. 2.4.6-2.4.9.

Несмотря на определенные сложности анализа фотоакустических спектров, что в первую очередь относится к негетогенным сложным по строению объектам, методы фотоакустической спектроскопии все шире начинают проникать в практику исследовательских лабораторий. Наиболее перспективны для исследования этим методом слоистые системы и объекты с градиентным поверхностным слоем. Это связано с тем, что изменяя частоту модуляции сигнала можно получать отклик с разных глубин образца. Пример такого применения метода фотоакустической спектроскопии приведен на Рис. 2.4.9 и 2.4.10.

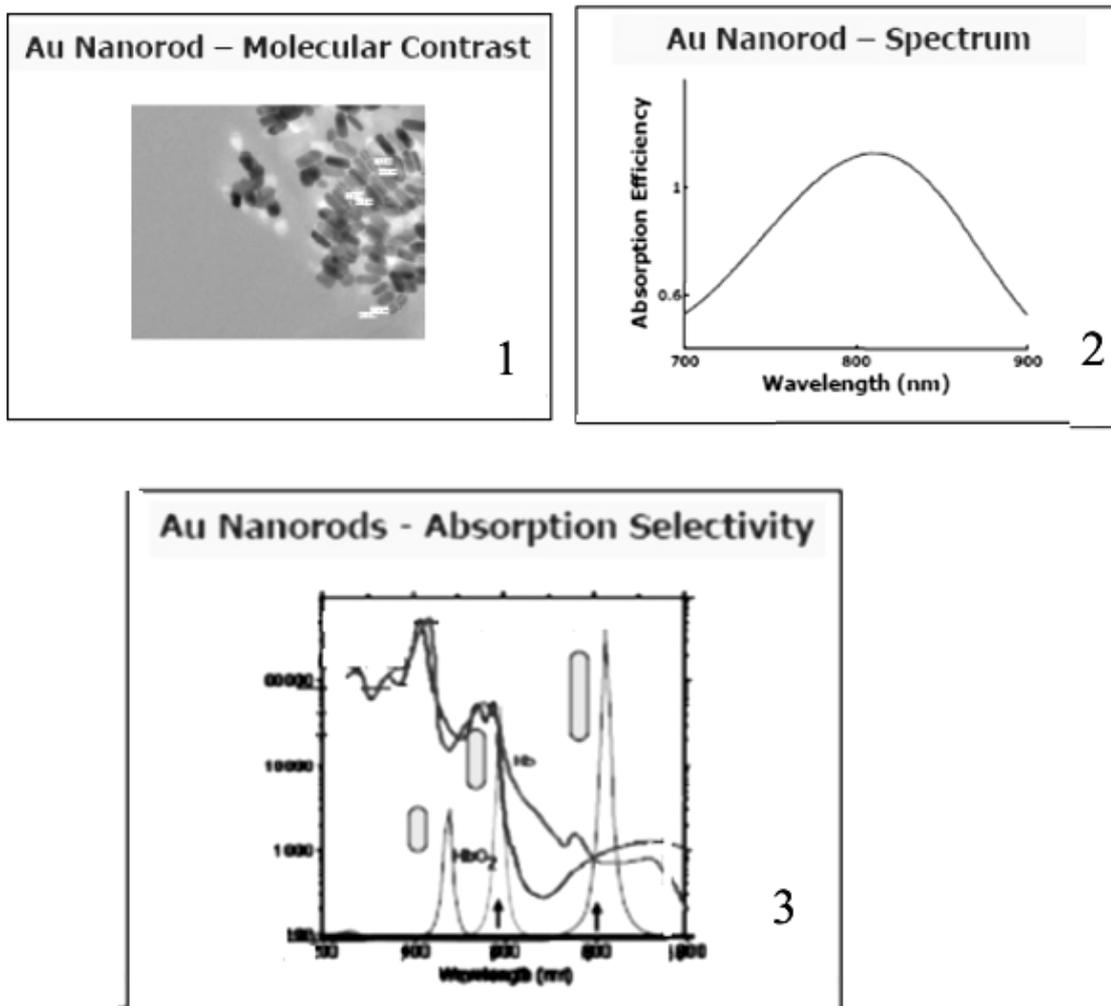


Рис. 2.4.6. Анализ свойств нанопалочек Au разных размеров.

- 1 - снимок на электронном микроскопе,
- 2 - спектр поглощательной способности,
- 3 - фотоакустический спектр, диапазон 400-1200 нм

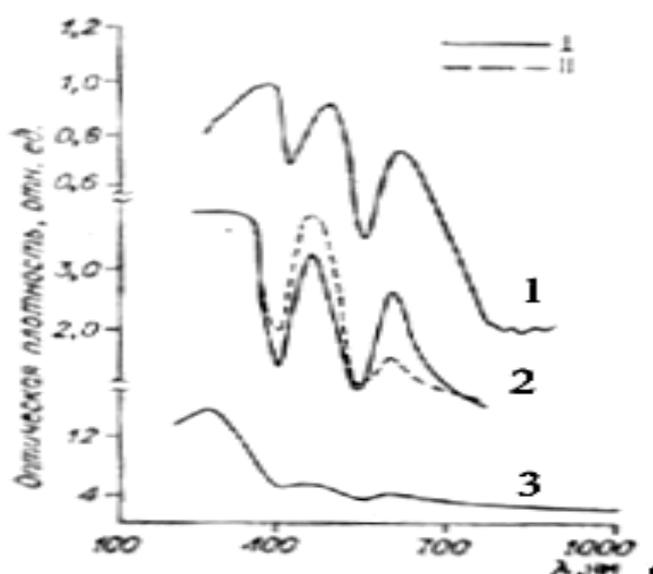


Рис. 2.4.7. Спектр Cr_2O_3 , область 200-1000 нм.

- 1 - фотоакустический спектр порошка,
- 2 - спектр поглощения (кристалл, толщина 4мм), \perp , \parallel - ориентация эл.-вектора E относительно оптической оси кристалла Cr_2O_3 ,
- 3 - спектр диффузного отражения порошка.

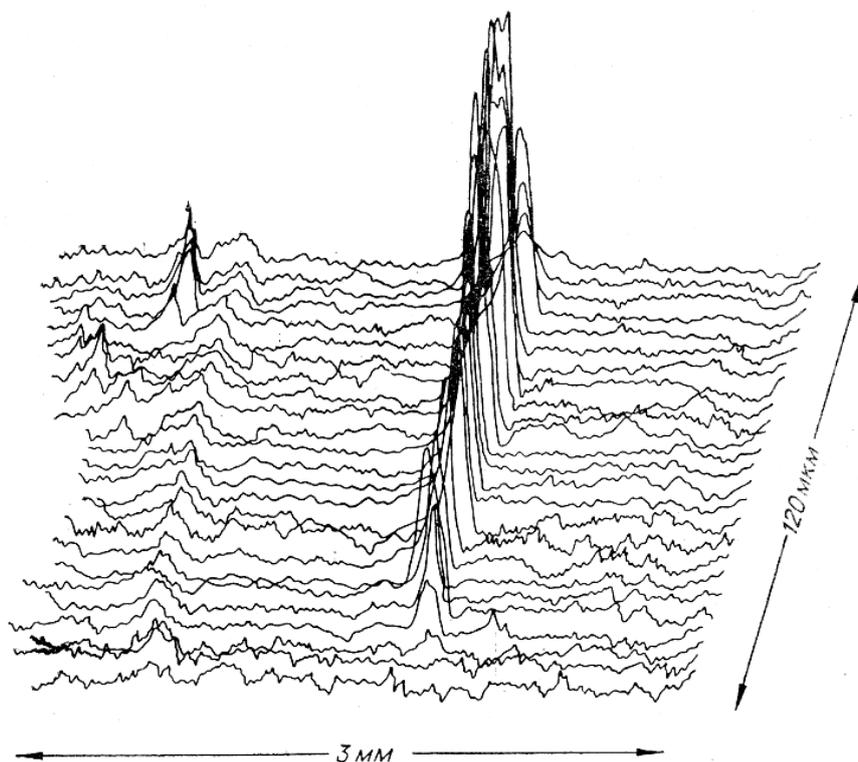


Рис. 2.4.8. 3D видео-образ топографии поверхности керамики на основе нитрида кремния Si_3N_4 , получен методом фотоакустической спектроскопии с лазерным источником возбуждения.

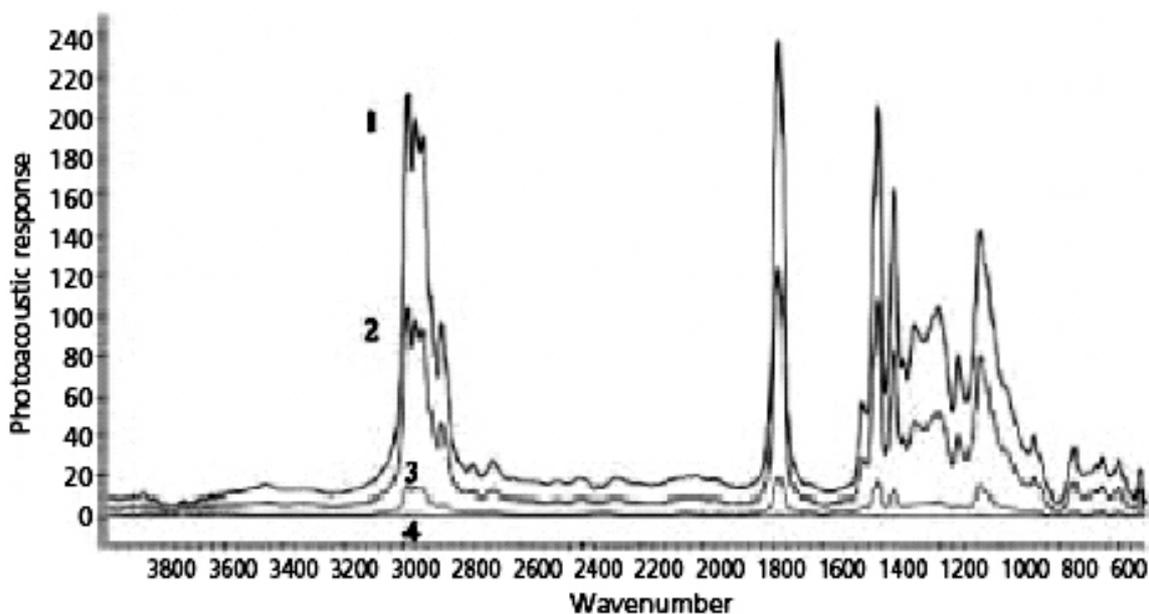


Рис. 2.4.9. Фотоакустический спектр полимерной пленки (поливинилхлорид), для разных частот модуляции: 1-50 Гц, 2-100 Гц, 3-400 Гц, 4-1000 Гц.

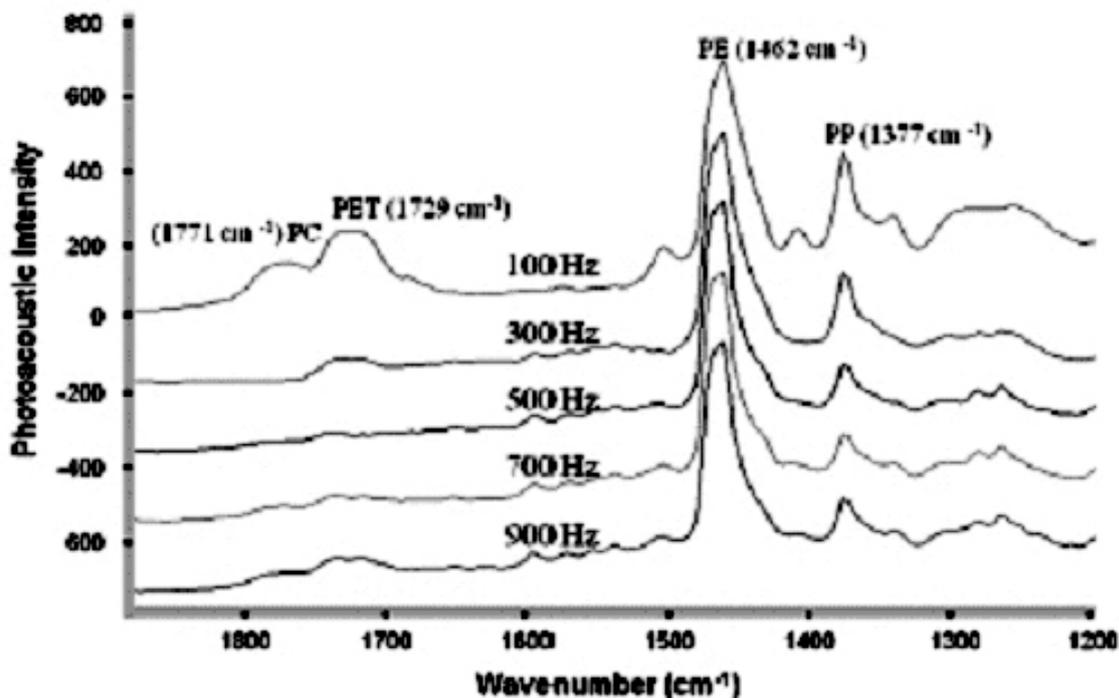


Рис. 2.4.10. Фотоакустический спектр четырехслойной пленки, состоящей из 10мкм слоя полиэтилена (PE), 10мкм слоя полипропилена (PP), 6мкм слоя полиэтилентерефталата (PET) на подложке из поликарбоната (PC).

На кривых рисунка приведены частоты модуляции сигнала и даны значения волновых чисел характеристических группировок для анализируемых слоев полимеров.

Метод фотоакустической спектроскопии дополняется в определенной мере методом ближне-польной фототермальной ИК-микроспектроскопии. Этот метод измеряет температуру непосредственно вблизи поверхности объекта (отсюда название ближне-польный) на расстоянии меньшем λ и поскольку излучаемая нагретым телом мощность пропорциональна коэффициенту поглощения, то таким образом, можно измерять спектры в средней ИК области. При этом метод не требует подготовки образцов и не ограничен оптическим дифракционным пределом, который определяет разрешение. Датчик температуры («градусник») монтируется вместе с датчиком высоты атомно-силового микроскопа (АСМ), что позволяет измерять одновременно топографию и температуру поверхности в разных режимах с помощью усилителя с обратной связью. Пример регистрации таким методом показан на примере изучения влияния зазора на величину сигнала от поверхности полипропилена, Рис. 2.4.11.

Наиболее интенсивный сигнал наблюдается, когда термический приемник контактирует с поверхностью. По мере удаления от поверхности интенсивность сигнала падает. Поскольку первичный термический сигнал очень слабый в эксперименте приходится накапливать сигнал за счет многократных измерений.

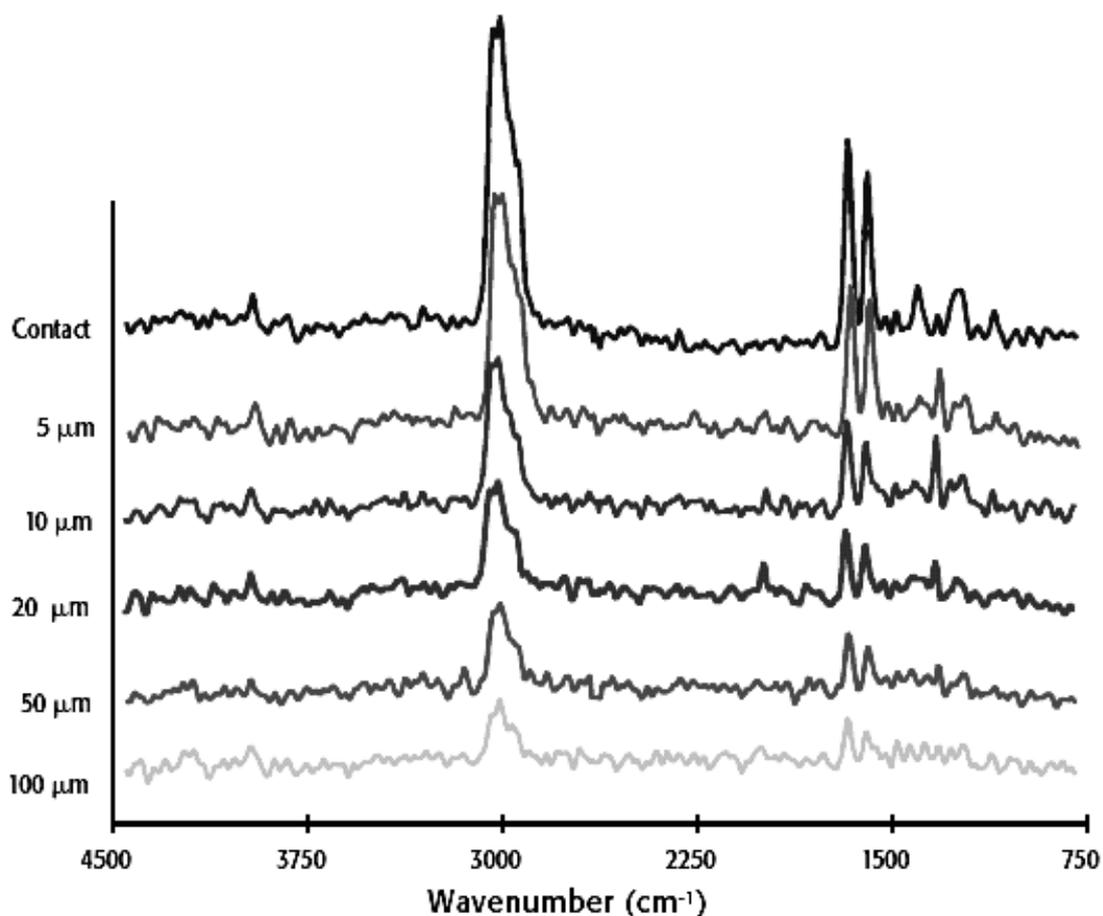


Рис. 2.4.11. ИК-спектр полипропилена получен методом фототермальной микроспектроскопии для разных расстояний приемника от поверхности объекта, граничащей с воздухом.

Литература к разделу 2.4

1. Rosencwaig A. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy, Wiley, New York, 1980.
2. Photoacoustic Imaging and Spectroscopy. Ed.:Lihong Wang, Washington University, St. Louis, USA
3. Hammiche A., L. Bozec, M. J. German, H. M. Pollock, J. M. Chalmers. Mid-infrared Microspectroscopy of Difficult Samples Using Near-Field Photothermal Microspectroscopy. Spectroscopy, 19, №2, 2004
4. Chalmers J.M., P.R. Griffiths, Eds., Handbook of Vibrational Spectroscopy, Wiley, Chichester, England, 2002.
5. Österschulze E., M.Stopka, R. Kassing, Microelectron. Eng. 24, 107 1994.
6. Dragnea, S.R. Leone, International Reviews in Physical Chemistry, 20, 59, 2001.
7. Pollock H.M., D.A. Smith, in Handbook of Vibrational Spectroscopy, Wiley, Chichester, England, vol. 2, pp. 1472–1492.
8. Reiner Salzer, Heinz W. Siesler Infrared and Raman Spectroscopic Imaging Wiley, New York, 2009
9. John F. McClelland, Roger W. Jones, and Stanley J. Bajic.

10. FT-IR-Photoacoustic Spectroscopy. Ed J. M. Chalmers, P. R. Griffiths in Handbook of Vibrational Spectroscopy. Wiley, 1982
11. Vidrine D.W., 'Photoacoustic Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Solids and Liquids' in "Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol.3", J. R. Ferraro, L. J. Basile (Eds.), Acad. Press, New York, Chapter 4, p. 125-148 (1982).
12. McClelland J.F., R.W. Jones, S. Luo, L.M. Seaverson, 'A Practical Guide to FT-IR Photoacoustic Spectroscopy' in "Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis", P.B. Coleman (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, Chapter 5, pp. 107-144 (1993).
13. McClelland J.F., S.J. Bajic, R.W. Jones, L.M. Seaverson, 'Photoacoustic Spectroscopy' in "Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy", F.M. Mirabella (Ed.) Wiley, New York, Chapter 6, p. 221-265 (1998).
14. www.mtecpas.com
15. Almond D.P., Patel P.M. Photothermal Science and Techniques. Chapman and Hall, London, 1996.

2.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Теоретические основы

Спектральные исследования показывают, что в спектре рассеянного излучения присутствуют слабые линии с другими длинами волн, существенно отличающимися от длины волны падающего на объект монохроматического света. Это явление названо комбинационным рассеянием (КР) света (Раман-эффект).

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. Из-за сравнительно низкой интенсивности обычных источников света и малой интенсивности самих спектров КР время экспозиции при регистрации спектра достигало нескольких часов и даже суток.

Первые эксперименты по применению импульсного рубинового лазера для получения спектров КР были описаны в 1962 г. Наиболее распространенным 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. Гелий-неоновый лазер излучает свет с длиной волны 6328Å, и имеет ширину линии менее $0,1 \text{ см}^{-1}$ и мощность до 200 МВт. С помощью фильтра слабые лишние линии удаляются из спектра. 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. Сравним некоторые характеристики He-Ne-лазера

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

2.5.1. Классическая теория комбинационного рассеяния

Поляризуемость молекул

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

$$\mu = aE, \quad (2.19)$$

где a — поляризуемость молекулы.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу, например H_2 (Рис. 2.5.1 а). В данном случае поляризуемость анизотропна, т. е. образующие связь электроны легче смещаются в поле E , направленном вдоль оси молекулы, чем в поперечном поле. Можно показать экспериментально, например измеряя абсолютные интенсивности линий спектра комбинационного рассеяния, что при заданной напряженности приложенного поля *наведенный* дипольный момент вдоль

оси молекулы примерно вдвое больше, чем в поперечном направлении; для других направлений поля E наведенный дипольный момент принимает промежуточные значения. Наиболее удобно поляризуемость в разных направлениях изображать с помощью *эллипсоида поляризуемости* — представленной на Рис. 2.5.1 б в виде трехмерной поверхности, расстояние от которой до электрического центра молекулы (в данном случае совпадающего с центром тяжести) пропорционально $1/\alpha_i$, где α_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 .

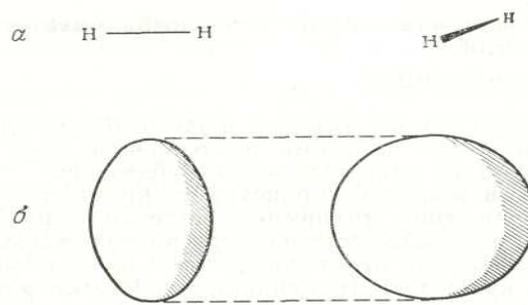


Рис. 2.5.1. Схема молекулы водорода и ее эллипсоида поляризуемости в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Поскольку поляризуемость двухатомной молекулы во всех направлениях 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 , HC_1 , а также линейные многотомные молекулы, например CO_2 , $\text{HC} = \text{CH}$ 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 ν , каждая из них оказывается в электрическом поле E , изменяются по закону:

$$E = E_0 \sin 2\pi \nu t \quad (2.20)$$

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

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi \nu t \quad (2.21)$$

Осциллирующий диполь излучает с частотой падающего на него излучения, и, таким образом, в уравнении (2.21) 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 $\nu_{\text{кол}}$, которые влияют на поляризуемость, тогда можно записать:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{\text{кол}} t, \quad (2.22)$$

где α_0 — равновесная поляризуемость, β характеризует скорость изменения поляризуемости при колебании. Тогда имеем

$\mu = \alpha E = (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{\text{кол}} t) E_0 \sin 2\pi \nu t$, и с учетом тригонометрического соотношения

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

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu t + 1/2 \beta E_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{\text{кол}}) t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{\text{кол}}) t] \quad (2.23)$$

Из формулы (2.23) видно, что у осциллирующего диполя наряду с возбуждающей частотой ν появляются компоненты с частотой $\nu \pm \nu_{\text{кол}}$. Схема таких состояний и переходов между ними показана на Рис. 2.5.2.



Рис. 2.5.2. Схема образования спектра КР

Однако следует особо подчеркнуть, что если колебания не влияют на поляризуемость молекулы, то $\beta = 0$ и диполь осциллирует только с частотой падающего излучения ν . Такое колебание не активно в спектре КР. 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).

2.5.2. 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:

$$\varepsilon = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2 \quad (\text{см}^{-1}) \quad \nu = 0, 1, 2, 3 \quad (2.24)$$

где, ν -квантовое колебательное число, ω_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 $\Delta\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.25)$

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

Переходя теперь к типам колебаний, активных в комбинационном рассеянии, и применяя правило отбора (2.25) к выражению для энергетических уровней (2.24), получаем энергии переходов:

$$\begin{aligned} \nu = 0 \rightarrow \nu = 1; \Delta \epsilon_{\text{основн}} &= \omega_e (1 - 2x_e) \text{ (см}^{-1}\text{)}, \\ \nu = 0 \rightarrow \nu = 2; \Delta \epsilon_{\text{обертон}} &= 2 \omega_e (1 - 3x_e) \text{ (см}^{-1}\text{)}, \\ \nu = 1 \rightarrow \nu = 2; \Delta \epsilon_{\text{горяч}} &= \omega_e (1 - 4x_e) \text{ (см}^{-1}\text{)}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Поскольку вероятность комбинационного рассеяния при малых мощностях возбуждения очень мала, можно полностью пренебречь еще более слабыми обертовыми и «горячими» полосами и в дальнейшем ограничиться только нормальными колебаниями. Это не значит, что разрешенные обертоные 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,

$$\nu_{\text{основн}} = \nu_{\text{возб}} \pm \Delta \epsilon_{\text{основн}} \text{ (см}^{-1}\text{)} \quad (2.27)$$

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 $\nu = 1$ 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.

Для сравнения на Рис. 2.5.3 сопоставлены спектры КР и ИК полимерной пленки. Из этого примера видно, что для анализа полного колебательного спектра молекул нужны оба и ИК и КР спектры.

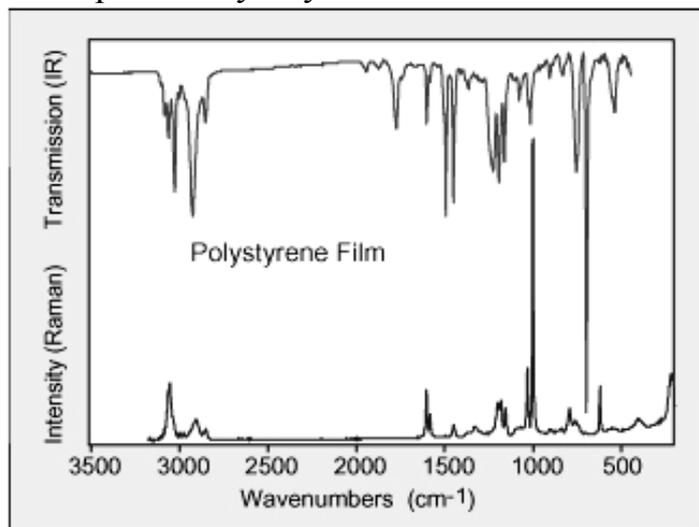


Рис. 2.5.3. Сравнение спектра КР и ИК- полистирола.

Колебания, которые не изменяют 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. Можно сформулировать четыре эмпирических правила по поводу интенсивности линий КР полимеров:

1. Валентным колебаниям (периодическое сжатие-растяжение химической связи) должны соответствовать в КР спектре более интенсивные линии, чем деформационным колебаниям.

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

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.

2.5.3. Техника спектроскопии КР

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

Стандартная кювета для образца в такой схеме обычно представляет собой кварцевый параллелепипед, длиной около 2 см и 0,5 см² в поперечном сечении, который имеет отростки для заливания жидкости; таким образом, емкость кюветы составляет 1 мл. Твердые образцы в виде порошка или прозрачных таблеток также очень удобно возбуждать

лазерным излучением. Использование очень узкого лазерного пучка резко снижает интенсивность Рэлеевского рассеяния, и теперь стало возможной регистрацией линий КР, отстоящих всего на 20 см^{-1} от возбуждающей линии. В настоящее время в связи с техническим прогрессом в области Фурье-спектроскопии эта техника стала применяться 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. 2.5.4. и Рис. 2.5.5. приведены образцы промышленных Фурье КР-спектрометров, выпускаемых фирмами Bruker и Renishaw Raman Systems.

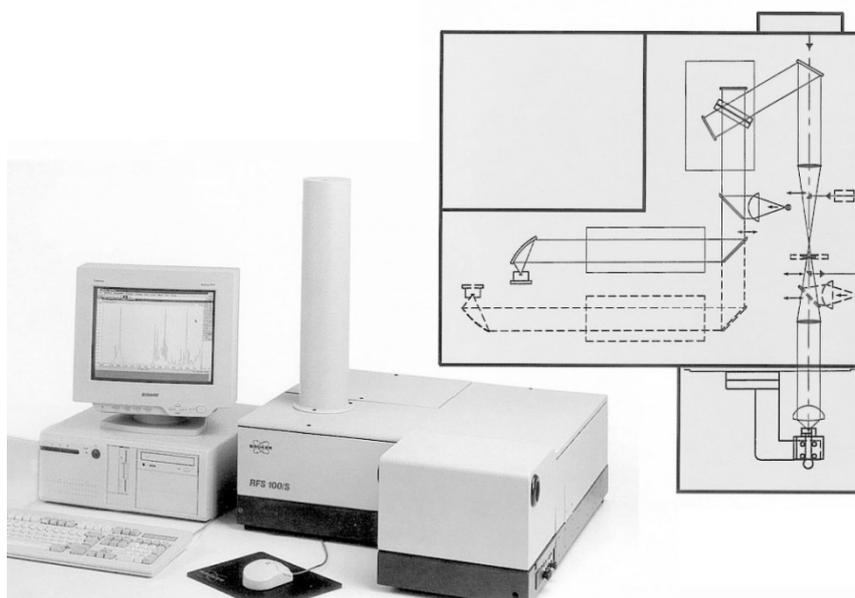


Рис. 2.5.4 Внешний вид Фурье КР-спектрометра модель RFS 100/S, фирма Bruker. Справа показана оптическая схема. Диапазон Стокса $3600\text{--}70\text{ см}^{-1}$. Источник возбуждения Nd:YAG лазер 1064 нм .

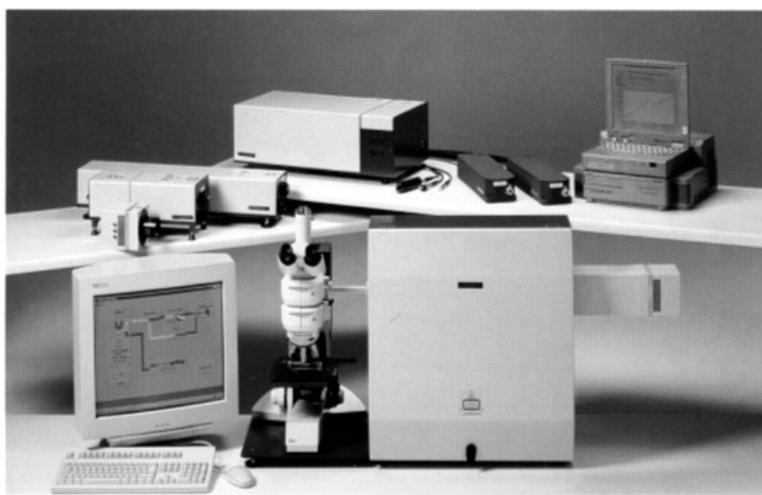


Рис. 2.5.5. Внешний вид Фурье КР-спектрометра с микроскопом фирмы Renishaw Raman Systems. Вверху расположены сменные лазеры и принадлежности.

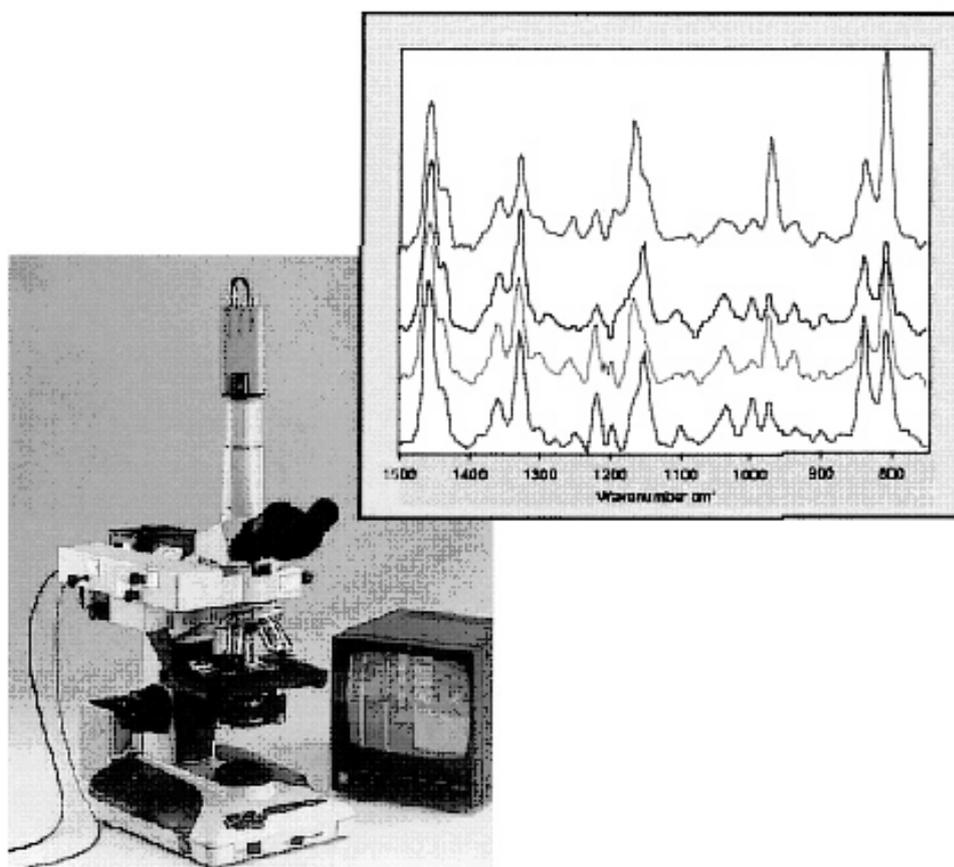


Рис. 2.5.6. Внешний вид микроскопа (модель Ramanscope) для получения КР-спектров, фирма Bruker. Справа показаны КР-спектры одиночного $\varnothing 15$ мкм волокна полипропилена для 4-х разных направлений ориентации вектора поляризации возбуждающего света.

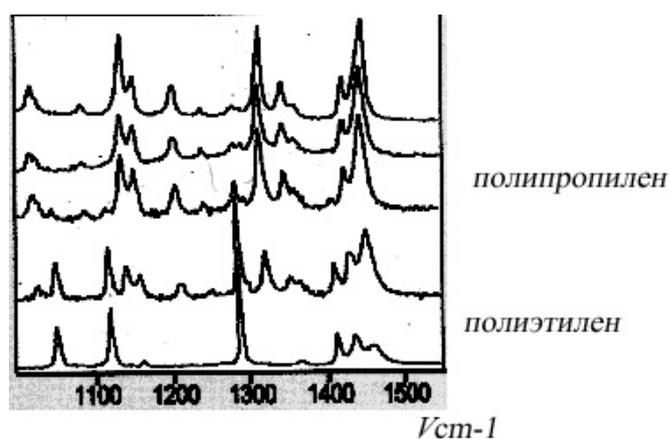


Рис. 2.5.7. Спектры КР с пространственным разрешением при разных глубинах фокусировки микроскопа фирмы Renishaw Raman Systems, полученные от двухслойной полимерной пленки (2 мкм слой полипропилена на полиэтилене). Вверху КР-спектр полипропилена, внизу КР-спектр полиэтилена.

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

Достоинства:

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

2. Высокое разрешение, не зависящее от физических размеров диспергирующего элемента.

3. Высокая точность определения частот линий в спектре, обусловленная наличием внутреннего стандарта частоты (обычно He-Ne лазера) в Фурье-спектрометре.

4. Необходимость применения двойного предварительного монохроматора отпадает и заменяется фильтром для подавления паразитного рассеянного возбуждающего КР лазерного излучения, что позволяет получать низкочастотный спектр КР в области частот вплоть до 50 см^{-1} .

Недостатки:

Уменьшение сечения КР в инфракрасной области спектра.

Высокие требования к стабильности лазерного источника возбуждения КР (по частоте и интенсивности).

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

Вода—не препятствие для спектроскопии КР. «Прозрачность» воды и стекла: очень малая интенсивность КР воды (главного растворителя в живых системах) и стекла делает легкими исследования водных растворов в стандартных стеклянных капиллярах и кюветах. Неразрушающий характер анализа методом КР: нет необходимости серьезной предварительной подготовки проб, метод одинаково удобен для анализа газов, жидкостей, волокон, поверхностей и др. На Рис. 2.5.8 показана величина шума в области 2500 см^{-1} в спектре КР жидкой воды. На Рис. 2.5.9 дан спектр КР CCl_4 в стандартной кювете и кювете с увеличенной длиной пути.

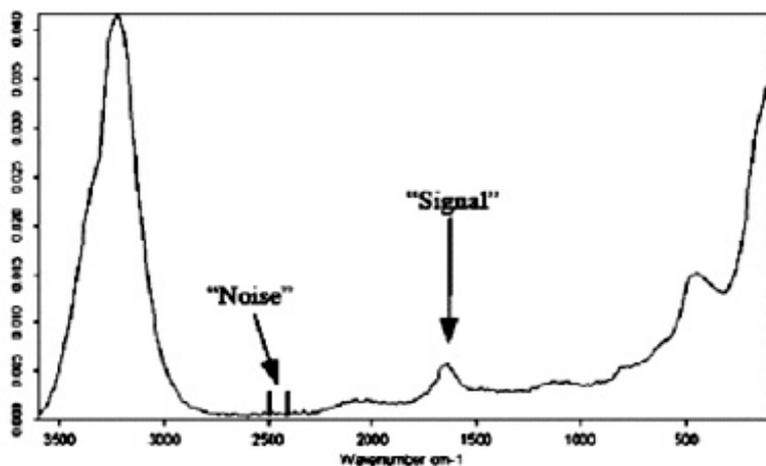


Рис. 2.5.8. Спектр КР жидкой воды, измеренным на Фурье КР-спектрометре Bruker, лазер мощность 250mW, $\lambda = 1064 \text{ нм}$, разрешение 8 см^{-1} , время регистрации спектра - 3 минуты.

На Рис. 2.3.10 приведены спектры КР модификаций углерода, полученные на приборах Фурье-КР с помощью термостабилизированного, мало шумящего Nd:YAG ИК-лазера ($\lambda = 1064$ нм), что позволяет избавиться от мешающей люминесценции и позволяет достигнуть высокого отношения сигнал/шум. В свою очередь эти особенности позволяют проводить методом КР анализ малых концентраций вещества и получать спектры газов с высоким разрешением.

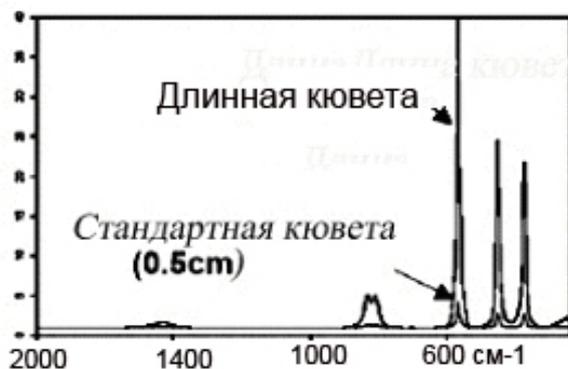


Рис. 2.5.9. Спектр КР жидкого CCl_4 , измеренный с помощью специальной ячейки, удлиняющей путь луча в веществе; Фурье КР-спектрометр Bruker. Прикладные возможности метода КР проиллюстрированы на Рис. 2.5.10 - 2.5.19.

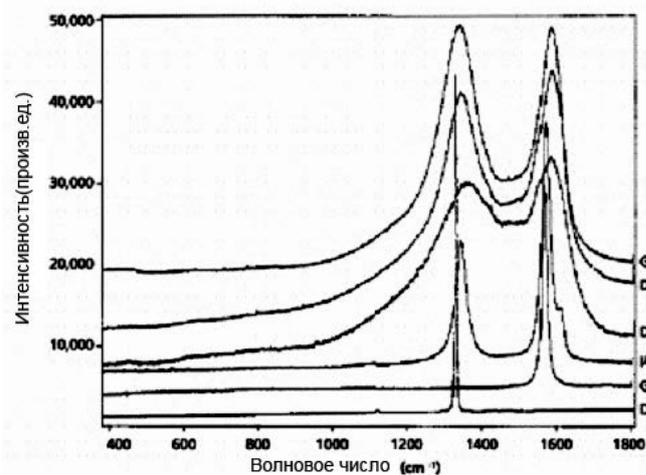


Рис. 2.5.10. Спектры КР: *D* - алмаз, *G* - графит, μG - микрокристаллический графит, *DC* - разупорядоченный углерод с разными состояниями разупорядоченности, *GC* - стеклоуглерод.

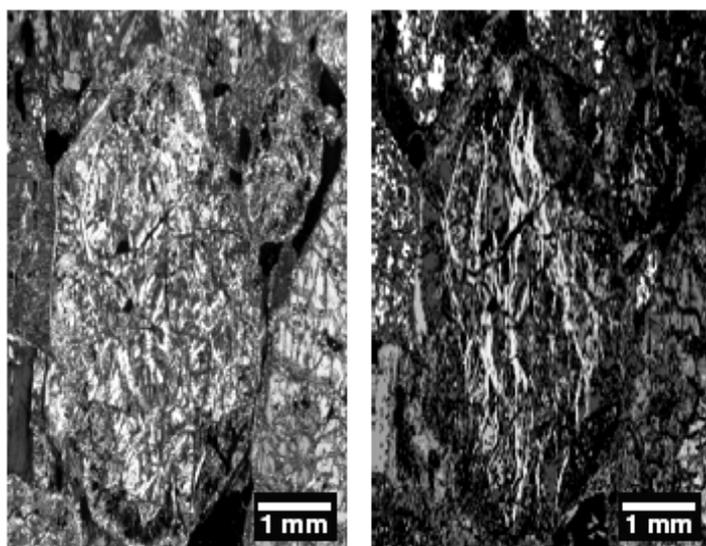


Рис. 2.5.11. 2D-видео-изображения вулканического образца (Тибет): слева-получены на поляризационном микроскопе в скрещенных поляризаторах, справа-из спектра КР и библиотеки КР-спектров минералов.

По данным КР в образце были обнаружены включения 6 минералов: анатаз (красный цвет), биотит (зеленый), амфибол (циан), тальк (голубой), сарпентинит (желтый), пироксен (серый/белый). При сопоставлении с данными, см. Рис. 2.5.11, полученными на поляризационном микроскопе видно, что 2D-видео-изображение, полученное по данным спектра КР, более яркое и насыщенное, что объясняется широкими возможностями выбора цвета для конкретного минерала при синтезе видео-изображения по КР-спектру.

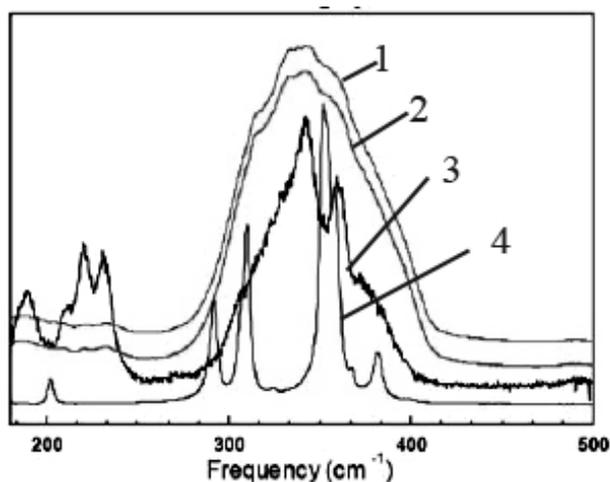


Рис. 2.5.12. Спектр КР As_2S_3 :

1 - стекло, массивный образец, 2 - оптическое волокно, 3 - тонкая пленка, 4 - кристалл.

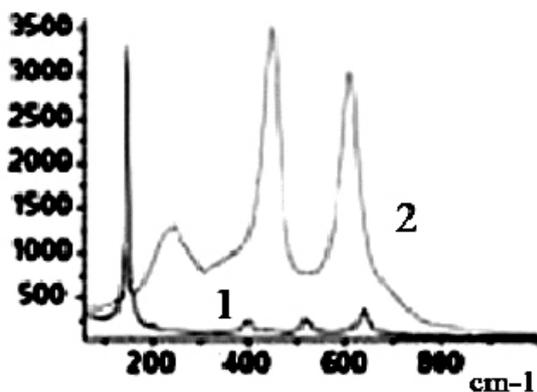
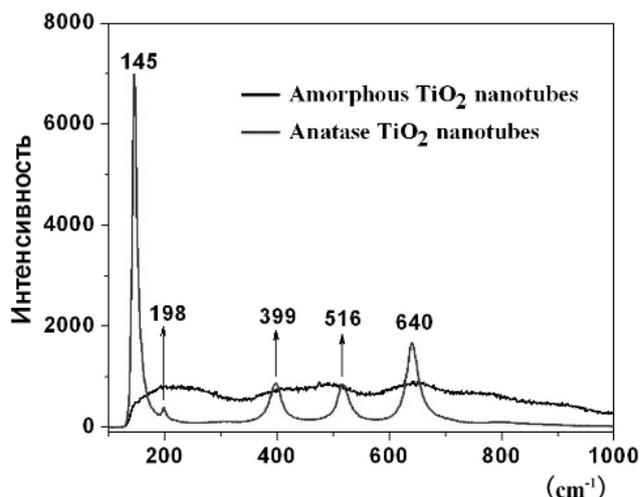


Рис. 2.5.13 а. Спектры КР двух модификаций нанокристаллов TiO_2 : 1-анатаз, 2-рутил.

Рис. 2.5.13 б. Спектры КР нанотрубок анатаза TiO_2 .



Лазерное излучение позволяет менять рефрактометрические характеристики материала в объеме. Поскольку метод КР весьма чувствителен к структурным перестройкам при действии на оптические материалы внешних полей, то с помощью метода КР можно исследовать особенности этих превращений в веществе, см. Рис.2.5.14. Полосы 490 см^{-1} и 606 см^{-1} , приписываются трех- и четырех-членным силоксановым кольцам, соответственно. С увеличением мощности лазерного излучения интенсивности полос D_1 , D_2 растут, а ширина основной полосы 490 см^{-1} уменьшается. Рост интенсивности полос связан с трансформацией шестичленного силоксанового кольца в трех- и четырех-членные циклы в результате воздействия лазерного излучения. Частоты этих полос связаны с величиной угла Si–O–Si, а ширина полос характеризует распределение по углам.

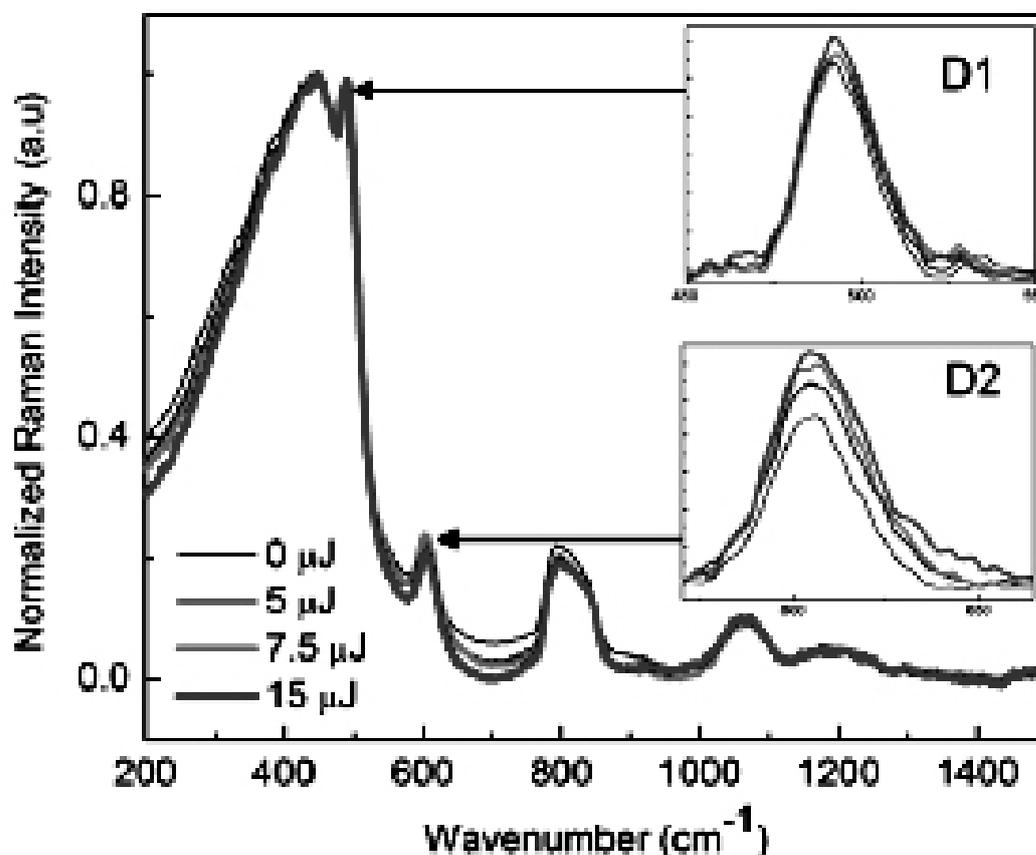


Рис. 2.5.14. Влияние воздействия мощности лазерного излучения на спектры КР плавного кварца (SiO_2). Внизу слева даны значения мощности лазерного излучения (μJ). D_1 , D_2 - вставки с увеличенным масштабом для полос 490 см^{-1} и 606 см^{-1} , соответственно.

На Рис. 2.5.15-2.3.16 приведены результаты исследования композитных пленок, сформированных на основе сополимеров полистирола и полиметилметакрилата. Эти данные показывают, что композитные пленки, сформированные на основе полимеров, отличающихся полярностью, расслаиваются и образуют неоднородную островковую структуру. Более полярная компонента смеси полимеров

образует непрерывную сетку, в которой находятся островки другого менее полярного компонента.

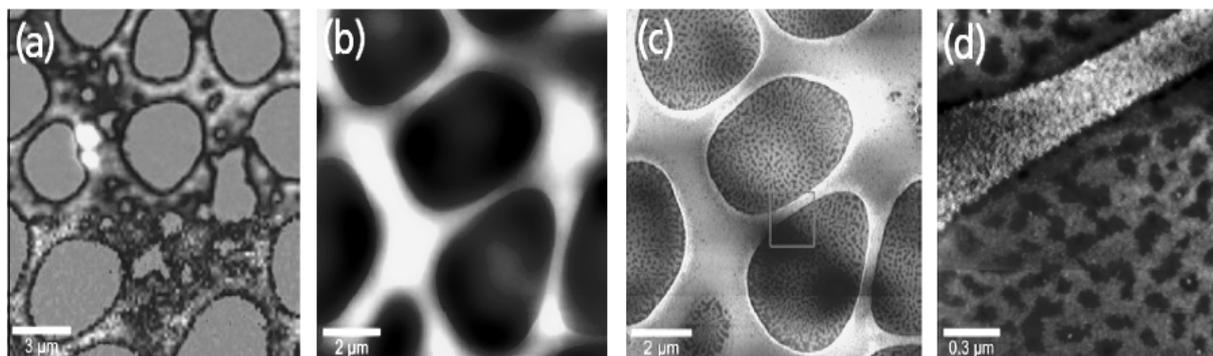


Рис. 2.5.15. 2D-видео-образы, полученные из спектров КР и АСМ (атомный силовой микроскоп) трех-компонентных композитных пленок PS-EHA-SBR (polystyrene (PS) – ethyl-hexyl-acrylate (EHA) – styrene-butadiene-rubber (SBR)): (a) - цветовая кодировка изображения по данным спектра КР, (b) - топографическая картина распределения высот по данным АСМ, (c) - данные фазовых измерений АСМ, (d) - картина фазовых измерений АСМ, полученных с высоким разрешением для участка, выделенного в центре фигуры (c).

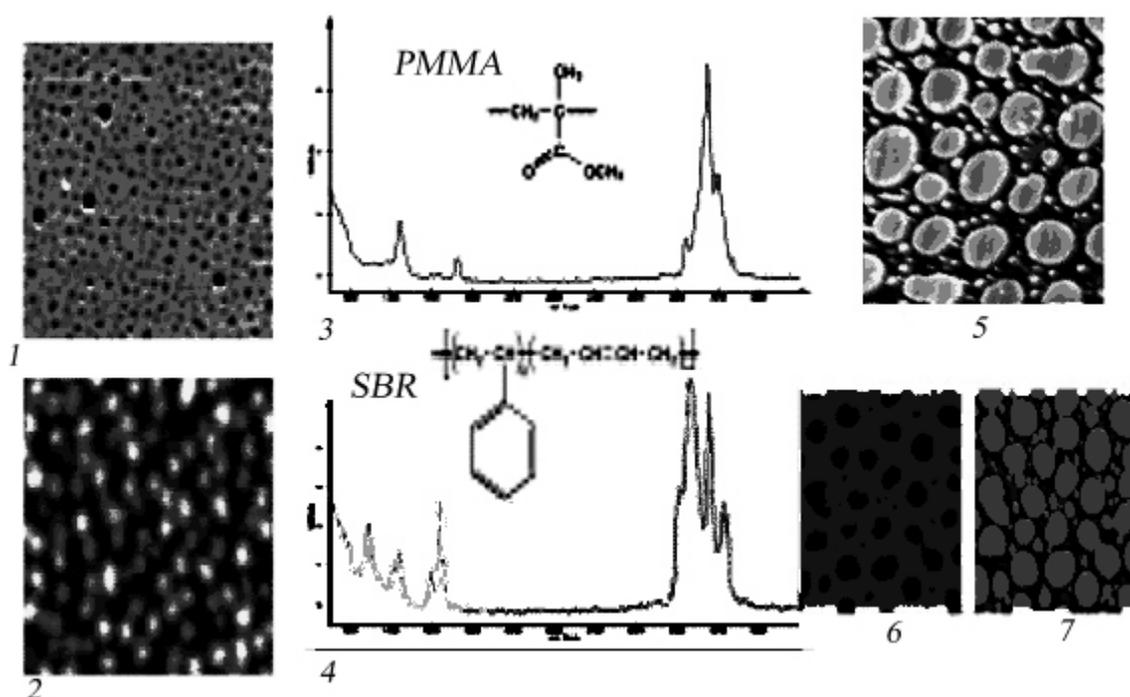


Рис. 2.5.16. 2D-видео-изображения композитных пленок PMMA-SBR, полученные на АСМ (атомный силовой микроскоп) и спектров КР, 1 - топографическая видео-образ АСМ для пленки PMMA, 2 - фазовый видео-образ АСМ для пленки SBR, 3 - спектр КР пленки PMMA, 4 - спектр КР пленки SBR, 5 - топографическая видео-образ АСМ для композитной пленки PMMA-SBR, 6 - видео-изображение SBR (синий цвет), получено по спектру КР для пленки PMMA-SBR, 7 - видео-изображение PMMA (красный цвет).

Островки PMMA имеют дисперсию размеров и распределены по поверхности SBR. Цветовая кодировка принадлежит разным исходным компонентам, входящим в состав пленки.

Критерии для обнаружения сильных полос в спектрах ИК и КР

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

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, см. Рис. 2.5.17-2.5.18. Характеристичность частот и интенсивностей линий КР лежит в основе структурно-группового анализа молекул с неизвестным строением. Качественный и количественный анализ по спектрам КР широко применяется в аналитической практике, особенно при анализе смесей углеводов и других органических веществ.

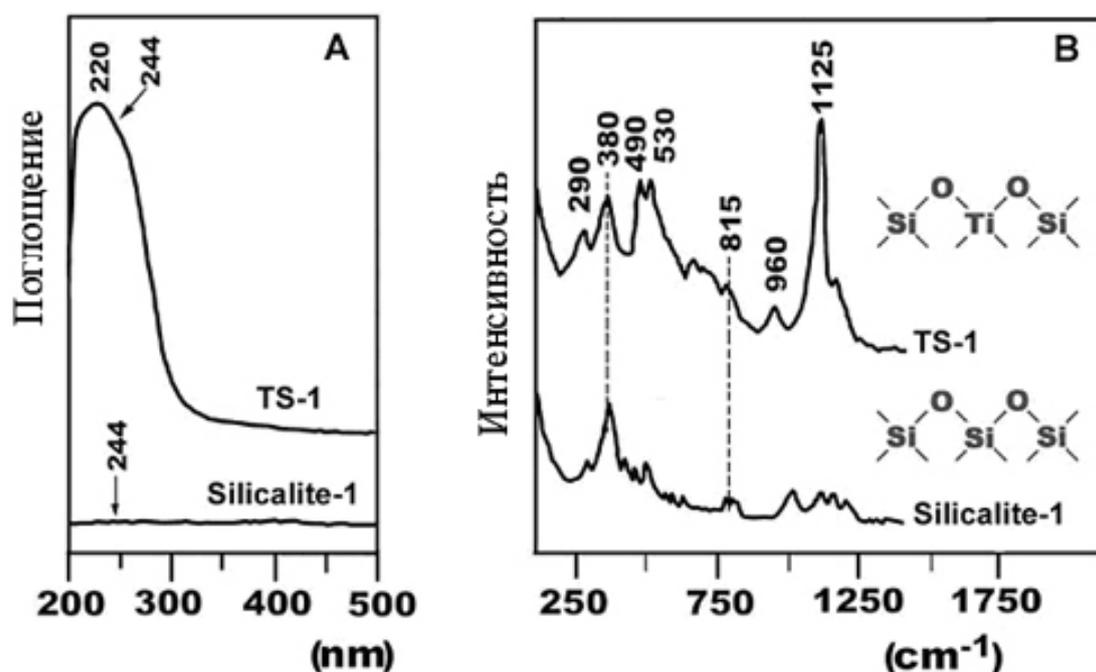


Рис. 2.5.17.Спектры диффузного отражения (А) и КР (В) двух молекулярных сит TS-1 и Silicalite-1.

Таблица 2.3

Сравнение особенностей методов ИК(средняя, ближняя области) и КР

Средняя ИК-область	Ближняя ИК-область	Фурье-Раман
Рабочий диапазон: 4000-400см ⁻¹	Рабочий диапазон: 12500-4000см ⁻¹	Рабочий диапазон: 3600-70см ⁻¹
Время регистрации спектра: 5с-1мин	Время регистрации спектра: 1с-30сек	Время регистрации спектра: 5с-5мин
Требуется определенная подготовка образца	Не требуется подготовка образца	Не требуется подготовка образца
Толщина образцов: 5-50мкм	Толщина образцов: 5-20мм	Образец может иметь любую толщину
Основные колебательные и некоторые составные полосы	Только составные полосы и обертона	Основные колебательные и некоторые составные полосы и обертона
Спектры легко интерпретируются на основе функциональных групп	Спектры широкие и перекрываются, что затрудняет интерпретацию	Спектры легко интерпретируются на основе функциональных групп
Удобно для органических веществ	Удобно для органических веществ	Удобно для органических и неорганических веществ
Имеются ограничения для жидких образцов	Удобно для анализа жидких образцов	Удобно для анализа жидких образцов
Идентификация опирается на библиотеку спектров	Идентификация опирается на спектры главных компонент анализа	Идентификация опирается на библиотеку спектров
Удобно для количественного анализа: требуется умеренная калибровка	Удобно для количественного анализа: требуется тщательная калибровка	Удобно для количественного анализа: требуется небольшая калибровка
Количественный анализ основан на простом интегрировании полос	Количественный анализ основан на методе PLS	Количественный анализ основан на интегрировании полос или методе PLS
Длина волоконных световодов не превышает 1м	Доступна длина волоконных световодов > 100м	Доступна длина волоконных световодов > 100м
Имеются приставки для зеркального отражения и НПВО	Имеются приставки для пропускания и диффузного отражения	Имеются приставки для сбора рассеянного света

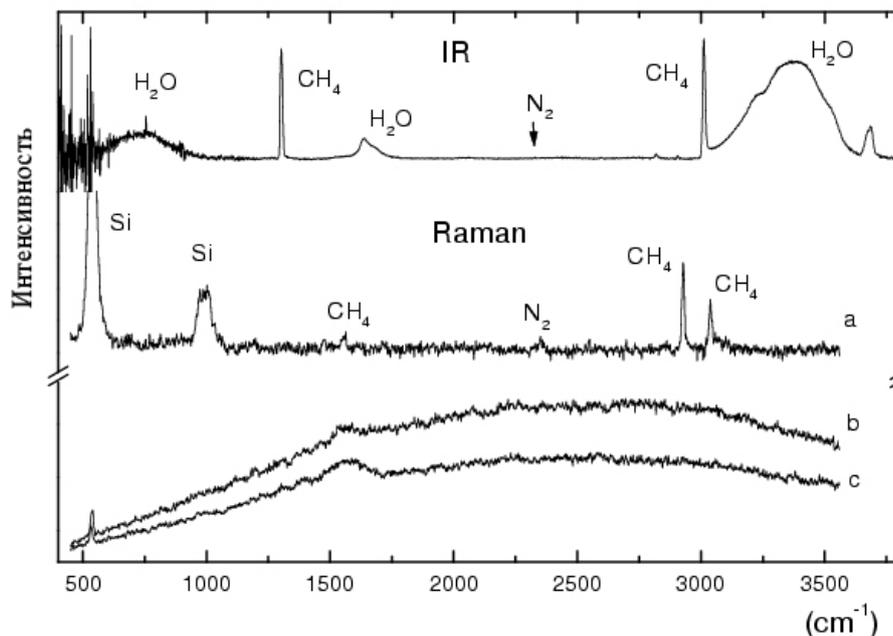


Рис. 2.5.18. Спектры ИК и КР смеси H₂O:CH₄:N₂ для температуры 12 К до (а) и после (b, c) бомбардировки ионами He⁺ (30keV).

Данные Рис. 2.5.19 показывают применение метода КР к ферромагнитным материалам. Следует еще раз отметить, что формирование цветов в изображении объекта по данным 2D- или 3D- ИК или КР спектроскопии носит в определенном смысле творческий характер, но этот прием представления данных позволяет более красочно представить результат и способствует более глубокому пониманию особенностей строения объекта исследований.

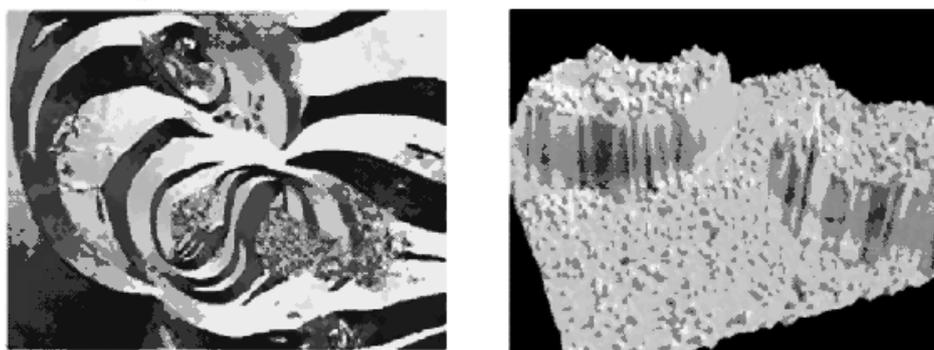


Рис. 2.5.19. Видео-изображения, получены из спектров КР. Слева. Магнитный домен в аморфном ферромагнетике. Справа. Примесь Cr на поверхности Fe.

Свойственные лазерным источникам преимущества: когерентность, 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, например, включений в кристаллах с использованием микроскопа). В лазерной спектроскопии КР удастся на несколько порядков повысить

интенсивность линий КР, что существенно улучшает отношение сигнал\шум. Особенно эффективно решаются эти вопросы при использовании методов нелинейной спектроскопии КР. Среди этих методов наибольшее применение получили следующие способы возбуждения спектров КР:

Стимулированное КР

Эксперименты показали, что облучение образца мощными импульсами лазерного излучения по сравнению с непрерывной волной позволяет существенно увеличить интенсивность сигнала в спектре КР на четыре-пять порядков. Очень сильное электрическое поле лазера $\geq 10^9$ В см⁻¹ позволяет преобразовать до 50% фотонов падающего света в когерентные пучки Стоксовской частоты $\nu_0 - \nu_m$, см. Рис. 2.5.20.

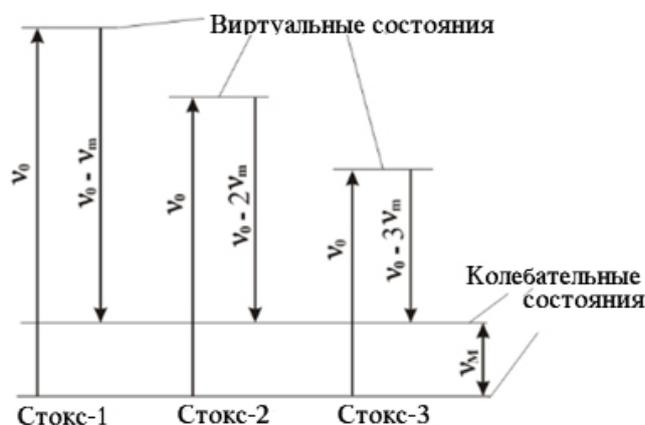


Рис. 2.5.20. Схема образования стимулированного КР

Стоксовский пучок сосен возбуждающему пучку лазера, при этом усиление происходит для наиболее сильного колебания ν_m в спектре КР. Все другие более слабые колебания не представлены в таком спектре КР. Это колебание настолько интенсивно, что приводит к возбуждению колебания с частотой $\nu_0 - 2\nu_m$, которое в свою очередь генерирует другую частоту $\nu_0 - 3\nu_m$ и т.д.

Когерентная Анти-Стоксова Раман спектроскопия (CARS)

Когерентная Анти-Стоксова Раман спектроскопия (coherent anti-Stokes Raman scattering - CARS) другой вид нелинейной спектроскопии КР. В этом методе для возбуждения спектра КР используются два коллинеарных лазера. Частота первого лазера обычно выбирается постоянной, а частота второго лазера может плавно регулироваться таким образом, чтобы разностная частота совпадала с частотой колебаний молекул, активных в спектре КР. Эта частота будет получать наибольшее усиление в спектре КР, т.о. в спектре CARS будет наблюдаться только один пик, который представляет интерес для экспериментатора.

Схема этого опыта состоит в том, см. Рис.2.5.21, что для получения сильного сигнала в спектре CARS частота второго лазера должна быть

настроена таким образом, чтобы $\nu_2 = \nu_1 - \nu_m$. Тогда частота наиболее сильно рассеиваемого света будет $2\nu_1 - \nu_2 = 2\nu_1 - (\nu_1 - \nu_m) = \nu_1 + \nu_m$, которая больше, чем частота возбуждающего света ν_1 и т.о. относится к Анти-Стоксовой компоненте КР.



Рис. 2.5.21. Схема образования когерентного Анти-Стоксова комбинационного рассеяния (CARS).

Резонансная спектроскопия КР

Эффект резонансной спектроскопии КР наблюдается когда частота возбуждающего лазера попадает в область электронного поглощения исследуемого вещества и взаимодействует с ним при этом интенсивность сигнала рассеяния увеличивается на три-четыре порядка. Сильное усиление наблюдается для групп хромофоров, которые обладают наибольшим поглощением света. Наибольшая интенсивность сигнала КР наблюдается, когда частота лазера совпадает с частотой возбужденного электронного состояния вещества, см. Рис. 2.5.22. Пример применения метода показан на Рис. 2.5.23.

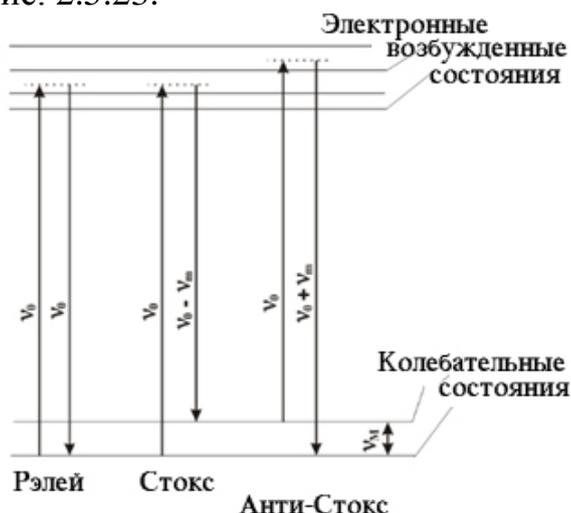


Рис. 2.5.22. Схема образования резонансного комбинационного рассеяния

Но даже если частота лазера не вполне совпадает с максимумом электронной полосы поглощения, тем не менее, наблюдается заметное усиление сигнала КР.

Спектроскопия КР с усилением поверхностью (SERS)

Спектроскопия КР с усилением поверхностью (surface-enhanced Raman scattering-SERS) – эффект, который иногда называют гигантским КР, наблюдается при исследовании молекул, адсорбированных на шероховатой металлической поверхности. Вариант этого метода с повышенным пространственным разрешением, когда в виде щупа используется наноразмерный шарик металла, называется (tip-enhanced Raman scattering -TERS). Полезный сигнал КР возрастает на пять-шесть порядков по сравнению с тем, когда это вещество находится в объеме и исследуется традиционным методом спонтанного КР. В настоящее время принято этот эффект объяснять воздействием на индуцированный дипольный момент $P = \alpha E$ исследуемой молекулы двух факторов: химического и электромагнитного. Считается, что химический фактор ответственен за увеличение поляризуемости α вследствие эффекта переноса заряда или образования химической связи между поверхностью металла и адсорбированными молекулами.

Второй фактор связан с возбуждением плазмонов, которые образуются в тонком поверхностном слое шероховатой поверхности металла при взаимодействии с электромагнитной волной лазера. В результате этого усиливается компонента электрического поля E , взаимодействующего с адсорбированной молекулой. Наиболее часто для этих целей используется поверхность серебра, получаемая электрохимическим травлением, а также частицы серебра и золота размером ≤ 20 нм, см. Рис. 2.5.23.

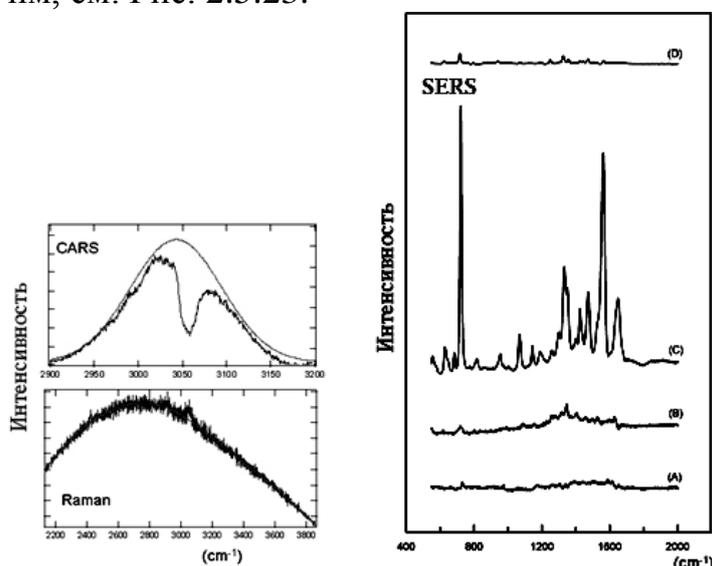


Рис. 2.5.23. Слева. Спектры пленки полистирола на Si: КР (внизу) и спектр CARS (вверху). В спектре КР заметна слабая полоса C-H у 3060 cm^{-1} и сильный фон от фотолюминесценции. Справа. Спектры SERS 1-метил-аденина ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) в присутствии частиц гидрозоля Ag с диаметром 55 нм. Частицы Ag были активированы 0.002 (A), 0.01 (B), and 0.1 mol L^{-1} (C) в NaCl. Типовой спектр КР 1-метил-аденина ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) в воде показан для сравнения (D).

При этом сигнал усиливается настолько сильно, что слабые полосы, которые не наблюдались в обычном спонтанном методе КР, могут появиться в SERS. Более того, поскольку в результате адсорбции образуются химические связи с поверхностью металла эти пики, которые наблюдались в спонтанном КР, могут не проявляться в спектре SERS.

Другая особенность спектров SERS, заключается в том, что сильное электрическое поле лазера может приводить к изменению связи молекул с частицами металла за счет термических эффектов и/или химического взаимодействия. Пример таких сильных эффектов можно наблюдать на Рис. 2.5.25. Эти особенности метода SERS значительно осложняют интерпретацию спектра и требуют учета всего многообразия физических и химических факторов, которые должны быть приняты во внимание при анализе такого спектра.

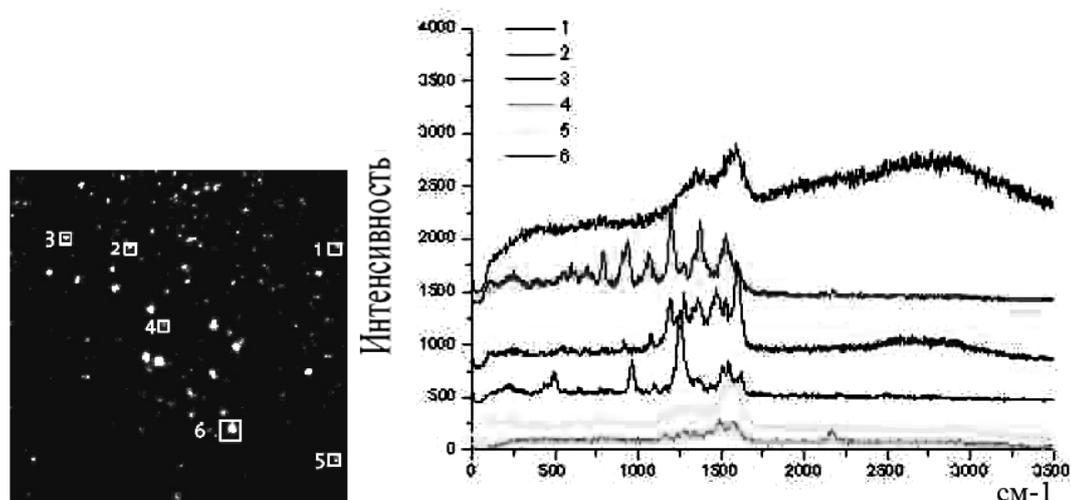


Рис. 2.5.24. Слева. 2D-видео-изображение дипиколиновой кислоты, адсорбированной на частицах Ag с диаметром 20нм. Получено на конфокальном микроскопе в режиме SERS для интегральных интенсивностей спектров. Справа. Спектры SERS для участков, отмеченных цифрами на левом изображении.

Однако высокая чувствительность SERS уже находит применение в практических разработках, позволяющих улавливать минимальные концентрации вещества в атмосфере, см. Рис. 2.5.25.

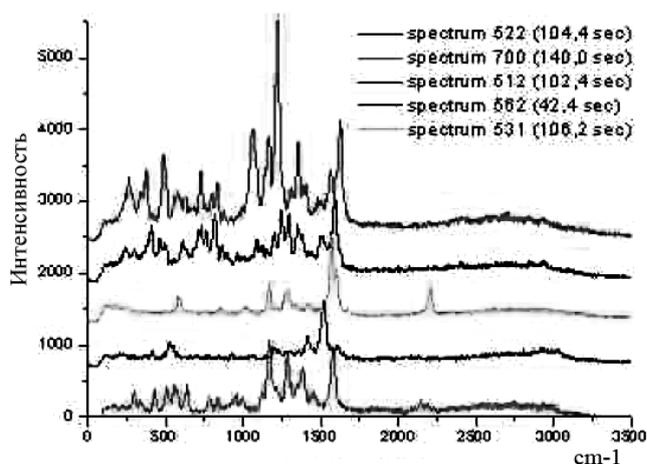


Рис. 2.5.25. Спектры SERS одиночных молекул дипиколиновой кислоты, адсорбированной на частицах Ag с диаметром 20нм. Каждая кривая результат интегрирования 900 спектров, каждый из которых получен за 200мс.

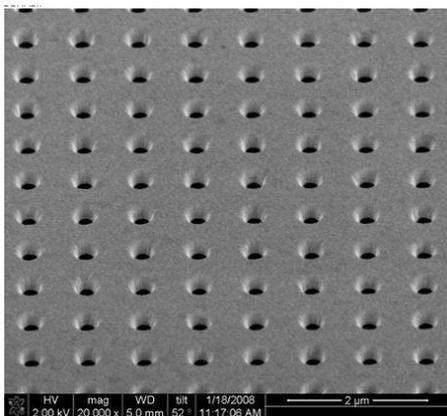


Рис. 2.5.25. Металлическая фольга с прошитыми отверстиями в качестве детектора **SERS**. Размер пластинки 6×6мкм. Отверстия “высверлены” пучком высокоэнергетических ионов.

Для этого разрабатываются специальные метаматериалы на основе металлической фольги, у которых сильно развита поверхность за счет изготовления специальных прецизионных отверстий, позволяющих адсорбировать молекулы.

Всё вышесказанное означает, что построенные на SERS детекторы могут фиксировать даже единственную молекулу. Суперчувствительные детекторы позволят фиксировать бактерии и компоненты химического оружия. Важно, что такое средство может дистанционно распознать конкретное вещество. Также технология полезна в поиске запрещённых препаратов, загрязняющих воздух веществ и множестве иных задач.

Литература к разделу 2.5

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.:Мир,1985.
2. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969.
3. Пентин Ю.А., Тарасевич Б.Н. Новые методы спектроскопии в химии. М.: Знание, 1975, 61с.
4. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учеб. пособие.Л.: Изд.ЛГУ,1987, 216с.
5. <http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=600240&sk=&date=&pageID=3>
6. <http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=600239&sk=&date=&pageID=3>
7. <http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/articleList.jsp?sort=null&pageNo=2&start=9&categoryId=189>
8. [http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=318522&sk=&date=&pageID=3\(SERS_Ag\)](http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=318522&sk=&date=&pageID=3(SERS_Ag))
9. <http://Статьи%20по%20разделам/Спектроскопия/IR&Raman&Luminescence.pdf>
10. Gouadec G., Colomban Ph. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2007, p.1-56

11. Caster A. G., Leone S.R., Lim Sang-Hyun, Nicolet O. Chemically Selective Imaging with Broadband CARS Microscopy. Spectroscopy.v.21, Issue 9, Sep 1, p.1-10, 2006.

12. Miragliotta J. Confocal Raman Microscopy - Surface enhanced Raman Spectroscopy (SERS) on Ag-Nanoparticles coated with Dipicolinic Acid. WiTec, Baltimore, USA, 2009

2.6. Фотолюминесцентная спектроскопия

Экспериментальные методы исследования спектров люминесценции основываются на релаксационных процессах, происходящих при электронном возбуждении частиц вещества. Перевод молекул в возбужденное состояние может осуществляться различными путями, как и расходование приобретенной при этом молекулами энергии. Свечение вещества, возникающее при переходе молекул из возбужденного состояния в основное, называют люминесценцией, а если возбуждение происходило за счет поглощения электромагнитного излучения в оптической области, то испускание излучения в процессе релаксации называют фотолюминесценцией в отличие, например, от рентгенолюминесценции, электролюминесценции, термо- и хемилюминесценции и т. д.

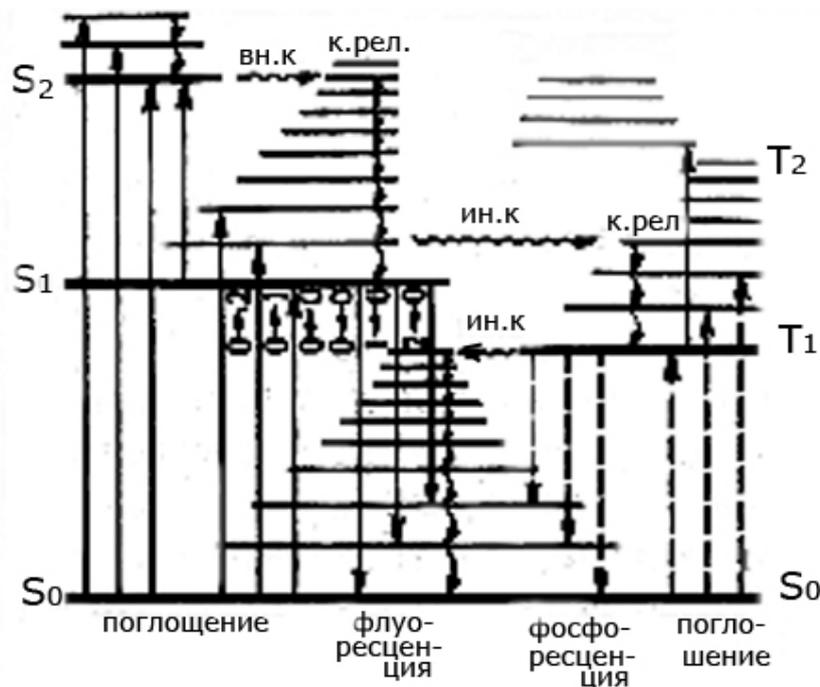


Рис. 2.6.1. Схема низших энергетических уровней молекулы и переходов между ними при фотолюминесценции.

Когда прямой и обратный переходы, происходящие одновременно, осуществляются между одними и теми же фиксированными энергетическими уровнями, частоты эмиссионного спектра точно

совпадают с частотами спектра поглощения. Если бы заселенности нижнего и верхнего состояний были одинаковы, то не наблюдалось бы ни поглощения, ни испускания электромагнитного излучения.

Поскольку наиболее заселенным является основное электронное состояние, а еще точнее — его нулевой колебательный уровень энергии, то при облучении наблюдаются полосы поглощения, связанные с переходами молекул с этого уровня на колебательные подуровни того или иного возбужденного электронного состояния, как это схематично показано на Рис. 2.6.1. При этом может возникать неравновесная заселенность колебательных уровней. В возбужденном электронно-колебательном состоянии избыток колебательной энергии может теряться в результате межмолекулярных столкновений или каких-то других безызлучательных колебательных переходов; происходит колебательная релаксация (к. рел), представляющая переход от неравновесного распределения по колебательным уровням, энергии в данном электронном состоянии к равновесному тепловому распределению. В конечном счете наиболее заселенным опять-таки оказывается нулевой (все $\nu_k = 0$) колебательный уровень (см. Рис. 2.6.1).

В зависимости от характера электронного состояния, из которого молекулы переходят в основное состояние с испусканием электромагнитного излучения, фотолюминесценция подразделяется на флуоресценцию и фосфоресценцию. Флуоресценция наблюдается при переходе между состояниями, имеющими одинаковую мультиплетность, обычно между синглетными первым возбужденным и основным $S_1 \rightarrow S_0$. Возможные безызлучательные переходы между различными электронными состояниями одной и той же мультиплетности называют внутренней конверсией (вн. к) и обозначают, как любые безызлучательные переходы, волнистой стрелкой, в частности $S_2 \rightsquigarrow S_1$. Среднее время жизни молекулы в возбужденном синглетном состоянии мало, и явление флуоресценции связано с высокой вероятностью спонтанного перехода молекул в основное синглетное состояние, т. е. характеризуется отсутствием длительного «послесвечения» (после прекращения облучения, приводящего к электронному возбуждению молекул).

Затухание флуоресценции происходит по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (2.28)$$

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

Если спонтанный радиационный переход представляет, единственный процесс, путем которого дезактивируется возбужденное состояние, то естественное среднее время жизни этого состояния τ^0 совпадает со

средним временем затухания τ и обратно пропорционально константе скорости естественного затухания фотолюминесценции $k\phi.l.$:

$$\tau^0 = 1 / k\phi.l.$$

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

$$f = 1,5 \frac{g'}{g''} \frac{1}{\omega^2 \tau^0} \quad (2.29)$$

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

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

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

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

Реальное время жизни люминесцирующего возбужденного состояния, как и среднее время затухания τ , зависит не только от вероятности радиационных переходов или величины $k\phi.l.$, но и от констант скорости (или вероятностей) всех других процессов: внутренней (квн.к) и интеркомбинационной (кин.к) конверсии и фотохимических реакций (кф.р).

На общей схеме энергетических уровней к переходов между ними для молекул люминесцирующего вещества запрещенные по спину переходы с

поглощением и флуоресценцией указаны пунктирными стрелками, а разрешенные (поглощение, флуоресценция) — сплошными стрелками; волнистые стрелки соответствуют безызлучательным переходам (вн.к и ин.к), показана также колебательная релаксация (к. рел). Жирные горизонтальные линии, обозначающие электронные состояния, можно считать нулевыми колебательными уровнями, энергия которых включает сумму нулевых колебательных энергий по всем нормальным координатам, а остальные уровни (горизонтальные линии) соответствуют, как обычно, одному или нескольким отличным от нуля колебательным квантовым числам ν_k .

В конденсированных системах для высоковозбужденных молекул наиболее вероятным является процесс внутренней конверсии, и радиационный переход с флуоресценцией обычно происходит с самого нижнего возбужденного уровня данной мультиплетности. Поэтому, во-первых, полоса флуоресценции, как правило, смещена в область более низких частот по сравнению с полосами поглощения, и, во-вторых, ее положение не зависит от длины волны возбуждающего излучения, соответствующей какому-то электронному переходу с поглощением.

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

Если сопоставить прямой и обратный переходы между одними и теми же электронными состояниями, т. е., например, процессы поглощения $S_1 \leftarrow S_0$ и флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ (см. Рис. 2.6.1), то легко видеть следующую характерную черту. Самая низкая частота вибронного перехода в спектре поглощения совпадает с самой высокой частотой в спектре флуоресценции, так как обе отвечают 0—0-полосе. Предположим, что соединенные с нулевым уровнем стрелками ненулевые колебательные подуровни электронных состояний S_0 и S_1 характеризуются последовательно одинаковыми квантовыми числами ν''_k и ν'_k , а соответствующие колебательные кванты при $\Delta\nu''_k = 1$ и $\Delta\nu'_k = 1$ (индекс k один и тот же) равны или приблизительно равны. Тогда полосы спектра флуоресценции с низкочастотной стороны 0—0 полосы будут расположены зеркально симметрично соответствующим полосам спектра поглощения, расположенным с высокочастотной стороны 0—0 полосы, т. е. происходит инверсия колебательной структуры. Из сказанного еще не следует, что относительные интенсивности полос спектров поглощения и испускания тоже будут зеркально симметричны. Однако явление *приближенной зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции*, называемое *правилом Левшина*, наблюдается экспериментально (Рис. 2.6.2). В то же время полного зеркального соответствия нет никогда, и отклонения от него связаны, во-первых, с

отличиями функций потенциальной энергии в основном и возбужденном электронных состояниях и, во-вторых, с разной частотной зависимостью интенсивности спонтанного процесса испускания и вынужденного процесса поглощения. С перекрыванием колебательной структуры полос спектров поглощения и испускания может быть связано и появление антистоксовых компонентов в спектре фотолюминесценции.

Величину, определяющую долю радиационных переходов по отношению ко всем процессам, приводящим к уменьшению заселенности возбужденного электронного состояния, называют выходом люминесценции. Он характеризует эффективность преобразования возбуждающего излучения исследуемым веществом в свет фотолюминесценции. Различают энергетический и квантовый выходы. Первый представляет собой отношение излучаемой при люминесценции энергии $E_{исп}$, к поглощенной энергии излучения $E_{погл}$, равное при стационарном режиме непрерывного облучения и испускания отношению соответствующих интенсивностей:

$$\Gamma = \frac{E_{исп}}{E_{погл}} = \frac{I_{исп}}{I_{погл}} \quad (2.30)$$

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

$$\gamma = N_{исп} / N_{погл} \quad (2.31)$$

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

$$\gamma = \frac{k_{ф.л.}}{k_{ф.л.} + k_{вн.к.} + k_{ин.к.} + k_{ф.р.}} \quad (2.32)$$

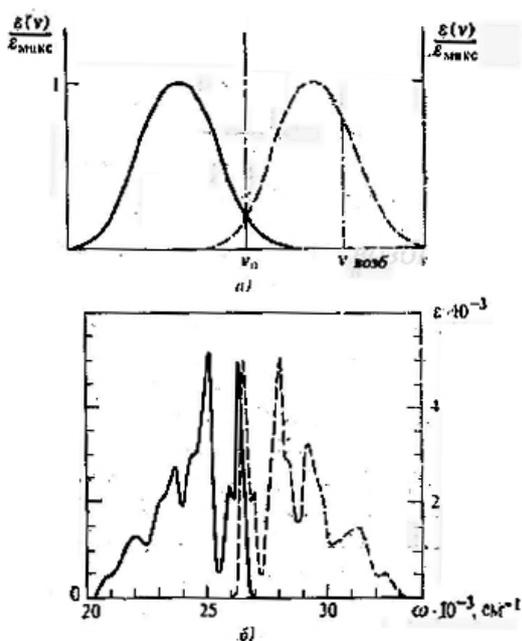


Рис. 2.6.2. Правило зеркальной симметрии: а — общая схема зеркальной симметрии спектров поглощения (пунктирная кривая) и флуоресценции; б — приближенная зеркальная симметрия полос переходов $S_0 \rightarrow S_1$ (пунктирная кривая) и $S_1 \rightarrow S_0$ с инверсией колебательной структуры для антрацена.

Энергетический и квантовый выходы связаны соотношением:

$$\Gamma = \gamma \frac{\bar{\nu}_{\text{ф.л.}}}{\nu_{\text{возб}}}, \quad (2.33)$$

где $\nu_{\text{ф.л.}}$ – центр полосы фотолюминесценции; $\nu_{\text{возб}}$ – частота возбуждающего излучения. Возможно тушение люминесценции посторонними примесями, температурное, концентрационное (при высоких концентрациях), известны и другие виды тушения.

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

2.6.1. Приложения и техника люминесцентной спектроскопии

Спектры люминесценции, как и абсорбционные электронные спектры, применяются для качественного и количественного анализа, в структурных исследованиях, изучения электронно-колебательных состояний молекул, физико-химических свойств растворов, газообразных, жидких и твердых образцов. К особенностям качественного люминесцентного анализа, позволяющего по спектру свечения обнаруживать и идентифицировать вещество или группу вещества, можно отнести еще большую узость круга, поддающихся такому анализу объектов, чем в абсорбционной спектроскопии. Четкими, имеющими характерную структуру спектрами люминесценции обладают немногие вещества: соединения редкоземельных элементов, соли уранила, ароматические соединения, порфирины и некоторые другие. В большинстве случаев наблюдаются широкие, лишённые структуры полосы, которые для смеси флуоресцирующих веществ часто перекрываются и трудно делимы.

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

Сильно флуоресцируют многие кислород- и азотсодержащие гетероциклические соединения ароматического ряда, металлоорганические соединения. Вещества, отличающиеся по «жесткости» структуры, но имеющие сходные спектры поглощения, могут часто сильно различаться по интенсивности флуоресценции. Выводы о структуре на основании спектров флуоресценции носят весьма общий характер, но вместе с другими данными иногда могут облегчить решение тех или иных структурных проблем.

Положение, форма полосы и интенсивность флуоресценции для соединений, способных к ионизации и диссоциации в какой-то среде,

могут зависеть от pH . Кислотность и основность могут, в принципе, различаться для основного и возбужденного электронных состояний молекул, поэтому не всегда наблюдается даже приблизительное соответствие изменений спектров поглощения и флуоресценции в зависимости от кислотности среды pH .

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

В случае неорганических «примесных» фосфоров они вместе с основным веществом составляют обычно единую фосфоресцирующую систему, тогда как фосфоресценция органических соединений — свойство, присущее самим молекулам. В первом случае длина волны возбуждающего излучения определяется часто спектром поглощения среды, а не примесных центров свечения, у органических же фосфоров спектр флуоресценции в разных средах практически одинаков, так как возбуждается полосой излучения, поглощаемого самим фосфоресцирующим веществом, и может лишь слегка зависеть от межмолекулярных взаимодействий.

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

$$I_{\text{исп}} = I_{\text{погл}} \cdot \Gamma \quad (2.34)$$

а по закону Бугера — Бера

$$I_{\text{погл}} = I_0 - I = I_0(1 - e^{-2,3\epsilon cl}),$$

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

После разложения экспоненты в ряд и подстановки $I_{\text{погл}}$ в (2.34) получается соотношение, связывающее $I_{\text{исп}}$ с концентрацией флуоресцирующего вещества, которое для разбавленных растворов представляет линейную зависимость вида:

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

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

Растворы для исследования спектров флуоресценции должны готовиться с использованием растворителей особо высокой

«флуоресцентной» чистоты, т. е. очищенных с помощью специальных методов от микропримесей, которые сами могут флуоресцировать.

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

Типовая схема получения и измерения спектров фотолюминесценции показана на Рис. 2.6.3. Фотовозбуждение осуществляется источником УФ или видимого излучения. В качестве источников могут служить ртутная, ксеноновая, водородная и другие лампы, широко применяются также лазеры. Свечение образца фокусируется на входную щель монохроматора и разложенное в спектр попадает через выходную щель на приемник, связанный с регистрирующим устройством. При широких полосах испускания, которые характерны для спектров флуоресценции растворов, для возбуждения используется излучение с частотой $\nu_{\text{возб}}$, лежащей в пределах полосы поглощения образца, но вне пределов его полосы испускания.

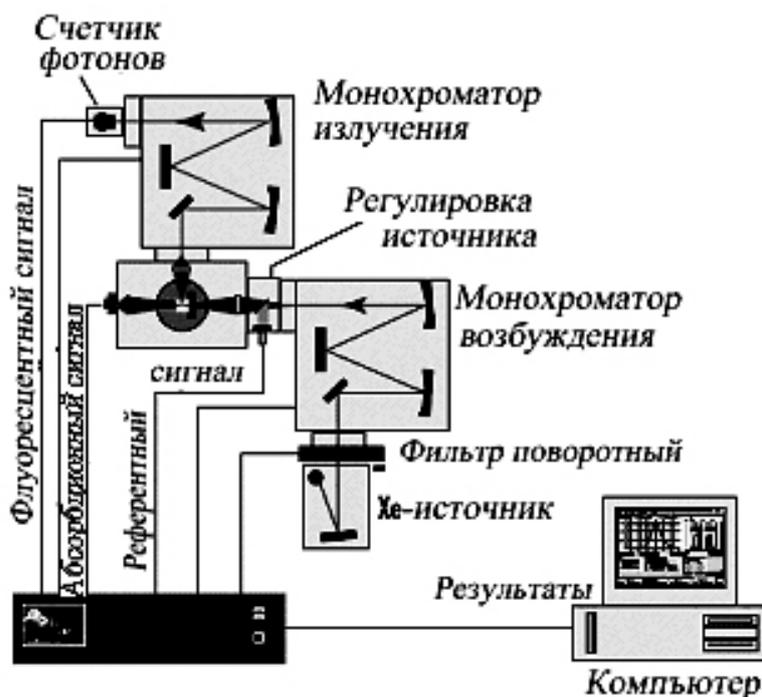


Рис. 2.6.3. Блок-схема установки для измерения спектров фотолюминесценции и поглощения.

Для устранения возможности попадания на приемник возбуждающего излучения применяют метод скрещенных фильтров. Это значит, что после источника устанавливают светофильтр (или светосильный монохроматор), выделяющий линию $\nu_{\text{возб}}$ (в случае лазерного источника необходимость в них отпадает), а между образцом и монохроматором помещают светофильтр, поглощающий возбуждающее излучение ($\nu_{\text{возб}}$). В спектрофлуориметрах предусматривается также возможность установки

поляризаторов, а система линз обеспечивает соответствующую фокусировку и освещение.

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

2.6.2. Двумерная люминесцентная спектроскопия

В настоящее время существуют приборы - спектрофлуориметры, которые позволяют регистрировать двумерные спектры люминесценции. Под двумерными спектрами подразумеваются спектры люминесценции, зарегистрированные в широком диапазоне длин волн возбуждения, см. Рис. 2.6.4.

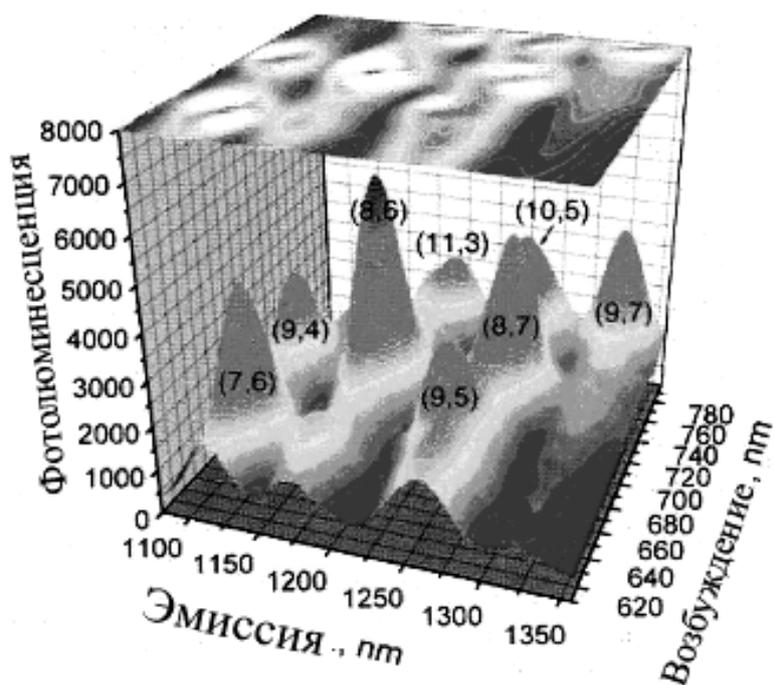


Рис. 2.6.4. Двумерный спектр люминесценции углеродных нанотрубок. Данные представлены в формате 2D и 3D. Данные Nytek Instruments.

Возможность получения двумерных спектров люминесценции позволяет проводить обработку полученных данных, не совмещая ее с процессом регистрации. Разработанный для этих целей метод “последовательных исключений”, основан на обработке двумерного спектра люминесценции смеси. Если спектры индивидуальных компонент известны, то задача определения спектральных свойств компонент смеси в общем случае может быть сведена к решению системы линейных уравнений.

При анализе смеси в некоторых случаях можно определить спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, как для известных, так и неизвестных компонент без применения специальных вычислительных методов. Во-первых, это возможно в том случае, если в спектрах возбуждения люминесценции каждой из компонент существует область, при возбуждении в которой люминесцирует только эта компонента. Ко второму случаю относится ситуация, когда спектры люминесценции компонент смеси спектрально разнесены. В данных случаях можно идентифицировать компоненты смеси по их спектрам поглощения, поскольку в большинстве случаев спектр возбуждения люминесценции вещества совпадает с его спектром поглощения.

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

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

Задание условий регистрации двумерного спектра люминесценции – выбор области длин волн возбуждения и регистрации люминесценции осуществляется с помощью специального программного обеспечения.

Это связано с тем, что полосы люминесценции первой и второй компонент смеси (родамина 6Ж и родамина Б) сильно перекрываются друг с другом и, при выбранной области возбуждения люминесценции, сливаются в одну уширенную полосу. О том, что данная полоса люминесценции состоит из двух полос, принадлежащих разным компонентам, говорит зависимость положения ее максимума от длины волны возбуждения.

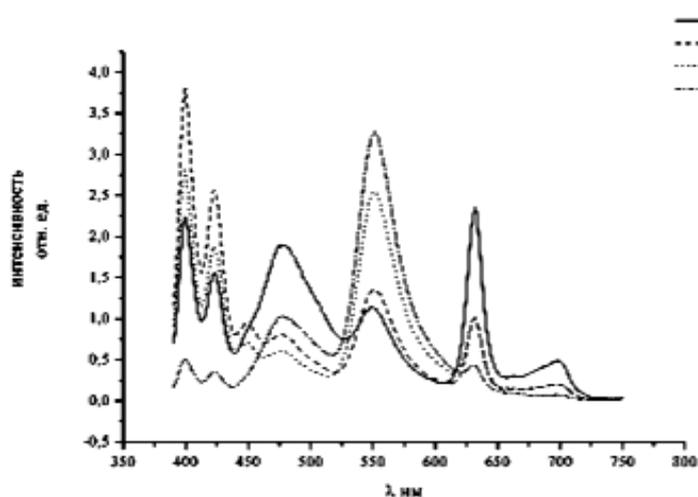


Рис. 2.6.5.
 Четырехкомпонентная смесь №2. Репрезентативные спектры люминесценции.
 1 – $\lambda_{возб} = 315$ нм; 2 – $\lambda_{возб} = 370$ нм; 3 – $\lambda_{возб} = 300$ нм.

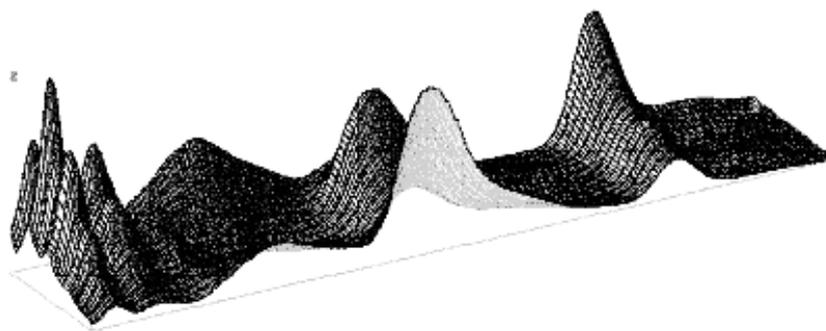


Рис.2.6.6. 3D-изображение фотолюминесценции четырехкомпонентной смеси №2.

На Рис. 2.6.6 представлен двумерный спектр люминесценции смеси №2. Спектр зарегистрирован при следующих условиях: область возбуждения люминесценции от 300 нм до 370 нм с шагом по длинам волн 5 нм, область регистрации – от 390 нм до 750 нм с шагом 1нм. По длинам волн регистрации люминесценции проводилось усреднение по 25 отсчетам в каждой точке. Как видно из Рис. 2.6.6, в зарегистрированном двумерном спектре люминесценции наблюдаются полосы всех четырех компонент.

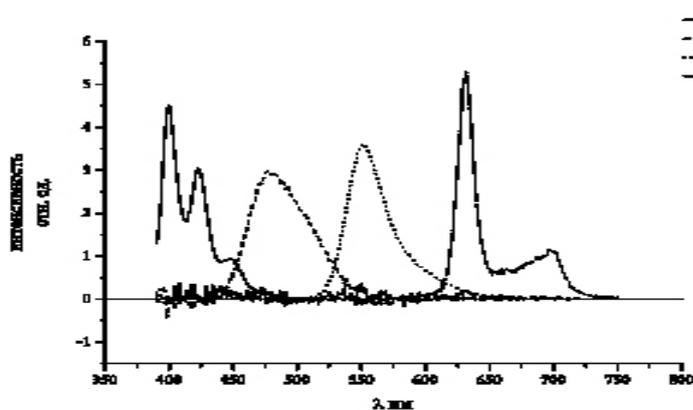


Рис. 2.6.7.
 Четырехкомпонентная смесь №2. Полученные спектры люминесценции компонент. 1 – антрацен; 2 – кумарин; 3 – родамин 6Ж; 4 – протопорфирин.

Как видно из Рис. 2.6.7, в полученных спектрах люминесценции наблюдаются полосы всех четырех компонент. Из приведенных данных следует, что при выполнении условий неполного попарного перекрытия спектров люминесценции компонент смеси с помощью метода “последовательных исключений” при выполнении условий неполного попарного перекрытия, можно определять спектрально люминесцентные характеристики компонент смеси по двумерным спектрам люминесценции. Подобный подход для исследования многокомпонентных растворов трех углеводородных стандартных канцерогенных веществ методом 2-х мерной спектроскопии был выполнен в Принстонском университете, США. Исследования выполнялись на установке (Рис. 2.6.3), позволяющей одновременно проводить измерения спектров поглощения и люминесценции, см. Рис.2.6.8-6.10.

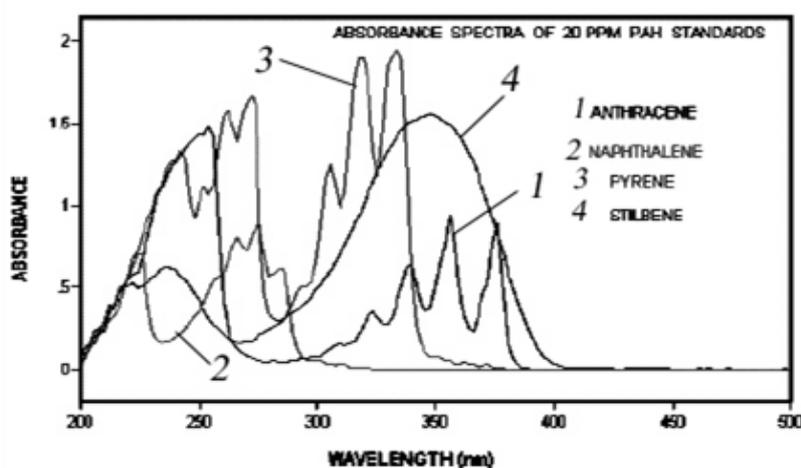


Рис. 2.6.8 Спектры поглощения стиблена и трех стандартных канцерогенов (антрацен, нафтаден, пирен) в спиртовом растворе с концентрацией 20 ppm. Данные NIST.

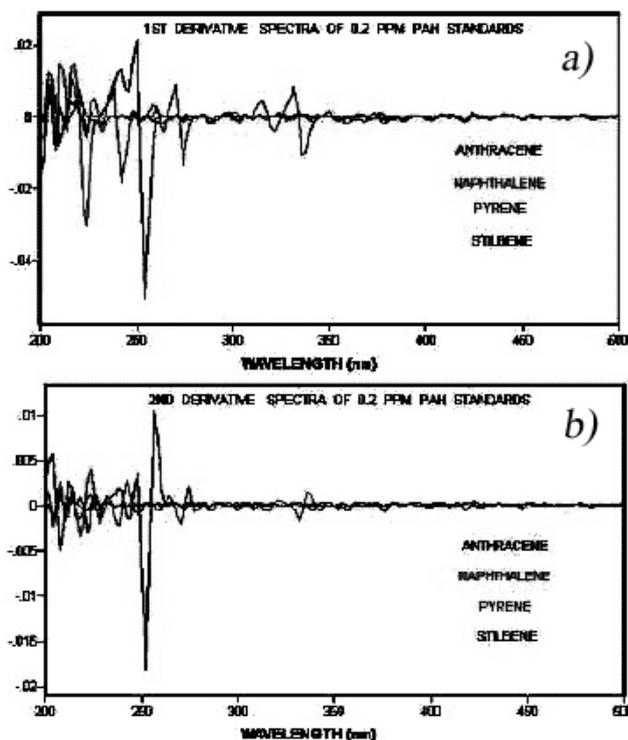


Рис. 2.6.9. а) первая и б) вторая производная от спектров люминесценции стиблена и трех стандартных канцерогенов (антрацен, нафтаден, пирен) в спиртовом растворе с концентрацией 0.2ppm. Данные получены в NIST.

Результаты измерений люминесценции в виде первой и второй производных от спектра люминесценции стильбена и трех стандартных канцерогенов (антрацен, нафтаген, пирен) в спиртовом растворе с концентрацией 0.2 ppm. приведен на Рис. 2.6.9. На Рис. 2.6.10 приведены 3D-видео-образы спектров люминесценции стильбена и трех стандартных канцерогенов.

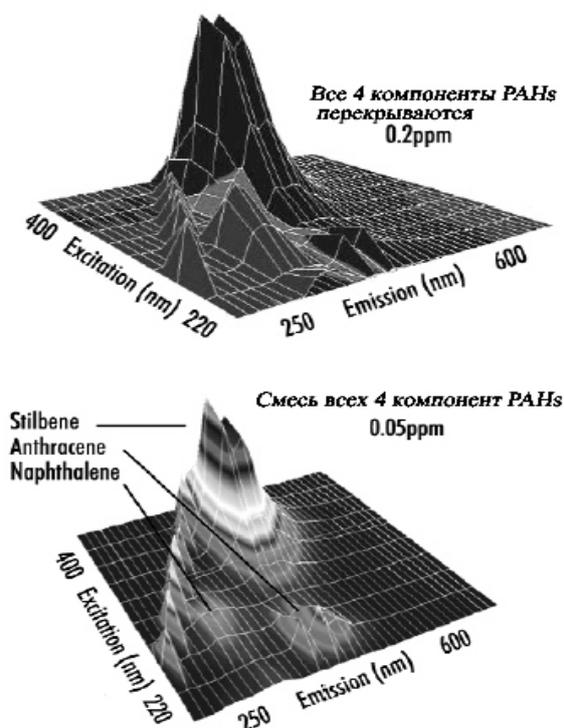
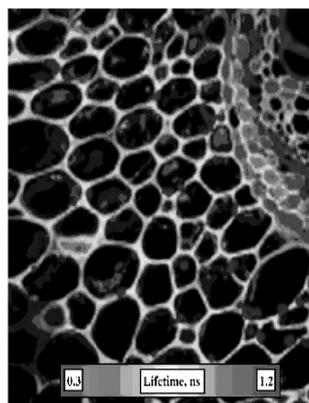


Рис. 2.6.10. 3D-(цветной) видео-образ спектров люминесценции стильбена и трех стандартных канцерогенов (антрацен, нафтаген, пирен) в спиртовом растворе с концентрацией 0.2ppm (вверху) и 0.05ppm (внизу). Данные получены в NIST.

Из анализа цветовой картины Рис. 2.6.10 следует, что для концентрации канцерогенов 0.2 ppm в спиртовом растворе они не различимы, тогда как для меньшей концентрации 0.05 ppm все анализируемые вещества хорошо разделяются. В серых тонах, которые изображены на Рис. 2.6.10 тоже можно заметить, что для 0.2 ppm различия не заметны, а для 0.05 ppm они видны. Вывод, полученный на основе этих данных, показывает, что метод люминесценции обладает большей чувствительностью по сравнению с методом УФ поглощения и позволяет анализировать канцерогенные вещества, концентрация которых находится на уровне ниже 1 ppm.

Рис. 2.6.10. 2D-видео-изображение полимерной пленки с внедренным красителем. Сетчатая картина характеризует особенности времен затухания люминесценции в разных участках полимера. Данные получены в Nytek Instruments.



Люминесценция широко применяется при создании новых гибридно органика-неорганических материалов, которые используются в качестве светочувствительных датчиков.

С помощью люминесцентной конфокальной микроскопии можно с помощью метода поляризационной модуляции изучать вращение отдельных молекул красителей, внедренных в тонкую полимерную матрицу, которая нанесена на стеклянную поверхность, см. Рис. 2.6.11. Видео-изображение люминесценцирующей молекулы формируется в результате сканирования сфокусированного поляризованного лазерного пучка, падающего на образец и собирающего с помощью высокоапертурной оптики люминесценцию от образца, где находятся молекулы красителя. В результате специального способа сканирования лазера (по вертикали быстро, а по горизонтали медленно) удастся регистрировать картину в виде полосок, которые отражают фазовую характеристику излучателя. Молекулы в результате поворота в процессе сканирования показывают фазовый сдвиг, который отображается в виде полосок. Например, молекула красителя в положении б) находится в стационарном состоянии, тогда как по мере смещения от с) → г) имеет место увеличение вращательного движения. Время поворота составляло около 30 сек, а временная разрешающая способность составляла 32 мс. Было обнаружено, что активность вращательного движения нарастает по мере уменьшения толщины пленки, что связывается с увеличением нарушения порядка в поверхностных слоях пленки, где находится молекулы красителя.

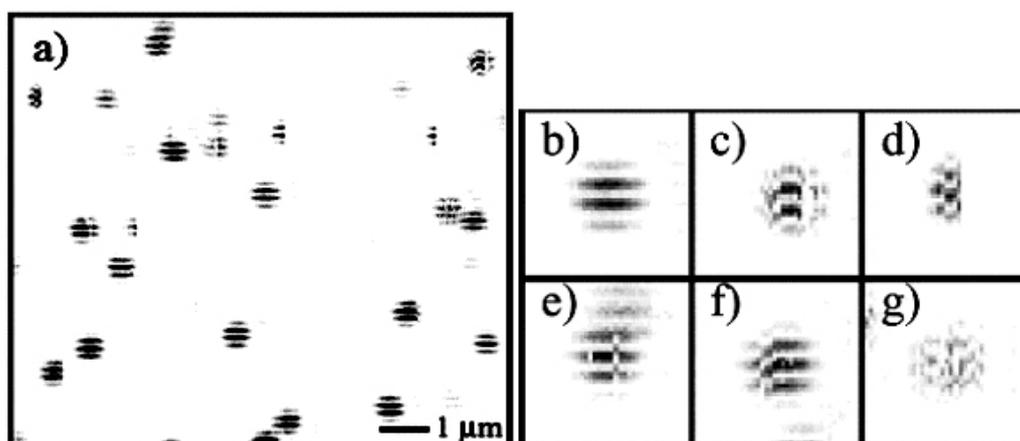


Рис. 2.6.11. 2D-видео-образ люминесценцирующих молекул красителя в тонкой полимерной пленке. Различные элементы рисунка показывают разную динамику вращательного движения молекул красителя. Данные получены в NIST.

Новые нанокристаллические материалы, синтезированные по специальной технологии, где кристаллические образования, внедренные в полимерную матрицу, имеют размеры 2-6 нм и обладают новыми оптическими квантовыми свойствами. Например, кристалл сульфид кадмия в массивном состоянии не обладает люминесценцией. Однако для нанокристалла квантовые ограничения модифицируют электронную

структуру CdS. Разный цвет люминесценции нанокристаллов подтверждает кванто-размерный эффект для такого рода систем, внедренных в полимерную матрицу, см. Рис. 2.6.12. Из рисунка виден системный сдвиг в коротковолновую сторону (“голубой” сдвиг) по мере роста размеров нанокристаллов CdS.

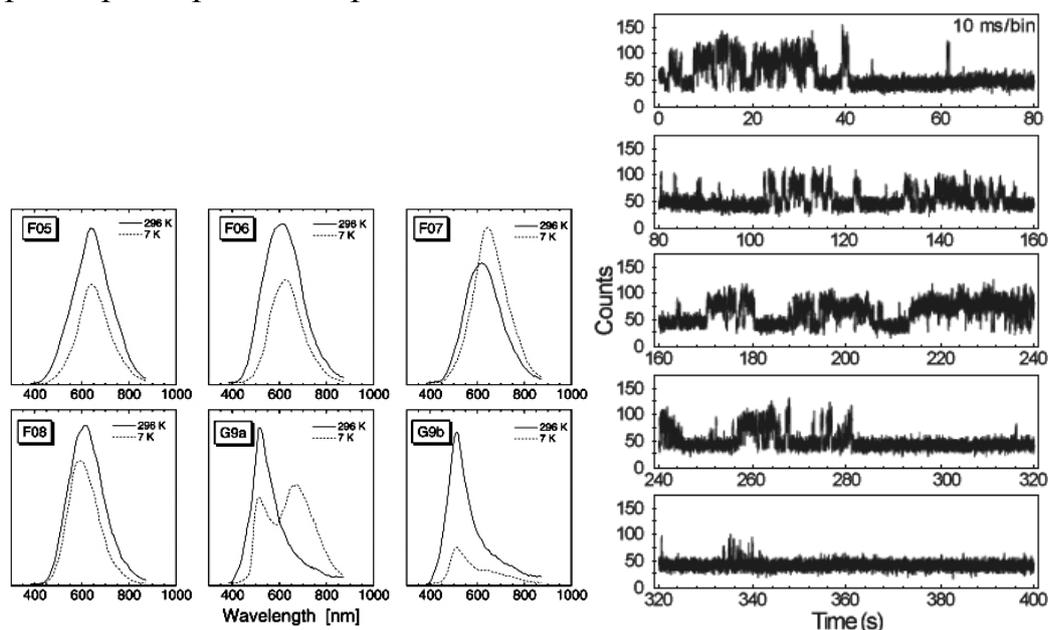


Рис. 2.6.12. Слева. Люминесценция нанокристаллов CdS разных размеров.

Справа. Люминесценция одиночных квантовых точек CdSe в зависимости от времени. За периодом эмиссии наблюдается период покоя, когда эмиссия долго отсутствует. Данные получены в NIST.

На Рис. 2.6.13 показаны особенности люминесценции шарика полистирола с красителем. Обращает внимание заметно больший размер зоны люминесценции по сравнению с геометрическими размерами излучателя.

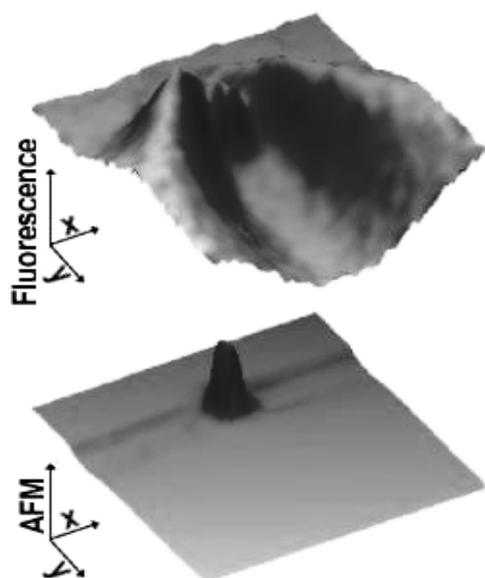


Рис. 2.6.13. Внизу. 3D-видео-изображение шарика полистирола $\varnothing 80$ нм с красителем, получено методом АСМ. Вверху. 3D-видео-изображение люминесценции, полученное при возбуждении с помощью СБОМ, с диаметром пробника 2-3 нм. Данные получены в NIST.

Прямым примером нового гибридного органико-неорганического материала, перспективного для использования в качестве

светочувствительного датчика может служить система на основе нанокристаллического YAG:Ce^{3+} , к которому присоединена биоактивная молекула, см. Рис. 2.6.14. Применение YAG:Ce^{3+} в качестве светочувствительного сенсора имеет определенные преимущества: 1) возбуждение можно осуществлять с помощью голубого света, который не влияет на живые клетки, 2) нанокристаллический YAG:Ce^{3+} имеет высокий выход люминесценции до 20-40%, 3) YAG:Ce^{3+} химически устойчив и не токсичен. Пришитая к нанокристаллу YAG:Ce^{3+} биоактивная молекула прикрепляется затем к более крупной полимерной частице. При облучении такой системы синим светом нанокристалл YAG:Ce^{3+} переизлучает зеленый свет.

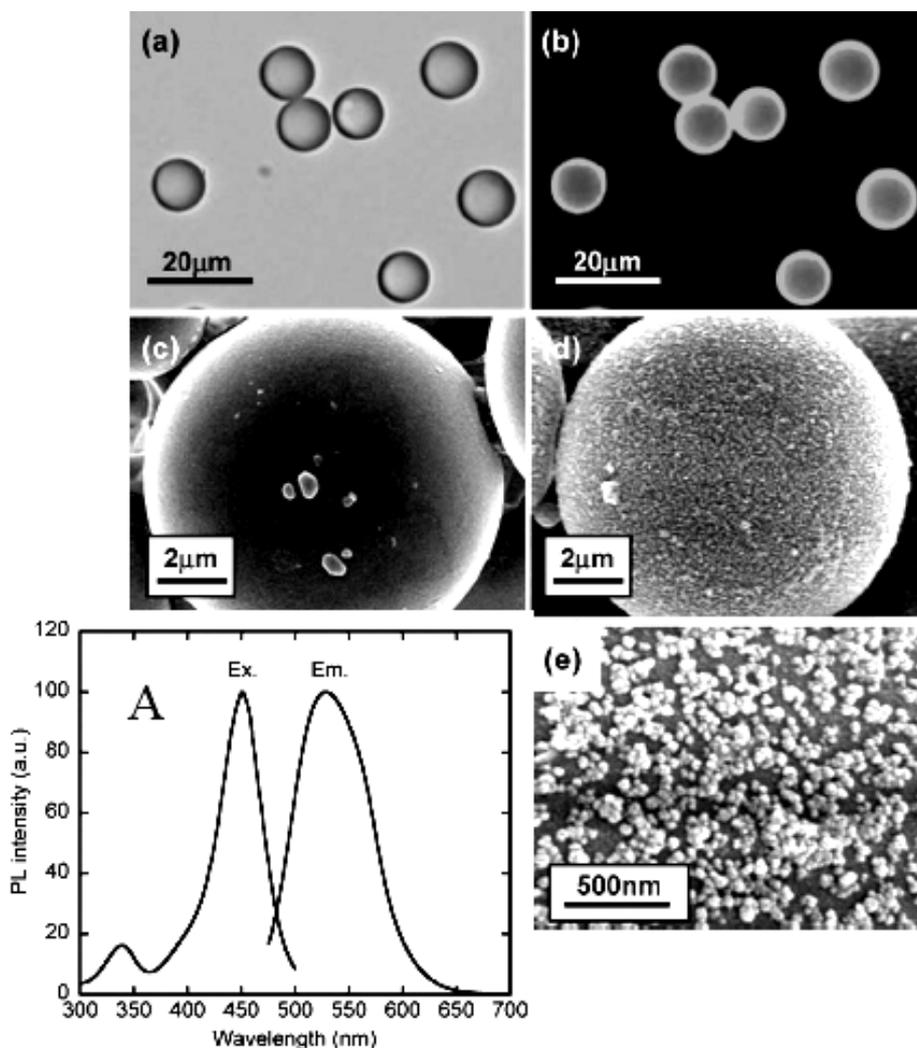


Рис. 2.6.17. Изображения шариков сополимера полистирола.

(a), (b), (d), (e) - с пришитыми нанокристаллами YAG:Ce^{3+} (средний размер 9,5нм). (c) - исходный шарик (в отсутствии нанокристаллов YAG:Ce^{3+}). (a): микроскопическое изображение в светлом поле, (b): изображение люминесцирующих шариков.

Картинки (c), (d), (e) получены на сканирующем электронном микроскопе.

A - Ex. - спектр возбуждающего излучения, Em. - спектр люминесценции YAG:Ce^{3+} .

При рассмотрении изображения, видно, что поверхность шариков полистирола в исходном виде гладкая (c), а после подшивки YAG:Ce^{3+} с

биоактивной молекулой (d) поверхность шарика полистирола становится диффузной. Этот пример показывает, что присоединение YAG:Ce³⁺ к другой биомолекуле, например ДНК, может иметь хорошие перспективы для разработки оптических сенсоров, позволяющих контролировать свойства биомолекул.

Литература к разделу 2.6

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии (Структурные методы и оптическая спектроскопия), М.: Высш. школа, 1987, 367с.
2. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учеб. пособие. Л.: Изд.ЛГУ, 1987, 216 с.
3. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
4. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, 616с.
5. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А.
6. Безызлучательный перенос энергии электромагнитного возбуждения. Л.: Наука, 1977, 311с.
7. Орлова А.О., Маслов В.Г. Метод определения компонент смеси по
8. двумерным спектрам люминесценции. Оптич. журнал, 2001, Т.68, №1, С.25-28.
9. Орлова А.О. Анализ многокомпонентной смеси по двумерным спектрам люминесценции. Современные технологии. Труды молодых ученых ИТМО. П/ред. С.А. Козлова, СПб, ИТМО (ТУ), 2001,с.24-31.
10. Орлова А.О., Маслов В.Г. Применение метода последовательных исключений для определения люминесцирующих компонент фотосинтезирующих объектов.// Оптич. журнал, 2002,Т.69, №3, С.21-24.
11. <http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article>
http://www.princetoninstruments.com/Uploads/Princeton/Documents/Brochures/Princeton_Instruments_Spectroscopy_Brochure_Mar-08.pdf
12. NIST Physics Laboratory "Technical Activities 2000" Optical Technology Division <http://physics.nist.gov/TechAct.2000/Div844/div844c.html>
13. http://www.nytek.ru/Article_384.html
14. Ryo Asakura, Tetsuhiko Isobe, Kiyoshi Kurokawa, Hideki Aizawa, Michio Ohkubo. Tagging of avidin immobilized beads with biotinylated YAG:Ce³⁺ nanocrystal phosphor. Anal. Bioanal. Chem. 2006, 386, p.1641–1647
15. U. Schmidt, A. Jauss, W. Ibach, K. Weishaupt, O. Hollricher. Nondestructive, High-Resolution Materials Characterization with the Confocal Raman-AFM. Microscopy Today, May, p.30-34, 2005

2.7. Эмиссионная спектроскопия

2.7.1. Теоретические основы

Рассмотрим общие положения, описывающие эмиссионные свойства нагретых материалов и изделий. Из физики известно, что теплообмен материальных тел с окружающей средой в общем случае осуществляется за счет теплопроводности, конвекции и теплового излучения. В отдельных случаях (например, работа в разреженной среде) теплообмен излучением становится решающим фактором при установлении теплового режима как изделий в целом, так и их отдельных частей.

Геометрическое или т.н. угловое распределение энергии излучения абсолютно черного тела (АЧТ) определяется законом Ламберта (1.закон косинуса):

$$W_{\theta} = W_n \cdot \cos \theta, \quad (2.35)$$

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_{θ} – поток излучения в направлении, составляющим угол θ 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_{λ} – полусферическая интенсивность спектрального излучения (W и W_{λ} называют иногда энергетической светимостью, энергетической яркостью, плотностью излучения и даже излучательной способностью) интегральной и спектральной, соответственно. Для реальных излучающих поверхностей

$$W = \varepsilon \sigma T^4 \quad (2.36)$$

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 2π стерадиан.

σ – постоянная Стефана_Больцмана, $\sigma = 6,49394 \cdot 10^{-8} \text{ вт.см}^{-2} \cdot \text{Т}^{-4}$, а W – вт.см⁻².

$$W_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} C_1 \lambda^{-5} \left(e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1} \quad (2.37)$$

W_{λ} – полусферическая спектральная интенсивность излучения с единицы поверхности тела, которая равняется потоку энергии излучения в

единичном спектральном интервале с единицы поверхности тела, находящегося при температуре T , в телесный угол 2π стер.

Если λ дается в микронах, площадь – в квадратных сантиметрах, а T – в градусах Кельвина, то постоянные $C_1 = 3.7413 \cdot 10^4$ Вт.см⁻².мкм⁴, $C_2 = 14388$ мкм. $0K$, а W_λ – будет выражаться в ваттах.

Величины ϵ и ϵ_λ , характеризующие излучение реальных тел, являются одними из важнейших оптических свойств материалов и покрытий, определяющих их тепловой режим. В отечественной литературе величину ϵ называют поразному: *степень черноты, коэффициент черноты, лучеиспускательная способность, излучательная способность, коэффициент излучения*. В этом описании принят термин ϵ -*излучательная способность*, поскольку это определение термина наиболее широко используется в доступной учебной литературе.

Для абсолютно черного тела $\epsilon=1$ и $\epsilon_\lambda=1$ тогда формула (2.35) сводится к формуле Стефана-Больцмана, а формула (2.36) преобразуется в формулу Планка. Из формулы Планка непосредственно следует формула Стефана-Больцмана, а также первый и второй законы Вина:

$\lambda_{\text{макс}}=2898/T$ [мкм], где $T = t$ 0C +2730 – абсолютная температура тела

$r\lambda_{\text{макс}}=C_2T_5$, C_2 –Const.

Первый закон Вина: *длина волны $\lambda_{\text{макс}}$ соответствующая максимуму спектральной интенсивности излучения абсолютно черного тела $W_0\lambda$ обратно пропорциональна абсолютной температуре тела.*

Второй закон Вина: *максимальная спектральная интенсивность излучения абсолютно черного тела $W_0\lambda_{\text{макс}}$ абсолютно черного тела пропорциональна пятой степени его абсолютной температуры.*

Числовые значения ϵ и ϵ_λ зависят от многих факторов и для различных материалов в зависимости от T , λ , шероховатости и загрязненности поверхности, способа ее изготовления и т.п. меняются в пределах от 0 до 1. В случаях, когда сравниваются энергетические интенсивности излучения (1.или их спектральные плотности) в направлении нормали к излучающей поверхности (1.а не в пределах пространственного угла 2π), большое значение имеют величины излучательной способности ϵ_n и $\epsilon_{n\lambda}$.

Отдельные исследователи пытались установить связь между ϵ и ϵ_n или ϵ_λ и $\epsilon_{n\lambda}$. расчетным методом. В частности, получены численные эмпирические соотношения ϵ/ϵ_n : для диэлектриков 0,95—1,05 и для металлов 1,05—1,33.

Эти соотношения для металлов, независимо от их физических свойств и

температуры, дают следующую зависимость: $\epsilon = 1,3\epsilon^n e^{-0,78\epsilon^n}$. Данное соотношение подтверждается числовыми значениями ϵ_n для вольфрама, золота и платины, полученными расчетом по приведенной зависимости и сопоставленными с экспериментальными значениями ϵ_n , для $T = 273$ К.

Как уже указывалось, расчетные методы не учитывают обычно всего многообразия факторов, влияющих на значения ϵ , ϵ_n , ϵ_λ и $\epsilon_{n\lambda}$. Поэтому при необходимости получения надежных данных, коэффициенты излучательной способности чаще всего определяют экспериментально.

Если значения ε_λ определены экспериментально в спектральном интервале, $\lambda_1 — \lambda_2$, в котором происходит излучение исследуемого вещества, то величина ε может быть вычислена по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon_\lambda W_{0\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} W_{0\lambda} d\lambda} \quad (2.38)$$

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

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

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

В некоторых случаях величина ε_λ может быть определена косвенно с помощью спектральных коэффициентов отражения ρ_λ и пропускания τ_λ .

Так как

$\rho_\lambda + \tau_\lambda + \alpha_\lambda = 1$, а на основании закона Кирхгофа $\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda$, то

$$\varepsilon_\lambda = 1 - \rho_\lambda - \tau_\lambda \quad (2.39)$$

и

$$\varepsilon = \frac{\int_0^\infty [1 - \rho_\lambda - \tau_\lambda] W_{0\lambda} d\lambda}{\int_0^\infty W_{0\lambda} d\lambda} \quad (2.40)$$

Величина τ_λ в формуле (2.40) характеризует пропускание монохроматического излучения длиной волны λ образцом материала определенной толщины d с учетом отражений двумя его преломляющими поверхностями. Пропускание собственно материала определяется коэффициентом τ_λ^* , связанным с τ_λ соотношением

$$\tau_\lambda^* = \frac{\tau_\lambda}{(1 - \rho_\lambda)^2} = e^{-k_\lambda d} \quad (2.41)$$

Если для исследуемого материала известны значения k_λ то величины ε_λ и ε могут быть определены из соотношений

$$\varepsilon_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda} - (1 - \rho_{\lambda})^2 e^{-k_{\lambda} d} \quad (2.42)$$

$$\varepsilon = \frac{\int_0^{\infty} [1 - \rho_{\lambda} - (1 - \rho_{\lambda})^2 e^{-k_{\lambda} d}] W_{0\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} W_{0\lambda} d\lambda} \quad (2.43)$$

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

$$\varepsilon_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda} - \tau_{\lambda} \quad (2.44)$$

$$\varepsilon = \frac{\int_0^{\infty} [1 - \rho_{\lambda}] W_{0\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} W_{0\lambda} d\lambda} \quad (2.45)$$

Измерения спектральной излучательной способности непрозрачных материалов позволяют определить цветовую температуру *серого* излучателя и химический состав излучателя если он является не *серым*, см. Рис. 2.7.1.

На Рис. 2.7.1 дано сравнение эмиссионного и диффузионного спектра отражения каолинита и порошка KMnO_4 .

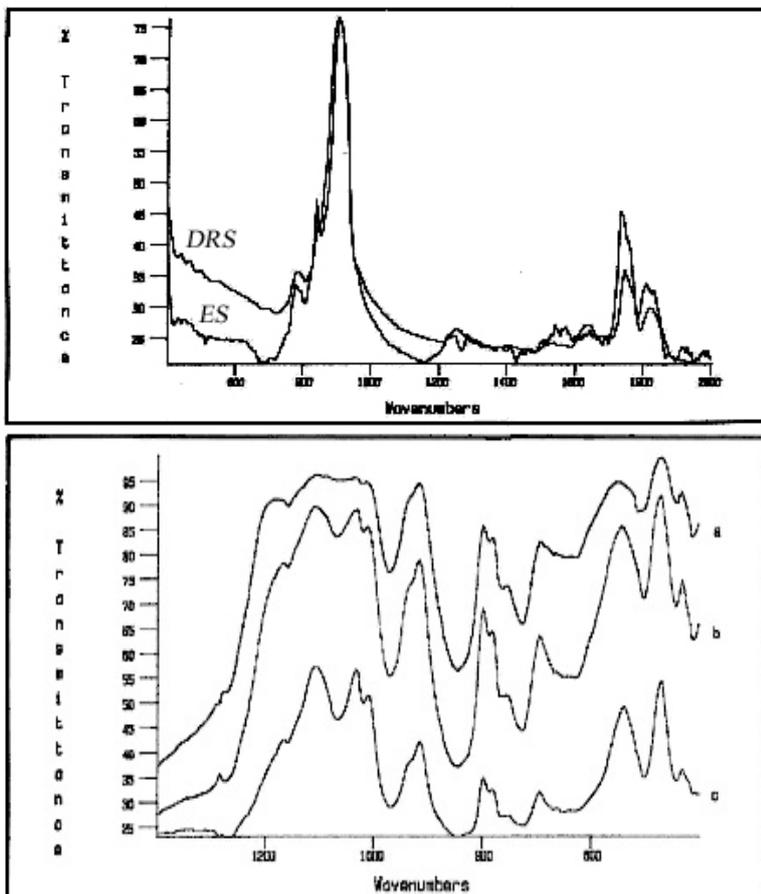


Рис. 2.7.1. Вверху. Сравнение эмиссионного (ES) и диффузионного (DRS) спектров отражения каолинита. Внизу. Сравнение эмиссионного и диффузионного спектра KMnO_4 .

2.7.2. Измерения эмиссионных характеристик материалов

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

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

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

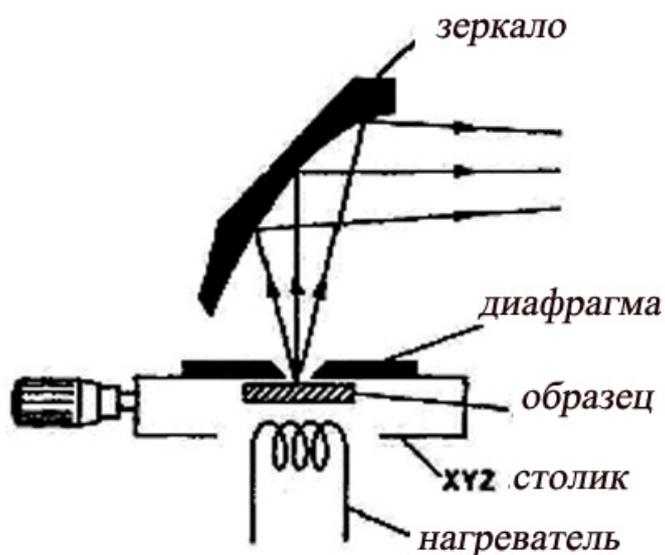


Рис. 2.7.2. Схема приставки к ИК-спектрофотометру для измерения нагретых образцов.

Радиационный способ измерения характеристик материалов используется в молекулярной спектроскопии, когда прямым методом выполняют измерения эмиссии нагретого образца. Промышленная приставка к ИК-спектрофотометру для таких измерений показана на Рис. 2.7.2. 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.

На Рис. 2.7.3 приведена схема приставки для получения спектров излучения нагретых образцов для разных схем пучков.

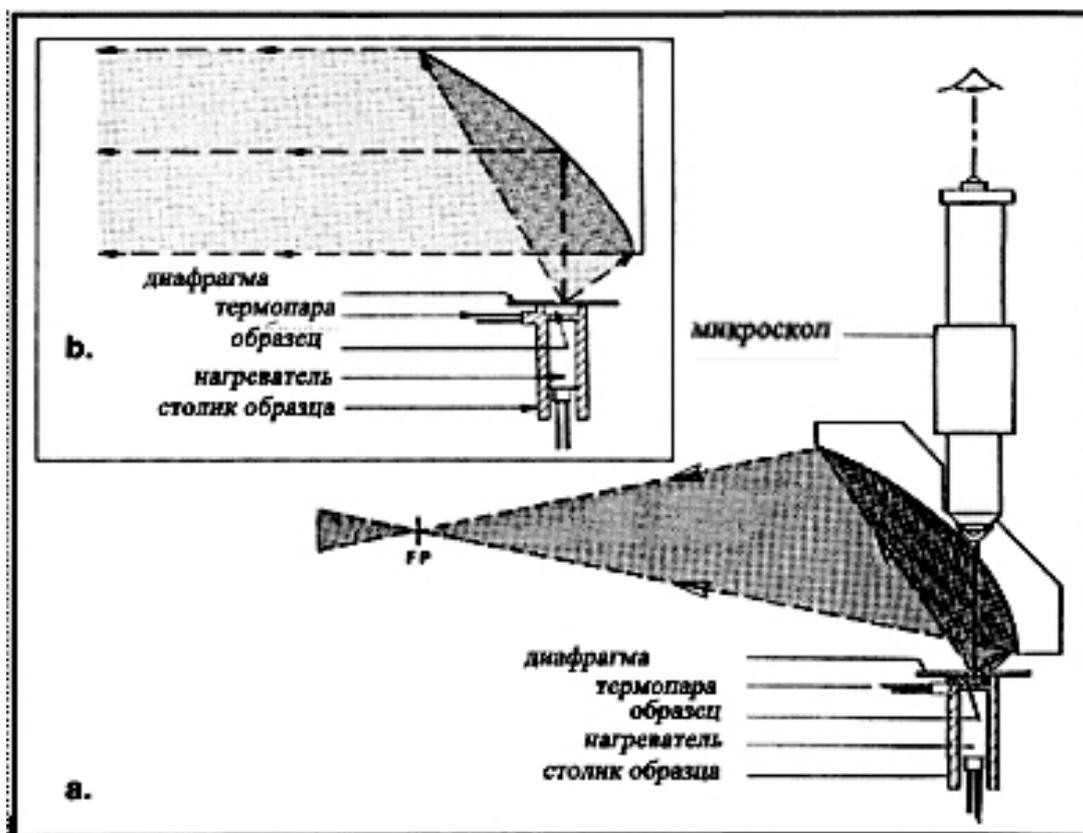


Рис. 2.7.3. Схема приставки для получения спектров эмиссии нагретых образцов, а- с промежуточной фокусировкой. б- параллельный пучок.

Влияние температуры на спектральные свойства оптических материалов

Оптические, а также и эмиссионные свойства многослойных и многокомпонентных коллоидных систем, работающих в области нормальных и высоких температур, можно рассчитать с помощью обобщенных уравнений Френеля для многослойных систем если известны диэлектрические комплексные функции $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ каждого из элементов(слоев) излучательной системы. Функция $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ может быть выражена через комплексный показатель преломления $\bar{n} = n - i\kappa$; где $\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2$, $\varepsilon_2 = 2n\kappa$. Величина κ связана с Бугеровским коэффициентом поглощения: $K = 4\pi\kappa\nu[\text{см}^{-1}]$.

Необходимые сведения о функции ε элементов излучательной системы можно получить на основе теории эффективной среды, учитывающей взаимосвязь электрической индукции D , усредненного электрического поля E и поляризации среды P :

$$D = \varepsilon E = E + 4\pi P \quad (2.46)$$

$$P = \frac{1}{V} \sum \mu_i \quad (2.47)$$

где $\mu_i = \Delta x_i \cdot q_i$ – индуцированный дипольный момент, Δx_i – смещение заряда q_i под действием поля E . Параметр V нормирует величину поляризации среды P для единичного объема.

Образующийся под действием поля E дипольный момент i -ой наночастицы связан с ее поляризуемостью $\bar{\alpha}_i = \alpha_1 + i \alpha_2$ соотношением:

$$\mu_i = \bar{\alpha}_i E \quad (2.48)$$

Для области прозрачности ($\alpha_2=0$) поляризуемость α , связана с показателем преломления n уравнением Лорентц-Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3} \rho(T) \cdot \alpha(\rho, T) \quad (2.49)$$

где ρ – плотность, определяемая числом осцилляторов в ед. объема, T – температура.

Поляризуемость наночастицы в ИК-области состоит из двух составляющих $\alpha = \alpha_e + \alpha_a$, где α_e и α_a – электронная и атомная составляющие, соответственно. Поскольку температура мало влияет на электронные переходы, то величина n в средней и дальней ИК-области связана по преимуществу с изменением α_a . Из условия, когда $\alpha \ll 1$, следует $n \gg \alpha$, что для этих условий дает $\epsilon_1 \approx n^2 \sim \alpha_1$, $\epsilon_2 \sim \alpha \sim \alpha_2$.

Дифференцируя выражение (7.14) можно найти зависимость n от T . Величина d_n/d_T определяется суммой двух слагаемых, – первый параметр входит с отрицательным знаком и определяется величиной d_p/d_T , а второй – величиной d_a/d_T . Относительная доля вкладов каждого из этих параметров в результирующую величину d_n/d_T определяется природой материала. Для щелочногалоидных кристаллов и флюоратов первый параметр является доминантным, в результате для этих материалов d_n/d_T имеет отрицательный знак. Для окислов главным в ИК-области является второй параметр, поэтому для этих материалов d_n/d_T имеет положительный знак. Для нахождения зависимости $\epsilon(T)$, а следовательно и оптических постоянных $n(T)$ и $\alpha(T)$, удобно использовать метод дисперсионного анализа, с помощью которого на основе измерений коэффициента отражения R можно определить n и α :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \alpha^2}{(n + 1)^2 - \alpha^2} \quad (2.50)$$

В рамках многоосцилляторной модели для поперечных оптических колебаний выражение для $\bar{\epsilon}$ имеет вид:

$$\bar{\epsilon}(\nu, T) = \epsilon_\infty(T) + \sum_{i=1}^n \frac{4\pi\rho_i(T) \cdot \nu_i^2(T)}{\nu_i^2(T) - \nu^2 + i\gamma_i(T) \cdot \nu} \quad (2.51)$$

где $\nu_i(T)$, $\gamma_i(T)$, $4\pi\rho_i(T)$ – параметры i -го осциллятора, зависящие от температуры – собственная частота, затухание и интенсивность, соответственно; ϵ_0 , ϵ_∞ – значения диэлектрической функции для низкочастотной и высокочастотной области, соответственно. Значение ϵ_∞

обычно определяется экспериментально в видимой области спектра, а статическая диэлектрическая проницаемость вычисляется из выражения:

$$\varepsilon_0(T) = \varepsilon_\infty(T) + \sum_{i=1}^n 4\pi\rho_i(T) \quad (2.52)$$

Определение параметров ν_i , γ_i , $4\pi\rho_i$ для рабочей температуры осуществляется путем интерполяции/экстраполяции данных, имеющих для двух опорных температур T_0 (обычно $T_0=295\text{K}$) и T_1 . Этот способ позволяет на основе теоретической зависимости ν_i , γ_i , $4\pi\rho_i$ от T вычислить данные параметры:

$$\nu_i = \nu_i(T_0) - a_i[T - T_0] \quad (2.53)$$

$$4\pi\rho_i = 4\pi\rho_i(T_0) + b_i[T - T_0] \quad (2.54)$$

$$\frac{\gamma_i}{\nu_i}(T) = \frac{\gamma_i}{\nu_i}(T_0) + c_i[T - T_0] + d_i[T - T_0]^2 \quad (2.55)$$

a_i , b_i , c_i , d_i – коэффициенты, характеризующие свойства поперечных оптических колебаний вещества.

Таким способом можно вычислить оптические свойства объекта в широком диапазоне температур 20-1650 К. Ниже приведены два примера такого рода расчетов применительно к мощной лампе накачки, окно которой выполнено из кварцевого стекла легированного церием и термическому излучателю на основе карбида кремния.

2.7.3. Эмиссионные характеристики кварцевого стекла легированного церием

У мощных импульсных ламп в процессе работы происходит сильный разогрев окна, через которое проходит поток излучения. Оценку нагрева окна и вызванные этим внутренние напряжения можно оценить, зная эмиссионные характеристики окна. Для этого необходимо из спектра пропускания определить коэффициент поглощения в зависимости от температуры. Вычислив на основе выражений (7.16-7.20) коэффициент поглощения k_λ для нужной температуры и зная толщину d окна лампы излучательную способность лампы можно вычислить на основе формулы:

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

Коэффициент отражения ρ_λ окна лампы можно вычислить исходя из справочных данных $d_n/d_T(\lambda)$ для кварцевого стекла. Экспериментальные данные для пропускания кварцевого стекла легированного церием показаны на Рис. 2.7.4.

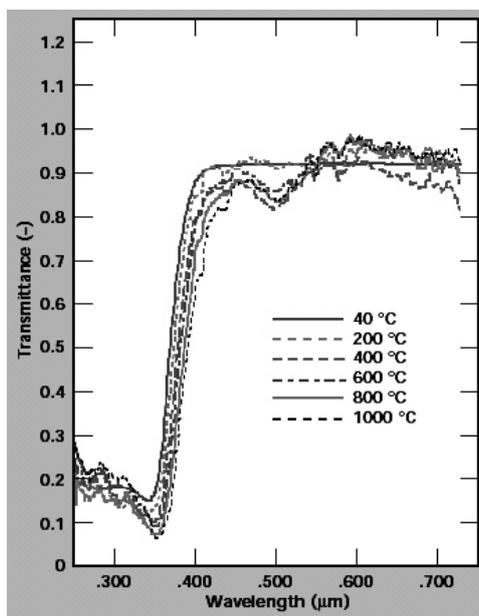


Рис. 2.7.4. Пропускание окна из кварцевого стекла легированного церием в зависимости от температуры.

Обработка экспериментальных данных выполнена методом классического дисперсионного анализа с помощью ур-ия (7.6) путем моделирования спектра набором осцилляторов. Результаты анализа параметров осцилляторов показаны в Таблице 2.4 для ряда температур и даны на Рис. 2.7.5.

Таблица 2.4
 Параметры осцилляторов кварцевого стекла легированного церием в УВИ области

	Темп. (°C)					
	26	200	400	600	800	1000
Номер осциллятора	Сила осциллятора					
1	0.138	0.467	0.2	0.116	0.182	0.394
2	0.618	0.798	1.616	2.107	2.514	3.404
3	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7
4	0.3	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3
5	8	8.7	8.7	8	9	7
6	1.5	1.9	1.9	1.8	2	1.9
7	0.3	0.4	0.4	0.3	0.5	0.3
8	7.02	7.25	7.25	7.02	7.5	6
	Ширина(затухание)-осциллятора					
1	0.027	0.071	0.05	0.039	0.031	0.055
2	0.043	0.054	0.064	0.058	0.063	0.065
3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
4	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
6	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
7	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
8	0.319	0.319	0.319	0.319	0.319	0.319

Резонансная частота-осциллятора ν (пм)

1	338	338	338	338	338	338
2	347	349	350	351	353	355
3	280	280	280	280	280	280
4	313	313	313	313	313	313
5	335	335	335	335	335	335
6	263	263	263	263	263	263
7	252	252	252	252	252	252
8	300	300	300	300	300	300

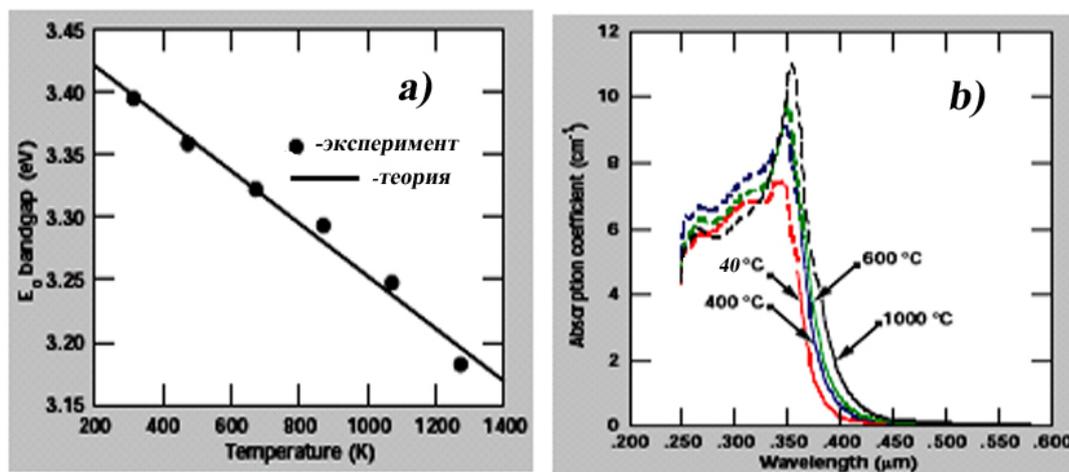


Рис. 2.7.5. Оптические характеристики кварцевого стекла легированного церием. а) – смещение края полосы от температуры. б) – коэффициент поглощения (2.см⁻¹) от λ мкм.

Из Рис. 2.7.5 видно, что с ростом температуры край полосы поглощения смещается в длинноволновую область, а коэффициент поглощения в максимуме вначале растет, а затем уменьшается. Величина смещения линейно зависит от температуры, что согласуется с теоретическими данными.

2.7.4. Эмиссионные характеристики ИК излучателя

Излучатели, такие как штифт Нернста и Глобар в средней ИК-области 2,5-25 мкм обычно имеют температуру около 1800-1400°C, 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 изготавливаются зачастую из композиции тугоплавких окислов металлов на основе ZrO_2 , Y_2O_3 , MgO , Ce_2O_3 , Al_2O_3 , которые часто используются в смеси с окислом кремния SiO_2 , который выполняет роль связующего в смеси.

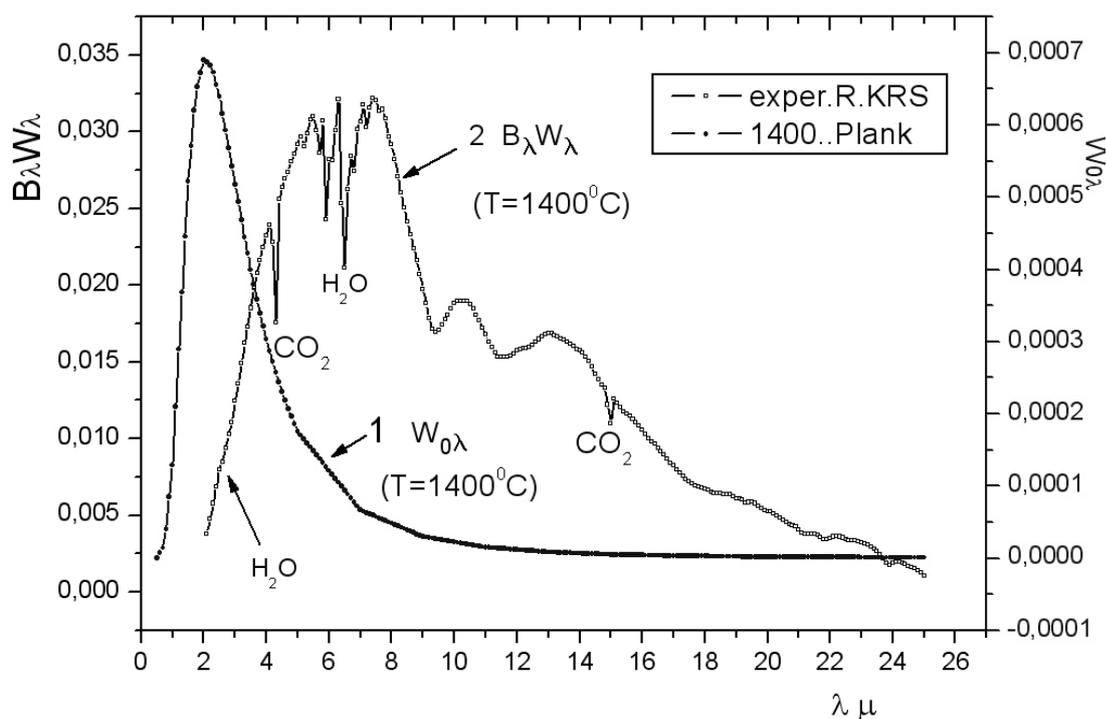


Рис. 2.7.6. 1 – Расчет спектральная излучательная способность $W_{0\lambda}$ АЧТ для $T = 1400^\circ\text{C}$, 2-эксперимент спектральная излучательная способность $B\lambda W_{0\lambda}$ для ИК-излучателя глобар (SiC), $T \approx 1400^\circ\text{C}$. Параметр $B_\lambda \approx T_\lambda \cdot \epsilon_\lambda$, где T_λ – коэффициент учитывающий пропускание оптического канала ИК-спектрофотометра, включая спектральные свойства его оптических элементов (зеркала, светоделители и др.) и атмосферы.

Излучатели изготовляют из смеси окислов таким образом, чтобы они имели низкие значения ϵ_λ в области $\lambda < 3\text{ мкм}$ и высокие для $\lambda \geq 5\text{ мкм}$.

В связи с этим цветовую температуру такого излучателя с большей достоверностью можно определять в дальней ИК-области, поскольку там зависимость W_λ излучателя наиболее близка к серой и в наибольшей мере приближается по величине к $W_{0\lambda}$ АЧТ

В ИК-спектрофотометрии обычно в качестве источника используются нихром, штифт Нернста или Глобар (SiC), который имеет примерно одинаковую величину $\epsilon_\lambda \approx 0.85$ для всей средней ИК области 2-25 мкм. 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. 2.7.7. Это происходит в результате взаимодействия кислорода воздуха с поверхностным слоем Глобара. При внешнем визуальном осмотре долго работавший при высокой температуре Глобар выглядит белесым, что явно свидетельствует о наличии видоизмененного излучающего поверхностного слоя SiC.

Все указанные окислы обладают в относительно узких участках ИК-области сильными полосами отражения ρ_λ , называемых полосами “остаточных лучей”. В этих участках спектра излучатель в наибольшей мере является не серым. В результате это приводит к тому, что в этих спектральных областях, где ρ_λ максимально будут наблюдаться минимумы W_λ . Поскольку полосы “остаточных лучей” характеристичны, т.е. надежно

характеризуют тот или иной тип химической связи окисла, поэтому, измеряя спектральную зависимость W_λ можно, тем самым, определить химический состав излучателя.

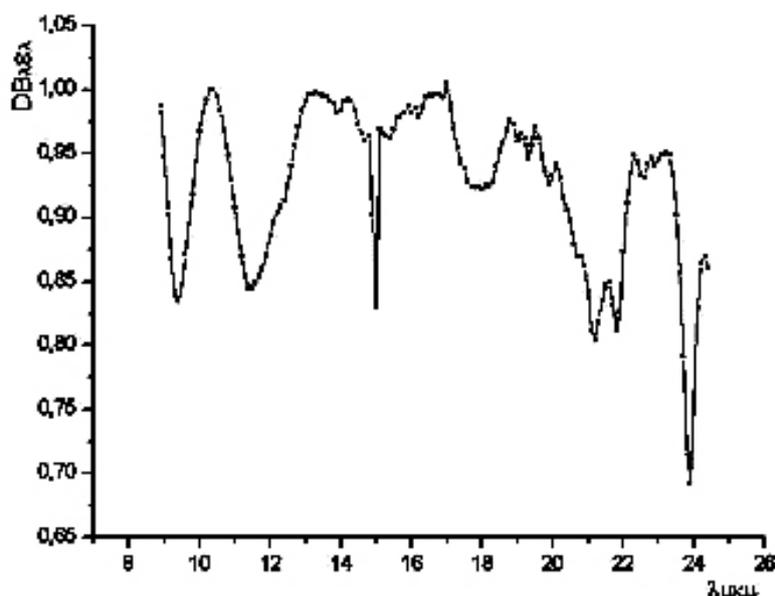


Рис. 2.7.7. Эксперимент-спектр ($DB_\lambda W_{\omega\lambda}$) ИК-излучателя карбида кремния - SiC ($T \approx 1400^\circ\text{C}$), $D = F(\lambda)$ –линейная функция.

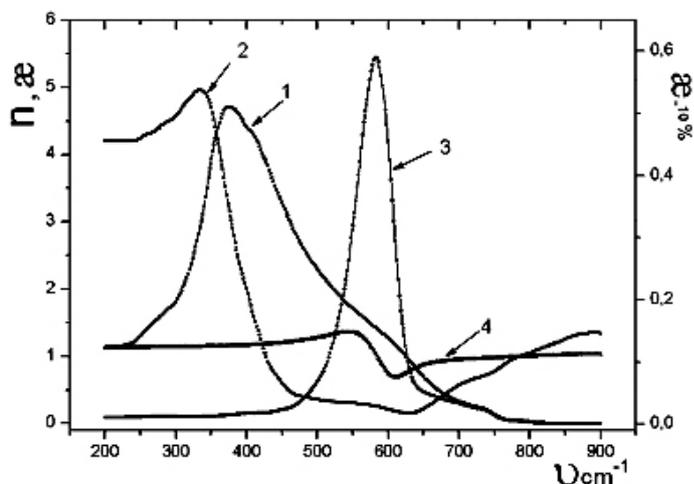


Рис. 2.7.8. Спектры показателей поглощения (α) и преломления (n) кристалла ZrO_2 - (9% Y_2O_3) и смеси ZrO_2 –воздух, $T = 295 \text{ K}$. Модель Лорентц-Лоренца (расчет). Кристалл: 1- n , 2- α ; смесь ZrO_2 (Va) – воздух: 3- n , 4- α ; Индекс внизу α означает концентрация ZrO_2 в смеси в процентах.

Если известны диэлектрические функции ϵ отдельных веществ, образующих тот или иной элемент излучательной системы, то необходимые для последующих расчетов величины ϵ многокомпонентной смеси веществ можно найти с помощью теории эффективной среды в соответствии с разными моделями: Лорентц-Лоренца, Максвелл-Гарнетта, Бруггемана. Пример такого расчета приведен для дисперсной смеси ZrO_2 –(9% Y_2O_3) на Рис. 2.7.8.

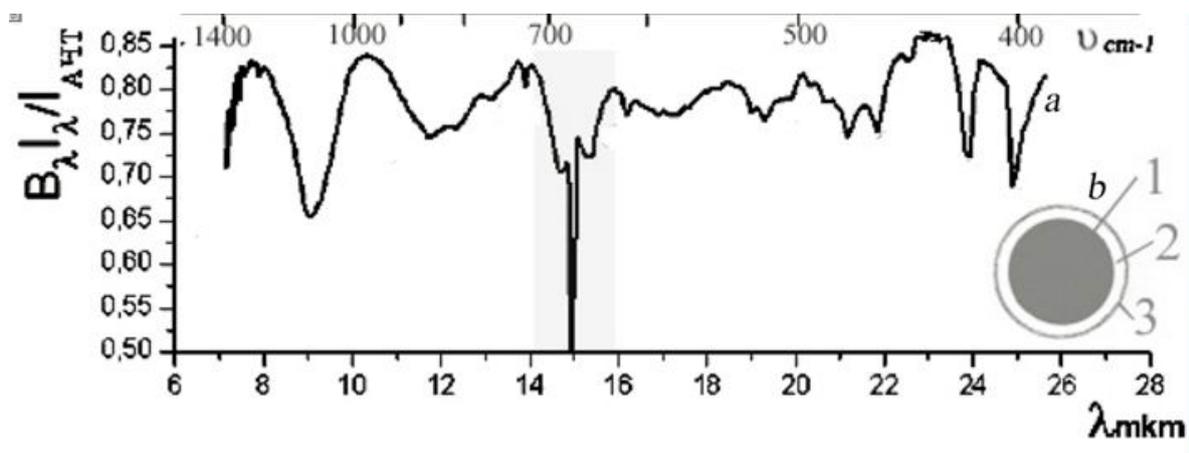


Рис. 2.7.9. а – Спектральная кривая излучательной способности $B_{\lambda} \cdot \lambda$ ИАЧТ Глобара. Выделена полоса поглощения атмосферной CO_2 . б – Оптическая модель Глобара: 1 - ядро, 2 - внутренний слой, 3 - внешний слой.

Соотношения (7.5-7.10) достаточны, чтобы в рамках оптической модели выполнить расчеты эмиссионной (излучательной) способности Глобара, который для проведения расчета, можно представить в виде 3-х слойной коллоидной системы, образованной карбидом кремния (основа – слой 1) и внедренными в него мелкими коллоидными наночастицами ряда окислов – внешние слои 2 и 3, см., Рис. 2.7.9. Размер наночастиц намного меньше длины волны. Форма частиц также может вносить свою поправку в форму расчетной полосы соответствующей компоненты, см. Рис. 2.7.10.

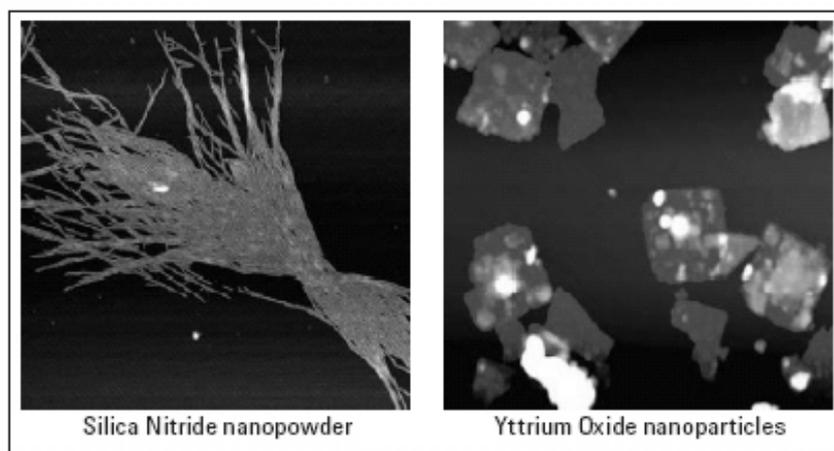


Рис. 2.7.10. Наночастицы SiN 3,6 мкм и Y_2O_3 2 мкм на слюде.

Основное отличие этих слоев заключается в более высокой концентрации окислов кремния в слое 2. Эти окислы возникают в результате выгорания и окисления при высоких температурах карбида кремния.

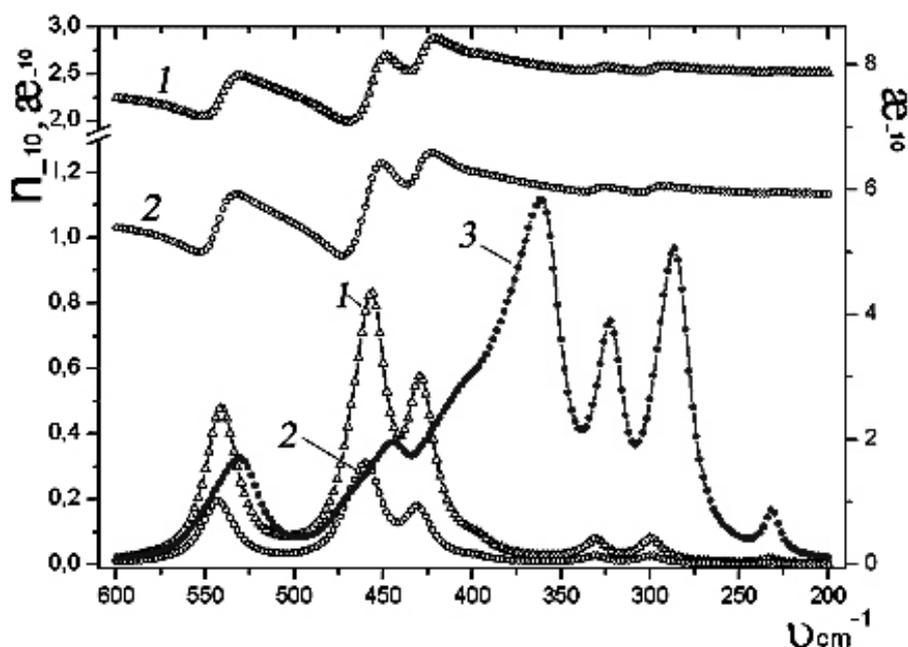


Рис. 2.7.11. Спектры показателей поглощения (κ) и преломления (n) кристаллического Y_2O_3 и смесей: (Y_2O_3 -SiC), (Y_2O_3 -воздух) для $T = 1650$ К, модель Лорентц-Лоренца (расчет). Кристалл Y_2O_3 : 1- κ , 2- n . Смеси: Y_2O_3 -SiC(3- κ), Y_2O_3 -воздух (4- κ , 5- n). Индекс внизу κ означает концентрацию Y_2O_3 в смеси в процентах.

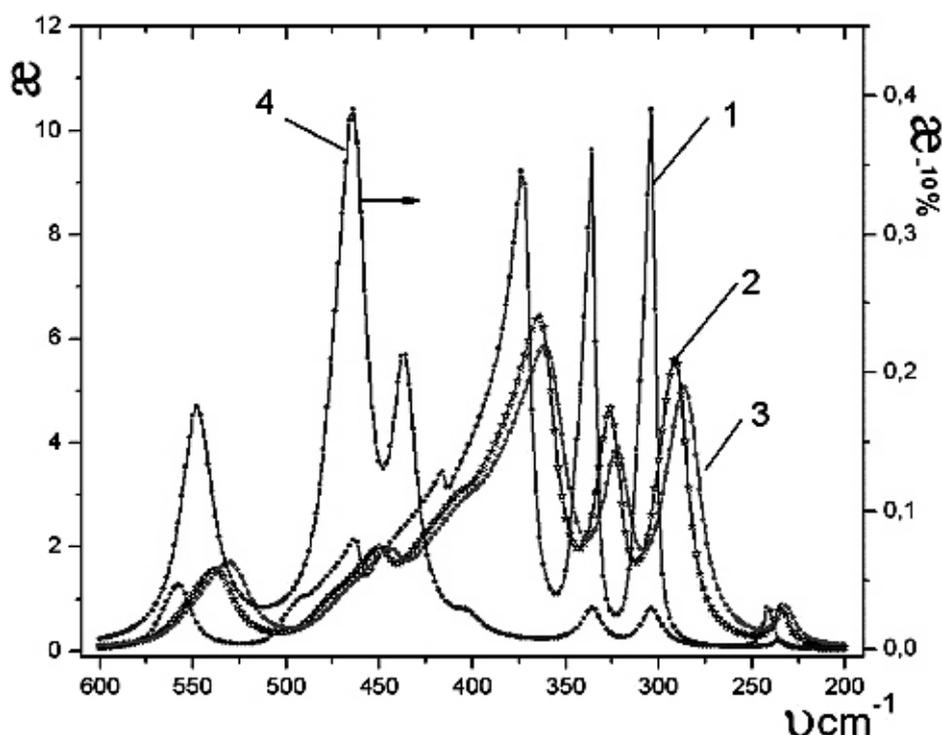


Рис. 2.7.12. Спектры показателя поглощения кристалла Y_2O_3 и смеси Y_2O_3 - воздух для ряда температур(расчет). Кристалл: 1 – 295 К, 2 – 1000 К, 3 – 1650 К; Смесь (10% Y_2O_3 -воздух) – 4 для $T = 1000$ К, модель Лорентц-Лоренца. Индекс внизу κ означает концентрацию Y_2O_3 в смеси в процентах.

Для проведения этих расчетов необходимо иметь исходные данные о свойствах этих слоев. Результаты расчета диэлектрической функции двухкомпонентных смесей для разных объемных долей веществ в смеси,

образующих слои 2 и 3, представлены на Рис. 2.7.11-2.7.12. Видно, что по мере снижения концентрации одного из компонент смеси ИК-полосы этого вещества смещаются в область высоких частот. Данный эффект принято называть “оптическим”, в отличие от химического, когда свойства вещества в смеси меняются в результате взаимодействия компонент. Оптический эффект связан с неаддитивным сложением диэлектрических функций ϵ компонент смеси. Это особенно наглядно проявляется для фундаментальных ИК-полос ($\alpha \gg 1$) с большой аномальной дисперсией.

Для таких полос со стороны ее высокочастотного крыла значения $\epsilon_1 < 0$, поэтому поле E не проникает в среду и не взаимодействует с веществом, а со стороны низкочастотного крыла значения $\epsilon_1 \gg 1$, что приводит к резкому росту E и тем самым усилению взаимодействия излучения со средой. Этот эффект хорошо заметен из рассмотрения Рис. 2.7.10, где при уменьшении концентрации Y_2O_3 в 2 раза, интенсивность низкочастотных полос 315 и 241 cm^{-1} этого вещества убывает в 86 и 54 раза, соответственно. И, наоборот, с высокочастотной стороны континуума полос Y_2O_3 интенсивность растет, для полосы 442 cm^{-1} в 2 раза. Для полос ($\alpha \leq 1$) в области, где для Y_2O_3 $\epsilon_1 \approx 1$ (например, полоса 553 cm^{-1}) имеет место практически аддитивное изменение поглощения при изменении концентрации вещества в пористой матрице, поскольку для пор также $\epsilon_1 = 1$.

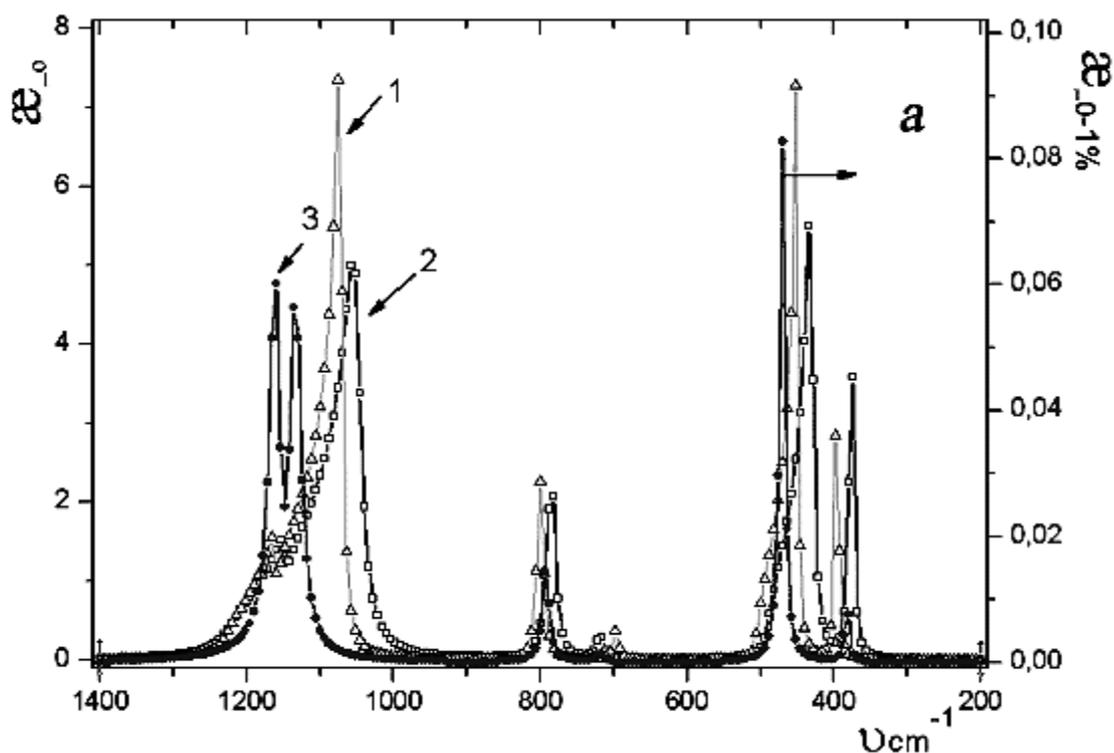


Рис. 2.7.13. Спектры показателя поглощения кристаллического кварца $\alpha-SiO_2$ и смеси $\alpha-SiO_2$ -воздух, для $T = 1650$ К; обыкновенный луч (2 расчет). Кристалл: 1 – 295 К, 2 – 1650 К; Смесь: 3 – 1650 К, модель Лорентц-Лоренца. Индексы внизу α означают концентрацию $\alpha-SiO_2$ в смеси в процентах.

Существенно отметить, что “оптический” эффект имеет знак плюс, а температурное смещение полосы ν_i обычно (но не всегда) имеет знак минус, см. ур-ие (7.8). В результате противоположного действия этих двух эффектов частоты полос, в спектре компонента с малой концентрацией ($V \leq 0.1$) в смеси, для высокой температуры будут мало отличаться от положения этих полос исходного вещества ($V = 1$) при комнатной температуре. Например, для Y_2O_3 ($V = 0.1$), $T = 1000K$ и Y_2O_3 ($V = 1.0$), $T = 295K$ положение полос 303 и 335см^{-1} остается в пределах погрешности измерений ν_i неизменным. Этот эффект наблюдается и для $\alpha\text{-SiO}_2$ в полосе 800см^{-1} , см. Рис. 2.7.13. Для соответствующего диапазона температур ($T=295\div 1650K$) такое поведение характерно для полос с умеренным поглощением ($\alpha \leq 1$): ($800, 782, 698\text{см}^{-1}$) – $\alpha\text{-SiO}_2$ и ($720, 619\text{см}^{-1}$) – α -кристобаллит. Эти эффекты необходимо принимать во внимание при интерпретации такого рода систем.

Состав пористого слоя 3 формировался на основе диэлектрических функций Y_2O_3 , $\alpha\text{-SiO}_2$ и аморфного SiO_2 . Для пор принималось значение $\epsilon \approx 1$ (воздух). При расчете спектров $\bar{\epsilon}$ исходили из того, что наночастицы Y_2O_3 и $\alpha\text{-SiO}_2$ распределены в виде мелкодисперсной смеси (диаметр $\varnothing \ll \lambda$) с концентрацией ($\leq 5\%$ объем). На основе исследований при расчетах $\bar{\epsilon}$ учитывалась произвольная ориентация микрокристаллов $\alpha\text{-SiO}_2$ в слое 3.

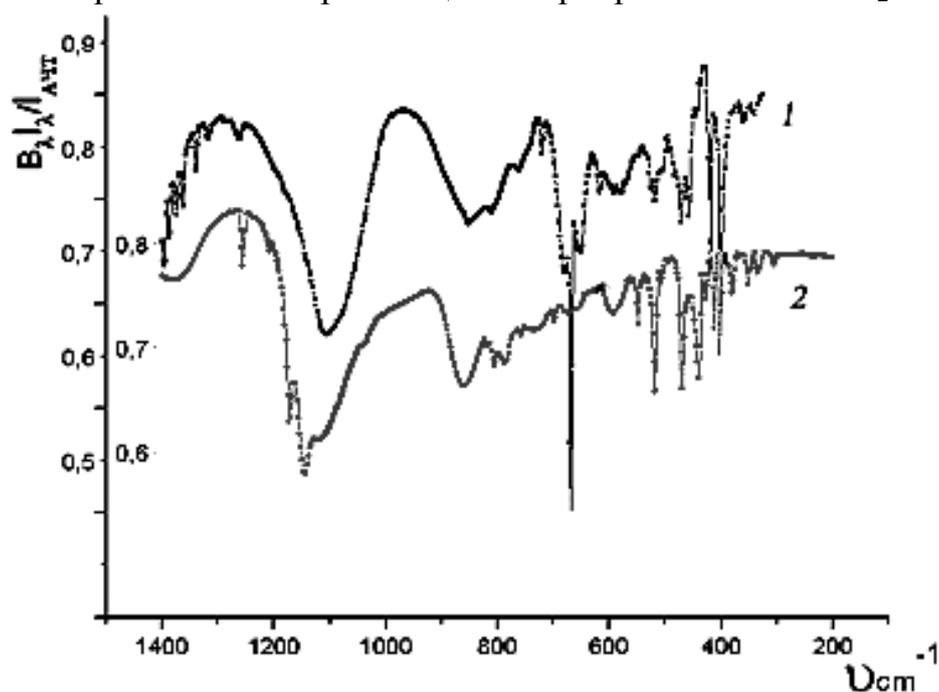


Рис. 2.7.14. Кривые спектральной эмиссионной способности Глобара: 1 - эксперимент, 2 - расчет на основе 3-х слойной оптической модели.

Поскольку аналитическое решение многопараметрической задачи с ограниченным числом известных параметров невозможно, то использовался метод численного моделирования. Сингуляризация решения обеспечивалась путем задания границ области вероятных значений искомых величин (2 - соотношение интенсивностей полос, диапазон концентраций веществ в слое, температура и др.). Концентрация веществ в

слоях и оценка толщин слоев 2, 3 определялись моделированием для диапазона температур $T = 1000-1700$ К (шаг 100К) с помощью программного обеспечения. Критерием достоверности расчета была минимизация величины S , определяемой из ур-ия:

$$S = \sum_{j=1}^N \left[B \frac{I_{\lambda}}{T_{ACT}^{j, \text{экспер}}} - (1 - R_{j,m, \text{расчет}}) \cdot T_{j,m, \text{расчет}} \right]^2 \quad (2.56)$$

где j – единичный спектральный интервал, N – число элементов спектра, m – номер слоя.

$R_{j,m, \text{расчет}}$ – отражение от системы слоев $m = 1, 2$, при $T = 1650$ К.

$T_{j,m, \text{расчет}}$ – пропускание внешнего слоя, $m = 3$, при $T = 1350$ К

Результаты расчетов параметров слоев, выполненные на основе оптической модели с помощью ур-ия (7.12), для наиболее характерного диапазона частот $1400-200$ см^{-1} , представлены на Рис. 2.7.14.

Расчетные данные весьма полезны для интерпретации эксперимента. В частности, эти сведения позволяют сделать ряд выводов о строении слоя 3 и его температуре, которая по проведенным оценкам составила $T = 1400\text{К} \pm 100$. Дополнительная оценка температуры, выполненная на основе использования эффекта смещения частоты от температуры, см. ур-ие (7.21), дала значение величины $T = 1250\text{К} \pm 150$. Для вычислений температуры была использована изолированная полоса $\text{Y}_2\text{O}_3 - 558$ см^{-1} ($T_0 = 295\text{К}$), что повышало точность определения ее частоты и, соответственно, температуры.

Вместе с тем, сопоставление эксперимента и расчета показывает, что число мелких деталей в экспериментальном спектре заметно больше. Это связано с целым рядом причин: наличием в исследуемых слоях кристаллических образований с различающимися химическими группами (например, SiO_4 , Si_2O_7 , Si_3O_{10} и т.д.), дисперсией размеров наночастиц ($\lambda \gg \Delta \geq \lambda$), образующих слои, концентрационной неравномерностью распределения компонент по поверхности излучателя.

Мелкие детали на контуре основных полос связаны с модификациями кремнезема и, возможно, с примесями, что приводит к образованию групп типа Me-Si-O , где $\text{Me} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}$ и др. Эти факторы будут приводить к нарушению симметрии тетраэдра $[\text{SiO}_4]$, образующего структуру типичных трехмерных каркасных силикатов, к каким относится α -кварц. Нарушение симметрии тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ в свою очередь снимает вырождение с ряда колебаний, например с валентных колебаний ν_1 и ν_3 группы Si-O в тетраэдрическом окружении, что также будет приводить к мультиплетности спектра. Поскольку кремний в силикатных структурах может находиться и в октаэдрическом окружении $[\text{SiO}_6]$, то это также будет приводить к низкочастотному смещению полос при сопоставлении с тетраэдром $[\text{SiO}_4]$.

Анализ положения частот в экспериментальном спектре, которые ранее были отнесены к Y_2O_3 , α - SiO_2 и α -кристобаллиту дает основание для

вывода о наличии в составе слоя 3 не только мелкодисперсной фазы ($\emptyset \ll \lambda$)-*a*, параметры которой рассчитывались с помощью ур-ия (2.46), но также и крупнодисперсной фазы ($\emptyset \leq \lambda$)-*b*. Учет в слое 3 наночастиц с размерами $\emptyset \leq \lambda$ (фаза *b*) приводит к появлению в расчетном спектре новых полос 398 и (432, 372, 342 см^{-1}), см. Рис. 2.7.14, которые относятся к Y_2O_3 и $\alpha\text{-SiO}_2$ соответственно. Расчет спектра наночастиц с размерами $\emptyset \leq \lambda$ проводился по формулам Ми. При сопоставлении расчета с экспериментом заметно общее сходство спектров.

Когда ИК-полосы фаз (*a, b*) характеризуются малым поглощением ($\alpha \leq 1$), выполняется закон аддитивного сложения диэлектрических функций ϵ_2 компонент смеси, ур-ие (2.46). Этот закон выполняется особенно хорошо для тех спектральных диапазонов, где вещественные части диэлектрических функций мало различаются между собой, т.е. когда $\epsilon_{1a} \approx \epsilon_{1b}$. Если ИК-полосы фаз (*a, b*) близки или сопоставимы по интенсивности, условие аддитивности сложения ϵ_2 позволяет записать равенство $\epsilon_{2a} \cdot V_a \approx \epsilon_{2b} \cdot V_b$, для двухкомпонентной смеси ($V_a + V_b = 1$), где V_a, V_b – объемные доли смеси. Поскольку $\epsilon_{2a} \ll \epsilon_{2b}$, то для выполнения предыдущего равенства должно выполняться условие $V_a \gg V_b$. Из этого условия следует, что объемное содержание крупнодисперсной фазы в слое 3, если судить по близкой интенсивности соответствующих полос в экспериментальном спектре, примерно на два порядка должно быть меньше, чем мелкодисперсной. Следует отметить, что расстояния между крупными наночастицами $\emptyset \leq \lambda$, распределенными на поверхности, должно заметно превышать λ .

Таким образом, 3-х слоевая модель обеспечивает описание эмиссионных свойств ИК-источника на основе карбида кремния в области 2-50 мкм с учетом различий в физико-химических свойствах и температуре слоев. Кроме того, оптическая модель позволяет выполнить оценки параметров слоев, а также помогает установить природу основных поликристаллических структур, образующихся в поверхностном слое карбида кремния, работающего на воздухе при высокой температуре.

Литература к разделу 2.7

1. Кизель В.А. Отражение света. М.: Наука, 1973, 351с.
2. Кубелка. Спектроскопия отражения (Теория, методы, техника). М.: Мир, 1978.
3. Излучательные свойства твердых материалов. // Справочник. Под ред. А.Е.Шейндлина. М.: Энергия 1974, 472с.
4. Новицкий Л.А., Степанов Б.М Оптические свойства материалов при низких температурах // Справочник. М.: Машиностроение. 1980. 224с.
5. Петров В.А. Излучательная способность высокотемпературных материалов. М.: Наука, 1969
6. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М. Мир, 1982.
7. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М. Мир, 1985.

8. Trof W.J., Thomas M.E. Yttrium Oxide (Y₂O₃).—in "Handbook of Optical Constants of Solids". V.2. // Ed. E.D.Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. p.1079
9. Thomas M.E. Temperature Dependence of the Complex Index of Refraction—in "Handbook of Optical Constants of Solids".V.2 // Ed. E.D.Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. P.177
10. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 218с.
11. Mitra S.S. Optical Properties of Nonmetallic Solids for Photon Energies below the Fundamental Band Gap—in "Handbook of Optical Constants of Solids", V.1 //Ed. E. D. Palik. Acad. Press, San Diego, 1991. p. 213-270.
12. Myers, V. H., A. Ono, D. P. DeWitt. "A Method for Measuring Optical Properties of Semitransparent Materials at High Temperatures," AIAA Journal, 1986, V.24, p. 321–326
13. M. A. Havstad. "Flashlamp Envelope Optical Properties and Failure Analysis". //Engineering Research, Development and Technology. Thrust Area Report UCRL 53868-96, 5. Materials Science and Engineering. p.11-16
14. Skettrup, T. (1978), "Urbach's Rule Derived from Thermal Fluctuations in the Bandgap Energy," Phys.Rev.B 18, p. 2622.
15. Dow, J. P., and D. Redfield (1972), "Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges," Phys. Rev.B 5, p. 594.
16. Maltby, J., V. C. Garcia, and B. T. Kornblum (1996), "Radiation-Induced Thermal Stresses in High-Power Flashlamps," Engineering Research, Development and Technology, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, Calif., UCRL-53868-96.
17. Проспекты фирмы Harrick Sci. Corp (USA).

2.8. Терагерцовая спектроскопия

В последнее десятилетие наблюдается рост числа фундаментальных и прикладных работ в области генерации и применения излучения в интервале длин волн от 75 мкм до 7.5 мм, что соответствует частотному диапазону 40 ГГц – 4 ТГц (133 см^{-1} – 1.33 см^{-1}). Эта область лежит между фотоникой и электроникой, перекрываясь с длинноволновым далеким инфракрасным излучением и высокочастотными миллиметровыми волнами.

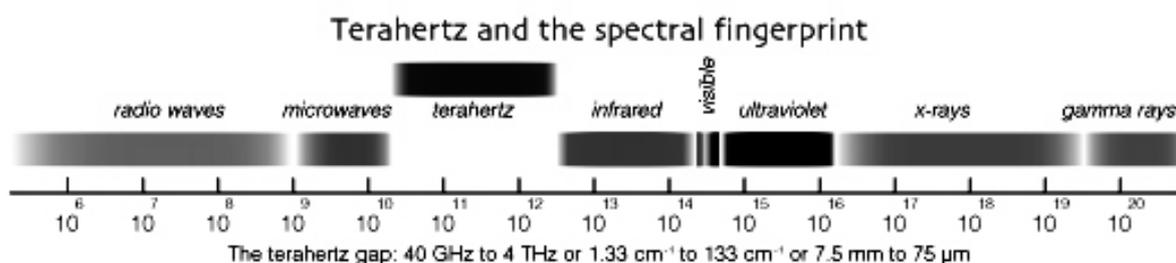


Рис. 2.8.1 Диапазон эл-магнитных волн

Исследования в длинноволновом ИК-диапазоне проводились ранее с применением в качестве источника лампы обратной волны (ЛОВ). В лампе обратной волны генерация непрерывного излучения происходит при взаимодействии пучка электронов с электромагнитной волной. Электромагнитная волна, распространяющаяся навстречу пучку, модулирует и группирует электроны. Образующиеся сгустки электронов при своём движении наводят электромагнитное поле в замедляющей системе и отдают ему свою энергию. В качестве детекторов применяются оптико-акустические преобразователи, действие которых основано на воздействии на мембрану переменного давления газа при поглощении им модулированного излучения, полупроводниковыми фоторезисторами, либо полупроводниковыми или сверхпроводящими болометрами. С помощью ЛОВ получали непрерывное излучение в диапазоне примерно от 2 см^{-1} до 50 см^{-1} , при этом для перекрытия всего этого диапазона требуется несколько таких ламп, каждая из которых работает в своём относительно узком спектральном диапазоне с разрешением порядка 10^{-8} см^{-1} . Смена ЛОВ в процессе работ, связанных с получением спектров была трудоемкой и обычно такого рода опыты проводились в узком спектральном интервале, практически на одной длине волны.

За последние годы появился целый ряд новых типов источников терагерцового излучения от милливаттных генераторов субпикосекундных импульсов широкополосного излучения на основе фемтосекундных лазеров до лазеров на свободных электронах, генерирующих перестраиваемое узкополосное когерентное излучение со средней мощностью до сотен ватт.

Интерес к терагерцовому излучению обусловлен следующими его свойствами:

- это неионизирующее излучение (энергия фотонов $0,04 - 0,004 \text{ эВ}$);
- это область вращательных спектров молекул, колебаний биологически важных коллективных мод ДНК и белков, колебаний твердотельной плазмы;
- это область водородных связей и Ван-дер-Ваальсовских сил межмолекулярного взаимодействия;
- это излучение хорошо проходит через мутные среды и мелкодисперсные материалы из-за резкого подавления рэлеевского рассеяния ($1/\lambda^4$);
- энергия фотонов терагерцового излучения лежит в области энергетической щели сверхпроводников.

Импульсы терагерцового (ТГц) излучения обычно возбуждаются фотопроводящим диполем в виде металлических полосок, см. схему Рис. 2.8.2, с помощью ультракороткого лазерного импульса с длительностью < 100 фемтосекунд. В результате возникает ТГц излучение, амплитуда которого в пикосекундной временной шкале показана на Рис. 2.8.3.

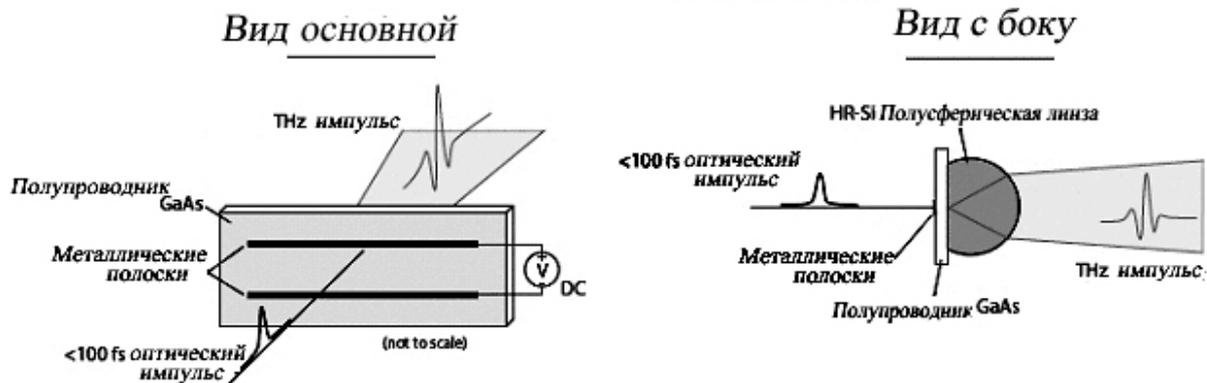


Рис. 2.8.2 Схема терагерцового излучателя на GaAs.

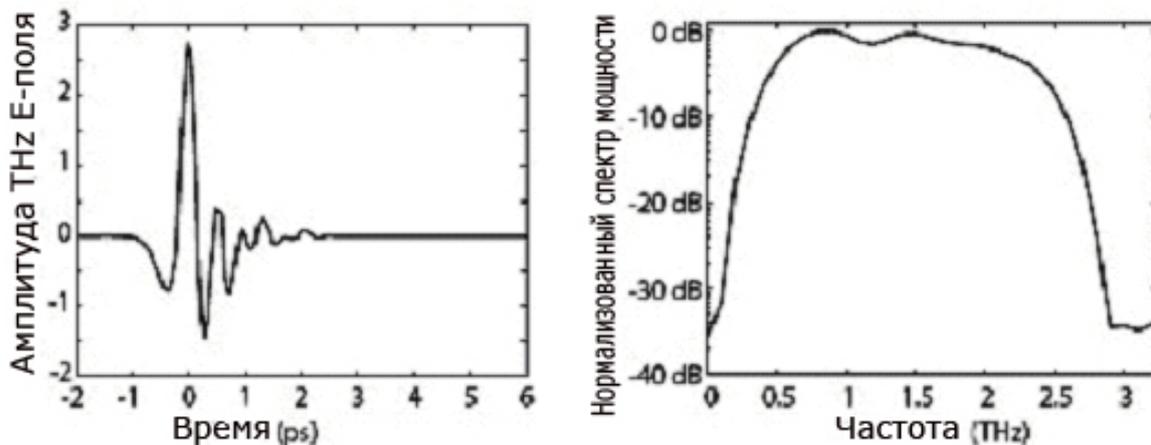


Рис. 2.8.3 Амплитуда поля E (слева) и спектр мощности (справа) импульсного терагерцового излучателя.

Специальные линзы из высокоомного Si ($> 10 \text{ k}\Omega/\text{cm}$) используются для улучшения связи между ТГц излучением и подложкой GaAs. Поскольку показатели преломления Si ($n = 3.418$) и GaAs близки, то в результате минимизируются нежелательные эффекты интерференции. Линзы из высокоомного Si также могут быть использованы для фокусировки широкополосного ТГц импульса в узкий Гауссовский с пучок с размером площадки в фокальной плоскости $\approx 200 \text{ мкм}$, что важно для интеграции с одномодовыми микрофотонными волноводами.

До недавнего времени источники терагерцового излучения были только в отдельных физических лабораториях и почти полностью отсутствовали в материаловедческих, химических, и медицинских лабораториях. Создание лазеров на свободных электронах, как источников терагерцового излучения, позволило создать на их базе центры коллективного пользования в США, Голландии и Японии, которые используются учеными разных специальностей. Источник терагерцового излучения на свободных электронах имеется также и в СО РАН г.Новосибирск, что позволяет:

- плавно перестраивать длину волны излучения в диапазоне 200-30 микрон с монохроматичностью лучше 0,3%;

- иметь большую среднюю мощность (до 400 Вт);
- иметь короткие импульсы излучения (меньше 100 пс);
- иметь большую пиковую мощность (0,5 – 1 МВт);
- иметь полностью пространственно когерентный источник с длиной продольной когерентности ~ 2 см.

Однако эффективное использование лазера на свободных электронах сталкивается с проблемой детекторов (одно- и двух координатных), монохроматоров, оптических элементов (выходные окна, поляризаторы, фокусирующие зеркала, линзы).

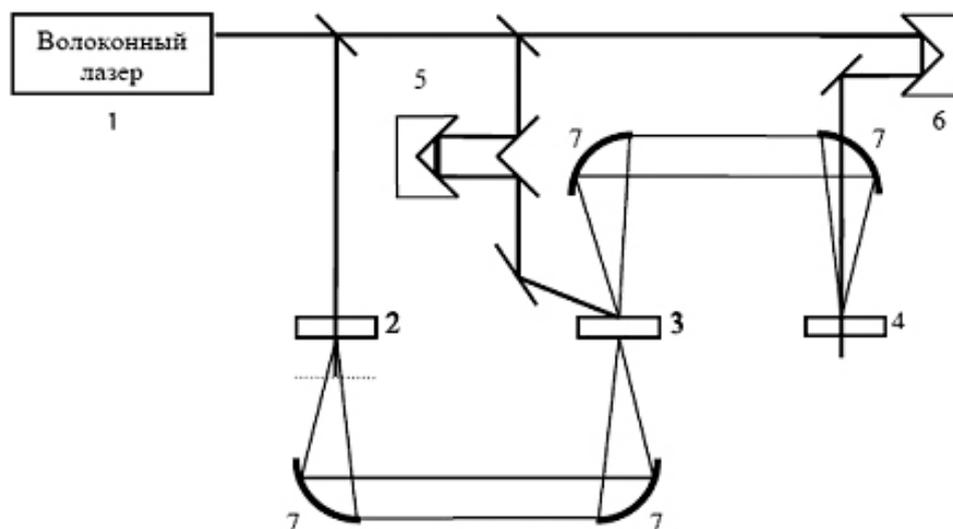


Рис. 2.8.4 Принципиальная схема терагерцового спектрометра. 1 - лазер накачки, 2 - генератор ТГц сигнала, 3 - образец, 4 - приемник, 5,6 - линии задержки, 7 - металлические зеркала.

Новые методы генерации и детектирования ТГц излучения основаны на использовании конверсии частоты при помощи нелинейной оптики. ТГц методики сочетают импульсный ультрабыстрый лазер и оптоэлектронику для генерации терагерцового излучения с субпикосекундной длительностью импульса. Типичная установка, см. Рис. 2.8.4, включает твердотельный лазер с синхронизацией мод, выдающий импульсы длительностью порядка 100 фс.

Сравнительно недавно появился совершенно новый метод исследования спектров в дальнем ИК диапазоне - метод импульсной терагерцовой спектроскопии. В импульсной терагерцовой спектроскопии, Рис. 2.8.2, в основном для генерации терагерцового излучения используются дипольные антенны и нелинейные кристаллы на эффекте оптического выпрямления, которые обеспечивают когерентное широкополосное излучение в диапазоне от 3 см^{-1} до 100 см^{-1} . Особенностью терагерцовой спектроскопии по сравнению другими методами спектроскопии в дальнем ИК диапазоне является то, что при измерениях непосредственно прописывается зависимость поля E от времени, что позволяет осуществлять спектроскопию с временным разрешением.

Для генерации и детектирования терагерцовых импульсов используется импульсное лазерное излучение с длительностью импульса порядка 100 фс. Обычно используется лазер на кристалле Ti:сапфир, рабочий диапазон 750-850 нм. Для генерации терагерцового излучения применяются кристаллы GaAs, InP и др., а также нелинейные кристаллы ZnTe, LiNbO₃. Детектирование терагерцового излучения происходит в нелинейном кристалле. В основе принципа детектирования терагерцового излучения лежит эффект Поккельса.

В последнее время чаще стали использоваться фемтосекундные волоконные лазеры, работающие на длине волны 1,55 и 1,06 мкм. Эти лазеры имеют существенно меньшие размеры по сравнению с лазером на титанате сапфира, при этом эти лазеры не уступают по мощности и по параметрам генерируемого излучения. Для этого диапазона длин волн были разработаны генераторы терагерцового излучения на базе полупроводника InGaAs. При этом детектирование терагерцового излучения осуществляется в нелинейном кристалле GaP.

В качестве оптических материалов (линзы, окна) в ТГц диапазоне. используется высокоомный кремний (поглощение для этого диапазона частот должно быть $< 0.5\text{см}^{-1}$), полиэтилен, фторопласт и кварцевое стекло КУ-1, см. Рис. 2.8.5-6.7.

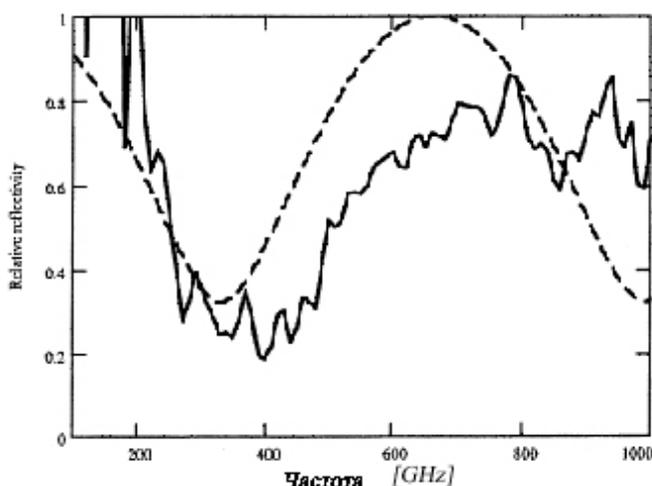


Рис. 2.8.5. Отражение плавленного кварца в области 200-1000 GHz. Сплошная линия - шлифованная поверхность. Штриховая - после модельного учета влияния шероховатого слоя.

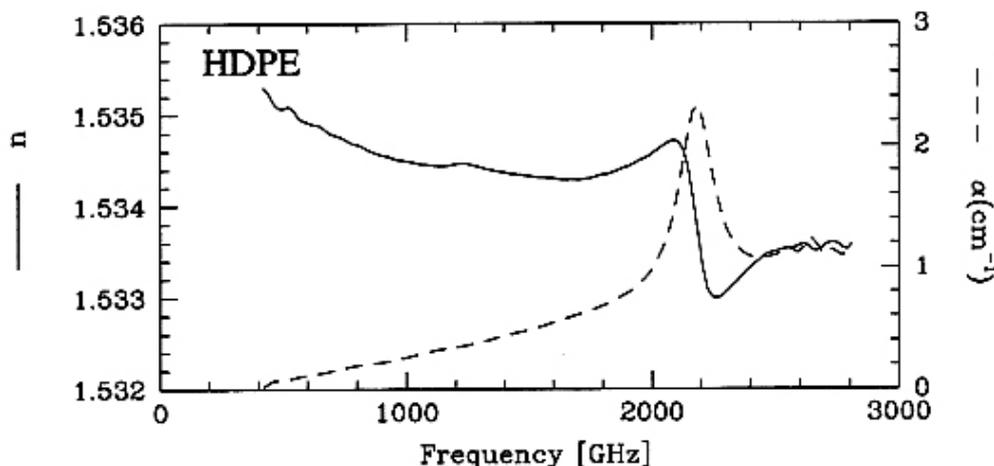


Рис. 2.8.6. Оптические постоянные полиэтилена высокой плотности (HDPE) в области 400-3000GHz

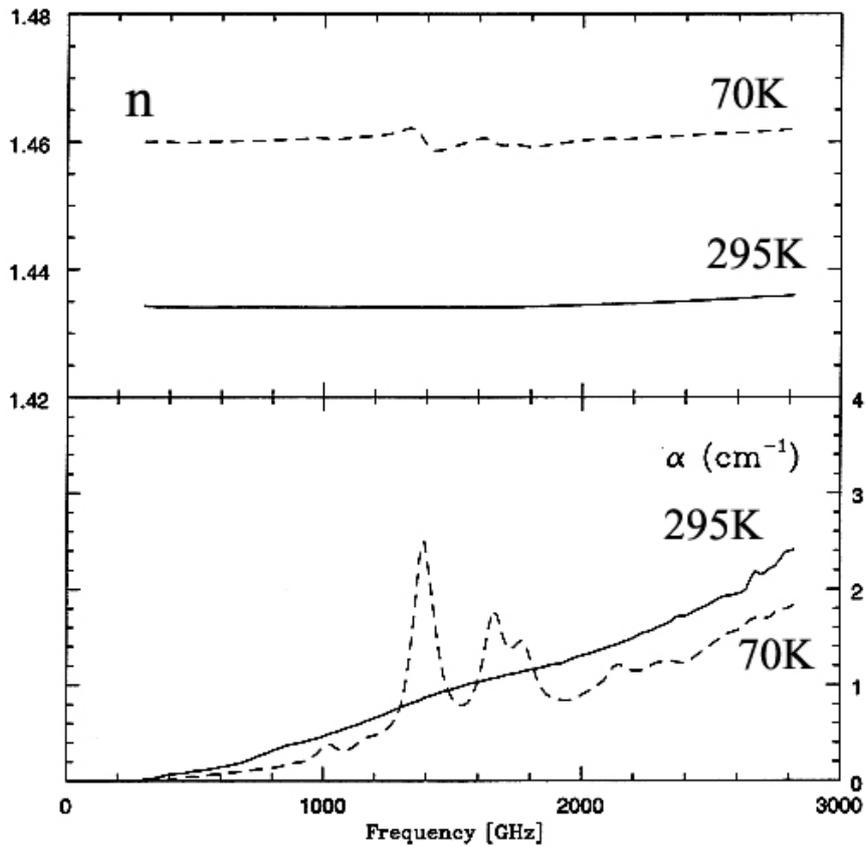


Рис. 2.8.7 Оптические постоянные тефлона (PTFE) в области 400-3000 GHz для двух температур 70 К и 295 К.

Терагерцовая спектроскопия позволяет изучать вращательное движение молекул паров воды, см. Рис. 2.8.8, и область водородных связей в конденсированной среде, см. Рис. 2.8.9.

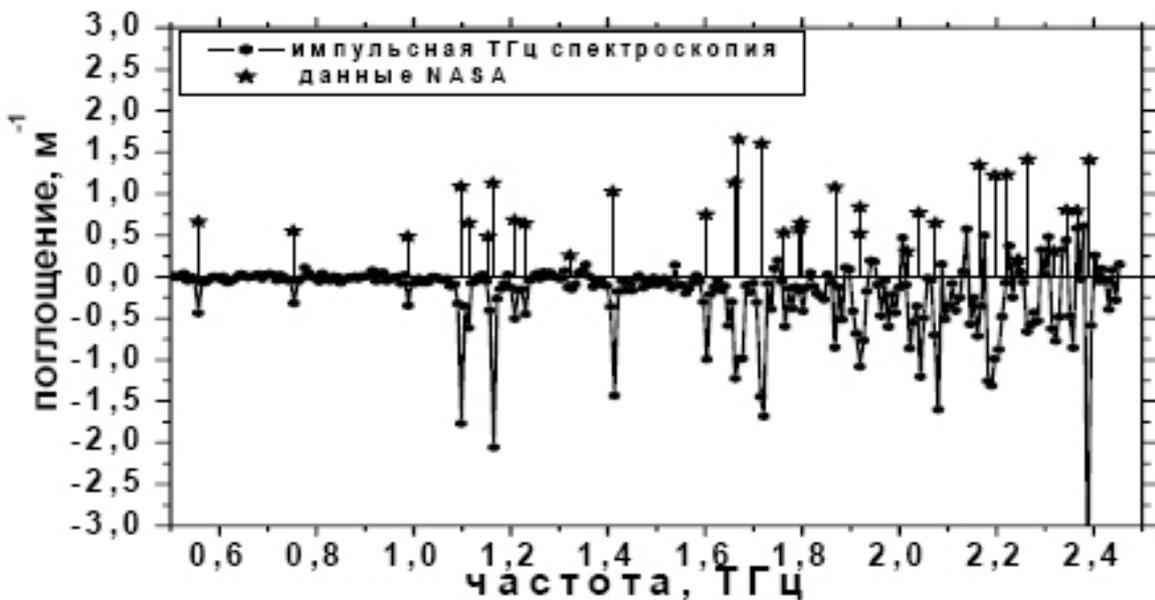


Рис. 2.8.8 Спектр поглощения паров воды на воздухе (трасса 55 см, нормальные условия). Экспериментальные данные даны со знаком минус. Данные НАСА изображены звездочкам, для наглядности эти данные отложены вверх.

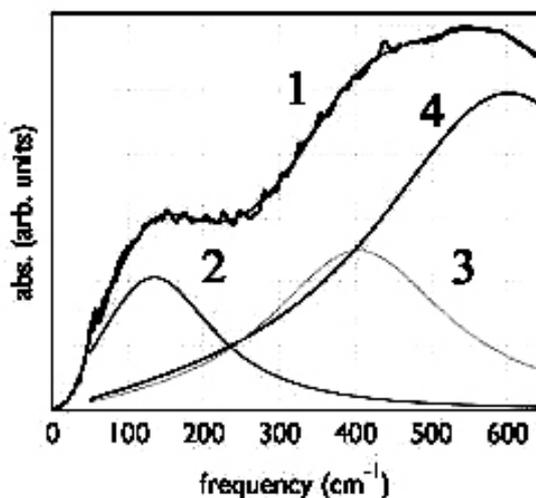


Рис. 2.8.9 Спектр жидкой воды в далекой ИК-области 1 - 600 cm^{-1} -эксперимент, 2 - Полоса диффузионной переориентации $< 30 \text{ cm}^{-1}$, 3 - полоса Н-связи (60 cm^{-1} деформационные, 180 cm^{-1} валентные колебания), 4 - либрационные колебания одиночных молекул $\approx 550 \text{ cm}^{-1}$.

Возможность получения дополнительной информации в различных областях науки и техники с использованием ТГц излучения следует из примеров, приведенных на Рис. 2.8.10-6.13. Наиболее перспективными направлениями применения терагерцового излучения считаются астрономия, физика молекулярных комплексов и медицина. В приложении к астрономии это связано с особенностями информации о свойствах объекта, которая может быть получена из анализа ТГц излучения, а также малыми потерями на поглощение и рассеяние длинноволнового излучения, см. Рис. 2.8.10.



Рис. 2.8.10. Изображение галактики М33, полученное на длине волны $\lambda = 100 \text{ мкм}$.

При рассмотрении Рис. 2.8.11 видны различия между изображением листа в видимой области и новыми деталями видео-изображения, полученного в ТГц диапазоне.

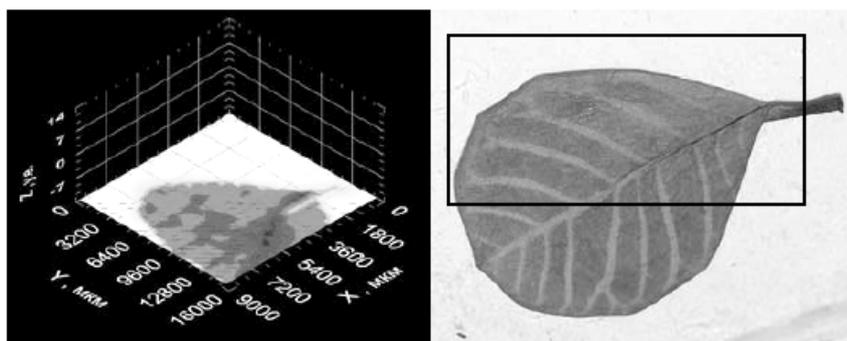


Рис. 2.8.11. Справа. Фото листа в видимой области. Слева. Видео-изображение в ТГц диапазоне.

Высокая чувствительность и характеристичность терагерцовой спектроскопии можно проиллюстрировать на исследовании коллективного движения сложных биосистем. На Рис. 2.8.12 сопоставлены чувствительности методов ИК и ТГц спектроскопии применительно к изучению поведения разных форм триаланина в воде.

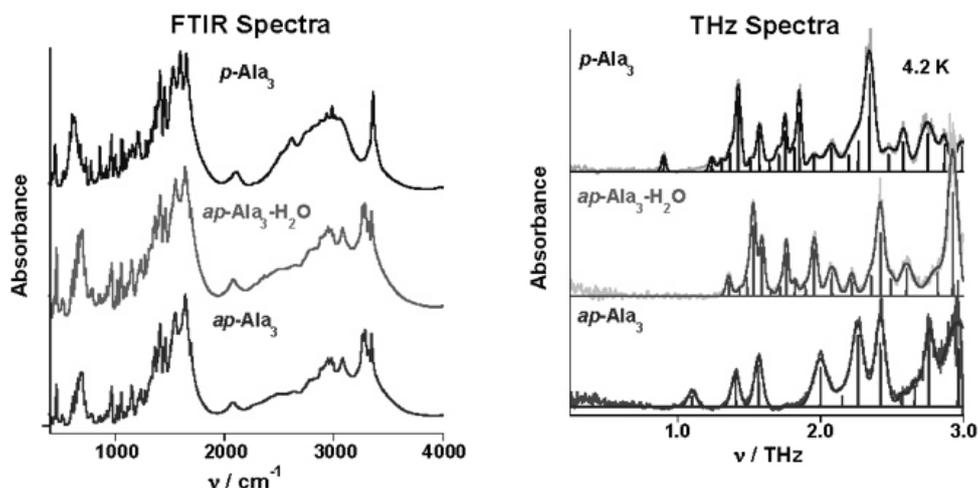


Рис. 2.8.12. Слева. ИК-Фурье спектры трех кристаллических форм триаланина, спектры весьма близки. Эти кривые показывают слабое влияние воды на спектры. Справа. ТГц спектры трех кристаллических форм триаланина. Все три спектра индивидуальны. Эти кривые показывают высокую чувствительность к присутствию воды.

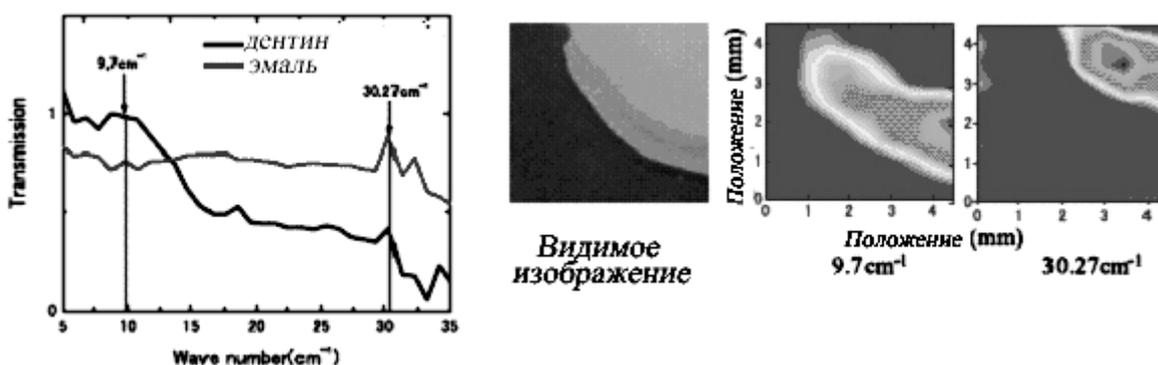


Рис.2.8.13. Слева. Спектры пропускания дентина и эмали зуба человека в диапазоне 5-35 cm^{-1} . Справа. Фото шлифа зуба и 2-D видео-изображения этого участка для $\nu = 9,7 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu = 30,27 \text{ cm}^{-1}$.

В настоящее время уже выпущен первый промышленный спектрометр с приставкой НПВО для работ в терагерцовом диапазоне, см. Рис. 2.8.13.



Рис. 2.8.14 Промышленный терагерцовый Фурье-спектрометр TPS Spectra 300 ATR, фирма TeraView (USA), с приставкой НПВО [диапазон 0.06 ТГц – 4 ТГц (2 см^{-1} - 120 см^{-1})].

Терагерцовый диапазон представляет интерес и в том отношении, что он позволяет изучать свойства реальных многоэлементных структур, отображая в спектрах их эффективные диэлектрические и магнитные свойства, см. примеры на Рис. 2.8.15-8.17.

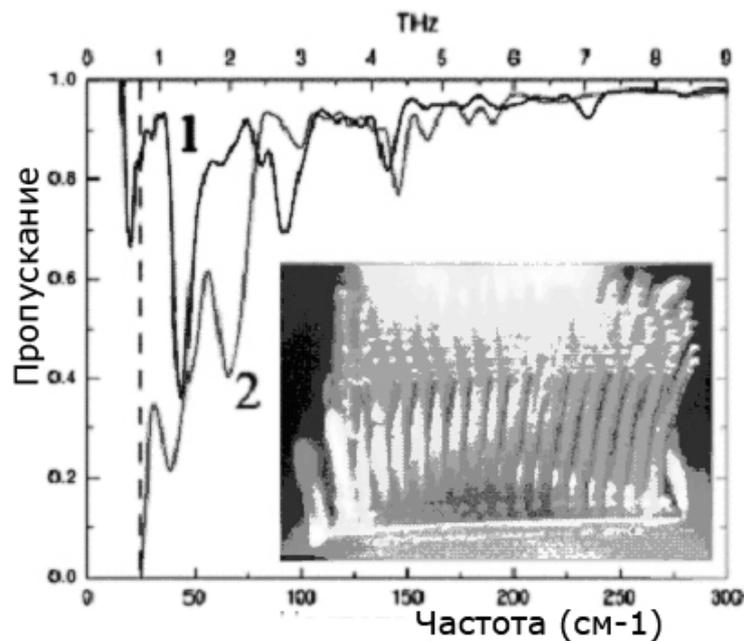


Рис. 2.8.15. Спектры пропускания электрического метаматериала. 1 - поляризация \perp проволочкам, 2 - поляризация \parallel проволочкам. Пропускание вблизи плазменной частоты равно нулю. Радиус проволочек r равен 15 мкм и соотношение $\lambda/r \approx 3.6$.

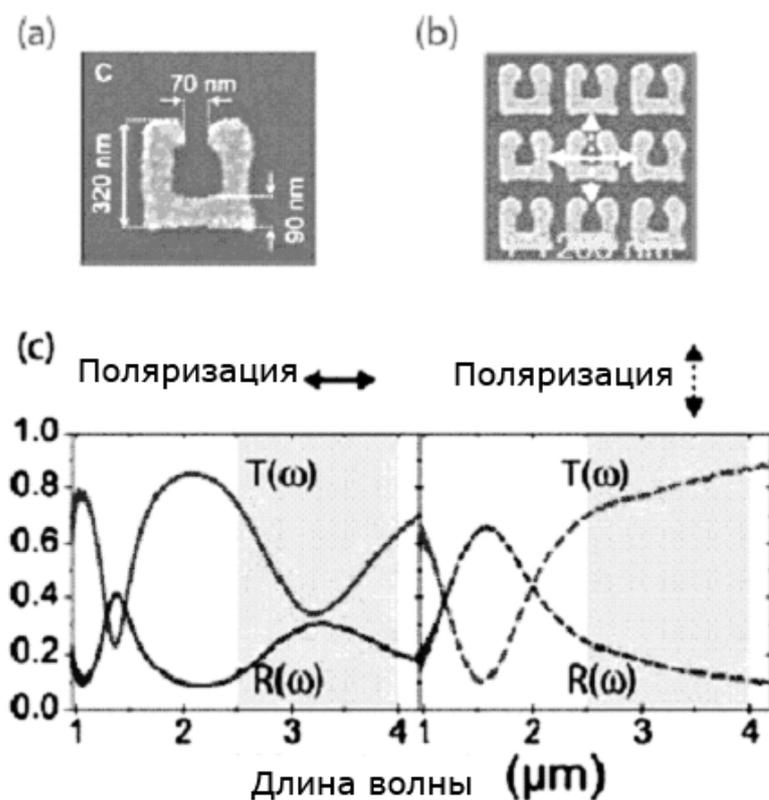


Рис. 2.8.16. Метаматериалы на основе периодических структур с параметрами для ближней и средней ИК-области. (а) - фото типичной ячейки, (б) - фото множества ячеек, (с) - спектры пропускания и отражения этой структуры для двух типов поляризованного света. Указано над рисунками. Постоянная периодической структуры $a = 450$ нм.

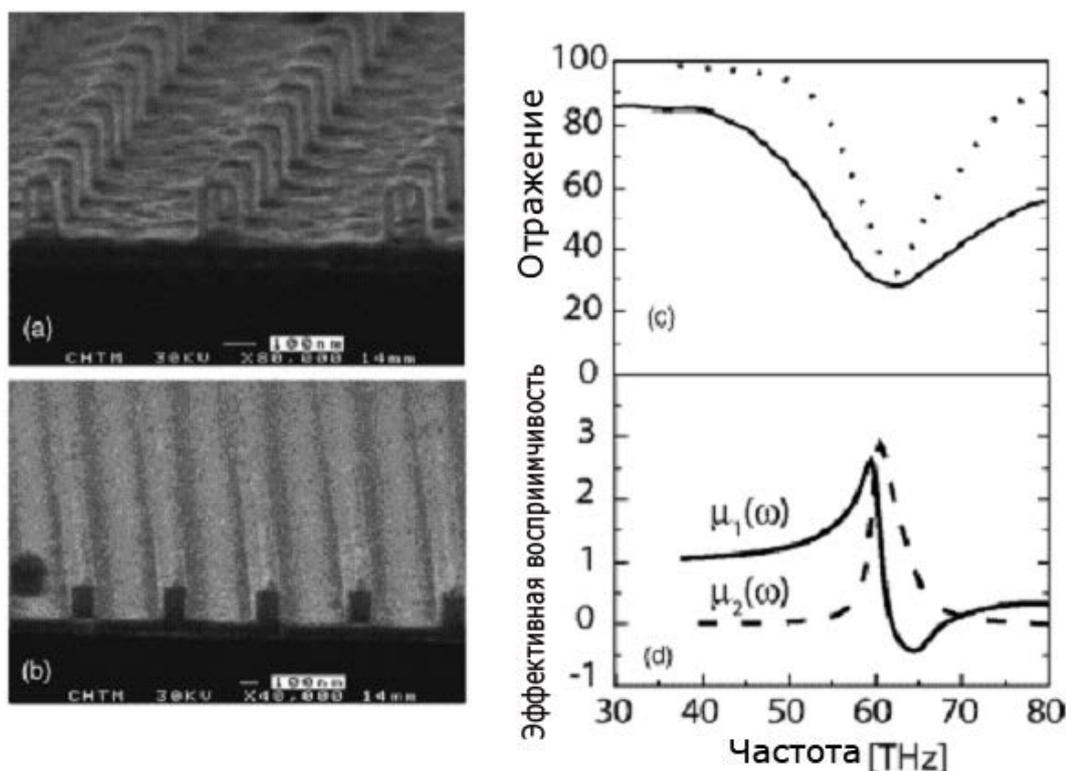


Рис. 2.8.17. Магнитный метаматериал, разработанный для средней ИК области. (а) и (б) - фото периодических структур, элементов структуры равен 100нм. (с) - отражение от структуры типа (а), вещественная и мнимая составляющие эффективной магнитной восприимчивости этой структуры.

В терагерцовом диапазоне широко применяются методы Фурье преобразования сигнала, методы отражения и НПВО, а также спектроскопии комбинационного рассеяния. Однако метод КР на частотах $< 100\text{см}^{-1}$ имеет ряд особенностей, которые ограничивают спектральный диапазон в низкочастотной области. В терагерцовом диапазоне спектры КР имеют сильный фон, на котором видны относительно слабые линии. Фон представляет собой крыло линии Релея, который тем больше и шире, чем больше и тяжелее молекулы исследуемого вещества. Фон обусловлен свойствами вещества и может меняться для одного и того же вещества, в связи с этим спектры КР не обладают абсолютной повторяемостью.

Литература к разделу 2.8

1. Woolard D.L., Loerop W.R., Shur M.S. Terahertz Sensing Technology: Vol. 1 and 2. World Scientific, New Jersey, 2003.
2. George P.A. An Overviwe of Terahertz Spectroscopy. School of Electrical and Engineering, Cornell University, NY, 2008
3. Sakai K. Terahertz Optoelectronics. Springer-Verlag, Berlin, 2005
4. Mittleman D. Sensing Terahertz Radiation. Springer-Verlag, Berlin, 2003
5. Беспалов В.Г., Крылов В.Н., Путилин С.Э., Стаселько Д.И. Оптика и спектр. т. 93. № 1. с.158-162, 2002.
6. Братман В.Л., Гинцбург В.А., Гришин Ю.А. и др. Изв.Вузов Радиофизика, 2006.
7. Шашкин В.И., Вакс В.Л., Данильцев В.М. и др. Изв.Вузов Радиофизика, т.48, №6, с.544-551, 2005
8. Востоков Н.В., Гусев С.А., Данильцев В.М. и др. Физика и техника полупроводников, т.39, №1, с.92-95, 2005
9. Кошелец В.П., Дмитриев П.Н., Ермаков А.Б. и др. Изв.Вузов Радиофизика, т.48, №10-11, с.1-8, 2005
10. Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Колданов В.А. и др. Физика плазмы т.31, №4, с.1-9, 2005
11. Вдовин В.Ф. Изв.Вузов Радиофизика, т.48, №10, 2005
12. Большаков О.С., Вдовин В.Ф., Елисеев А.И. и др. Радиотехника и электроника, т.50, №11, 2005
13. <http://fir.fir.fukui-u.ac.jp/FIRpamphlete.pdf>
14. Mittleman D. M., Jacobsen R. H., Nuss M. C. T-ray imaging. IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. 1996. V.2. p.679–692.
15. Hu B.B., Nuss M. C. Imaging with terahertz waves. Opt. Lett. 1995. V.20. p.1716–1718.
16. Thrane L., Jacobsen R.H., Jepsen P.U., Keiding S.R. THz reflection spectroscopy of liquid water. Chem. Phys. Lett. 1995. V.240. p.330.
17. Mittleman D. M., Gupta M., Neelamani R., Baraniuk R. G., Rudd J. V., M.Koch. Recent advances in terahertz imaging. Appl. Phys. 1999. V. B. 68, p.1085-1094.

18. Silin V.I., Voronov S.A., Yakovlev V.A., Zhizhin G.N. International J.of Infrared and Millimeter Waves. 10(1), p.101, 1989.

2.9. Калибровочные стандарты в спектрофотометрии

Количественные измерения физических величин производятся на специальных приборах, измерительные шкалы которых должны поверяться с помощью рабочих эталонных образцов. Эти образцы имеют для поверяемой физической величины известные значения, которые указаны в ее паспорте. Соответствующие данные получают на специальной установке более высокого класса точности, обычно такие установки находятся в специализированных учреждениях, которым поручается следить за поверкой соответствующей физической величины. Требования к такого рода измерениям устанавливаются национальными и международными нормами, такими ГОСТы, ASTM, GLP, DIN, ISO 9001:2000, которые требуют регулярной проверки работы спектрофотометров. Существенно отметить, что международные стандарты устанавливают не только требования к поверочным средствам, но устанавливают и правила работы с той или иной методикой и аппаратными средствами. Даже устанавливаются нормативы для терминов.

При этом следует различать стандарты для поверки прибора и стандарты для анализа вещества. Вначале должен поверяться прибор, а затем по аттестованной методике делают тест для стандартного образца по стандартизированной методике. Такой подход к измерениям практикуется в измерениях для фармакологии и в медицине. При этом, например, в фармакологии различают три типа несколько отличающихся стандартов: Американский (USP), Европейский (EP) и Японский (DAB). Общие требования к тестированию промышленных материалов даны в стандартах ГОСТ и ASTM.

2.9.1. Стандарты в атомно-абсорбционном анализе

Если рассмотреть атомно-абсорбционный анализ, то здесь стандартные образцы представляют растворы контролируемого химического элемента с известной концентрацией элемента. Обзорный каталог таких стандартов приведен на Рис. 2.9.1. Верхние 4 колонки в верхнем ряду устанавливают стандарты для микроанализа металлов, минералов, синтетических материалов и редко-земельных фосфатов. Второй ряд из 6 колонок устанавливают стандарты для микроанализа металлов, минералов, синтетических материалов, галогенидов и стекол. Последняя колонка содержит стандарты Национального института стандартов и технологий (NIST), США. Каждая из колонок обеспечена разработками двух разных компаний SPI Supplies и CM Taylor США. В центральной части схемы Каталога даны элементы, которые обеспечены методическими разработками для их анализа.



The Periodic Table of the Elements which links to lists of standard items containing the selected element

Period	1 IA 1A	Group										13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A	
1	1 <u>H</u> 1.008																	2 <u>He</u> 4.003
2	3 <u>Li</u> 6.941	4 <u>Be</u> 9.012											5 <u>B</u> 10.81	6 <u>C</u> 12.01	7 <u>N</u> 14.01	8 <u>O</u> 16.00	9 <u>F</u> 18.99	10 <u>Ne</u> 20.18
3	11 <u>Na</u> 22.99	12 <u>Mg</u> 24.31	13 <u>Al</u> 26.98	14 <u>Si</u> 28.09	15 <u>P</u> 30.97	16 <u>S</u> 32.07	17 <u>Cl</u> 35.45	18 <u>Ar</u> 39.95										
4	19 <u>K</u> 39.10	20 <u>Ca</u> 40.08	21 <u>Sc</u> 44.96	22 <u>Ti</u> 47.88	23 <u>V</u> 50.94	24 <u>Cr</u> 52.00	25 <u>Mn</u> 54.94	26 <u>Fe</u> 55.85	27 <u>Co</u> 58.93	28 <u>Ni</u> 58.69	29 <u>Cu</u> 63.55	30 <u>Zn</u> 65.38	31 <u>Ga</u> 69.72	32 <u>Ge</u> 72.64	33 <u>As</u> 74.92	34 <u>Se</u> 78.96	35 <u>Br</u> 79.90	36 <u>Kr</u> 83.80
5	37 <u>Rb</u> 85.47	38 <u>Sr</u> 87.62	39 <u>Y</u> 88.91	40 <u>Zr</u> 91.22	41 <u>Nb</u> 92.91	42 <u>Mo</u> 95.94	43 <u>Tc</u> (98)	44 <u>Ru</u> 101.1	45 <u>Rh</u> 102.9	46 <u>Pd</u> 106.4	47 <u>Ag</u> 107.9	48 <u>Cd</u> 112.4	49 <u>In</u> 114.8	50 <u>Sn</u> 118.7	51 <u>Sb</u> 121.8	52 <u>Te</u> 127.6	53 <u>I</u> 126.9	54 <u>Xe</u> 131.3
6	55 <u>Cs</u> 132.9	56 <u>Ba</u> 137.3	57 <u>La*</u> 138.9	72 <u>Hf</u> 178.5	73 <u>Ta</u> 180.9	74 <u>W</u> 183.8	75 <u>Re</u> 186.2	76 <u>Os</u> 190.2	77 <u>Ir</u> 192.2	78 <u>Pt</u> 195.1	79 <u>Au</u> 197.0	80 <u>Hg</u> 200.6	81 <u>Tl</u> 204.4	82 <u>Pb</u> 207.2	83 <u>Bi</u> 208.9	84 <u>Po</u> (210)	85 <u>At</u> (210)	86 <u>Rn</u> (222)
7	87 <u>Fr</u> (223)	88 <u>Ra</u> (226)	89 <u>Ac**</u> (227)	104 <u>Rf</u> (261)	105 <u>Db</u> (262)	106 <u>Sg</u> (263)	107 <u>Bh</u> (264)	108 <u>Hs</u> (265)	109 <u>Mt</u> (266)									

Lanthanide Series™

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>

Actinide Series™

88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>	

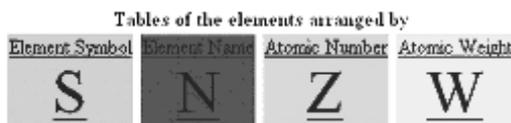


Рис. 2.9.1 Каталог стандартов химических элементов для атомно-абсорбционного анализа.

Copper Atomic Absorption Standard

1,000 ppm: Copper Shot in 2% Nitric Acid Solution.
 Standardized and verified against NIST Standard Reference Material #3114
 Request a Bulk Quote
 MSDS for Copper AA Standard

Ratings	
Health:	3
Flammability:	0
Reactivity:	0

Available Quantities/Sizes

SKU	Size
SLC2575-500ML *	500 ml

† Limited Quantity
 * Subject to Hazardous Material Fee

Shipping Information:
 Nitric acid, solution, 8, UN2031, PG II

Рис. 2.9.2. Пример стандарта на медь для атомно-абсорбционного анализа.

Нижний ряд из 4-х колонок позволяет с помощью программного обеспечения выстраивать данные Каталога в определенной

последовательности. По символу элемента-колонка S , по названию элемента колонка N , по атомному числу колонка Z , по атомному весу колонка W .

Типовой пример для стандарта на медь для атомно-абсорбционного анализа приведен на Рис. 2.9.2. Вверху указана концентрация 1ppm Меди в 2% растворе азотной кислоты и отмечено, что стандарт сделан с учетом требований NIST. Внизу дан номер стандарта и объем расфасовки продукта.

В атомно-абсорбционной спектроскопии широко используются спектральные лампы с полым катодом, как источник излучения линейчатого спектра. Лампа представляет стеклянный баллон, заполненный инертным газом. Спектр излучения лампы с полым катодом — это атомный спектр материала катода, включающий также линии, испускаемые возбужденными атомами газа-наполнителя, которые используются для определения химического элемента. Лампы с полым катодом выпускаются на 60 элементов.

2.9.2. Стандарты в молекулярном абсорбционном анализе

В измерениях абсорбционной молекулярной УВИ и ИК-спектрофотометрии пропускания(или отражения) стандартный образец для калибровки в идеале должен отвечать следующим условиям: 1) быть стабильным; 2) иметь постоянную или воспроизводимую толщину, 3) иметь много полос, различающихся по интенсивности, 4) быть легко доступным для воспроизводства. Таким требованиям не отвечают реальные образцы, но тем не менее, имеется ряд подходящих веществ, которые и используются на практике. Применительно к измерениям в абсорбционной молекулярной спектрофотометрии должны поверяться величины: длина волны- λ [\AA , нм, мкм, мм]) (или волновое число ν [cm^{-1}]), пропускание и отражение [%]. Следует отметить, что зачастую стандартизируется не величина пропускания, а ее оптическая плотность D ($D = \lg 1/T$). Поскольку оптические материалы могут рассеивать излучение, то для таких объектов должны быть свои поверочные средства. Кроме того, т.к. измерения ведутся в УФ, видимом и ИК-диапазонах спектра, то это также приводит к необходимости создания поверочных средств для каждого из диапазонов, поскольку измерения в этих областях спектра ведутся на разных приборах.

По мере разработки спектрофотометров с более высоким разрешением и универсальностью требования к предельным условиям работы узлов прибора становятся все более жесткими. Важно часто их контролировать, чтобы застраховаться от непредвиденного ухудшения качества спектральных измерений, так как даже наиболее надежные узлы электроники спектрофотометров могут расстраиваться, источник может искривляться, а оптические поверхности могут загрязняться и мутнеть.

Многие практические операции по выбору режима работы являются динамическими, т. е. такими, в ходе которых в стандартных условиях записывается спектр подходящего тестового образца. При правильном выборе стандарта по одному спектру можно проводить ежедневную проверку точности длины волны, отношения сигнал/шум, разрешения, нуля и воспроизводимости пропускания. Достаточно часто должно проводиться измерение рассеянного света и «гладкости» линии Ю. Другие второстепенные параметры, используемые для характеристики спектрофотометра, также могут нуждаться в периодической проверке.

Поверка или калибровка шкал УВИ-спектрофотометров ведется в видимой области с помощью набора вторичных стандартов из растворов красителей или окрашенного стекла. Так, например, Национальный институт стандартов и технологий (NIST, USA) рекомендует для проверки точности измерения пропускания применять растворы сульфата меди, сульфата кобальт-аммония и хромата калия. Для этих растворов имеются табличные данные оптической плотности в зависимости от длины волны, с указанием концентрации вещества в растворе и толщины кюветы. Наиболее удобен раствор K_2CrO_4 , т.к. он поглощает в УФ и видимой областях.

Более практичны в качестве средств поверки твердые образцы. Например, фирма Hellma предлагает проверять точность работы спектрофотометра:

Поглощение в видимой области на длинах волн 440 нм, 465 нм, 546 нм, 590 нм и 635 нм;

Длина волны в ультрафиолетовой и видимой области на длинах волн 279 нм, 361 нм, 454 нм, 536 нм и 638 нм.

Калибровочный набор состоит из трех серых фильтров для проверки поглощения и фильтра из оксида гольмия для проверки длины волны. Также предлагается фильтр из дидимового стекла для проверки длины волны в видимом диапазоне и поглощения в ультрафиолетовом.

Поскольку фирма Hellma (USA) специализируется на выпуске стандартных оптических кювет толщиной 10мм, то и калибровочные фильтры помещены в алюминиевые рамки соответствующие стандартным кюветным отсекам на 10мм.

Стандартом для проверки разрешения служит фильтр на основе жидкого толуола, у которого в УФ области имеется подходящий дублет. Проверка рассеянного света в УФ в диапазоне 200-220 нм ведется с помощью фильтров, на основе жидкого KCl (или NaJ и $NaNO_2$) с концентрацией 12г/л в кювете толщиной 10мм.

Фирма Aligent (USA) предлагает для проверки длины волны фильтр из оксида гольмия; K_2CrO_4 для проверки фотометрической точности; $NaNO_2$, NaJ и KCl для проверки рассеянного света на длинах волн 200нм, 220нм и 340нм; и толуол и гексан для проверки разрешающей способности.

В ИК-области спектра проверка шкалы длин волн для прецизионных приборов производится по спектрам стандартных газов, включая атмосферные газы, см. Рис. 2.9.3 а.

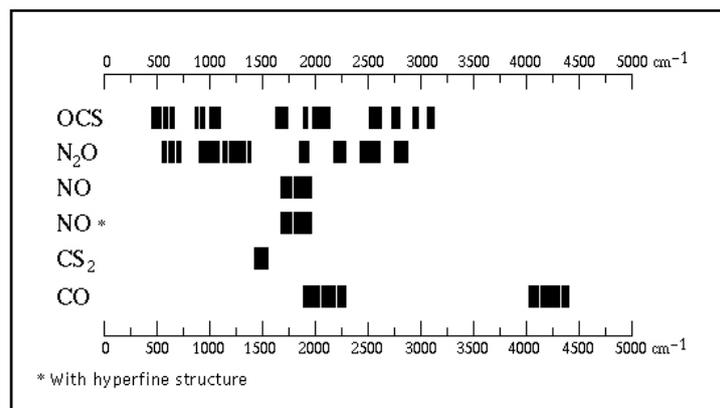


Рис. 2.9.3 а. Газы, рекомендуемые NIST в качестве стандартов для прецизионной калибровки в области 4500-400 cm^{-1} .

В стандарте NIST каждый газ сопровождается Таблицей 2.5, в которой указаны области рекомендуемых для калибровки частот, сопровождаемые дополнительными данными, включая графики для каждой из областей, см., например, Рис. 2.9.3 б.

Таблица 2.5

CO

1948 - 2028 cm^{-1} ; 2028 - 2218 cm^{-1} ; 2218 - 2278 cm^{-1} .
4050 - 4140 cm^{-1} ; 4140 - 4320 cm^{-1} ; 4320 - 4355 cm^{-1} .

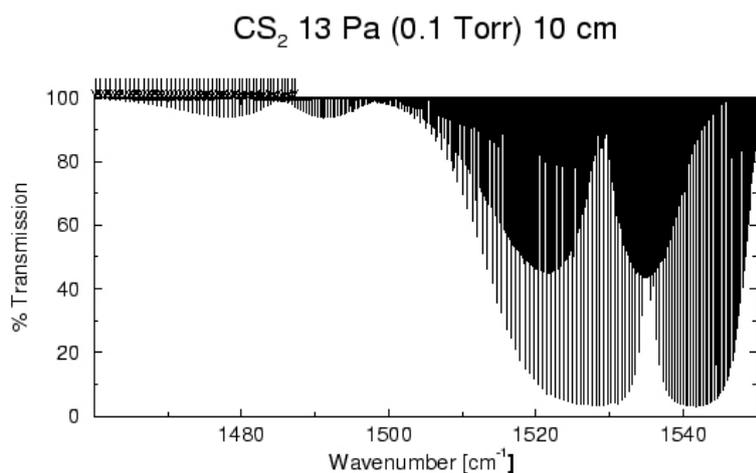


Рис. 2.9.3b. Спектр газа CS₂, рекомендуемый NIST в качестве стандарта для калибровки.

В верхней части Рис.2.9.3 б указаны рекомендуемые условия для проведения калибровочных работ (давление в кювете и длина кюветы с газом).

ИК спектрофотометры общего назначения калибруются по спектрам жидкого индена, см. Рис. 2.9.4, у которого имеется много узких полос или по спектру тонкой пленки полистирола, см. Рис. 2.5.3.

Проверка фотометрической шкалы для классических дисперсионных спектрофотометров ведется с помощью набора 5-9 вращающихся калибровочных дисков. Каждый диск откалиброван независимым методом по величине пропускания. Проверка фотометрической шкалы ИК Фурье-спектрометров ведется с помощью рабочих стандартных образцов. В качестве таких образцов можно использовать полимерные пленки, кристаллические или стеклянные пластинки, которые должны быть аттестованы на образцовом приборе более высокого класса точности. В качестве таких средств могут использоваться пленки полиэтилена и фторопласта, а также пластинки кристалла флуорита, у которого край полосы поглощения приходится как раз на середину рабочего интервала $4000-400\text{ см}^{-1}$. Эти стандартные образцы должны проходить повторную проверку через каждые 2 года. Пленка полистирола в соответствии с калибровочным стандартом NIST наносится фирмой ICL (International Crystal Laboratories, USA) по технологии, обеспечивающей ее радиальную симметрию на диске KBr, что устраняет ориентационные эффекты, возникающие при экструзии пленки.

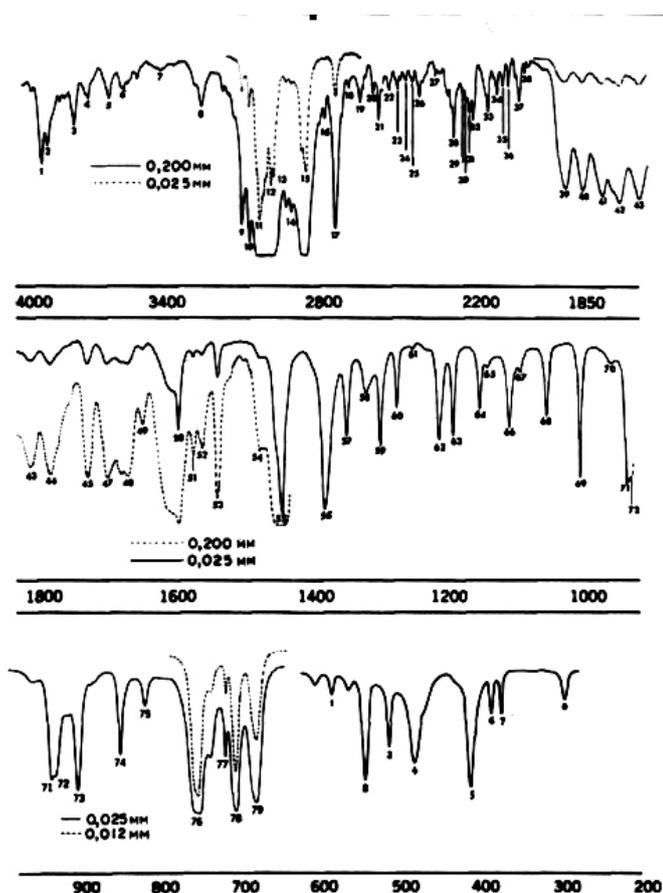


Рис. 2.9.4. Спектр индена в области $4000-200\text{ см}^{-1}$ (толщина 0.2мм и 0.025мм).



Рис. 2.9.4 а Стандартные образцы держателей с пленками полистирола с диском КВг (слева) и полиэтилена для калибровки шкал волновых чисел и пропускания (оптической плотности) - справа.

С помощью такой технологии достигается однородность и воспроизводство свойств получаемых пленок полистирола. При использовании 2-х пленок разной толщины (38 мкм и 76 мкм) можно по разности оптических плотностей проводить калибровку шкалы ординат и шкалы абсцисс ИК дисперсионных и ИК Фурье-спектрометров. Фирма Pike Technologies (USA) выпускает для калибровочных целей пленки полистирола толщиной 1,5 мм, 3 мм и 55 мкм.

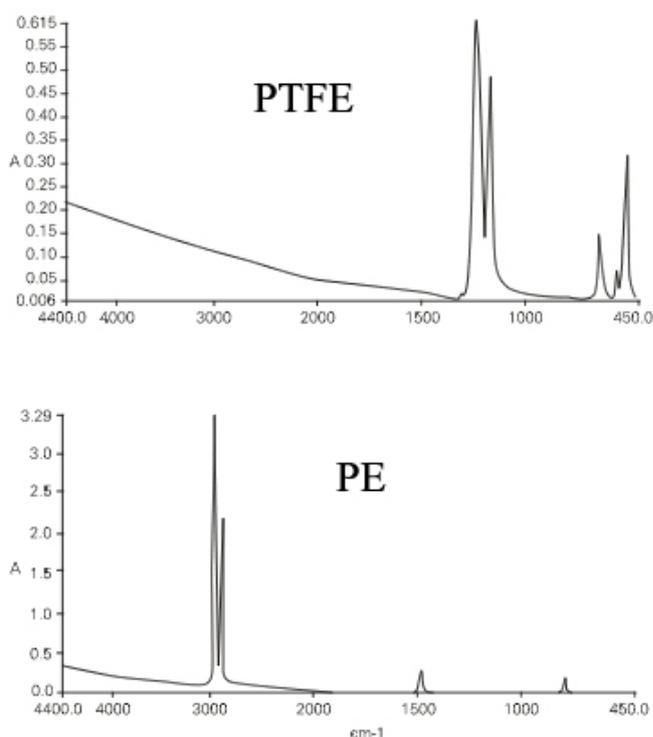


Рис. 2.9.5. Спектры оптической плотности (L_{g1}/T) стандартных образцы пленок тефлона (PTFE) и полиэтилена (PE) для калибровки шкал волновых чисел и пропускания (оптической плотности).

Калибровки в зависимости от конкретных требований ведутся по 5 или 7 полосам полистирола и при этом определяется разница между минимумом и максимумом для пар полос 2870см^{-1} и $2849,5\text{ см}^{-1}$ и 1589 см^{-1} и 1583 см^{-1} . Существенно, что пленки на подложке из КВг не имеют полос

интерференции, что повышает точность калибровки. В качестве стандарта предлагаются кристаллические диски KBr легированные бором. Разработаны стандарты в виде нейтральных фильтров высокой плотности для широкой ИК-области. Рис. 2.9.6.

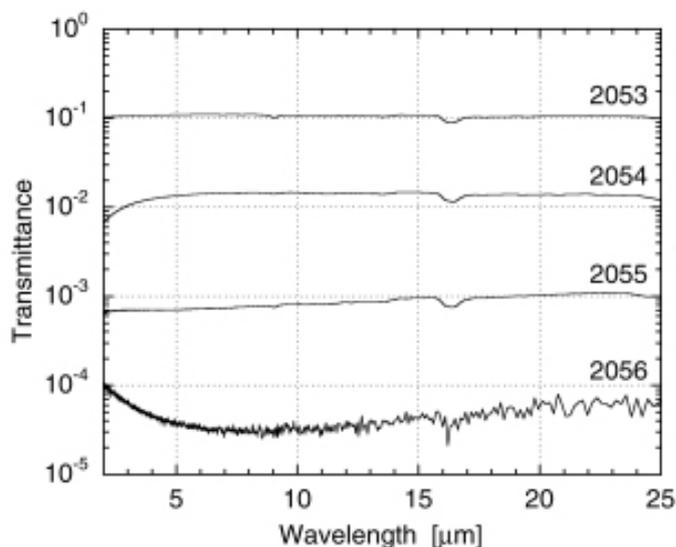


Рис. 2.9.6. Зависимость пропускания от длины волны для ряда фильтров, состоящих из Ni:Cr (или Cu:Ni) покрытия на Si (толщина 250мкм), защищенном от окисления из воздуха тонкой пленкой Si:O (толщина 20нм).

2.9.3. Стандарты в спектрометрии отражении

Величины зеркального отражения в интервале значений 20-100% проверяются с помощью рабочих калибровочных средств, какими являются металлические зеркала, получаемые путем напыления алюминия, родия, титана или золота. Однако металлические зеркала подвержены старению, а величина отражения зависит от угла падения и типа поляризации, см. Рис.2.9.7

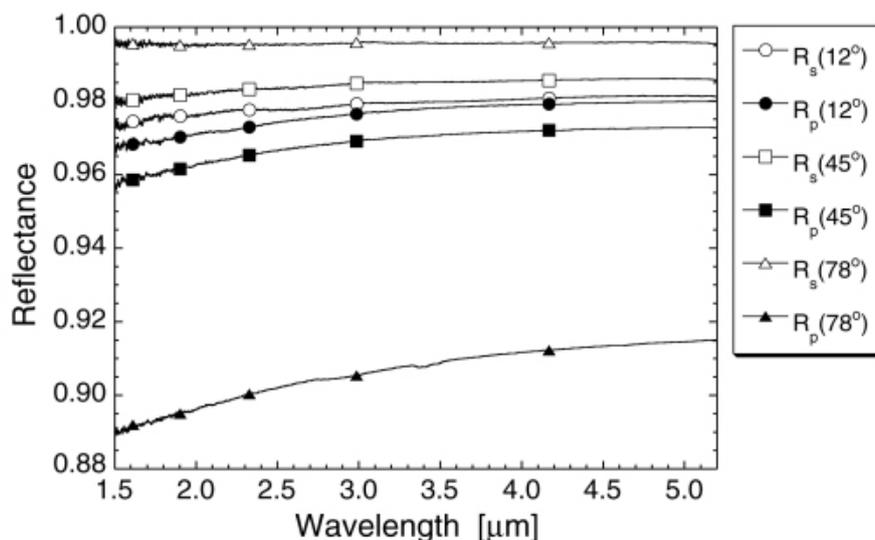


Рис. 2.9.7. Спектр коэффициента отражения зеркала с покрытием из Au при разных углах падения для s- и p- поляризованного излучения. Погрешность измерений 0.002. Данные получены на гониометрической установке NIST.

При измерениях малых значений отражения < 20% используются полированные кристаллические клинья с углом 10-200, которые готовятся

из оптических материалов прозрачных в широкой области спектра. Для УФ и видимой области можно использовать кварцевое стекло и тяжелые флинтовые стекла. Для средней ИК области хорошо подходят кристаллы KRS-5 ($n = 2.4$), ZnSe ($n = 2.4$), Si ($n = 3.4$), Ge ($n = 4.0$). Зная показатель преломления материала, из которого изготовлен клин, можно по формуле Френеля вычислить коэффициент отражения от одной грани этого клина.

Фирма Pike Technologies (USA) выпускает стандарты для калибровки величины зеркального отражения в виде клина из германия. Эта же фирма предлагает для метода НПВО калибровочные стандарты на основе полимерного материала.

Интенсивные ИК-полосы некоторых неорганических и органических стекол, см. Рис. 2.9.8-9.11, также можно использовать в качестве рабочих стандартов для калибровки фотометрической шкалы, однако эти образцы должны быть аттестованы на сертифицированных приборах более высокого класса точности. Простой перенос табличных значений оптических постоянных (путем пересчета по формулам Френеля) на отражательные свойства стандартного образца может обеспечить точность не лучше 5-10% процентов от измеряемой величины. Это связано с влиянием технологических поверхностных слоев на измеряемую величину коэффициента отражения. На Рис. 2.9.8 приведен спектр коэффициента отражения плавленого кварца SiO_2 . У этого образца можно использовать ряд реперных точек для проверки линейности фотометрической шкалы ИК спектрофотометра в широком динамическом диапазоне величин R : три максимума у 1122 см^{-1} ($R \approx 0.78$), 785 см^{-1} ($R \approx 0.10$), 480 см^{-1} ($R \approx 0.63$) и 2 минимума у 1375 см^{-1} ($R \approx 0.00005$) и 531 см^{-1} ($R \approx 0.02$).

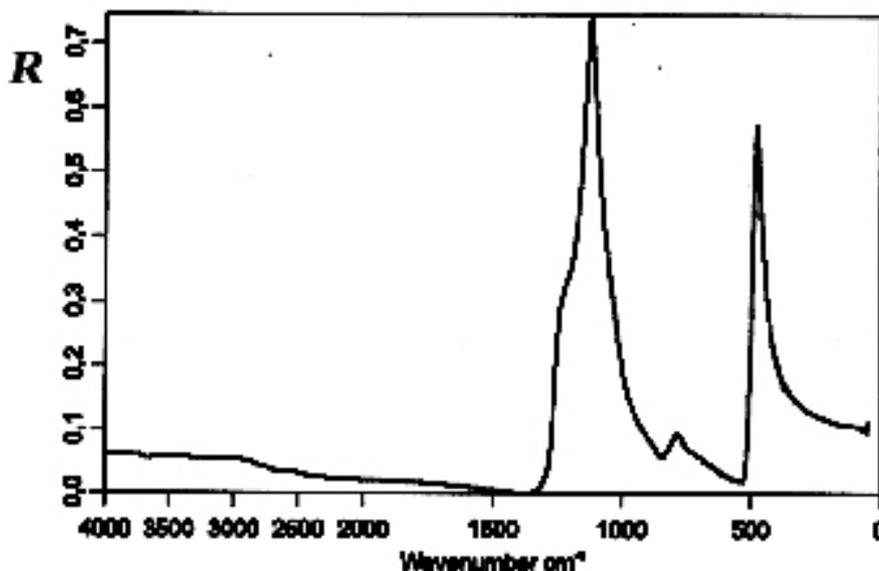


Рис. 2.9.8. Спектр коэффициента отражения плавленого кварца SiO_2 для калибровки фотометрической шкалы. Угол $\theta=10$ гр.

Приведенные значения коэффициента отражения R плавленого кварца SiO_2 на Рис.2.9.8 и в Таблице 2.6 соответствуют высокому качеству полированной поверхности, для которой толщина поверхностного технологического слоя не превышает 200 \AA . Типовые режимы полировки

приводят к заметной вариации значений R , см. Рис. 2.9.10, которые обычно снижают отражение в максимумах, но, как видно из этого рисунка, иногда могут даже превышать значения коэффициента отражения для скола.

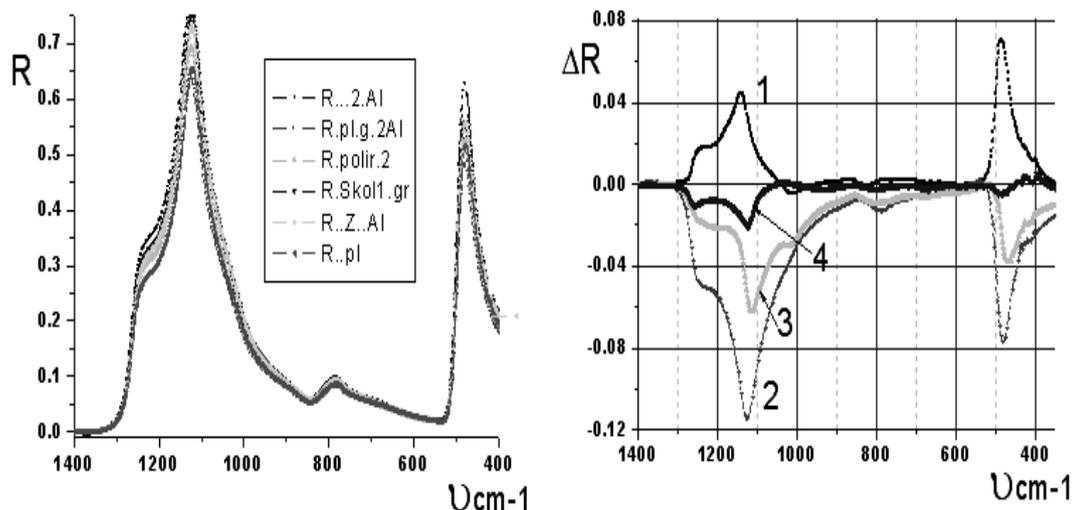


Рис. 2.9.10. Слева. Спектры коэффициентов отражения плавленого кварца марки КУ-1 и КИ для разных технологических режимов полировки. Справа: Разностные спектры $\Delta R = R_{\text{образец}} - R_{\text{скол}}$. 1 - образец с наилучшим режимом полировки, 2 - образец с наихудшим режимом полировки (большая нагрузка на полировальный диск, высокая скорость полировального диска), 3 и 4 - стандартные режимы полировки.

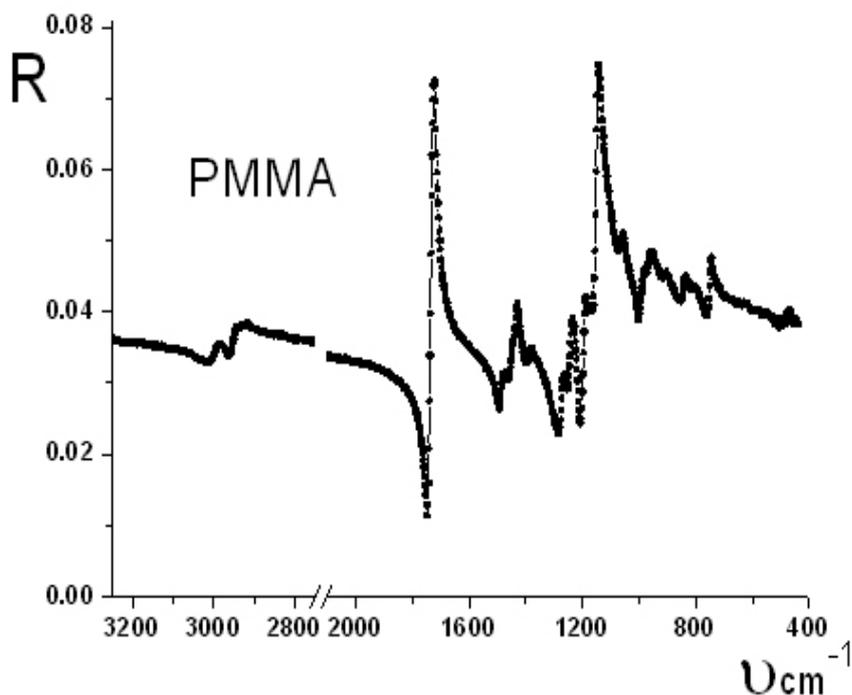


Рис. 2.9.11. Спектр коэффициента отражения полиметилметакрилата PMMA (оргстекло) для калибровки фотометрической шкалы. Угол $\theta = 10$ гр.

Таблица 2.6
Оптические постоянные скола кварцевого стекла КИ

ν, cm^{-1}	n	κ	ν, cm^{-1}	n	κ	ν, cm^{-1}	n	κ
200	1.973	0.0124	790	1.8595	0.2533	1320	0.8415	0.0261
250	2.040	0.0224	800	1.8021	0.2980	1340	0.9134	0.0188
300	2.138	0.0424	810	1.7345	0.3057	1360	0.9695	0.0153
350	2.366	0.1230	820	1.6760	0.2781	1380	1.0161	0.0133
400	2.7062	0.3296	830	1.6394	0.2266	1400	1.0483	0.0113
410	2.8143	0.4101	840	1.6299	0.1642	1410	1.0684	0.0101
420	2.8988	0.5297	850	1.6454	0.1055	1420	1.0803	0.0092
430	3.0037	0.7709	860	1.6874	0.0589	1430	1.0935	0.0087
440	3.1053	1.1660	880	1.7943	0.0284	1440	1.1052	0.0080
445	3.0660	1.4631	900	1.8815	0.0215	1450	1.1198	0.0079
450	3.0268	1.7601	920	1.9703	0.0180	1460	1.1295	0.0079
455	2.7692	2.0800	940	2.0744	0.0179	1470	1.1385	0.0081
460	2.5117	2.3998	960	2.2054	0.0262	1480	1.1488	0.0075
465	2.0133	2.4782	980	2.3861	0.0490	1490	1.1586	0.0068
470	1.5148	2.5565	1000	2.6699	0.1348	1500	1.1664	0.0064
475	1.1311	2.2911	1020	3.0751	0.3898	1510	1.1753	0.0064
480	0.7473	2.0256	1030	3.2394	0.6853	1520	1.1826	0.0063
485	0.6392	1.7071	1040	3.3237	1.0543	1530	1.1900	0.0059
490	0.5312	1.3886	1050	3.3108	1.4690	1540	1.1991	0.0057
495	0.5477	1.1425	1060	3.1819	1.9020	1550	1.2044	0.0056
500	0.5641	0.8964	1070	2.9295	2.3145	1560	1.2122	0.0056
505	0.6458	0.7329	1080	2.5470	2.6687	1570	1.2185	0.0057
510	0.7274	0.5694	1090	2.0324	2.9102	1580	1.2247	0.0061
515	0.8191	0.4803	1095	1.7202	2.9329	1590	1.2307	0.0064
520	0.9107	0.3911	1100	1.4081	2.9556	1600	1.2367	0.0068
540	1.1556	0.2703	1105	1.0964	2.8353	1610	1.2413	0.0069
560	1.2714	0.2254	1110	0.7847	2.7150	1620	1.2448	0.0073
580	1.3406	0.1830	1120	0.4050	2.2522	1630	1.2483	0.0076
600	1.3997	0.1409	1130	0.3139	1.8218	1640	1.2528	0.0077
620	1.4560	0.1145	1140	0.3373	1.5255	1650	1.2562	0.0074
640	1.5096	0.0953	1150	0.3816	1.3297	1660	1.2595	0.0068
660	1.5601	0.0817	1160	0.4167	1.1930	1670	1.2629	0.0063
680	1.6056	0.0731	1180	0.4500	1.0012	1680	1.2662	0.0062
700	1.6436	0.0699	1200	0.4467	0.8556	1690	1.2695	0.0059
720	1.6865	0.0723	1220	0.4091	0.7112	1700	1.2749	0.0057
740	1.7294	0.0780	1240	0.3653	0.5210	1710	1.2770	0.0053
760	1.7942	0.0823	1260	0.3906	0.2566	1720	1.2812	0.0050
770	1.857	0.1094	1280	0.5934	0.0800	1730	1.2855	0.0049
780	1.8868	0.1915	1300	0.7423	0.0407	1740	1.2886	0.0048

ν, cm^{-1}	n	κ	ν, cm^{-1}	n	κ	ν, cm^{-1}	n	κ
1750	1.2906	0.0050	1920	1.3256	0.0071	2090	1.3502	4.2E-4
1760	1.2937	0.0048	1930	1.3275	0.0067	2100	1.3520	3.5E-4
1770	1.2968	0.0047	1940	1.3304	0.0063	2150	1.3584	1.7E-4
1780	1.2999	0.0047	1950	1.3313	0.0058	2200	1.3639	1.4E-4
1790	1.3039	0.0047	1960	1.3333	0.0054	2250	1.3693	1.8E-4
1800	1.3059	0.0047	1970	1.3352	0.0055	2300	1.3729	1.56E-4
1810	1.3089	0.0051	1980	1.3361	0.0058	2350	1.3773	9.0E-5
1820	1.3109	0.0058	1990	1.3380	0.0058	2400	1.3809	7.0E-5
1830	1.3138	0.0065	2000	1.3389	0.0052	2450	1.3844	5.3E-5
1840	1.3158	0.0073	2010	1.3389	0.0043	2500	1.3871	3.9E-5
1850	1.3177	0.0081	2020	1.3408	0.0033	2550	1.3897	3.5E-5
1860	1.3187	0.0089	2030	1.3418	0.0026	2600	1.3923	3.3E-5
1870	1.3197	0.0091	2040	1.3437	0.0019	2650	1.3949	3.3E-5
1880	1.3207	0.0087	2050	1.3437	0.0014	2700	1.3975	2.87E-5
1890	1.3207	0.0083	2060	1.3455	1.0E-3	2750	1.3992	1.93E-5
1900	1.3217	0.0079	2070	1.3474	7.6E-4	2800	1.4018	1.51E-5
1910	1.3236	0.0075	2080	1.3483	5.3E-4			

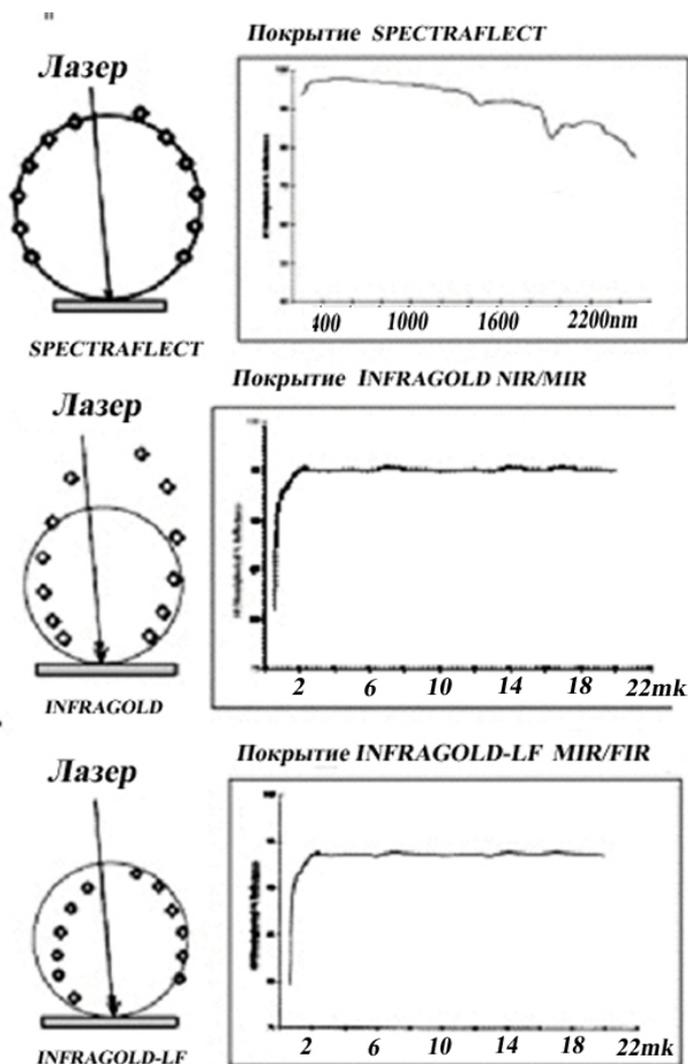


Рис. 2.9.12.
 Отражательная способность 3-х стандартных образцов: Spectrafect (вверху), Infragold (в центре), Infragold-LF (внизу). Слева дана схема освещения образцов и сечение индикатрис. Справа показаны спектры в диапазоне 200-2500 нм, 1 - 22 мкм и 1-22мкм, соответственно.

Более сложной является калибровка измерений для поверки спектров диффузного отражения. Поскольку измерения этим методом ведутся с помощью интегрирующей сферы, то требуется соблюдения ряда обстоятельств, которые влияют на точность измерений. Эти обстоятельства относятся к особенностям индикатрисы рассеяния образца, а также индикатрисы покрытия сферы, которое должно подчиняться Ламбертовскому распределению. Кроме того, отражение интегрирующей сферы должно быть во всех ее участках одинаково. Последнее обстоятельство трудно контролировать, кроме того, внутреннее покрытие стареет и неоднородно. Поэтому точность измерений диффузного отражения оценивается в лучшем случае на уровне $\pm 5\%$, тогда как для зеркального отражения она может быть лучше $\pm 0.2\%$. В качестве примера на Рис. 2.9.12 показаны сечения индикатрис диффузного отражения для 3-х стандартных образцов, использующихся в разных спектральных диапазонах.

Для обеспечения единства измерений зеркального и диффузного отражения NIST разработал систему первичных, вторичных и рабочих стандартных образцов для областей спектра 400-2500нм и 250-2500нм, а также сами методики измерений.

Таблица 2.7

Первичные стандарты

Вид измерений	Материал	Область\Примечания
Диффузное отражение	Керамика белая Эмаль на стали	400-2500нм 2500нм
Зеркальное отражение	Свеженапыленно е алюминевое зеркало	250-2500нм
Цветовые измерения отражения	Цветная эмаль на стали	Содержит 8 цветовых, 3 нейтральных и пару различающихся зеленых окрасок
Пропускание (фотометрическая шкала)	Нейтральные серые фильтры	Имеется в наборе 30%, 40% и 50% Т. Калибровка идет по 5 длинам волн в видимой области.
Пропускание (шкала длин волн)	Стекла с оксидом гольмия	Калибровка идет по 10 пикам в области 240-830нм.

Вторичные стандарты

Вид измерений	Материал	Область\Примечания
Диффузное отражение	Специальный термопластик Керамика или керамика на стали Белое молочное стекло	250-2500нм Применяется к белой и серой шкалам.

Зеркальное отражение	Свеженапыленно е алюминевое зеркало	300-2200нм
Цветовые измерения отражения	Цветная эмаль на Пигментный термопластик	Область 360-830нм. Измерения выполняются на сфере. Высоко диффузное без блеска. Берутся 7 цветных, 3 нейтральных и калибровочный стандарт по длинам волн.
Пропускание (фотометрическая шкала)	Нейтральные серые фильтры	Цветные стекла для видимой области. Металл на стеклах или кварце для УФ видимой и ближней ИК области.
Пропускание (шкала длин волн)	Стекла с оксидом гольмия. Дидимовые стекла	Калибровка идет по 10 пикам в области 240-830нм.

В качестве рабочих стандартов для поверки используются: диффузное отражение - Spectralon, см. Рис. 2.9.13, Spectrafect, см. Рис. 2.9.12, прессованный порошок тефлона, сульфат бария, керамика, белое молочное стекло, специальная бумага (типа ватмана).

Цветовые измерения: Spectralon и другие цветовые стандарты, окрашенные глазированные керамики, окрашенные полимерные материалы, специальная бумага (типа ватмана).

Все эти материалы имеют свои положительные и отрицательные свойства, которые учитываются непосредственно исследователем исходя из решаемых задач.

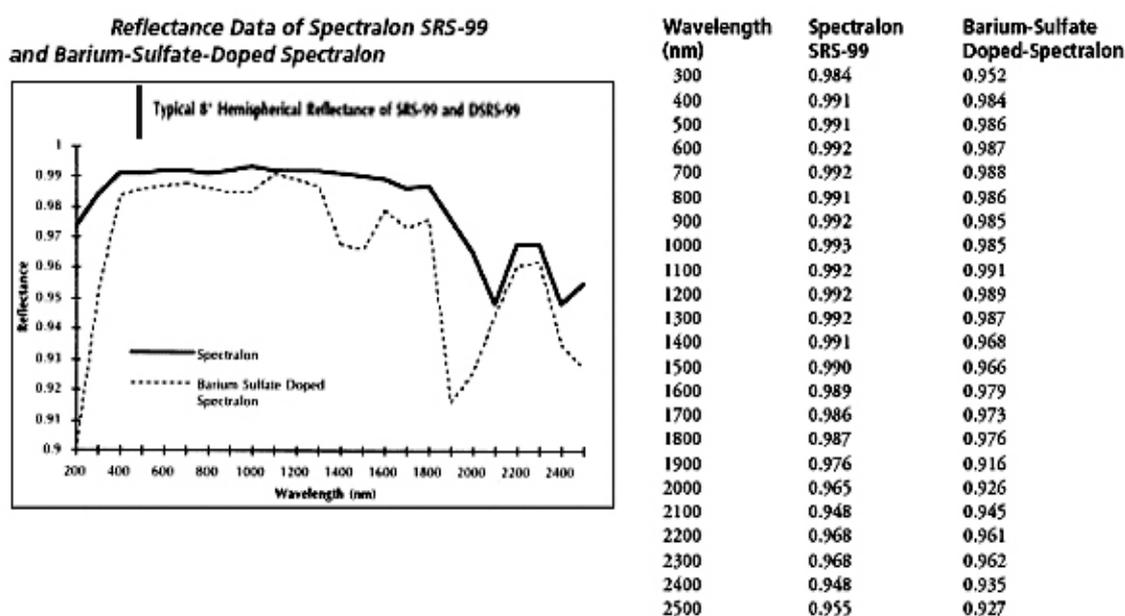


Рис. 2.9.13. Слева. Спектр полусферического отражения Spectralon (сплошная линия) и BaSO₄ (штриховая линия). Справа приведены табличные значения Spectralon и BaSO₄.

Из рассмотрения Рис. 2.9.12 видно, что покрытия для ИК-области стандартных образцов не вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к поверочным средствам для измерений диффузного отражения. В первую очередь это касается индикатрис рассеяния, они явно отклоняются от Ламбертовского распределения. Это связано с тем, что у этих образцов отсутствует глубинный режим рассеяния. Золотое покрытие, хотя и дисперсное, не может обеспечить такой режим рассеяния, в силу высокой поглощательной, а следовательно и отражательной способности золота. Напротив, стандарт Spectralon вполне соответствует этим требованиям и продукты стандартов, выполненные на его основе, Рис. 2.9.13-2.9.15, хорошо вписываются в требования для измерений диффузного отражения. Этот продукт представляет прессованную смесь из двух порошков: полиэтилена высокой плотности (HDPE) и тефлона (PTFE). Полиэтилен имеет показатель преломления $n = 1.52$, тефлон $n = 1.34$, что и обеспечивает сильное рассеяние такой смеси и ее хорошую прозрачность в области 0.3-8 мкм.

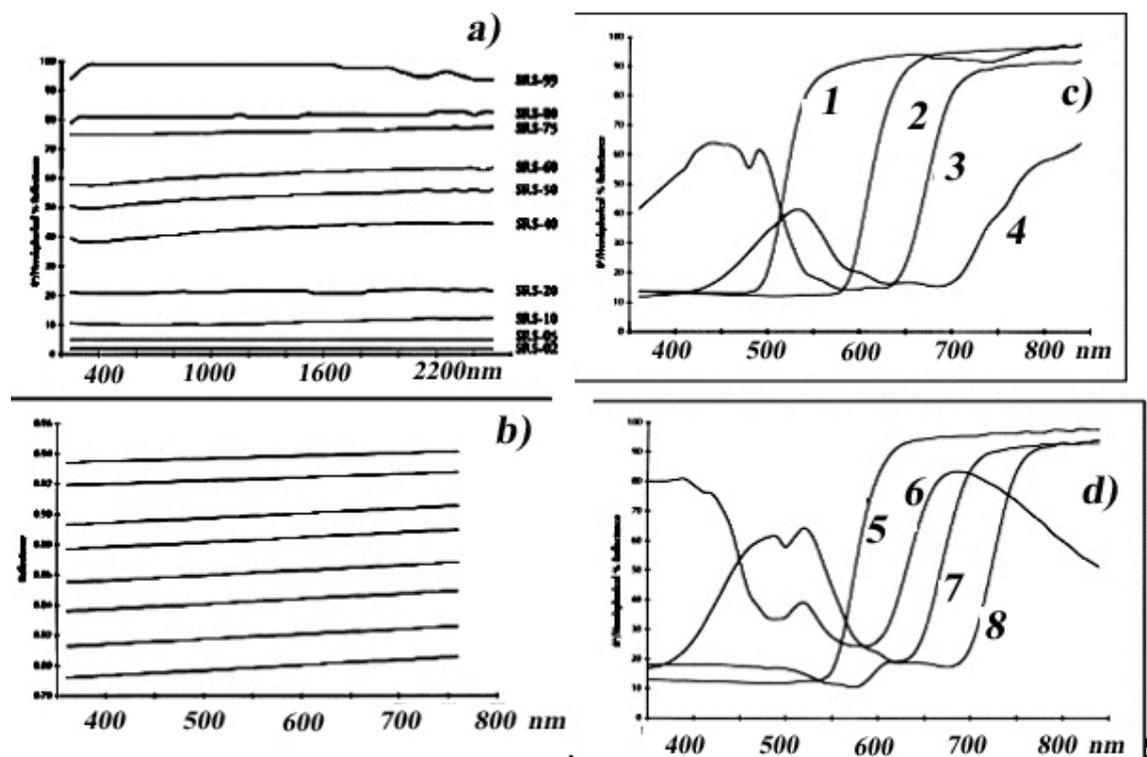


Рис. 2.9.14. Спектры отражения набора нейтральных фильтров Spectralon в области 350-800нм. а) диапазон Т-0-100%. б) диапазон Т-0.78-0.96%. с)-d) спектры отражения фильтров цветных стандартов Spectralon.: 1 - желтый, 2 - красный, 3 - голубой, 4 - зеленый. 5 - оранжевый, 6 - фиолетовый, 7 - пурпурный, 8 - циановый.

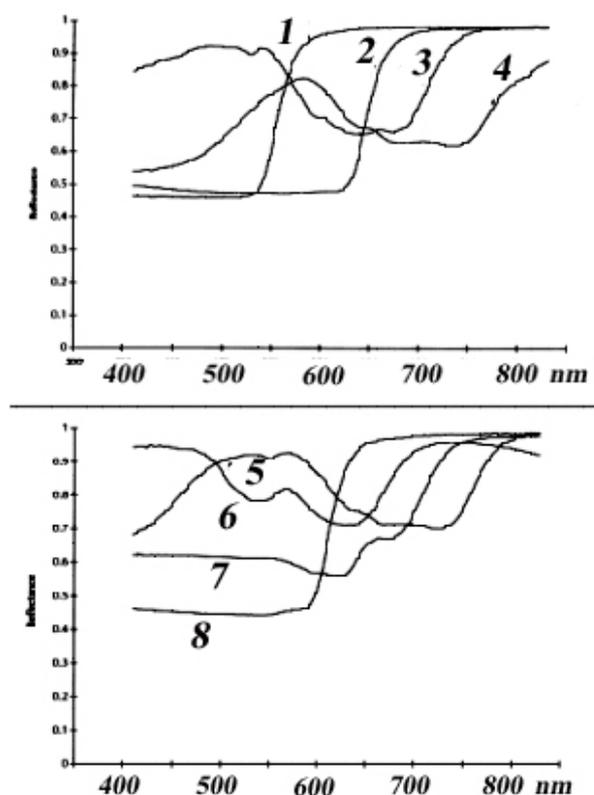


Рис. 2.9.15. Спектры отражения фильтров пастельных цветовых стандартов Spectralon в области 350-800 нм. 1 - пастельный желтый, 2 - пастельный красный, 3 - пастельный голубой, 4 - пастельный зеленый. 5 - пастельный циановый, 6 - пастельный фиолетовый, 7 - пастельный пурпурный, 8 - пастельный оранжевый.

2.9.4. Стандартизация измерений физических констант оптических материалов

Использование и грамотное применение описанных стандартных средств поверки спектрофотометров позволяет проводить достоверные измерения пропускания и отражения материалов и получать высококачественные спектры, что важно, если проводить по этим спектрам количественные расчеты физических констант оптических материалов. Критерии оценки спектров были опубликованы обществом Кобленца. Выделяются четыре класса спектров; спектры I класса являются физическими константами материала независимо от того, на каком спектрофотометре они получены; спектры II класса — это эталонные спектры чистых материалов, снятые на исследовательском уровне с использованием хорошего дифракционного или Фурье спектрофотометра с оптимальными рабочими параметрами при режимах, принятых в лабораторной практике; спектры III класса — аналитические эталонные спектры определенных веществ, зарегистрированные с применением хороших лабораторных методов и высококачественного призмного или дифракционного спектрофотометра, которые не удовлетворяют критериям II класса, и, наконец, спектры, которые по той или иной причине не попадают ни в один из классов. В любом случае на всех спектрах, для какой бы цели их ни снимали, всегда должны быть указаны условия регистрации: щелевая программа, скорость сканирования, спектрофотометр, способ приготовления образца и другие важные параметры, относящиеся к существу измерений.

Получение достоверных данных особенно важно при проведении расчетов, связанных с определением оптических постоянных материалов. Дело в том, что погрешность первичного измерения при последующих расчетах физических констант возрастает в несколько раз в зависимости от применяемого метода расчета. В связи с этим полезно иметь надежные данные хотя бы по ряду объектов, с тем, чтобы исследователь мог сопоставить свои результаты с эталонными данными оптических постоянных соответствующих стандартных средств. Это становится все более актуальным, поскольку в современной спектрофотометрической аппаратуре вычислительные средства входят в рабочий инструментарий. Так, например, фирмы Перкин Элмер, Брукер, Шимадзу оснащают свои спектрофотометры программным обеспечением для расчета оптических постоянных методом Крамерса-Кронига. Все производители приводят примеры таких расчетов, где в качестве стандартного образца используют массивный блок оргстекла (ПММА). Это связано с тем, что этот материал отвечает основным требованиям, предъявляемым методом Крамерса-Кронига к модели объекта при расчетах по отражению: изотропность, высокое качество поверхности (малая шероховатость), плоскостность отражающей поверхности, отсутствие поверхностных пленок и компактность спектра, т.е. в спектре не должно быть сильных полос на краях измеряемого спектрального диапазона.

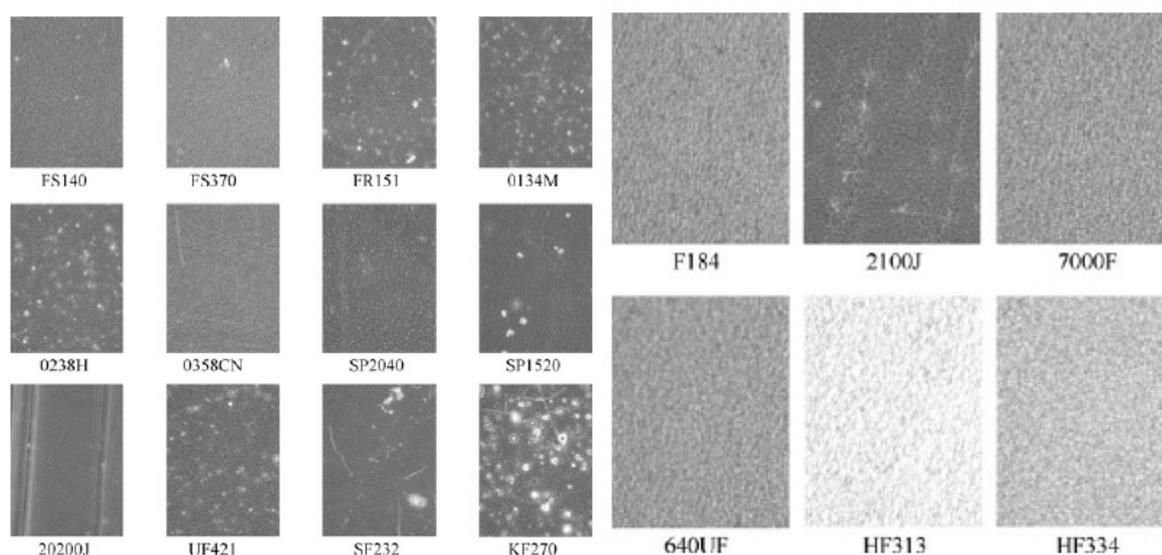


Рис. 2.9.16. Снимки пленок полиэтилена разных производителей получены на оптическом фазо-контрастном микроскопе. Слева – полиэтилен LDPE, Справа – полиэтилен HDPE.

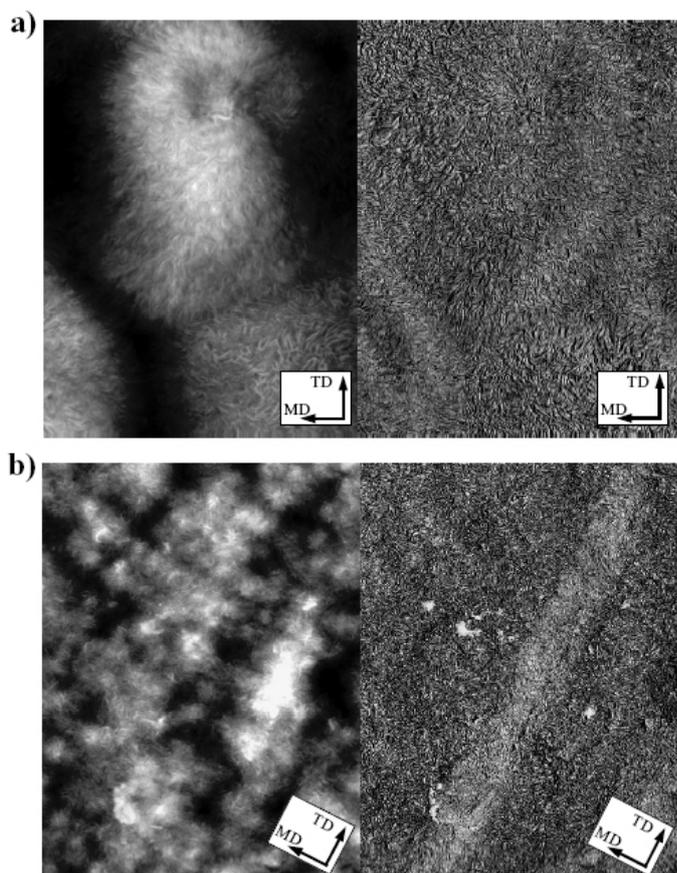


Рис. 2.9.17. 2D видео-образы топографии пленок полиэтилена LLDPE, получены на микроскопе AFM в режиме измерения высоты (слева) и фазовых измерений (справа). Масштаб 10×7мкм.

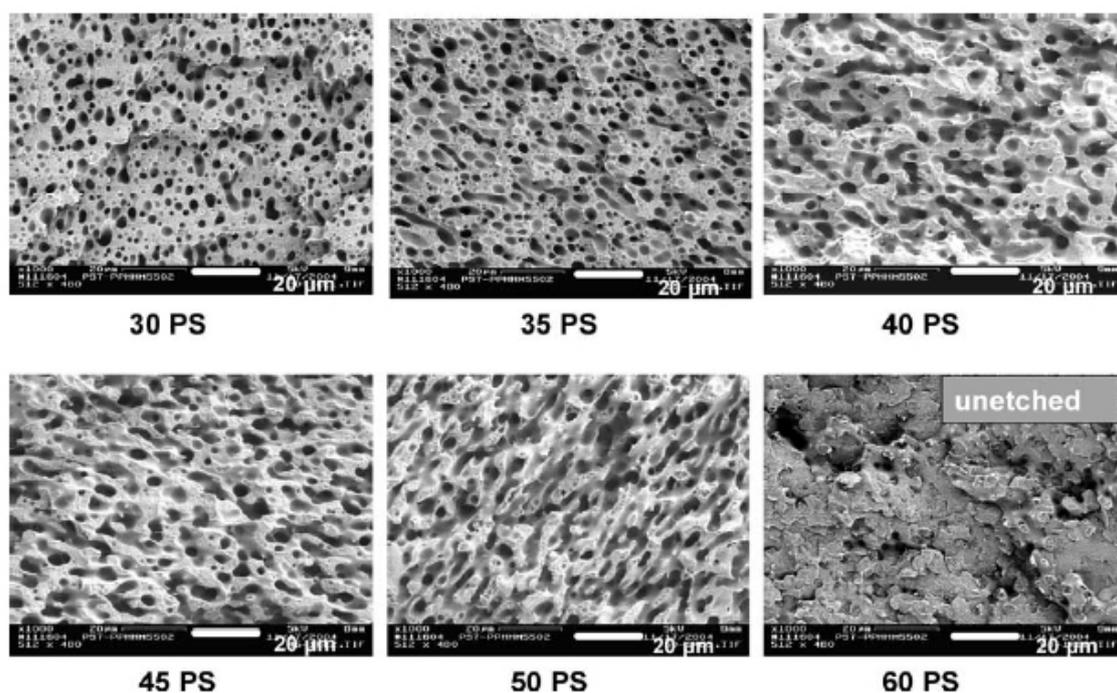


Рис. 2.9.18. Морфология строения пленок на основе смеси полистирола и полиэтилена PS/PE. Снимки получены на сканирующем электронном микроскопе. На снимках указаны объемные значения PS в смеси PS/PE.

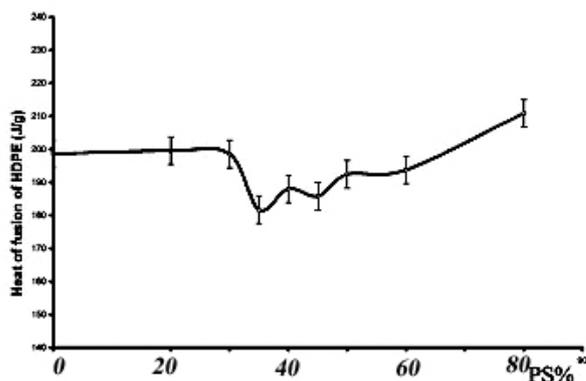


Рис. 2.9.19. Вариация кристаллической фазы HDPE по данным ДСК для пленок PS/PE.

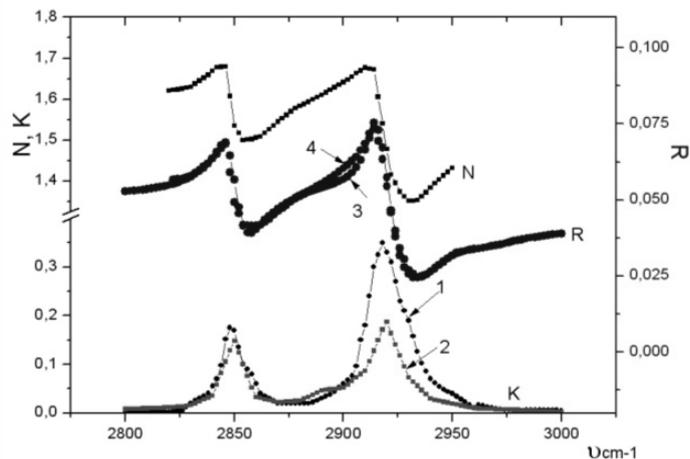


Рис. 2.9.20. ИК-спектры оптических постоянных (N, K) полиэтилена LDPE.

К наши измерения, 2 - данные К [1]. 3, 4 - R - отражение при угле 10° . (3 - наши измерения, 4 - расчет по данным [1].

Данные представленные на Рис. 2.9.16-2.9.19 показывают, что композитные полимерные материалы неоднородны в объеме и имеют довольно рыхлую шероховатую поверхность. Эти факторы будут сильно влиять на результаты измерений оптических свойств полимеров, получаемых по разным технологиям.

Результаты расчетов оптических постоянных 4-х основных полимеров и их смесей, широко используются в современных технологиях в качестве элементов волоконных и интегральных систем, а также матриц для нанокристаллических веществ, показаны на Рис. 2.9.21-9.25. Измерения выполнены на приборе ИК Фурье спектрометре Перкин Элмер Spectrum-100 с разрешением 2 см^{-1} , число сканов 25, диафрагма 8 мм.

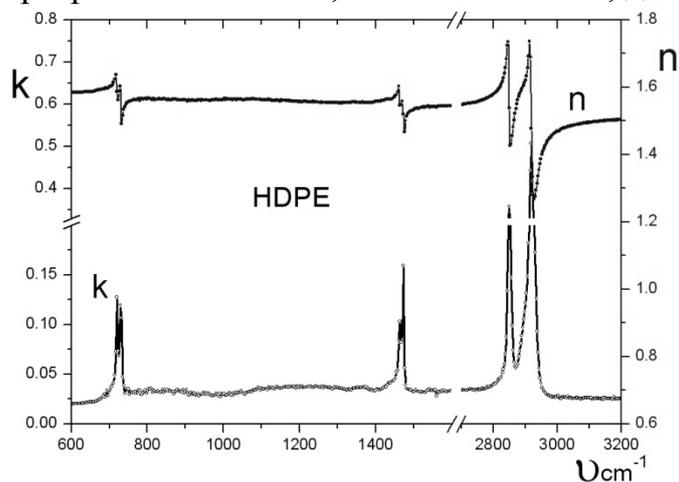


Рис. 2.9.21. ИК-спектры оптических постоянных (n, k) полиэтилена HDPE в диапазоне $600\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$.

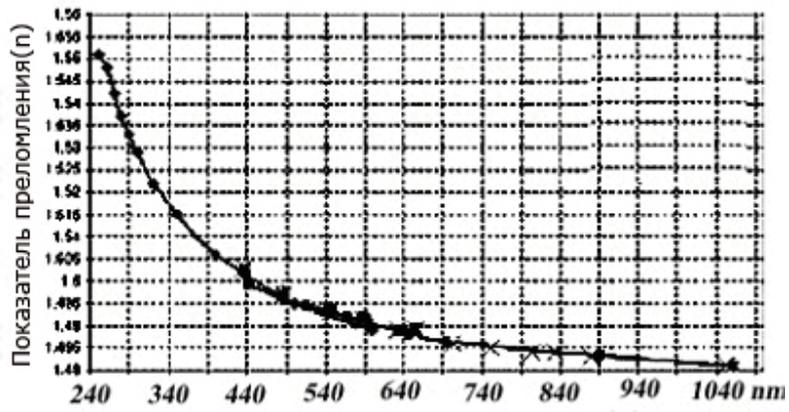


Рис. 2.9.22. Дисперсия полиметилметакрилата PMMA в диапазоне 240-1050 нм.

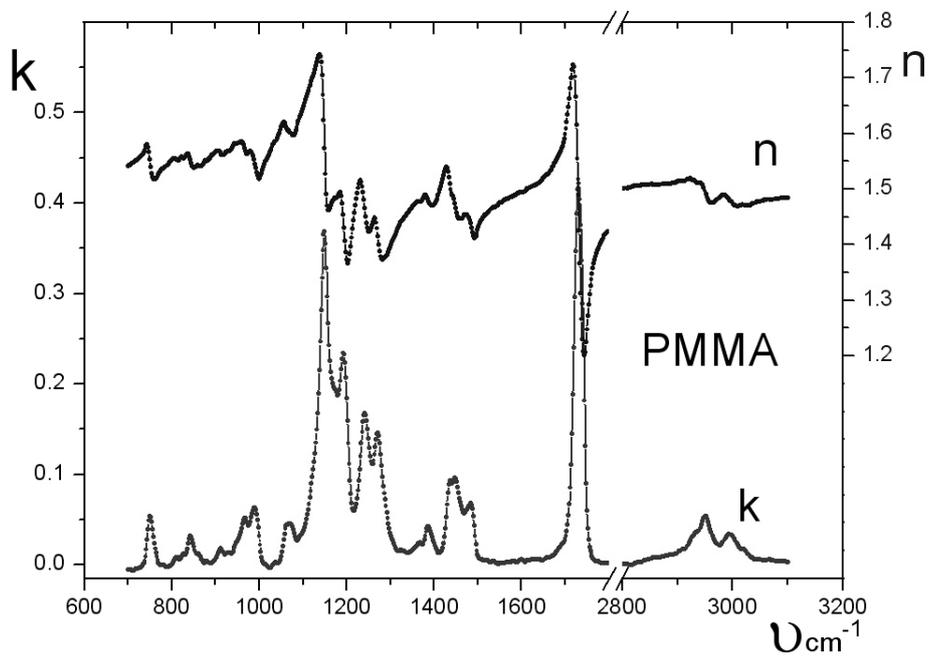


Рис. 2.9.23. ИК-спектры оптических постоянных (n, k) полиметилметакрилата ПММА (оргстекло) в диапазоне 600-3200 см^{-1} .

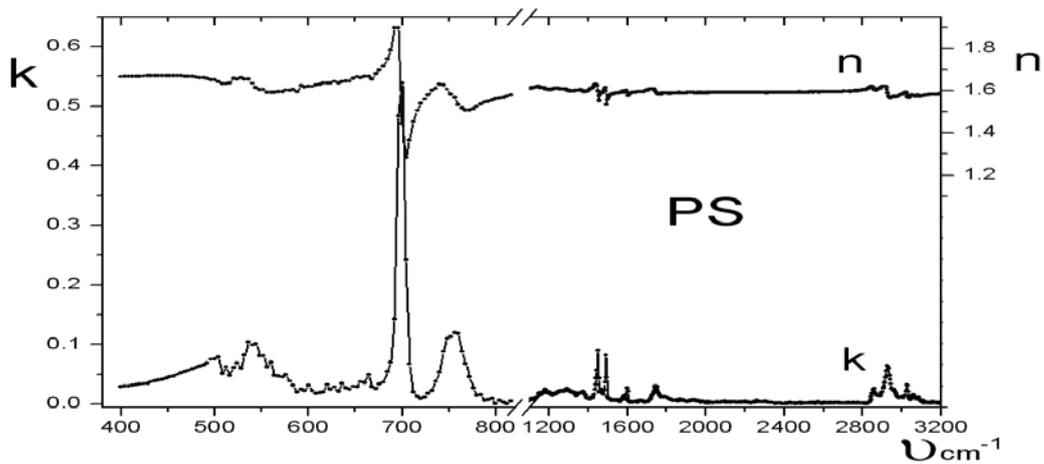


Рис. 2.9.24-а. ИК-спектры оптических постоянных (n, k) полистирола PS в диапазоне 400-3200 см^{-1} .

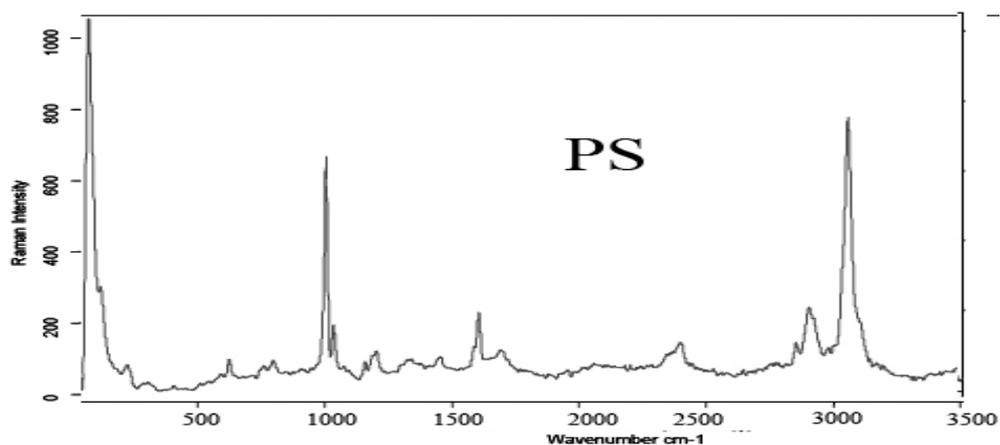


Рис.2.9.24-б. КР-спектр полистирола PS в диапазоне 100-3500 cm^{-1} .

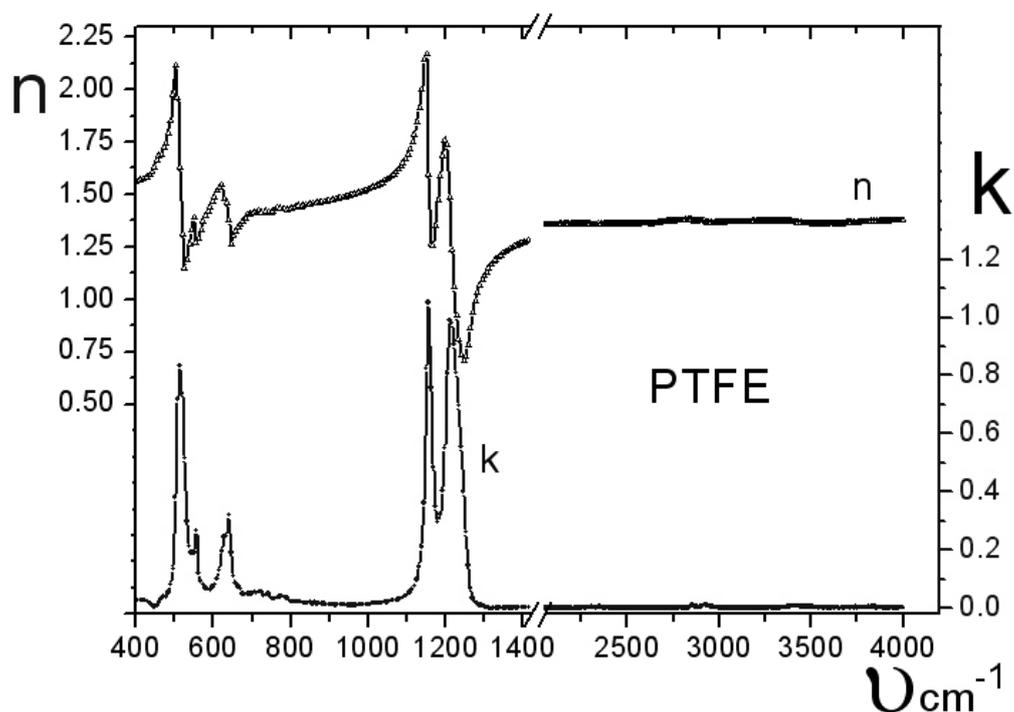


Рис. 2.9.25. ИК-спектры оптических постоянных (n , k) политетрафторэтилена PTFE (фторопласт Ф-4, тефлон) в диапазоне 400-4000 cm^{-1} .

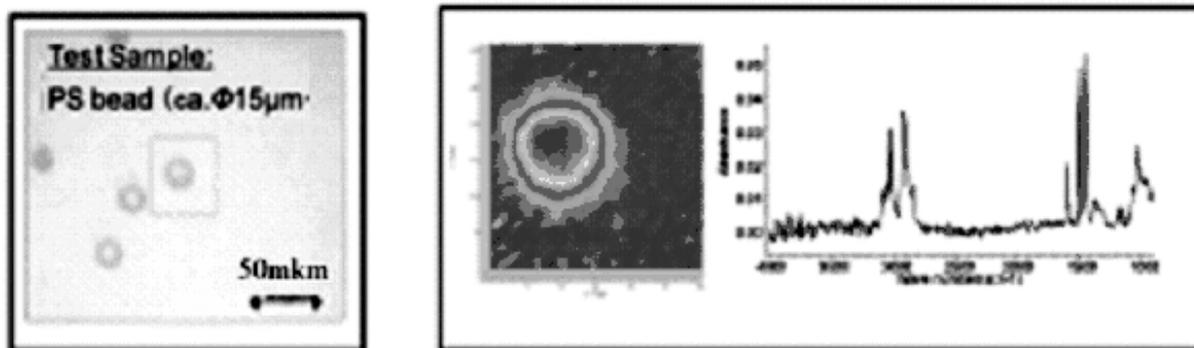


Рис.2.9.26. Справа дано 2D-видео-изображение шарика (показан в квадрате слева), полученное методом НРВО, ИК-полоса 1600 cm^{-1} . Слева фото дисперсий полистирольных сфер (диаметр 15 μm) на кремнии(масштаб показан внизу снимка).

Спектроскопические характеристики этих полимеров(PS, PMMA, PTFE, LDPE, LLDPE, HDPE) широко используются для тестирования разного рода спектральных измерений. Примеры такого тестирования приведены на Рис. 2.9.26-2.9.30 и представлены в ряде других разделов учебника.

На Рис. 2.9.26 шарики полистирола диаметром 15мкм, использованы для тестирования разрешающей способности метода НПВО в режиме ИК-измерений.

На Рис. 2.9.27-2.9.28 шарики полистирола использованы для тестирования разрешающей способности двух разных методов.

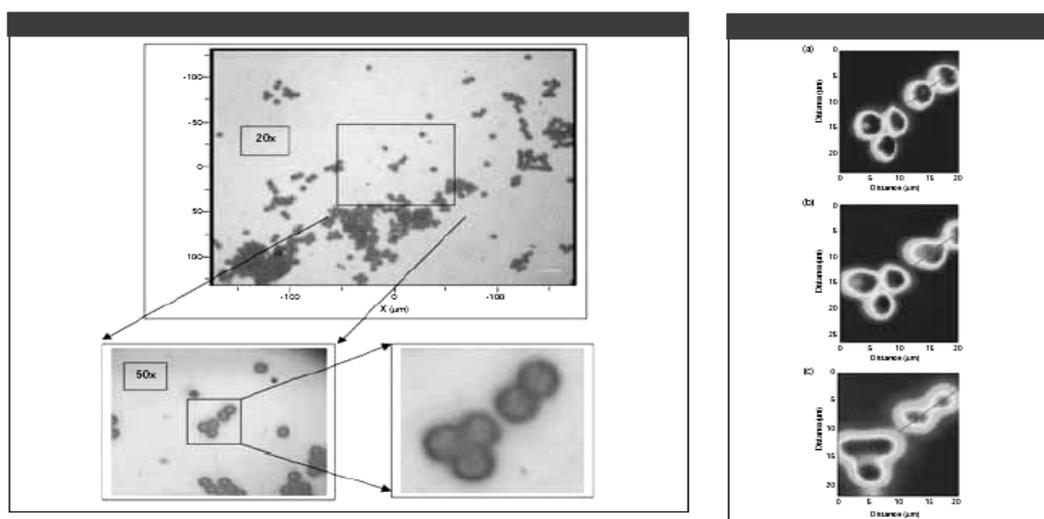


Рис. 2.9.27. Слева сверху. Фото дисперсий полистирольных сфер (диаметр 5мкм) на кремнии. Фото получено с 20× объективом. Ниже дан участок с 50× объективом. Фото справа получено от левого снимка.

Справа показаны 2D-видео-изображения, полученные методом КР с объективами: 100×, 50× и 20×, полоса 1000 см^{-1} .

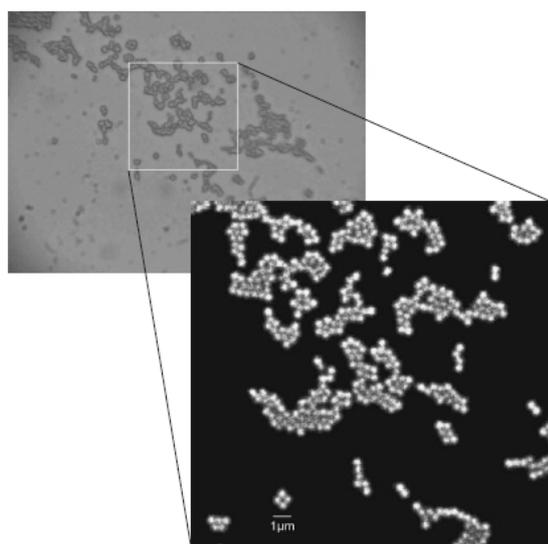


Рис. 2.9.28. Слева сверху. Фото дисперсий полистирольных сфер (диаметр 350нм). Фото получено на обычном оптическом микроскопе. Ниже показан участок верхнего снимка, полученный на конфокальном микроскопе.

На Рис. 2.9.29 спектральные параметры PMMA, использованы при формировании 3D-видео-изображения, с помощью которого изучается инфильтрация PMMA в биоткань (кость).

На Рис. 2.9.30 показано распределение компонент бинарной смеси PS-PMMA использованной для тестирования разрешающей способности метода CARS (когерентное анти-Стоксовское рассеяние). Из анализа 2D-видео-образа композитной пленки видно, что имеется граница перехода между PS-PMMA с резким градиентом состава, а также видна негомогенность в распределении этих компонент вдали от границы.

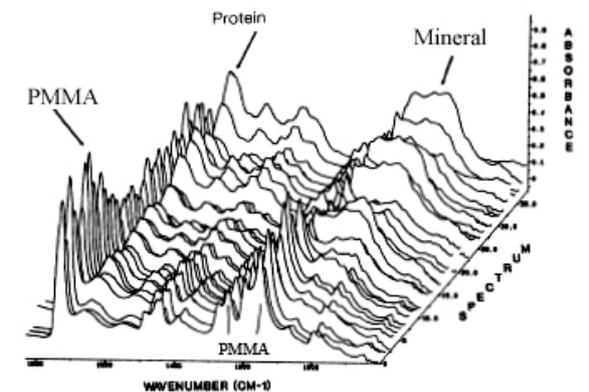


Рис. 2.9.29. 3D-видео-изображение границы раздела PMMA с биообъектом (кость), данные получены на Фурье ИК-спектрометре. На переднем плане спектр PMMA, на заднем плане спектр биообъекта.

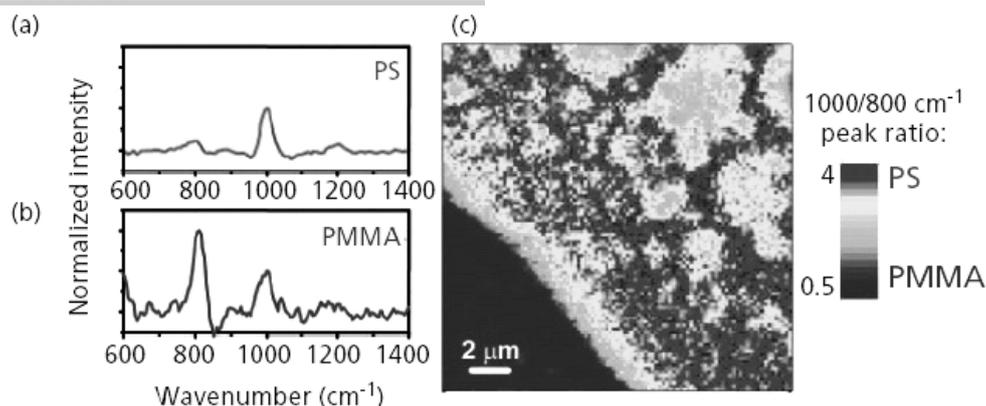


Рис. 2.9.30. Пример формирования видео-образа композитной пленки состава PS-PMMA с помощью метода CARS. Слева. Спектры CARS исходных полимеров в диапазоне $1400-600 \text{ cm}^{-1}$: (a) PS, (b) PMMA. Справа. (c) 2D-видео-изображение композитной пленки состава PS-PMMA. За основу при построении видео-образа взято отношение интенсивностей полос в спектрах CARS PS (полоса 1000 cm^{-1}) PMMA (полоса 800 cm^{-1}). Также на Рис. 2.9.31 показано соотношение интенсивностей полос $1000 \text{ cm}^{-1}/800 \text{ cm}^{-1}$ в спектрах CARS для композитной пленки PS-PMMA. Для чистого PMMA оно равно 0.5, а для чистого PS оно равно 4.

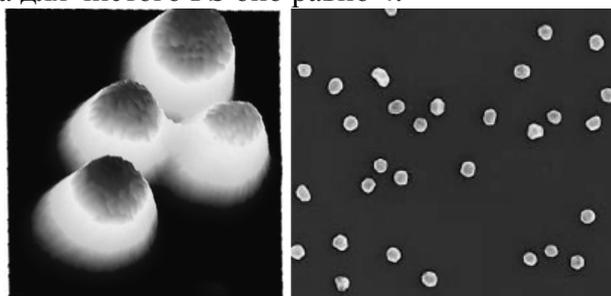


Рис. 2.9.31. Слева. 3D-видео-изображение шариков PS диаметр 3мкм на подложке Si, получено методом КР. Справа. Изображение наночастиц Au, получено методом сканирующей электронной микрографии.

Шарики полистирола (фирма Nanonics, USA) применялись для тестирования разрешающей способности аппаратуры СБОМ и КР. Шарики Au диаметром 10 нм, 30 нм и 60 нм получены NIST совместно с National Cancer Institute's Nanotechnology Characterization Laboratory (NCL) для использования в качестве стандартов сравнения при биологических исследованиях. При разработке этого стандарта шарики Au изучались с помощью шести методов: электронных, рентгеновских и оптических.

Литература к разделу 2.9

1. Ashok J., Varaprasad P.L.H., Birh J.R. Polyethylene (C₂H₄) n. *In Handbook of Optical Constants of Solids. V.2/ Ed. by E.D.Palik. Acad. Press, San Diego, 1991, p.957*
2. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984, 218с.
3. Золотарев В.М., Волчек Б.З., Власова Е.Н. Оптические постоянные промышленных полимеров в ИК-области. Оптика и спектр. Т. 101, № 5, С.763–770, 2006.
4. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., Химия, 1976, 472 с.
5. SPROUSE COLLECTION OF INFRARED SPECTRA. Book 1: Polymers. Ed. Sprouse Scientific Systems, Inc. Paopli, Pennsylvania, USA, 1987.
6. Hind A., Wilson J., Infrared Imaging – The Evolution of Infrared Microscopy Varian Ltd., 2005.
7. Adar F., Lee E., Mamedov S., Whitley A. Raman Imaging: Defining the Spatial Resolution of the Technology. SPECTROSCOPY Supplement: Raman, June, 2006
8. Pleshko N. L., Boskey A. L., Mendelsohn R. An Infrared Study of the Interaction of Polymethyl Methacrylate with the Protein and Mineral Components of Bone. J. Histochem. and Cytochem., V.40, № 9, p.143-1417, 1992
9. [http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=373777&sk=&date=&pageID=6\(CARS_PS_PMMA\)](http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=373777&sk=&date=&pageID=6(CARS_PS_PMMA))
10. <http://www.nanonics.co.il>
11. Burgess C., Knowles A., Standards in absorption spectrometry, UV spectrometry group, Chapman and Hill, London, 1981.
12. National Institute of Standards and Testing certificate for the Standard reference material, 930D.
13. National Institute of Standards and Testing certificate for the Standard reference material, 2031.
14. NIST Physics Laboratory "Technical Activities 2000" Optical Technology Division <http://physics.nist.gov/TechAct.2000/Div844/div844h.html>
15. Hawes R. C., Technique for measuring photometric accuracy. Applied Optics, V.10, p. 1246, 1971

16. Mielenz K. D., Eckerle K. L., Spectrophotometer linearity testing using the double aperture method. Applied Optics, V.11, p. 2294, 1972
17. Caster A.G., Leone S. R., Sang-Hyun Lim, Nicolet O. Chemically Selective Imaging with Broadband CARS Microscopy. Spectroscopy, V.21, Issue 9, Sep1, 2006
18. www.piketech.com

2.10. Термические методы анализа

Термический анализ – это группа методов, в которых изменение физических и химических свойств регистрируется, как функция температуры или времени, при проведении температурной программы (ИСТА, ASTM 473-85). Температурная программа может включать нагревание, охлаждение с постоянной скоростью, выдерживание при постоянной температуре (изотерма) и комбинацию этих режимов.

Методы термического анализа и их применение определяются в стандартах ISO, DIN, CEN и ASTM. Международная конфедерация термического анализа "International Confederation for Thermal Analysis" (ИСТА) определяет и рекомендует номенклатуру, определения, процедуры и материалы для стандартизации методов термического анализа.

Объектами термического анализа являются как чистые вещества, так и системы различных веществ - металлов, органических и неорганических соединений и материалов и т.д.

Принципиальная схема простейшего термоаналитического устройства представлена на Рис. 2.10.1.

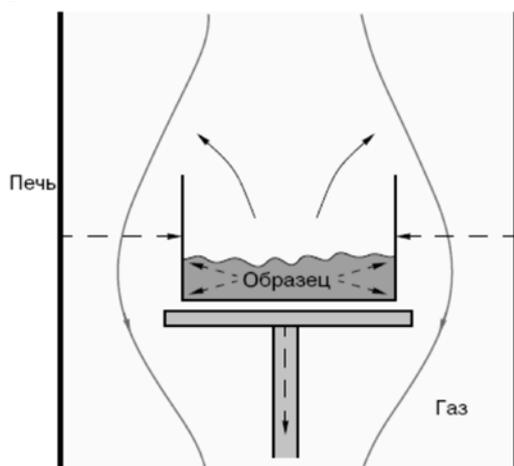


Рис. 2.10.1. Термоаналитическая ячейка. Она используется практически во всех вариантах термоанализа.

В большинстве случаев образец находится внутри контейнера или тигля, который, в свою очередь, находится в контакте с сенсором, измеряющим соответствующее свойство. При этом датчик фиксирует температуру в течение всего процесса в непосредственной близости от образца. Система датчиков с образцом (ячейка) находится внутри печи в заданной атмосфере. Управление печью осуществляется с помощью программатора температур, и в зависимости от требований экспериментатора температуру печи можно увеличивать, уменьшать или поддерживать постоянной.

Зависимость измеренного свойства от температуры, записанная датчиками, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой термоаналитическую кривую.

Рассмотрим простейший случай термического анализа, суть которого заключается в снятии кривых нагревания и охлаждения в координатах температура - время.

При постепенном охлаждении расплавленного чистого вещества кривая охлаждения будет иметь вид, приведенный на Рис. 2.10. 2 (а).

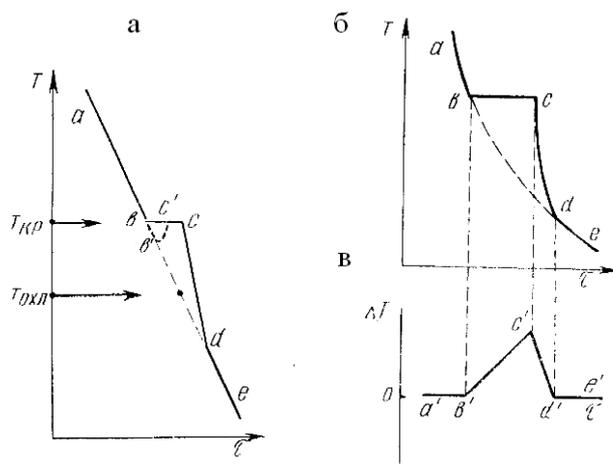


Рис. 2.10.2. Кривая охлаждения чистого вещества (а) и зависимость времени показаний прямой (б) и дифференциальной (в) термопар.

Участок "ab" этой зависимости характеризует охлаждение жидкой фазы. Если бы кристаллизации не было, то дальнейшее охлаждение жидкости, характеризовалось бы пунктирным продолжением отрезка "ab". Однако в точке b начинается кристаллизация и в соответствии с правилом фаз Гиббса ($\Phi = 2$, $K = 1$ и $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$) дальнейшая кристаллизация вещества во времени должна проходить при постоянной температуре – температуре кристаллизации ($T_{кр}$), хотя температура окружающего пространства продолжает убывать. Причина этого заключается в том, что выделяющаяся теплота кристаллизации компенсирует тепловой поток, направленный от более нагретого образца к более холодной окружающей среде. В точке c кристаллизация вещества заканчивается. Однако более высокая температура образца сохраняется. Единственным процессом, протекающим во времени, остается теплопередача от образца во внешнюю среду (участок cd).

Характер кривой, изображенный на рисунке, отчетливо проявляется при достаточно большой массе образца и соответствующем масштабе температурной шкалы. Эти условия в эксперименте трудно выполнимы. Поэтому чаще используют т.н. дифференциально-термический метод (ДТА).

Он позволяет изучать характер фазовых превращений и осуществлять построение диаграммы состояния (ДС).

При дифференциальном термическом анализе возможно обеспечить более высокую точность и отделить случайные колебания температур от вызванных протеканием истинных фазовых превращений, в отличие от термического анализа.

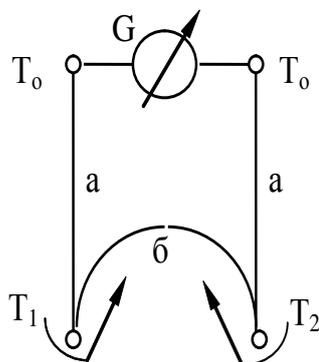


Рис. 2.10.3. Схема дифференциальной термопары: а - электроды из одного материала; б- электрод из другого материала; T1 и T2 - горячие спаи.

При ДТА используется одновременный нагрев или охлаждение эталонного (не претерпевающего никаких изменений в исследуемой области температур) и испытуемого вещества как в твердом, так и в расплавленном состоянии. В этом случае в момент фазового перехода возникает разность температур между образцом и эталоном. Она фиксируется дифференциальной термопарой, соединенной с прибором высокой чувствительности. Дифференциальная термопара состоит из двух горячих спаев, связанных между собой общим электродом (Рис. 2.10.3). При одинаковой температуре спаев разность возникающих термо ЭДС равна нулю. В момент фазового превращения температуры эталона и образца становятся разными из-за выделения или поглощения тепла и, соответственно, результирующая термо ЭДС дифференциальной термопары отличается от нуля. Разность температур и абсолютная температура образца одновременно фиксируются либо обычной термопарой, либо от соответствующих электродов дифференциальной термопары.



Рис. 2.10.4. Основные методы термического анализа

Можно отчетливо наблюдать (Рис. 2.10.2 б, в), что температура критической точки «с'» отчетливее выявляется по дифференциальной кривой, чем по кривой охлаждения, поэтому точность анализа в этом случае выше, чем при обычном термическом.

Основными методами термического анализа являются (Рис. 2.10.4).

2.10.1. Термогравиметрия (ТГА)

Термогравиметрия (стандарты: ISO 11358, ASTM E 1131, DIN 51006).

С помощью ТГА измеряются изменения массы (происходящее из-за выделения газов, разложения и взаимодействия с атмосферой) в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях (скорость нагрева).

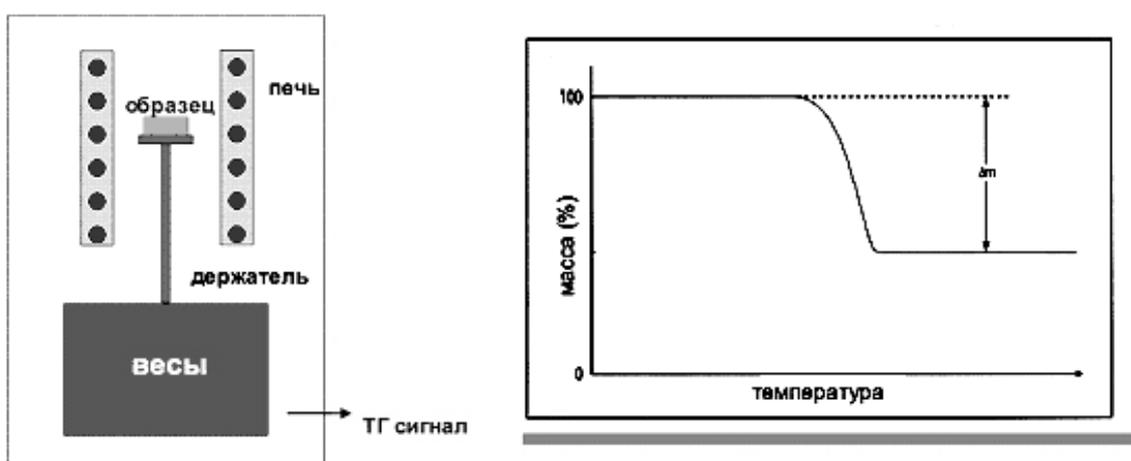


Рис. 2.10.5. Термогравиметрия – принцип

Метод ТГА дает информацию:

- Изменение массы
- Реакции разложения
- Анализ состава
- Термическая стабильность
- Коррозия/окисление
- Кинетика реакций
- Определение чистоты

2.10.2. Дифференциальный термический анализ (ДТА)

В ДТА используется принцип динамического измерения разницы температур между образцом и эталоном при нагреве/охлаждении.

Прибор определяет эндотермические и экзотермические тепловые потоки при программируемом изменении температуры во времени в контролируемой атмосфере. Эти потоки являются результатом физических или химических изменений образца при нагреве/охлаждении.

Основные области применения ДТА:

- определение чистоты различных материалов (по изменению температуры и теплоты плавления)
- определение точки плавления и кристаллизации материалов
- определение температурной области кристаллизации стекол

2.10.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Дифференциальные сканирующие калориметры (ДСК) измеряют тепловой поток, излучаемый или получаемый эталоном и образцом, как функции температуры и времени в контролируемой атмосфере.

Измеряемые величины – абсолютная температура образца и разница температур, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная разности теплового потока между ними. Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты.

Как возникает сигнал ДСК?

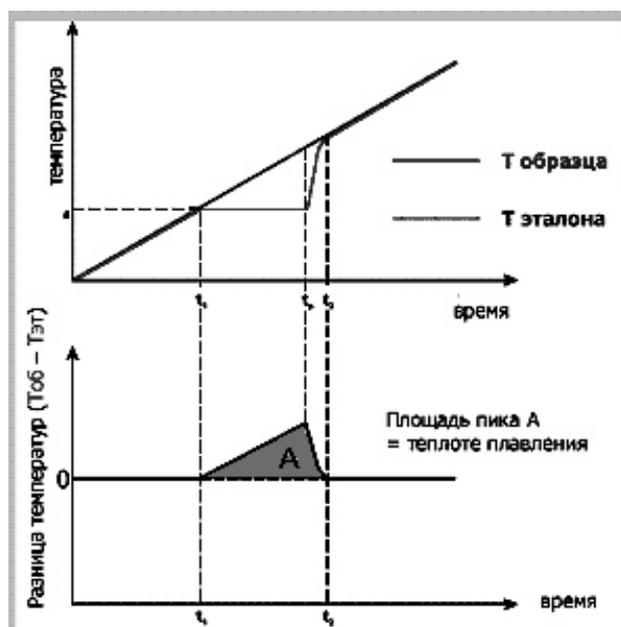


Рис. 2.10.6. Как возникает сигнал ДСК: пример - плавление металла

До начала плавления (t_1) температуры образца и эталона совпадают. Во время плавления ($t_1 - t_p$) температура образца не изменяется. Образец принимает тепло. Температура эталона продолжает возрастать. Разница температур возрастает до полного плавления металла (t_p). Температура образца затем принимает значение температуры эталона (t_2). Разница температур сокращается. От значения (t_2) температуры образца и эталона снова совпадают. Площадь пика A пропорциональна теплоте плавления. Условие количественного определения - система должна быть откалибрована по эталонам.

ДТА

ДСК

- Показывает ли образец энергетические сигналы?
 - Если да, при каких температурах?
 - Экзотермические или эндотермические?

Дополнительная информация от ДСК

- количественное определение энергии превращения
- определение удельной теплоемкости

Рис. 2.10.8а. ДСК в сравнении с ДТА

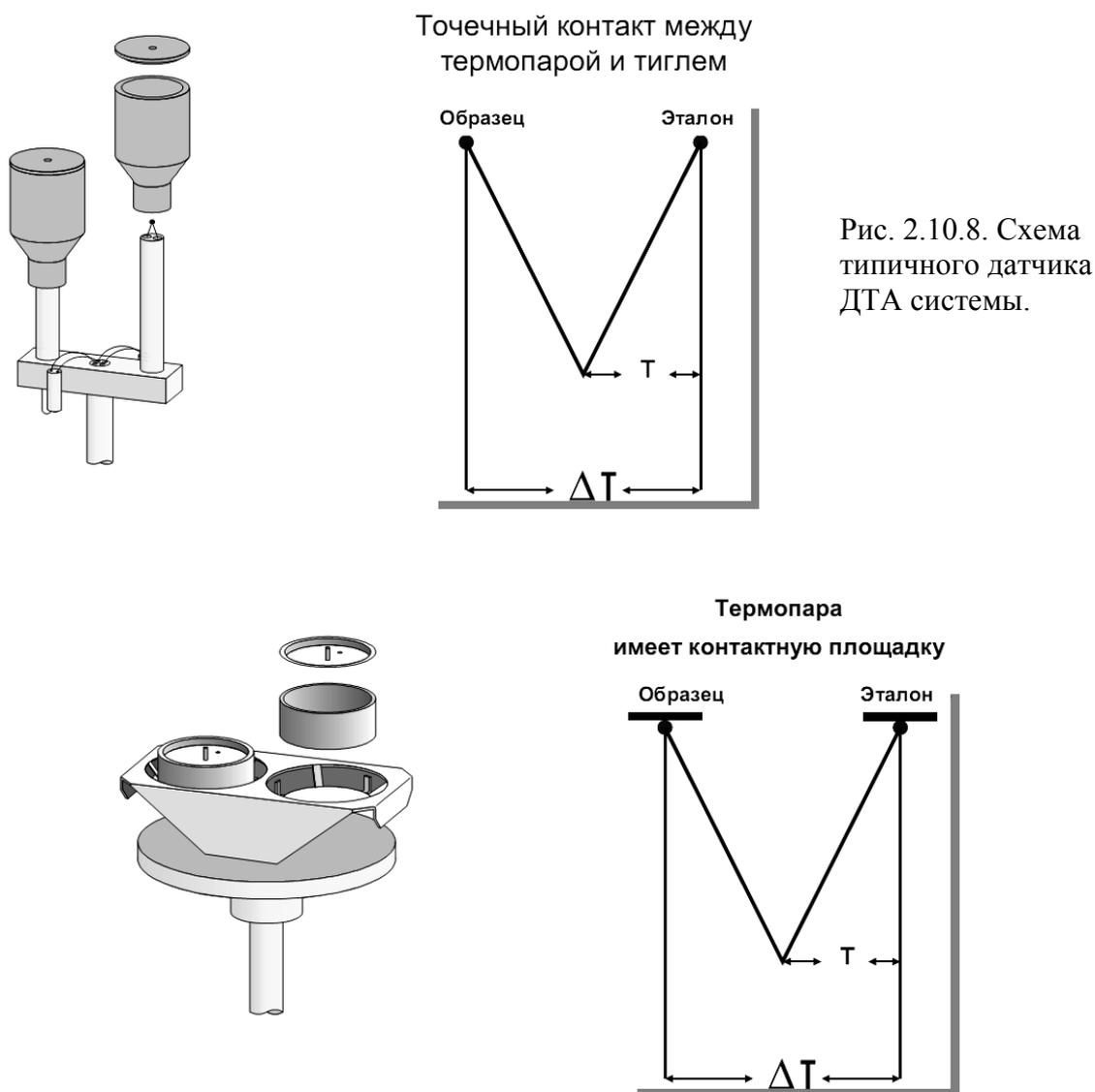


Рис. 2.10.9 Схема типичного датчика ДСК системы.

В качестве примера приведем сравнение кривых ДТА и ДСК, полученных от образцов смеси кремния и сульфата калия при идентичных условиях эксперимента.

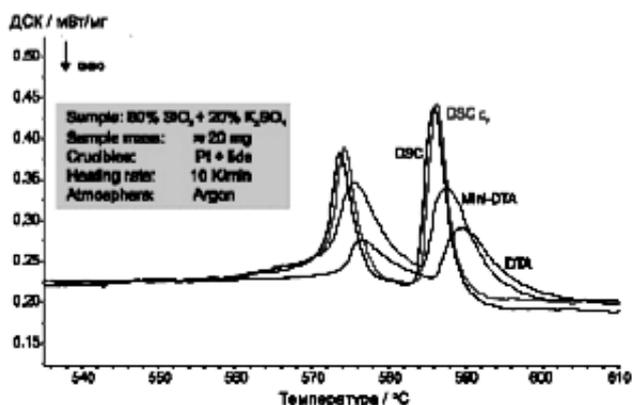


Рис. 2.10.10 Кривые ДТА и ДСК, полученные от образцов смеси кремния и сульфата калия при идентичных условиях эксперимента.

Как можно видеть на Рис.2.10.10, тигли имеют лучший тепловой контакт с сенсорами ДСК, а также условия теплопередачи в сенсорах ДСК лучше, что выражается в лучшем разрешении пиков.

ДТА в сравнении с ДСК

ДТА:

Преимущества:

- возможны большие массы навесок (важно для негетерогенных материалов до 5 г.)
- легкое позиционирование образца

Недостатки:

- точечный контакт между термопарой и тиглем
- низкая воспроизводимость базовой линии
- низкая точность при определении энтальпии
- ограниченная воспроизводимость и точность калибровки энтальпии
- значительно влияние конвекции и излучения на теплообмен

ДСК:

Преимущества:

- термопара имеет контактную площадку
- высокая воспроизводимость базовой линии
- возможность точной калибровки (для температуры и энтальпии)
- точное определение теплот реакций
- точное определение удельной теплоемкости
- быстрый теплообмен: малая постоянная времени прибора
- малое влияние конвекции и излучения

Недостатки:

- рекомендуется сравнительно малая масса образца до 2 г.
- ограничения при очень высоких температурах (металлические конструкции до 1650°C)
- необходимо тщательное позиционирование образца и тигля

2.10.4. Синхронный термический анализ СТА (ДСК-ТГА)

Синхронный термический анализ – это метод, сочетающий методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа при одном измерении.

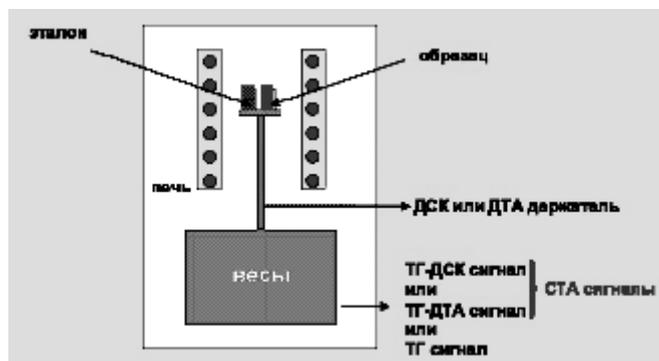


Рис. 2.10.11 Схема синхронного термического анализатора (СТА).

СТА сочетает в себе преимущества термогравиметрического анализа (ТГА) и высокотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

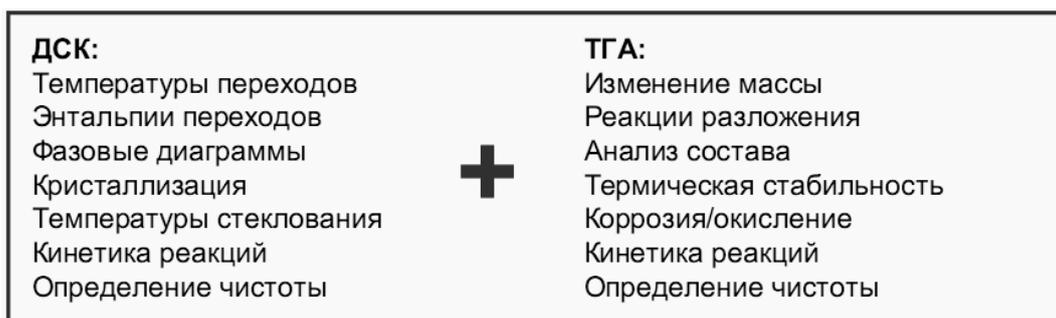


Рис. 2.10.12. Схема информации, получаемой СТА (ДСК-ТГА) методом.

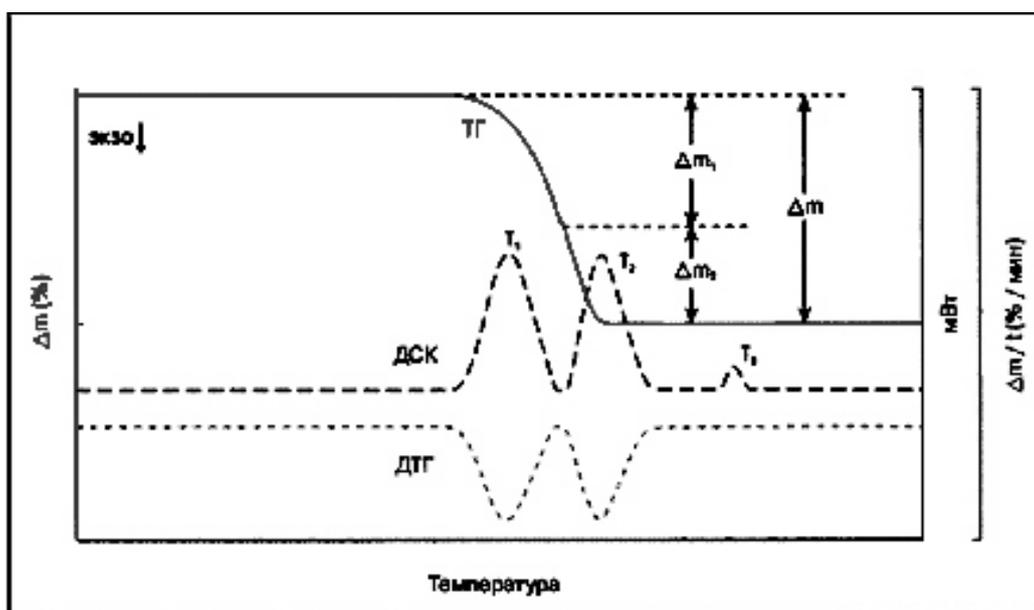


Рис. 2.10.13. Схема информации, получаемой СТА (ДСК-ТГА) методом.

ТГ (изменение массы) и ДСК (тепловые) эффекты измеряются на одном образце за одно измерение в одной системе, при этом нет влияния неомогенности материала, пробоподготовки и условий измерения.

С помощью ДСК определяются следующие характеристики: теплота плавления кристаллических веществ, удельная теплоемкость в широком диапазоне температур, температура стеклования полимерных материалов, степень кристалличности энтальпия реакции термостойкость и устойчивость к окислению старение материалов чистота веществ фазовые переходы, полиморфные превращения идентификация продукта по набору теплофизических характеристик.

2.10.5. Дилатометрия

Дилатометры позволяют измерять следующие характеристики твердых, порошкообразных и пастообразных образцов в зависимости от программируемого изменения температуры во времени:

- линейное термическое расширение (Δl)
- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)
- объемное расширение
- изменение размеров при протекании химических реакций (например, окислении)
- усадка при спекании
- точка размягчения
- температура стеклования полимерных материалов
- фазовые переходы – плавление, кристаллизация, точка Кюри
- температура спекания, проводить контролируемое спекание образцов керамики, фарфора, стекла, металлов, полимеров, а также сырья для их производства.

2.10.6. Термомеханический анализ (ТМА)

Приборы термомеханического анализа (ТМА) позволяют легко и быстро проводить измерения деформации образца (расширение, сжатие, пенетрация и др.) как функции температуры, времени и приложенной силы. Обычно ТМА используется для изучения линейного расширения, определения температуры стеклования, точки размягчения материала при заданной величине нагрузки и диапазоне температур. Для изучения объемного расширения материалов используется специальная ячейка с минимальной величиной первоначального давления. При постоянной нагрузке возможно определение пенетрации (консистенции материала), хрупкости, ползучести, набухания, проведение испытаний на изгиб и растяжение (при этом измеряется смещение как функция времени или приложенной силы).

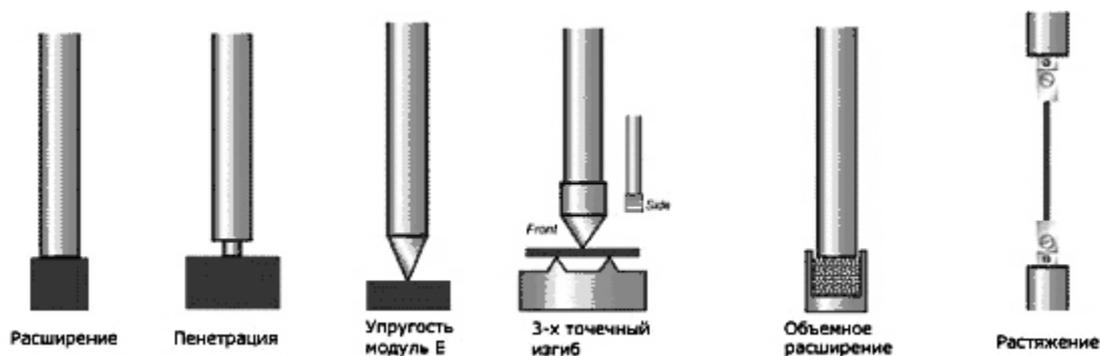


Рис. 2.10.14 Типичные схемы измерения механических свойств ТМА методом.

Все изменения размеров образца с помощью толкателя передаются высокоточному индуктивному преобразователю перемещения. При этом задаваемое давление может непрерывно меняться по установленной программе в зависимости от системы.

Области применения ТМА:

- исследования устойчивости к воздействию циклов растяжение/сжатие пленок и волокон
- определение поведения при размягчении материалов определение температуры стеклования и температур других точек перехода
- определение фазовых изменений при температуре α
- анализ изменения механических свойств под действием приложенной силы
- определение температурного коэффициента линейного расширения ТКЛР (дилатометрия)
- анализ характеристик спекания
- определение объемного расширения
- измерение модуля упругости (модуля Юнга)
- сопротивление скольжению и трению

2.10.7. Динамический механический анализ (ДМА)

Динамический механический анализ (ДМА) позволяет изучать механические свойства материалов (модули, релаксации, напряжения) как функции температуры, времени, частоты, напряжения или комбинации этих параметров.

При динамическом ТМА (ДТМА) образец подвергается воздействию задаваемой синусоидальной нагрузки и линейного изменения температуры с последующим измерением результирующей синусоидальной деформации. Эта позволяет изучать вязко-эластические свойства материалов, изменения в механических свойствах материалов при прохождении эндо- и экзотермических процессов.

Динамический механический анализатор предназначен для анализа самых различных образцов: полимеров, эластомеров, композиционных материалов, а также порошков и гелей. С его помощью возможно изучение

различных свойств материалов и протекающих в них процессов: температуры стеклования, интенсивности демпфирования, теплосопротивления, релаксации напряжений или сдвиговых деформаций.



Рис. 2.10.15 Прибор DMA 8000 фирмы Perkin-Elmer

2.10.8. Примеры применения термических методов анализа:

Фазовые диаграммы бинарных систем

Фазовые диаграммы отражают условия стабильности фаз в равновесной системе. Метод ДСК, как правило, используют для определения вида изобарных сечений фазовых диаграмм. На фазовых диаграммах полями называют области с двумя степенями свободы (в пределах поля на изобарном сечении можно менять и температуру, и состав без изменения фазового состава системы), моновариантами – области с одной степенью свободы (изменение температуры обуславливает изменение состава смеси и наоборот), инвариантами называют точки, в которых степени свободы отсутствуют. Изменение фазового состава системы соответствует пересечению моноварианта на сечении фазовой диаграммы. При этом в системе протекает равновесный фазовый переход первого рода (плавление, кристаллизация, полиморфизм и т.д.).

Любой фазовый переход первого рода сопровождается выделением или поглощением тепла. Температуру данного процесса можно зафиксировать с помощью метода ДСК. Т.о. метод ДСК позволяет найти координаты моноварианта на сечении фазовой диаграммы, т.е. определить температуру фазовых переходов для заданного состава системы (Рис.2.10.16).

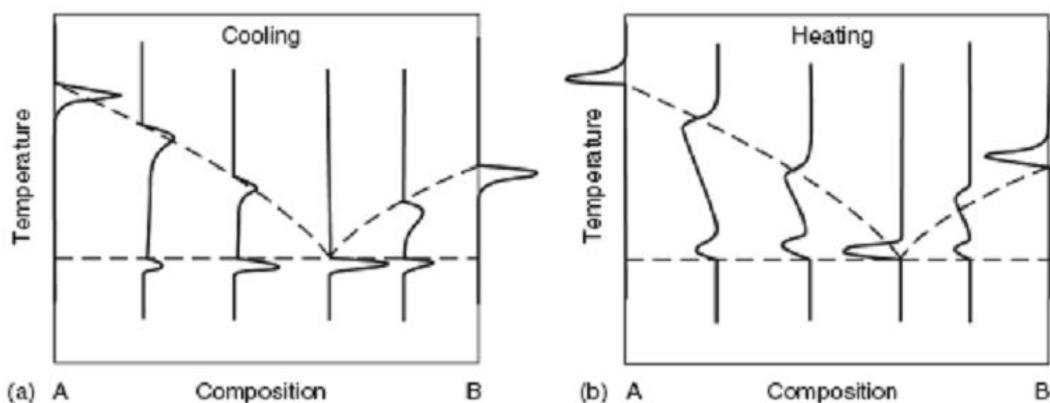


Рис. 2.10.16. Схема сигналов ДСК на примере простой эвтектической бинарной системы

Кристаллизация ситаллов.

Наиболее удобно использовать при ДТА ту же скорость нагрева, что и при термообработке стекла в случае получения ситаллов. Вполне удовлетворительные и четкие термограммы процесса кристаллизации получаются при скорости нагревания 6-9 град/мин. Исследуемый образец стекла для проведения дифференциального термического анализа измельчают в порошок. В зависимости от величины эффектов количество порошка варьируют от 2 до 10г. При изучении процессов, происходящих в массивном стекле, используют образцы в виде стеклянных кубиков или цилиндров с просверленными углублениями для спая термопары. В качестве эталона выбирают вещество, не претерпевающее фазовых превращений в заданном температурном интервале и возможно более близкое к стеклу по своим теплофизическим свойствам. При изучении кристаллизации стекол эталоном обычно является прокаленный оксид алюминия, вес которого берут равным весу образца. Для этих же целей можно использовать и полностью закристаллизованное стекло того же состава, если в нем не образуется кристаллических фаз, склонных к полиморфным превращениям или претерпевающих перекристаллизацию в данном температурном интервале.

Вид термограммы после расшифровки представлен на Рис. 2.10.17.

При проведении ДТА результаты записывают в форму. При определении температур фазовых превращений методом ДТА по термограммам можно судить:

1) о начальной температуре процесса, определяемой началом отклонения дифференциальной кривой от горизонтального положения или началом площадки (перегиба) на кривой простой записи, и

2) о максимальной скорости и завершенности процесса, отмечаемом по острому пику на дифференциальной кривой или по окончанию отклонения на кривой нагревания.

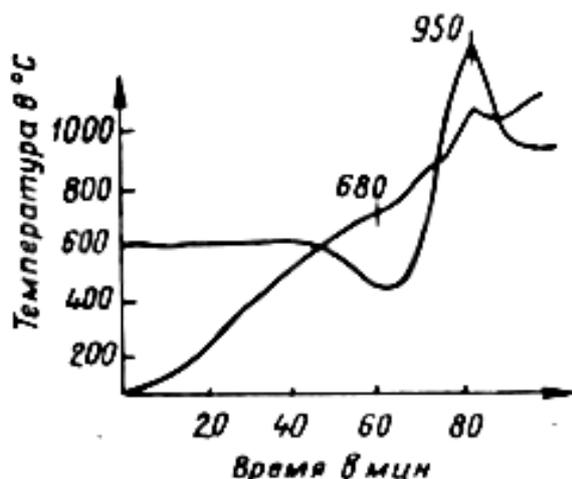


Рис. 2.10.17. Термограмма стекла в системе MgO-Al₂O₃-TiO₂- SiO₂

Большая часть фазовых переходов при кристаллизации стекла (выделение кристаллических фаз, разрушение твердых растворов) сопровождается экзотермическими эффектами достаточно большой величины, которые легко регистрируются на термограммах. Некоторые процессы (размягчение стекла, плавление кристаллических фаз) являются эндотермическими.

Однозначные конкретные выводы о характере фазовых превращений, соответствующих тому или иному эффекту, можно сделать только при совмещении дифференциального термического и рентгенофазового анализов.

Исследование наноматериалов:

Термический анализ может применяться на разных стадиях работы с материалами, и в том числе, и с наноматериалами:

- технологическая разработка процессов производства, отработка оптимальных условий синтеза.

- исследование свойств исходных веществ, полупродуктов, наноматериалов.

- определение условий применения и эксплуатации созданных материалов.

Для исследования наноматериалов широко используются все методы термического анализа.

Применение приборов термического анализа для исследования наноматериалов предъявляет повышенные требования к техническим характеристикам приборов, а именно стабильности, точности, воспроизводимости, чувствительности и т.п.

2.10.9. Исследования наноматериалов методами термического анализа

Термическая стабильность углеродных нанотрубок

Синхронный ДСК-ТГ анализ является эффективным инструментом для изучения термического поведения порошков при воздействии различных атмосфер. Образцы углеродных нанотрубок (УНТ), см.

Рис.2.10.18а, проявляют значительное различие термических свойств в окислительных условиях в зависимости от способа их приготовления (Рис.2.10.18б).

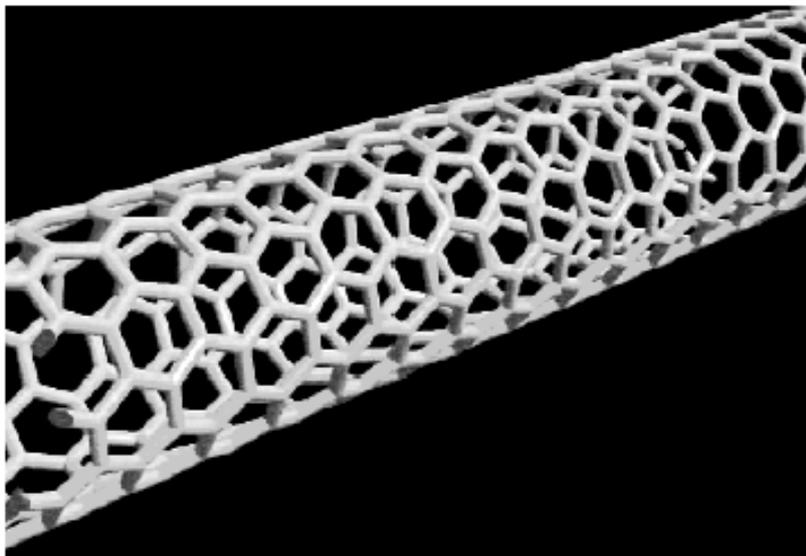


Рис. 2.10.18а. Модель одиночной углеродной нанотрубки(УНТ).

Для двух протестированных образцов обнаруживается одинаковое содержание окисляемого углерода 92.67%, который выгорает в температурном диапазоне 400-750°C, но содержание летучих компонентов до начала окисления в 10 раз выше в модифицированном образце, а остаток в нём при 1000°C (зола) в 3 раза меньше. Температурный диапазон окисления образцов УНТ расположен намного ниже, чем известный диапазон для объемного графита и алмазных образцов.

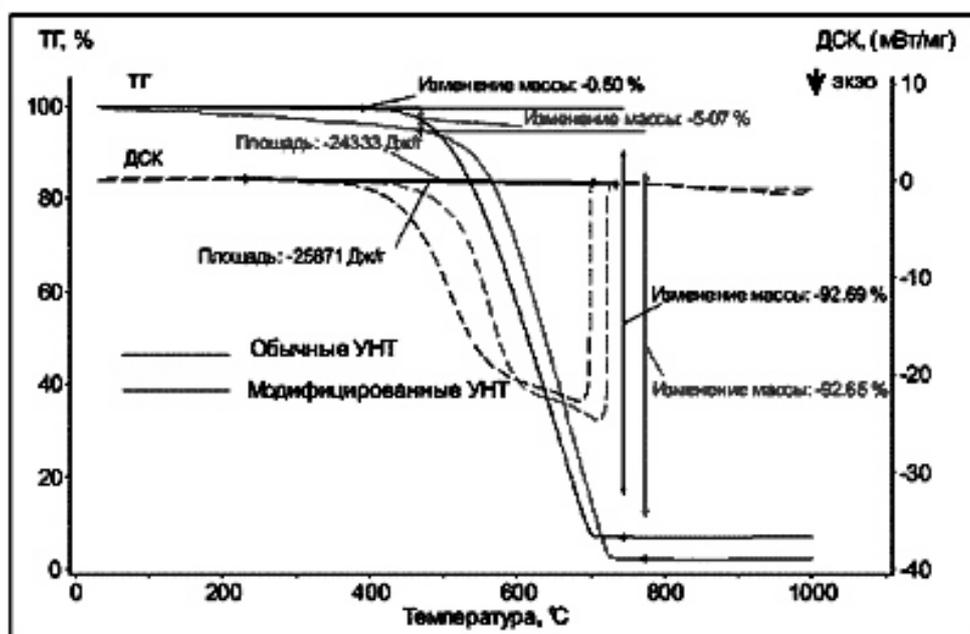


Рис. 2.10.18б. Сравнение процессов окисления и термической стабильности двух образцов УНТ (термогравиметрия) и ДСК

Процессы плавления наноматериалов

Методом ДСК может быть исследовано плавление очень малых количеств частиц наноразмерных металлов, диспергированных в металлической матрице (Рис.2.10.19).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) может регистрировать изменения температуры плавления в зависимости от размеров частиц.

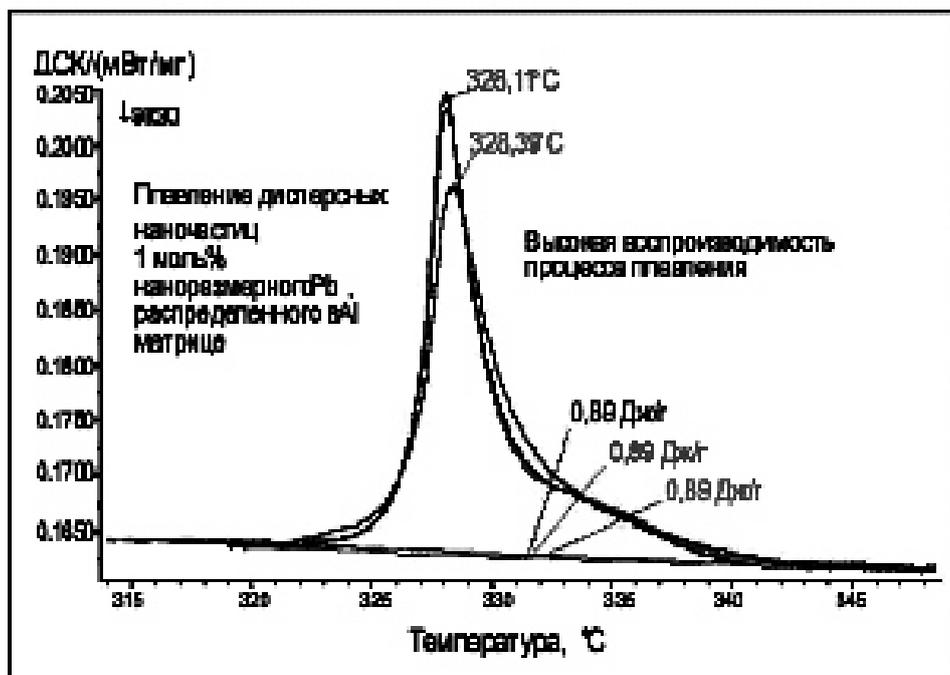


Рис. 2.10.19. Кривые плавления нанодисперсного свинца, составляющего 1 ат.% в кристаллической Al матрице (17.42 мг в Al тиглях, проколотые крышки, N2 атмосфера, 10 К/мин).

Влияние размеров частиц на плавления алюминия хорошо описывается уравнением Гиббса-Томсона для сферических частиц.:

$$\Delta T_m = T_m(b) - T_m(r) = \frac{2T_m(b)\sigma_{sl}}{\Delta H_f(b)\rho_s r}$$

где $T_m(b)$ - объемная температура плавления; $\Delta H_f(b)$ - объемная скрытая теплота плавления; ρ - плотность твердой фазы; r - радиус сферических частиц; $T_m(r)$ - температура плавления частиц радиусом r ; σ_{sl} - энергия границы раздела двух фаз. Уравнением Гиббса-Томсона связывает линейные соотношения между отклонением температуры плавления и инверсией размера частицы. Авторы в работе исследовали температуру плавления алюминиевых наночастиц. Температура определялась из начала пика на температурных кривых плавления ДСК, при этом температура плавления уменьшалась с изменением размера частиц примерно на 10°C (для наночастиц с размерами 40 нм и 8.6 нм). Для образцов приготовленных различными способами и с разным распределением частиц по размеру (с частичным окислением

алюминиевых частиц) температуры плавления хорошо согласуются с уравнением Гиббса-Томсона. Энтальпия плавления не согласуется с уравнением Гиббса-Томсона, что также подтверждается экспериментами для nano диспергированных частиц свинца (Рис.2.10.19).

Спекание нанопорошков

Три спрессованных в таблетки порошка титаната бария, измельченного до различных размеров частиц в нанометровом диапазоне, были измерены на dilatометре со скоростью нагревания 3 К/мин (Рис.2.10.2/).

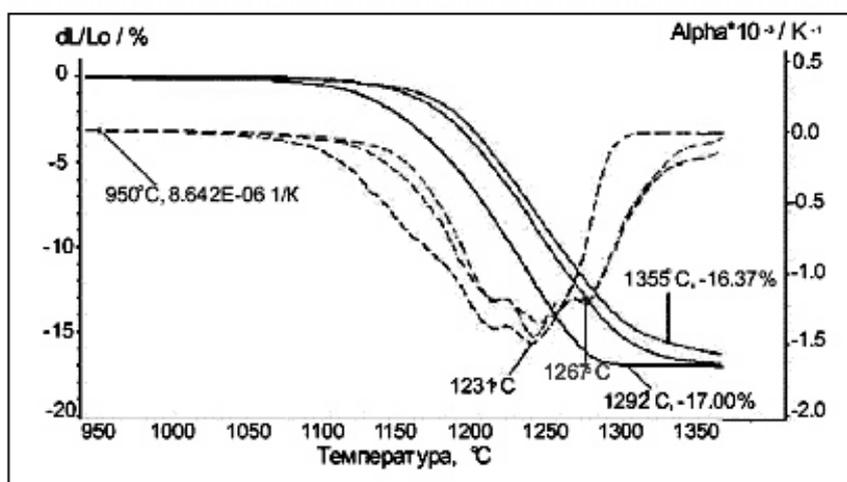


Рис. 2.10.20. Спекание образцов титаната бария с различным размером частиц.



Рис. 2.10.21 Сопряжение ДСК и квадрупольного масс анализатора.

Влияние размеров частиц на положение диапазона спекания свободных от связующего керамик четко прослеживается по снижению температуры спекания более чем на 80°C, и изменению механизма

спекания (см. кривые КТР). Эти результаты показывают более высокую активность наноматериалов при спекании, которые могут быть использованы при оптимизации условий процессов для сбережения времени и энергии.

Термогравиметрия, совмещенная с газовым анализом

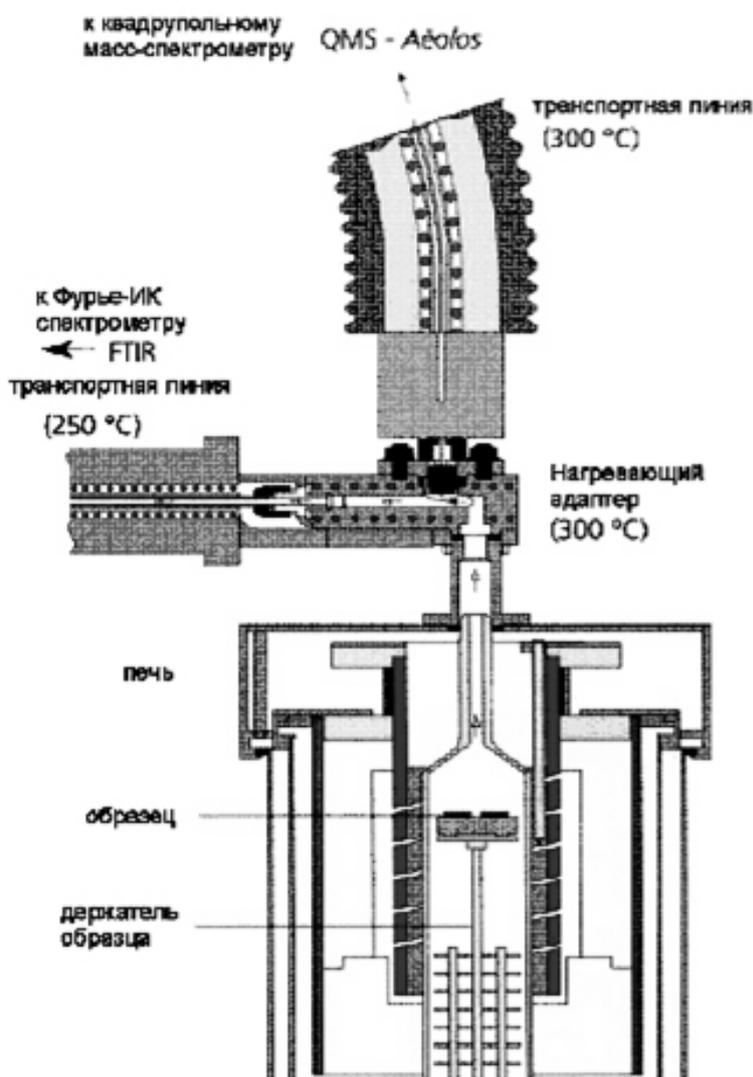


Рис. 2.10.22. Схема одновременного сопряжения ДСК прибора с ИК-Фурье и квадрупольным масс-спектрометром при помощи обогреваемых вакуумных транспортных линий (на примере решений фирмы Netzsch).

В сопряжении с системами ТГА (термогравиметрического анализа) газовый анализатор, такой как ИК-Фурье спектрометр или квадрупольный масс-спектрометр, является мощным аналитическим прибором, который одновременно дает информацию как от системы ТГА, так и от ИК-Фурье спектрометра.

Одновременное проведение термогравиметрического и газового анализа, определение реакций и продуктов разложения возможно и для наноматериалов.

Это хорошо демонстрируется на порошках диоксида титана с различным функциональным полимерным покрытием. Разложение покрытия в керамическом порошке и идентификация типа полимера в ходе газового анализа Фурье-ИК спектрометром показано на Рис.2.10.23. В случае полимерного покрытия (метилметакрилат) его термическое разложение начинается уже при 200°C, тогда как покрытие из полистирола стабильно до 380°C. Начало процессов разложения и процессов газовой выделения происходят при одной и той же температуре, что хорошо видно из изменения интегрированной ИК-кривой (Gram Schmidt график) и ТГ кривой. Идентификация газовых компонентов была сделана через поиск спектров в библиотеке фаз газов.

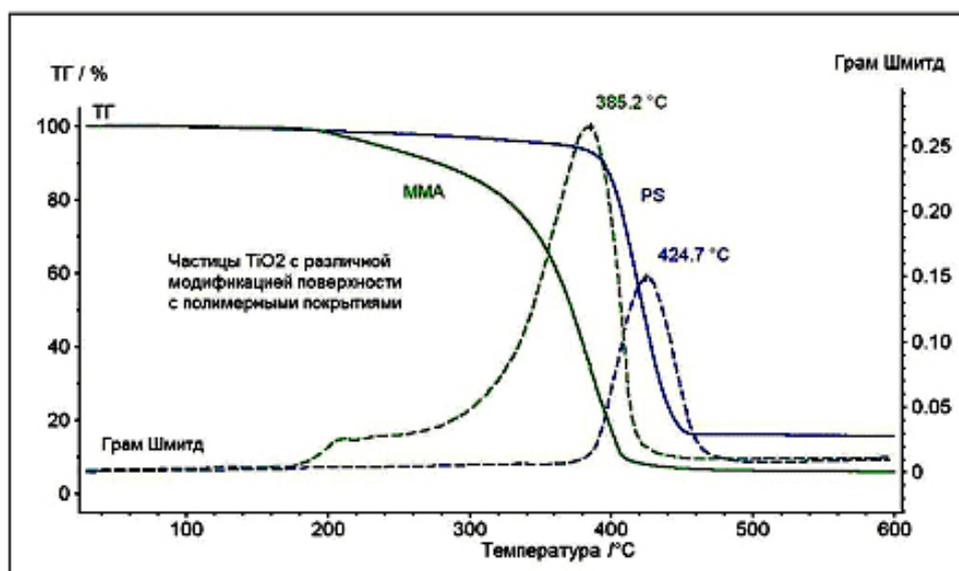


Рис. 2.10.23. Разложение покрытия на наноразмерном TiO_2 .

Реакции в минералах

Химическая реакция гётит-гематит под действием тепла очень простая:



В термогравиметрических измерениях (ТГ) реакция идет как двухступенчатый переход, поскольку выделяющаяся вода создает диффузионный барьер, препятствуя тем самым распространению реакции. Цель этих тестов состоит в том, чтобы продемонстрировать влияние размера зерна на этот переход. Дегидратация и переход гётит-гематит сильно зависят от размера кристалла и экспериментальных условий. Так для микрокристаллов это двухступенчатый процесс (Рис. 2.10.27), а для нанокристаллов одноступенчатый (Рис. 2.10.23 и 10.24). Уменьшение размера зерна приводит к существенному уменьшению температуры перехода с 325°C до 247°C (Рис. 2.10.25) (ДТГ пики).

Механизм дегидратации в реакции гётит-гематит остается неизменным и в случае увеличения газового давления вокруг образца (эксперимент ДСК высокого давления), а для нано размерных кристаллов смещается в область высоких температур (Рис. 2.10.26 и 2.10.27).

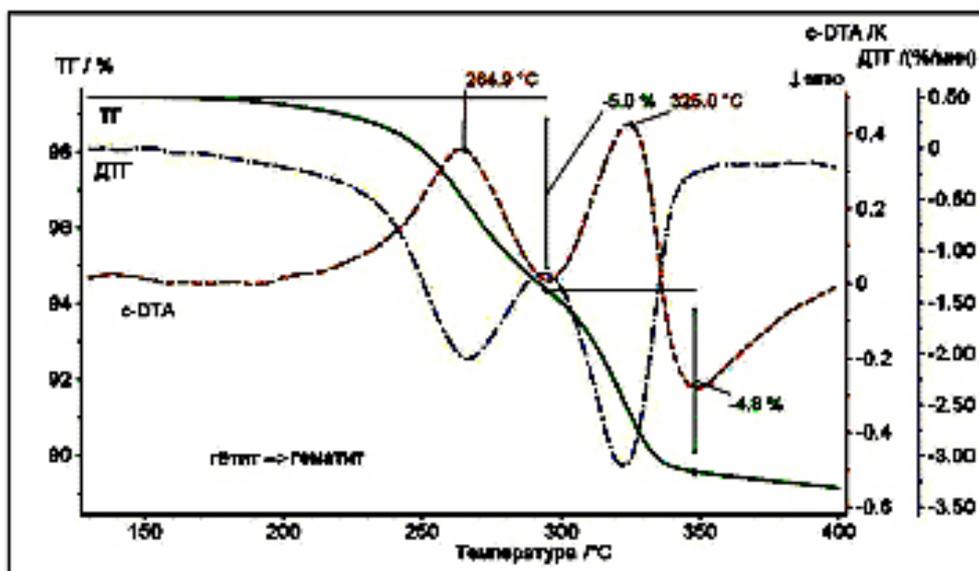


Рис. 2.10.24. Изменения массы и энергетические эффекты для двухступенчатой реакции гётит-гематит (микроразмерный гётит).

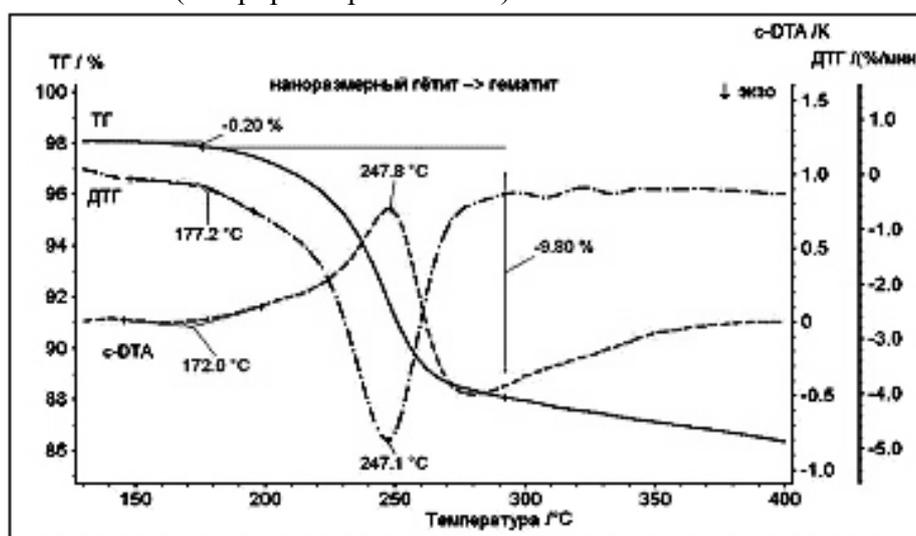


Рис. 2.10.25. Одноступенчатый переход в реакции наноразмерного гётита, измерения ТГ, ДТГ и с-ДТА.

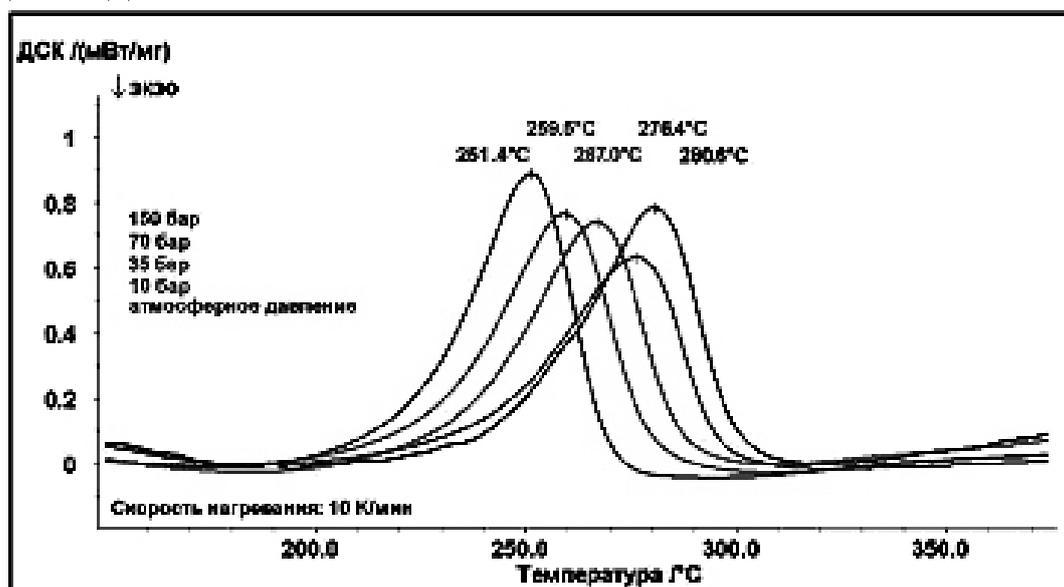


Рис. 2.10.26. Переход гётит – гематит в зависимости от изменения давления.

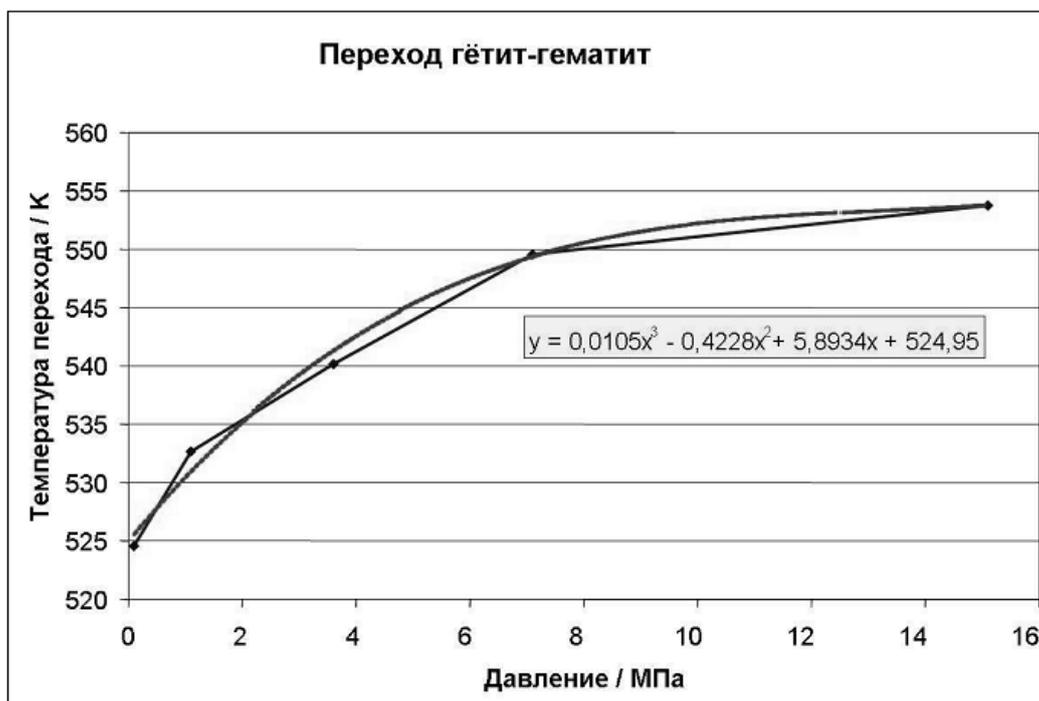


Рис. 2.10.27. Смещение температуры перехода гетит-гематит при изменении давления.

Очевидно, что максимальная температура перехода достигается при максимально возможном давлении инертного газа в приборе (15 МПа). В дальнейшем запланировано исследования влияния влажной атмосферы и размеров зерна на механизм и температуру перехода гётит-гематит.

2.10.10. Температуропроводность и теплопроводность. Метод лазерной вспышки (LFA)

В методе лазерной вспышки передняя сторона плоскопараллельного образца нагревается коротким лазерным импульсом. Увеличение температуры обратной поверхности образца в зависимости от времени измеряется с помощью инфракрасного детектора. Используя данный метод, измеряют температуропроводность. Если известна плотность и теплоемкость материала, то можно определить его теплопроводность. Поместив образец в трубчатую печь можно измерить температурную зависимость температуропроводности. Преимущества этого метода: требуются небольшие образцы, короткое время и широкий диапазон измерения, возможность анализировать многослойные образцы. Могут быть использованы сменные держатели образцов для измерений твердых, порошкообразных, жидких и волокнистых материалов.

Измерение температуропроводности методом лазерной вспышки является быстрым и точным методом для определения параметров тепловых транспортных свойств и структурных изменений керамических материалов, металлов, полимеров, а также жидкостей и расплавов.

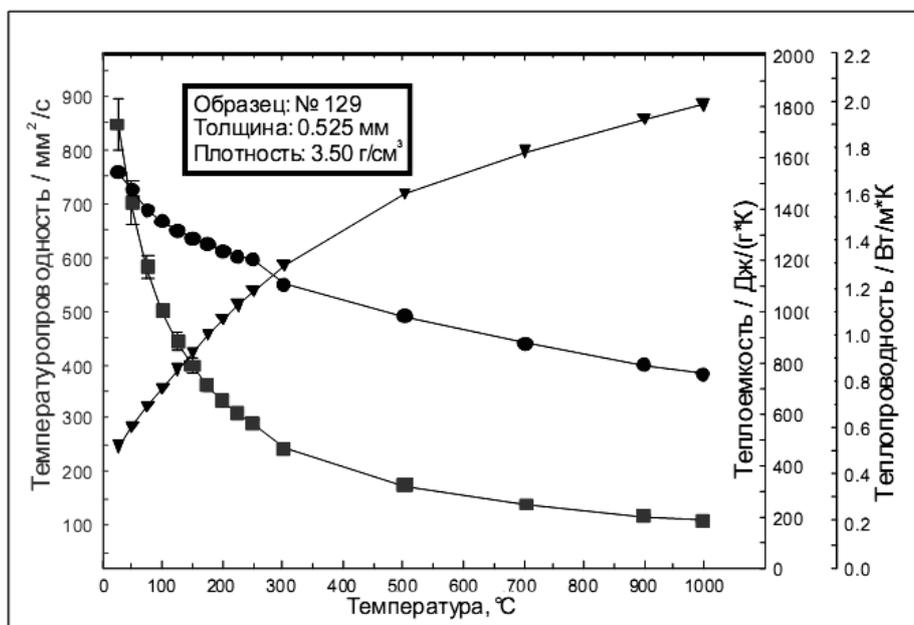


Рис. 2.10.28. Температуропроводность, теплоемкость и теплопроводность для осажденного из газовой фазы алмазного слоя

На Рис. 2.10.28 показана температурная зависимость температуропроводности, теплоемкости и теплопроводности тонкого алмазного слоя, полученного химическим осаждением из газовой фазы. Четко видно быстрое уменьшение температуропроводности в интервале температур от комнатной температуры до 400°C.

В экспериментах с полимерными композициями, заполненными углеродными нанотрубками (УНТ), при помощи метода лазерной вспышки обнаруживаются ожидаемое увеличение температуро- и теплопроводности при комнатной температуре. Результаты показывают, что в полимерах содержащих УНТ, теплофизические свойства зависят от ориентации. Нанотрубки расположены под разными углами, но все параллельны одной плоскости, поэтому температуропроводность в плоскости в 10 раз выше (параллельно плоскости УНТ), чем поперек плоскости (перпендикулярно всем УНТ). Измерения, проведенные в соответствии со схемой, представлены на Рис. 2.10.29.

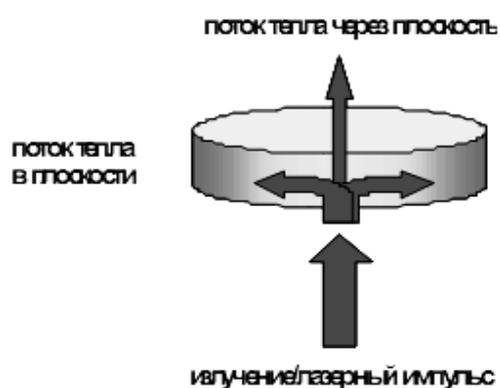


Рис. 2.10.29. Принцип измерения LFA в поперечном и перпендикулярном направлениях.

Влияние ориентации УНТ в полимерной матрице, заполненных УНТ, на теплопроводность и температуропроводность.

Полимерный композит с УНТ Направление измерения	Плотность (гм ³)	Удельная теплоемкость Дж/(г·К)	Температуропроводность мм ² /с	Теплопроводность Вт/(м·К)
Через плоскость	1.191	1.212	0.172	0.248
В плоскости	1.191	1.212	1.852	2.673

Литература к разделу 2.10

1. Емелина А. Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. МГУ, 2009.
1. Майорова А.Ф. Термоаналитические методы исследования, Химия, 1998.
2. Kaisersberger E., Ветрова Т.И. Исследование свойств материалов термоаналитическими и теплофизическими методами. NETZSCH-Geraetebau GmbH, Германия
3. Ветрова Т.И. Основные понятия термического анализа. NETZSCH Geräetebau GmbH, Москва, Россия.
4. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978, 528 с.
5. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987, 455 с.
6. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996, 270 с.

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 специалисты ГОИ, а ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал 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.

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».

2009 г. Первый выпуск магистров по направлению 200600.68.01 «Материалы фотоники и оптоинформатики».

Владимир Михайлович Золотарев,
Николай Валентинович Никоноров,
Александр Иванович Игнатъев

Современные методы исследования оптических материалов

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции

Компьютерная верстка
Заведующая РИО

Е.И. Попова
Н.Ф. Гусарова

Редакционно-издательский отдел СПб ГУ ИТМО
Лицензия ИД №00408 от 05.11.99. Отпечатано на ризографе. Тираж 100
экз. Заказ №.
Подписано в печать

Редакционно-издательский отдел

Национального исследовательского университета
информационных технологий, механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49



