

В отчет о проделанной работе входят:

- 1) Фотопластинка с зачетным спектром
- 2) Результаты измерения спектров (таб.2)
- 3) Таблица Деландера
- 4) Результаты расчетов молекулярных постоянных (таб.3)

А.А.Мальцев, А.А.Склянкин

Работа № 8

Изучение работы инфракрасного спектрофотометра

Цель и содержание работы

Целью данной лабораторной работы является изучение назначения, принципа работы и основных характеристик инфракрасного спектрофотометра; определение показателя преломления и толщины тонких малопоглощающих пленок по интерференционной картине, наблюдаемой в ИК-области.

Аппаратура

ИК-спектрофотометр ИКС-14 или ИКС-22. Кювета с регулируемым зазором.

Теоретическое введение

Инфракрасная (ИК-) спектроскопия - раздел спектроскопии, изучающий получение, исследование и применение спектров излучения, поглощения и отражения в ИК-области спектра, которая лежит между красной областью видимой части электромагнитных волн и коротковолновым радиоизлучением. ИК-область лежит в диапазоне длин волн от 0,74 мкм до 1-2 мм и делится на следующие поддиапазоны:

ближняя ИК-область с длинами волн	0,74 - 2,5 мкм
средняя	- " - " - 2,5 - 30 мкм
далекая	- " - " - 50 - 2000 мкм

Линейчатые ИК-спектры имеют атомарное происхождение и соответствуют определенным электронным переходам. Так, в атоме водорода ИК-серия Пашена соответствует переходам на 3-й уровень, серия Бреккета - на четвертый. Полосатые ИК-спектры связаны с молекулярными переходами. Излучение при колебаниях ионов в кристаллической решетке также лежит в ИК-области.

В ИК-области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. В таких случаях поглощение ИК-лучей носит селективный характер, что приводит к образованию в спектре полос поглощения. Предметом изучения в таком случае является ИК-спектр, по которому определяется число полос поглощения; их положение в спектре, задаваемое частотой (либо

длиной волны, либо волновым числом); форма полос; величина поглощения – все эти параметры зависят от природы поглощающего вещества. Изучение колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров методами ИК-спектроскопии позволяет определять структуру молекул, их химический состав, моменты инерции молекул, внутримолекулярные силы и др. Вследствие однозначности связи между строением молекулы и ее молекулярным спектром ИК-спектры широко используются для качественного и количественного анализа молекулярных смесей (ИК-спектр иногда называют даже "визитной карточкой молекулы"). Изменения в ИК-спектрах, происходящие при воздействии на излучаемое вещество контролируемых факторов (температуры, давления, электрических и магнитных полей), позволяют судить о характере межмолекулярных взаимодействий.

ИК-спектроскопия применяется также при исследовании твердотельных полупроводниковых материалов, полимеров и биологических объектов. Так, в наименее изученной – далекой ИК-области – лежат частоты колебаний кристаллических решеток полупроводников.

Работа ИК-спектрометров опирается на основные законы физики, описывающие излучение, распространение и взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Современные приборы используют достижения лазерной техники.

Данная лабораторная работа имеет целью ознакомление о принципах работы наиболее простых ИК-спектрофотометров; выяснение назначения, взаимодействия и физических основ действия основных узлов прибора на основе знания основных физических законов и представлений.

Теоретическая часть

Для изучения работы ИК-спектрофотометра необходимо прочитать книгу А.А.Мальцева "Молекулярная спектроскопия", издательство МГУ /1/. Последующее выполнение данной работы потребует знакомства с разделом I §§ 1-2, разделом II §§ 1-3, 15-19 и контрольными вопросами.

ИК-спектры, полученные при исследовании тонких пленок или с использованием кивет с малым зазором между стенками,

часто характеризуются регулярным чередованием максимумов и минимумов поглощения. Эти максимумы имеют интерференционную природу и усложняют расшифровку спектров. С другой стороны, интерференционная картина позволяет определять толщину пленки, ее оптическую плотность (показатель преломления) или толщину оптической киветы. Возможность такого определения полностью основана на знании физических закономерностей при интерференции.

Рассмотрим сначала основные понятия. Интерференцией называют наложение волн, приводящее к образованию устойчивой во времени интерференционной картины чередования в пространстве максимумов и минимумов интенсивности. Для того, чтобы картина была устойчивой, волны должны быть когерентными, т.е. иметь одинаковую частоту и постоянный, не зависящий от времени сдвиг фаз. Классические способы получения когерентных волн основаны на раздвоении одного луча за счет отражения или преломления. При этом, естественно, сохраняется частота волн, а фаза "двойников" меняется синхронно, что делает неизменным фазовый сдвиг. На рис. I показана схема получения когерентных лучей с помощью тонкой пленки в отраженном (I-a) и проходящем (I-б) свете. (Под термином "свет" мы будем подразумевать электромагнитные лучи, в том числе и инфракрасные).

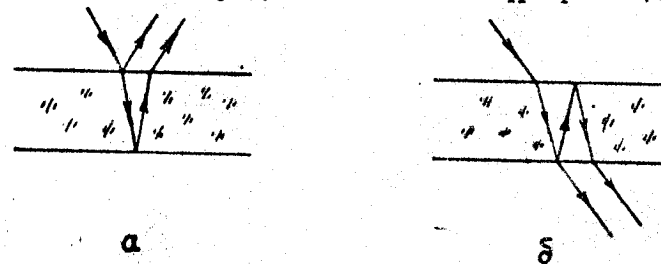


Рис. I.

Как видно из рисунка, раздвоение исходного луча связано с его отражением от верхней и нижней границ пленки, играющих роль частично прозрачных зеркал. Роль пленки может играть зазор между границами кивет, в которую помещается исследуемое вещество, когда оно жидкое или газообразное.

Установим теперь количественные закономерности. Уравнение

плоской бегущей электромагнитной волны можно записать в виде

$$x = A \sin \omega(t - \frac{d}{v})$$

Здесь под x можно подразумевать напряженность электрического или магнитного поля, (которые однозначно связаны между собой согласно теории Максвелла). A - амплитуда волны (т.е. амплитуда напряженности электрического или магнитного поля), $\omega = \frac{2\pi}{T}$ - круговая частота, v - скорость распространения волны, d - расстояние, пройденное волной от источника, t - текущее время.

Если учесть, что длина волны $\lambda = vT$, то уравнение волны можно записать в виде

$$x = A \sin(\omega t - kd)$$

где $k = \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{vT} = \frac{2\pi}{\lambda}$ называют волновым числом.

Примечание. В спектроскопии часто волновым числом называют величину $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ и измеряют ее в см^{-1} . Величины k и $\bar{\nu}$ связаны между собой соотношением $k = 2\pi \bar{\nu}$. Несмотря на сходство в обозначениях, не следует путать волновое число $\bar{\nu}$ с частотой ν . Они связаны между собой соотношением $\nu = c\bar{\nu}$, где c - скорость света в вакууме.

Полезно записать еще выражение для энергии кванта

$$E = h\nu = hc\bar{\nu}$$

Запишем выражение двух плоских когерентных волн, наложение которых приведет к образованию интерференционной картины

$$x_1 = A \sin \omega(t - \frac{d_1}{v_1}) \quad x_2 = A \sin \omega(t - \frac{d_2}{v_2})$$

Здесь учтено, что волны могут проходить различные пути d_1 и d_2 до точки наложения в различных средах со скоростями v_1 и v_2 . Для простоты амплитуды волн считаются равными.

Результирующее колебание в точке наложения

$$x = x_1 + x_2 = 2A \cos \frac{\omega}{2} (\frac{d_2}{v_2} - \frac{d_1}{v_1}) \sin \omega [t + \frac{1}{2} (\frac{d_1}{v_1} + \frac{d_2}{v_2})]$$

Полученное выражение показывает, что в точке наблюдения

происходит колебание электрического (и магнитного) поля с круговой частотой ω и амплитудой, равной

$$a = 2A \cos \frac{\omega}{2} (\frac{d_2}{v_2} - \frac{d_1}{v_1})$$

Учтем, что скорость света в среде с показателем преломления равна $v = \frac{c}{n}$. Тогда

$$a = 2A \cos \frac{\omega}{2c} (d_2 n_2 - d_1 n_1)$$

Здесь существенно то, что амплитуда результирующего колебания зависит от расположения точки наблюдения. Величина $\Delta = d_2 n_2 - d_1 n_1$ называется оптической разностью хода.

В тех местах, где $|\cos \frac{\omega}{2c} \Delta| = 1$, амплитуда колебаний максимальна. Это соответствует условию $\Delta = m\lambda_0$, где m может быть любым целым числом $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, а $\lambda_0 = ct$ - длина волны в вакууме.

В тех местах, где $\cos \frac{\omega}{2c} \Delta = 0$, колебания гасят друг друга. Это соответствует условию $\Delta = (2m+1) \frac{\lambda_0}{2}$

Таким образом

$$\Delta = m\lambda_0 \quad \text{max} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Delta = (2m+1) \frac{\lambda_0}{2} \quad \text{min}$$

Эти условия являются общими для расчета любой интерференционной картины.

Поясним записанные условия с помощью рис. 2 для $n = 1$.

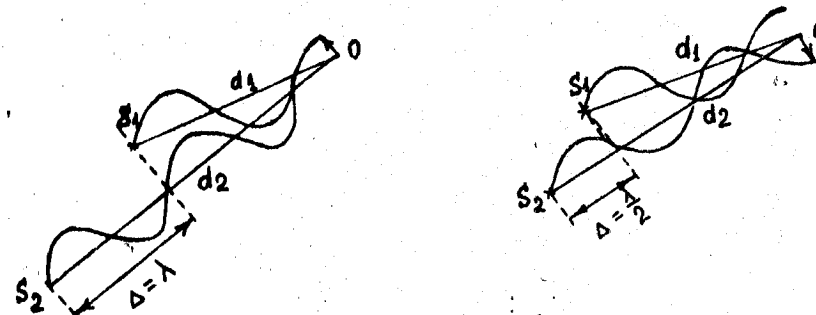


Рис. 2.

8

Колебания от когерентных источников S_1 и S_2 наблюдаются в точке O наложения волн. В случае 2а волны приходят в точку O в одинаковой фазе, и колебания усиливают друг друга (см. рис. 3а). При этом разность в расстояниях, пройденных волнами, $\Delta = \lambda$. В случае 2б разность хода $\Delta = \frac{\lambda}{2}$, волны приходят в противофазе, и колебания гасят друг друга (см. рис. 3б).

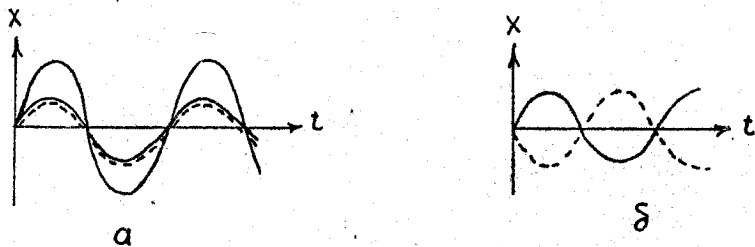


Рис. 3.

Подсчитаем теперь, от чего зависит разность хода при интерференции на тонкой пленке. Для определенности будем считать, что наблюдение ведется в проходящем свете (рис. 4)

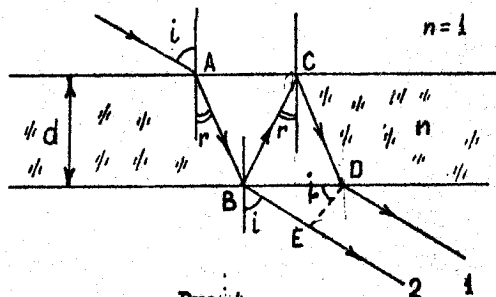


Рис. 4.

Разность хода между интерферирующими лучами 1 и 2

$$\Delta = n(BC + CD) - BE$$

Предполагается, что показатель преломления пленки n , пленка ограничена с двух сторон воздухом ($n=1$), толщина пленки d . Через i обозначен угол падения, через r - угол преломления

$$BC = \frac{d}{\cos r}; \quad BE = BD \sin i = 2d \operatorname{tg} r \cdot \sin i$$

$$\Delta = 2n \frac{d}{\cos r} - 2d \operatorname{tg} r \cdot \sin i = \frac{2d}{\cos r} (n - \sin r \cdot \sin i)$$

Согласно закону преломления $\frac{\sin i}{\sin r} = n$

Тогда

$$\Delta = \frac{2d}{\cos r} (n - n \sin^2 r) = 2d n \cos r \quad *$$

Таким образом, если

$$2d n \cos r = m \lambda_0 \quad (1)$$

то наблюдаются интерференционные максимумы. Если же

$$2d n \cos r = (2m + 1) \frac{\lambda_0}{2}$$

то наблюдаются интерференционные минимумы.

Если наблюдение ведется при нормальном падении лучей на пленку ($\cos r = 1$), то условие (1) упрощается

$$2dn = m \lambda_0 \quad \text{max}$$

$$2dn = (2m + 1) \frac{\lambda_0}{2} \quad \text{min} \quad (2)$$

Если же при нормальном падении лучей интерференция происходит на плоскопараллельных гранях незаполненной кюветы с воздушным промежутком ($n=1$), то

$$2d = m \lambda_0 \quad \text{max}$$

$$2d = (2m + 1) \frac{\lambda_0}{2} \quad \text{min} \quad (3)$$

Как же проявляется интерференция в ИК-спектре? Пусть луч проходит нормально через тонкий образец толщины d с показателем преломления n . Условие интерференционных максимумов (2) можно записать в виде

$$2dn = m \lambda = \frac{m}{j} \quad (4)$$

При наблюдении в отраженном свете к правой части полученной формулы условно добавляется дополнительная разность хода $\pm \frac{\lambda}{2}$, соответствующая изменению фазы волны на противоположную при отражении, и тогда $\Delta = 2d n \cos r \pm \frac{\lambda_0}{2}$

Запись спектра сопровождается изменением длины волны, и для разных длин волн будут наблюдаться максимумы, соответствующие разным значениям m (называемым порядком интерференции). Максимумы перемежаются минимумами, определяемыми условием (2). Таким образом, для максимумов каждому m соответствует определенное значение $\bar{\nu}$, определяемое условием (4). Зная m, λ и показатель преломления n , можно определить толщину пленки d . И наоборот, при известной толщине пленки d можно найти показатель преломления n .

На практике положение осложняется тем, что невозможно точно указать порядок интерференции, соответствующий данному наблюдаемому максимуму. Тем не менее выход может быть найден, если в условии (4) обратить внимание на линейную зависимость между m и $\bar{\nu}$ (если, конечно, отсутствует дисперсионная зависимость показателя преломления от длины волны)

$$m = 2dn\bar{\nu} \quad (5)$$

Здесь видно, что оптическая толщина пленки определяется наклоном графика зависимости m от $\bar{\nu}$. Для воздушного зазора ($n = 1$)

$$m = 2d\bar{\nu} \quad (6)$$

Заметим, что все расчеты велись в предположении одинаковой амплитуды двух интерферирующих волн. При этом минимумы соответствовали полному гашению колебаний. Если амплитуды различны, то гашение не будет полным, что уменьшит контрастность интерференционной картины. Мерой контрастности может служить отношение интенсивностей в местах усиления и ослабления колебаний. Понятно, что степень контрастности при интерференции на тонкой пленке определяется коэффициентом отражения от границ пленки.

Из теории взаимодействия электромагнитного излучения с веществом известно, что при нормальном падении лучей коэффициент отражения R по энергии равен

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (7)$$

Здесь R — отношение энергии отраженной волны к энергии падающей волны; n — относительный показатель преломления сред,

находящихся по разные стороны от отражающей поверхности. Для границы стекло-воздух, например, $n = 1,5$ и коэффициент отражения $R = 4\%$. Это означает, что амплитуда луча, отраженного от стекла, почти в 5 раз меньше, чем прошедшего. Для полупроводниковых пленок германия и кремния коэффициент отражения значительно выше.

Контрастность интерференционной картины можно повысить за счет многократного отражения, как это осуществляется при многолучевой интерференции (например, в эталоне Фабри-Перо). Повышение контрастности достигается также за счет улучшения отражающих свойств путем нанесения тонких полупрозрачных пленок на напыленного металла.

Знание толщины поглощающего слоя исследуемого вещества необходимо для количественных измерений в ИК-области спектра. Метод определения толщины, основанный на наблюдении интерференционной картины, обладает наибольшей точностью по сравнению с другими способами. Пределы возможных толщин, поддающихся надежному определению зависят от свойств интерференционной картины. Так, из условия (6) видно, что при $\Delta m = 1$, $d = \frac{1}{2\Delta\nu}$, т.е. расстояние между соседними максимумами, выраженное в единицах обратной длины волн, обратно пропорционально толщине. Если учесть, что большинство промышленных призматических спектрофотометров позволяет разрешать спектральные линии, различающиеся по волновым числам на $\Delta\nu_{\min} \sim 5 \cdot 10 \text{ см}^{-1}$, то максимально допустимую толщину пленки можно оценить как $d_{\max} \sim 500 - 1000 \text{ мкм}$. Нижний же предел зависит во многом от контрастности записи, фактически — от интервала записываемых частот. На практике $\Delta\nu_{\max} \sim 200 - 250 \text{ см}^{-1}$, и тогда $d_{\min} \sim 20 - 25 \text{ мкм}$.

Интерференционную картину можно использовать для калибровки спектрофотометров в широком спектральном диапазоне. Для этого необходимо знать несколько реперных линий по краям записываемого интервала.

В случаях, когда проявление интерференции в записываемом спектре является нежелательным, принимаются меры, предельно уменьшающие контрастность интерференционной картины.

Одна из возможностей заключается в уменьшении отражения на границе раздела сред. С этой целью исследуемую пленку мож-

но поместить между толстыми пластинами из материала, прозрачного в исследуемой области спектра, а для лучшего контакта поверхностей смазать их вазелиновым маслом. В соответствии с (7) это уменьшит коэффициент отражения R . Можно также учесть тот факт, что интерференционная картина размыта и практически не наблюдается, если пленка в пределах светового пятна не однородна по толщине. Для устранения интерференционной картины кюветы делают переменной толщины в виде клина.

УПРАЖНЕНИЕ I

Ознакомление с устройством и работой инфракрасного спектрофотометра. Калибровка шкалы длины волн (волновых чисел)

Это упражнение выполняется в соответствии с указаниями, изложенными в книге А.А.Мальцева "Молекулярная спектроскопия", см. раздел III, работа № I, п.п. 1-3.

УПРАЖНЕНИЕ 2

Определение толщины пленки или воздушного зазора в кювете по интерференционной картине в ИК-спектре

1. Записать ИК-спектр предложенного преподавателем образца, выделив в нем интерференционные колебания интенсивности.
2. Пользуясь результатом калибровки упражнения I, построить график зависимости порядка интерференции m от волнового числа $\bar{\nu}$. Убедиться в отсутствии дисперсии.
3. Определить значение dn для образца. Для этого следует выбрать два достаточно отличающихся значения m_i и m_k и найти соответствующие им значения $\bar{\nu}_i$ и $\bar{\nu}_k$. Эти величины связаны условием (5).

$$\begin{aligned} m_i &= 2dn\bar{\nu}_i \\ m_k &= 2dn\bar{\nu}_k \end{aligned}$$

Отсюда легко найти

$$dn = \frac{m_i - m_k}{2(\bar{\nu}_i - \bar{\nu}_k)}$$

Указанную процедуру проделать для пяти различных пар m и $\bar{\nu}$.

4. Пользуясь значением n для данного материала, найти толщину пленки (или воздушного зазора). Указать, в каком направле-

нии на графике растет порядок интерференции m .

5. Оценить погрешность определения полученного значения толщины.

Примечание: значение dn можно найти также по наклону графика зависимости m от $\bar{\nu}$ (п.2). Для оценки погрешности можно воспользоваться методом наименьших квадратов.

Литература

1. А.А.Мальцев "Молекулярная спектроскопия", изд. МГУ, 1980
2. Методическая разработка "Статистические методы обработки экспериментальных данных на ЭВМ И5 ВСМ-5".
3. Справочник "Термодинамические свойства индивидуальных веществ", изд. Наука, 1978, т.1, книга I.

$\Sigma = 10 \text{ см}^2$