

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования "Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)"

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ.  
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ  
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Лабораторная работа  
по курсу: Физические методы исследований

МОСКВА  
МФТИ  
2019



## Введение

Инфракрасная (ИК) спектроскопия используется в различных областях науки как мощный и универсальный физический метод исследования строения вещества и механизмов физико-химических процессов. Этот метод особенно удобен для решения задач определения структуры сложных органических молекул, таких как, например, полимеры и биомолекулы. Широко применяется ИК спектроскопия для качественного и количественного анализа в химии и экологических приложениях, для исследования механизма и кинетики сложных химических реакций. Классическим применением ИК спектроскопии (как и спектроскопии видимого и УФ диапазонов) является определение структуры энергетических уровней молекул и связанных с этой структурой молекулярных постоянных. Эти данные используются для расчетов термодинамических функций веществ и констант равновесия химических реакций.

В данной работе по результатам измерения положения линий вращательной структуры колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы определяются вращательные постоянные  $B_{v''}$  и  $B_{v'}$  для основного и первого колебательных уровней основного электронного состояния, постоянная центробежного растяжения  $D_e$  и величина колебательного кванта  $\omega_e$ .

## 1. Введение в теорию молекулярных спектров

Совокупность стационарных энергетических состояний молекулы дается решением уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

где  $E$  — внутренняя энергия,  $\psi$  — волновая функция молекулы,  $\hat{H}$  — оператор Гамильтона.

Для большинства практических задач молекулярной спектроскопии достаточно точным является приближение Борна-Оппенгеймера, в котором полная волновая функция молекулы представляется в виде произведения:

$$\psi(x, \rho, \theta) = \psi_{\text{el}}(x, \rho) \cdot \psi_{\text{vib}}(\rho) \cdot \psi_{\text{rot}}(\theta), \quad (2)$$

где индексы el, vib, rot относятся соответственно к движению электронов, колебанию ядер и к вращательному движению молекулы.

Это позволяет решать уравнение Шредингера (1) отдельно для электронной, колебательной и вращательной волновых функций. В приближении (2) полная внутренняя энергия молекулы представляется в виде суммы:

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}, \quad (3)$$

где  $E_{\text{el}}$  — энергия электронов молекулы,  $E_{\text{vib}}$  — энергия колебаний ядер,  $E_{\text{rot}}$  — энергия вращения молекулы. При более точном рассмотрении необходимо учитывать взаимодействие различных видов движения. Энергии всех видов внутримолекулярного движения квантуются, кроме того, эти энергии существенно отличаются по величине:

$$E_{\text{el}} \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}}.$$

При переходе молекулы из одного состояния в другое могут изменяться все три части полной энергии:

$$h\nu = E' - E'' = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}. \quad (4)$$

Здесь и далее величины, относящиеся к верхнему уровню, обозначены одним штрихом, а величины, относящиеся к нижнему — двумя штрихами. Изменение электронной энергии обычно сопровождается одновременными изменениями колебательной и вращательной энергий. При этом получаются электронно-колебательно-вращательные спектры, сокращенно их называют просто электронные спектры. Изменение колебательной энергии обычно сопровождается изменением вращательной энергии. Эти спектры называют колебательно-вращательными. Расположение полос в колебательно-вращательных спектрах определяется величиной изменения колебательной энергии  $\Delta E_{\text{vib}}$ , а положение отдельных линий в полосе — величиной изменения вращательной энергии  $\Delta E_{\text{rot}}$ .

Простые оценки показывают, что

$$E_{\text{el}} : E_{\text{vib}} : E_{\text{rot}} \approx 1 : \sqrt{\frac{m_e}{M}} : \frac{m_e}{M},$$

где  $m_e$  — масса электрона, а  $M$  — величина порядка массы ядра. Если выражать энергию в эВ, то  $E_{\text{el}}$  имеет порядок нескольких эВ,  $E_{\text{vib}}$  — десятых и сотых долей, а  $E_{\text{rot}}$  — тысячных и десятитысячных долей эВ. Различие в порядке  $E_{\text{el}}$ ,  $E_{\text{vib}}$  и  $E_{\text{rot}}$  приводит к тому, что электронные, колебательные и вращательные спектры отличаются по диапазонам длин волн или частот. Электронные переходы в молекуле расположены в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, колебательно-вращательные спектры — в ближней инфракрасной области, а вращательные — в далекой ИК и в микроволновой областях.

## 1.1. Вращательные уровни и вращательный спектр

Рассмотрим вращательное движение молекулы. В первом приближении можно считать, что молекула представляет собой жесткий ротор, то есть расстояние между ядрами не зависит от энергии ее вращения, которая определяется следующим выражением:

$$E = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I}, \quad (5)$$

где  $\omega$  — круговая частота вращения,  $I$  — момент инерции молекулы и  $L = I\omega$  — момент количества движения. Согласно квантовой механике, квадрат момента количества движения может принимать лишь дискретные значения:

$$L^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad (6)$$

где величина  $j = 0, 1, 2, \dots$  называется вращательным квантовым числом. Учитывая (5), получаем для энергии вращения выражение:

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot j(j+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot j(j+1). \quad [\text{Дж}] \quad (7)$$

В ИК-спектроскопии положение линий в спектре принято выражать в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ), формула же (7) приведена в системе СИ. Для того чтобы получить энергию вращательного состояния в обратных сантиметрах, нужно либо воспользоваться коэффициентом пересчета (таблица коэффициентов для основных энергетических единиц приведена в приложении), либо для расчета энергии использовать формулу:

$$\varepsilon_j = \frac{E_j}{hc} = B j(j+1), \quad [\text{см}]^{-1} \quad (8)$$

где  $B = h/(8\pi^2 Ic)$  [ $\text{см}^{-1}$ ] — **вращательная постоянная**.

Чисто вращательными спектрами излучения и поглощения могут обладать только молекулы с постоянным электрическим дипольным моментом, отличным от нуля. Такими молекулами являются линейные молекулы, не имеющие центра симметрии, например, все гетероядерные молекулы. Возможные чисто вращательные переходы определяются правилом отбора:

$$j' - j'' = \Delta j = \pm 1,$$

то есть возможны лишь переходы между соседними вращательными уровнями. Используя выражение для вращательных уровней энергии

Таблица 1. Некоторые постоянные двухатомных молекул

Молекула	$B_e, \text{см}^{-1}$	$r_e, \text{\AA}$	$\alpha_e, \text{см}^{-1}$	$D_e 10^6, \text{см}^{-1}$
$\text{H}_2$	60.8600	0.741	3.0700	48600.000
$\text{HCl}$	10.5900	1.275	0.3070	532.000
$\text{N}_2$	1.9980	1.098	0.0170	5.480
$\text{I}_2$	0.0374	2.685	0.0001	0.005

(8), можно определить энергии (частоты) возможных переходов (излучение  $j' \rightarrow j''$  или поглощение  $j'' \rightarrow j'$ ):

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{j'} - \varepsilon_{j''} = 2Bj'. \quad [\text{см}^{-1}]$$

Таким образом, чисто вращательный спектр состоит из ряда равноотстоящих (в шкале частот) линий, расположенных в далекой инфракрасной или микроволновой области. Расстояние между соседними линиями равно  $2B$ . Рассмотрение вращающейся молекулы как твердого тела (приближение жесткого ротатора) является неточным. В действительности при вращении молекулы расстояние между ядрами увеличивается вследствие центробежного растяжения. Учесть влияние данного эффекта можно посредством введения поправки к энергии следующего вида:

$$\varepsilon_j = Bj(j+1) - Dj^2(j+1)^2. \quad [\text{см}^{-1}] \quad (9)$$

Величина  $D$  обычно порядка  $10^{-6} \div 10^{-3} \text{см}^{-1}$  при  $B$  около  $0.1 \div 10^2 \text{см}^{-1}$ , поэтому поправка на центробежное растяжение сказывается только при больших значениях вращательного квантового числа  $j \geq 10$ . У легких молекул поправку на центробежное растяжение  $D$  надо учитывать уже при малых  $j$ . Забегая вперед, отметим, что постоянная центробежного растяжения, так же как и вращательная постоянная, вследствие вращательно-колебательного взаимодействия зависит от колебательного квантового числа  $v$  и обычно обозначается как  $D_v$  ( $B_v$ ).

В таблице 1 для ряда молекул приведены равновесные значения  $B_e$ ,  $r_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $D_e$  для минимума потенциальной кривой в основном электронном состоянии (смысл постоянных  $\alpha_e$  и  $r_e$  будет понятен из дальнейшего изложения).

## 1.2. Колебательные уровни и колебательный спектр

Модель гармонического осциллятора является наиболее простой моделью и позволяет корректно описывать положение нижних колебательных уровней молекулы. Потенциальная энергия движения ядер при расстояниях  $r$ , близких к равновесному  $r_e$ , представляется в виде:

$$u(r) = \frac{k(r - r_e)^2}{2}, \quad (10)$$

где  $k$  — силовая постоянная, характеризующая квазиупругие силы, возникающие в молекуле при небольших отклонениях ядер от их равновесных положений. Энергия уровней в такой модели представляется формулой:

$$\varepsilon_v = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad [\text{см}^{-1}] \quad (11)$$

где  $v = 0, 1, 2, \dots$  — колебательное квантовое число, а  $\omega_e$  — собственная частота осциллятора, выраженная в  $\text{см}^{-1}$ :

$$\omega_e = \frac{\nu_e}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad [\text{см}^{-1}] \quad (12)$$

Здесь  $\mu$  — приведенная масса молекулы.

Для колебательных переходов гармонического осциллятора выполняется простое правило отбора:  $\Delta v = \pm 1$ . Применяя его, находим, что частота излучения, соответствующего колебательным переходам, не зависит от номера уровня и составляет  $\varepsilon_{v+1 \rightarrow v} = \omega_e$ .

Реальные молекулы не следуют точно законам гармонического осциллятора, и чем больше колебательная энергия молекулы, тем сильнее наблюдаемое отличие. Если достаточно сильно растягивать связь между атомами, то связь разорвется, молекула — диссоциирует. Для более точного описания колебательного движения двухатомных молекул широко используют эмпирическую зависимость  $u(r)$  потенциальной энергии ядер от расстояния  $r$  между ними в форме, предложенной П.М. Морзе (так называемый потенциал Морзе):

$$u(r) = D_e \left[ 1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2. \quad (13)$$

Здесь  $D_e$  — энергия диссоциации молекулы, а  $r_e$  — равновесное расстояние между ядрами в ней. Приближенно последовательность разрешенных уровней колебательной энергии принимает следующий вид:

$$\varepsilon_v = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad [\text{см}^{-1}] \quad (14)$$

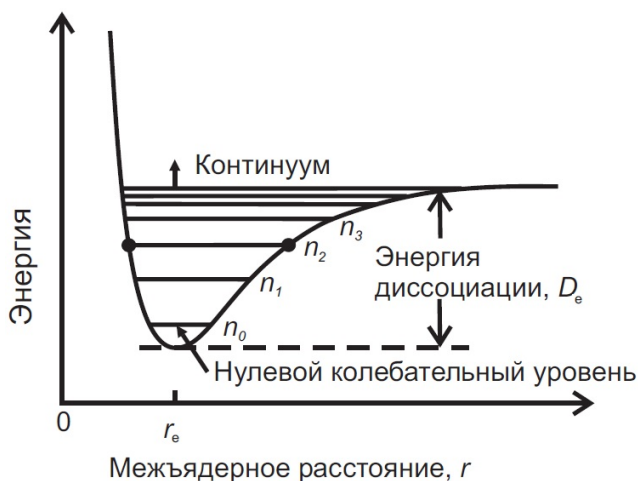


Рис. 1. Вид кривой потенциальной энергии и схема колебательных уровней двухатомной молекулы

где  $x_e$  — постоянная ангармоничности, значение которой всегда мало и положительно ( $x_e \sim 0.01$ ). Из этого соотношения видно, что с ростом номера колебательного уровня расстояние между соседними энергетическими уровнями уменьшается, т.е. они сгущаются по мере приближения к границе диссоциации. Рис. 1 иллюстрирует приведенные рассуждения на примере типичной кривой потенциальной энергии и колебательных уровней для двухатомной молекулы.

Правила отбора для ангармонического осциллятора разрешают излучательные переходы с изменением колебательного квантового числа более чем на единицу:  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ . В спектре излучения или поглощения появляются так называемые обертоны с частотами, близкими к  $2\omega_e$ ,  $3\omega_e$  и т.д. Однако вероятность переходов быстро уменьшается с ростом количества задействованных колебательных квантов и сколько-нибудь заметной интенсивностью обладают лишь линии с  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ .

### 1.3. Колебательно-вращательный спектр двухатомной молекулы

До этого момента мы предполагали, что колебания и вращения происходят совершенно независимо друг от друга. Однако в течение од-



ного оборота молекула совершает около тысячи колебаний, и поэтому длина связи при вращении постоянно меняется. При гармонических колебаниях средняя длина связи  $r_{\text{ср}}$  будет равна равновесной  $r_e$ , а в случае ангармонических средняя длина связи будет увеличиваться с ростом номера колебательного уровня, что очевидно приведет к зависимости вращательной постоянной от величины колебательной энергии.

Значение  $B$  в верхнем колебательном состоянии всегда меньше, чем в нижнем, так как  $r_{\text{ср}}$  увеличивается с ростом колебательной энергии, а  $B \sim 1/r_{\text{ср}}^2$ . Зависимость вращательной постоянной от квантового числа  $v$  с высокой точностью описывается формулой:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (15)$$

где  $\alpha_e$  — константа, которая мала по сравнению с  $B_e$ , так как изменение расстояния между ядрами в результате возбуждения колебательных состояний мало по сравнению с самим межъядерным расстоянием. В итоге колебательная и вращательная энергии молекулы запишутся в виде:

$$\varepsilon_{j,v} = B_v j(j+1) + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad [\text{см}^{-1}] \quad (16)$$

Правила отбора для комбинированных переходов практически те же, что и для колебательных и вращательных переходов в отдельности:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots; \quad \Delta j = \pm 1. \quad (17)$$

Излучательные переходы с  $\Delta j = 0$  практически не имеют места для двухатомных молекул, то есть колебательный переход всегда сопровождается вращательным.

Аналитическое выражение для положения спектральных линий можно получить, используя правила отбора (17) и выражение для уровней энергии (16). Для перехода  $v = 0 \rightarrow v = 1$  в общем случае имеем:

$$\Delta \varepsilon_{j',v} = \varepsilon_{j',v=1} - \varepsilon_{j'',v=0} = \omega_e (1 - 2x_e) + B_1 j' (j' + 1) - B_0 j'' (j'' + 1). \quad [\text{см}^{-1}] \quad (18)$$

Колебательно — вращательные полосы состоят из R-ветви — совокупности линий, для которых выполняется условие  $\Delta j = +1$  и из P-ветви, где  $\Delta j = -1$ . Совокупности линий, формирующих колебательно-вращательную полосу, показаны на рис. 2. Формулы для частот переходов для каждого значения начального вращательного уровня можно

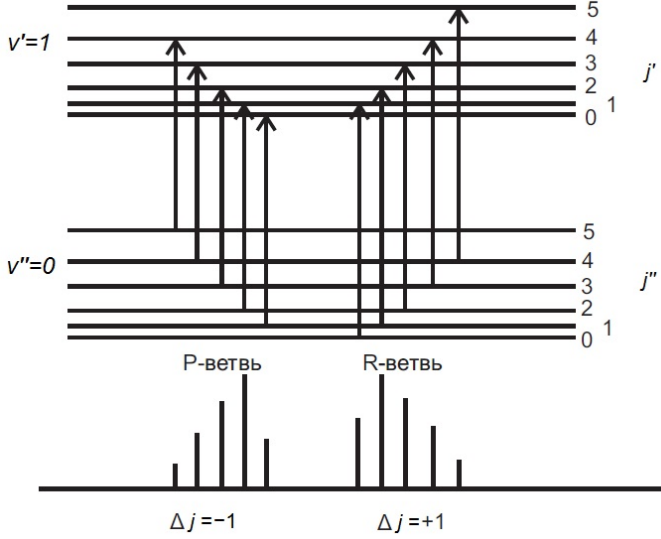


Рис. 2. Формирование Р- и R- ветвей колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы

получить из (18), если выразить  $j'$  через  $j''$ . Для R-ветви получаем:

$$\Delta j = +1, \quad j' = j'' + 1$$

$$\nu_R = \Delta\varepsilon = \omega_e(1 - 2x_e) + (B_1 + B_0)(j'' + 1) + (B_1 - B_0)(j'' + 1)^2. \quad (19)$$

Для Р-ветви:

$$\Delta j = -1, \quad j'' = j' + 1$$

$$\nu_P = \Delta\varepsilon = \omega_e(1 - 2x_e) - (B_1 + B_0)(j' + 1) + (B_1 - B_0)(j' + 1)^2. \quad (20)$$

Удобно скомбинировать оба этих выражения в одно:

$$\nu_{P,R} = \omega_e(1 - 2x_e) + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2, \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (21)$$

где положительные значения  $m$  относятся к R-ветви, а отрицательные — к Р-ветви.

Для двухатомных молекул величина  $(B_1 - B_0) < 0$ , так как  $B_1 < B_0$ , поскольку при колебаниях молекула растягивается. Поэтому последний член в (21), независимо от знака  $m$ , всегда отрицателен, и его влияние на спектр состоит в том, что с ростом  $|m|$  вращательные линии R-ветви все более сближаются, а линии Р-ветви ( $m$  отрицательно)

все более отдаляются друг от друга. Разность  $(B_0 - B_1)$  мала и поэтому при малых  $j$  в ряде случаев различием  $B_0$  и  $B_1$  можно пренебречь. Тогда расстояние между соседними линиями можно принять равным  $2B$ , как в чисто вращательных спектрах.

Между сериями линий Р и R-ветвей находится так называемый нулевой промежуток (начало полосы)  $\nu_0$ . Он соответствует чисто колебательному переходу  $j'' = 0 \rightarrow j' = 0$ , который для большинства двухатомных молекул запрещен правилами отбора. Поэтому отсчет Р-линий начинается с  $j = j'' = 1$ . Ветвь R всегда расположена со стороны больших частот от  $\nu_0$ , а первая наблюдаемая линия соответствует  $j = 0$ .

#### 1.4. Интенсивности линий в спектре

На рис. 2, в нижней его части, показано схематическое распределение интенсивности линий в Р и R-ветвях. Оно характерно тем, что с увеличением квантового числа  $j$  интенсивность вращательных линий сначала возрастает, потом постепенно падает. Такое распределение интенсивностей связано главным образом с особенностью заселенности вращательных состояний.

Для равновесных условий заселенность энергетических уровней определяется распределением Больцмана:

$$n_i = n_0 \frac{g_i}{g_0} \exp \left( -\frac{\Delta E_i}{kT} \right). \quad (22)$$

Здесь  $n_i, n_0$  — число молекул в  $i$ -м и нулевом энергетическом состояниях,  $\Delta E_i$  — разность энергий между этими состояниями,  $g_i, g_0$  — статистические веса состояний,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

Статистический вес вращательного состояния с квантовым числом  $j$  равен  $g = 2j + 1$ , а распределение по вращательным состояниям имеет вид:

$$n_j = n_0 (2j + 1) \exp \left( -\frac{\Delta E_j}{kT} \right). \quad (23)$$

Таким образом, можно сказать, что рост интенсивности спектральных линий при малых  $j$  связан с линейным ростом степени вырождения вращательных уровней. Дальнейший же спад определяется экспоненциально низкой заселенностью высоких энергетических уровней.

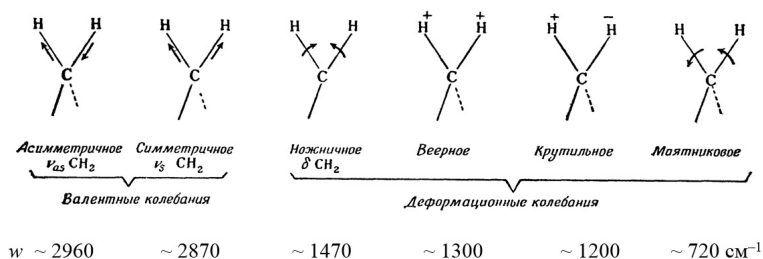


Рис. 3. Основные моды колебаний на примере группы  $>\text{CH}_2$

## 1.5. Спектры многоатомных молекул

При недостаточной разрешающей способности спектрального прибора или при сильном уширении линий (при высоком давлении в газах или для веществ в конденсированном состоянии) вращательная структура колебательно-вращательной полосы не наблюдается, а регистрируется только ее огибающая. Такие полосы в ИК спектроскопии обычно называют колебательными. Положение максимумов колебательных полос и их интенсивность используются в спектральном анализе для идентификации веществ и определения их концентрации.

Сложная молекула, состоящая из  $n$  атомов, имеет  $3n - 6$  нормальных колебаний ( $3n - 5$  для линейных молекул), многие из которых могут проявляться в ИК-спектрах. Если колебание не приводит к какому-либо изменению дипольного момента молекулы, то оно не поглощает ИК-излучения, и число полос в спектре уменьшается. Нормальные колебания можно разделить на два класса: **скелетные колебания**, которые в равной мере затрагивают большое количество атомов молекулы, и **колебания характеристических групп**, при которых сильные смещения испытывает лишь небольшая часть молекулы.

Частоты скелетных колебаний приходятся на область  $700 \div 1400 \text{ см}^{-1}$ . Такие колебания характерны для линейных, разветвленно-цепных и кольцевых структур в молекуле. Отдельные полосы зачастую сложно приписать тем или иным колебаниям, однако совокупность полос в целом довольно точно характеризует исследуемую молекулярную структуру. Иногда такие полосы называют "отпечатками пальцев" (англ. fingerprint), поскольку по их присутствию в спектре молекула или ее часть могут быть определены.

Частоты колебаний характеристических групп, наоборот, почти не зависят от строения молекулы в целом. Они приходятся на области частот, лежащих заметно выше или ниже области отпечатков паль-

цев. Локализация колебаний в определенных частях молекулы или на определенной связи непосредственно зависит от соотношения между массами колеблющихся атомов. Когда между собой связаны два атома существенно различной массы, то в колебаниях относительно центра масс участвует в основном легкий атом. Это имеет место в важных случаях связей С—Н, N—Н, О—Н, где колеблется в основном связанный с тяжелым атомом водород.

Среди различных форм колебаний также принято выделять **валентные и деформационные колебания**. Валентными называют колебания, при которых в основном изменяются длины связей, в то время как углы между связями остаются неизменными.

При деформационных колебаниях в основном изменяются углы между связями, а длины связей приблизительно остаются неизменными. Различные типы деформационных колебаний представлены на рис. 3 на примере колебаний группы  $>\text{CH}_2$ . Другие группы со схожим расположением атомов ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CO}_2$ ) имеют аналогичную структуру нормальных частот.

Для самой грубой оценки частот различных колебаний можно пользоваться формулами, аналогичными таковой для гармонических колебаний двухатомной молекулы:

$$\omega_i = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}}, \quad [\text{см}^{-1}] \quad (24)$$

где  $k_i$  — силовая постоянная, а  $\mu_i$  — приведенная масса атомов, образующих данную связь или угол. Изменение углов между связями происходит гораздо легче, чем изменение длин этих связей. Поэтому силовая постоянная  $k_{\text{деф}}$  для изменения углов мала в сравнении с константой  $k_{\text{вал}}$  изменения длин связей  $k_{\text{деф}} \ll k_{\text{вал}}$ . Обычно  $k_{\text{деф}}$  примерно в десять раз меньше, чем  $k_{\text{вал}}$ .

Иногда наряду с нормальными колебаниями появляются и другие. Так обертоны имеют частоту приблизительно удвоенную по сравнению с нормальным колебанием, и наблюдаются иногда в виде слабых полос. Составные (комбинационные) колебания дают слабые полосы, которые могут проявляться на частотах, являющихся суммой или разностью частот основных колебаний.

В результате взаимодействия между соседними молекулами могут возникать сдвиги частот характеристических групп. Так, частота валентных колебаний группы  $-\text{OH}$  в спиртах сильно зависит от силы образующейся водородной связи  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ , которая удлиняет и ослабляет связь  $\text{O}-\text{H}$ . Следовательно, понижается и ее частота. Водородная

связь ослабляет связывание также и в группе  $>\text{C}=\text{O}$ , если она образуется между спиртовой и карбонильной группами. В результате частота колебаний карбонильной группы также снижается, хотя и в меньшей степени. Таким образом, сдвиги частот колебаний характеристических групп, обусловленные межмолекулярным взаимодействием или резонансными эффектами, являются высоко характеристическими и оказываются полезны для диагностических целей.

## 2. Экспериментальная часть

Регистрация колебательно-вращательных спектров производится с помощью инфракрасного спектрофотометра Симекс ФТ—801. Для исследований используется кварцевая газовая кювета длиной 100 мм, наполненная смесью паров хлороводорода с воздухом. Окна кюветы выполнены из кварца  $\text{SiO}_2$ , прозрачного для ИК-излучения с волновым числом  $\nu > 2100 \text{ см}^{-1}$ .

### 2.1. Принципы фурье-спектроскопии

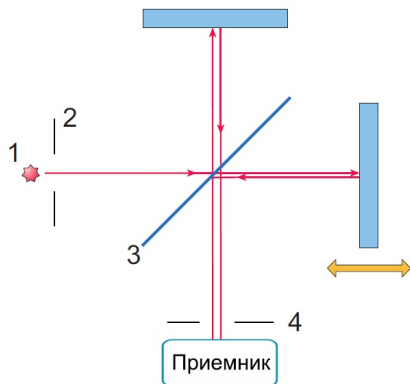


Рис. 4. Принцип работы фурье-спектрометра на основе интерферометра Майкельсона. 1 — источник излучения, 2 — входная диафрагма, 3 — светоделитель, 4 — выходная диафрагма.

Принципиальная схема прибора изображена на рис. 4. В её основе лежит интерферометр (здесь — интерферометр Майкельсона как наиболее распространенный среди используемых во FTIR спектроскопии). При монохроматическом освещении входного отверстия интерферометра и при равномерном перемещении подвижного зеркала со скоростью  $v$ , приемником излучения, расположенным за выходной диафрагмой интерферометра, будет регистрироваться переменный сигнал  $\Phi(x)$ , соответствующий прохождению через выходную диафрагму интерферометра максимумов и минимумов интерференционной

картины:

$$\Phi(x) \sim B \cos^2(\pi\nu x) = \frac{B}{2} (1 + \cos(2\pi\nu x)). \quad (25)$$

Здесь  $B$  — яркость светового потока на входе в интерферометр,  $x$  — разность хода, равная удвоенной величине перемещения зеркала и линейно зависящая от времени (при равномерной скорости движения зеркала),  $\nu$  — частота излучения в  $\text{см}^{-1}$ . С учетом (25) переменная составляющая зарегистрированного сигнала равна

$$\Phi(x) = \Phi_0 \cos(2\pi\nu x) = \Phi_0 \cos(2\pi f t),$$

где  $f = \nu v = v/\lambda$  — частота модуляции. Таким образом, при монохроматическом освещении входной щели интерферометра, приемник излучения регистрирует синусоидальный сигнал, интенсивность которого пропорциональна интенсивности сигнала на входе интерферометра, а частота зависит от скорости передвижения зеркала и от длины волны излучения. Например, для зеленой линии ртути ( $\lambda=546$  нм), при скорости передвижения зеркала  $v = 10^{-3}$  мм/с, частота модуляции равна 1.83 Гц. Такой тип модуляции сигнала получил название интерференционной модуляции. Если входное отверстие интерферометра освещено излучением, имеющим в составе несколько монохроматических компонент, приемником регистрируется суммарный сигнал всех компонент. Если входное отверстие интерферометра освещено излучением с непрерывным спектром, занимающим область частот от  $\nu_1$  до  $\nu_2$ , то сигнал, регистрируемый приемником, имеет вид:

$$\Phi(x) \sim \int_{\nu_1}^{\nu_2} B_\nu(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu,$$

где  $B_\nu(\nu)$  — спектральная яркость. Данное выражение является фурье-преобразованием функции  $B_\nu(\nu)$ . Спектральная яркость излучения (то есть, фактически, спектр излучения) восстанавливается с помощью обратного преобразования Фурье зарегистрированного сигнала:

$$B_\nu(\nu) = 2 \int_0^{2L} \Phi(x) \cos(2\pi\nu x) dx. \quad (26)$$

Если бы была возможность при регистрации сигнала изменять разность хода в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ , то первоначальный спектр восстанавливался бы без искажений преобразованием

$$B_\nu(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x) \cos(2\pi\nu x) dx.$$

Однако в реальных приборах максимальная разность хода ограничена величиной перемещения зеркала  $L$  и меняется в пределах от 0 до  $2L$ , и при восстановлении спектра производится преобразование (26). При этом вместо первоначальной монохроматической линии восстановленный спектр имеет линию конечной ширины. Это спектральное распределение, как и в случае щелевых спектральных приборов, принято называть аппаратной функцией. Выражение (26) можно представить в виде

$$B_\nu(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x) D(x) \cos(2\pi\nu x) dx,$$

где  $D(x)$  — прямоугольная функция вида

$$D(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } x \in (-\infty; 0) \cup (2L; +\infty) \\ 1, & \text{если } x \in [0; 2L]. \end{cases} \quad (27)$$

Аппаратная функция при этом имеет вид:

$$a(\nu) = 4L \frac{\sin(2\pi\nu \cdot 2L)}{2\pi\nu \cdot 2L}.$$

Аппаратную функцию можно улучшить, если вместо прямоугольной функции (27) взять функцию другого вида. Данный прием называется аподизацией. Если  $D(x)$  имеет вид треугольника (рис. 5), то аппаратная функция имеет дифракционный вид, как и в случае щелевых спектральных приборов:

$$a(\nu) = 2L \frac{\sin^2(\pi\nu \cdot 2L)}{(\pi\nu \cdot 2L)^2}.$$

Однако, как видно из рис. 5, ослабление побочных максимумов влечет за собой ухудшение разрешения — расширяется контур аппаратной функции. Ширина аппаратной функции и, следовательно, разрешение фурье-спектрометра, зависят от вида аподизирующей функции. При треугольной аподизации ширина аппаратной функции равна  $\delta\nu = 1/2L$ . Отсюда, теоретическая разрешающая сила равна  $\nu/\delta\nu = 2L\nu$ . Таким образом, как и в дифракционных спектральных приборах, разрешающая сила пропорциональна максимальной разности хода. Оказывается, что разность хода можно делать сколь угодно большой только при достаточно малом входном отверстии. При конечном размере входной диафрагмы после отражения от коллиматора возникают пучки, непараллельные строго оптической оси прибора. Из-за



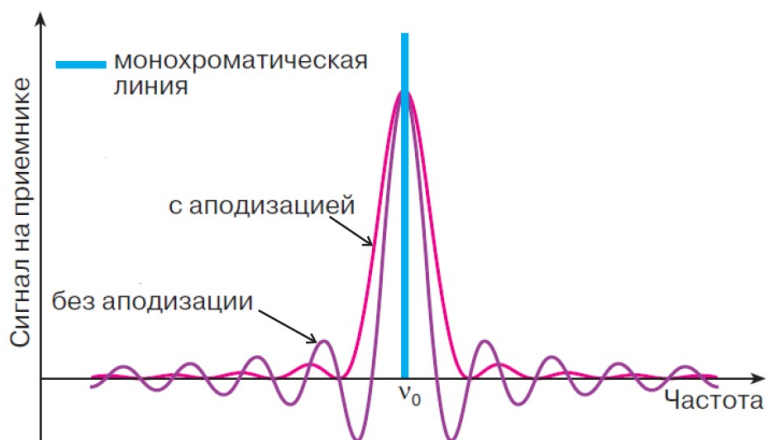


Рис. 5. Аппаратная функция фурье-спектрометра. Аппаратная функция улучшается, если использовать аподизирующую функцию  $D(x)$

разного наклона разность хода для таких пучков оказывается немного различной, что приводит к уширению аппаратной функции прибора. Чтобы ослабить этот эффект, приходится уменьшать входную диафрагму, однако уменьшение диафрагмы приводит к уменьшению сигнала и, следовательно, к ухудшению отношения сигнал/шум в спектре. На практике часто именно минимально возможная диафрагма и определяет спектральное разрешение. Таким образом, реальное предельное разрешение фурье-спектрометров очень часто определяется энергетическими условиями: яркостью источника излучения, светосилой, чувствительностью приемника излучения и т.п. В современных приборах высокого класса, снабженных стандартными источниками излучения для измерения спектров поглощения, предельное разрешение составляет около  $0.002 \text{ см}^{-1}$ .

## 2.2. Преимущества фурье-спектроскопии

Преимущества фурье-спектроскопии перед другими спектроскопическими методами, использующими разложение в спектр, определяются прежде всего энергетическими выигрышами, получившими название выигрыша Жакино и выигрыша Фелжетта.

Первый обусловлен тем, что у фурье-спектрометров входное отверстие гораздо больше, чем у дисперсионных приборов, свет в ко-

торые попадает через узкую входную щель. Этот выигрыш виден из сравнения входных частей систем, изображенных на рис. 6, он может достигать до сотен раз.

Второй выигрыш (Фелжетта) связан с тем, что в обычных спектрометрах регистрируется каждый спектральный интервал поочередно, в то время как в фурье-спектрометрах время регистрации каждого спектрального интервала равно времени регистрации всего спектра. Выигрыш Фелжетта пропорционален  $M^{1/2}$ , где  $M$  — число разрешаемых интервалов в зарегистрированном спектре. Причину его возникновения можно понять из сравнения выходных частей систем на рис. 6, а его величина также достигает сотен раз. Оба фактора вместе могут давать выигрыш в величине регистрируемой энергии в четыре порядка. Этот выигрыш в чувствительности имеет место, только если шум не увеличивается из-за одновременного наблюдения всех спектральных интервалов, то есть не является фотонным. В видимой области спектра, где преобладает фотонный шум, выигрыш Фелжетта теряет силу.

Одним из преимуществ метода является также отсутствие ограничений в спектральном разрешении за счет размеров оптических элементов. Трудно ожидать, что размеры дифракционных решеток или тем более призм будут больше 50 см. Таким образом, естественным пределом разрешения приборов, использующих пространственную дисперсию, является величина  $0.02 \text{ см}^{-1}$ . В то же время уже сейчас налажен серийный промышленный выпуск фурье-спектрометров с разрешением до  $0.002 \text{ см}^{-1}$ .

Поскольку фурье-спектрометры не требуют очень узких входных и выходных щелей, требования к созданию оптических схем без аберраций при их конструкции сильно снижаются. По этой причине становится возможным создание оптических схем с большим отношением диаметра объектива к его фокусу (относительным отверстием), обычно 1:3, что делает такие приборы более компактными по сравнению со щелевыми. Такое преимущество оказывается тем более важным, что для обеспечения максимально широкого спектрального диапазона в спектральных приборах обычно применяется зеркальная оптика, для которой безаберрационные схемы создавать труднее, чем при использовании линз.

### 2.3. Конструкция фурье-спектрометров

Типичная оптическая схема фурье-спектрометра использует интерферометр Майкельсона (рис. 7). Прошедший через входную диафраг-

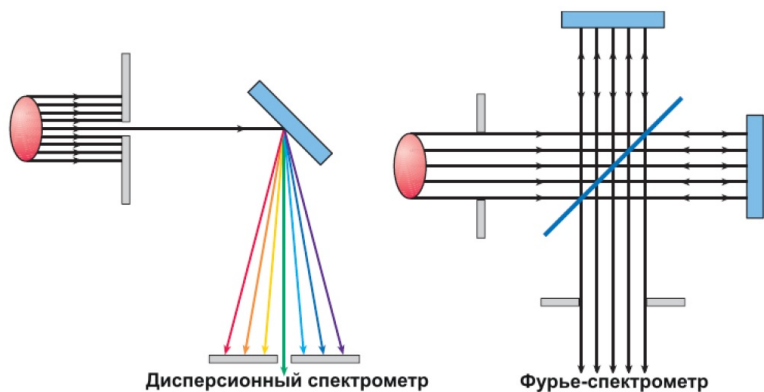


Рис. 6. Иллюстрация преимуществ фурье-спектроскопии перед дифракционными приборами

му свет падает на коллиматорное зеркало  $K_1$  и параллельным пучком направляется на светоделитель  $D$ . Светоделитель обычно представляет собой прозрачную плоскопараллельную пластину с покрытием.

Идеальный светоделитель должен отражать и пропускать ровно по 50% света и не иметь поглощения во всей спектральной области работы прибора. Отклонение от этого требования снижает эффективность его работы. Однако реализовать такое требование очень трудно, особенно в инфракрасной области спектра, где длина волны меняется в десятки раз. Поэтому в фурье-спектрометрах используют сменные светоделители. Область работы каждого светоделителя бывает достаточно широкой: она обычно допускает пятикратное изменение длины волны, что гораздо больше, чем для призм или дифракционных решеток. В области низких частот, когда длина волны превышает 25 мкм (микроволновая область), в качестве светоделителей используют полимерные пленки.

После светоделителя прошедший и отраженный пучки попадают на отражающие зеркала  $M_1$  и  $M_2$ , требования к качеству и стабильности которых в интерферометрах очень высоки: их поверхность не должна отклоняться от идеальной более чем на  $1/20$  длины волны, отвечающей коротковолновой границе работы прибора. В последнее время вместо плоских пластин стали использовать тетраэдрические отражатели, составленные из трех взаимно перпендикулярных пластин. Такая конструкция позволила снизить требование к стабильности, поскольку для тетраэдрического отражателя падающий и отраженный лучи

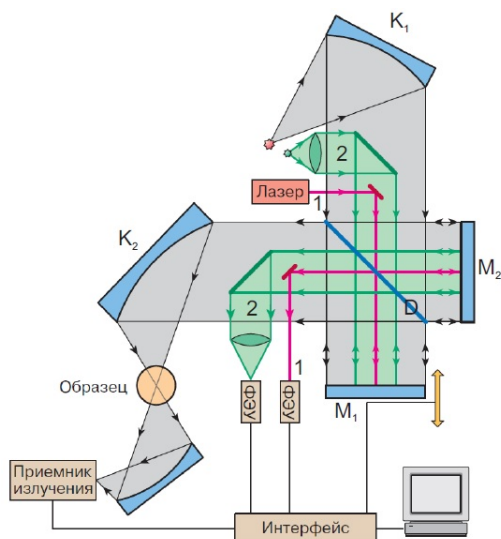


Рис. 7. Схема устройства фурье-спектрометра

остаются параллельными при его наклонах.

Выходящее из интерферометра излучение фокусируется зеркальным объективом  $K_2$  в месте, куда помещается образец, если исследуются спектры поглощения. После этого свет фокусируется на приемнике излучения.

Важным элементом оптической схемы является система измерения разности хода между зеркалами интерферометра (на рис. 7 обозначена красным цветом). Для этой цели в него вводится излучение однододового лазера (обычно это лазер He–Ne), которое в прецизионных приборах дополнительно стабилизируется. После прохождения через интерферометр монохроматический пучок генерирует при движении зеркала синусоидальный сигнал на специальном приемнике. Период синусоиды равен длине волны лазерного излучения  $\lambda_{las}$ . Этот сигнал после преобразования используется в создании командных импульсов для считывания показаний с приемника излучения в приемно–усилительной системе интерферометра при смещении подвижного зеркала на расстояние, равное  $\lambda_{las}$  или кратное этой величине. Благодаря такой системе фурье–спектрометр становится прибором с высокой точностью измерений частот спектральных линий, причем точность

определяется точностью определения частоты генерации опорного лазера.

Иногда в схему встраивается еще один интерферометр — интерферометр белого света (обозначен на рис. 7 цифрой 2). Он используется для определения нулевой разности хода между зеркалами. Дело в том, что для излучения с широким спектральным составом при нулевой разности хода световые колебания всех частот при сложении пучков на выходе интерферометра будут иметь одну и ту же фазу в разных пучках и в этом случае будут складываться амплитуды световых колебаний. Если разность хода велика, разности фаз колебаний для разных частот будут практически случайными и тогда складываются энергии волн с разными частотами, что дает вдвое меньшую освещенность на приемнике излучения, чем в случае сложения амплитуд. По этой причине при перемещении подвижного зеркала в сигнале с приемника интерферометра белого света при нулевой разности хода возникает резкий пик, по максимуму которого положение нулевой разности хода определяется очень точно.

## 2.4. Спектроскопия НПВО

Не все образцы удается исследовать методом пропускания. Например, трудности возникают при изучении волокнистых материалов, поскольку они рассеивают любой падающий на них свет. В подобных случаях используется метод, известный как **спектроскопия нарушенного (ослабленного) полного внутреннего отражения — НПВО**. В англоязычной литературе используется термин **ATR — attenuated total reflectance**.

Суть этой методики представлена на рис. 8. При отражении светового луча от внутренней грани призмы под достаточно большим углом  $\theta > \theta_0$  преломленная волна отсутствует, происходит полное внутреннее отражение. Граничный угол — угол полного внутреннего отражения определяется относительным показателем преломления контактирующих сред:  $\sin \theta_0 = n_2/n_1$ . Показатель преломления образца  $n_2$  при этом должен быть меньше показателя преломления материала призмы  $n_1 > n_2$ .

Хотя такое отражение и называется полным, пучок света все же проникает через поверхность: в оптически менее плотном образце возникает затухающая с расстоянием (эванесцентная) электромагнитная волна. Глубина проникновения  $d_{\text{пр}}$  света в оптически менее плотную среду ( $n_2$ ) из более плотной ( $n_1 > n_2$ ) определяется как расстояние от границы раздела, на котором амплитуда электрических колебаний

световой волны уменьшается в  $\epsilon$  раз. Она зависит от угла падения  $\theta$  и относительного показателя преломления:

$$d_{\text{пр}} = \frac{\lambda/n_1}{2\pi (\sin^2 \theta - n_2^2/n_1^2)^{1/2}}. \quad (28)$$

В результате, если исследуемый образец плотно прижать к отражающей поверхности призмы, то при отражении пучок света будет проходить небольшое расстояние (порядка  $1 \div 10$  мкм) в материале образца. Таким образом, отраженный свет будет нести информацию о спектре поглощения образца. Приближенно интенсивность отраженного света при НПВО можно описать выражением:

$$I = I_0 \exp(-\alpha C d_{\text{эфф}}), \quad (29)$$

где  $\alpha$  — показатель поглощения,  $C$  — концентрация поглощающих частиц,  $d_{\text{эфф}}$  — эффективная толщина поглощающей среды. Внутреннее отражение можно назвать ослабленным или нарушенным за счет поглощения материалом образца, что и дало название данному спектроскопическому методу.

Важно, что призма должна быть изготовлена из материала, прозрачного в ИК области, и оптически более плотного, чем материал образца, иначе не будет происходить полное внутреннее отражение. Подходящими материалами, нашедшими широкое применение, являются алмаз (средний показатель преломления в ИК области  $n_{\text{ав}} = 2.4$ ), селенид цинка  $\text{ZnSe}$  ( $n_{\text{ав}} = 2.4$ ), кремний ( $n_{\text{ав}} = 3.4$ ) и германий ( $n_{\text{ав}} = 4.0$ ).

Спектроскопия НПВО имеет три основных преимущества перед традиционной абсорбционной спектроскопией. Во-первых, это возможность измерения спектров сильно поглощающих образцов любой протяженности (массивные тела, живые ткани и т.п.). Во-вторых, использование многократного НПВО позволяет получать спектры тонких пленок (адсорбированных слоев, различного рода пленочных покрытий), однократное поглощение в которых слишком мало. Третье преимущество заключается в простоте пробоподготовки материалов для анализа.

### 3. Определение молекулярных постоянных

В данной работе исследуется вращательная структура основной колебательно-вращательной полосы поглощения молекулы хлороводорода  $\text{HCl}$ . Основная полоса  $\text{HCl}$  соответствует переходам  $(v'' = 0, j'') \rightarrow$

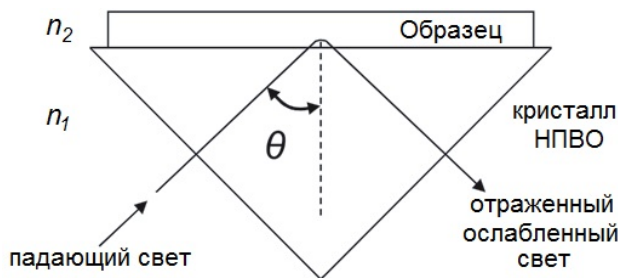


Рис. 8. Схема метода спектроскопии НПВО

( $v' = 1, j'$ ) при неизменном электронном состоянии  $X^1\Sigma^+$  и наблюдается в инфракрасном диапазоне спектра, в области длин волн  $\lambda = 3.3$  мкм ( $3000 \text{ см}^{-1}$ ). Природное содержание изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  составляет 76 и 24 %, что при хорошем спектральном разрешении прибора позволяет наблюдать соответствующее изотопное расщепление.

Методами статистической обработки экспериментальных данных о положении вращательных линий, описанными ниже, можно определить вращательные постоянные  $B_{v''}$  и  $B_{v'}$ , постоянную центробежного растяжения  $D$ , нулевую частоту полосы  $\nu_0$ . Для определения вращательных постоянных  $B_0$  и  $B_1$  из колебательно-вращательных спектров используются так называемые **комбинационные разности**  $\Delta_2 F(j)$ , которые представляют собой разность между двумя вращательными состояниями, расположенными через один вращательный уровень (см. рис. 9). Можно показать, что уравнения

$$\Delta_2 F'(j) = F'(j+1) - F'(j-1) = \nu_R(j) - \nu_P(j) \quad (30)$$

$$\Delta_2 F''(j) = F''(j+1) - F''(j-1) = \nu_R(j-1) - \nu_P(j+1) \quad (31)$$

связаны с вращательными постоянными  $B_0$  и  $B_1$  следующим образом:

$$\Delta_2 F'(j) = 4B_1(j + \frac{1}{2}), \quad (32)$$

$$\Delta_2 F''(j) = 4B_0(j + \frac{1}{2}). \quad (33)$$

Напомним, что в обозначениях  $\nu_R(j)$  и  $\nu_P(j)$  значение  $j$  определяет нижний вращательный уровень. Верхний уровень таких переходов будет иметь значение квантового числа  $j+1$  или  $j-1$  в зависимости от типа ветви.

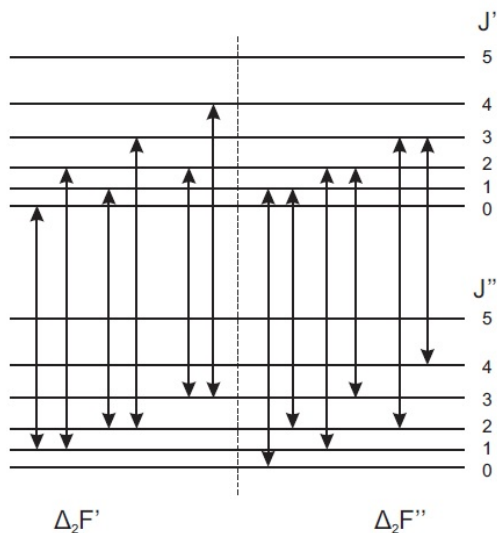


Рис. 9. Определение комбинационных разностей

Если для ряда значений  $j$  вычислить соответствующие комбинационные разности, то можно графически определить  $B_0$  и  $B_1$  с достаточно высокой точностью. Для легких молекул, а также для больших значений  $j$  необходимо учитывать постоянную центробежного растяжения  $D$  (см. уравнение 9), и тогда

$$\Delta_2 F(j) \approx (4B - 6D) \left( j + \frac{1}{2} \right) - 8D \left( j + \frac{1}{2} \right)^3 \approx 4B \left( j + \frac{1}{2} \right) - 8D \left( j + \frac{1}{2} \right)^3. \quad (34)$$

Для практических вычислений удобно воспользоваться преобразованным выражением (34):

$$\frac{\Delta_2 F(j)}{\left( j + \frac{1}{2} \right)} = 4B - 8D \left( j + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (35)$$

Выражение (35) эквивалентно линейному уравнению  $y = a + bx$ , где:

$$x = \left( j + \frac{1}{2} \right)^2; \quad y = \frac{\Delta_2 F(j)}{j + \frac{1}{2}}; \quad a = 4B; \quad b = -8D.$$

Таким образом, построив полученные данные в приведенных координатах, можно определить молекулярные постоянные.



## 4. Проведение эксперимента и анализ данных

1. Зарегистрируйте в качестве опорного (референсного) спектр воздуха в спектральном диапазоне  $500 \div 5000 \text{ см}^{-1}$  при 10 накоплениях:
  - а) без аподизации при разрешении 0.5, 1, 2 и  $4 \text{ см}^{-1}$ ;
  - б) с аподизацией (треугольной) при разрешении 0.5 и  $4 \text{ см}^{-1}$ .

Отметьте, как изменяется время регистрации спектров.

**Каждый спектр сохраняйте в формате `ascii`.**

Выделите в спектре линии поглощения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (в частности, сопоставьте расстояние между линиями вращательной структуры для этих молекул). Укажите, какому типу колебаний они соответствуют: деформационным или валентным? Обоснуйте свой выбор.

В отчете представьте график, где было бы видно, как изменяются форма и ширина одной или нескольких линий в спектре в зависимости от программно заданной величины разрешения. Для этого удобно использовать отдельно расположенные пики поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в опорном (референсном) спектре кюветы. Оцените максимальную оптическую разность хода в интерферометре. Как изменяются форма и ширина линий при использовании аподизирующей функции?

Для демонстрации влияния аподизирующей функции можно использовать `ascii` файл исходного сигнала (интерферограммы) и обработать его при помощи Python скрипта, приведенного на сайте [fizmetody.mozello.ru/labs/](http://fizmetody.mozello.ru/labs/)

2. Зарегистрируйте в качестве опорного (референсного) спектр пустой кварцевой кюветы с разрешением  $0.5 \text{ см}^{-1}$  в спектральном диапазоне  $500 \div 5000 \text{ см}^{-1}$  при 10 накоплениях. **Кювета должна быть сухой!**

Зарегистрируйте спектр поглощения (Absorption) молекулы  $\text{HCl}$  со спектральным разрешением  $0.5 \text{ см}^{-1}$ . Для этого поместите в кювету каплю соляной кислоты. В каждой из Р и R ветвей в спектре должно наблюдаться не менее 10 линий вращательной структуры.

Произведите **отнесение линий**: каждой линии вращательной структуры поставьте в соответствие значение вращательного квантового числа нижнего колебательного уровня  $j = j''$ . Помните,

что согласно правилам отбора, отсчет линий Р-ветви начинается с  $j = 1$ , а линий R-ветви – с  $j = 0$ .

Определите волновые числа  $\nu$  наблюдаемых колебательно-вращательных переходов в спектре с точностью не хуже  $0.25 \text{ см}^{-1}$ . Полученные данные внесите в таблицу:  $j'' = j$ ,  $j' = j \pm 1$  и  $\nu$  (в  $\text{см}^{-1}$ ).

Исходя из уравнений (19), (20) для частот переходов в Р- и R-ветвях, определите частоту нулевого перехода  $\omega_e$ . Оцените погрешность определения  $\omega_e$ .

Для каждого значения  $j$  рассчитайте комбинационные разности

$$\Delta_2 F'(j) = \nu_R(j) - \nu_P(j)$$

$$\Delta_2 F''(j) = \nu_R(j-1) - \nu_P(j+1)$$

Используя комбинационные разности  $\Delta_2 F'(j)$  и  $\Delta_2 F''(j)$  определите вращательные постоянные  $B_0$ ,  $B_1$  и  $D_0$ ,  $D_1$  из зависимостей вида (35):

$$\frac{\Delta_2 F'(j)}{(j + \frac{1}{2})} = 4B_1 - 8D_1 \left( j + \frac{1}{2} \right)^2,$$

$$\frac{\Delta_2 F''(j)}{(j + \frac{1}{2})} = 4B_0 - 8D_0 \left( j + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Оцените погрешности определения искомых величин.

**Приведите графики к координатах:**

- $\Delta_2 F$  от  $j + 1/2$ ;
- разность («невязка») между экспериментальными данными и линейной аппроксимацией  $\Delta_2 F$  по уравнениям (32), (33) от  $j+1/2$  (сделайте вывод, является ли погрешность такой аппроксимации случайной или систематической);
- $\Delta_2 F/(j + 1/2)$  от  $(j + 1/2)^2$ .

Определите длину ( $r_e$ ) и жесткость связи ( $k$ ) в молекуле. Сравните экспериментальные результаты с табличными значениями ( $B_0$ ,  $B_1$ ,  $D_0$ ,  $D_1$ ,  $\omega_e$ ).

Оцените минимальное разрешение спектрометра, позволяющее наблюдать изотопное  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  расщепление линий.

Табличные данные для сопоставления можно взять из методички к лабораторной работе, либо из базы данных [webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/)

3. Зарегистрируйте ИК-спектры поглощения паров и спектр НПВО (ATR) для капли какого-либо спирта (изопропанол, этанол, метанол) в диапазоне  $500 \div 5000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . Сохраните в `ascii` файлы полученные спектр поглощения и НПВО спектр. Идентифицируйте полосы, соответствующие валентным колебаниям ОН группы: как свободным колебаниям, так и «связанным», проявляющимся при образовании ассоциатов спиртовых молекул за счет возникновения водородных связей между ними. Теоретическую справку можно найти в книге [6].
4. Зарегистрируйте в диапазоне  $500 \div 5000 \text{ см}^{-1}$  ИК-спектр поглощения гладкой полимерной пленки или пустой жидкостной кюветы. В полученном спектре (в особенности в его коротковолновой части) должны наблюдаться интерференционные полосы, аналогичные приведенным на рис. 10. Сохраните в `ascii` файлы спектр поглощения и исходные сигналы (интерферограммы) для пленки / кюветы и без нее. По зарегистрированному спектру оцените толщину полимерной пленки или жидкостной кюветы  $d$ , основываясь на формуле:

$$2nd(\nu_1 - \nu_2) = M. \quad (36)$$

Здесь  $n$  — показатель преломления материала пленки,  $\nu_1$  и  $\nu_2$  — волновые числа двух максимумов (или минимумов) интерференционной картины  $[\text{см}^{-1}]$ ,  $M$  — количество интерференционных полос между  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . Исходя из периода полос определите, какой участок интерферограммы ответственен за появление интерференционных полос? Наблюдается ли вблизи этого участка эхо-пик, аналогичный пику нулевой разности хода, но меньший по интенсивности?

Поясним происхождение эхо-пика и формулы (36). Появление синусоидальной модуляции фоновой линии спектра (интерференционных полос) является результатом многократных отражений луча от плоскопараллельных поверхностей образца. Положение нулевой разности хода для лучей, однократно отраженных от обеих поверхностей образца и далее прошедших на детектор, отличается от нулевой разности хода для лучей, прошедших на детектор сразу (не отражаясь), так как оптическая длина пути первых лучей больше вторых на величину  $\Delta x = 2nd$  (при падении по нормали к плоскости поверхности образца). Это означает,

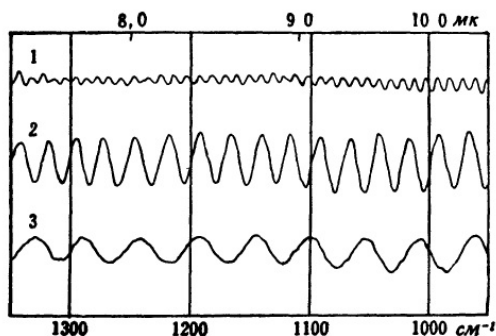


Рис. 10. Интерференционные полосы в спектре поглощения кювет разной толщины

что в интерферограмме на расстоянии  $\pm \Delta x$  от основного интерференционного максимума будут расположены аналогичные интерференционные пики для лучей, испытавших однократное отражение от поверхностей образца, так называемые эхо-пики или «духи». Их интенсивность обычно существенно ниже величины центрального максимума из-за малого коэффициента отражения на поверхностях образца  $R(\nu)$  и заметной роли дисперсии  $n(\nu)$ , которая дополнительно уширяет эхо-пик, снижая его амплитуду.

К чему приведет наличие эхо-пигов после обратного преобразования Фурье? Присутствие дополнительных пиков, отстоящих от центрального на некоторую величину, означает появление в спектре синусоидальной составляющей с периодом  $\Delta \nu = 1/\Delta x = 1/(2nd)$ . Рассмотренный эффект часто используется не только для расчета толщины кювет, но и при контроле качества полупроводниковых структур для определения толщины эпитаксиальных слоев, нанесенных на допированную подложку.

Паразитные осцилляции, вызванные многократными отражениями, простираются на большую область спектра, но сильно локализованы в небольшой части интерферограммы. Это позволяет сравнительно легко бороться с ними численными методами. Так удаление эхо-пигов из интерферограммы (заменой ее части нулями, прямой или другой гладкой линией) эквивалентно устранению осцилляций в спектре.

## Контрольные вопросы

1. По полученным в работе спектрам поглощения оцените разрешение используемого прибора. Чем определяется разрешение в данном случае?
2. Оцените величину расщепления в колебательно-вращательном спектре  $\text{HCl}$ , обусловленную тем, что  $\text{Cl}$  встречается в виде двух изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  (в соотношении 3:1, так что обе эти полосы наблюдаются).
3. Приведите вид интерферограммы излучения монохроматического источника, излучения абсолютно черного тела.
4. Как влияет на качество интерферограммы отличие от 50% коэффициента пропускания светоделителя?
5. Объясните распределение интенсивностей вращательных линий колебательно-вращательного спектра в зависимости от вращательного числа  $j$ .
6. Сформулируйте правила отбора в молекулярных спектрах.
7. Оцените энергию диссоциации молекулы  $\text{HF}$  по ее спектру поглощения в ИК-области, который представляет собой серию линий при  $3958.38\text{ см}^{-1}$ ,  $3778.25\text{ см}^{-1}$ ,  $3598.10\text{ см}^{-1}$  и слабый обертон при  $7736.63\text{ см}^{-1}$ .
8. Оцените заселенности основного и первого возбужденного колебательного уровней молекулы  $\text{CO}$  при комнатной температуре, если квант колебания  $\omega_e$  равен  $2170\text{ см}^{-1}$ .

## Список литературы

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. — М.: Мир, 1985. — 384 с.
2. Лебедева В.В. Экспериментальная оптика. — М.: Физ.фак. МГУ, 2005. — 352 с.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Том 4. Оптика. — Физматлит, 2005.
4. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962.

5. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. — М.: Из-во МГУ, 1994.
6. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1. — М.: Мир, 1981. — С. 230–233.
7. Тонков М.В. Фурье-спектроскопия — максимум информации за минимум времени // Соросовский образовательный журнал. — 2001. — Т. 7. № 1. — С. 83–88.
8. Крылов А.С., Втюрин А.Н., Герасимова Ю.В. Обработка данных инфракрасной Фурье-спектроскопии. Методическое пособие. — Красноярск: Институт физики СО РАН, 2005. — 48 с.
9. Daimay Lin-Vien et al. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. — Academic Press, 1991.
10. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965.

Ед. измерения	эВ	Дж	эрг	ккал/моль	см <sup>-1</sup>	К	Ry
эВ	1	$1.6022 \cdot 10^{-19}$	$1.6022 \cdot 10^{-12}$	23.045	8065.48	11604.5	$7.3498 \cdot 10^{-2}$
Дж	$6.2415 \cdot 10^{18}$	1	$10^7$	$1.4384 \cdot 10^{20}$	$5.034 \cdot 10^{22}$	$7.243 \cdot 10^{22}$	$4.5873 \cdot 10^{17}$
эрг	$6.2415 \cdot 10^{11}$	$10^{-7}$	1	$1.4384 \cdot 10^{13}$	$5.034 \cdot 10^{15}$	$7.243 \cdot 10^{15}$	$4.5873 \cdot 10^{10}$
ккал/моль	$4.3393 \cdot 10^{-2}$	$6.9524 \cdot 10^{-21}$	$6.9524 \cdot 10^{-14}$	1	$3.4999 \cdot 10^2$	$5.0356 \cdot 10^2$	$3.1893 \cdot 10^{-3}$
см <sup>-1</sup>	$1.2398 \cdot 10^{-4}$	$1.9865 \cdot 10^{-23}$	$1.9865 \cdot 10^{-16}$	$2.8573 \cdot 10^{-3}$	1	1.4388	$9.1127 \cdot 10^{-6}$
К	$8.6173 \cdot 10^{-5}$	$1.3806 \cdot 10^{-23}$	$1.3806 \cdot 10^{-16}$	$1.9859 \cdot 10^{-3}$	$6.9502 \cdot 10^{-1}$	1	$6.3335 \cdot 10^{-6}$
Ry	13.6058	$2.1799 \cdot 10^{-18}$	$2.1799 \cdot 10^{-11}$	$3.1355 \cdot 10^2$	$1.0974 \cdot 10^5$	$1.5789 \cdot 10^5$	1