

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”

Володимира Бойчук, Володимир Коцюбинський, Софія Федорченко

Методи дослідження матеріалів
ЧАСТИНА I

Спектральні методи

Курс лекцій



м. Івано-Франківськ

2021

▶

ББК 32.86я73

Рекомендовано до друку Вченою радою Фізико-технічного факультету
ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника" (протокол №2 від 23 вересня 2021 року)

Рецензенти:

Никируй Любомир Іванович, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла
фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
кандидат фізико-математичних наук

Рачій Богдан Іванович, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій
фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Володимира Бойчук, Володимир Коцюбинський, Софія Федорченко, Методи дослідження матеріалів. Частина

І. Спектральні методи [Електронний ресурс] /

Володимира Бойчук, Володимир Коцюбинський, Софія Федорченко, Методи дослідження матеріалів. Частина І.
Спектральні методи / ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника". – Івано-Франківськ,
2021. – 253 с.– Режим доступу : <http://lib.pu.if.ua/e-library.php>

Навчально-методичний посібник є розробкою лекційного курсу з *Методів дослідження, а саме з спектральних методів дослідження* для студентів спеціальностей природничого та технічного напрямку. У навчальному посібнику розглянуто основні питання історії, теоретичних основ, методики проведення та застосування спектральних методів. Навчальний матеріал викладено у доступній формі, що дає студентам можливість легко засвоїти інформацію. Навчально-методичний посібник буде корисним студентам, аспірантам та викладачам природничого та технічного напрямків.

ББК 32.86я73

© Володимира Бойчук, Володимир Коцюбинський, Софія Федорченко, 2021

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2021



З М І С Т

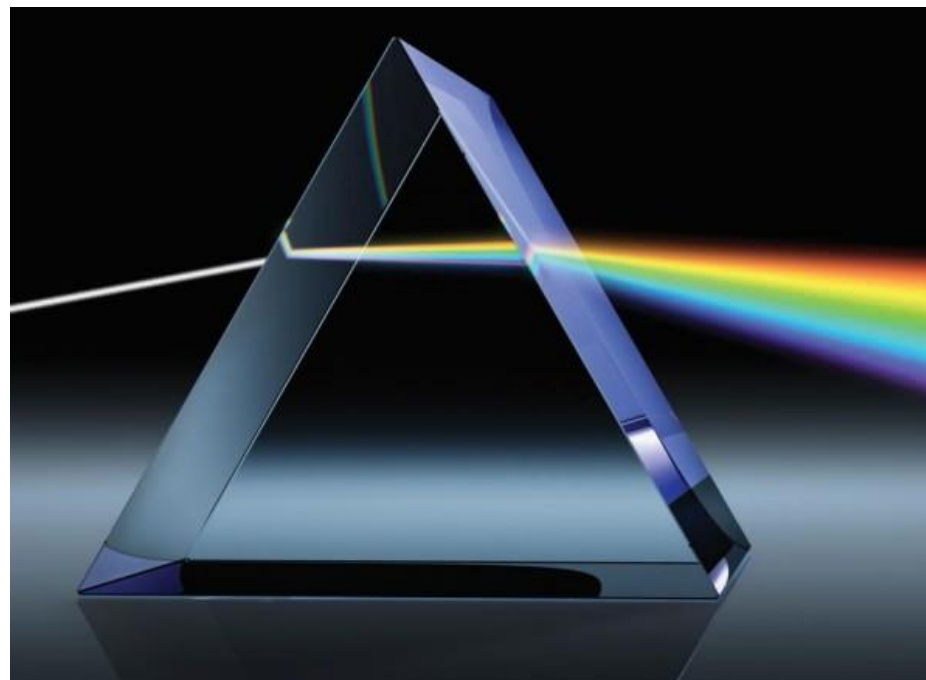
- Лекція 1. Спектральні методи дослідження
- Лекція 2. Ефект Месбауера
- Лекція 3. Фотоелектронна спектроскопія
- Лекція 4. Рентгенівська флуоресцентна спектроскопія
- Лекція 5. Оже-спектроскопія
- Лекція 6. Комбінаційне розсіювання
- Лекція 7. Інфрачервона спектроскопія
- Лекція 8. Абсорбційна спектроскопія
- Лекція 9. Обертальна спектроскопія
- Лекція 10. Методи магнітних резонансів



Лекція 1

Спектральні методи досліджень

1. Основи спектроскопії
2. Класифікація спектральних методів
3. Характеристики спектрів
4. Параметри спектральної смуги
5. Методи реєстрації спектру



Основи спектроскопії

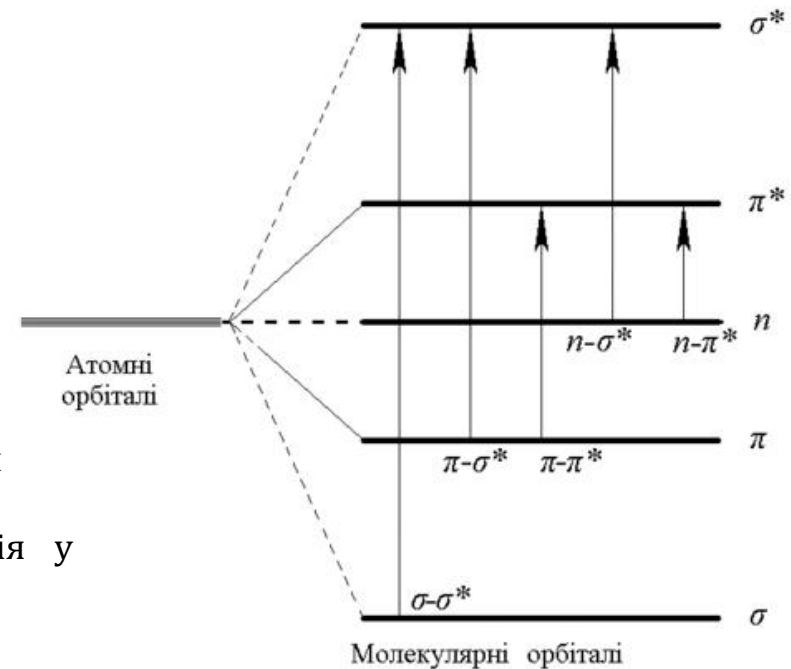
СПЕКТРОСКОПІЯ (від лат. *Spectrum* - образ, уявлення і грец. *Skopeo* - дивлюся), розділ фізики, що вивчає закономірності взаємодії електромагнітного випромінювання (світла) з хімічною речовиною. Такі взаємодії можуть супроводжуватися **поглинанням**, **випромінюванням** або **розсіюванням** електромагнітного випромінювання. Спектри виникають при переходах між рівнями енергії в атомах, молекулах і утворених із них макроскопічних системах.

Спектроскопія дозволяє отримувати відомості про енергетичні стаціонарні стани атомів або молекул на підставі переходів між цими станами.

Спектр - залежність інтенсивності поглинання випромінювання і розсіювання) електромагнітного випромінювання атома (молекули) від частоти (або довжини хвилі) випромінювання.

Розрізняють спектри:

- **випускання (емісійні)** – атомно-емісійна спектроскопія
- **поглинання (абсорбційні)** – атомно-абсорбційна, ІЧ- спектроскопія, атомна флуоресценція, спектроскопія у видимій ділянці світла
- **відбиття** – спектроскопія відбиття
- **розсіювання** – спектроскопія комбінаційного розсіювання світла
- **люмінесценції**



Основи спектроскопії

Спектроскопічні (спектральні) методи ґрунтуються на дослідженні залежності інтенсивності поглинання, емісії чи розсіювання випромінювання від частоти чи довжини хвилі, тобто на вимірюванні спектрів поглинання чи емісії, у цих методах визначають функцію інтенсивності поглинання чи випромінювання:

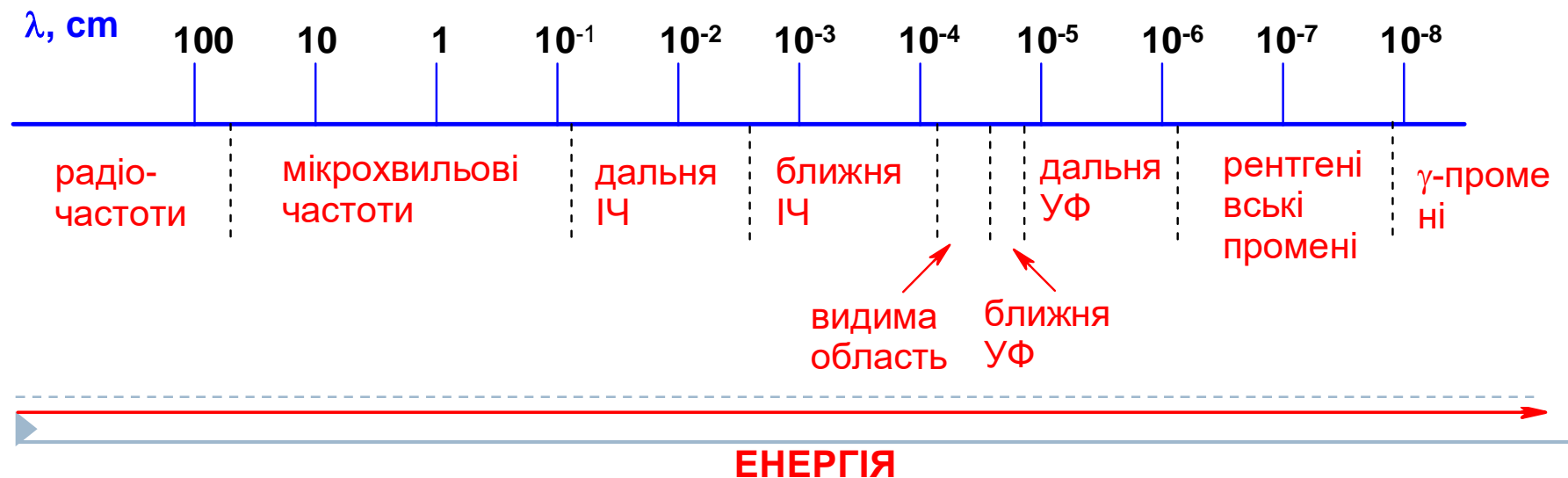
$$I = f(\nu) \quad \text{чи} \quad I = f(\lambda)$$

Спектроскопічні методи дозволяють вивчати енергетичні стани атомів і молекул, визначати різницю енергетичних рівнів, яка зв'язана з частотою переходу:

$$\gamma = E_{12}/h$$

Такі методи дають можливість оцінювати ймовірність переходу за інтенсивністю смуги, а на цій основі й інші характеристики молекул – симетрію, геометричну будову, електричні властивості. Сукупність спектроскопічних методів охоплює широкий діапазон частот ЕМВ і, відповідно, вимірюваних енергій ΔE_{12} .

ШКАЛА ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ВИПРОМІНЮВАНЬ



Класифікація спектральних методів

Дослідження взаємодії електромагнітних хвиль різноманітного діапазону з речовиною (**спектральні методи аналізу**) розподіляють на піддіапазони залежно від того, з якою з чотирьох квантових підсистем молекули взаємодіє випромінювання, яке потрапляє на речовину:


з ядерною системою — гамма-кванти (гамма-резонансна або месбаурівська спектроскопія) та електромагнітні хвилі радіочастотного НВЧ-діапазону (спектроскопія ЯМР);

з електронною системою атомів і молекул — рентгенівське, УФ-, видиме та ближньої ІЧ-ділянки випромінювання (рентгенівська та оптична спектроскопія);

з коливальною системою атомів у молекулі — ближня і середня ІЧ-ділянка (коливальна спектроскопія);

з молекулярною (як ціле) обертальною системою — дальня ІЧ-ділянка (обертальна спектроскопія).

Сучасні варіанти спектрального аналізу використовують ефект поглинання електромагнітних хвиль речовиною і називаються відповідно абсорбційними або спектрами поглинання, більш чутливими, одержаними в більш контрольованих умовах порівняно зі спектрами випромінювання. Взаємодія пучків електронів, нейтронів, атомів, а також рентгенівських квантів з речовиною, яка спричиняє їх розсіювання та утворення відхилених (дифрагованих) пучків, спрямованих під певними кутами до первинного пучка, є основою дифракційних методів аналізу.



Класифікація спектральних методів

Оптичні методи здебільшого вивчають деякі вторинні ефекти взаємодії випромінювання з речовиною (часто до цих методів відносять і визначення молярного коефіцієнту поглинання ϵ_λ):

- 1) n – показник заломлення: $n = c/v$ (c – швидкість світла у вакуумі і v – швидкість світла у речовині);
- 2) α – кут повороту площини поляризації плоскополяризованого світла при проходженні через оптично активну речовину;
- 3) ρ – коефіцієнт деполаризації, тобто відношення інтенсивності розсіяного під кутом 90° світла з поляризацією, що перпендикулярна площині падаючого плоскополяризованого світла I^\perp , до інтенсивності розсіяного світла з паралельною поляризацією I^\parallel : $\rho = I^\perp / I^\parallel$.
- 4) $\alpha(B)$ – ефект Фарадея, залежність кута повороту площини поляризації світла від величини напруженості магнітного поля.

Оптичні методи використовують для ідентифікації речовин, вивчення взаємного впливу атомів у молекулі, розрахунку поляризованості молекул, дослідження впливу розчинника і т.д.

У **мас-спектрометрії** вивчають розподіл іонів за масою, утворених при іонізації молекул різними методами.

У **фотоелектронній спектроскопії** досліджують взаємодію рентгенівського чи УФ-випромінювання з речовиною, аналізуючи розподіл вибитих електронів за енергією. **Методом діелькометрії** вимірюють діелектричну проникливість (зміну електричного поля під дією речовини), що дозволяє визначати величину електричного дипольного моменту (μ) – важливої інформації про речовину, зокрема для дослідження геометрії її молекул. **Магнетохімічні дослідження** дають можливість оцінити (за ступенем парамагнетизму) число неспарених електронів в атомах речовини. Метод ґрунтується на тому, що парамагнітні речовини втягуються в магнітне поле, а діамагнетики виштовхуються ним.

Класифікація спектральних методів

Випромінювання	Тип переходу (метод)	ν , Гц	λ
гамма-випромінювання	ядерні переходи (ЯГР - ядерний гамма-резонанс)	$10^{21} - 10^{18}$	$10^{-4} - 0,3$ нм
ретгенівське випромінювання	переходи внутрішніх електронів атома (рентгенівська спектроскопія)	$10^{18} - 10^{16}$	0,3 - 10 нм
ультрафіолет (УФ)	переходи валентних електронів (електронні спектри)	$10^{16} - 10^{15}$	10 - 400 нм
видима ділянка	переходи валентних електронів (електронні спектри)	$(7,5-4) \cdot 10^{14}$	400 - 750 нм
інфрачервоне випромінювання (ІЧ)	коливальні переходи (ІЧ-спектроскопія)	$10^{14} - 10^{12}$	0,75 - 50 мкм
дальня ІЧ-ділянка	скелетні та крутильні коливання молекул	$(6-0,1) \cdot 10^{12}$	50 - 1000 мкм
мікрохвильова ділянка	обертальні переходи (обертальні спектри молекул)	$10^{11} - 10^8$	0,1 - 100 см
короткі радіохвилі	переорієнтація ядерного чи електронного спіну (ЯМР – ядерний магнітний резонанс ЯКР – ядерний квадрупольний резонанс ЕПР – електронний парамагнітний резонанс)	$10^8 - 10^5$	1 - 1000 м

Спектроскопічні дослідження охоплюють різні типи переходів – електронні, коливальні, обертальні, а також переходи, що пов'язані із зміною напрямку магнітного моменту електронів та ядер.

Характеристики спектрів

Так як **спектральні лінії** відповідають енергетичним переходам (атомів чи молекул) і характеризують ймовірність таких переходів, то їхня інтенсивність є пропорційна до числа частинок на початковому енергетичному рівні – нижньому при поглинанні і верхньому при емісії. **За умови теплової рівноваги заселеність рівнів визначається розподілом Больцмана:**

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{kT}\right)$$

де N_2 і N_1 – число молекул з енергією E_2 і E_1 ; g_2 і g_1 – "вагові" множники енергетичних рівнів E_2 і E_1 , відповідно (вони пов'язані з ступенями виродження рівнів), ΔE_{21} – різниця енергій ($\Delta E_{21} = E_2 - E_1$) рівнів; k – стала Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T – абсолютна температура.

Інтенсивність лінії у спектрі пропорційна також ймовірності енергетичного переходу, яка визначається квантово-механічними правилами відбору. **Характеристики спектру** (кількість ліній чи смуг, їх частоти та інтенсивності) залежать від цілої сукупності молекулярних параметрів і властивостей речовини.

Характеристики спектрів

Переважно спектр не є абсолютно **лінійчастим**, навіть якщо відбувається поглинання (абсорбція) чи випромінювання (емісія) строго монохроматичного світла.

Причини розширення ліній:

1. **Розширення квантових енергетичних рівнів.** Натуральна ширина спектральних ліній визначається часом життя частинки у збудженому стані. Із співвідношення невизначеностей Гейзенберга маємо: $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$, де $\hbar = h/2\pi$, Δt – час життя частинки у збудженому стані. Чим більший цей час, тим меншою є ширина спектральної лінії.

2. **Ефект Доплера.** У хаотичному тепловому русі в кожен момент часу одні частинки наближаються до детектора випромінювання, інші – віддаляються. Якщо в процесі емісії частинка наближається, то детектор сприймає випромінювання з дещо більшою частотою, ніж для випадку віддалення частинки від нього. Чим більша є швидкість руху частинки по відношенню до детектора, тим більшим є цей ефект. Розширення є симетричним – однаковим як у бік зменшення, так і у бік збільшення частоти реєстрованого випромінювання. Кількісно це розширення описується рівністю:

$$\Delta \nu_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \nu \sqrt{\frac{T}{m}}$$

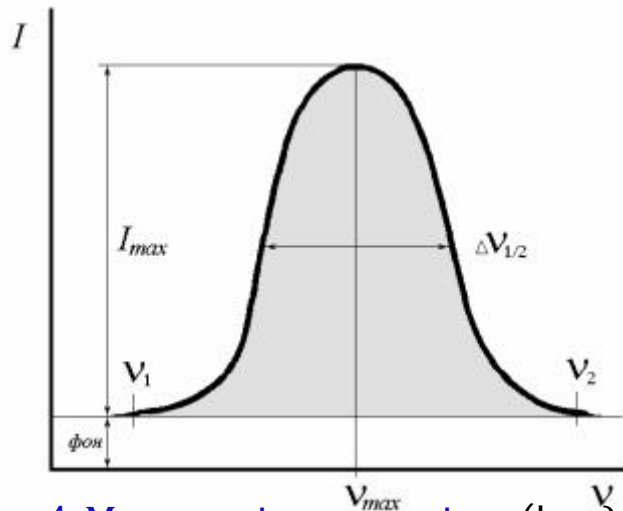
де $\Delta \nu_D$ – розширення Доплера, Гц, ν – частота випромінювання, Гц, T – абс. температура, К, m – відносна атомна маса частинки, а.о.м.

3. **Розширення Лоренца.** Внаслідок зіткнень відбувається певна деформація частинок, що призводить до деякого збурення енергетичних станів зовнішніх електронів. Тому спектральні лінії електронних переходів розширюються. Крім цього, зіткнення зумовлюють зменшення часу життя частинок у збудженому стані, що в свою чергу також призводить до розширення ліній.

4. **Ефекти Зеемана і Штарка.** В електричному чи магнітному полях енергетичні рівні частинки розщеплюються на підрівні (при цьому частково чи повністю усувається виродження енергетичних станів). Ці явища відомі, як ефект Штарка (в електричному полі) і ефект Зеемана (у магнітному). Ці поля виникають внаслідок наявності заряджених частинок (зокрема у плазмі).

Параметри спектральної смуги

Спектральна лінія при "близькому розгляді" здебільшого має форму симетричної смуги, контур якої описується дзвонеподібною кривою $I = f(\nu)$



Основні параметри смуги:

1. Частота максимуму (ν_{max} або ν_0) – частота, якій відповідає максимальна інтенсивність емісії (або абсорбції чи розсіювання).
2. Максимальна інтенсивність (I_{max}) – максимальне значення інтенсивності.
3. Інтегральна інтенсивність (I_{∞}) – площа під кривою $I = f(\nu)$, обмежена фоновим значення інтенсивності:

$$I_{\infty} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} I d\nu$$

4. Молярна інтенсивність ($I_{\text{мол}}$) – інтенсивність при концентрації речовини 1 М:

$$I_{\text{мол}} = I / C$$

5. Напівширина смуги ($\Delta \nu_{1/2}$) – ширина смуги при $I = 1/2 I_{max}$

Найінформативнішою є інтегральна інтенсивність (I_{∞}) – ця величина характеризує ймовірність переходів між електронними рівнями. I_{max} і $\Delta \nu_{1/2}$ в значній мірі залежать від ширини щілини спектрометра. Параметр I_{max} є допоміжним, використовують для наближеної оцінки і немає фізичного змісту. Його величина залежить від ширини смуги і може приймати різні значення – чим більшим є розширення смуги, тим меншим є I_{max} .

Параметри спектральної смуги

Контур смуги (її форму) можна описати аналітичною функцією $I = f(\nu)$. Для апроксимації (наближеного моделювання) спектральних смуг переважно використовують функції Лоренца і Гауса.

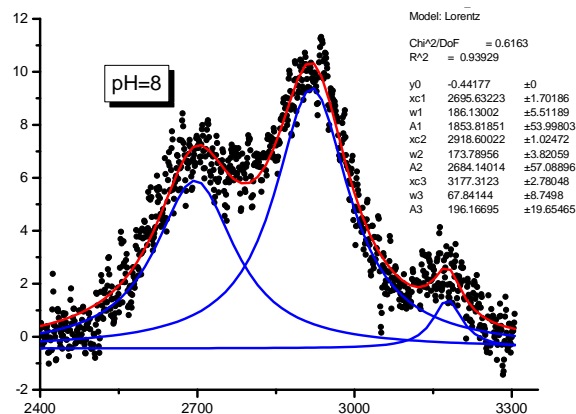
Функція Гауса

$$I = a' \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_o)^2}{q^2}\right) \quad a' = I_{\max}; \quad q - \text{півширина контура при } I = I_{\max}/e$$

Функція Лоренца

$$I = \frac{a}{(\nu - \nu_o)^2 + b^2} \quad \text{де } \nu_o = \nu_{\max}; \quad b = 2\Delta\nu_{1/2}; \quad I_{\max} = a/b^2$$

Інтегральну інтенсивність (I_∞) для контурів обох функцій можна розрахувати шляхом інтегрування. Приведемо лише кінцевий результат, для функції Лоренца: $I_\infty = \pi \cdot a/b$, для функції Гауса: $I_\infty = a'q \sqrt{\pi}$. Щоб встановити, яка із зазначених функцій (Лоренца чи Гауса) краще описує контур певної смуги, введено поняття коефіцієнта форми (r):



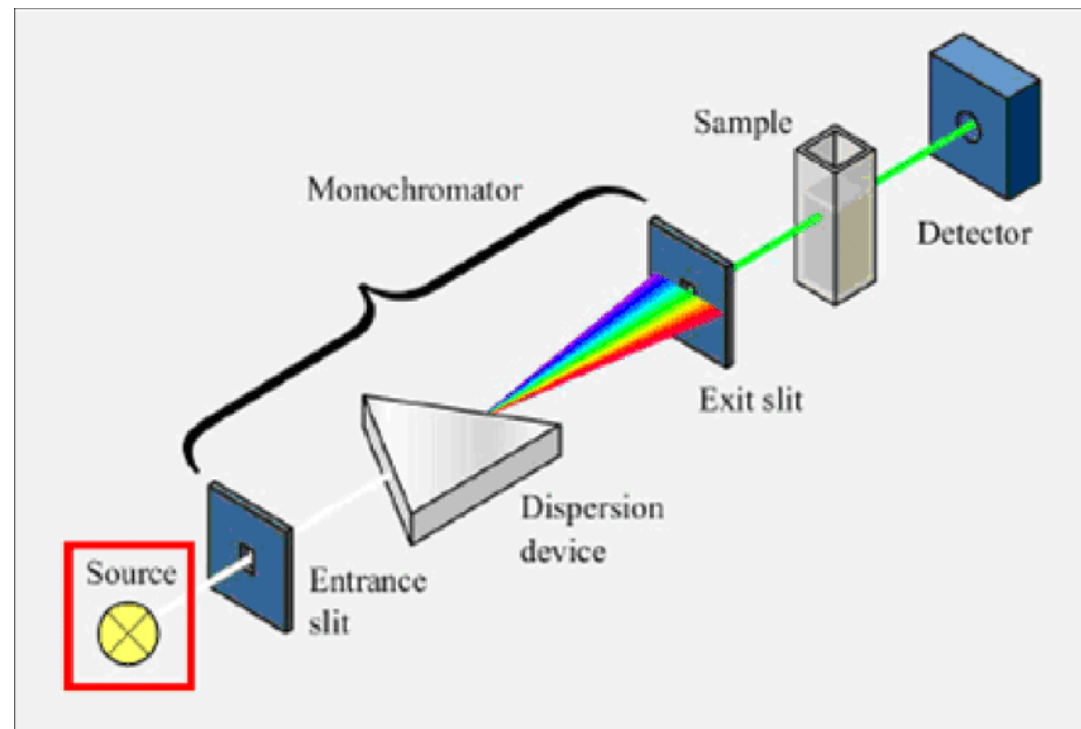
$$r = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta\nu_{1/2} \cdot I_{\max}}{I_\infty}$$

Якщо $r = 1$, то контур ідеально відповідає функції Лоренца, якщо $r = 1,47$, то – функції Гауса. Для експериментально отриманої смуги розраховують коефіцієнт форми і роблять висновок, якій з функцій вона краще відповідає.

► Результати апроксимації функцією Лоренца

Методи реєстрації спектру

В традиційному методі досліджуваний зразок опромінюють випромінюванням, неперервно змінюючи його довжину хвилі (частоту) – це називається "сканування спектру". У результаті такого сканування будуть отримані залежність " $I - \nu(\lambda)$ " (для емісійних спектрів) чи " $A - \nu(\lambda)$ " (для абсорбційних спектрів), де A – оптична густина. Час реєстрації спектру залежить від можливостей техніки і становить від декількох хвилин до години.



Методи реєстрації спектру

У методі Фур'є-спектроскопії на досліджуваний зразок діють поліхроматичним випромінюванням, що містить фотони усіх частот потрібної ділянки ЕМВ. Для одержання спектру використовують інтерферометр, під'єднаний до комп'ютера для обробки результатів.

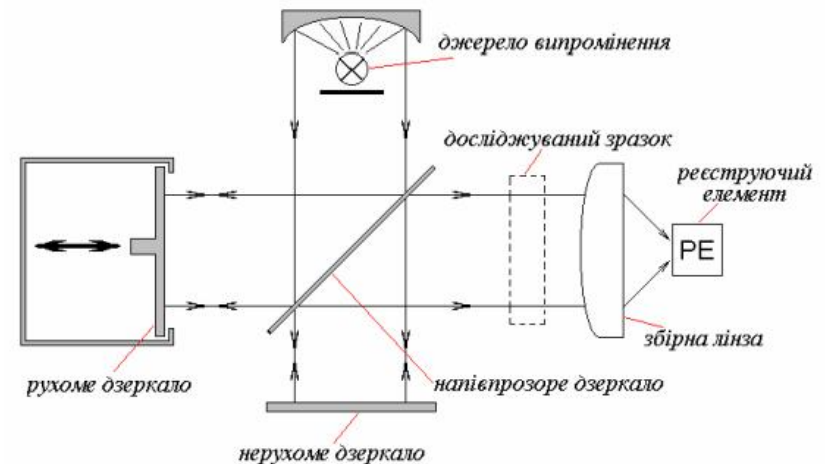
В процесі реєстрації спектру (1-3с з часовим кроком $\approx 1\text{мс}$) прилад змінює оптичний шлях одного з двох променів (завдяки рухомому дзеркалу), що в свою чергу змінює інтерференційну картину. Одержана інтерферограма – це залежність сигналу від різниці оптичного шляху променів і є функцією енергії випромінювання джерела, видозміненої поглинанням зразка. Фур'є-спектроскопія на базі інтерферометрів має ряд переваг, порівняно із звичайними спектрометрами:

Виграш в енергії. Кожного моменту часу реєструється випромінювання всього досліджуваного діапазону спектру електромагнітного випромінювання, а не лише вузька ділянка, що визначається диспергуючим елементом і шириною щілини у традиційних спектрометрах.

Виграш у часі реєстрації спектру. Сучасні Фур'є-спектрометри роблять це за 1-3с. Практичне використання перетворення Фур'є у спектрометрії стало можливим за рахунок бурхливого розвитку комп'ютерної техніки, що здатна з високою швидкістю приймати, зберігати в пам'яті та математично обробляти сигнали приладу (десятки тисяч значень за 1 с).

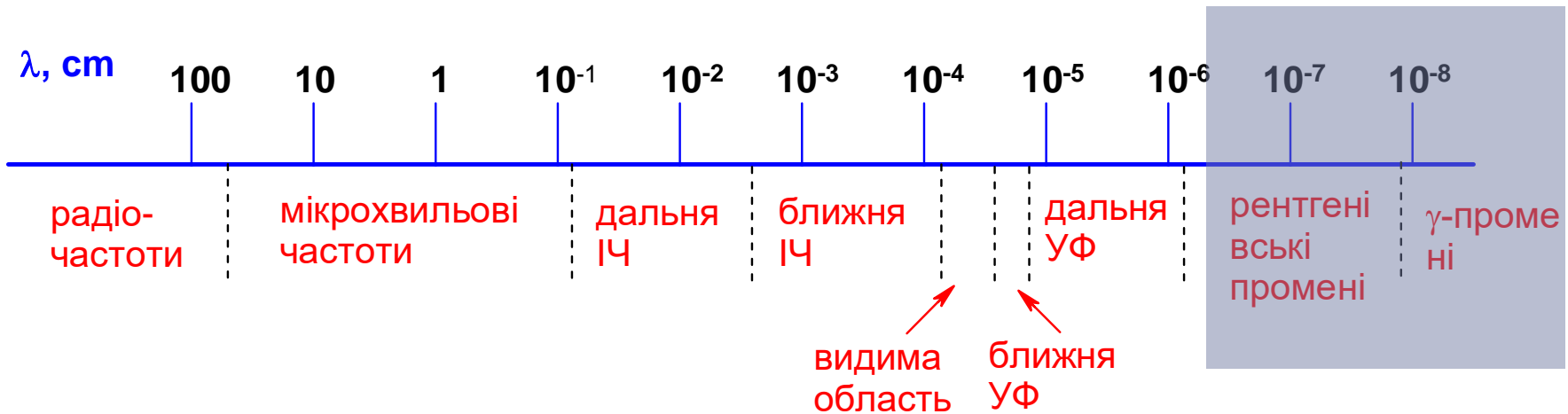
Підвищення роздільної здатності інтерферометра (до 10^{-2} см^{-1}) без збільшення променевої енергії джерела випромінювання. Роздільна здатність Фур'є-спектрометра пропорційна до максимальної різниці оптичного шляху променів, яку дуже легко можна збільшувати.

За рахунок багатократного сканування та усереднення одержаних даних Фур'є-спектрометри здатні забезпечити **високу чутливість і точність вимірювання.**



Спектральні методи досліджень

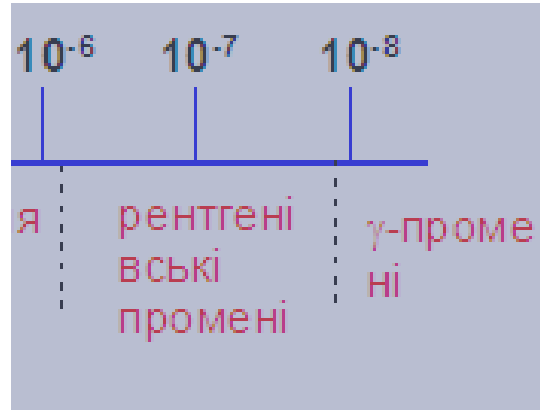
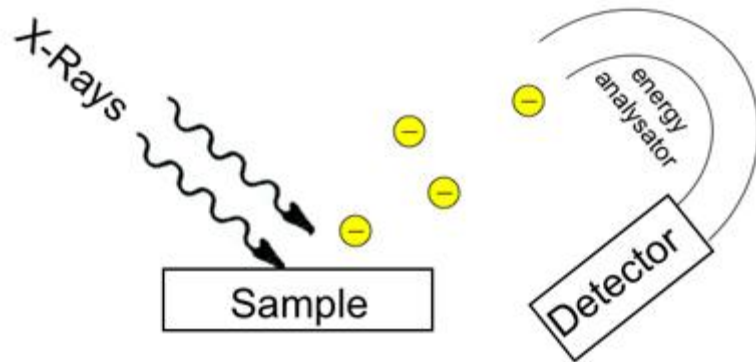
ШКАЛА ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ВИПРОМІНЮВАНЬ



Спектральні методи досліджень

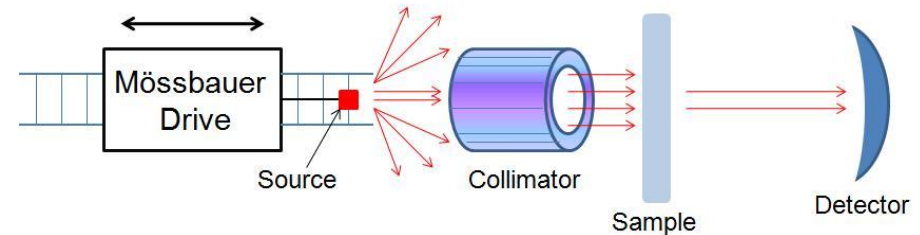
**Електрони
внутрішніх і
зовнішніх
електронних
оболонок**

**Фотоелектронна
спектроскопія**



**Нуклони в
ядрах**

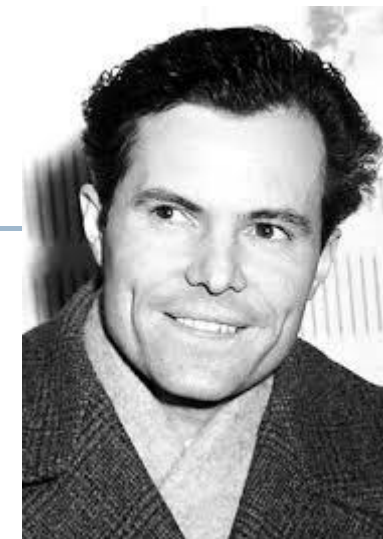
**γ-резонансна
(МЕСБАУРІВСЬКА)
спектроскопія**



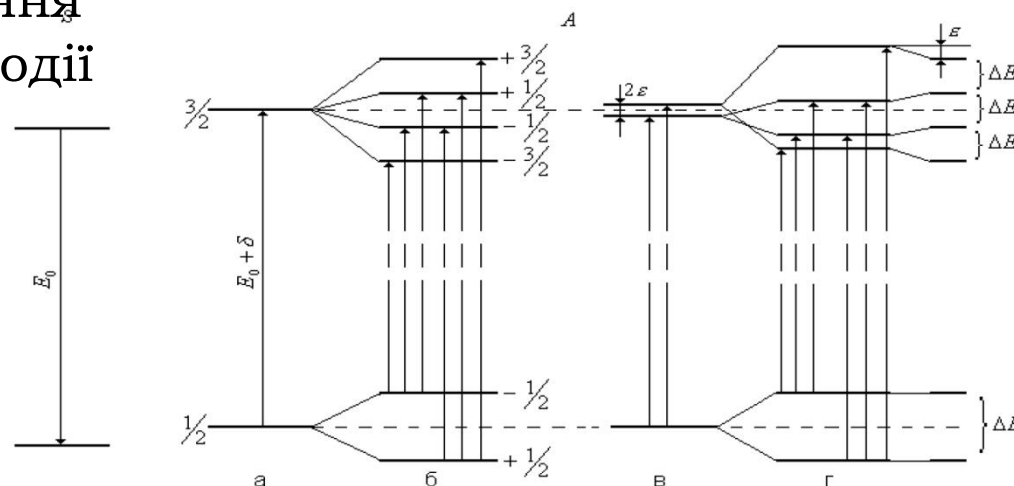
Лекція 2

Ефект Месбауера

1. Ідея ефекту Месбауера
2. Резонансне поглинання без віддачі
3. Ядерні переходи
4. Месбауерівські елементи
5. Схема експерименту
6. Надтонкі взаємодії
7. Хімічний (ізомерний) зсув
8. Квадрупольне розщеплення
9. Магнітні надтонкі взаємодії
10. ^{57}Fe



Рудольф Месбауер



Ідея ефекту Месбауера

Атомне ядро, як і атом, є квантовою системою, яка при переході з одного стаціонарного стану в інший поглинає або випускає енергію.

Відповідно до теорії Ейнштейна для дворівневих квантових систем, в яких один з рівнів відповідає основному стану, а другий – збудженому, ядро може перебувати в основному стані нескінченно довго без впливів ззовні.

Час життя в збудженому стані становить 10^{-6} - 10^{-9} с.

Перехід з одного стану в інший триває близько 10^{-15} с.

Кожен збуджений стан ядра характеризується ймовірністю спонтанного переходу (w) за одиницю часу, яка пов'язана із середнім часом життя ядра в збудженому стані $\tau = 1/w$.

Відповідно до принципу невизначеності Гейзенберга, енергія ізольованої квантової системи не може бути визначена точніше, ніж $\Delta E \geq \hbar / \tau$ (де τ - середній час життя даного стану).

Оскільки час життя основного стану $\tau \rightarrow \infty$, його енергія E (осн) може бути визначена дуже точно.

Час життя збудженого стану ядра має скінченне значення і, внаслідок цього, кожен енергетичний рівень збудженого стану матиме деяку природну ширину

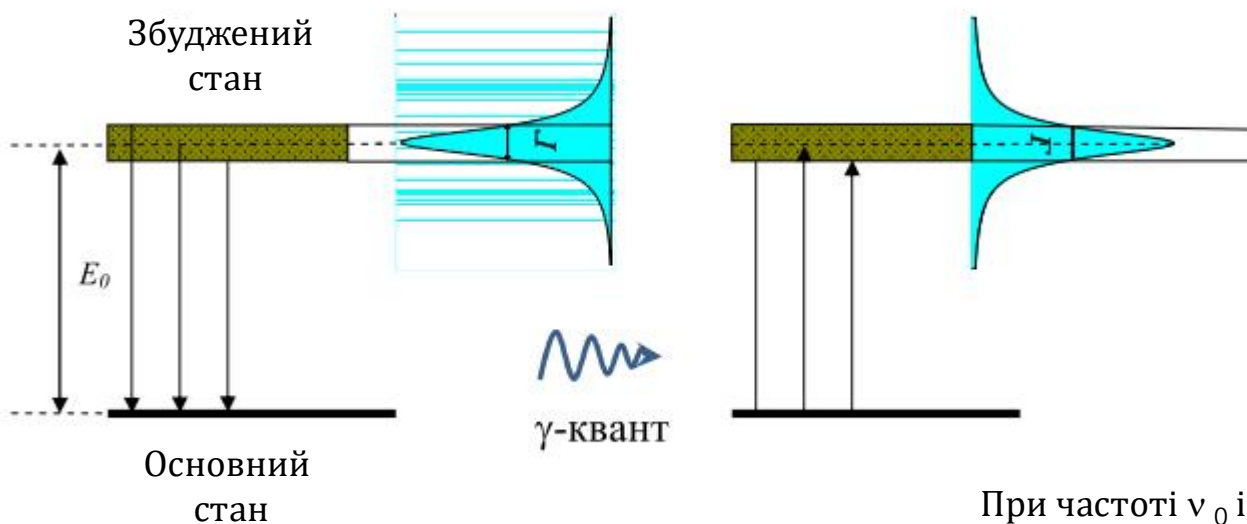
$$\Gamma \equiv \Delta E = \hbar / \tau$$



Ідея ефекту Месбауера

Гамма-випромінювання з частотою ν , що випромінюється при ядерних переходах, як і в інших електромагнітних переходах, не є строго монохроматичним, а володіє спектральним розподілом $J(\nu)$.

Згідно квантової теорії випромінювання, вид розподілу збігається з виразом для спектрального розподілу електромагнітної хвилі, що випускається класичним осцилятором з константою загасання Γ :



$$J(\nu) d\nu = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{h\nu \cdot d\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

$$W_L(E) = \frac{2}{\pi\Gamma} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)^2}$$

Пояснення причини виникнення скінченної ширини (Γ) енергетичних ліній випромінювання (ліворуч) і поглинання (праворуч).

При частоті ν_0 інтенсивність лінії максимальна, а її ширина на половині висоти дорівнює Γ .

Форма спектральної лінії є наслідком експоненціального характеру розпаду збудженого стану

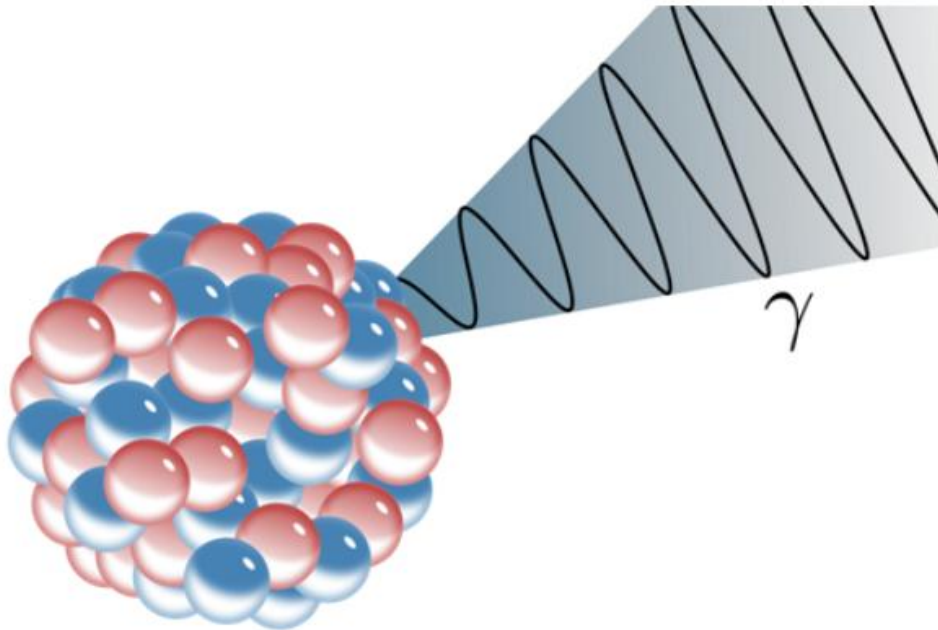
Ідея ефекту Месбауера

Для ядра ^{57}Fe : $E_0 = 14.41 \text{ кеВ}$, $\tau = 9.8 \times 10^{-8} \text{ с}$, $\Gamma = 4.7 \times 10^{-9} \text{ еВ}$.

Мала ширина лінії $\Gamma = 10^{-8} - 10^{-9} \text{ В}$

і рекордна роздільна здатність при $\Gamma/E_0 = 10^{-12} - 10^{-15}$

забезпечили широке застосування ефекту Месбауера.



Ідея ефекту Месбауера

При випромінюванні рівномірно рухомих ядер-джерелом γ -кванта з енергією E_0 , відповідно до законів збереження імпульсу і енергії, для енергії випущеного кванта маємо:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \pm E_D,$$

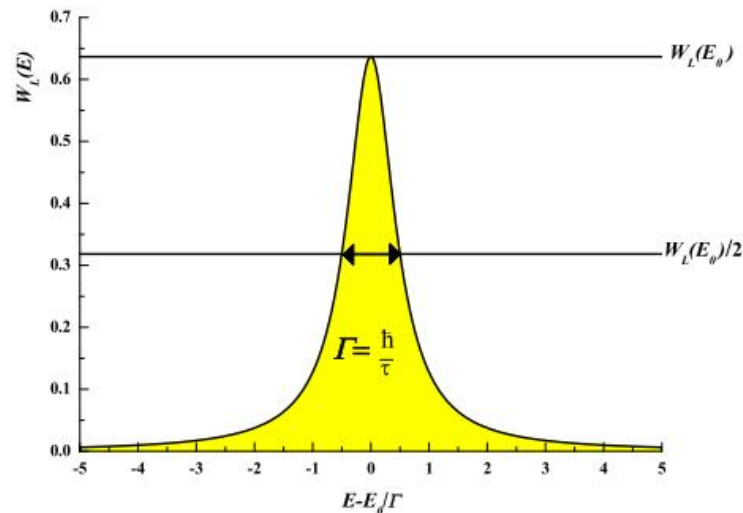
де $E_0 = (E(\text{зб}) - E(\text{осн}))$ - різниця енергій збудженого і основного станів ядра-джерела,

E_R - енергія віддачі ядра,

E_D - доплерівське зміщення.

Енергія віддачі ядра може бути представлена у вигляді: $E_R \approx \frac{E_\gamma^2}{2mc^2},$

тут E_γ - енергія гамма-кванта, m - маса ядра, c - швидкість світла.



Величина $E_R = 10^{-2} \div 10^{-3}$ еВ для вільних атомів, в які входить ядро, що випромінює або поглинає, (наприклад в газовій фазі) набагато менша енергії ядерного переходу, але набагато більша за природну ширину рівнів ядра гамма-квантів – $\Gamma = 10^{-8} - 10^{-9}$ еВ.

Наслідок :

резонансне поглинання для вільних атомів неможливе

Ідея ефекту Месбауера

Лінії випромінювання або поглинання гамма-квантів можуть уширюватися через модуляцію енергії при тепловому русі за рахунок **ефекту Доплера**.

Доплерівське зміщення E_D зумовлене ізотропним поступальним рухом ядра. У разі, коли ядро рухається в певному напрямку відповідно до законів збереження енергії та імпульсу:

$$E_0 + \frac{\bar{P}^2}{2m} = \frac{(\bar{P} - \bar{p}_\gamma)^2}{2m} + E_\gamma^{(источ)}.$$

Ядра атомів беруть участь в тепловому русі і зміна енергії γ -кванта ΔE , наприклад, для газоподібного джерела, визначається зміною кінетичної енергії ядра $\Delta E_{\text{кін}}$ в результаті випромінювання (поглинання) γ -кванта:

$$\Delta E_{\text{кін}} = \frac{(P - hk)^2}{2m} - \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2 k^2}{2m} - \frac{Phk}{m},$$
$$\Delta E_{\text{кін}} = v_T \frac{E_0}{c} \cos(P, k),$$

Де $P = mv_T$ - початковий імпульс ядра до емісії γ -кванта, v_T - проекція швидкості руху ядра-джерела на напрям вильоту γ -кванта.

Оскільки ізотропний поступальний рух ядра - це випадковий процес, і розподіл по проекції швидкості на вибраний напрямок є нормальним, то доплерівське зміщення E_D призводить до гаусівського розподілу енергій випромінених γ -квантів $W_G(E)$.

Центр такого розподілу має енергію $E_\gamma = E_0 - E_R$, що формально відповідає випадку руху ядра, що випромінює, перпендикулярно до напрямку вильоту γ -квантів.

Ширина цього розподілу, називається **доплерівським розширенням** D і при таких умовах визначається як:

$$D = E_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}},$$



k - стала Больцмана, T - температура

Ідея ефекту Месбауера

У месбауерівській спектроскопії ядра джерела і зразка однакові і відрізняються тільки енергетичним станом. Щоб ядро, яке перебуває у тепловому русі і знаходиться в основному стані з енергією E_0 , могло поглинути γ -квант, випущений джерелом, та перейти в збуджений стан, енергія поглиненого γ -кванта повинна дорівнювати:

$$E_\gamma = E_0 - E_R.$$

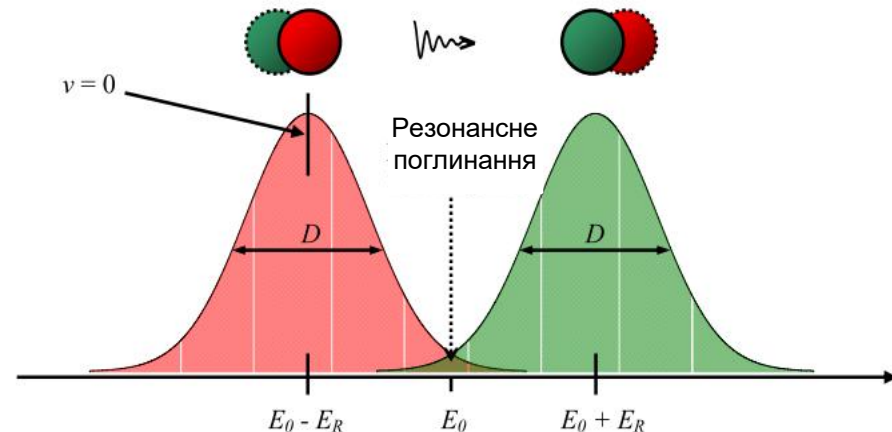
Проблема

Імовірність ядерного γ -резонансу для вільних атомів в газовій або рідкій фазах дуже мала, а отже, мала ймовірність того, що випромінений збудженим ядром γ -квант буде поглинений ядром, що знаходяться в основному стані (оскільки площа перекриття розподілів γ -квантів за енергіями є мала)

Головною причиною відмінності енергій γ -кванта випромінювання та поглинання є розбіжність за знаком великих за значеннями у порівнянні з природними ширинами енергетичних рівнів збуджених станів Γ , енергій віддачі E_R .

Збільшення перекриття ліній випромінювання і поглинання може бути досягнуто за рахунок доплерівського зсуву лінії при русі джерела відносно поглиначя.

Першим методом, що дозволило здійснити спостереження γ -резонансу, був метод механічного руху джерела, при якому здійснювалося досягнення резонансу ліній випромінювання і поглинання.



Ідея ефекту Месбауера

Відкриття Месбауера полягало саме у розв'язку проблеми, пов'язаної з енергією E_R .

Як відомо з теорії, енергію віддачі можна зменшити, сильно збільшивши ефективну масу (m) тіла.

Розглянемо окреме ядро, яке зв'язане у кристалі.

Кристалічна гратка є квантовою системою, яка не може порушуватися довільним чином.

Якщо розглянути ядерний перехід для атома у твердому тілі, то зміна енергії такого переходу буде визначатися, крім енергії зміщення кристала в цілому $\Delta E_{\text{т}}$, додатково зміною внутрішньої енергії цього кристала $\Delta E_{\text{вн}}$. З огляду на те, що кристал є квантовою системою, і його енергія може змінюватися тільки на дискретні значення, то, якщо додаткової енергії не вистачає для переходу кристала з одного стану в інший, його внутрішня енергія не змінюється, тобто $\Delta E_{\text{вн}} = 0$.

У цьому випадку зміна буде визначатися тільки енергією віддачі всього кристала E_R , яка з урахуванням співвідношення мас ядра і твердого тіла не порівняно мала, у порівнянні енергією віддачі E_R для вільного атома.

Таким чином, природна ширина $\Gamma \gg E_R$, що означає відсутність зміщення ліній випромінювання і поглинання однієї відносно іншої.

У цьому і полягає якісне пояснення можливості ядерного резонансного поглинання у кристалічних матрицях.



Резонансне поглинання без віддачі

Для ядер, що знаходяться в конденсованій фазі, існує ймовірність того, що при випромінюванні і поглинанні гамма-квантів їх енергетичний (фононний) стан не змінюється за рахунок віддачі ядра і теплового руху. У цьому випадку спектри випромінювання або поглинання гамма-квантів атомними ядрами включають незміщену лінію природної ширини.

Ймовірність реалізації такого процесу характеризується величиною ймовірності ефекту Месбауера.

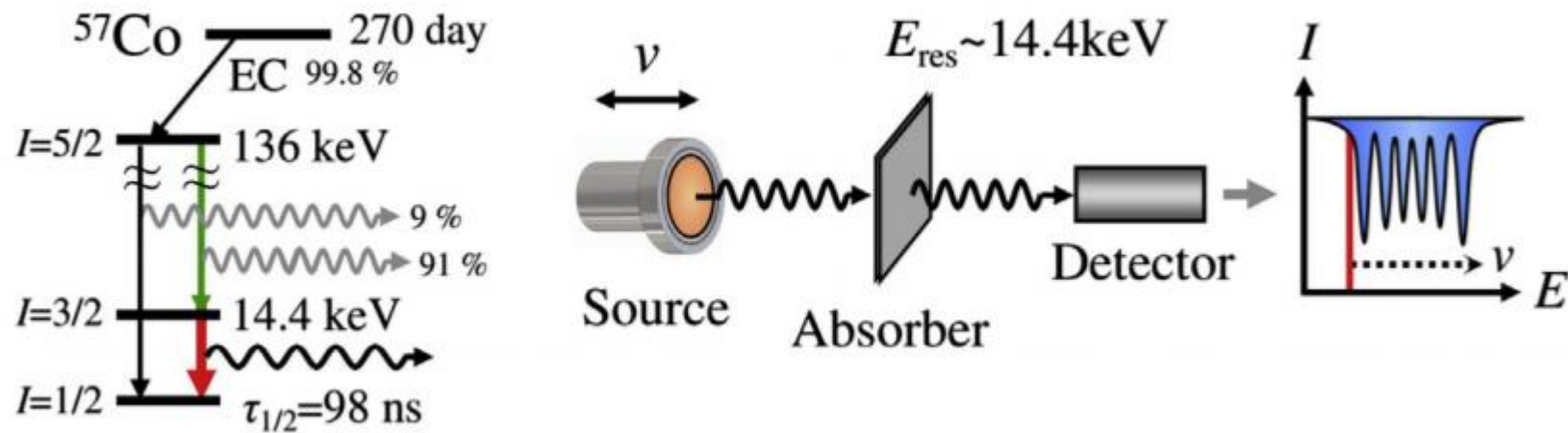


Схема ядерних перетворень у ефекті Месбауера

Для появи принципової **можливості** спостереження **ефекту Месбауера** необхідна наявність джерела "месбауерівських" γ -квантів, які знаходяться у збудженому стані з енергією месбауерівських переходів.

Для отримання таких ядер **беруться ядра-мішені** і піддаються різним енергетичним впливам. У результаті виходять материнські ядра у метастабільних станах, які, по суті, і є месбауерівським джерелом. Потім ці ядра **мимовільно перетворюються у дочірні ядра**, що знаходяться у збудженому стані, які і є **джерелами γ -квантів з енергією месбауерівських переходів**. **Лімітуючим фактором** тривалості використання такого джерела є, як правило, **період напіврозпаду материнського ізотопу**, тому що сам перехід із збудженого стану в основний з випромінюванням месбауерівських γ -квантів відбувається досить швидко. Тому для виготовлення джерел підбирають ізотопи з досить тривалим періодом піврозпаду.

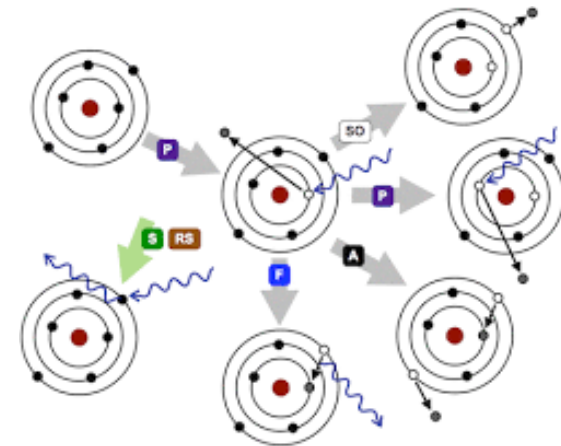
Можна перерахувати деякі вимоги до радіоактивних джерел, виконання яких необхідне для спостереження ефекту Месбауера (ядерного гаммарезонансу).

- В джерелі повинен відбуватися **процес релаксації збуджених ядер з випусканням γ -випромінювання**, в якому повинна брати участь достатня частина ядер, так як можливі і інші побічні релаксаційні процеси, наприклад, емісія оже-електронів.
- **Енергія γ -випромінювання** не повинна бути занадто велика ($E_{\gamma} < 150 \text{ кеВ}$), щоб енергія віддачі (E_R) не перевищувала коливальних квантів ґратки.



Схема ядерних перетворень у ефекті Месбауера

- **Період піврозпаду** месбауерівських збуджених ядер повинен бути досить великим (до 100 нс), щоб невизначеність в енергії (з принципу невизначеності Гейзенберга) не позначалася на роздільній здатності методу і точності експериментального визначення енергії γ -випромінювання, але він не повинен бути занадто великим, щоб у месбауерівських спектрах виходили досить інтенсивні і широкі лінії, оскільки занадто вузькі лінії важко, а іноді навіть неможливо експериментально спостерігати.
- У месбауерівських ядрах **повинен бути долгоживучий попередник** - материнський радіоактивний ізотоп, досить зручний у використанні. Розпад цього ізотопу повинен відбуватися через стадію утворення месбауерівських рівнів.
- **Основний стан ізотопу має бути стійким**, а ймовірність поглинання γ -квантів має бути досить велика. Необхідним є також достатній природний вміст цього ізотопу, щоб легко проводити його збагачення.



Месбауерівські елементи

На сьогодні відомо біля 100 месбауерівських ізотопів майже 50 хімічних елементів

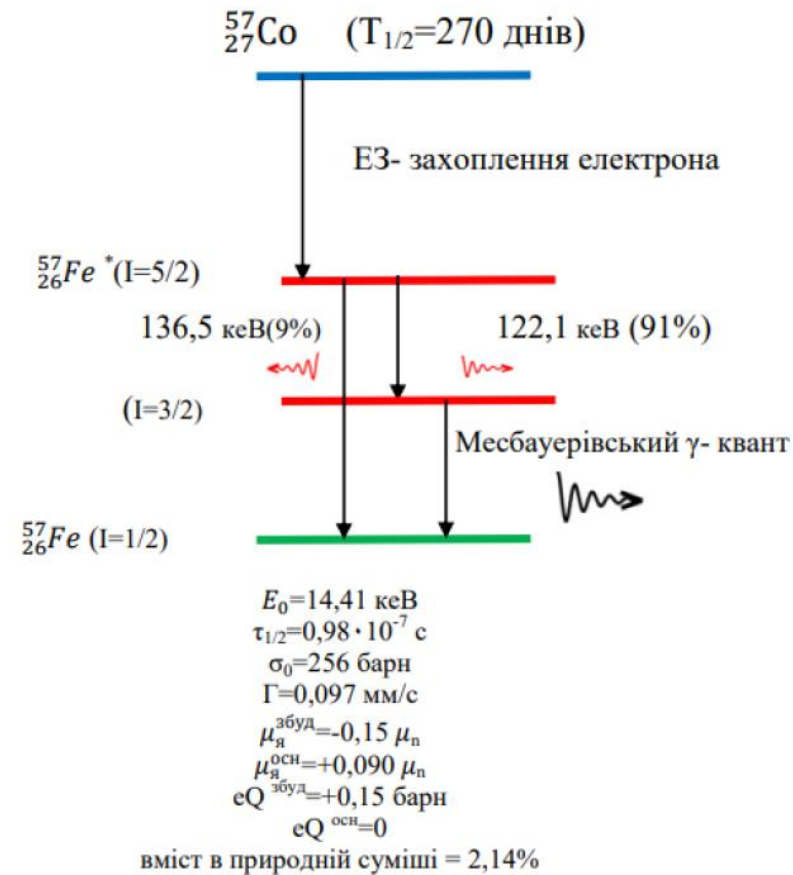
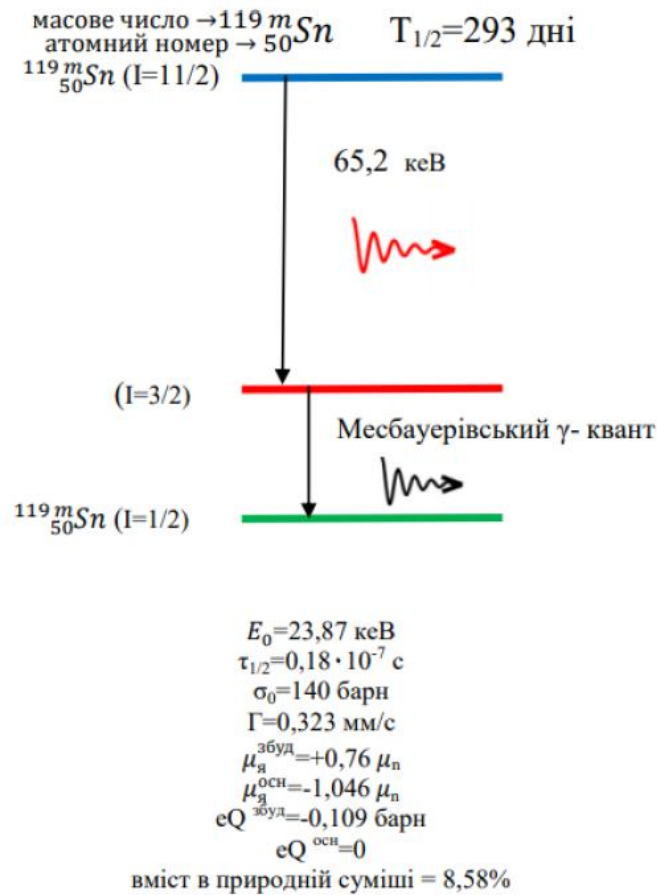
H																	He
Li	Be	<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: white;"></div> Unsuitable										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: lightblue;"></div> Mössbauer-active probe										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	104~														
*Lanthanide	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
**Actinide	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm		Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

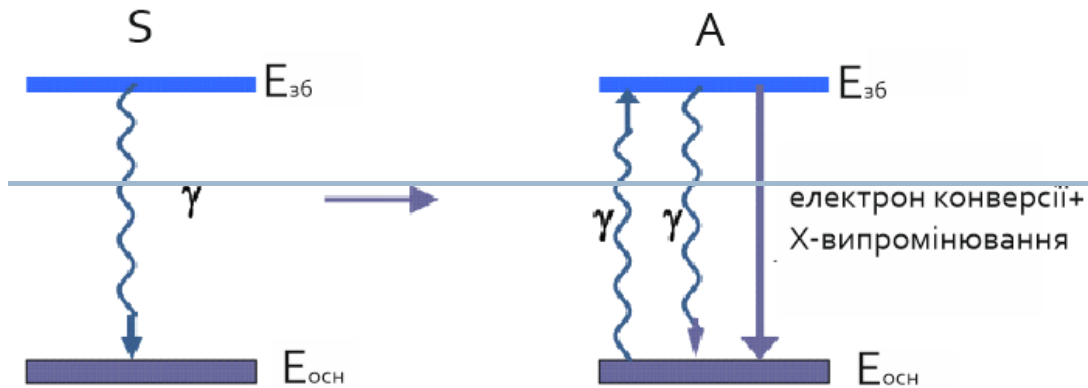
Але як месбауерівські нукліди найчастіше використовують

тільки **два ізотопи**: 57 Fe и 119 Sn,
рідше 121 Sb, 125 Te, 151 Eu, 197 Au.



Ядерні переходи для «найпопулярніших» месбауерівських нуклідів



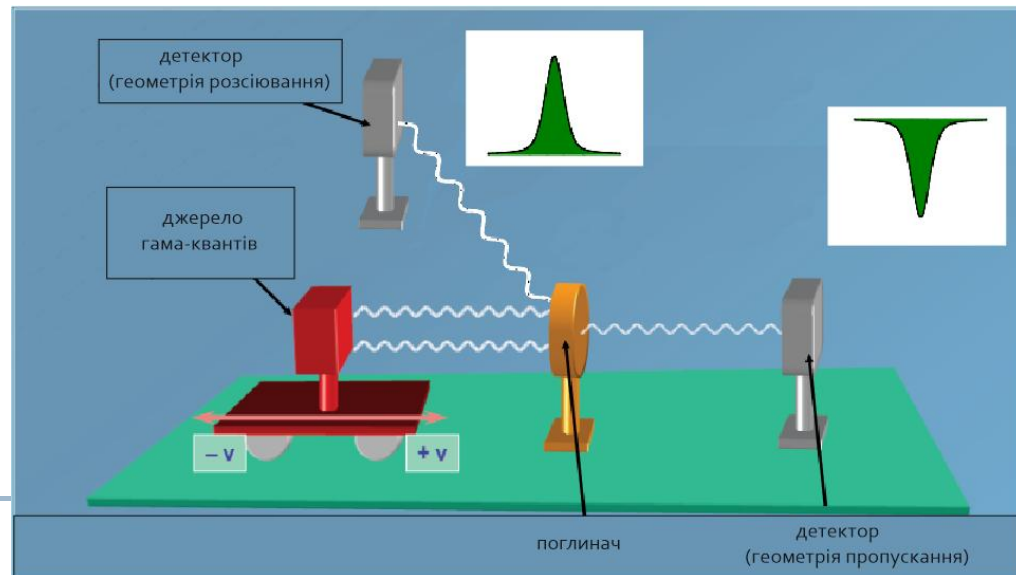


Ефект Месбауера: схема експерименту

Ядро S при переході із збудженого стану E (зб) в основний E (осн) випромінює γ -квант. Гамма-квант, що потрапляє на ядро A , переводить його у збуджений стан, який потім релаксує шляхом випускання або γ -кванта (в цьому випадку має місце розсіювання γ -квантів), або електронної конверсії. Ослаблення потоку γ -променів зумовлено сумарною дією обох процесів.

Методи спостереження можуть бути різними залежно від реєстрованого процесу. У більшості робіт застосовується метод ослаблення пучка, який називають **методом поглинання**. Гамма-промені, що випускаються радіоактивним джерелом S , проходять через резонансний поглинач A і детектуються лічильником D .

Вимірюється поглинання у резонансному поглиначі.



Ефект Месбауера: схема експерименту

Для спостереження резонансного поглинання гамма-квантів і отримання месбауерівських спектрів, крім відмінної від нуля ймовірності ефекту Месбауера, **необхідна ідентичність станів месбауерівських атомів**, що включають месбауерівських ядра в джерелі випромінювання і поглиначі. Ця ідентичність порушується, якщо пара джерело - поглинач містить ядра у відмінних один від одного станах (наприклад, в різних хімічних формах, магнітних полях, при різних температурах і т.д.). Налаштування в резонанс здійснюється при зміні енергії випромінювання або поглинагння γ -кванта за допомогою відносного руху джерела і поглинача. При цьому відбувається **зміна енергії γ -кванта за рахунок ефекту Доплера**:

$$E_{\gamma} = E_0 \frac{\sqrt{1 - (v/c)^2}}{1 - \frac{v}{c} \cos \theta} \approx E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \theta \right),$$

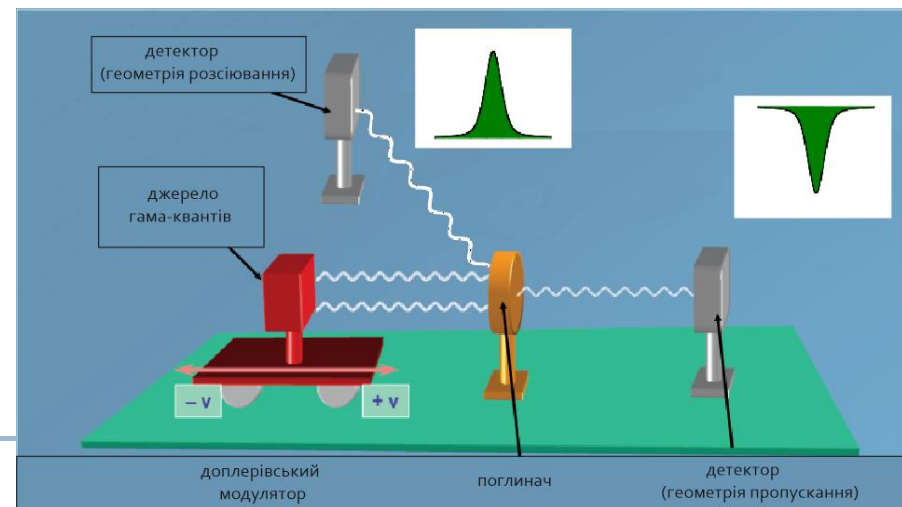
Для поздовжнього ефекту Доплера ($\theta = 0$) і при малих швидкостях руху джерела ($v \ll c$) відносно поглинача вираз спрощується:

$$E_{\gamma}^v \approx \frac{v E_{\gamma}}{c}.$$

Месбауерівські спектри є залежністю інтенсивності поглинених або розсіяних гамма-квантів від відносної швидкості руху джерела і поглинача.

Для ^{57}Fe ширина рівня $\Gamma = 0.095$ мм/с, діапазон реєстрації спектрів лежить в області від сотих до десятків мм/с.

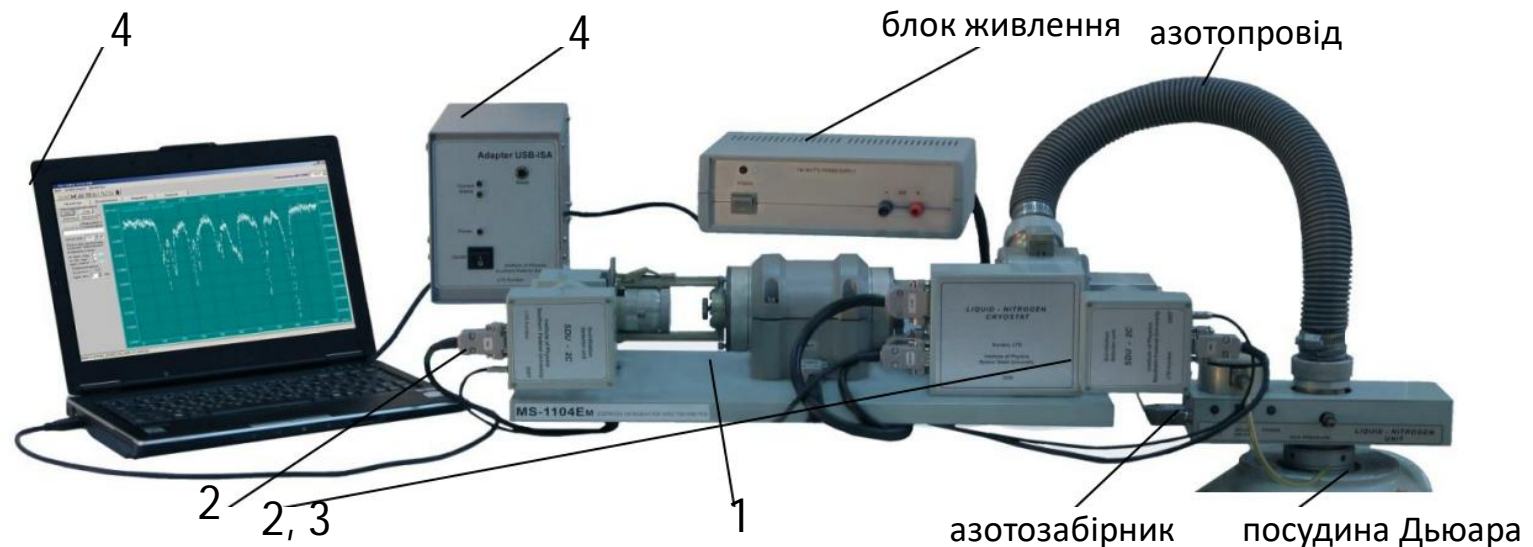
де E_0 – енергія γ -переходу в нерухомому джерелі



Установка для спостереження ефекту Месбауера

Принципові блоки месбауерівських спектрометрів:

1. **Доплерівський модулятор** - пристрій, що дозволяє рухати джерело γ -квантів щодо поглиначи по заданому тимчасовому закону в обраному швидкісному режимі.
2. **Детектор** - пристрій реєстрації месбауерівських γ -квантів (наприклад, їх перетворенням в електричні сигнали)
3. **Дискримінатор** - модуль в сукупності з аналізатором, який розкладає отримані електричні імпульси "по полицках" - по каналах (відповідно до їх відносної енергії) і за величиною ефекту резонансного поглинання (по числу накопичень даних імпульсів у кожному каналі).
4. **Блок управління** - для всіх сучасних спектрометрів його роль виконує комп'ютер, який займається збором інформації з аналізатора-дискримінатора, а також керуванням усіма перерахованими вище блоками, записом експериментальних точок у файли в вигляді масиву даних. Крім того, подальша математична обробка також здійснюється на комп'ютері через високу складність месбауерівських спектрів.



Надтонкі взаємодії

Застосування мессбауерівської спектроскопії в хімії, фізиці і матеріалознавстві ґрунтується на залежності енергії ядерних переходів від хімічного оточення ядра, тобто взаємодій ядра з цим оточенням. Електричні і магнітні взаємодії ядра з оточуючими його електронними та атомними підсистемами називаються **надтонкими взаємодіями**.

Надтонка взаємодія - це взаємодія магнітного та квадрупольного моментів ядер з магнітними і електричними полями оточуючих електронів. Сам термін "**надтонка взаємодія**" походить від надтонкої структури оптичних спектрів - явища, де ці взаємодії були виявлені вперше.

Енергія надтонкої взаємодії визначається як властивостями атомного ядра (ядерні електричні і магнітні моменти), так і електромагнітним полем, яке створюють навколишні ядра та заряди (електрони, іони). Саме електромагнітне поле може мати складну структуру, однак аналіз надтонкої взаємодії істотно спрощується завдяки можливості розкладання енергії надтонкої взаємодії в ряд:

$$E_{\text{надт}} = E(E_0) + E(E_2) + E(M_1) + \dots, \quad \text{де } E_0 \text{ і } E_2 - \text{ електричні монопольна і квадрупольна взаємодія; } \\ M_1 - \text{ магнітно-дипольна взаємодія.}$$

Кожен член цього ряду є добутком одного з ядерних моментів на відповідну компоненту зовнішнього електромагнітного поля.

Цей ряд швидко сходиться, тобто зміна енергії $E_{\text{надт}}$ швидко зменшується зі збільшенням мультипольності доданка, що входить до неї.

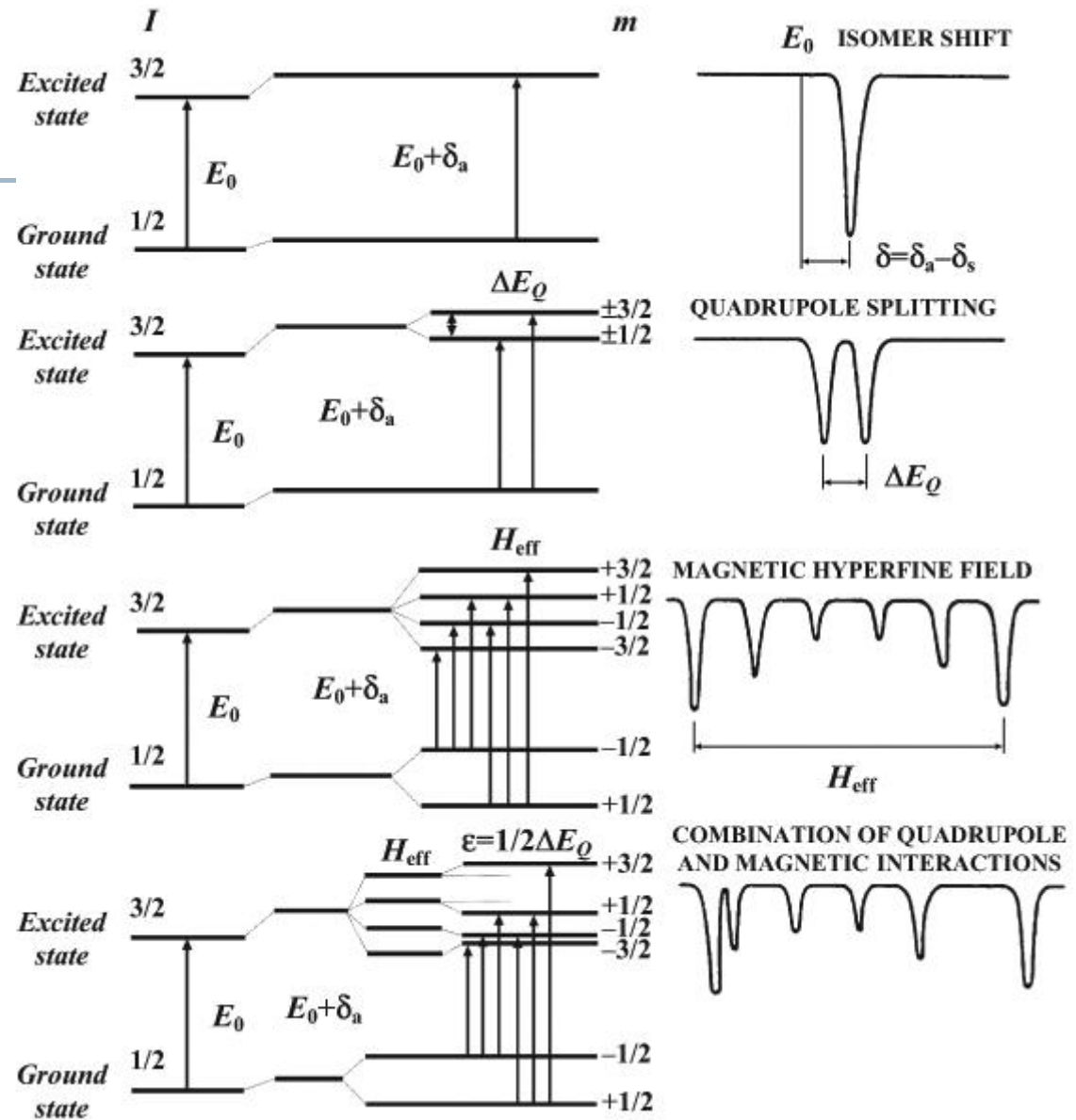
При аналізі експериментальних даних це обставина дозволяє розглядати лише **невелике число членів розкладу $E_{\text{надт}}$ по мультиполям**. Крім того, як з теоретичної, так і з експериментальної точки зору, ефекти електричної і магнітної взаємодії добре розділяються, що дозволяє розглядати їх незалежно один від одного.



Месбауерівський спектр

До основних параметрів месбауерівського спектру відносять:

- площа спектру S (і фактор f - ймовірність ефекту),
- зсув месбауерівської лінії δ (ізомерний хімічний зсув),
- ефективне магнітне поле в області розміщення ядра $H_{\text{еф}}$ (магнітне (зеєманівське) надтонке розщеплення),
- квадрупольне зміщення компонент надтонкої структури Δ (квадрупольне розщеплення),
- ширина компонент спектру Γ .



Надтонкі взаємодії

Ефект Месбауера дозволяє виявити надтонку структуру і енергетичні зсуви ядерних гамма-спектрів, що викликані взаємодією ядра з електричними і магнітними полями, які створюються зовнішніми, по відношенню до ядра, зарядами. Ця взаємодія характеризується гамільтоніаном :

$$\hat{H} = V + H_Q + H_\mu$$

де V - скалярна кулонівська взаємодія, а H_Q і H_μ описують, відповідно, взаємодію квадрупольного моменту ядра Q з градієнтом електричного поля і магнітного моменту ядра μ з магнітним полем. Спостереження цієї взаємодії може бути реалізовано, якщо викликані ним зсуви спектральних ліній більші (або порядку) природної ширини Γ_0 .

Вимірювана у месбауерівських експериментах енергія надтонкої взаємодії є результатом суми двох величин, одна з яких містить характеристику зовнішнього поля, а друга визначається ядерними параметрами. Нас цікавлять ядерні характеристики, тому необхідно знати величину зовнішнього поля, що діє на ядро, і, навпаки, за відомим ядерним моментом можна визначити величину зовнішніх полів. Зокрема, використовуючи метод Месбауера, вдається встановити зміну зарядового радіуса ядер, квадрупольні і магнітні моменти для деяких збуджених ядер.

Електростатична взаємодія, що описується гамільтоніаном: $H_E = V + H_Q$, призводить до зсуву енергії (V) і до квадрупольного розщеплення лінії (H_Q). Ця взаємодія чутлива до характеру розподілу електронного заряду у локальному оточенні месбауерівських атомів і тому дозволяє отримати кількісну оцінку ефектів хімічного зв'язку. Гамільтоніан взаємодії ядра з оточуючим його електростатичним полем має вигляд:

$$H_E = eZU(0) + \sum_{i=1}^3 (\partial U / \partial x_i)_0 \int \sigma(\mathbf{r}) x_i dV + (1/2) \sum_{i,j=1}^3 (\partial^2 U / \partial x_i \partial x_j)_0 \int \sigma(\mathbf{r}) x_i x_j dV + \dots$$



Надтонкі взаємодії

$$H_E = eZU(0) + \sum_{i=1}^3 (\partial U / \partial x_i)_0 \int \sigma(\mathbf{r}) x_i dV + (1/2) \sum_{i,j=1}^3 (\partial^2 U / \partial x_i \partial x_j)_0 \int \sigma(\mathbf{r}) x_i x_j dV + \dots$$

Перший член цього розкладу відповідає кулонівській взаємодії точкового ядра з електронами і іонами ґратки, його можна не враховувати при розгляді переходу між двома ядерними станами: ця взаємодія залишається сталою для основного і збудженого станів ядра, вона зсуває обидва рівня ядра на однакову величину і не позначається на енергії гамма-кванта. **Другий член** можна не враховувати, так як електричний дипольний момент ядра $\int \sigma(\mathbf{r}) x_i dV$ дорівнює нулю. **Члени ряду вище третього** також дорівнюють нулю внаслідок інваріантності ядерних сил до зміни знака координат і часу. Таким чином, **залишається** тільки **третій член**, який містить компоненти тензора градієнта електричного поля (ГЕП):

$$H_E = (1/6) \sum_{i=1}^3 U_{ii} \int \sigma(\mathbf{r}) r^2 dV + (1/6) \sum_{i,j=1}^3 U_{ij} Q_{ij}$$

Скалярна кулонівська взаємодія V, що приводить до зсуву ядерного рівня (характеризує взаємодію ядерного заряду з проникаючою в об'єм ядра електронною хмарою і відповідає за появу ізомерного зсуву енергетичного рівня ядра):

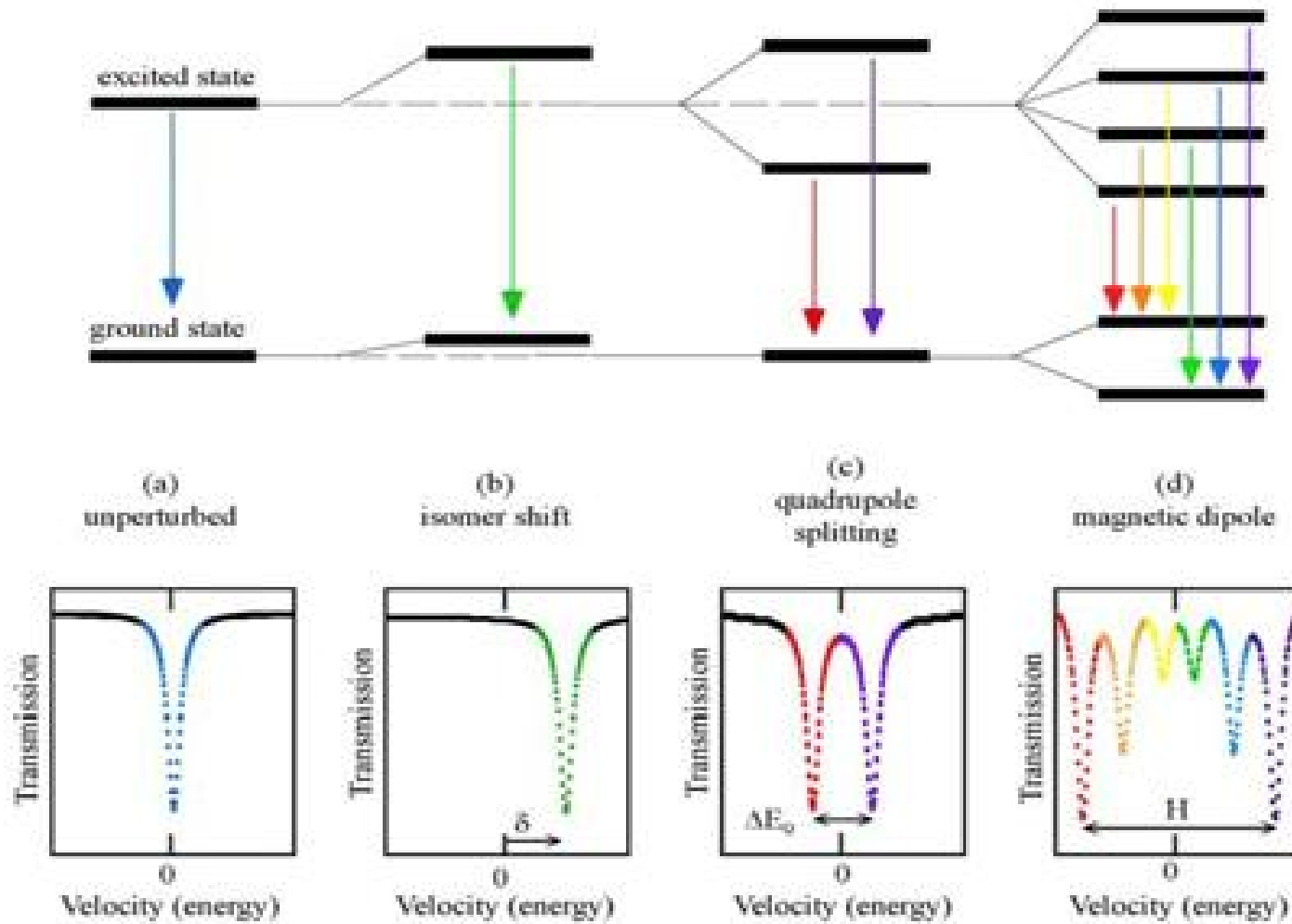
$$V = (1/6) \sum_{i=1}^3 U_{ii} \int \sigma(\mathbf{r}) r^2 dV$$

Квадрупольна взаємодія описує взаємодію квадрупольного моменту ядра з неоднорідним електричним полем в точці $x = y = z = 0$ і відповідає за квадрупольні зсуви енергії ядерного рівня, що призводять до квадрупольного розщеплення рівня на кілька підрівнів:

$$H_Q = (1/6) \sum_{i,j=1}^3 U_{ij} Q_{ij}$$



Основні характеристики спектру



Ізомерний зсув

Квадрупольне
розщеплення

Надтонка
взаємодія

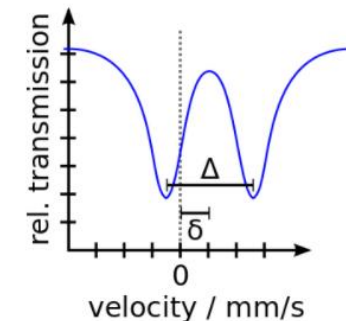
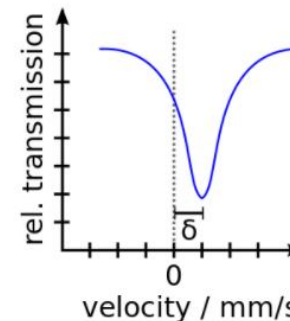
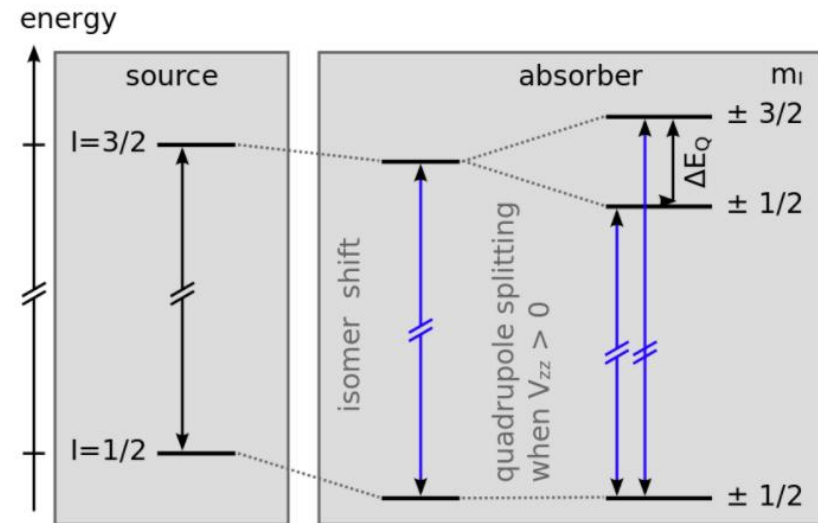
Хімічний (ізомерний) зсув

Якщо речовини, з яких складаються джерело і поглинач є хімічно неіdentичними, **максимум** резонансного поглинання буде спостерігатися при деякій **ненульовій доплерівській швидкості**.

Положення центру резонансної лінії у месбауерівських спектрах, виміряне в одиницях швидкості, називається **хімічним або ізомерним зсувом**.

Хімічний (ізомерний) зсув дорівнює різниці між енергіями γ -переходу в джерелі і поглиначі.

Якщо в джерелі енергія переходу менша (більша), ніж в поглиначі, то резонанс спостерігається при позитивному (негативному) значенні доплерівської швидкості.



Хімічний (ізомерний) зсув

Якщо врахувати, що електростатичний потенціал електронної оболонки $U(x, y, z)$ задовольняє рівнянню Пуасона:

$$\sum_{i=1}^3 \underbrace{U_{ii} d_{ii}} = \sum_{i=1}^3 \underbrace{U_{ii}} = 4\pi\rho(0).$$

де $\rho(0)$ - релятивістська густина ймовірності перебування електрона в точці $x = y = z = 0$, то виявляється, що енергія ядерного рівня в результаті взаємодії електричного заряду ядра кінцевих розмірів з проникаючою у ядро електронною хмарою зміщується на величину у порівнянні з енергетичним рівнем точкового ядра :

$$V = (2\pi e^2/3)\rho(0) \int \sigma(\mathbf{r}) r^2 dV$$

Енергії переходу між двома рівнями ядра в джерелі E_s і в поглиначі E_a записуються у вигляді:

$$\begin{aligned} \underline{E_s} &= \underline{E_0} + (2\pi e^2 Z/3)\rho(0)_s [\underline{\langle r^2 \rangle_e} - \langle r^2 \rangle_g], \\ \underline{E_a} &= \underline{E_0} + (2\pi e^2 Z/3)\rho(0)_a [\underline{\langle r^2 \rangle_e} - \langle r^2 \rangle_g], \end{aligned}$$

де $\langle r^2 \rangle = \int \sigma(\mathbf{r}) r^2 dV / \int \sigma(\mathbf{r}) dV$ - середньоквадратичний радіус ядра.

Якщо $\rho(0)_s \neq \rho(0)_a$, $\langle r^2 \rangle_e \neq \langle r^2 \rangle_g$, то $E_s \neq E_a$ і різниця цих енергій називається **хімічним (ізомерним зсувом)**

$$\delta = \text{I.S.} = \underline{E_s} - \underline{E_a} = (2\pi e^2 Z/3) [\underline{\langle r^2 \rangle_e} - \langle r^2 \rangle_g] [\rho(0)_a - \rho(0)_s] = \alpha [\rho(0)_a - \rho(0)_s],$$

де $\alpha = (2\pi e^2 Z/3) [\underline{\langle r^2 \rangle_e} - \langle r^2 \rangle_g]$ калібровочна стала для ізомерного зсуву.

Або можна записати, що $\text{I.S.} = (4\pi e^2 Z/5) R^2 (\Delta R/R) [\rho(0)_a - \rho(0)_s]$.

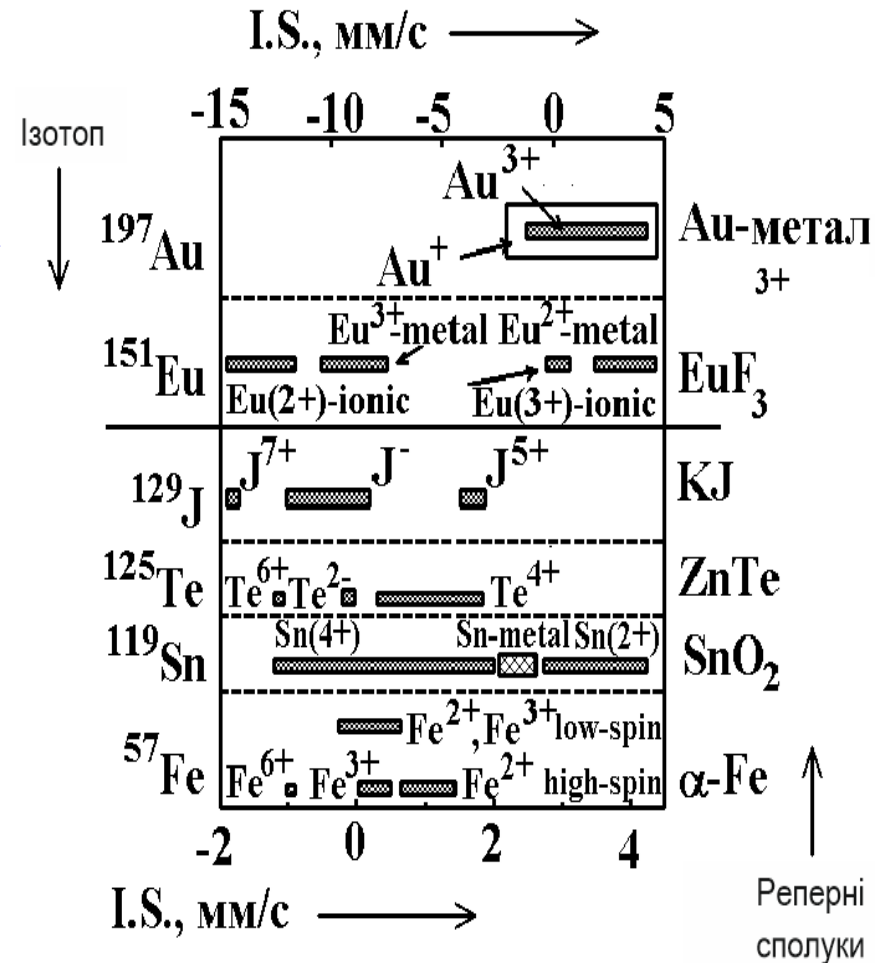
(R -зарядовий радіус ядра).



Хімічний (ізомерний) зсув

Дуже привабливою виявляється можливість вимірювання ізомерного зсуву месбауерівських спектрів різних ізотопів для величезного числа хімічних сполук, металів і сплавів з метою отримання інформації про зміни електронної густини на ядрі, що відображають зміни в характері хімічного зв'язку або в електронній структурі досліджуваної системи.

Такі систематичні вимірювання ізомерного зсуву були проведені для великого числа сполук заліза (месбауерівський перехід для ізотопу ^{57}Fe), олова (^{119}Sn), телуру (^{125}Te), йоду (^{129}I), європію (^{151}Eu) і золота (^{197}Au). На рисунку наведені ізомерні зсуви для ізотопів ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{125}Te , ^{129}I , ^{151}Eu і ^{197}Au . Справа на цьому малюнку вказані реперні з'єднання, щодо яких наводяться ізомерні зсуви. Як реперні вибираються сполуки, стійкі в хімічному відношенні, і для яких вимірювання месбауерівських спектрів не викликає експериментальних труднощів.



Квадрупольне розщеплення

$$\mathbf{H}_E = (1/6) \sum_{i=1}^3 U_{ii} \int \sigma(\mathbf{r}) \mathbf{r}^2 dV + (1/6) \sum_{i,j=1}^3 U_{ij} Q_{ij}$$

Третій доданок цього гамільтоніану – це взаємодія квадрупольного моменту ядра з неоднорідним електричним полем. Внаслідок осьової симетрії розподілу ядерного заряду $Q_{ij} = 0$ для $i \neq j$, а для діагональних компонент справедливим є рівняння Лапласа $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$, так що тензор можна задати через одну компоненту $-Q_{zz} = 2Q_{xx} = 2Q_{yy}$, яким і називається **квадрупольним моментом ядра**. Квадрупольний момент характеризує степінь відхилення розподілу заряду ядра від сферичного (для ядер з спінами $I=0$ і $I=1/2$ $Q=0$).

Якщо в місці розташування ядра ГЕП створюється зовнішніми зарядами, що володіють осьовою симетрією, то тензор ГЕП можна привести до діагонального вигляду, причому для діагональних компонент справедливим є рівняння Лапласа: $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$, і, звідси, тензор ГЕП може бути заданий двома параметрами: U_{zz} - головна компонента тензора ГЕП, $h = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$ - параметр асиметрії, причому тут x, y, z - головні осі тензора ГЕП, вибір яких впливає з нерівності $|U_{xx}| < |U_{yy}| < |U_{zz}|$.

Тоді гамільтоніан ядерної квадрупольної взаємодії у головних осях тензора ГЕП:

$$H_Q = [(eQU_{zz})/4I(2I-1)][3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_+^2 + I_-^2)]$$

де $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ – підвищуючий і понижуючий оператори спіна, $C = eQU_{zz}$ - стала квадрупольної взаємодії.

Для аксіально-симетричного тензора ГЕП ($h = 0$) **власні значення гамільтоніана**:

$$E_{\pm m} = [C/4I(2I-1)][3m^2 - I(I+1)], \text{ де } m - \text{магнітне квантове число.}$$

Таким чином, у результаті квадрупольної взаємодії енергетичний рівень ядра розщеплюється на декілька підрівнів, і вираз для H_Q визначає величину зміщень підрівнів, які залишаються двократно виродженими (за знаком квантового числа).



Квадрупольне розщеплення

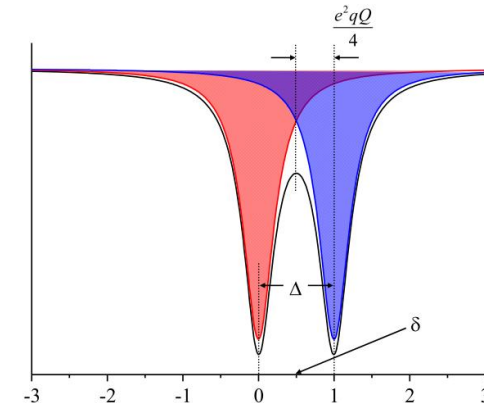
Коли $\eta \neq 0$, оператор H_Q має недиагональні матричні елементи і розщеплені підрівні не мають певних значень m навіть при малих значеннях η . Для $l = 1, 2$ і $3/2$ власні значення гамільтоніана мають вигляд:

для $l = 1$: $E_0 = -C/2$, $E_{\pm 1} = [C/4](1 \pm \eta)$

для $l = 2$: $E_0 = -(C/4)(1 + \eta^2/3)^{1/2}$, $E_{\pm 1} = -(C/8)(1 \pm \eta)$,
 $(C/4)$

$$E_{\pm 2} = \left\{ \begin{array}{l} (C/4)(1 + \eta^2/3)^{1/2} \\ (C/4)(1 + \eta^2/3)^{1/2} \end{array} \right.$$

для $l = 3/2$: $E_{m=\pm 1/2} = -(C/4)(1 + \eta^2/3)^{1/2}$, $E_{m=\pm 3/2} = +(C/4)(1 + \eta^2/3)^{1/2}$



Інші власні значення не можуть бути задані у замкненому вигляді і представляються як ряд по степенях η

$$E(J)_{\pm m} = C \cdot \sum_{n=1}^4 \underline{A_n(J,m)} \eta^n.$$

В результаті квадрупольної взаємодії в месбауерівських спектрах з'являється надтонка структура, компоненти якої відповідають переходам між розщепленими рівнями. Число компонент в спектрі визначається правилами відбору, а відносна інтенсивність кожної компоненти визначається квадратом коефіцієнтів Клебша-Гордана. У загальному випадку відносну інтенсивність компоненти, що відповідає переходу $J^*, \pm m^* \rightarrow J, \pm m$, можна записати у вигляді:

$$A(J^*, \pm m^*, J, \pm m) = \sum_{n=0}^4 \underline{B_n} \eta^n.$$



Квадрупольне розщеплення

Відповідно у месбауерівських спектрах повинні спостерігатися дві компоненти, розташовані симетрично щодо центру спектра з енергіями:

$$E_{|\pm 3/2|} = \frac{e^2 q Q}{4} \qquad E_{|\pm 1/2|} = -\frac{e^2 q Q}{4}$$

величина $e^2 Q q$ називається **константою квадрупольної взаємодії**, а відстань між максимумами резонансних ліній квадрупольного дублета - квадрупольним розщепленням. *Константа квадрупольної взаємодії є важливою характеристикою електронної структури* твердих тіл, в зв'язку з чим дослідження електричної квадрупольної взаємодії має у фізиці твердого тіла, хімії, біології таке ж значення, як і визначення хімічного (ізомерного) зсуву.

У випадку аксіальної симетрії ГЕП ($\eta=0$; $\varphi_{xx}=\varphi_{yy}$) інтенсивності таких переходів залежать тільки від азимутального кута θ і визначаються як (b- константа):

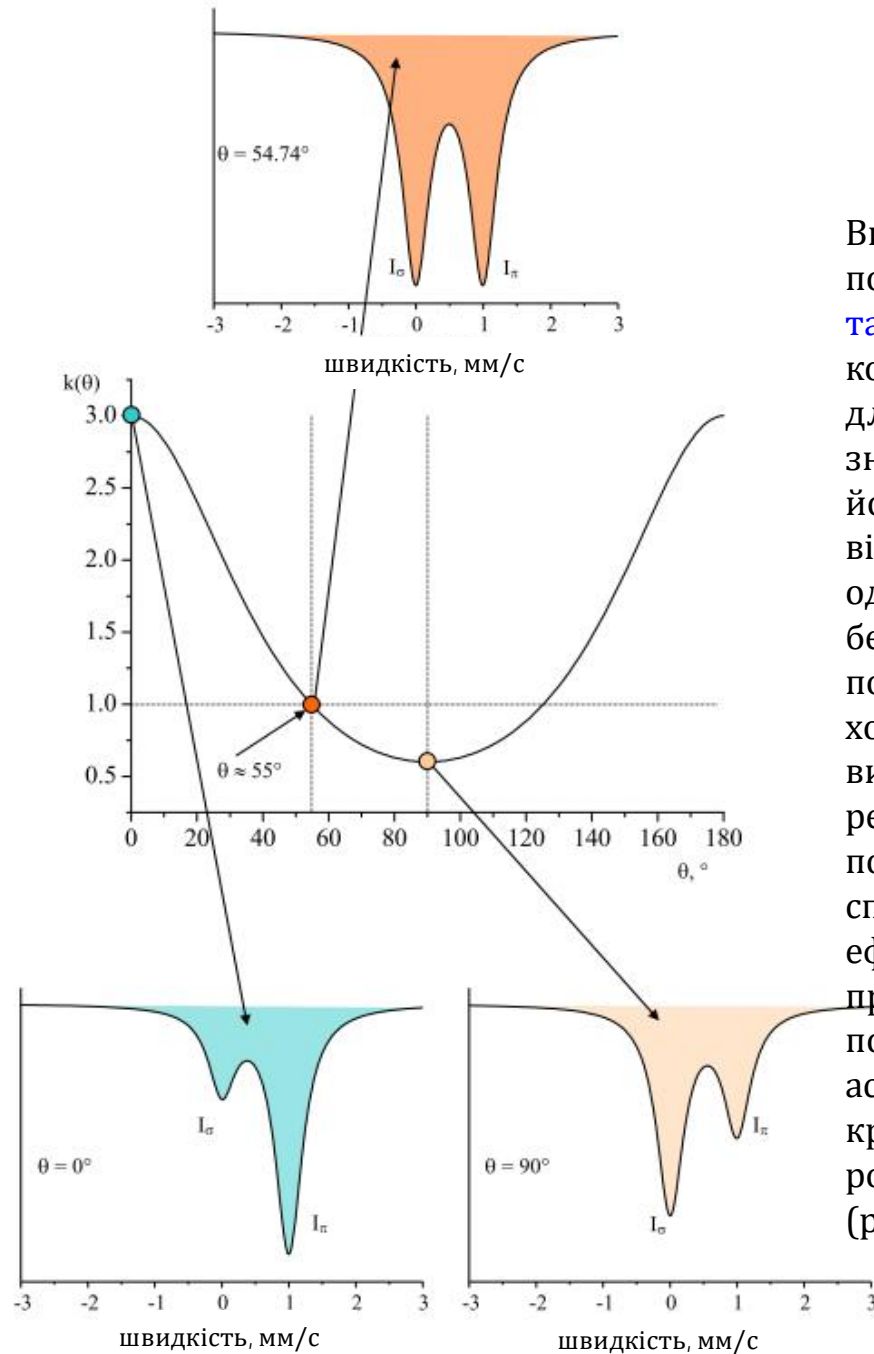
$$I_{\pi}(\theta) \equiv I_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2} = b(1 + \cos^2 \theta);$$

$$I_{\sigma}(\theta) \equiv I_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2} = b\left(\frac{5}{3} - \cos^2 \theta\right)$$

У цьому випадку відношення інтенсивностей буде рівне:

$$k(\theta) \equiv \frac{I_{\pi}(\theta)}{I_{\sigma}(\theta)} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\frac{5}{3} - \cos^2 \theta}$$


Квадрупольне розщеплення



Виходячи з співвідношення інтенсивностей, можна показати, що у загальному випадку для **монокристалічного поглинача** інтенсивності переходів неоднакові, а **рівне співвідношення** спостерігається тільки для так званого "магічного" кута $\theta = 55^\circ$. Оскільки значення головної компоненти тензора ГЕП і напрям його у просторі є незалежними величинами, важливо відзначити, що у разі квадрупольного дублета одночасне встановлення і кута θ , і знака q неможливо без напередзаданих певних компонент квадрупольного дублета і відповідних їм енергетичних переходів. Для цього необхідно знати хоча б знак ГЕП, визначений іншими методами або розрахований теоретично. Однак на практиці при роботі з полікристалічними зразками, як правило, спостерігається рівність компонент дублета. Такий ефект викликаний рівною ймовірністю розподілу у просторі власних осей тензора ГЕП. У разі, коли для полікристалічного зразка спостерігається асиметричний дублет для єдиного типу кристалографічних позицій месбауерівського нукліду, розглядають вплив так званих динамічних ефектів (розглянемо нижче).

Магнітні надтонкі взаємодії

Магнітна надтонка взаємодія - це взаємодія атомного ядра з магнітним полем, яке створюється електронами у вільних атомах, молекулах або твердих тілах. Величина даного магнітного поля, яке прийнято називати магнітним надтонким полем (H_{st}), визначається особливостями електронної структури досліджуваної системи. Якщо співставити атомному ядру і електронам відповідні густини електричних струмів, то магнітну надтонку взаємодію можна розглядати таким же способом, що і електростатичну взаємодію, тобто за допомогою розкладання енергії взаємодії в ряд по мультиполям. У результаті можна визначити магнітні мультипольні моменти, які, як і розглянуті вище електричні мультипольні моменти (наприклад, квадрупольний момент ядра або ГЕП), є тензорними величинами порядку l . Однак цей спосіб виявляється не настільки простим і наочним, як у випадку електричних надтонких взаємодій, оскільки для опису магнітних надтонких взаємодій досить розглянути тільки дипольний ядерний магнітний момент.

Повний оператор взаємодії ядра із зовнішніми полями

$$\hat{H} = V + H_Q + H_{\mu O}$$

(V - скалярна кулонівська взаємодія, а H_Q і $H_{\mu O}$ описують, відповідно, взаємодію квадрупольного моменту ядра eQ з градієнтом електричного поля і магнітного моменту ядра μ з магнітним полем) містить член, що описує взаємодію між магнітним моментом ядра μ і магнітним полем H , що створюється оточуючими електронами або накладається від зовнішнього джерела.

Гамільтоніан магнітної взаємодії $H_{\mu O}$ має вигляд $H_{\mu O} = -\mu H$ і ця його взаємодія знімає виродження по квантовому числу m , так що **енергетичний рівень ядра зі спіном I розщеплюється на $2I + 1$ еквідистантних магнітних підрівні** (зеєманівське розщеплення) з енергіями:

де g - ядерне гіромагнітне відношення, виражене в ядерних магнетонах, $E_m = -\mu_N m H / J = -g \mu_N m H$, μ_N , $m = -I, -(I-1), \dots, I$, а вісь квантування обрана в напрямку H .



Магнітні надтонкі взаємодії

Взаємодія ядра з магнітним полем призводить до розщеплення ядерного рівня зі спіном I на $(2I + 1)$ не вироджених зєємановських підрівнів, відстань між якими дорівнює ΔE_M . Якщо величина зєєманівського розщеплення перевищує ширину месбауерівської лінії (2Γ), у месбауерівських спектрах буде спостерігатися **магнітна надтонка структура**, компоненти якої відповідають γ -переходам між зєєманівськими підрівнями збудженого (I_{36}) і основного (I_0) станів ядра. Число компонент в результуючому спектрі буде дорівнювати числу відповідних переходів, дозволених правилами відбору по величині квантового числа: $\Delta m_I = 0, \pm 1$, де $\Delta m_I \equiv (m_I^B - m_I^O)$ - різниця значень магнітних квантових чисел ядра в збудженому і основному станах. Раніше було відзначено, що досліджуваною речовиною може бути як джерело γ -випромінювання, так і резонансний поглинач. Вважаємо, що магнітна надтонка взаємодія досліджується в поглиначі, а лінія випромінювання джерела є одиночною лінією без надтонкої структури ($eQ = 0$; $H_{ct} = 0$). У цьому випадку **кожен поглинений досліджуваною речовиною γ -квант відповідає певному переходу з деякого магнітного підрівня основного стану ядра на підрівень збудженого стану.**

Оскільки **магнітне надтонке розщеплення симетричне до енергії нерозщепленого рівня**, воно не призводить до зміщення центру месбауерівського спектра. Якщо енергію нерозщепленої месбауерівської лінії прийняти за початок відліку, для енергій окремих компонент магнітної надтонкої структури знаходимо:

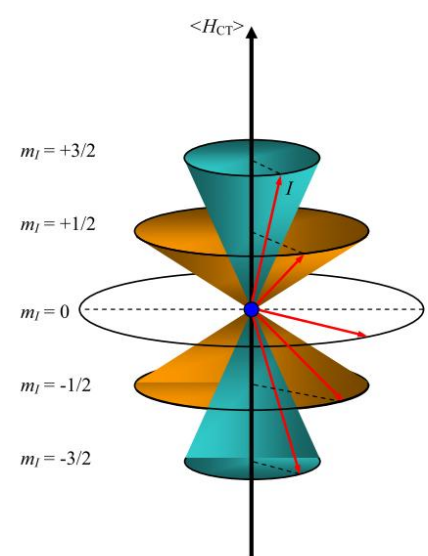
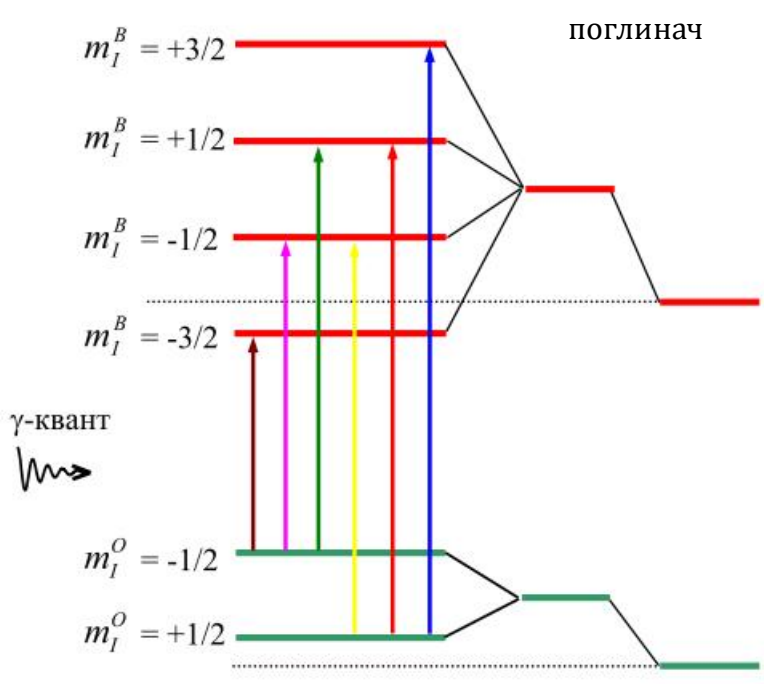
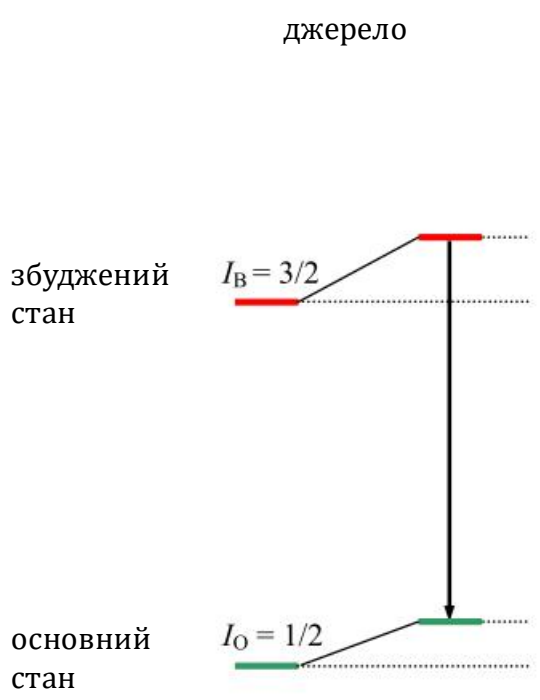
$$E(m_I^B, m_I^O) = E_M(m_I^B) - E_M(m_I^O) = (g_O m_I^O - g_B m_I^B) \beta_N H$$

За допомогою цього виразу можна розрахувати положення компонент зєємановської надтонкої структури для різних значень g -факторів основного (g_O) і збудженого (g_B) станів, а також величину енергії надтонкого магнітного поля (H_{eff}). Показано, що відстані між компонентами (в одиницях швидкості або в енергетичних одиницях) визначається добутками g -факторів та H .

Тобто, знаючи для даного месбауерівського нукліда значення g_O і g_B , можна по положенню компонент зєємановської структури визначити величину надтонкого магнітного поля.



Магнітні надтонкі взаємодії



↑ Ядро при відсутності електронного оточення

↑ Ядро у електронному оточенні $H=0, eQ=0$

↑ Ядро у електронному оточенні $H=0, eQ \neq 0$

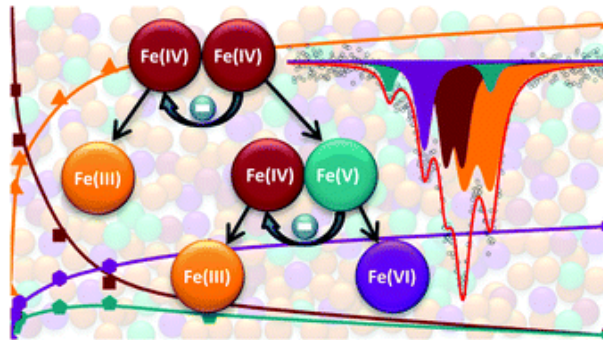
↑ Ядро у електронному оточенні $H=0, eQ=0$

↑ Ядро при відсутності електронного оточення

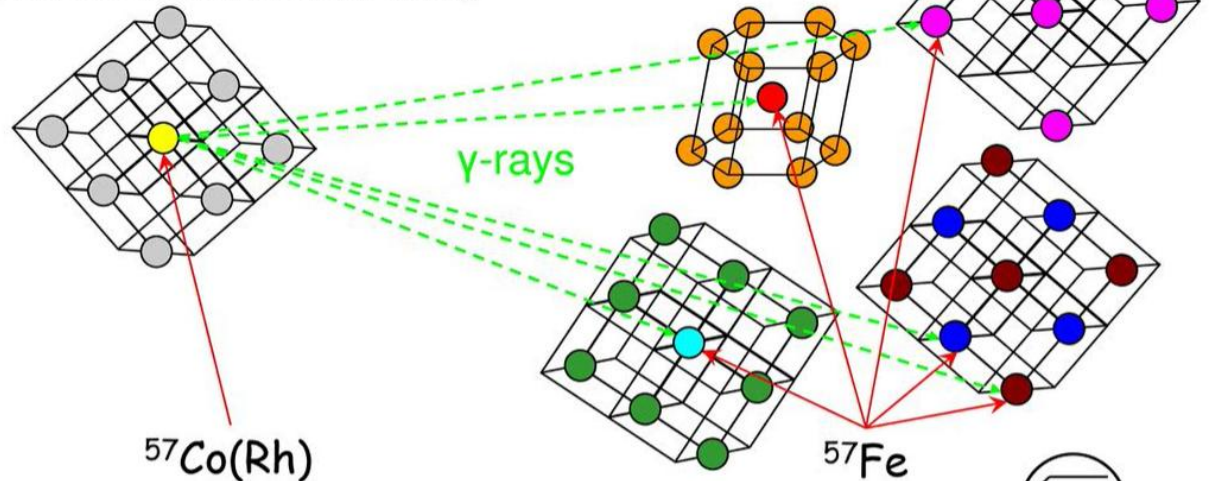
Зображення Ларморівської прецесії ядерного магнітного моменту навколо напрямку магнітного поля (для $I = 3/2$)



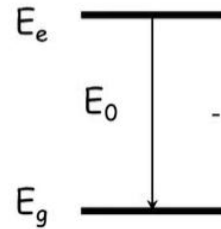
⁵⁷Fe



Source-emission
(stable & identical chemical environment)

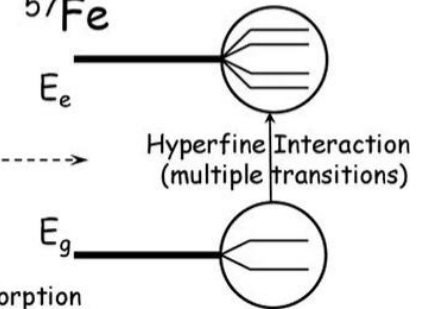


⁵⁷Co(Rh)

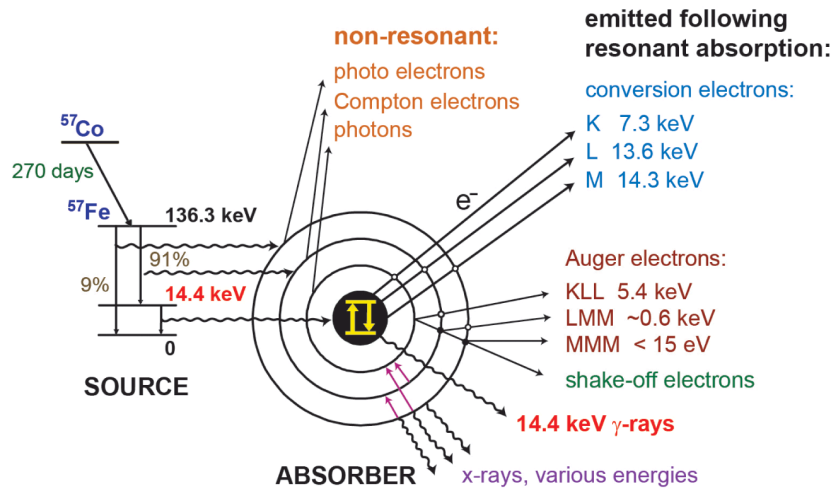


γ
 E_γ

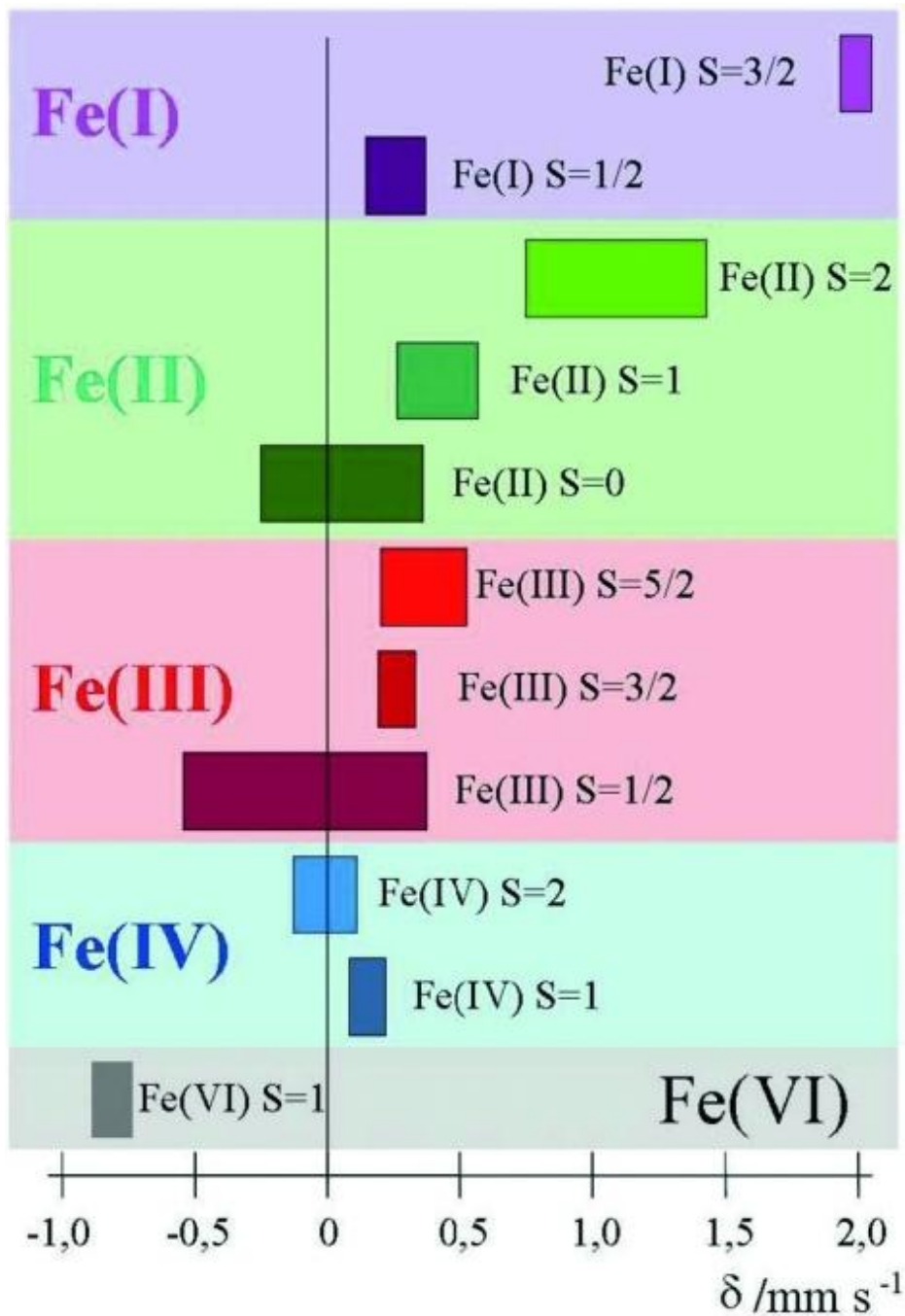
⁵⁷Fe



Sample-absorption

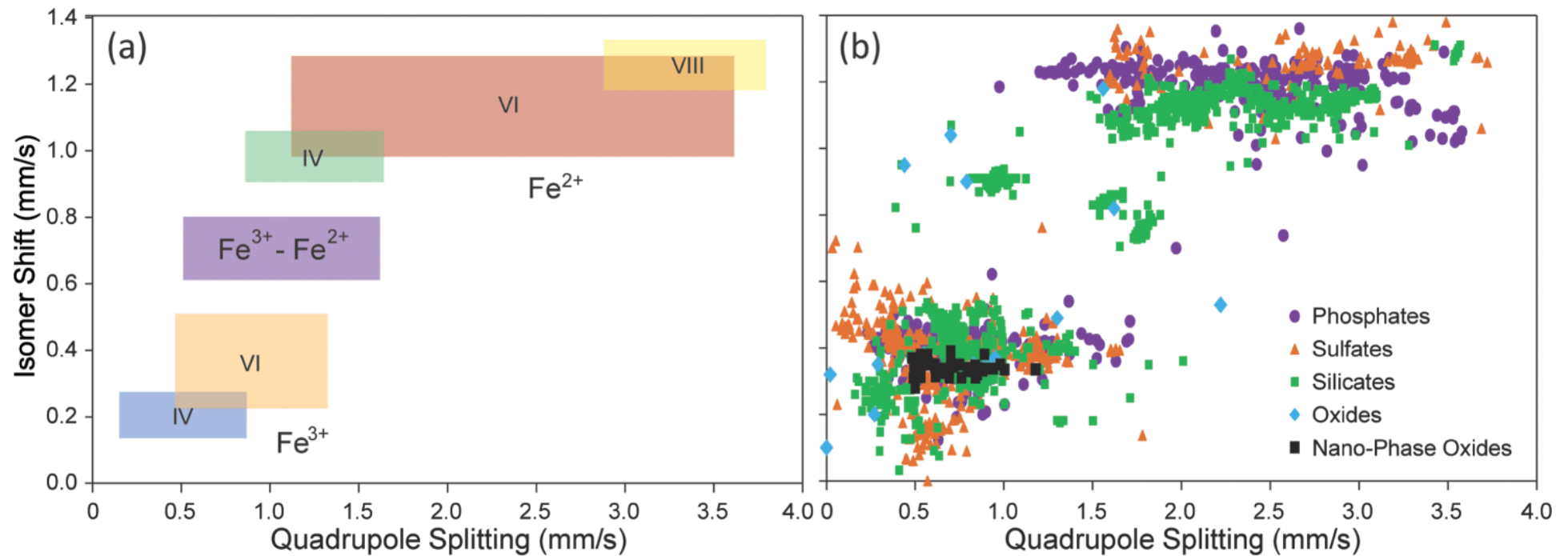


**Енергія гама-квантів резонансного
поглинання
14,4кеВ**

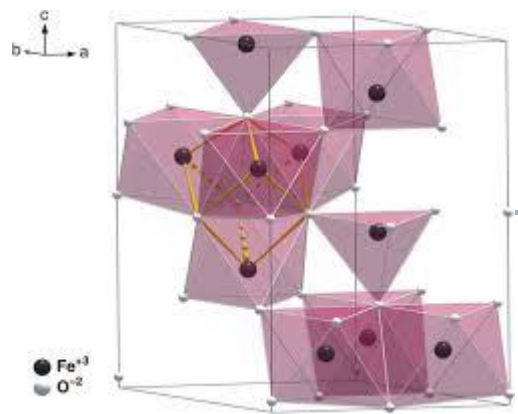


^{57}Fe (ізомерний зсув)

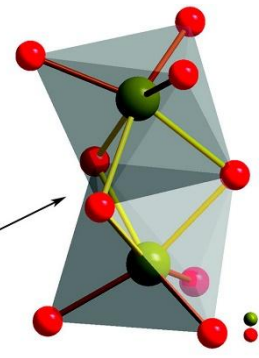
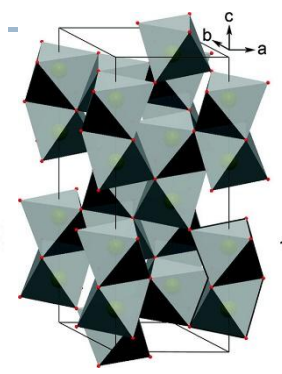
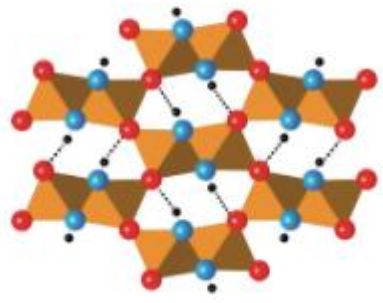
**Діапазони значень ізомерного зсуву
для різних станів окислення
та спінових сполук заліза**



Діапазони значень ізомерного зсуву та квадрупольного розщеплення для різних станів окислення та спінових сполук заліза

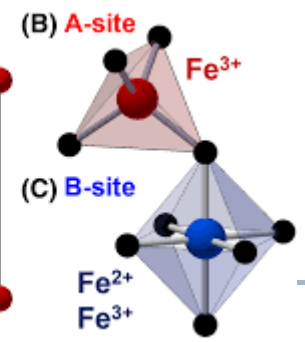
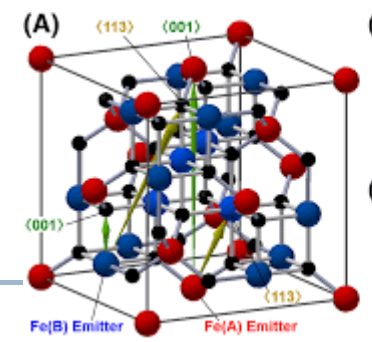
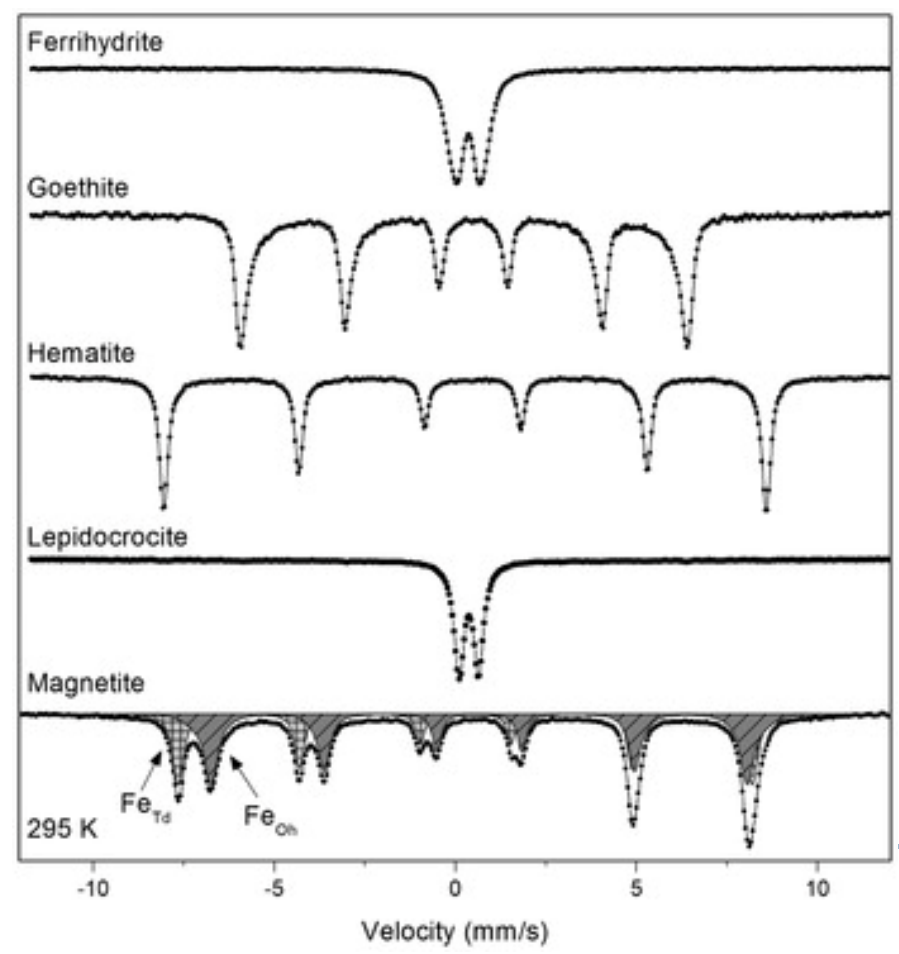
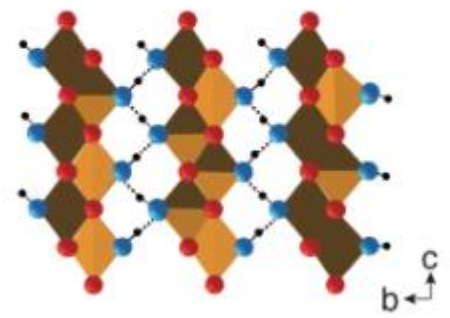


Goethite

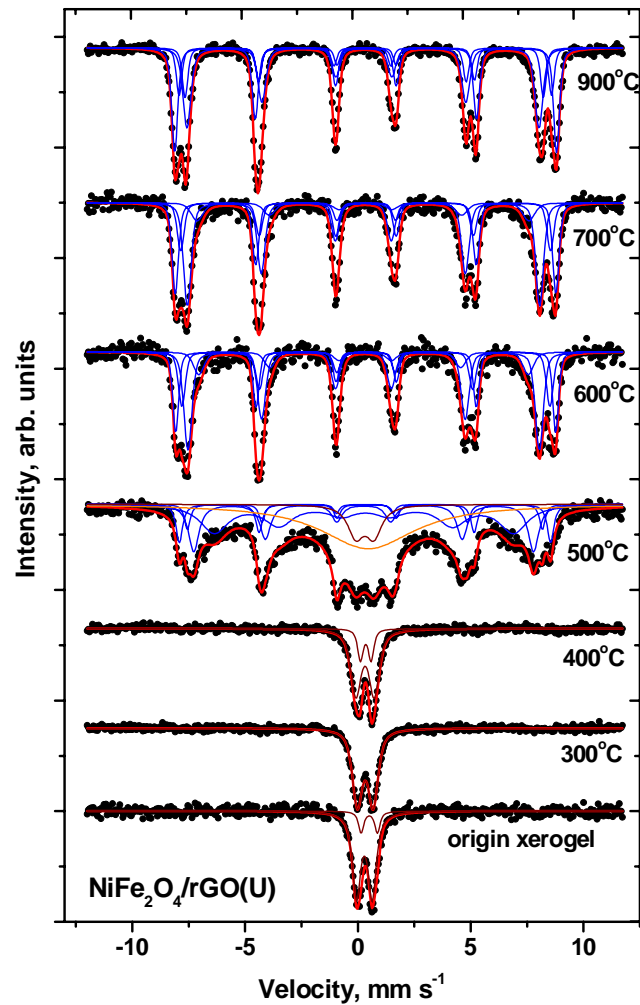


⁵⁷Fe

Lepidocrocite



57 Fe (приклад спектру)



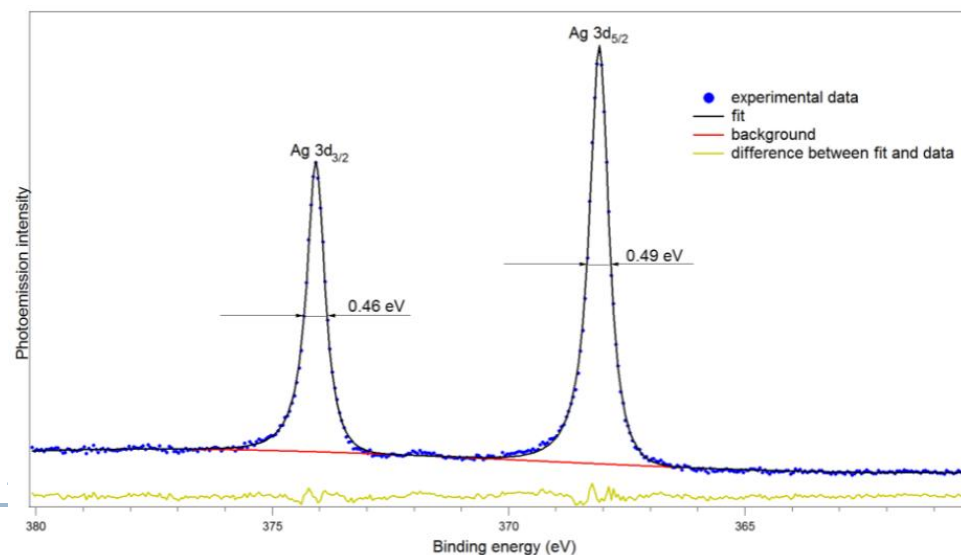
Суперпарамагнітний – феримагнітний перехід для зразків $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO} (\text{U})$ закінчується в діапазоні температур 500-600°C. Зразок $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO} (\text{U})$, відпалений при 500°C, містить розширену дублетну складову, що відповідає присутності частинок у стані, що є проміжним між *феримагнетиком і суперпарамагнетиком з можливою сильною диполь-дипольною міжкластерною взаємодією*. Ця складова месбауерівського спектру вказує на наявність ядер ^{57}Fe , для яких надтонке поле змінюється від нуля до рівня насичення. Відбувається тимчасове "зависання" флуктуацій магнітного моменту кластера. Взаємодія між частинками магнітного диполя зумовлює *часткове феримагнітне впорядкування при температурах нижче температури блокування*.

При малих полях та порівняно високих температурах ($k_B T > K$) теплові ефекти є достатніми для переорієнтації магнітних моментів окремих частинок і система в цілому буде вести себе як парамагнетик, у якому, на відміну від *парамагнітного стану молекул*, змінюються не орієнтації окремих частинок, а орієнтації їх магнітних моментів. Водночас, ці процеси є цілком подібними, що дало підстави Біну ввести термін суперпарамагнетизм для пояснення особливостей магнітної поведінки системи однодомених частинок при $T > T_b$, де $k_B T_b = K$ - **температура блокування**.

Лекція 3

Фотоелектронна спектроскопія

1. Фотоелектронна спектроскопія
2. Рентгенівське випромінювання
3. Суть методу та фізичне підґрунтя методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії
4. Схема приладу для реєстрації випромінювання
5. Загальний вигляд приладу
6. Джерело випромінювання
7. Теоретичні основи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії
8. Хімічний зсув
9. Вплив заряду валентної оболонки
10. Застосування



Основи фотоелектронної спектроскопії


Фотоелектронна спектроскопія (*photoelectron spectroscopy (PES)*) — спектроскопічний метод, що ґрунтується на вимірюванні кінетичної енергії електронів, емітованих при йонізації речовини високоенергетичними монохроматичними фотонами. Фотоелектронний спектр є графіком залежності числа емітованих електронів відносно їх кінетичної енергії.

Фотоелектронна спектроскопія поділяється на:

- ✓ електронну спектроскопію
- ✓ фотоелектронна спектроскопія з кутовим розділенням

Електронна спектроскопія — аналітичний метод дослідження електронної структури атомів і молекул та її динаміки. Електронна спектроскопія поєднує низку експериментальних методів, які дозволяють отримувати спектри електронів для подальшого аналізу. Наприклад у фотоелектронній спектроскопії реєструють спектр фотоелектронів, що вилетіли із досліджуваного зразка під дією світла. Метод зародився в Уппсальському університеті (Швеція), автором виступив Кай Сігбан, за що отримав в 1981 році Нобелівську премію.

Особливістю електронної спектроскопії є мала глибина аналізуючого шару, яка визначається середньою довжиною вільного пробігу електронів від одиниць і десятків атомних шарів для металів до сотень і тисяч шарів для напівпровідників та ізоляторів. Ці можливості методу роблять його незамінним у фізиці, хімії та матеріалознавстві при дослідженні електронної структури, хімічних зв'язків, процесів, які проходять на поверхні в мікроелектроніці, емісійній електроніці, оптиці та інших областях, де визначний вплив на властивості здійснює поверхня.



Основи фотоелектронної спектроскопії

До **електронної спектроскопії** належать:

- Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
- Оже-спектроскопія
- Дифракція низькоенергетичних електронів
- Розсіювання низькоенергетичних електронів
- Тунельна спектроскопія

Фотоелектронна спектроскопія з кутовим розділенням (ФЕСКР), відоміша як **ARPES** (**angle resolved photoemission spectroscopy**), є експериментальним методом для візуалізації розподілу електронів в оберненому просторі.

Метод ґрунтується на явищі фотоефекту — поверхня твердого тіла опромінюється світлом з достатньою частотою для того щоб вибити з нього електрони. Вимірюється енергія вибитих електронів залежно від напрямку. Аналіз потоку вибитих електронів дозволяє відтворити густину електронних станів у валентній зоні кристалу, а також залежність енергії квазіімпульсу — дисперсію валентної зони.



Гальмівне рентгенівське випромінювання

Залежно від механізму виникнення рентгенівських променів розрізняють **суцільні (гальмівні)** або **лінійчасті (характеристичні) рентгенівські спектри**.

Суцільний рентгенівський спектр випромінюють електрони під час їх гальмування при взаємодії з атомами анода (**гальмівне випромінювання**). Інтенсивність гальмівного випромінювання розподілена за частотами до високо-частотної (**короткохвильової**) межі

$$\lambda_K = \frac{hc}{eU}$$

Короткохвильова границя суцільного рентгенівського випромінювання визначається законом збереження енергії

$$A = eU$$

Робота електричного поля для електрона дорівнює

$$A = eU = h\nu = \frac{hc}{\lambda_K}$$

Під час гальмування електрона вона може повністю перетворитися в енергію кванта

Існування короткохвильової границі спектру записується у вигляді (закон Дуана-Ханта):

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU} = \frac{1,24}{U},$$

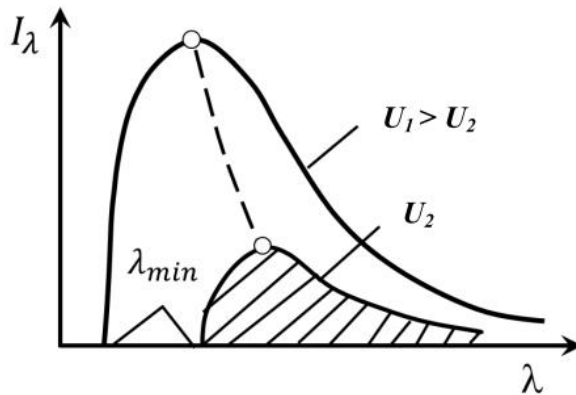
Експериментально встановлено зв'язок між λ_{min} та положенням максимуму інтенсивності гальмівного випромінювання λ_{max} :

$$\lambda_{max} \approx 1,5 \lambda_{min}$$

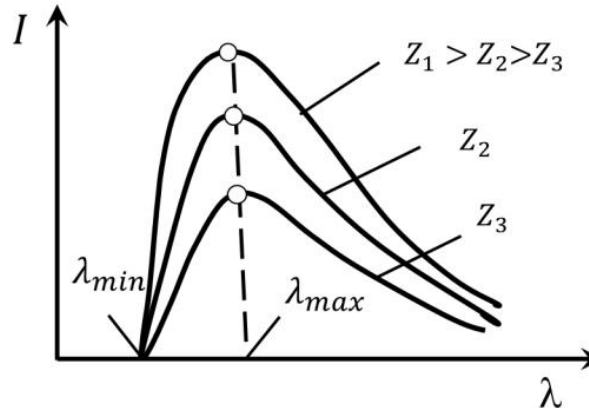


Гальмівне рентгенівське випромінювання

Така взаємодія здійснюється тільки у випадку лобового зіткнення електрона з ядром. В інших видах зіткнень кінетична енергія електрона втрачається частково і енергія рентгенівських квантів буде меншою, а отже довжини хвиль – більшими. Оскільки зіткнення електронів з ядрами мішені відбуваються під різними кутами, то спектр випромінювання рентгенівських променів є суцільним. Частина енергії випромінюється в інших спектральних діапазонах – УФ, видимому та ІЧ.



Спектри гальмівного рентгенівського випромінювання для різних напруг між катодом і анодом



Спектри гальмівного рентгенівського випромінювання для різних матеріалів анода

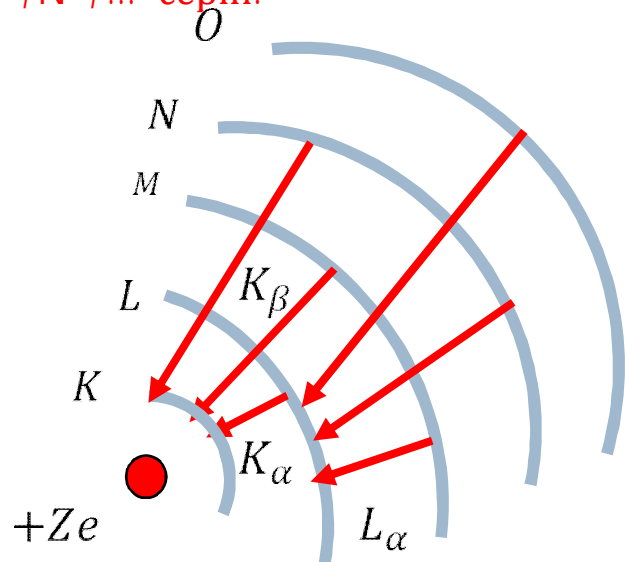
Підвищення напруги на рентгенівській трубці крім зсуву положення λ_{min} призводить також до підвищення інтенсивності гальмівного випромінювання у всьому діапазоні.

На спектр гальмівного випромінювання впливає також матеріал аноду трубки: з ростом атомного номеру елементу (Z), з якого виготовлено анод, зростає інтенсивність гальмівного випромінювання у всьому діапазоні.



Характеристичне рентгенівське випромінювання

Лінійчасте випромінювання виникає після іонізації атома з випромінюванням електрона з однієї з внутрішніх оболонок. Така іонізація може спричинитися зіткненням атома зі швидкою частинкою, наприклад, електроном чи захопленням фотона. Іонізований атом перебуватиме у початковому квантовому стані на одному з збуджених рівнів енергії та через 10^{-16} — 10^{-15} с переходить у основний стан. При цьому надлишок енергії атом випроміниться у вигляді фотона певної частоти. Спектр такого випромінювання є характерним для атомів кожного елемента, тому лінійчастий рентгенівський спектр називається **характеристичним**. Залежно від переходів (з якого рівня на який) певні групи характеристичних ліній отримали відповідно назви **K-, L-, M-, N-, ...-серій**.



Закон Мозлі - пов'язує частоту спектральних ліній характеристичного рентгенівського випромінювання хімічного елемента з його порядковим номером.



Закон Мозлі: корінь квадратний із частоти спектральної лінії характеристичного випромінювання елемента є лінійною функцією його порядкового номера Z

$$\sqrt{\omega} = C(Z - \sigma)$$

$$C = \sqrt{R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)}$$

ω - циклічна частота випромінювання;
 Z - порядковий номер хімічного елемента;
 σ - стала екранування, R -стала Рідберга

Схема виникнення характеристичних рентгенівських спектрів
 K-, L-, M-, ... електронні оболонки

$$K_{\beta} \rightarrow \omega_{K_{\beta}} = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

Класифікація рентгенівських переходів

Вперше узагальнив та описав позначення рентгенівських переходів **Зігбан (Siegbahn)** на початку 1920-х. (спектральні лінії, що раніше вважалися синглетними, насправді складаються з двох і більше ліній. Щоб їх розрізнити, додали до вже прийнятого **позначення лінії арабське число**, яке показувало інтенсивність лінії в раніше нерозділеному дублеті (триплеті і т.д.). **Число 1 відповідає найінтенсивнішій лінії**. Наприклад, позначення $K\alpha_1$ відповідає найінтенсивнішій лінії серед ліній дублету $K\alpha$. Згодом додали й римське число верхнім індексом.

В **1991 р. IUPAC** було запропоновано систему позначення електронних переходів, що узгоджується із сучасною теорією атома. Система позначень, запропонована IUPAC базується на відображенні кінцевого та початкового стану електрона, що приймає участь у переході.

В рентгенівській спектроскопії для опису стану внутрішніх оболонок використовують три квантових числа: n – головне; l – орбітальне; j – спінове. За магнітним квантовим числом m стани залишаються виродженими, в той час як наявність ефекту спін-орбітальної взаємодії на внутрішніх оболонках призводить до зняття виродження за j . Це означає, що для кожної оболонки атому (крім оболонки K) існує **$(2n - 1)$** енергетичних рівнів.

Правила відбору для таких переходів можна сформулювати так:

- ❑ переходи між підрівнями однієї й тієї ж оболонки є забороненими, тобто для дозволеного переходу $\Delta n \neq 0$;
- ❑ для дозволених переходів $\Delta l = \pm 1$; $\Delta(l + j) = 0; \pm 1$.



Класифікація рентгенівських переходів

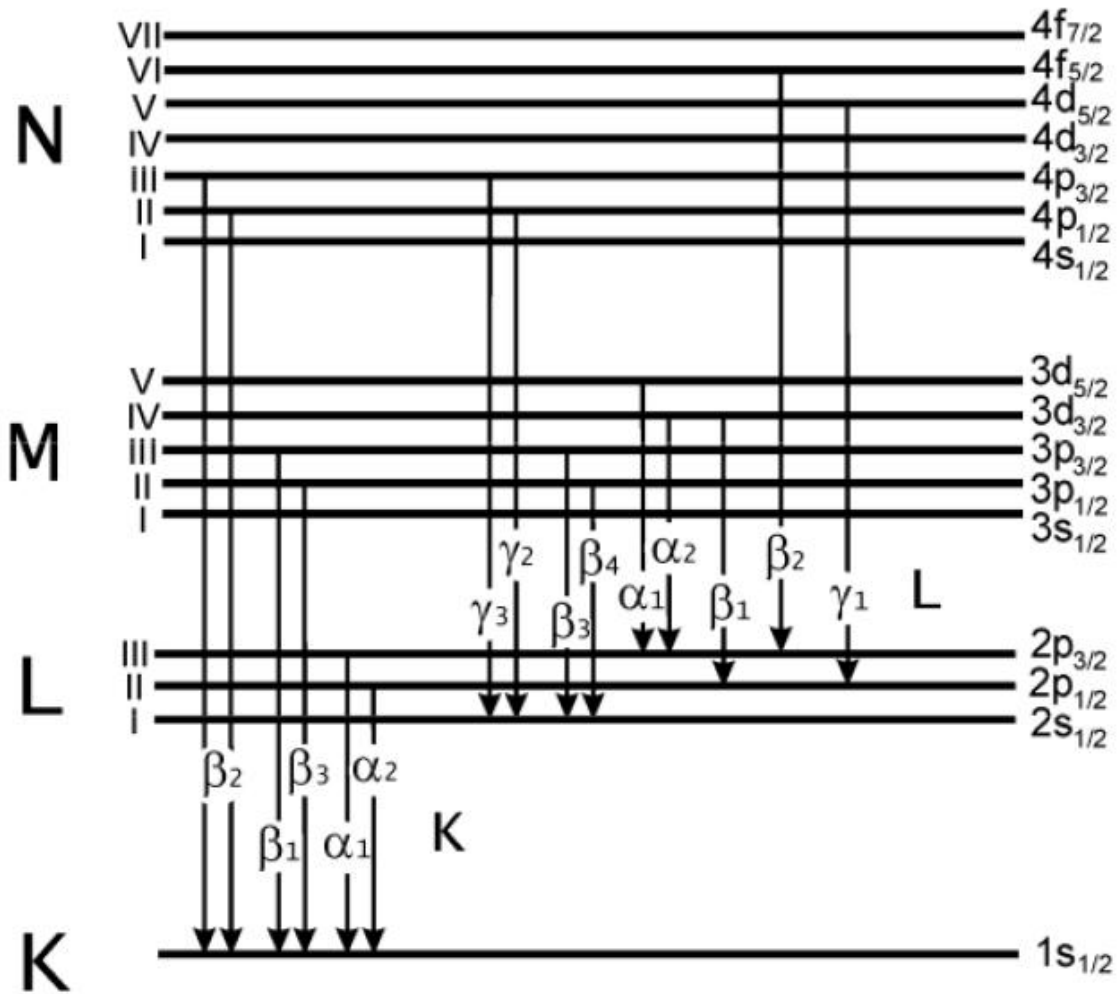


Схема рентгенівських переходів та позначення енергетичних рівнів.

Реальний спектр рентгенівського випромінювання. Монохроматизація і фільтри

Основні процеси взаємодії рентгенівського випромінювання з атомами речовини:

- 1) когерентне (пружне) розсіяння без зміни довжини хвилі випромінювання
- 2) некогерентне (комptonівське) розсіяння супроводжується зміною енергії фотона
- 3) флуоресцентне - виникає внаслідок поглинання фотонів і супроводжується фотоефектом або випромінюванням фотонів з енергією близькою характеристичному спектрові.

Для легких елементів (C, B, N) інтенсивність некогерентного розсіяння у 5–6 разів перевищує пружне, тоді як для важких елементів його частка у повній інтенсивності розсіяння незначна.

Флуоресцентне випромінювання спостерігається при близькості довжини хвилі первинного випромінювання до одного з країв поглинання атомів речовини.

Наявність флуоресцентного розсіяння суттєво дифракційну картину.

Для його усунення необхідно вибрати матеріал аноду трубки таким, що його атомний номер не перевищував атомний номер досліджуваної речовини або був значно більшим (В цьому випадку флуоресценція збуджується більш слабким K_{β} -випромінюванням).

Ці процеси призводять до зменшення інтенсивності за

законом:

$$I = I_0 \exp[-\mu x]$$

де μ - лінійний коефіцієнт поглинання,
 x - відстань, яку пройшов промінь



Реальний спектр рентгенівського випромінювання. Монохроматизація і фільтри

Характер залежності $\mu(\lambda)$ використовують для зміни спектрального складу випромінювання (фільтрація). **Фільтри використовують для монохроматизації випромінювання.** Фільтри, виготовлені з легких елементів (Al) використовують для поглинання довгохвильового випромінювання.

Якщо речовина фільтра така, що стрибок поглинання лежить між K_α та K_β -лініями первинного випромінювання, то цей фільтр ефективно поглинатиме K_β - випромінювання і значно менше K_α - *монохроматизація випромінювання*

Для характеристики поглинальної здатності речовини використовують масовий коефіцієнт поглинання

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^n c_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$$

де c_i – масова частка i -го компонента речовини.

Анод	Фільтр
Mo	Zr
Cu	Ni
Ni	Co
Co	Fe
Fe	Mn
Cr	V



Суть методу

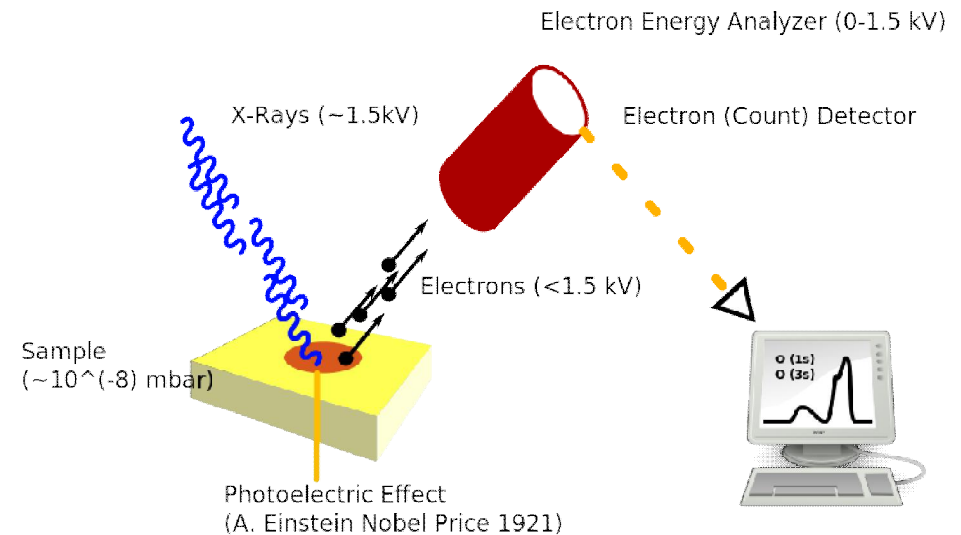
Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія ґрунтується на фотоэффекті з використанням рентгенівського випромінювання. При **опроміненні речовини** відбувається **поглинання рентгенівського кванта $h\nu$** (h - стала Планка, ν -частота випромінювання), яке супроводжується **емісією електрона** (наз. фотоелектроном) з внутрішніх або зовнішніх оболонок атома. Енергія електрона визначається рівнянням для фотоэффекту (відповідає закону збереження енергії):

$$h\nu = E_{зв} + E_{кін}$$

де $h\nu$ – енергія падаючого кванта, $E_{зв}$ – енергія зв'язку, $E_{кін}$ – кінетична енергія електрона після фотоemisії.

Знаючи енергію кванта енергії ($h\nu$) та вимірявши кінетичну енергію фотоелектронів ($E_{кін}$), легко можна розрахувати енергію зв'язку електронів на тому чи іншому рівні ($E_{зв}$). **Кожен хімічний елемент має свій специфічний набір значень енергій зв'язку для внутрішніх електронів, отож за ним можна однозначно визначити елементний склад зразка.**

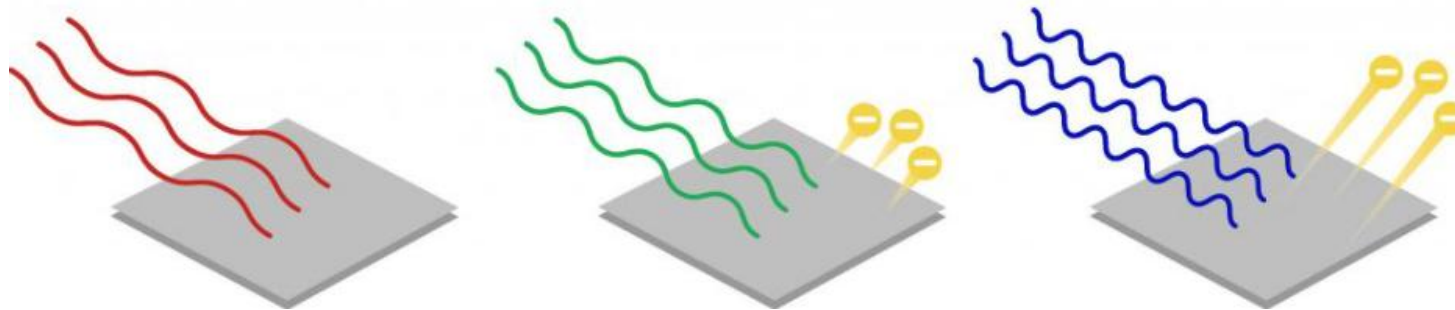
$$E_{зв} = h\nu - E_{кін}$$



Суть методу

При опроміненні зразка рентгенівським випромінюванням вільний електрон (у нашому випадку мова йде про електрон К-оболонки) переходить у вільний стан і вилітає за межі зразка. Цей електрон має визначену кінетичну енергію, точність вимірювання якої обмежена природньою шириною енергетичного рівня, з якого вилітає електрон, а також точністю вимірювання енергії падаючого характеристичного рентгенівського випромінювання. Спектри електронів, які випромінюються позначають наступним чином: спочатку записується позначення хімічного елемента, потім рівень, з якого вилітає електрон, із спіновим квантовим числом s у нижньому індексі.

Наприклад, $\text{Si}2\text{P}_{1/2}$, $\text{Au}4\text{f}_{7/2}$.

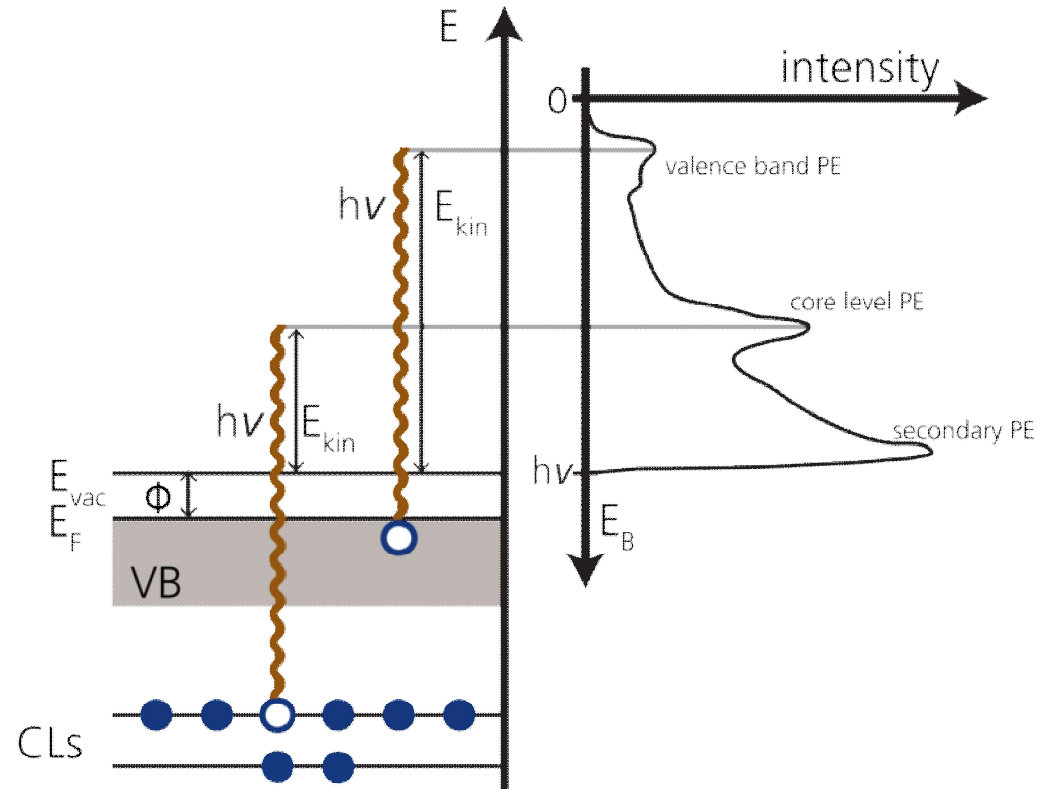


Фізичне підґрунтя методу

Для визначення енергії зв'язку вимірюють кінетичну енергію ($E_{\text{кін}}$) фотоелектронів в аналізаторі спектрометра. Це значення $E_{\text{кін}}$ відрізняється від величини $E_{\text{кін}}$ для електронів, що вилетіли із зразка, але ще не потрапили на аналізатор, що зумовлено існуванням між зразком та аналізатором контактної різниці потенціалів, що дорівнює різниці робіт виходу електронів із зразка та аналізатора.

В експериментах між досліджуваним зразком та аналізатором встановлюється електростатична рівновага – рівень Фермі вирівнюється. Тоді за нуль кінетичної енергії вибитого електрона природньо прийняти рівень Фермі аналізатора матеріалу, тобто величину енергії зв'язку $E_{\text{зв}}$ найкраще визначати з виразу:

$$E_{\text{зв}} = h\nu - E_{\text{кін}} - E_{\text{ан}}$$



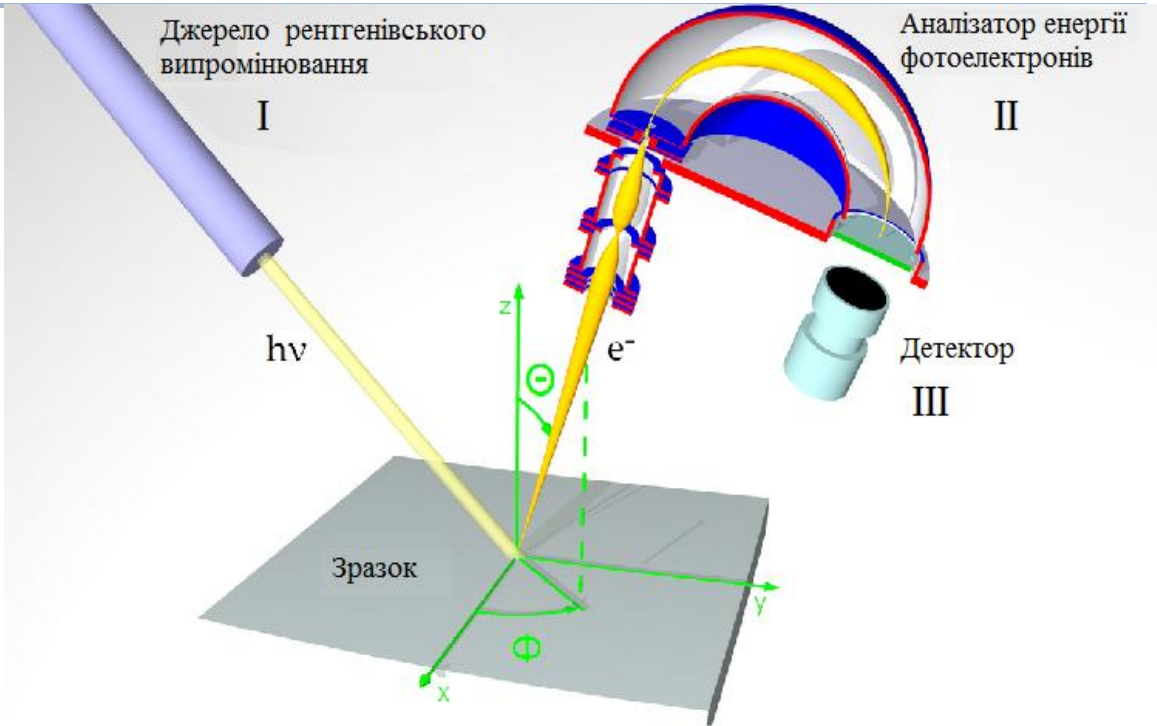
Взаємозв'язок енергетичних характеристик зразка і аналізатора

Схема приладу для реєстрації випромінювання

Будь-який електронний спектрометр складається з трьох основних частин:

місця генерації електронів (I)
аналізу їх енергії (II)
реєстрації (III).

В спектрометрі потік іонізуючого випромінювання направляєтся на зразок. Електрони можуть бути вибиті з будь-якої оболонки молекули, іонізаційний потенціал якої менше енергії опромінення. Вибиті електрони потрапляють в аналізатор енергій електронів спектрометра, де вони описують різні траєкторії в залежності від своєї енергії та від напруги, прикладеної до електродів аналізатора.



Загальний принцип фотоелектронної спектроскопії

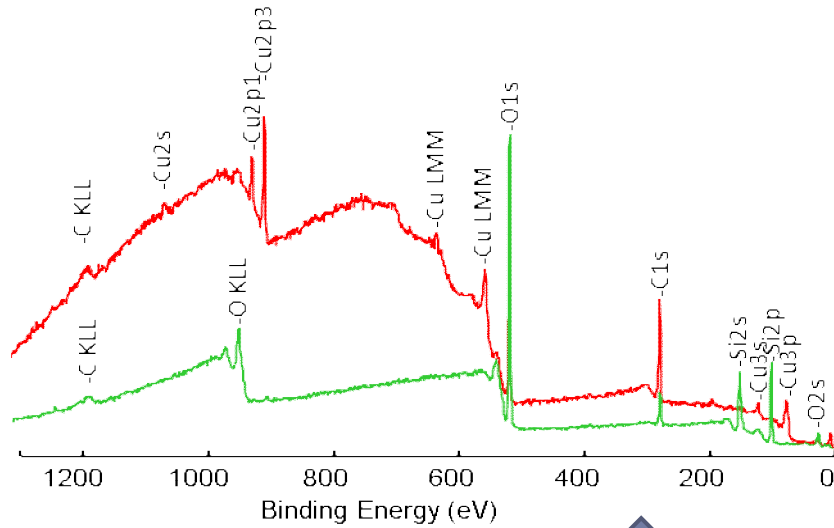
Зразки можуть бути твердими, рідкими чи газоподібними

Вміст у зразку хімічного елемента від $\sim 10^{-5}$ г. Відносний вміст елемента - 0,01 мас. %.

Глибина дослідження – поверхневий шар товщиною 2-3 нм, що співрозмірне з довжиною вільного

пробігу електрона у речовині: $I_{A(i)} = C_A \sigma_{A(i)} \lambda_i$

Загальний вигляд приладу



$h\nu = 1486,6 \text{ eV (Al K}\alpha\text{)}$
 $h\nu = 1253,6 \text{ eV (Mg K}\alpha\text{)}$

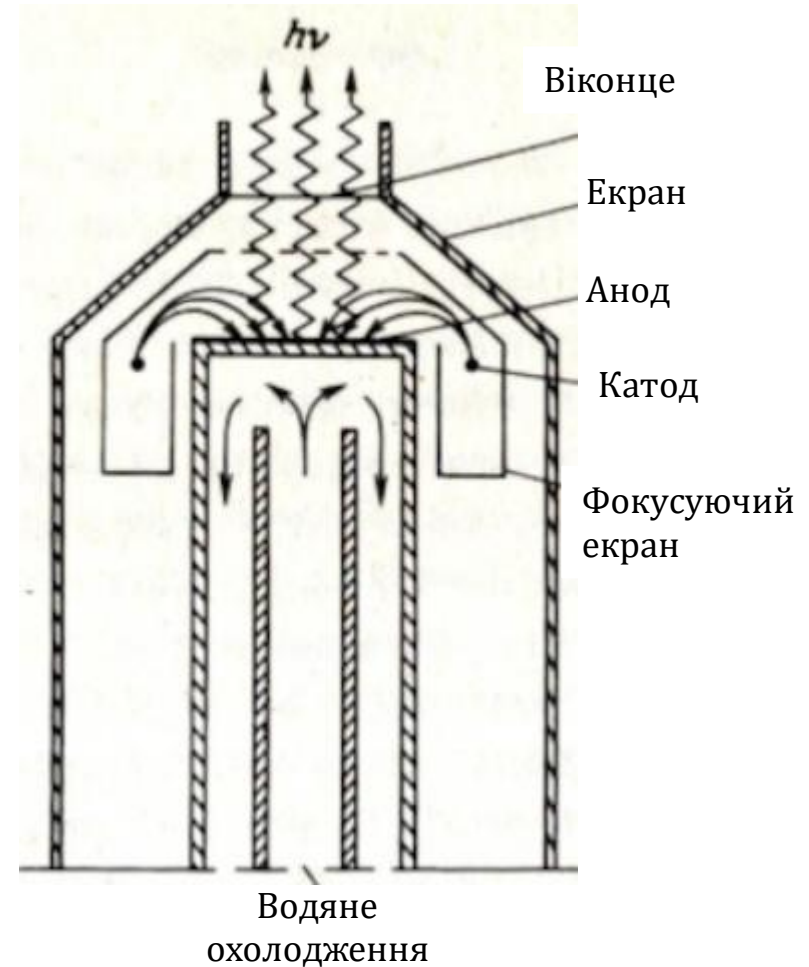
$$E_{\text{зв}} = h\nu - E_{\text{кін}} - \phi_{\text{сп}} \pm \phi_{\text{обр}}$$

Принцип роботи приладу

Як джерело рентгенівського випромінювання використовують характеристичне випромінювання рентгенівських трубок з алюмінієвим ($AlK\alpha$ -лінія 1486.6 eV) та магнієвим ($MgK\alpha$ -лінія 1253.6 eV) анодами.

Енергія емісійних ліній достатня для вивчення фотоемісії всіх елементів. На рисунку наведена схема конструкції рентгенівської трубки з одним катодом із Mg або Al. Під дією високої напруги, прикладеної до анода і катода, електрони, які вилітають із катода прискорюються до великих швидкостей і потрапляють на анод.

Процеси, які приводять до виникнення рентгенівського випромінювання обумовлені інтенсивним гальмуванням електронів в речовині анода внаслідок зіткнень з атомами речовини. В результаті частина кінетичної енергії електронів переходить в енергію короткохвильового електромагнітного випромінювання. Повне гальмування електрона відбувається дуже рідко у порівнянні з випадками поступового гальмування.



Схематична будова рентгенівської трубки

Принцип роботи приладу

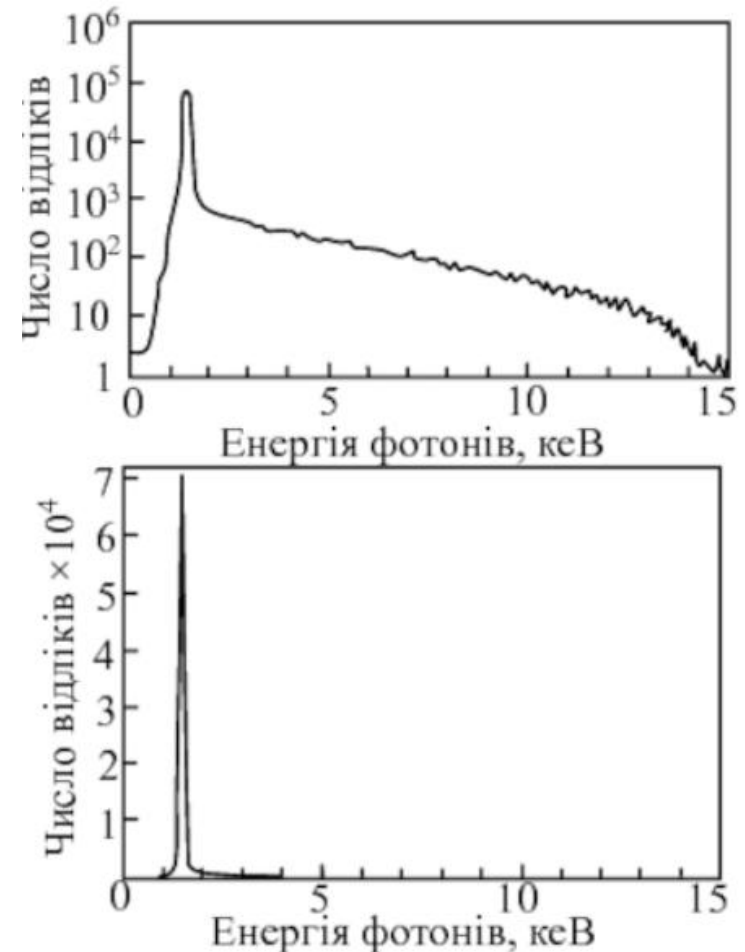
Електрони, що взаємодіють з окремими атомами мішені, втрачають різну кількість енергії, тому спектр випромінювання при цьому має неперервний характер.

Поряд з суцільним рентгенівським спектром при опроміненні анода електронами виникає випромінювання, специфічне для матеріалу анода. Це випромінювання називається **характеристичним**.

На фоні неперевного гальмівного випромінювання спостерігаються вузькі інтенсивні рентгенівські лінії, характерні для матеріалу анода.

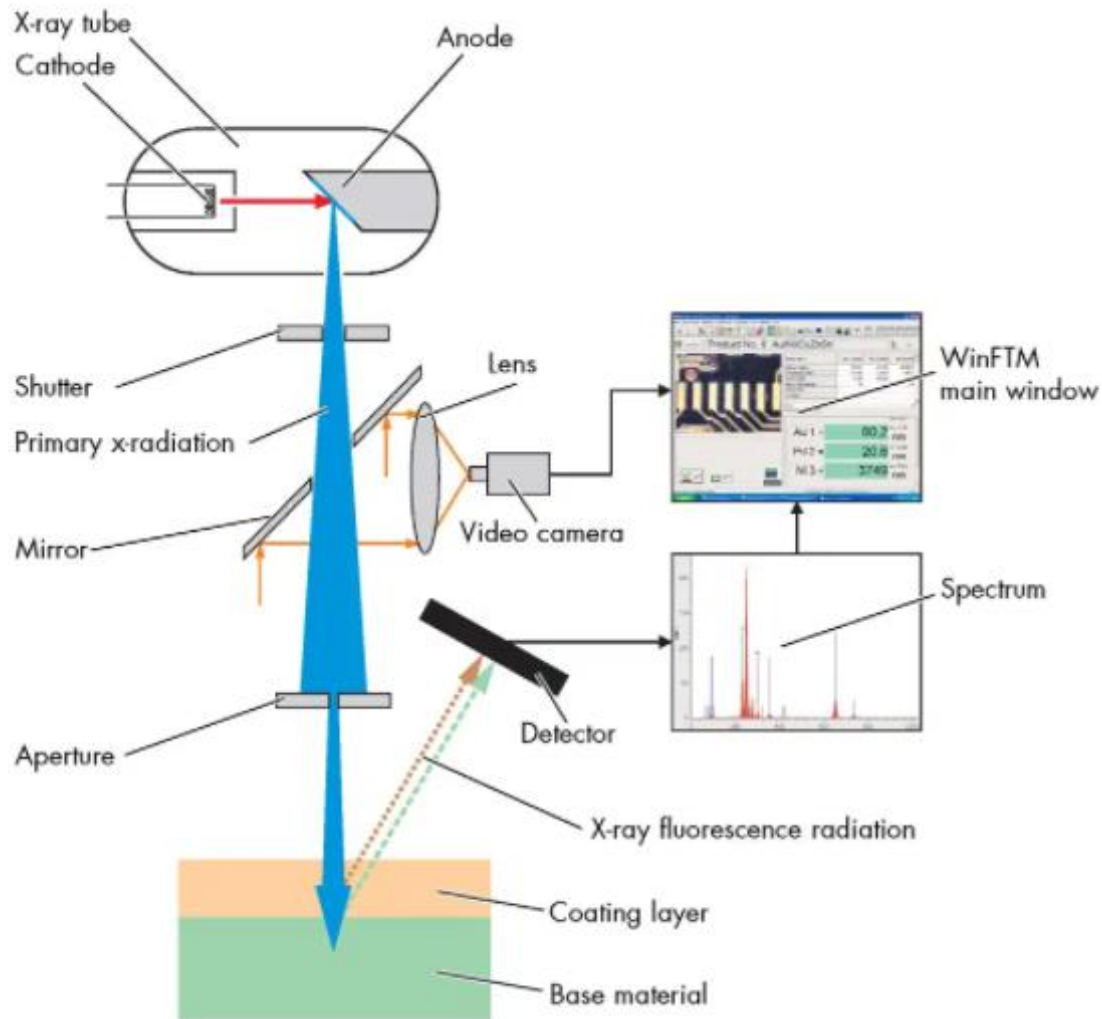
Характеристичне рентгенівське випромінювання зумовлене переходами електронів між внутрішніми і зовнішніми оболонками атомів.

Для виділення ліній характеристичного рентгенівського випромінювання використовують монохроматори, у вигляді зігнутих по колу кристалів кварцу.



Загальний вигляд спектрів випромінювання Al K α _{1,2} до (а) і після монохроматизації (б).

Принцип роботи приладу

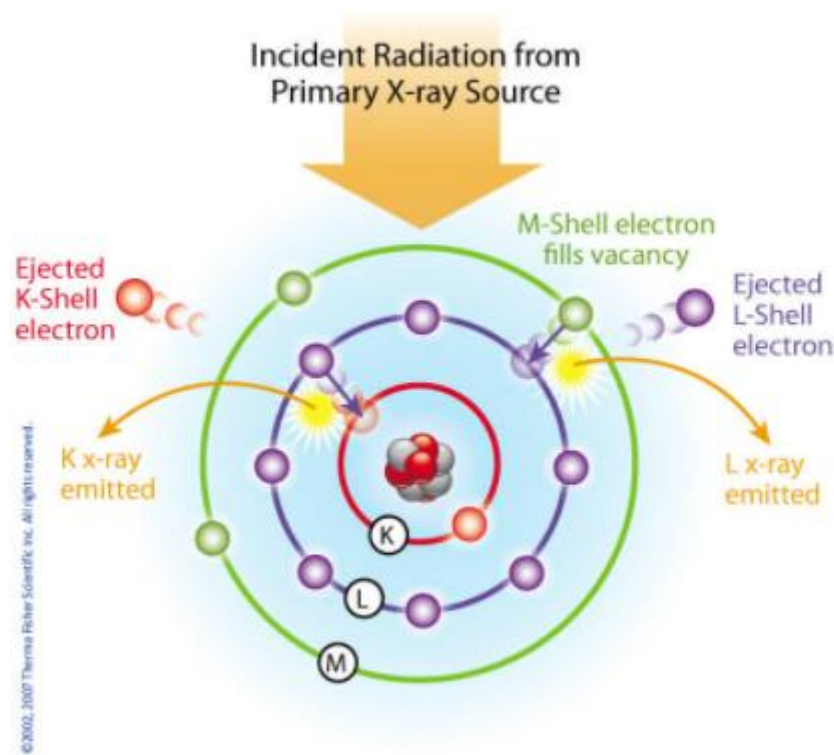


З нагрітого катода у рентгенівській трубці випромінюються **електрони**, які прискорюючись високою електричною напругою до великих швидкостей **бомбардують анодний матеріал**, який генерує первинне рентгенівське випромінювання. Затвор виступає як захисний пристрій і за потреби закриває доступ первинного рентгенівського випромінювання до вимірювальної камери.

За допомогою дзеркала та лінзи зображення спрямовують на кольорову відеокамеру.

Також, у центрі дзеркала є отвір для проходження первинного випромінювання.

Принцип роботи приладу



Діафрагма (коліматор) обмежує поперечний переріз первинного пучка, щоб випромінювання збудити тільки у плямі певного розміру. Під дією первинного рентгенівського випромінювання з атомів на поверхні зразка (шар покриття та матеріал основи) вилітають електрони з внутрішньої електронної оболонки. Електрони з зовнішніх електронних оболонок заповнюють утворені вакантні місця з випромінюванням флуоресцентного випромінювання, яке є характерним розподілом енергії для певного матеріалу. Енергетично-дисперсійний детектор вимірює розподіл енергії флуоресцентного випромінювання, багатоступенева електронна схема опрацьовує отримані сигнали, тобто лінії та піки характерного спектру хімічного елемента у зразку. Програмне забезпечення обчислює товщину покриття (покриття) та/або результат аналізу.

Отримання точного розташування місця вимірювання можливе завдяки спеціальній конструкції оптичного та рентгенівського наведення.

Теоретичні основи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

У рівнянні

$$h\nu = E_{зв} + E_{кін} = E_{зв} + mv^2/2$$

відображені важливі особливості зовнішнього фотоефекту.

Однак в деяких випадках для одержання точних значень енергії зв'язку $E_{зв}$ необхідно враховувати додаткові фактори, що відображають особливості досліджуваних систем.


Іон, що утворюється при видаленні електрона з атома або молекули, також одержує в результаті зіткнення з фотоном деяку кінетичну енергію, на яку повинна бути зменшена енергія вимірюваного фотоелектрона.

У цьому випадку рівняння фотоефекту має вигляд

$$h\nu = E_{зв} + E_{кін} + E_{від}, \text{ де } E_{від} - \text{енергія віддачі при емісії електрона.}$$

Однак маса утвореного іона настільки більша маси вилітаючого електрона, що кінетична енергія іона (відповідно до закону збереження імпульсу) дуже мала у порівнянні з енергією електрона, і її можна не враховувати при інтерпретації спектрів. При $h\nu \approx 1500\text{eV}$ $E_{від} \sim 0,1\text{eV}$, тому додатковим членом у рівнянні можна знехтувати.

Атоми, утворюючи молекулу, можуть коливатися один відносно іншого, молекула як ціле може ще й обертатися. У зв'язку з цим виникає необхідність врахування можливості знаходження молекули до і після вибивання фотоелектрона в станах з певною коливальною $E_{кол}$ і обертальною $E_{обер}$ енергіями.



Теоретичні основи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

Якщо електрон вибитий з деякого електронного рівня, а утворений іон перебуває в деякому коливальному й обертальному станах, то основне рівняння фотоефекту має вигляд

$$h\nu = E_{зв} + E_{кін} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{обер},$$

де $\Delta E_{кол}$ – зміна коливальної, а $\Delta E_{обер}$ – зміна обертальної енергії молекули при іонізації.

Таким чином, фотоелектрон, вибитий з якого-небудь електронного рівня з енергією $E_{зв}$, може мати різну $E_{кін}$ залежно від того, у який коливальний (обертальний) стан переходить молекула в процесі іонізації.

Видно, що кожному значенню $E_{кін}$ відповідає свій максимум у фотоелектронному спектрі. Так як $E_{зв} \gg E_{кол} > E_{обер}$, то відповідні лінії рентгеноелектронного спектра, зв'язані з різними значеннями $\Delta E_{кол}$ і $\Delta E_{обер}$, повинні виявитися у вигляді окремих максимумів на фоні основної лінії, відповідної до вибивання електрона з деякого електронного рівня.

Однак мала енергетична відстань між окремими коливальними й обертальними рівнями (< 0.1 eV) не дозволяє зазвичай виявити у фотоелектронному спектрі окремі лінії, пов'язані із цими рівнями.

Наявність відповідних рівнів проявляється у рентгеноелектронних спектрах у вигляді розширення основної фотоелектронної лінії, що відповідає відповідному електронному рівню.

Тонка структура лінії проявляється тільки за допомогою спектрометрів з дуже високою роздільною здатністю.

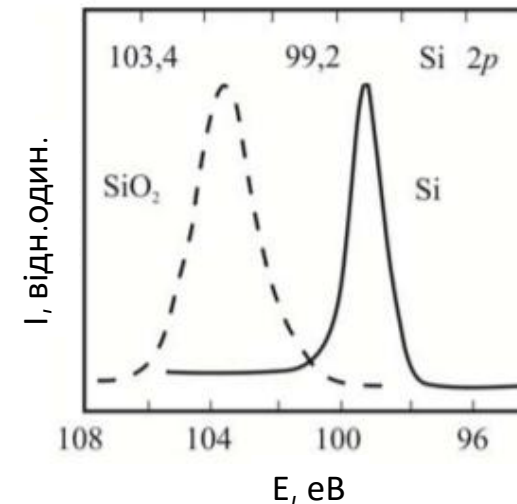


Хімічний зсув

Виявлення тонких моментів у зміні електронної структури проводиться, виходячи з так званих **хімічних зсувів рівнів електронних оболонок**, обумовлених **зміною густини одноелектронних станів у енергетичних зонах**. Будучи основною практичною цінністю рентгенофотоелектронних спектрів, хімічні зсуви ліній фотоелектронного спектра зумовлюються різними хімічними та електронними оточеннями атомів, впливом початкового стану, а також ефектами релаксації. **При цьому зміна енергії зв'язку остовних електронів (остовні електрони – електрони з найменшою енергією, найближчі до ядра, зазвичай, з К чи L-оболонки, ці електрони мають чітко визначені енергії і є локалізовані) у порівнянні з їх енергією в ізольованих атомах може досягати декількох, а іноді десяти і більше електронвольт.**

Аналіз хімічних зсувів допомагає вивчати **адсорбцію речовин і дозволяє зробити висновки про протікання різних стадій відповідних хімічних перетворень на поверхні твердого тіла** (наприклад, при вивченні хемосорбції чи каталізу на металах для визначення елементного складу поверхні).

Фізичні принципи, що лежать в основі інтерпретації спостережуваних хімічних зсувів, зводяться до різних моделей, що враховують **додавання або видалення заряду в валентній оболонці**.



Хімічний зсув лінії Si2p у кристалічному Si і SiO₂ відносно положення цієї лінії для кристалічного Si (фотони Al K α)

Вплив заряду валентної оболонки

Атомні орбіталі валентних електронів атомів утворюють сферичну хмарку електричного заряду, всередині якого знаходяться електрони остовних рівнів, наприклад 1s-електронів. Якщо заряд валентної оболонки збільшується або зменшується, наприклад, коли атом вступає в хімічний зв'язок з іншими атомами у молекулі або кристалі, то електричний **потенціал** всередині валентної оболонки **змінюється**. При перенесенні заряду q з валентної оболонки на нескінченність потенціальна енергія остовних електронів у полі, що створюється валентними електронами, які залишилися, зменшується на величину (в атомних одиницях)

$$\Delta E = q / r,$$

де r - ефективний радіус валентної оболонки.

Енергія зв'язку остовного електрона при цьому **зростає** на таку ж величину. Таким чином, для того щоб обчислити зміну енергії зв'язку остовного електрона за формулою необхідно знати тільки радіус валентної оболонки (це може бути середній радіус орбіталей валентних електронів). Їх використання показує, що на одиницю заряду, що видаляється з валентної оболонки із середнім радіусом 1 \AA , припадає **хімічний зсув енергії зв'язку остовних електронів приблизно 14 еВ**. Зсуви заряду, що фіксуються на практиці набагато менші цієї величини.

Якщо взяти до уваги, що валентні електрони при утворенні ковалентного хімічного зв'язку не переносяться на нескінченну відстань, а в разі іонного зв'язку між атомами А і В, переходять, наприклад, з валентної оболонки атома А у валентну оболонку атома В, то зсуви енергії остовних електронів стають рівні:

$$\Delta E = (1/r - 1/R) q$$

де R - відстань між ядрами двох атомів А і В у молекулі АВ.

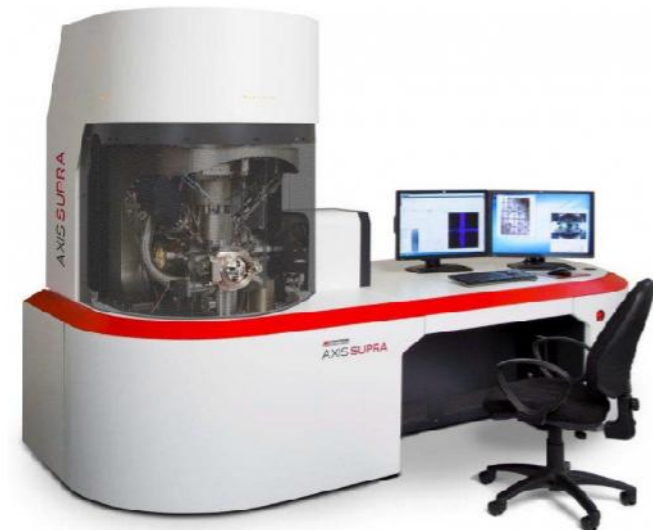
Вплив заряду валентної оболонки

Коли іони $+qA$ і $-qB$ розташовуються у вузлах кристалічної ґратки, обчислення кулонівської взаємодії основного електрона кожного атома з усіма іншими іонами в ґратці призводить до необхідності введення у вираз сталої Маделунга α , що дає:

$$\Delta E = (1/r - \alpha / R) q$$

Так як стала Маделунга для двоатомних кристалів, що складаються з однозарядних іонів, приблизно дорівнює 1,7, а відстані між найближчими сусідами у кристалі зазвичай становить 2,5 Å, то хімічний зсув при видаленні одного електрона, розрахований за формулою, наведеною вище, зменшується до 5eВ.

Більш точний розрахунок виходить при врахуванні електронної та атомної релаксації в твердому тілі.



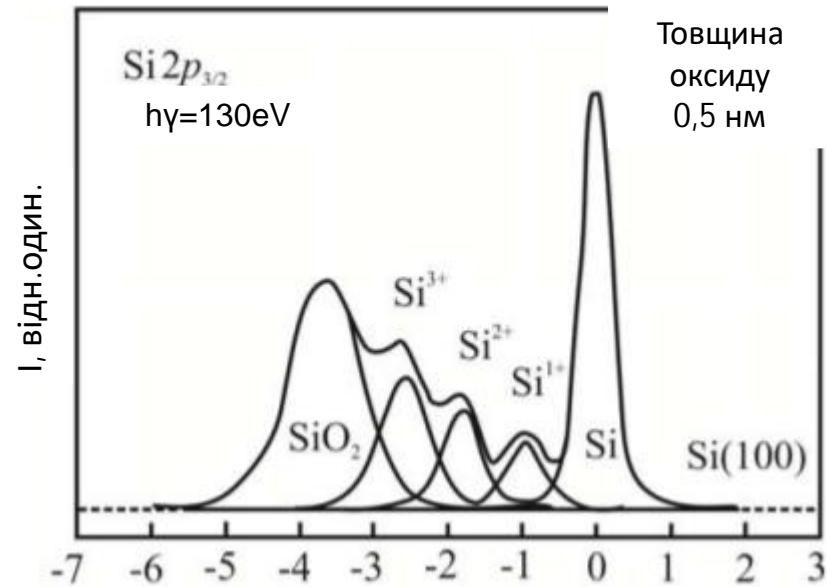
Вплив заряду валентної оболонки

При вищих ступенях окислення валентна оболонка повинна стискатися сильніше (тобто r зменшується). Отже, відповідно до запропонованої моделі, хімічний зсув на одиницю ступеня окислення повинен збільшуватися зі зростанням ступеня окислення. Енергія іонізації основного електрона в молекулі або адсорбційному комплексі залежить від ефективного заряду атома у системі, середнього радіусу валентної оболонки і енергії Маделунга $E_{\text{Мад}}$.

$$E_{\text{зв}} = E_{\text{Мад}} + qe^2 / r .$$

Даний підхід, який би розглядав взаємозв'язок хімічного зсуву і ефективного заряду атома, називається **електростатичною моделлю хімічного зсуву** або **моделлю потенціалу основного стану**.

Потенціал Маделунга, розрахований в іонному наближенні, може досягати десятків МеВ. Поділ енергії зв'язку на енергію кулонівського взаємодії і $E_{\text{Мад}}$ еквівалентно поділу електронної густини між атомами в молекулі і є істотним для іонних сполук з атомами, електронегативності яких сильно відрізняються (типу NaF).



Крім піків від чистого Si підкладки і шару SiO₂, в спектр іприсутні піки Si, що знаходиться на межі розділу Si-SiO₂ в станах з проміжним ступенем окислення. Чим вищий ступінь окислення, тим більша величина хімічного зсуву.

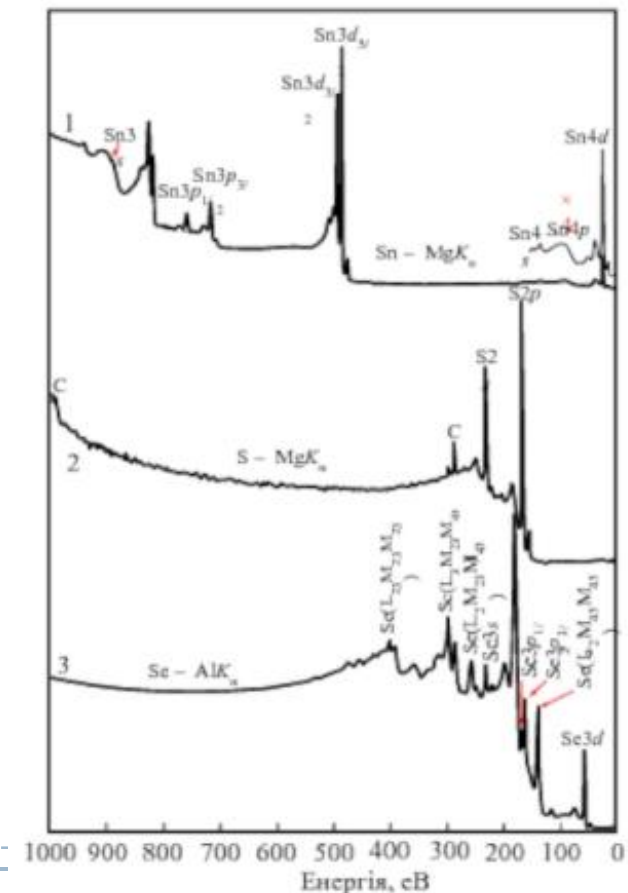
Застосування

Можливість визначення співвідношення елементів, що знаходяться в різних станах в **приповерхневому шарі**, робить даний метод **унікальним** для дослідження **тонких плівок, гетероструктур та наноструктур** (двовимірні масиви наночастинок, квантові точки, квантові нитки і т.д.), а також процесів, що відбуваються на поверхні матеріалів (наприклад, фізичної і хімічної сорбції, окислення, гетерогенного каталізу).

В електронній спектроскопії реалізуються три основні підходи:

- ✓ застосування рентгенівських променів, потоків моноенергетичних електронів або іонів для збудження електронів внутрішніх (остовних) оболонок, або метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС);
- ✓ використання більш м'якого ультрафіолетового випромінювання, що дозволяє досліджувати валентні рівні;
- ✓ дослідження енергетичного розподілу оже-електронів або електронна оже-спектроскопія (ЕОС).

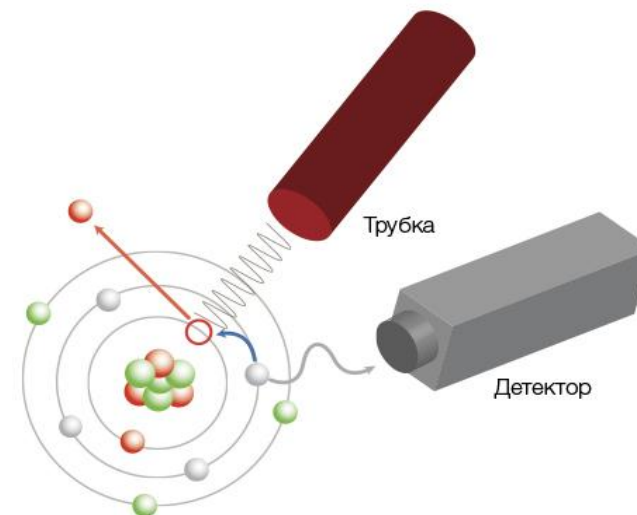
Експериментальні РФЕС спектри – це **згортка** енергетичного розподілу фотона, електронної структури початкового і кінцевого станів досліджуваного зразка, розширюючих ефектів часу життя іона після фотоіонізації, структури енергетичних втрат електронів при виході із твердого тіла і апаратурної функції спектрометра. На рисунку показано спектри елементарних олова, сірки та селену.



Лекція 4

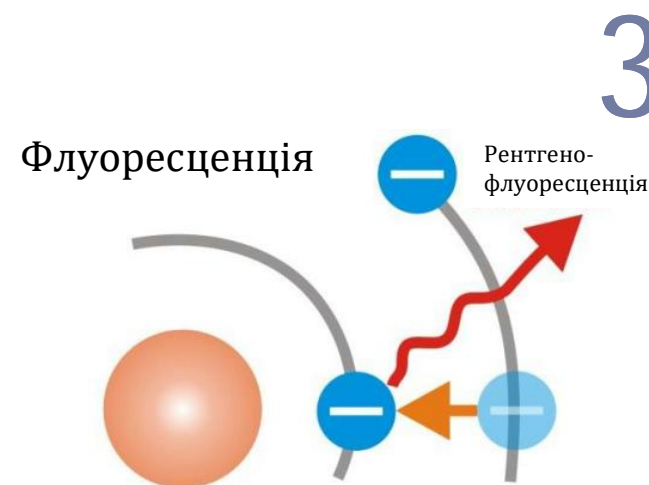
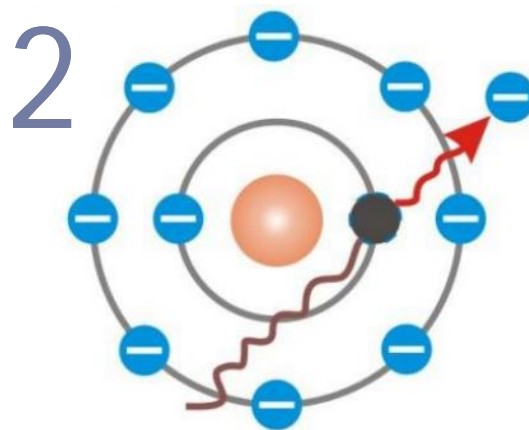
Рентгенівська флуоресцентна спектроскопія

1. Рентгенівське флуоресцентне випромінювання
2. Рентгенівські флуоресцентні спектрометри
3. Принцип рентгенівської флуоресцентної спектроскопії
4. Рентгенівські флуоресцентні аналізатори з хвильовою та енергетичною дисперсією
5. Методи рентгенівського флуоресцентного аналізу
6. Пробопідготовка
7. Застосування





Рентгенівське флуоресцентне випромінювання

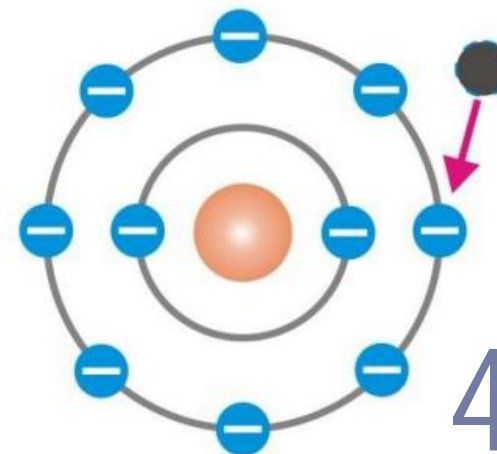


1 - поглинання первинного рентгенівського променя

2 - вибивання електрона цим променем

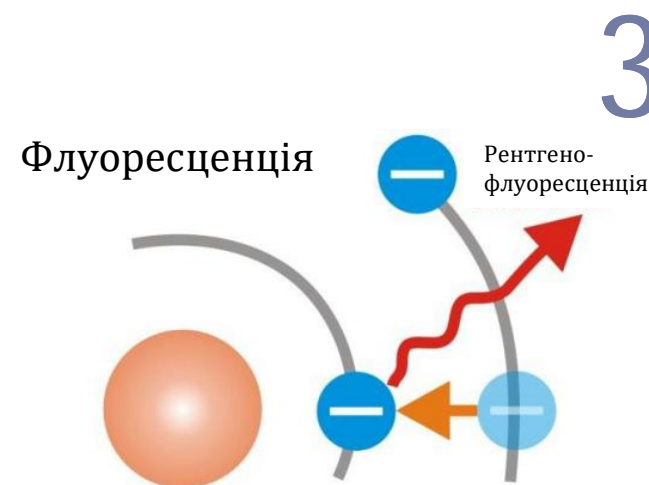
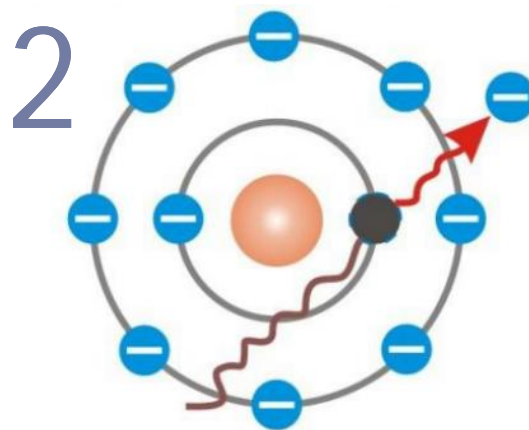
3 - повернення електрона на внутрішню оболонку із випромінюванням кванта енергії (флуоресценція)

4 - повернення атома у стаціонарний стан





Рентгенівське флуоресцентне випромінювання

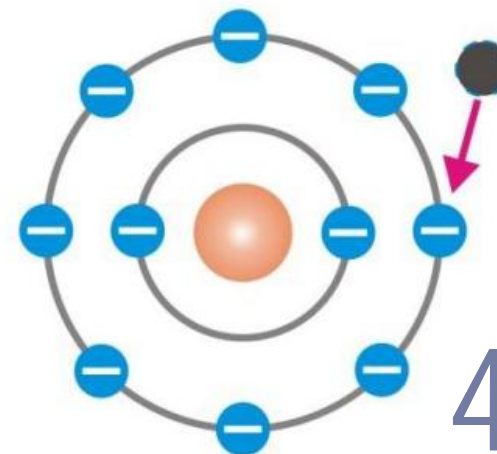


1 - поглинання первинного рентгенівського променя

2 - вибивання електрона цим променем

3 - повернення електрона на внутрішню оболонку із випромінюванням кванта енергії (флуоресценція)

4 - повернення атома у стаціонарний стан



Рентгенівське флуоресцентне випромінювання

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	A															

Деякі атоми поглинають падаючі рентгенівські промені і розсіюють їх як рентгенівські промені з іншою довжиною хвилі - **флуоресценція**.

Поглинання рентгенівських променів зменшує дифракційний сигнал тому флуоресцентне рентгенівське випромінювання збільшує фоновий шум.

Фоновий шум від флуоресцентних рентгенівських променів можна усунути, використовуючи:

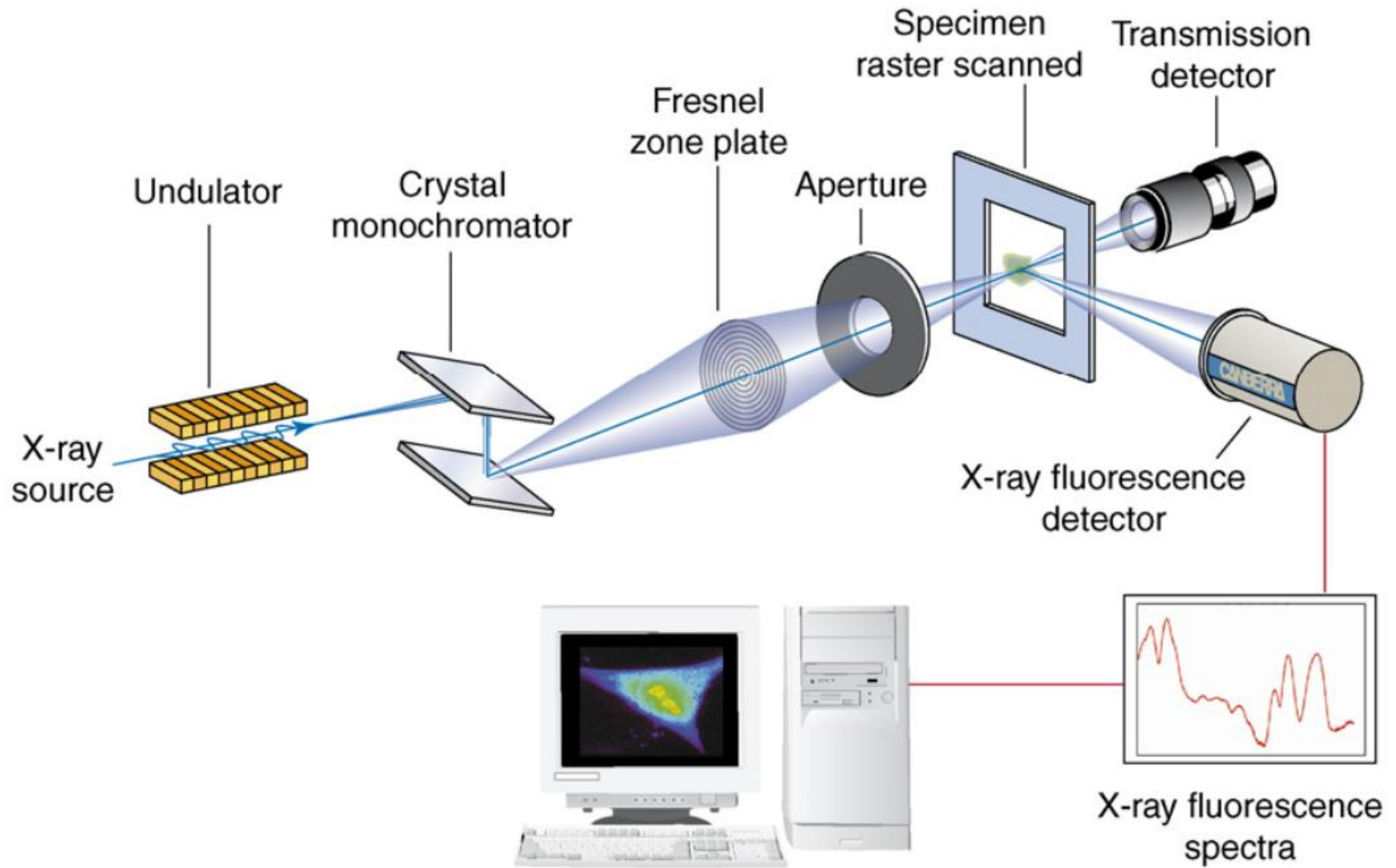
1. монохроматор дифрагованого випромінювання
2. детектор, по різному чутливий до хвиль різної довжини

Інтенсивність дифракційного променя можна збільшити лише за допомогою іншої довжини хвилі випромінювання.

Проблемними є другий і третій елементи перед матеріалом анода в Періодичній таблиці

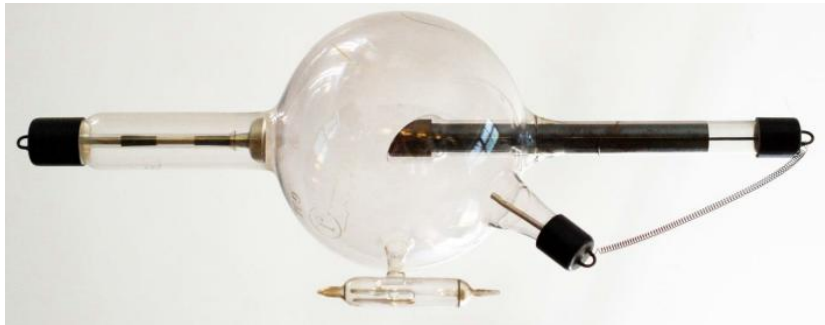
Для Cu елементи, які найбільше створюють флуоресцентний фон - Fe і Co

Рентгенівські флуоресцентні спектрометри



Рентгенівські флуоресцентні спектрометри

Сучасний рентгенофлуоресцентний спектрометр - це складний прилад, у якому проводиться детектування і реєстрація вторинного характеристичного випромінювання атомів, збудженого матеріалом проби під дією первинного випромінювання рентгенівської трубки. Власне спектрометр - це його частина, у якій крім детектування проводиться розкладання поліхроматичного вторинного спектра проби і виділення з нього флуоресцентного випромінювання елемента, що визначається (аналітична лінія).



Джерелом рентгенівського випромінювання для РФА є рентгенівські трубки

Мета - отримання потужного потоку рентгенівських квантів, що падають на поверхню проби.

Принцип - прискорення електронів в електричному полі і їх гальмування у відповідному матеріалі анода.



Рентгеновські флуоресцентні спектрометри

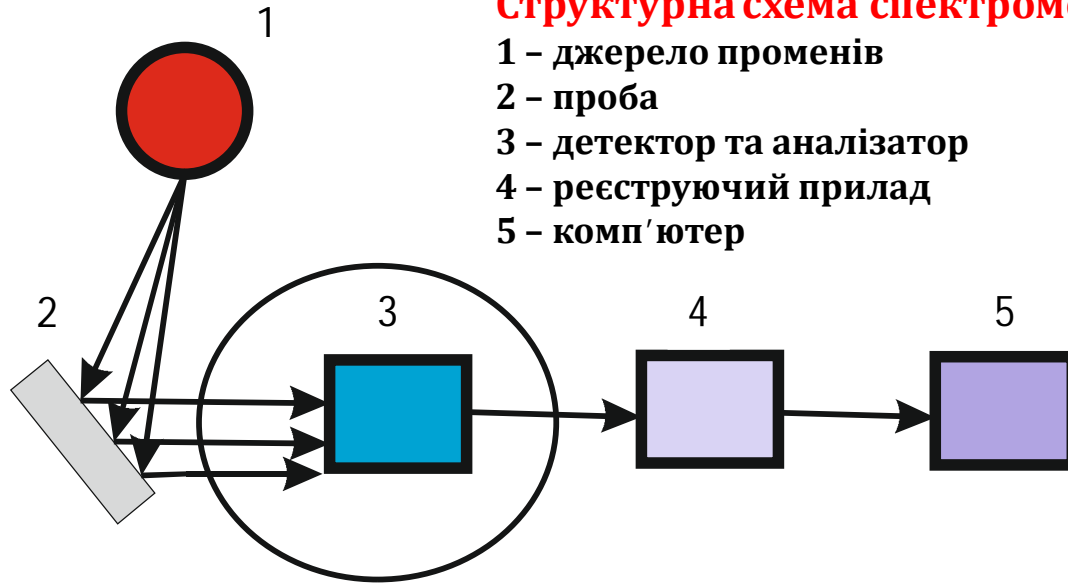
Еволюція приладів
(фірма Horiba)



Принцип рентгенівської флуоресцентної спектроскопії

Структурна схема спектрометра

- 1 - джерело променів
- 2 - проба
- 3 - детектор та аналізатор
- 4 - реєструючий прилад
- 5 - комп'ютер



Розкладання рентгенівського випромінювання

дифракційне відбивання монокристалом
випромінювання з певною довжиною
хвилі

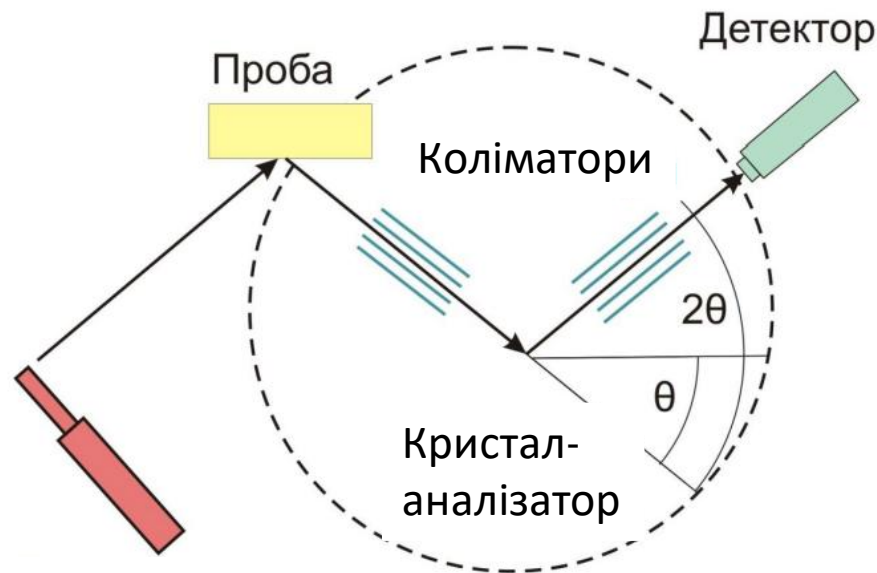
спектр розкладається за довжинами хвиль
(**хвильова дисперсія**)

залежність електричних імпульсів деяких
рентгенівських детекторів від енергії
випромінювання, що реєструється

спектр розкладається за енергіями
(**енергетична дисперсія**)

Рентгенівські флуоресцентні аналізатори з хвильовою дисперсією

Розкладання **рентгенівського спектра за довжинами хвиль** (хвильова дисперсія) ґрунтується на використанні **дифракції випромінювання на монокристалах**, яка відбувається відповідно до закону **Брега-Вульфа**: $n\lambda = 2d \sin\theta$
де λ - довжина хвилі випромінювання, дифракційно відбитого від площини монокристала, якщо кут падіння випромінювання на площину дорівнює θ (кут Брега); d - міжплощинна відстань для площини, що відбиває; $n = 1, 2, \dots$ - порядок відбивання (у рентгено-спектральній апаратурі зазвичай використовується тільки перший порядок - $n = 1$, наступні порядки створюють спектри, які заважають виокремити основні).



Рентгенівська
трубка

Щілинний **коліматор** забезпечує потрапляння на кристал **паралельного пучка флуоресцентного рентгенівського випромінювання**, що виходить з трубки під кутом θ . Детектор розміщений під кутом 2θ по відношенню до падаючого пучка, так що вимірює дифраговані на кристалі під кутом θ рентгенівські промені. Коліматор розміщений також й перед детектором.

Для реєстрації повного діапазону елементів, починаючи з атомного номера 4, необхідні різні типи кристалів з різними значеннями $2d$.

Рентгенівські флуоресцентні аналізатори з енергетичною дисперсією

У спектрометрах з енергетичною дисперсією «**дисперсія**» - визначення специфічної енергії - і обчислення числа рентгенівських фотонів, що володіють цією специфічною енергією, **виконується в один етап**. Спектрометри з енергетичною дисперсією побудовані на основі напівпровідникового кристала, який треба **охолодити** до **температури Пельтьє** (наприклад, рідким азотом).

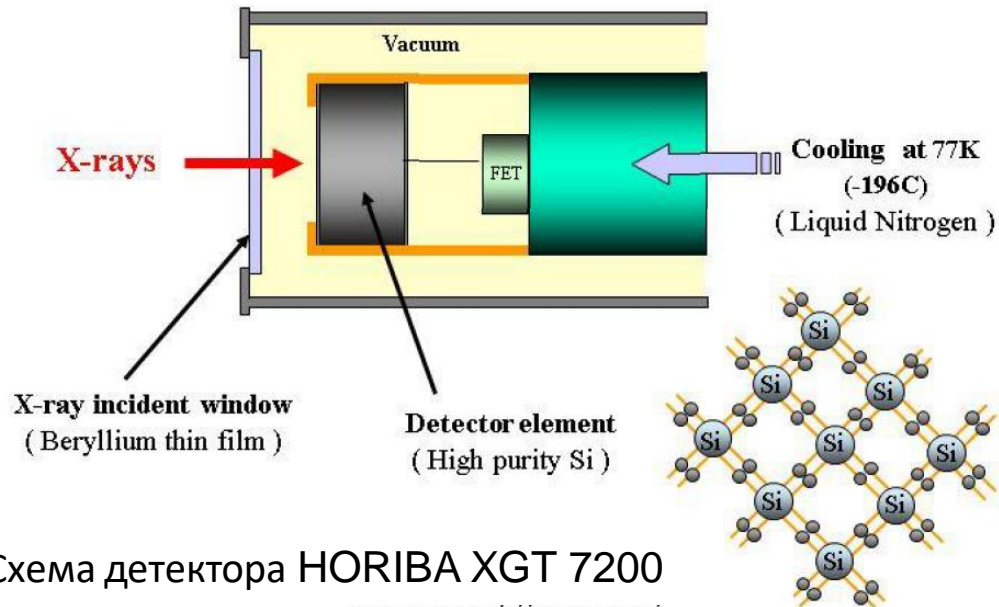
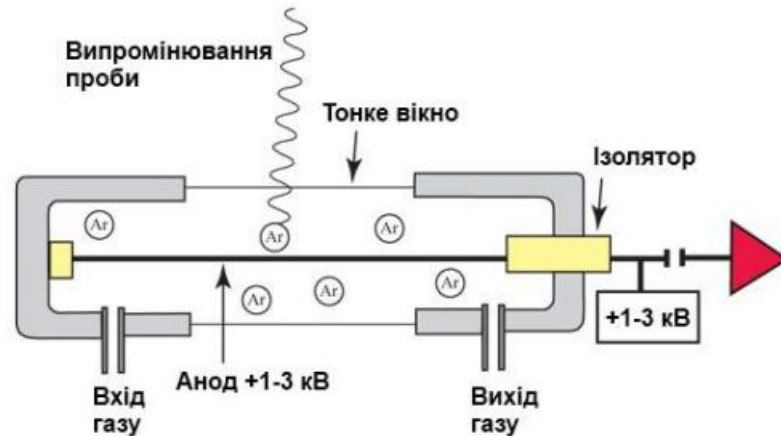


Схема детектора HORIBA XGT 7200

Спектрометри з енергетичною дисперсією мають просту механічну конструкцію, але використовують **складну електроніку** для обробки дуже слабких сигналів від детектора. Основна система включає рентгенівську трубку **низької потужності** і **Si(Li) -детектор**, які розміщені під кутом 45° один до одного. Щоб покращити визначення елементів з низьким атомним номером Z , всю систему **заповнюють гелієм чи вакуумують**. Точність аналізів є **нижчою** у порівнянні з спектрометрами з хвильовою дисперсією, але є **вищою** експресність аналізу.

Детектори рентгенівського випромінювання

Газорозрядний пропорційний лічильник

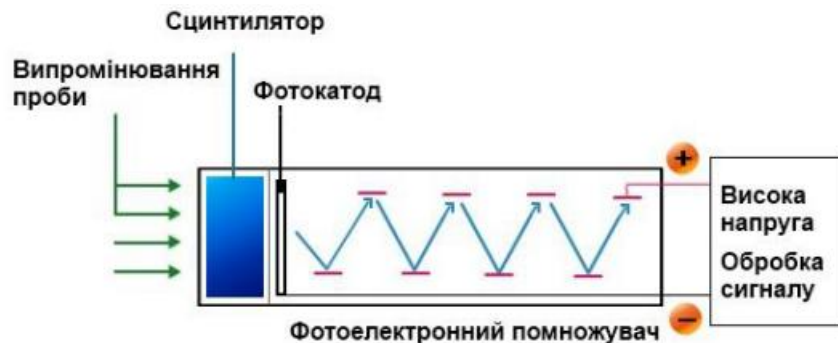


Складається з металевого корпусу, що виступає катодом, та натягнутої усередині тонкої металеві нитки, що виступає є анодом. До анода прикладена висока додатня напруга. У корпусі лічильника є вікна, прозорі для рентгенівського випромінювання. Як наповнювач камери лічильника використовують, як правило, інертні гази, найчастіше – аргон. При взаємодії з молекулою газу фотон рентгенівського випромінювання вибиває один з зовнішніх електронів, в результаті чого утворюється пара:



На утворення **однієї пари** в аргоні потребується в середньому **26,4 еВ**. Число пар, що утворюється одним фотоном, є пропорційним його енергії.

Сцинтиляційний лічильник



Для реєстрації рентгенівського випромінювання з енергією **> 6 кеВ (0,2 нм)** в спектрометрах з дисперсією за довжиною хвиль використовують сцинтиляційні лічильники. Робочим тілом в таких лічильниках зазвичай є монокристали (сцинтилятори) NaI, доповані Tl (2 мм, для повного поглинання високоенергетичних квантів). Зважаючи на гігроскопічність, кристал запаковують в алюмінієву фольгу із вхідними берилієвим та вихідним скляним вікнами. Через оптичний контакт сцинтилятор з'єднується з фотоелектронним помножувачем.

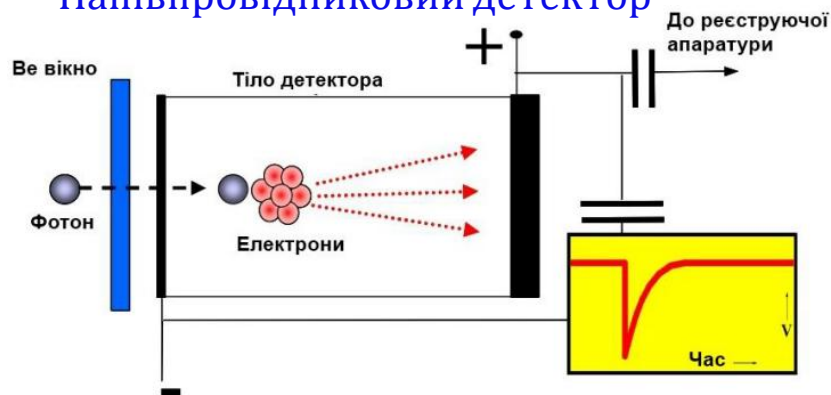
Детектори рентгенівського випромінювання

Сцинтиляційний лічильник

Перетворення енергії рентгенівського кванта на сигнал проходить у два етапи. Первинна іонізація у монокристалі викликає спалах (сцинтиляцію) у видимому діапазоні довжин хвиль. Для монокристала NaI(Tl) максимум люмінесценції – 410 нм. Енергія сцинтиляцій потім перетворюється на електричний імпульс за допомогою фотоелектронного помножувача. Амплітуда імпульсів напруги, що утворилися, як і в разі газорозрядного пропорційного лічильника, пропорційна енергії рентгенівського кванта, що детектується.

Газорозрядний пропорційний та сцинтиляційний лічильники вдало доповнюють один одного за ефективністю реєстрації довго- та короткохвильового рентгенівського випромінювання.

Напівпровідниковий детектор



В напівпровідниковому детекторі під дією рентгенівських квантів електрони з валентної зони переходять у зону провідності. Кожний перехід супроводжується утворенням дірки у валентній зоні, яка в електричному полі поводить себе як вільний позитивний заряд. Якщо прикласти до напівпровідника різницю потенціалів, електрони та дірки будуть переміщуватись до відповідних електродів.

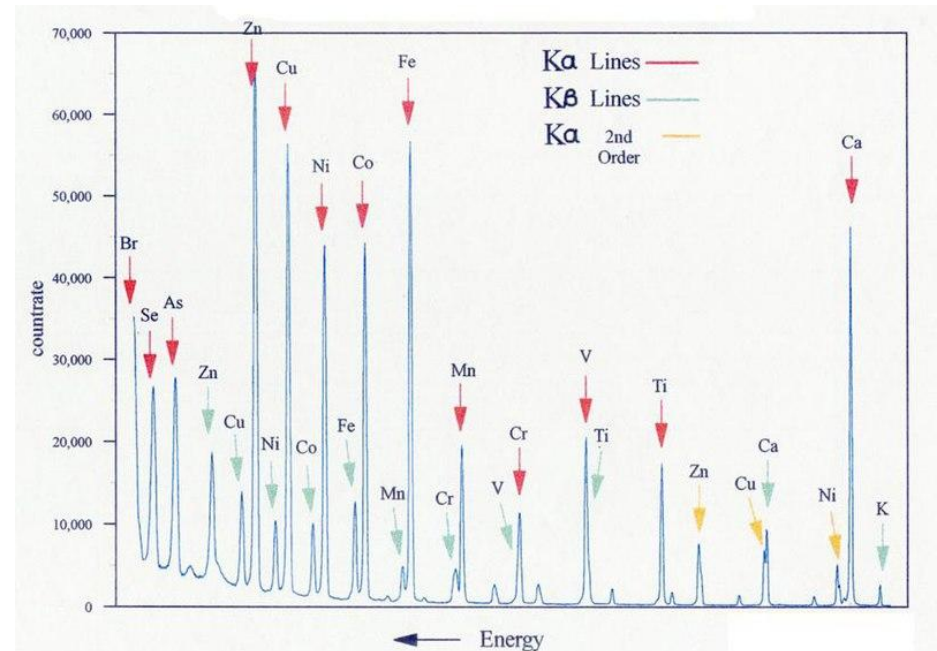
Середня енергія, що потребується на створення однієї пари електрон-дірка в кремнії при 100°K , становить 3,6 еВ, тобто майже на порядок менше, ніж у газорозрядному пропорційному лічильнику. Велика кількість носіїв заряду, що утворюються рентгенівськими квантами в тілі детектора, призводить до малих флуктуацій амплітуд імпульсів та високої роздільної здатності детектора. Такий детектор не потребує попереднього виділення певної довжини хвилі флуоресцентного випромінювання проби за допомогою кристал-аналізаторів і дозволяє отримувати повний спектр випромінювання проби. Для зменшення шумів детектора до нього вводять донорні домішкові атоми, зазвичай літій, та охолоджують при роботі рідким азотом або елементами Пельтьє. В даний час для Si(Li)-детекторів роздільна здатність складає 140-160 еВ на лінії MnK.

Методи рентгенівського флуоресцентного аналізу


Перехід від вимірної інтенсивності аналітичної лінії до вмісту елемента, що визначається - це завершальний процес рентгенофлуоресцентного аналізу. Основне його завдання - забезпечити отримання правильного значення концентрації елемента у аналізованому матеріалі. Цю задачу розв'язують різними шляхами у залежності від типу і ступеня складності хімічного складу проби, а також вимог, що ставляться до відтворюваності і правильності результатів аналізу.

Метод зовнішнього стандарту - при визначенні концентрації елемента інтенсивність його аналітичної лінії порівнюється з інтенсивністю такої ж лінії, зареєстрованих у певній послідовності або одночасно від незалежного випромінювача.

Метод внутрішнього стандарту - інтенсивність аналітичної лінії елемента, що визначається, порівнюється з інтенсивністю будь-якої іншої лінії, зареєстрованої у певній послідовності або одночасно від того ж випромінювача.



Методи рентгенівського флуоресцентного аналізу

- ✓ Прямий **спосіб** зовнішнього стандарту
 - ✓ **Спосіб** розведення проб нейтральним середовищем
 - ✓ **Спосіб** зовнішнього стандарту з поправками на поглинання
 - ✓ Способи калібрування - ґрунтується на порівнянні інтенсивностей аналітичних ліній проби і каліброваного зразка. Цей **спосіб** часто застосовують при рентгеноспектральному силікатному аналізі гірських порід і мінералів, скла, кераміки, сталей, сплавів, шихти і т.д
 - ✓ **Рівняння** зв'язку (спосіб Брітт і Бріссо)
 - ✓ **Рівняння** множинної регресії
 - ✓ **Спосіб** фундаментальних параметрів. Добре враховує вплив хімічного складу зразка на інтенсивність флуоресценції. Правильність результатів, отриманих цим способом, визначається тільки точністю фундаментальних параметрів (спектральний розподіл первинного випромінювання, масові коефіцієнти поглинання випромінювання, вихід флуоресценції і т. д.)
 - ✓ Класичний **спосіб** внутрішнього стандарту
 - ✓ **Спосіб** стандарту-фону
-
- 

Приготування проб

Важливим етапом у отриманні результату рентгено-флуоресцентного аналізу є **пробо-підготовка**. При оптимальному числі імпульсів $N=2 \cdot 10^6$, незначній апаратній похибці і незначній величині фону, відносне стандартне відхилення одиничного результату, обумовлене статистикою рахунку рентгенівських фотонів дорівнює $1/\sqrt{N} \approx 7 \cdot 10^{-4}$ тобто 0,07 відн. %.

Проте дійсна похибка рентгенофлуоресцентного аналізу у багатьох випадках перевершує приведену оцінку на півтора-два порядки. Оскільки рентгенофлуоресцентний аналіз є відносним методом, то важливо, щоб стандартні зразки складу та проби були адекватні, а спосіб їх отримання – добре відтворюваний. Важливо, щоб зразок був однорідним за хімічним складом і мав поверхню якнайкращої якості.

ПРОБОПІДГОТОВКА

Розчинів:

Перевагою рідких проб перед іншими є їх висока ступінь гомогенності, можливість легкого приготування синтетичних стандартних зразків, проста реалізація методу внутрішнього стандарту. Прямий РФА рідких проб застосовується, як правило, для визначення великих та середніх концентрацій елементів. Для визначення слідів метод застосовується не часто, оскільки в більшості випадків не досягається необхідний рівень нижньої межі визначення концентрації. Слід зазначити, що рідкі проби у більшості випадків не є безкінечно «товстими», тобто інтенсивність сигналу буде залежати від висоти рівня рідини у кюветі, що накладає певні вимоги до дозування проб.

Порошків: Переважно при аналізі природних та промислових об'єктів зразками є порошкові матеріали різної гомогенності та різних розмірів частинок. Для аналізу таких матеріалів найкраще виготовляти з них таблетки шляхом пресування, хоча є можливим і аналіз порошків у кюветах для сипучих проб (лінійні розміри частинок не повинні перевищувати 20–100 мкм). Для досягнення граничних значень інтенсивності випромінювання з метою виключення агломерації частинок можна проводити подрібнення у присутності леткого органічного розчинника чи з мікродобавками кремній-органічних рідин. Також, деякі матеріали пресують без добавок зв'язувальних речовин, деякі з пластифікатором (поліетилен, поліметилметакрилат, віск, целюлоза) або на підкладці з H_3BO_3 (при постійному тиску або для постійного об'єму для зразків різного фазового складу).

Сплавів: Якщо зразки є неоднорідними і не задовільняють вимогам прецизійного контролю вмісту основних компонентів, то добрі результати дає сплавляння матеріалу, що аналізується, з відповідним флюсом. Такий спосіб пробопідготовки дозволяє знехтувати впливом розмірних ефектів зерна та змінного складу зразка. За умови вдалого вибору розведення та відповідних добавках до флюсу можна також значно зменшити матричні ефекти. Як флюс найчастіше використовують борати лужних металів, фосфати, карбонати та сульфати лужних металів. Якщо сплав має схильність до кристалізації під час твердіння, до нього додають певну кількість склоутворювача. Найбільш ефективною добавкою є SiO_2 у вигляді кварцу або кремнезему (до 5 %).

Рентгенівська флуоресцентна спектроскопія. Застосування

Традиційно рентгенофлуоресцентним методом визначають головні компоненти - при аналізі матеріалів *металургійної, будівельної, скляної, керамічної, паливної промисловості, у геології*. Останнім часом спостерігається розширення сфери застосування методу за рахунок використання його для аналізу об'єктів довкілля, у медицині і наукових дослідженнях.



Зразки:

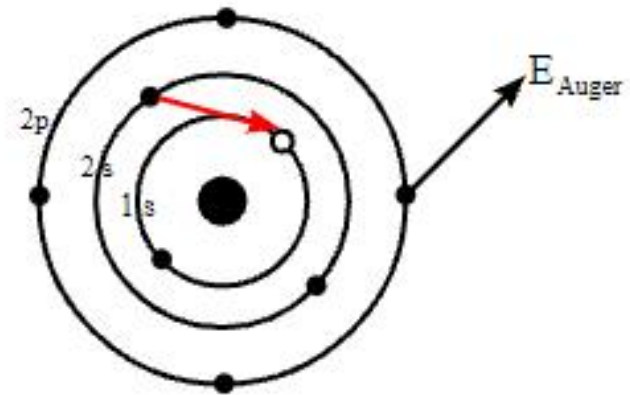
- тверді (порошкові, склоподібні, металеві)
- рідини.

РФА - це неруйнівний метод аналізу!

Лекція 5

Оже-спектроскопія

1. Оже-спектроскопія. Суть методу
2. Глибина виходу оже-електронів
3. Реєстрація оже-електронів
4. Отримання енергетичного спектра
5. Кількісна оже-спектроскопія
6. Растрова оже-спектроскопія



Auger electron emission





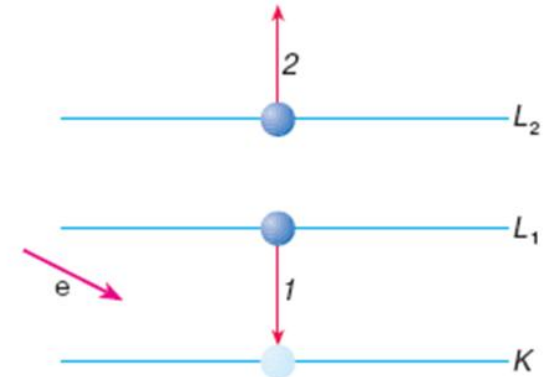
Pierre Auger



Lise Meitner

Оже-спектроскопія. Суть методу

У 1923 Ліза Майтнер відкрила перехід, що отримав назву оже-ефекту на честь французького дослідника П'єра Віктора Оже (P. Auger), який незалежно від неї відкрив його в 1925 році.



Суть методу:

На рисунку показано фрагмент електронної структури атома, до складу якого входять три електронних рівня, які частково або повністю зайняті електронами (вони позначені як K, L1, L2).

Якщо атом обстрілюється прискореними електронами e , енергія яких вища за потенціал іонізації рівня K, то існує ймовірність іонізації цього рівня, в результаті чого на ньому утворюється вакансія (світла кулька). Такий стан є енергетично невигідним для атома, тому через деякий час вакансія заповнюється за рахунок переходу електрона з вищого енергетичного рівня L1 (перехід позначений стрілкою 1). При цьому виділяється енергія, що дорівнює різниці енергій зв'язку електрона на рівнях K і L1. Надалі процес може йти двома шляхами: або буде випромінюватися рентгенівський фотон, або ця енергія без випромінювання буде передана іншому електрону, що знаходиться, наприклад, на рівні L2. Якщо цієї енергії буде достатньо, то відбудеться іонізація рівня L2, в результаті чого буде видано електрон (стрілка 2). Реалізація другої можливості і є власне Оже-процес, а емітований електрон називають Оже-електроном.

Оже-спектроскопія

Виявляється, що, вимірявши енергію такого електрона, можна визначити, якому хімічному елементу Періодичної таблиці відповідають атоми, обстріляні електронним пучком. Така можливість пояснюється тим, що **енергія Оже-електронів** не залежить від енергії бомбардуючих електронів, а визначається тільки електронною структурою атомів. Якщо позначити **Оже-процес** звичайним чином через послідовність рівнів, які беруть у ньому участь, KL_1L_2 , то в першому наближенні енергія оже-електронів $E(KL_1L_2)$ визначається формулою:

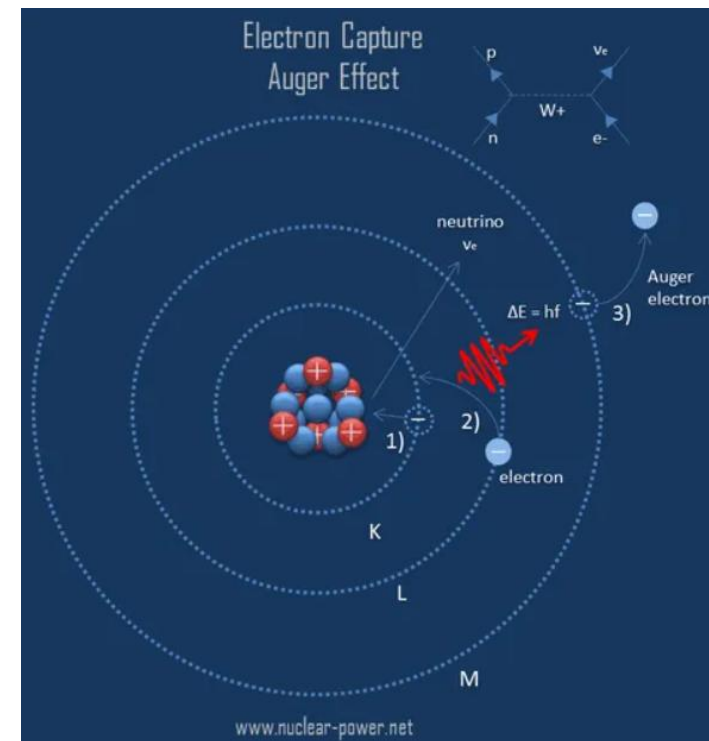
$$E(KL_1L_2) = E(K) - E(L_1) - E(L_2),$$

де $E(K)$, $E(L_1)$ і $E(L_2)$ – енергії зв'язку електронів на рівнях K , L_1 і L_2 .

При точнішому підході, для енергії Оже-електронів вводять поправку ΔE , пов'язану з тим, що після Оже-процесу в атомі утворюються дві дірки. Існують різні способи визначення ΔE . Найпростішим є спосіб, при якому наявність дірок враховується через залученням даних для сусіднього елемента з вищим атомним номером. Тоді в загальному випадку для будь-якого Оже-процесу ABC , що відбувається в атомі з порядковим номером Z , можна записати:

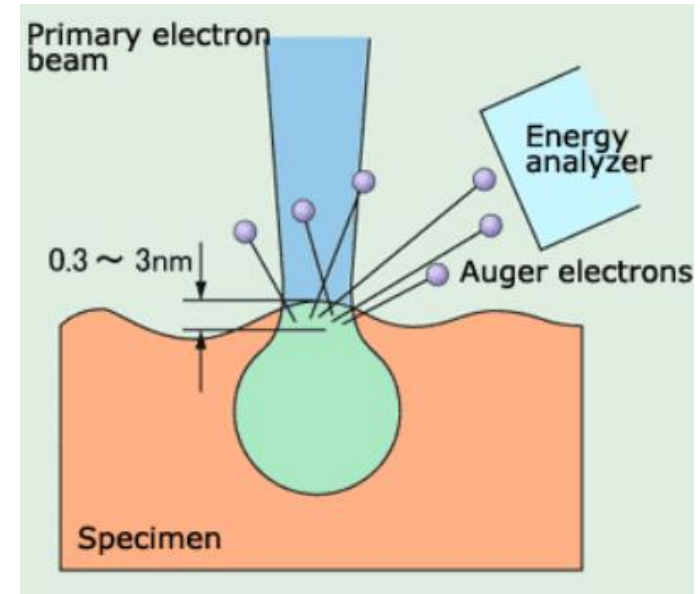
$$E^Z(ABC) = E(A)^Z - E(B)^Z - E(C)^{Z+1}$$

де через A , B і C позначені рівні, що беруть участь у процесі.



Глибина виходу оже-електронів

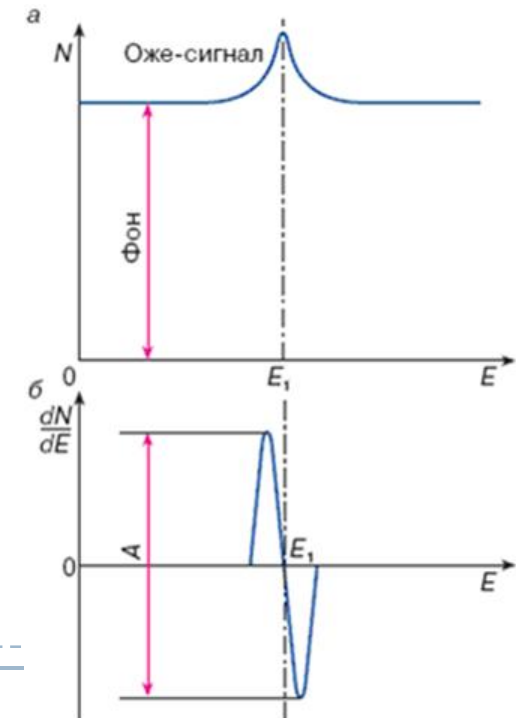
Головною перевагою ОЕС у порівнянні з багатьма іншими методами є дуже мала глибина аналізу, що робить цю методику придатною для дослідження поверхні. У свою чергу, глибина аналізу визначається довжиною вільного пробігу електронів в твердому тілі в сенсі непружних взаємодій. Якщо зароджений в твердому тілі оже-електрон при русі до поверхні зазнає хоч однієї непружної взаємодії (наприклад, здійснить іонізацію атома), то він втратить частину енергії і не буде зареєстрований у спектрі вторинних електронів, який формується при бомбардуванні твердого тіла прискореними електронами. Тобто Оже-електрони, народжені на більшій глибині, ніж довжина вільного пробігу не будуть нести інформацію про розміщення атомів даного типу. Довжина вільного пробігу сильно залежить від швидкості руху, а отже, і від енергії електронів. Зазвичай досліджуються Оже-електрони з енергіями від декількох десятків МеВ до декількох кеВ. У всіх матеріалах довжина вільного пробігу (а отже, і глибина аналізу) таких електронів не перевищує 2-3 нм, тобто величини, співрозмірної з періодом кристалічної решітки твердого тіла. При цьому лівова частка інформації надходить з глибини 0,5-1,0 нм, що і робить ОЕС унікальним методом дослідження поверхні.



Реєстрація оже-електронів

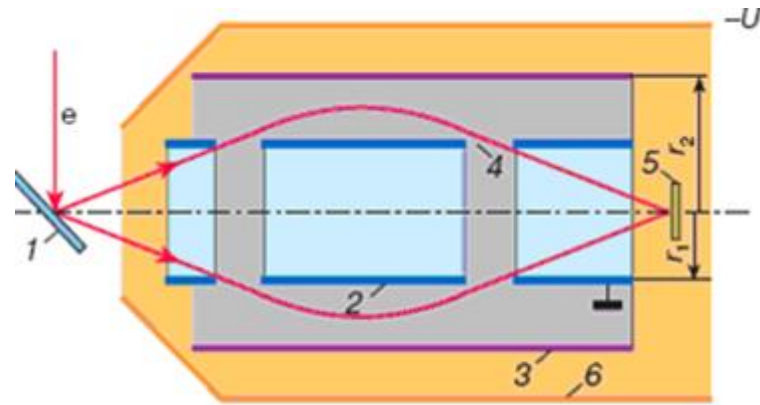
Оже-ефект був відкритий в 1925 році, то перші прилади, в яких він був використаний для дослідження поверхні, з'явилися лише в 60-х роках ХХ століття. Така велика затримка в часі пояснюється складністю фіксації спектра вторинних електронів, що утворюються при бомбардуванні твердого тіла прискореними електронами. Виявляється, що в області енергій, в якій знаходяться оже-електрони, існує велика кількість непружнорозсіяних первинних електронів, які утворюють суцільний спектр, що є фоном, на якому доводиться виділяти оже-електрони. Струм непружнорозсіяних електронів на кілька порядків перевищує струм оже-електронів, тому виникає звичайна складна задача виділення корисного сигналу на рівні великого фону. Це завдання вперше була вирішено в 1962 році Л.А. Харрісом, після чого почався період бурхливого розвитку Оже-електронної спектроскопії. На рисунку зображено ділянку енергетичного спектру (N - число електронів, E - їх енергія) вторинних електронів, в яку потрапляють і оже-електрони з енергією E_1 .

Як видно, оже-електрони утворюють **однополярний пік дуже малої інтенсивності**, який накладається на великий фоновий струм непружнорозсіяних електронів, при цьому останній відносно слабо залежить від енергії. Харріс запропонував продиференціювати спектр $N(E)$, тобто перетворити його в dN/dE , в результаті чого фон практично зникає, а на місці слабого Оже-сигналу дзвоноподібної форми з'являється **інтенсивний біполярний пік з амплітудою A** (рис. б), який легко може бути зареєстрований. При цьому диференціювання здійснюється електричними методами безпосередньо в процесі запису спектра.



Отримання енергетичного спектра

Енергоаналізатор – пристрій для виявлення оже-електронів, що знаходяться у дуже вузькому інтервалі енергій. У оже-спектроскопії найчастіше використовують електростатичні аналізатори, зокрема аналізатори типу "циліндричне дзеркало". На рисунку наведено схематичне зображення такого аналізатора. Одночасно з цим показано зразок 1, бомбардований прискореними електронами, який в даному випадку є джерелом вторинних електронів, в тому числі і оже-електронів. Основними елементами аналізатора служать два металевих коаксіальних циліндри 2 і 3 з радіусами r_1 і r_2 . Внутрішній циліндр зазвичай заземлюють, а на зовнішній подається негативний (щодо землі) потенціал, який може бути змінений в досить широких межах. Таким чином, між циліндрами формується поле. Вторинні електрони через спеціальні входні вікна у внутрішньому циліндрі потрапляють в це поле і у процесі свого руху відхиляються до осі циліндра.

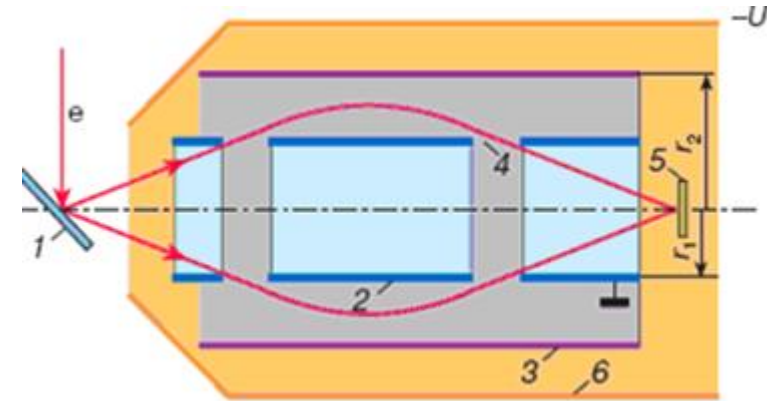


Схематичне зображення енергоаналізатора типу "циліндричне дзеркало":

- 1 - зразок,
- 2 - внутрішній циліндр,
- 3 - зовнішній циліндр,
- 4 - вікна для входу і виходу електронів,
- 5 - колектор,
- 6 - магнітний екран

Отримання енергетичного спектра

При деякому значенні потенціалу U на зовнішньому циліндрі тільки електрони з енергією E проходять у вихідні вікна у внутрішньому циліндрі і потрапляють на колектор. Зміна потенціалу U призведе до того, що на колекторі будуть збиратися електрони з іншим значенням енергії. Якщо виконати повільну розгортку напруги між циліндрами, то буде записано безперервний спектр вторинних електронів. Це сильно спрощений опис принципу роботи аналізатора. Насправді рух електронів відбувається по досить складних траєкторіях, а реєструються електрони не з фіксованою енергією (навіть при $U = \text{const}$), а в деякому інтервалі енергій, який визначається конструкцією аналізатора, якістю його виготовлення та іншими факторами. Цей інтервал визначає енергетичну роздільну здатність аналізатора, тобто мінімальну відстань між двома близько лежачими піками в спектрі, які ще можуть бути помітні. На точність вимірювань енергій впливають зовнішні магнітні поля (в тому числі і магнітне поле Землі). Це пов'язано з тим, що легкі електрони сильно відхиляються навіть у слабких магнітних полях. Для захисту від них використовується спеціальний магнітний екран 6.



Схематичне зображення енергоаналізатора типу "циліндричне дзеркало":

- 1 - зразок,
- 2 - внутрішній циліндр,
- 3 - зовнішній циліндр,
- 4 - вікна для входу і виходу електронів,
- 5 - колектор,
- 6 - магнітний екран

Кількісна оже-спектроскопія


Основне завдання:

визначення концентрацій атомів, що входять до складу багатокомпонентних зразків.

Зрозуміло, що інтенсивність оже-сигналів (струм електронів, що з'являються в результаті оже-процесу в будь-яких атомах) і концентрація атомів взаємопов'язані. Для того щоб встановити цей зв'язок, коротко розглянемо основні фактори, що впливають на величину цього струму.

Переріз іонізації Першим і необхідним етапом будь-якого оже-процесу є іонізація внутрішнього рівня первинним електроном. Характеристикою ефективності іонізації є величина перерізу іонізації S , яка залежить як від глибини розміщення рівня, так і від енергії первинного електрона. Переріз іонізації є не що інше, як ймовірність іонізації в розрахунку на один атом. Залежність s від енергії має досить складний характер, і універсальної формули для його визначення не існує. Найчастіше користуються напівемпіричними формулами, які добре узгоджуються з експериментальними даними. Згідно з цими виразами існує енергетичний поріг, що співпадає з енергією зв'язку електрона $E(A)$ на рівні A . При енергії первинного електрона E_p , яка дорівнює $(3-4)E(A)$, характерний максимум, після якого спостерігається повільний спад. З такого спрощеного опису вже можна зробити висновок про те, що максимальне число оже-електронів, а отже, і максимальна чутливість методу реалізується в разі, коли $E_p = (3-4) E(A)$.

Ймовірність оже-процесу Наступний етап - сам оже-процес, що характеризується ймовірністю γ , від якої також залежить кількість оже-електронів. Конкуруючим процесом після іонізації рівня є випромінювання фотона (флуоресценція). Виявляється, що набагато простіше визначити ймовірність флуоресценції ω , ніж величину γ . Тому для опису ймовірності оже-процесу користуються величиною $1 - \omega$.



Кількісна оже-спектроскопія

Глибина виходу оже-електронів Кількість оже-електронів залежить також від того, з якої глибини вони виходять. Утворений на певній глибині оже-електрон при русі до поверхні може взяти участь у непружних зіткненнях і втратити частину своєї енергії. Такі електрони не можуть бути зафіксовані з розгляду того, що часто за глибину виходу оже-електрона беруть середню довжину пробігу для непружних зіткнень λ , що залежить від $E(ABC)$. Глибина виходу, мабуть, найменш вивчений параметр, який використовується в кількісному оже-аналізі.

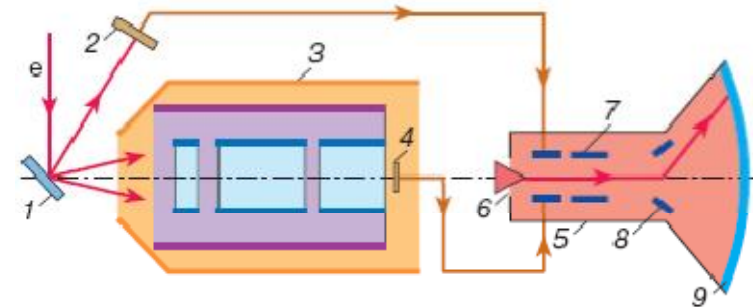
Коефіцієнт зворотного розсіювання Іонізація атомів в зоні виходу оже-електронів може здійснюватися не тільки електронами первинного пучка, а й частиною зворотньорозсіяних електронів, що мають досить велику енергію. Це призводить до збільшення виходу оже-електронів, що може бути враховано введенням коефіцієнта зворотного розсіювання R , який визначається як теоретично, так і експериментально. Однак для багатоконпонентних об'єктів це зробити доволі складно!



Растрова оже-спектроскопія

Оже-електронна спектроскопія дає інформацію про елементний склад ділянки поверхні тіла, розміри якого визначаються розмірами самого електронного зонда (пучка первинних електронів). У Оже-спектрометрах першого покоління діаметр електронного пучка становив десяти (в кращому випадку соті) частки міліметра, такого ж порядку була просторова роздільна здатність.

Основою нового оже-спектрометра є скануючий (растровий) електронний мікроскоп, в якому електронний пучок дуже малого діаметру (кілька нанометрів) пересувається в двох перпендикулярних напрямках, просвічуючи певну ділянку поверхні. Величина струму вторинних електронів при цьому залежить від властивостей поверхні. Таким чином, в кожен момент часу вторинні електрони характеризують ділянку, що визначається розмірами електронного пучка. Візуалізація картини здійснюється за допомогою електронно-променевої трубки, у якій синхронно з електронним зондом рухається свій електронний пучок.



Схематичне зображення растрового оже-спектрометра:

- 1 - зразок,
- 2 - колектор для збору вторинних електронів,
- 3 - енергоаналізатор електронів,
- 4 - детектор енергоаналізатора,
- 5 - електронно-променева трубка,
- 6 - катод електронної гармати,
- 7 - модулятор електронної гармати,
- 8 - відхиляючі пластини електронно-променевої трубки, що служить для отримання растру,
- 9 - екран електронно-променевої трубки


Растрова оже-спектроскопія

Якщо сигнал, пропорційний струму вторинних електронів, подати на моделюючий електрод електронної гармати трубки, то на екрані ми побачимо зображення поверхні у режимі вторинних електронів. *Такий прилад дозволяє отримати картину, яка відображатиме емісійні властивості об'єкта.*

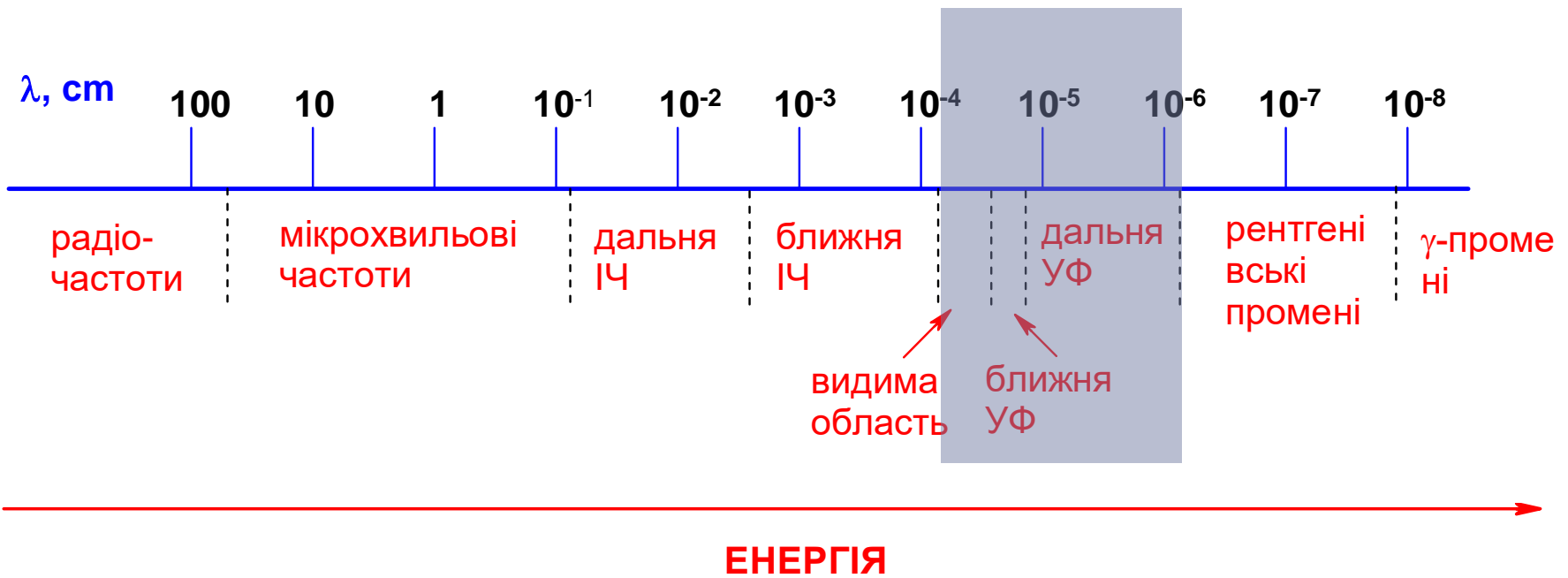
При цьому сказати що-небудь про елементний склад є непростим завданням. **Якщо поряд з колектором вторинних електронів, встановити енергоаналізатор, то вийде прилад, на якому можна отримувати зображення поверхні не тільки у вторинних електронах, але й в оже-електронах.**

Для цього енергоаналізатор необхідно налаштувати на енергію Оже-електронів, які нас цікавлять, а на екрані ми отримаємо розподіл відповідного елемента на поверхні. Для отримання інформації про розподіл всіх домішок, треба по черзі налаштовуватися на інші енергії Оже-електронів. На рисунку на попередньому слайді приведено спрощене схематичне зображення такого приладу. Істотною відмінністю скануючого Оже-спектрометра від звичайного растрового електронного мікроскопа є конструкція вакуумної системи, що дозволяє досягати тисків **$p < 10^{-8}$ Па** (у звичайних $p \sim 10^{-3}-10^{-4}$ Па).

Такий надвисокий вакуум необхідний, оскільки глибина виходу оже-електронів становить (0,5-1) нм і будь-які вкраплення, в тому числі і адсорбовані частинки із залишкової атмосфери аналітичної камери, призводять до сильного спотворення результатів.

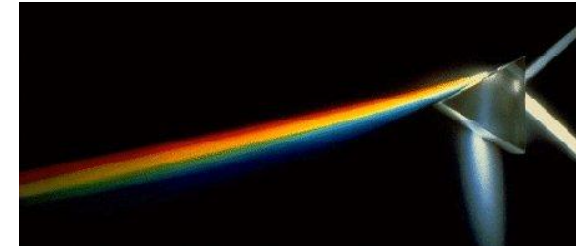
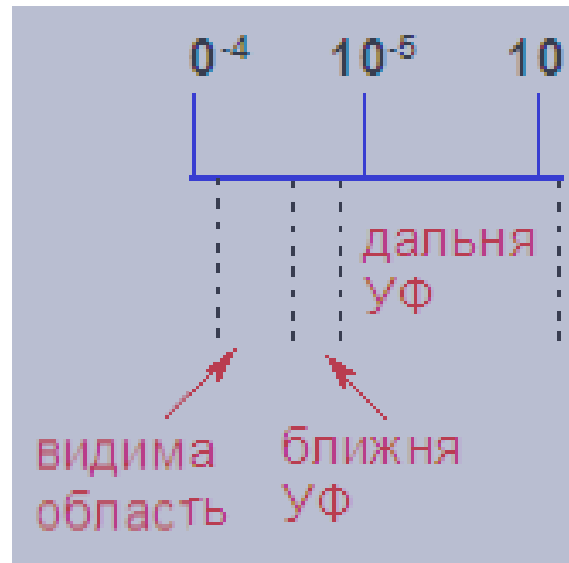


Спектральні методи дослідження



Спектральні методи дослідження

**Електрони
зовнішніх
електронних
оболонок**



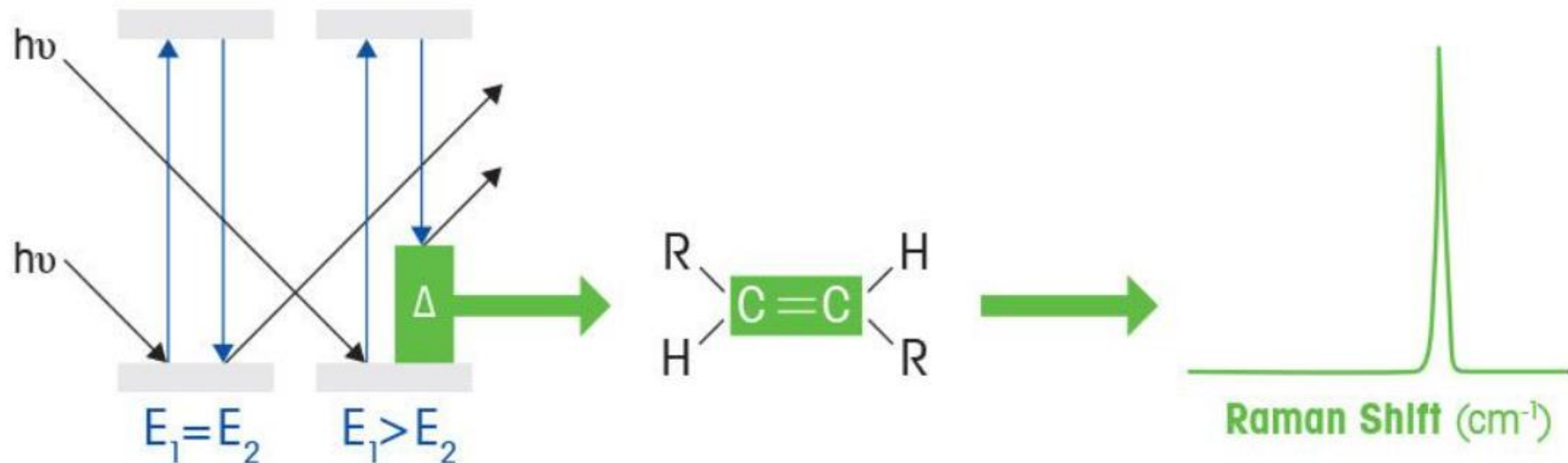
**КОМБІНАЦІЙНЕ
РОЗСІЮВАННЯ**



Лекція 6

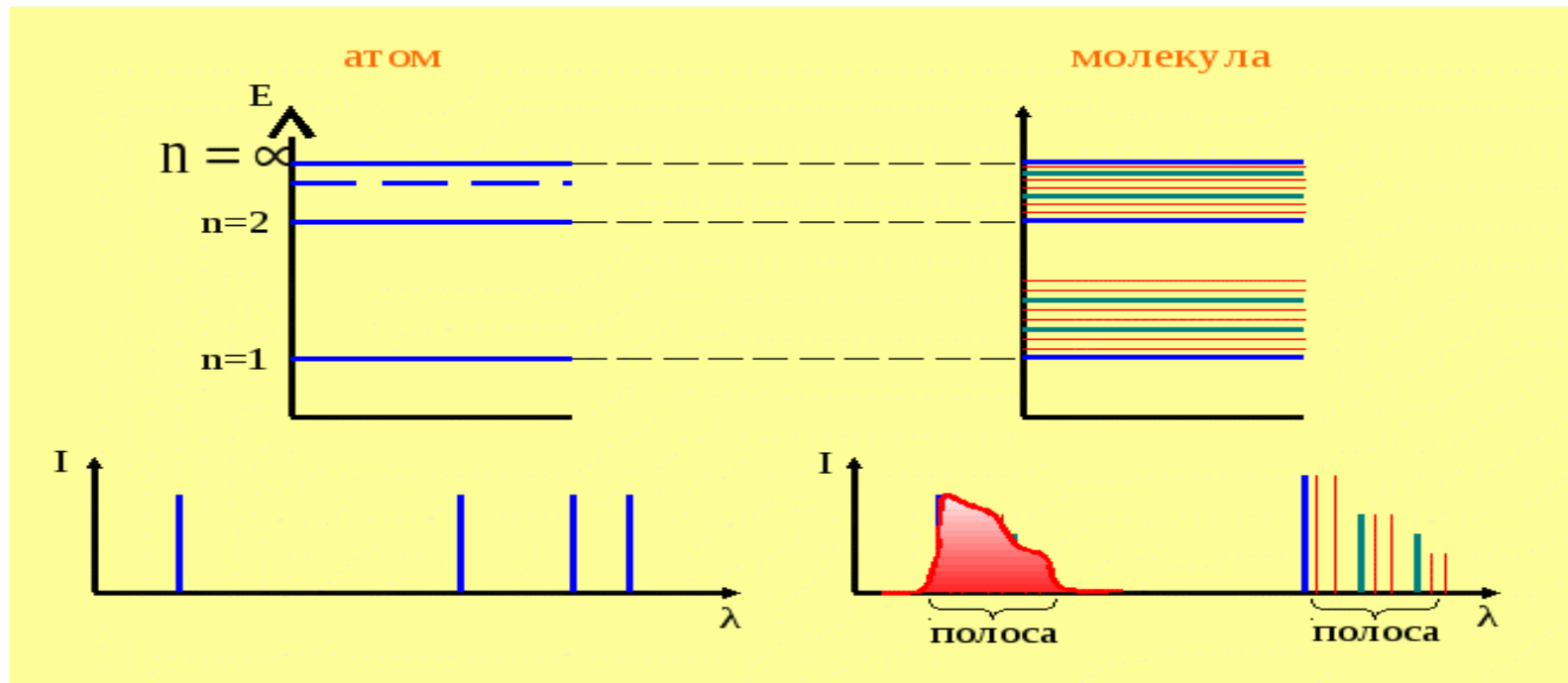
Комбінаційне розсіювання

1. Фізичні основи молекулярної спектроскопії
2. Коливальні спектри. Модель
3. Теорія комбінаційного розсіювання
4. Комбінаційне розсіювання. Відкриття явища
5. Комбінаційне розсіювання. Переваги
6. Комбінаційне розсіювання. Схема приладу
7. Комбінаційне розсіювання. Різновиди методик



Фізичні основи молекулярної спектроскопії

Структура енергетичних рівнів молекул є набагато складнішою ніж у атомів. Це обумовлено тим, що повна енергія молекули складається не тільки з **електронної**, але й **енергії коливань ядер** та енергії **обертання молекули**. У зв'язку із цим у випромінюванні молекул спостерігаються **електронні, коливальні та обертальні спектри**, а також їх комбінації (наприклад, коливально-обертальні спектри).

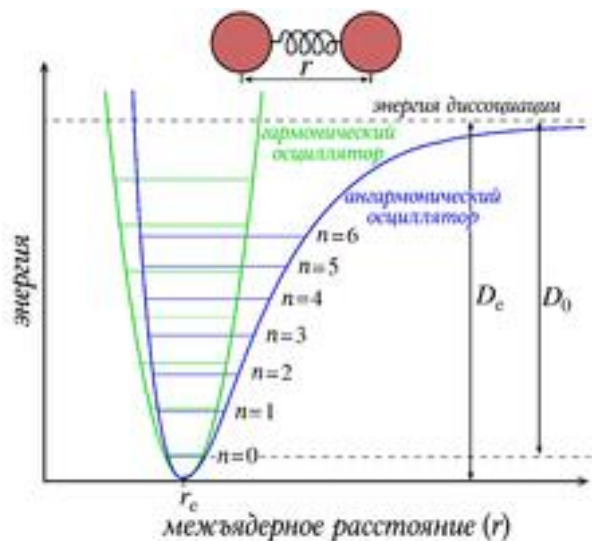


Схематично показані енергетичні рівні і спектр ізольованого атома і молекули

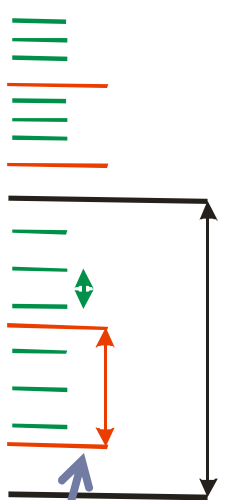
Енергетичні рівні

Фізичні основи молекулярної спектроскопії

Енергія переходів

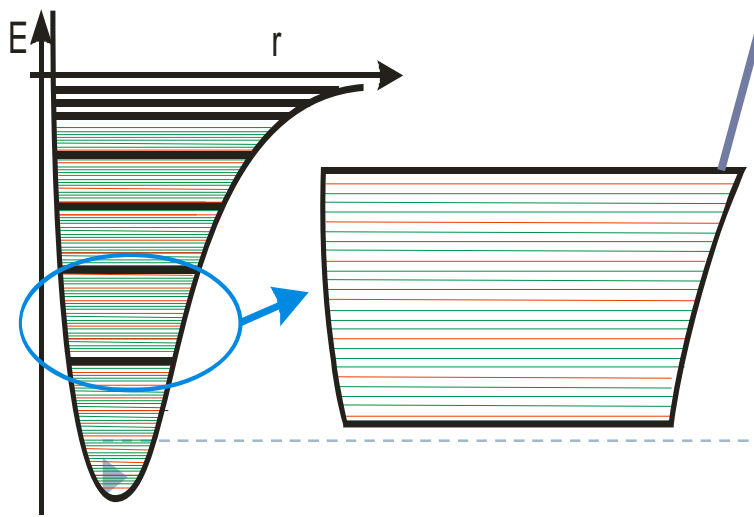


Потенційні криві для гармонічного і ангармонічного осциляторів



- } обертальні рівні (j)
- } коливальні рівні (v)
- } електронні рівні (n)

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\omega$$



$$E_{j,j+1}^{об} \sim 10^{-3}-0,1 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{v,v+1}^{кол} \sim 0,1-10 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{n,n+1}^e \sim 10-10^6 \text{ кДж/моль}$$

Фізичні основи молекулярної спектроскопії

Згідно з квантовою механікою енергія всіх видів руху в молекулі може набувати тільки певних значень, тобто вона **квантується**. У першому наближенні окремі види молекулярних рухів – рух електронів, коливання ядер та обертання молекули – можна вважати незалежними одне від одного.

Повна енергія E молекули може бути представлена як сума окремих складових:

$$E = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{обер}} + W_{\text{ел.кол}} + W_{\text{ел.кол}} + W_{\text{кол.оберт}}$$

де $E_{\text{ел}}$ – електронна енергія молекули

$E_{\text{кол}}$ – коливальна енергія (періодична зміна відносного розміщення атомів у просторі)

$E_{\text{обер}}$ – обертальна енергія (періодична зміна орієнтації молекули у просторі)

$W_{\text{ел.кол}}$ – енергія взаємодії електронної і коливальної складових

$W_{\text{ел.кол}}$ – енергія взаємодії електронної і обертальної складових

$W_{\text{кол.оберт}}$ – енергія взаємодії коливальної і обертальної складових

Наближення Борна-Оппенгеймера

$$E \approx E_e + E_{\text{кол}} + E_{\text{об}}$$

E_e – енергія, обумовлена електронною конфігурацією; $E_{\text{кол}}$ – енергія, яка відповідає коливанням молекули (коливальна енергія); $E_{\text{об}}$ – енергія, пов'язана з обертанням молекули (обертальна енергія).

Зміна кожного з цих видів енергії дає відповідні спектри випромінювання чи поглинання.

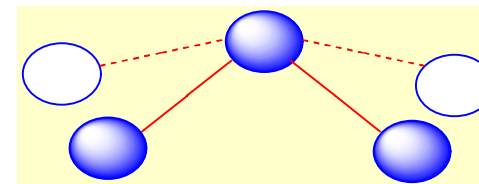
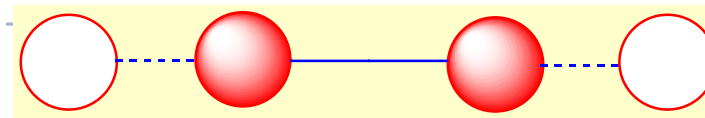


Фізичні основи молекулярної спектроскопії

Валентні та деформаційні коливання

Коливальні рухи ядер, які призводять до зміни довжини зв'язку називаються валентними коливаннями (ν)

Коливальні рухи ядер, які призводять до зміни кутів між зв'язками, називаються деформаційними коливаннями (δ)



Спостерігаються при великих довжинах хвиль

$$E_{\delta} < E_{\nu}$$

Частота пов'язана з міцністю відповідних зв'язків

Коливальні спектри

Коливальні спектри молекул експериментально вивчаються **методами інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР)**.

Ці спектри пов'язані з переходами між коливальними енергетичними рівнями молекули. В класичній інтерпретації їх пов'язують з коливаннями атомних ядер відносно рівноважних положень.

Число і положення смуг у спектрі залежать від природи та кількості атомів у молекулі, її геометричної будови, симетрії, а також від потенціального поля внутрішньомолекулярних сил.

Інтенсивності смуг визначаються електронними властивостями молекул: дипольним моментом (μ), поляризованістю (α), а також їх змінами в процесі коливань.

Теплове інфрачервоного випромінювання було відкрите **У. Гершелем** ще в кінці вісімнадцятого століття, а перші ІЧ спектри поглинання молекул вперше одержано лише на початку двадцятого. **Ефект комбінаційного розсіювання світла** був теоретично передбачений **Смекалем**, а експериментально відкритий **Л. Мандельштамом і Г. Ландсбергом** в СРСР і незалежно від них – індійським вченим **Ч. Раманом і К. Крішнаном** у 1928. До речі на Заході спектроскопію комбінаційного розсіювання так і називають "**Raman spectroscopy**". Обидва методи почали успішно розвиватись в середині двадцятого століття:


ІЧ спектроскопія – в 40-50 роках у зв'язку з створенням необхідних оптичних матеріалів і розвитком електронної техніки;

спектроскопія КР – в 60 роках внаслідок появи потужних лазерів.



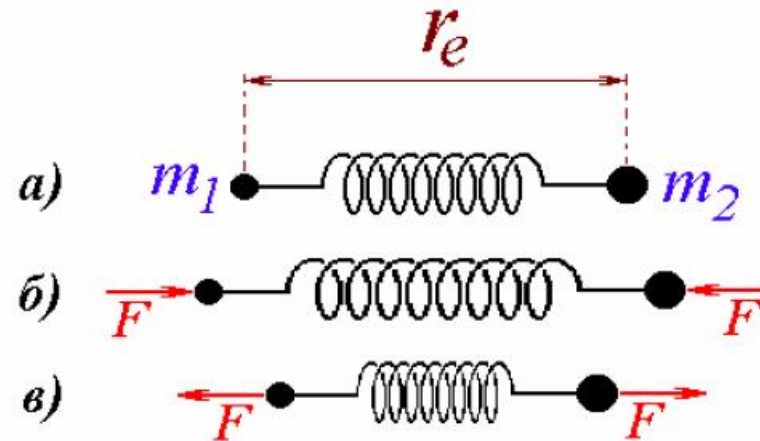
Коливальні спектри

Деякі особливості коливальних спектрів

1. ІЧ та КР спектри є **високоспецифічними** (дактилоскопічні відбитки), немає двох речовин з абсолютно однаковими спектрами.
 2. По коливальних спектрах виконують **структурні дослідження**:
 - визначають симетрію молекул;
 - з'ясовують наявність тих чи інших функціональних груп;
 - одержують інформацію про будову молекул.
 3. Повний набір основних частот коливань вільної молекули потрібний для статистичних розрахунків **термодинамічних функцій і констант рівноваги** реакцій в газовій фазі.
 4. Коливальні спектри дуже чутливі до найменших змін структури і силового поля молекули, тому ці методи дозволяють вивчати **міжмолекулярну взаємодію**.
 5. Коливальну спектроскопію успішно використовують і в хімічному кількісному аналізі. Інтенсивність смуг залежить від **концентрації речовини**: $A = \epsilon l C$.
 6. Ці методи використовують для дослідження різного **роду рівноваг і кінетики реакцій**. Діапазон частот і характеристичний час методу дозволяє фіксувати і вивчати молекулярні стани, час життя яких $> 10^{-12}$ с.
 7. Важливою перевагою методів коливальної спектроскопії є можливість вивчати **неорганічні і органічні** речовини в будь-якому агрегатному стані **малої кількості** речовини **неруйнівним** методом.
 8. Розроблено високоефективні ІЧ спектрометри, які "знімають" спектр всього за 10^{-7} с.
-
- 

Модель гармонічного осцилятора

Модель гармонічного осцилятора – це дві точкові маси, що з'єднані пружиною:



В стані рівноваги (а) пружина є у "вільному стані", відстань між масами r_e , а сила, що на них діє, дорівнює нулю. Потенціальна та кінетична енергії дорівнює нулю. Якщо пружину розтягнути (б), то з'являється сила F , що діє в протилежному напрямку (намагається повернути маси до стану рівноваги). Якщо розтягнуту пружину відпустити, то маси прискорено рухаються у сторону зближення, оминають положення рівноваги ($r=r_e$) і спричиняють стиснення пружини (в) та появу сили F , що діє в протилежному напрямку (намагається загальмувати зближення мас). Фази цього руху у макроскопічній моделі гармонічного осцилятора повторюються періодично, поступово втрачаючи енергію на тертя (затухаючі коливання гармонічного осцилятора). Чим сильніше розтягнута пружина, тим більшою є сила F .



Теорія комбінаційного розсіювання

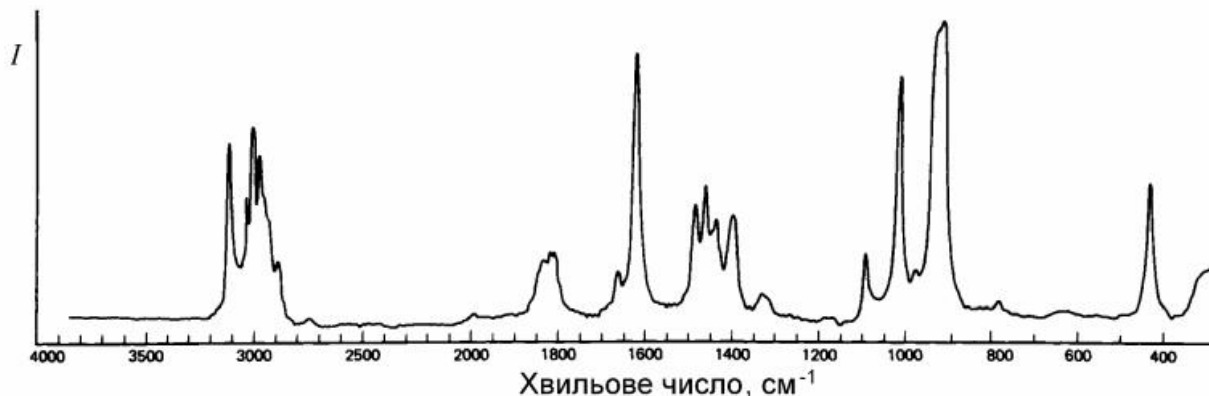
Спектри комбінаційного розсіювання проявляються при електронній поляризації молекул, яка викликана ультрафіолетовим або видимим світлом (100-800 нм). При цьому поляризуюче випромінювання не повинно поглинатися досліджуваною речовиною і має бути монохроматичним (лазер).

Спектри комбінаційного розсіювання здебільшого представляють в координатах залежності інтенсивності випромінювання як функції від хвильового числа чи довжини хвилі.

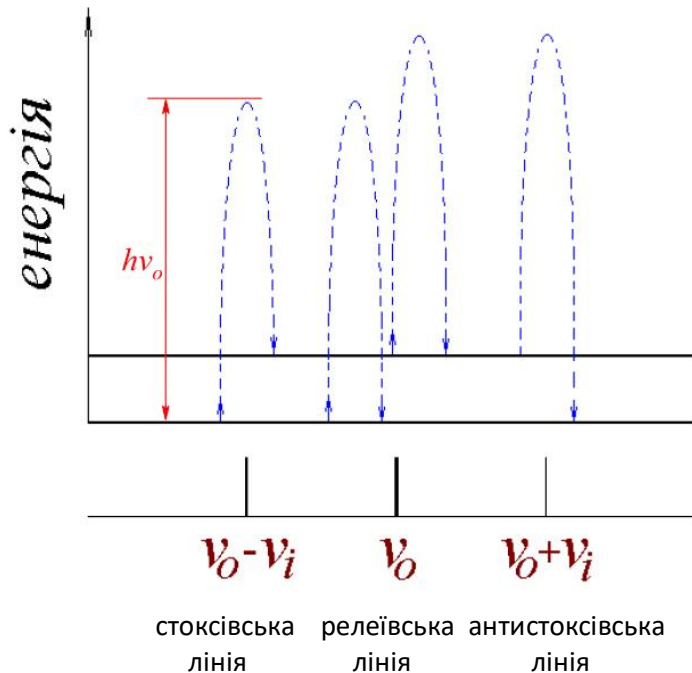
Класична теорія комбінаційного розсіювання світла будується на фізичних принципах, причому основні з них можуть бути сформульовані наступним чином:

Розсіювання світла з'являється завдяки вимушеному коливанню дипольного моменту молекули, що індукується полем світлової хвилі, яка падає.

Світло у видимій та ближній ультрафіолетовій областях спектру **розсіюється** переважно електронною оболонкою молекули – **ядра атомів, що утворюють «скелет» молекули**, зміщуються на незначні відстані.



Теорія комбінаційного розсіювання



Суть явища Рамана: осцилюючий індукований дипольний момент має три складові з частотою ν_0 , $(\nu_0 - \nu)$ і $(\nu_0 + \nu)$.

У спектрі комбінаційного розсіювання коливальні частоти спостерігаються у вигляді комбінаційних зміщень лінії з частотою ν_0 (частота поляризуючого випромінювання). Взаємодіючи з фотоном $h\nu_0$ молекула збуджується до нестійкого (метастабільного) стану. Більшість збуджених частинок швидко релаксують – повертаються в основний стан, випромінюючи квант $h\nu_0$, що відповідає **релеївському розсіюванню**. Однак частина збуджених молекул релаксують не до основного, а до першого збудженого коливального стану. При цьому випромінюється квант з меншою енергією: $h(\nu_0 - \nu_i)$, що відповідає у спектрі **стоксівській лінії**. Якщо до взаємодії з фотоном молекула була у збудженому коливальному стані, то при релаксації може повернутись до основного коливального рівня, випромінюючи квант з більшою енергією: $h(\nu_0 + \nu_i)$, що відповідає у спектрі **антистоксівській лінії**.

Інтенсивність стоксівської лінії є вищою порівняно з антистоксівською, бо основний коливальний рівень більш **заселений**.

Теорія комбінаційного розсіювання

Метод спектроскопії комбінаційного розсіювання ґрунтується на можливості взаємодії молекули з випромінюванням, для якого енергія фотона не дорівнює різниці енергій рівнів: $\Delta E \neq h\nu$.

Така взаємодія має місце при розсіюванні електромагнітного випромінювання. Молекула, як сукупність позитивних (ядра) і негативних (електрони) електричних зарядів, взаємодіє з електричною складовою випромінювання. Ця складова індукує у молекулі дипольний момент ($\mu_{\text{інд}}$), тобто відбувається поляризація молекули у зовнішньому електростатичному полі, яка призводить до появи сталого дипольного моменту:

$$\mu_{\text{інд}} = \alpha \cdot E$$

де E – напруженість зовнішнього електростатичного поля, α – поляризованість молекули (здатність до поляризації).

Поляризованість молекули - це здатність електронів молекули зміщуватись відносно ядер під дією зовнішнього електричного поля. Найкраще ця здатність проявляється у зовнішніх електронів – тих, що розташовані на вищих молекулярних орбіталях молекули. Чим слабшим є "зв'язок" зовнішніх електронів з ядерним скелетом молекули, тим рухливішими вони є, тобто активніше "реагують" на дію зовнішнього електричного поля.

Під час коливання періодично змінюється структура ядерного скелету молекули і, як наслідок, також змінюється і сила "взаємодії" (притягування) зовнішніх електронів з ядрами – тобто змінюється поляризованість молекули.



Теорія комбінаційного розсіювання

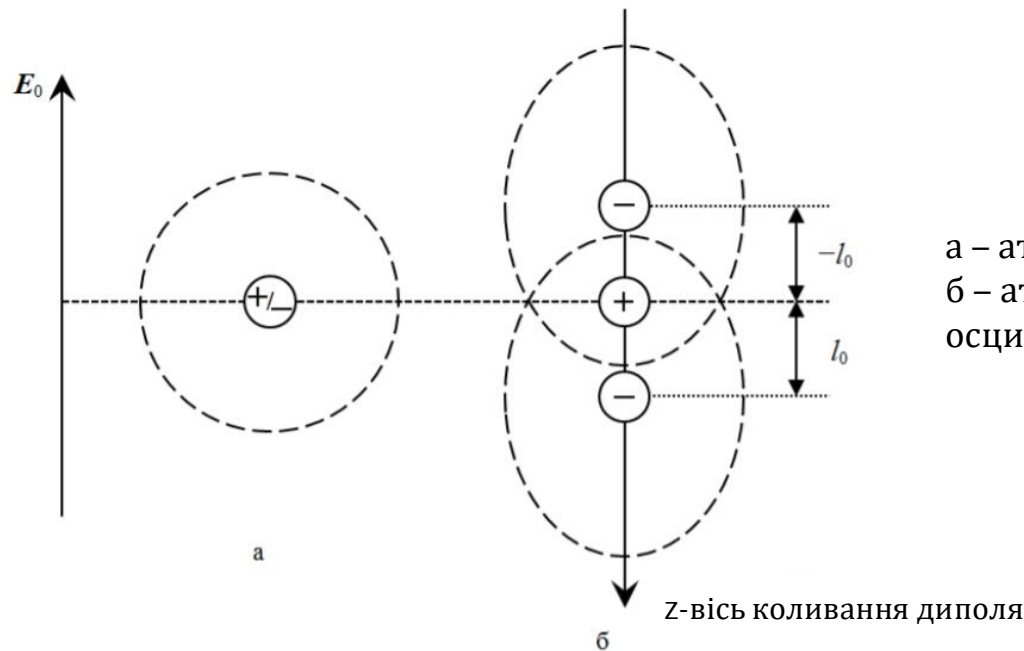
На відміну від електростатичного поля, випромінювання викликає появу змінного ("пульсуючого") дипольного моменту, яке змінюється ("пульсує") з частотою електромагнітного випромінювання. Напруженість електричного поля випромінювання змінюється з часом:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

де E_0 – амплітуда напруженості електричного поля ЕМВ, ν_0 – частота випромінювання, t – час.

Оскільки напруженість E змінюється з часом, то і величина індукованого дипольного моменту теж змінюється з такою ж частотою:

$$\mu_{\text{інд}} = \alpha \cdot E = \alpha \cdot E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$



а – атом неполяризований,
б – атом поляризований та
осцилює

Теорія комбінаційного розсіювання

Молекула, як осцилюючий диполь, стає джерелом вторинного випромінювання, що поширюється в просторі у всіх напрямках. Це явище є в основі розсіювання випромінювання. Його часто називають "пружним розсіюванням", оскільки частота розсіяного світла є такою ж, як і частота зовнішнього (поляризованого) випромінювання. Першим дослідником, який описав це явище, був Релей, тому таке розсіювання ще називають "релеєвським розсіюванням".

Отже, внаслідок здатності молекули поляризуватись у зовнішньому електричному полі, можливою є її взаємодія з електромагнітним випромінюванням. При цьому за умови $h\nu = \Delta E$ відбувається поглинання випромінювання, якщо ж ця умова не справджується, то можливим є розсіювання світла.

Крім енергетичної ($h\nu = \Delta E$) є ще одна суттєва відмінність між процесами поглинання і розсіювання світла. Ймовірність розсіювання є на 3-4 порядки меншою за ймовірність абсорбції. Тому інтенсивність розсіяного світла є значно меншою за інтенсивність "падаючого" випромінювання. З цієї причини в основному законі світлопоглинання (закон Бугера-Ламберта-Бера) часто нехтують розсіюванням і вважають, що зменшення інтенсивності випромінювання відбувається лише за рахунок поглинання:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l C$$



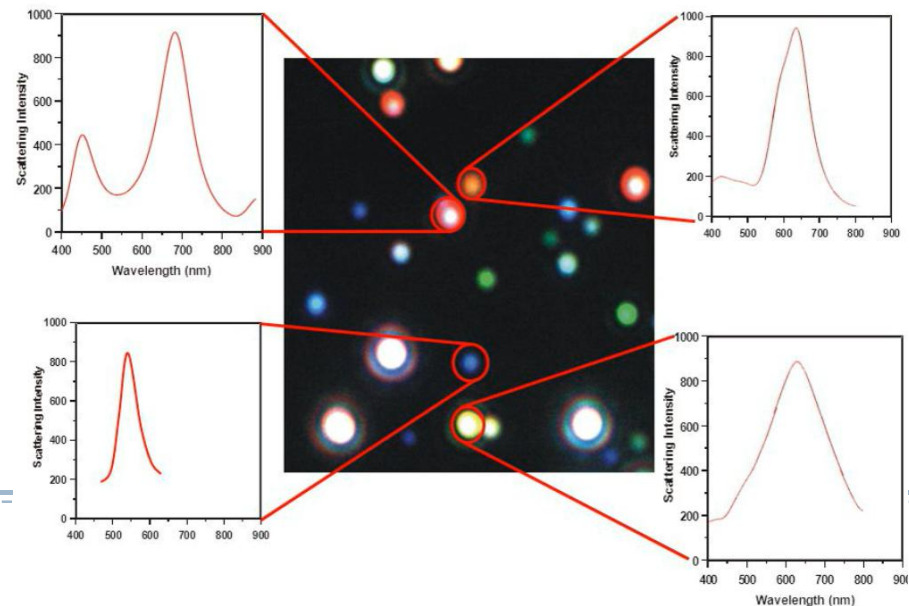
Комбінаційне розсіювання. Відкриття явища

У 1923 р. [Смекаль](#) теоретично передбачив, що у розсіяному світлі поруч з релеєвськими фотонами ($h\nu_0$) повинні бути і фотони інших частот. [Крамєрс](#) і [Гайзенберг](#) опрацювали у 1925 р. квантовомеханічну теорію розсіювання, яка також показала, що повинні бути фотони з частотою, що відрізняються від частоти "падаючого" випромінювання (ν_0), а саме: $\nu = \nu_0 \pm \nu_{\text{кол.пр.}}$ (комбінаційне розсіювання), де ν кол.пр. – частота, що відповідає коливальному переходу.

Квантовомеханічну теорію розсіювання удосконалив у 1927 р. [Дірак](#), однак у цей час ще не було можливості перевірити її експериментально. Наступного, 1928 року ці теорії врешті одержали експериментальне підтвердження, навіть два:


- В Індії вчений [Раман](#) (отримав Нобелівську премію) відкрив явище комбінаційного розсіювання у рідкому бензолі;
- У Радянському Союзі [Ландсбергу](#) і [Мандельштаму](#) вдалось зареєструвати явище комбінаційного розсіювання у кристалі кварцу.

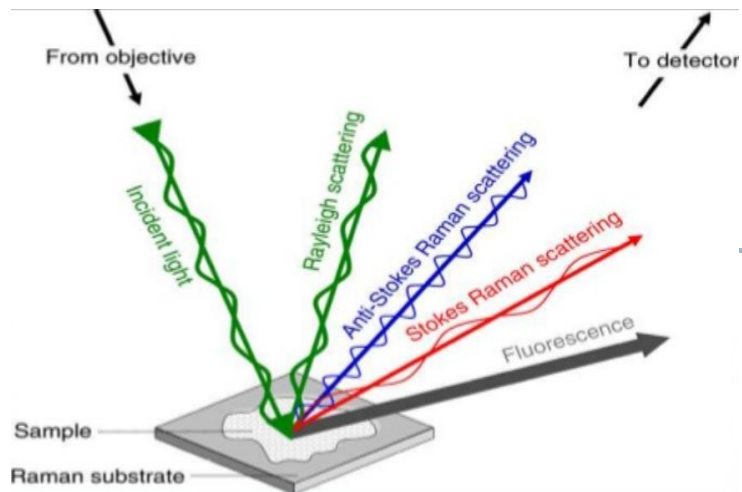
Ці експериментальні результати є підтвердженням квантовомеханічної теорії, а також дали поштовх розвитку нового виду спектроскопії – спектроскопії комбінаційного розсіювання.



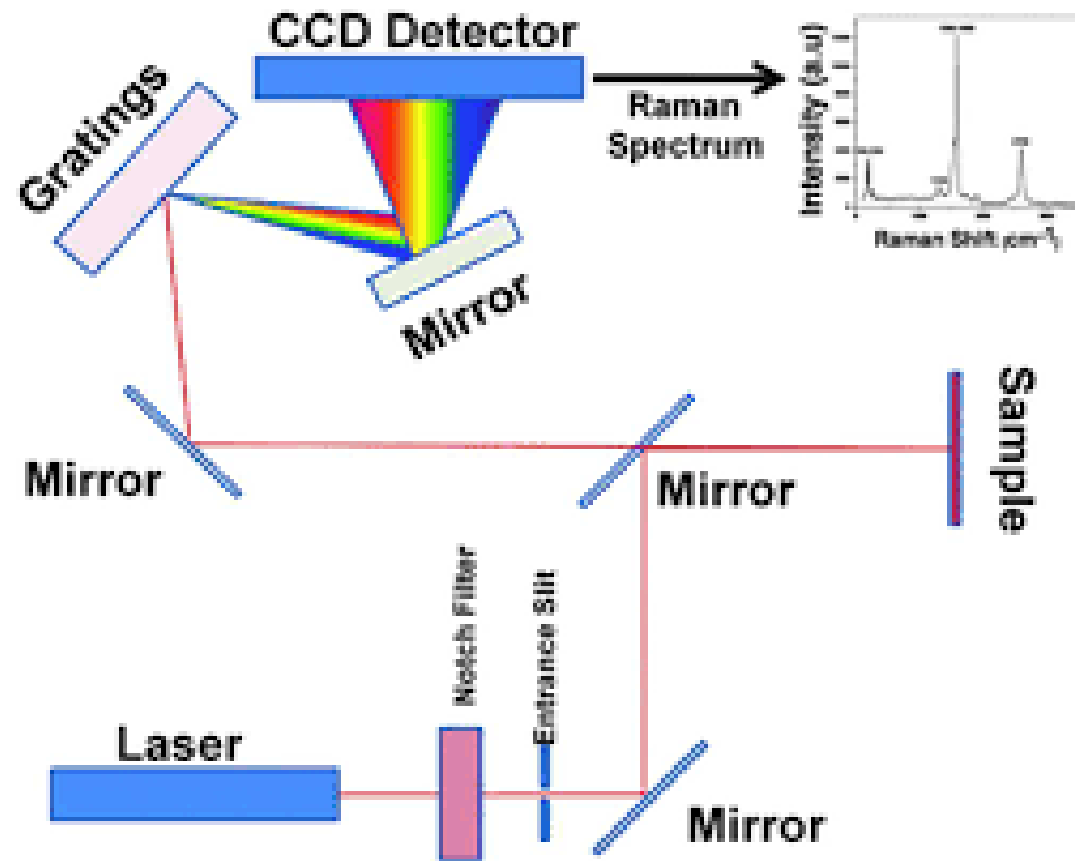
Комбінаційне розсіювання. Переваги

Основні переваги методу спектроскопії комбінаційного розсіювання:

- неруйнівний;
 - безконтактний;
 - іноді не вимагає підготовки проби;
 - надає можливість проводити аналіз твердих матеріалів і рідин, а в певних випадках також і газів;
 - достатньо швидкий аналіз (від секунд до хвилин);
 - можливість віддаленого безконтактного аналізу (для систем з оптичним волокном);
 - можливість роботи з водними розчинами (немає накладання сигналу води як в ІЧ спектроскопії);
 - застосовуються недорогі кварцові або скляні кювети (не вимагається сольова оптика як в ІЧ спектроскопії);
 - можливість контролю температури / тиску / вологості в середовищах, кріостатах;
 - можливість картографування зразків з високою латеральною роздільною здатністю до 1 мкм (для спектроскопів комбінаційного розсіювання з конфокальним мікроскопом);
 - можливість сканування по глибині зразка, прозорого в обраному діапазоні, з проникненням углиб від 0,1 до 10 мкм (залежно від частоти джерела випромінювання);
 - можливість одночасного отримання спектрів комбінаційного розсіювання і фотолюмінесценції;
 - можливість комбінування спектроскопії комбінаційного розсіювання з ІЧ-Фур'є-спектроскопією, системою вимірювання часу життя флуоресценції, скануючим електронним мікроскопом СЕМ, катодолюмінесценцією, атомносиловим мікроскопом АСМ
-
- 



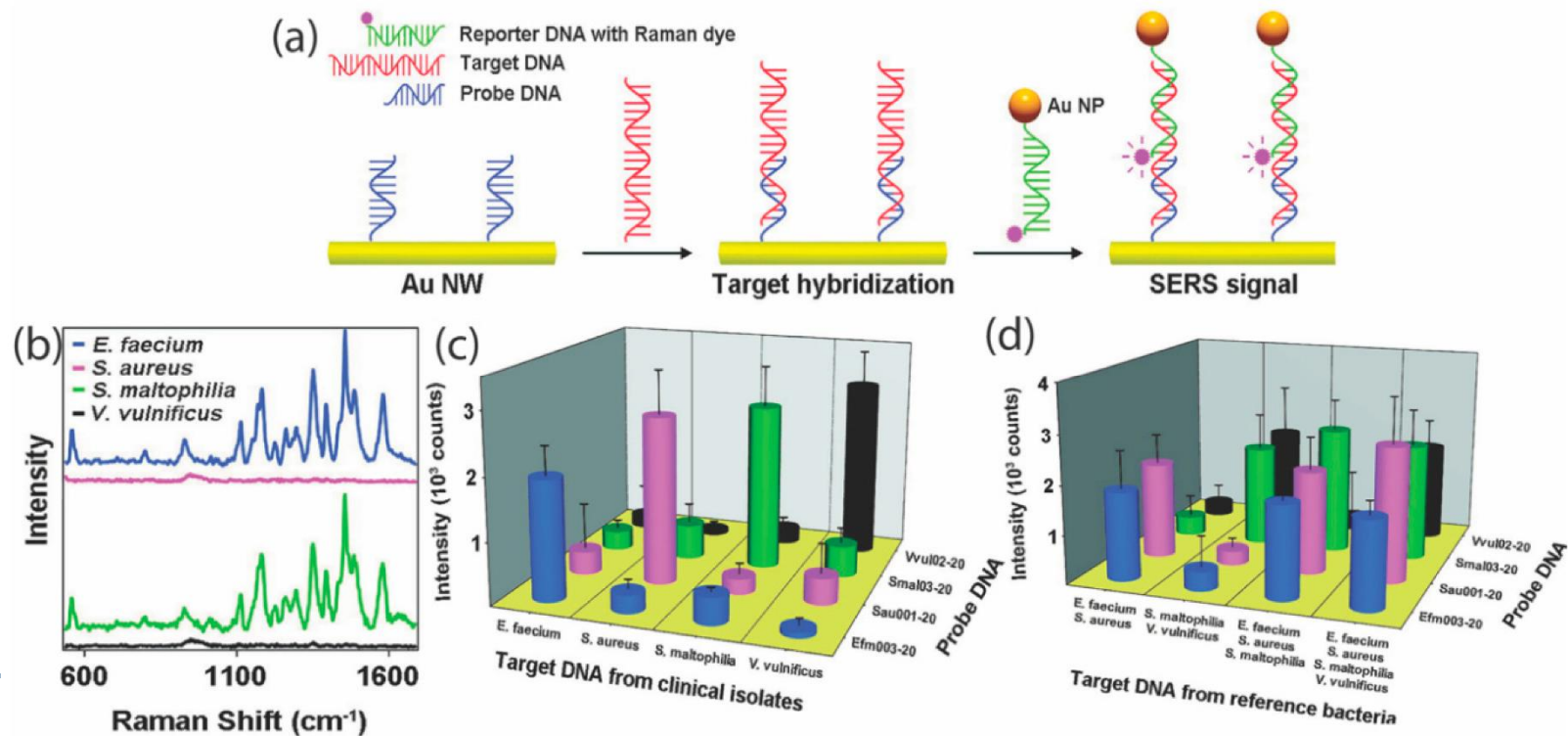
Комбінаційне розсіювання. Схема приладу



Комбінаційне розсіювання. Різновиди методик

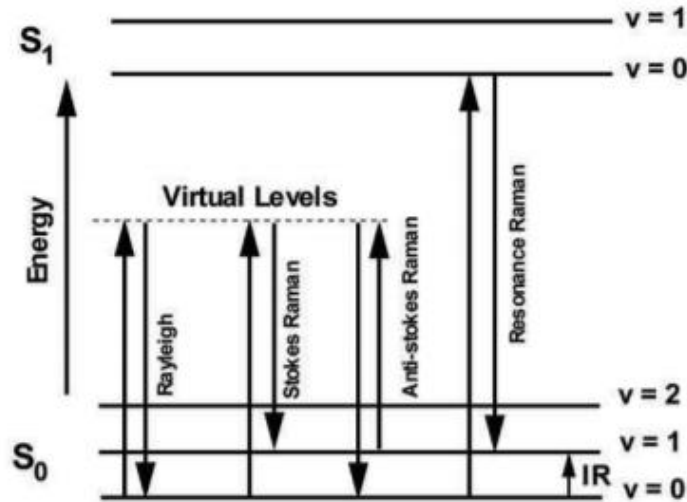
Різновиди спектроскопії комбінаційного розсіювання:

1. Поверхнево-посилена спектроскопія комбінаційного розсіювання (SERS – Surface Enhanced Raman Scattering). Звичайно застосовується для зразків, що містять золото або срібло. Унаслідок лазерного опромінення поверхні металу утворюються плазмони – квазічастинки, що являють собою кванти коливань електромагнітного поля електронів відносно йонів електропровідності, збільшуючи електричне поле навколо металу. Оскільки інтенсивність сигналу в спектроскопії комбінаційного розсіювання пропорційна електричному полю, сигнал істотно зростає (до 10^{11} разів).

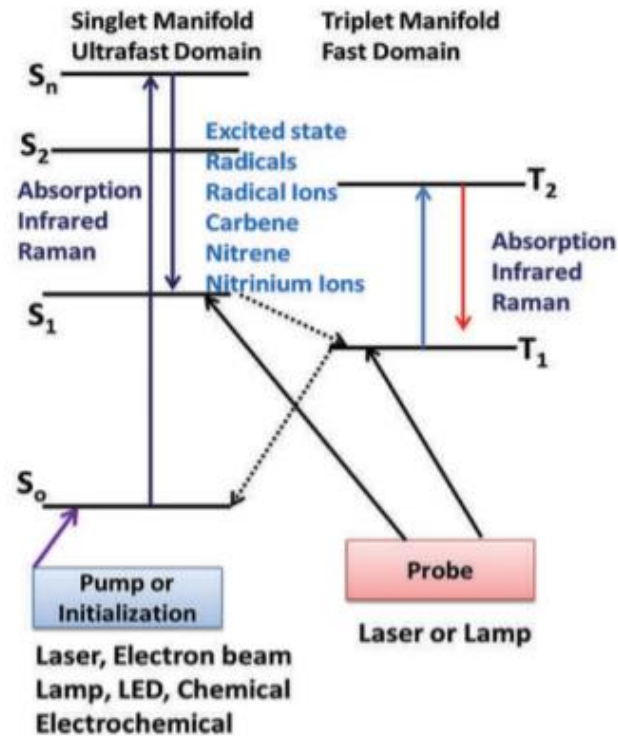


Комбінаційне розсіювання. Різновиди методик

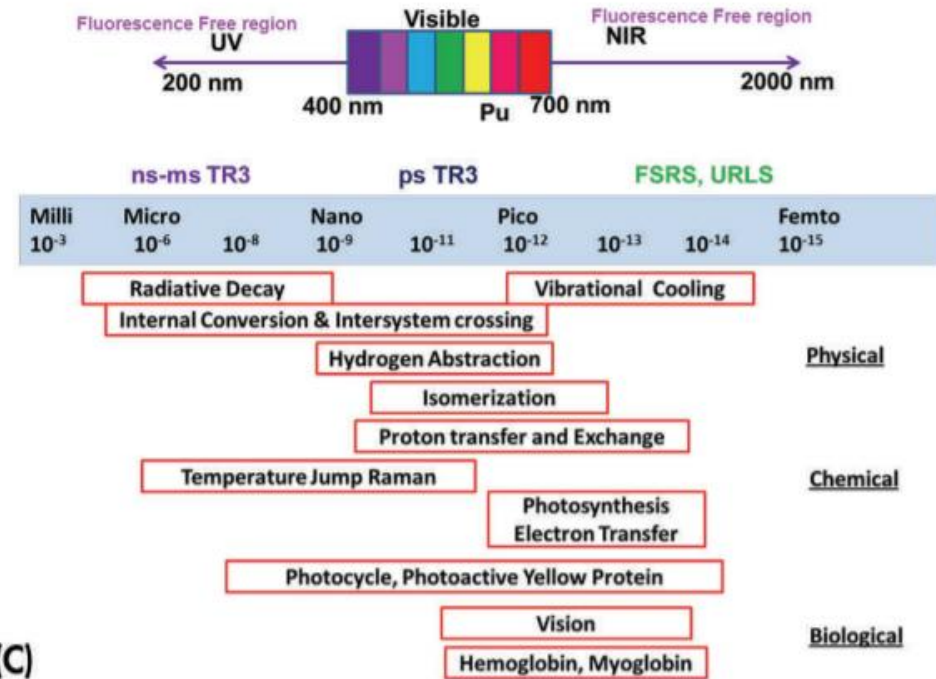
(A)



(B)



(C)

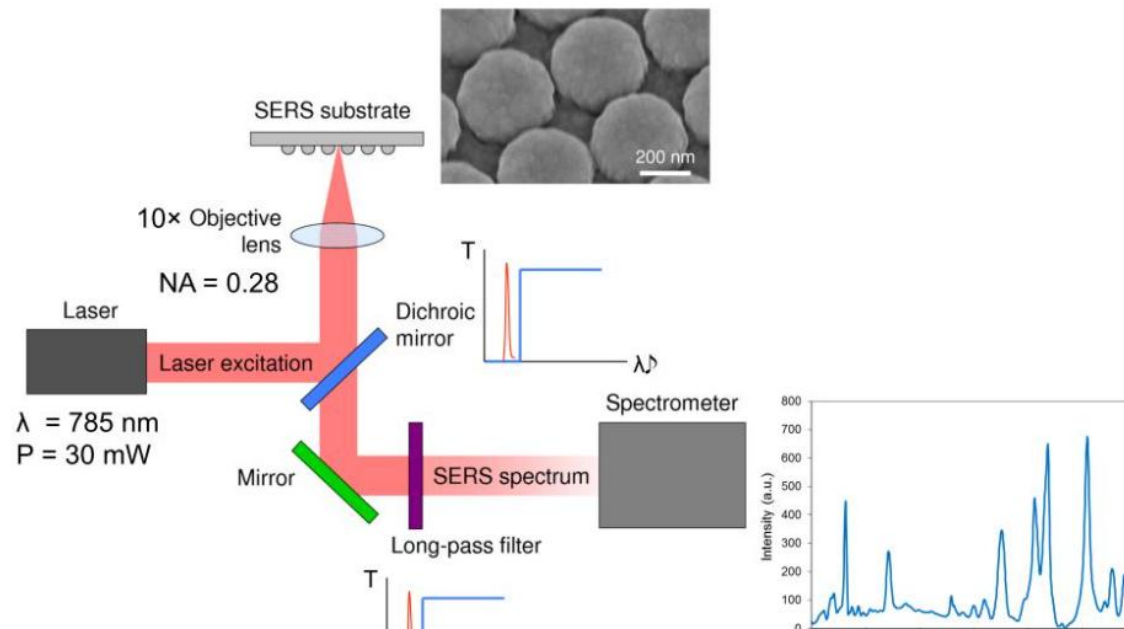


(A) Принципова діаграма енергетичного рівня для КР спектроскопії. (B) Схема дозволених у часі переходів, включаючи можливі короткоживучі проміжні сполуки. (C) Часова шкала різних важливих фотопроцесів вивчених раманівською спектроскопією.

Комбінаційне розсіювання.

Різновиди методик

SERS Measurement Setup



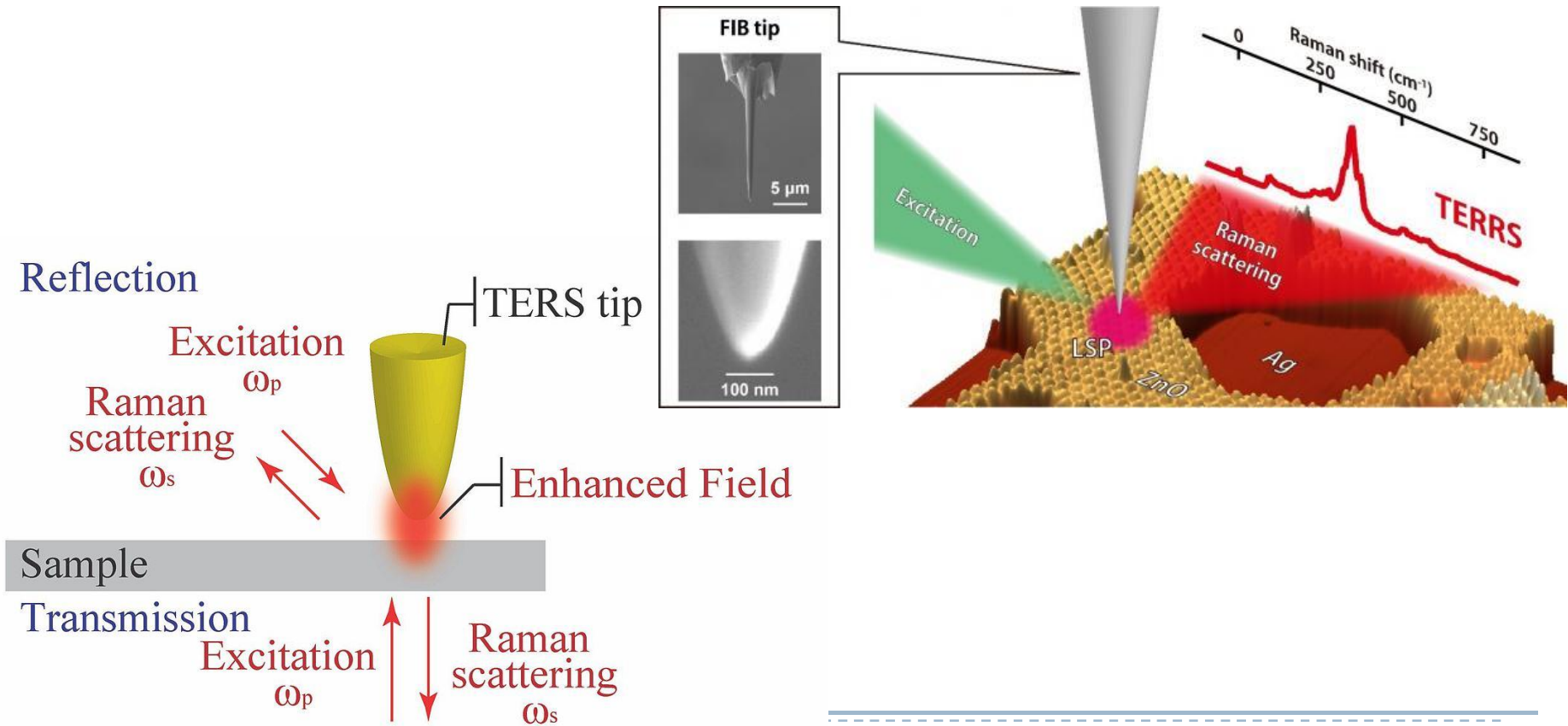
Застосування:

- ✓ Детектування спорів, бактерій, вірусів
- ✓ Ідентифікація творів мистецтва через детектування фарб
- ✓ Визначення стану здоров'я людини (хімічного складу сечі і ін.)
- ✓ Формування високоякісного контролю за продуктами фармацевтики та харчування

Комбінаційне розсіювання. Різновиди методик

Різновиди спектроскопії комбінаційного розсіювання:

2. Локально посилене комбінаційне розсіювання (Tip Enhanced Raman Scattering – TERS). Принцип дії повністю відповідає поверхнево-посиленій спектроскопії комбінаційного розсіювання, з тією лише різницею, що в якості частинки, посилюючої сигнал, використовують зонд AFM. Це дає ще одну перевагу у вигляді збільшення просторової роздільної здатності.

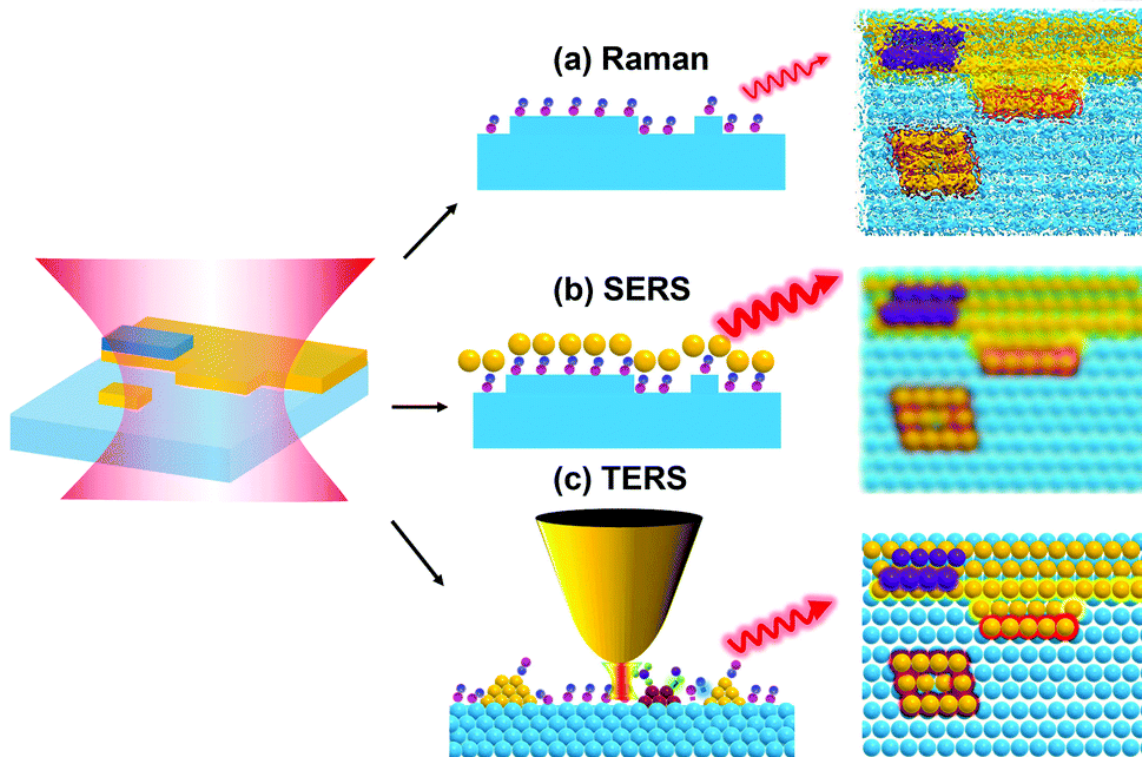
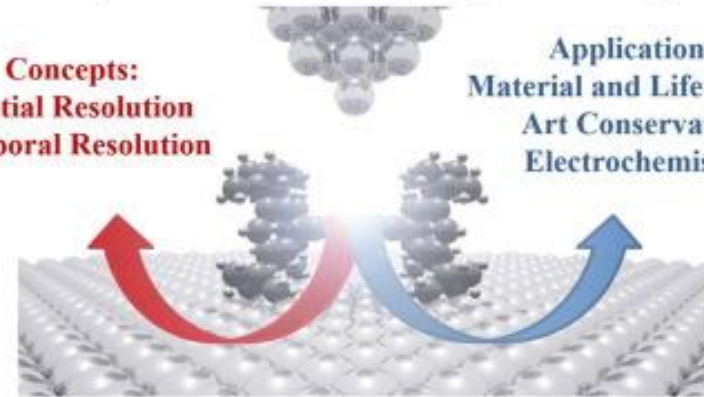


Комбінаційне розсіювання. Різновиди методик

Tip Enhanced Raman Spectroscopy

Concepts:
Spatial Resolution
Temporal Resolution

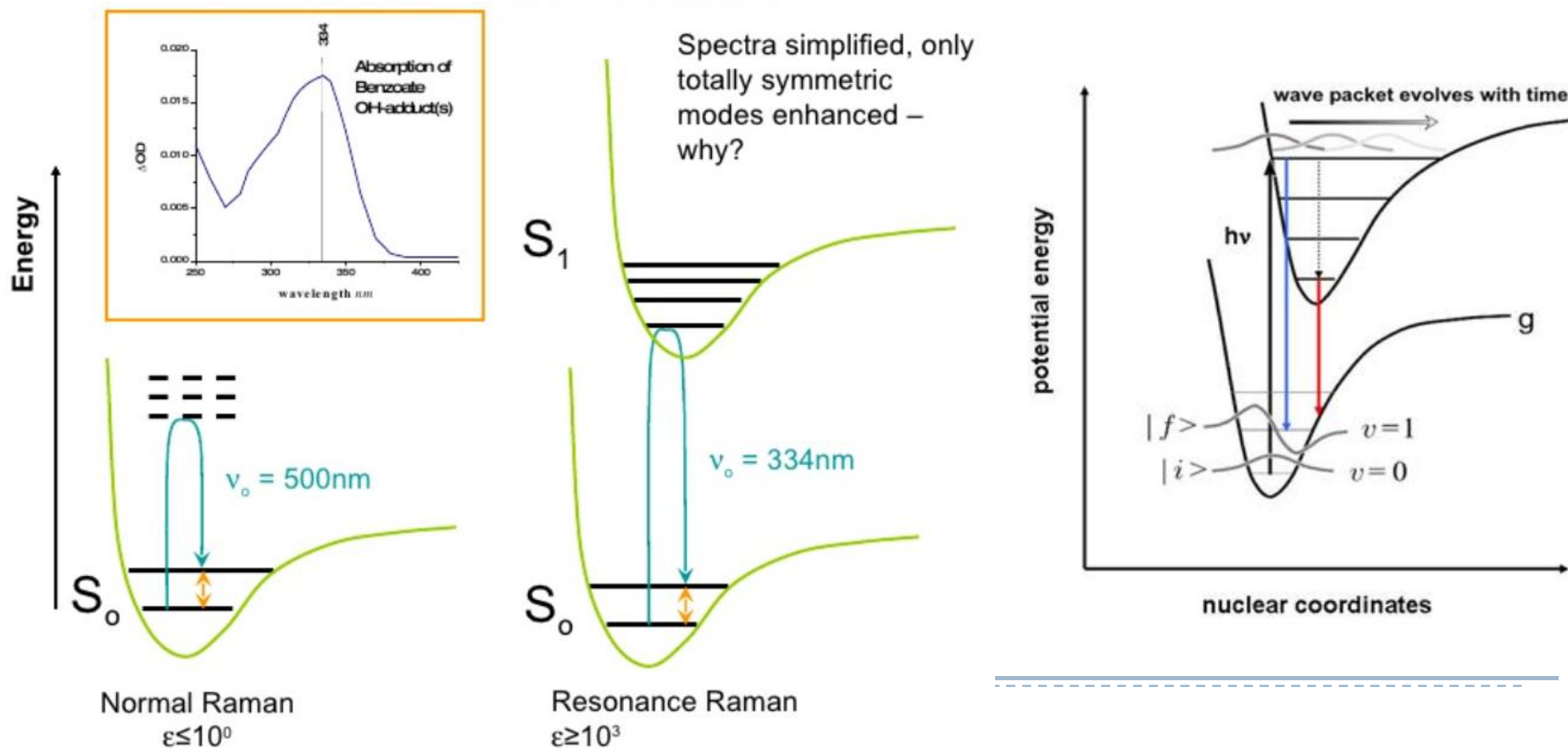
Applications:
Material and Life Science
Art Conservation
Electrochemistry



Комбінаційне розсіювання. Різновиди методик

Різновиди спектроскопії комбінаційного розсіювання:

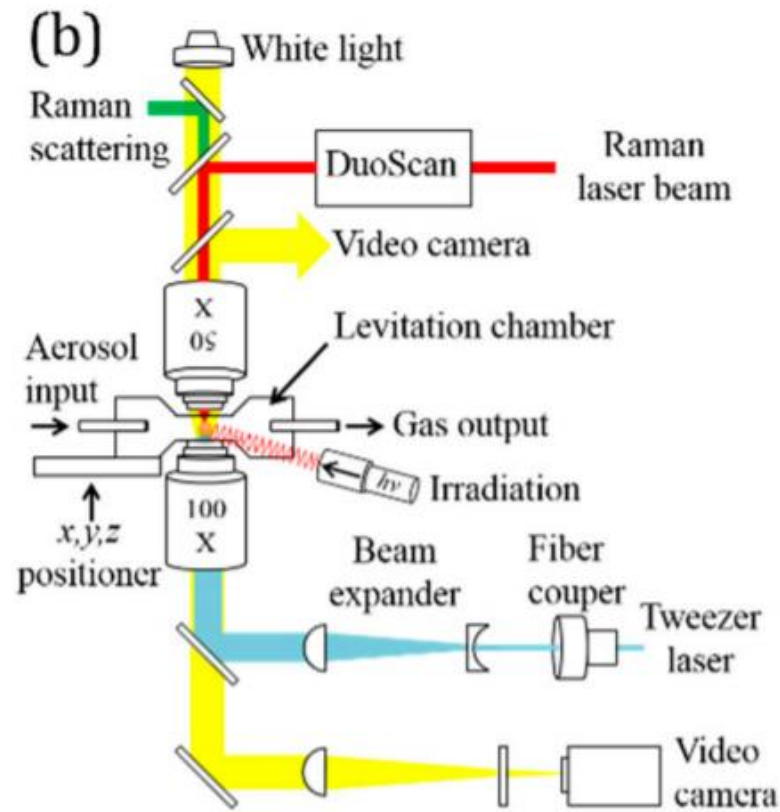
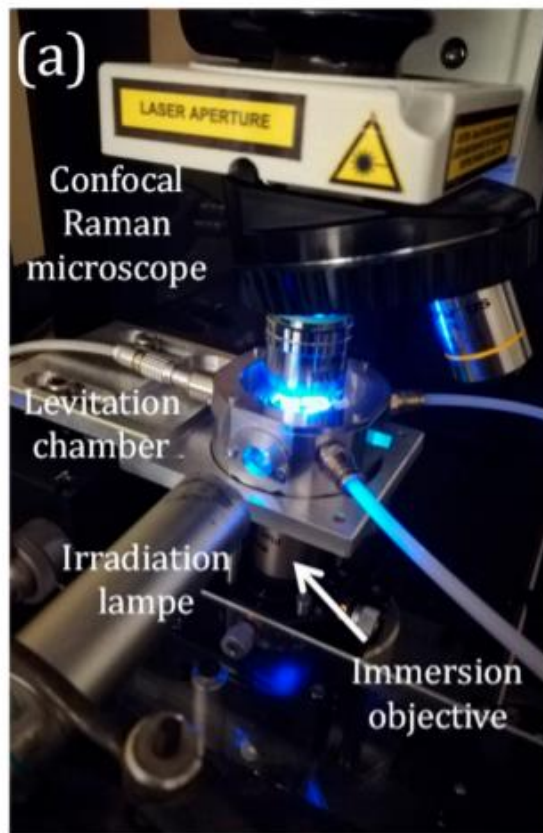
3. Резонансна спектроскопія комбінаційного розсіювання (**Resonance Raman spectroscopy (RR spectroscopy)**). Довжина хвилі збудження підбирається у відповідності з електронними переходами молекули або кристалу так, що коливальні моди, відповідні порушеному електронному стану, істотно посилюються. Це особливо важливо при вивченні великих молекул, таких як поліпептиди, в «звичайних» спектрах комбінаційного розсіювання яких виявляються сотні



Комбінаційне розсіювання. Різновиди методик

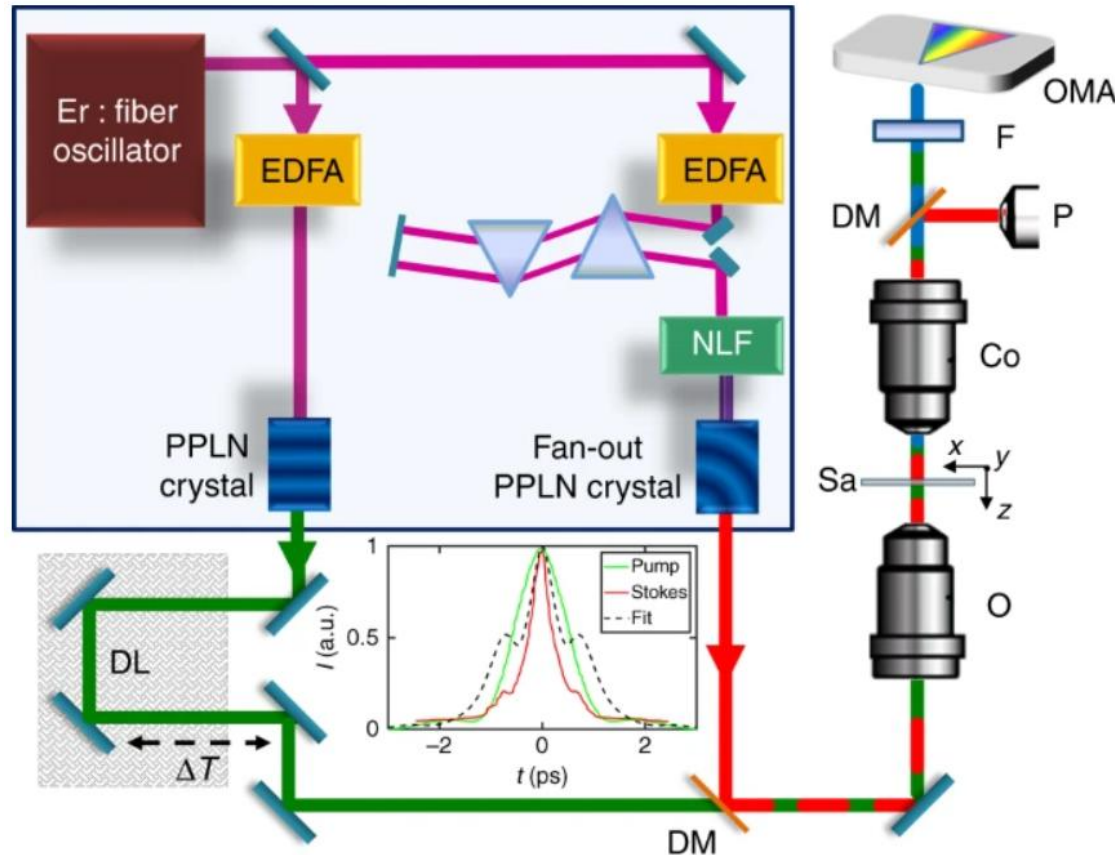
Різновиди спектроскопії комбінаційного розсіювання:

4. Спектроскопія комбінаційного розсіювання з оптичним пінцетом (**Optical trapping-Raman spectroscopy (OT-RS)**). Використовується для вивчення індивідуальних частинок, а також біохімічних процесів в клітинах, що уловлюються оптичним пінцетом – приладом, який дозволяє маніпулювати мікроскопічними об'єктами за допомогою лазерного світла.



Зображення та схема приладу комбінаційного розсіювання з оптичним пінцетом

Комбінаційне розсіювання. Різновиди методик

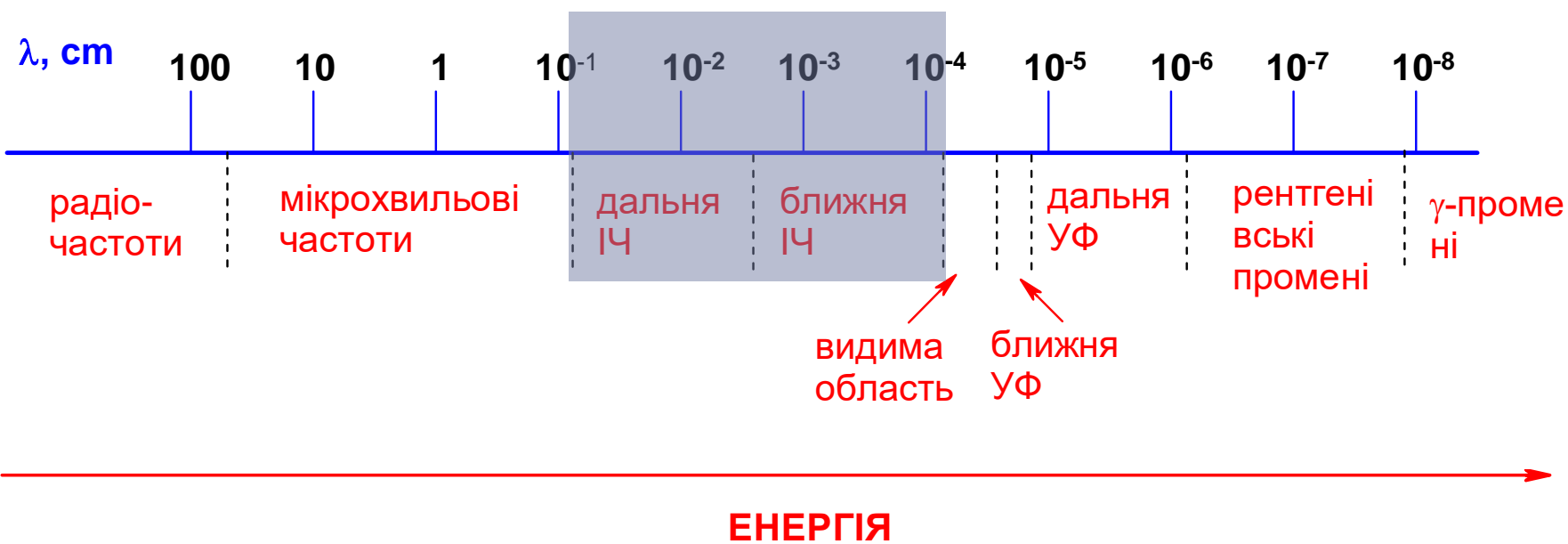


Різновиди спектроскопії комбінаційного розсіювання:

5. Когерентна антистоксова спектроскопія комбінаційного розсіювання (Coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy (CARS)). За допомогою двох лазерних променів генеруються когерентні промені антистоксової частоти, які можуть бути далі резонансно посилені.

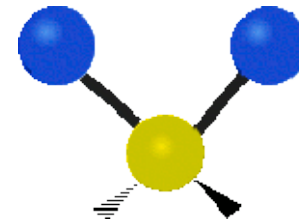
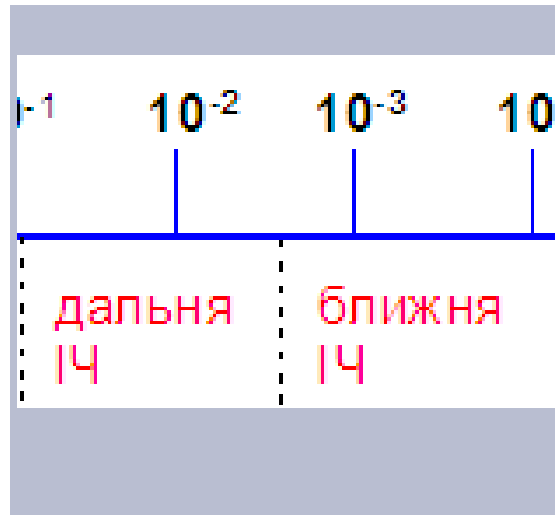
EDFA erbium-doped fiber amplified, NLF nonlinear fiber for SC generation, DL delay line, DM dichroic mirror, O objective, Sa sample, Co condenser, P powermeter, F filter, OMA optical multichannel analyzer. Purple, green, and red lines represent the beam pathways of 1550 nm, 784 nm (PP), and tunable SP, respectively. The second-harmonic autocorrelation of PP (green line) and SP (red line) are reported in the inset. The black dashed line simulates the autocorrelation obtained by using the profile from the fit

Спектральні методи дослідження

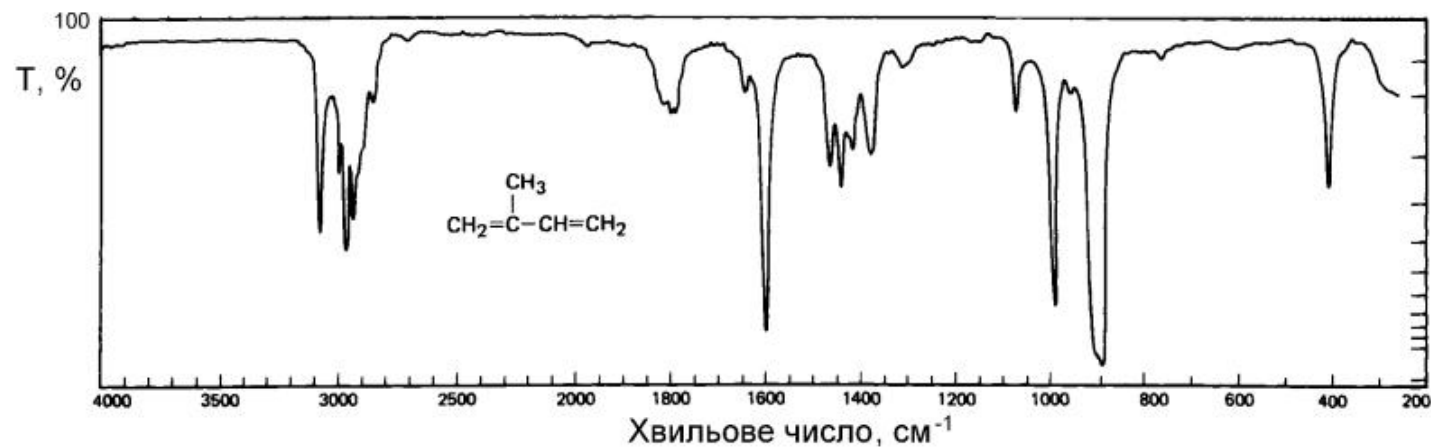


Спектральні методи дослідження

Коливальні
рівні енергії
молекул



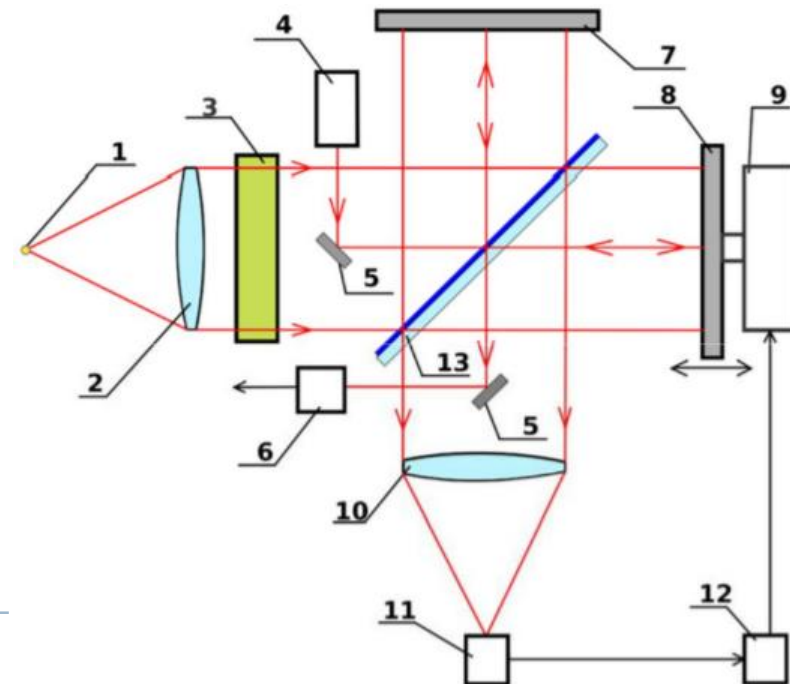
ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ



Лекція 7

Інфрачервона спектроскопія

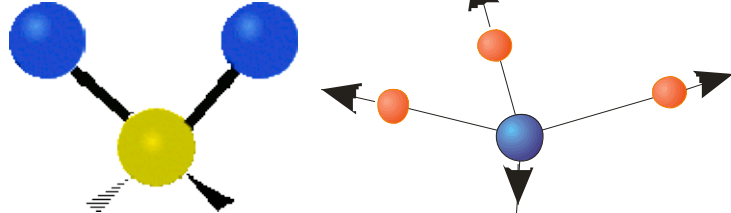
1. Інфрачервоні спектри
2. Правила відбору в інфрачервоній спектроскопії
3. Інфрачервона спектроскопія. Прилади
4. Інфрачервоний спектрометр
5. Структурно-груповий аналіз коливальних спектрів



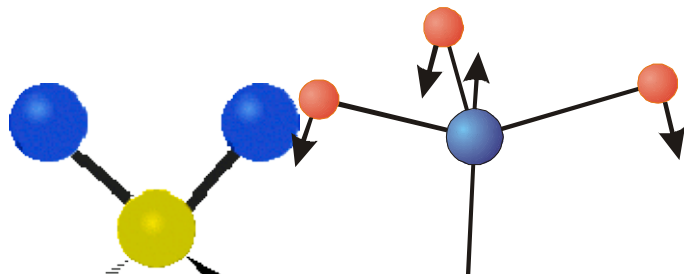
Правило відбору:

Проявляються коливання, які призводять до зміни дипольного моменту молекули.

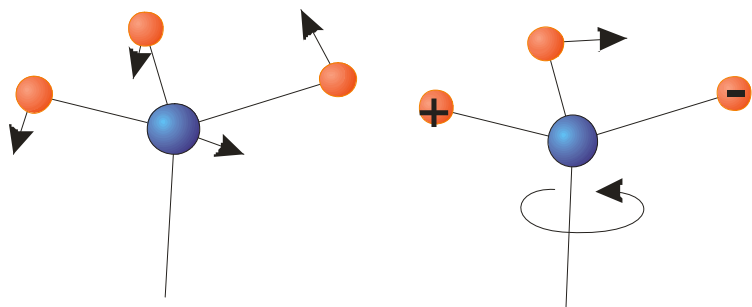
Коливання



Валентне симетричне ($\nu(s)$)

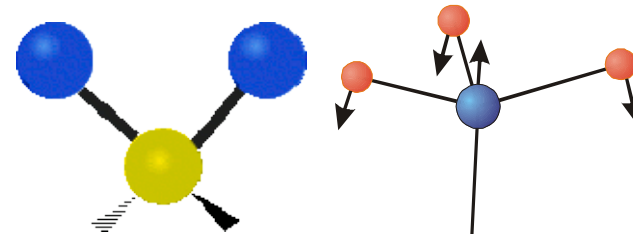


Валентне антисиметричне ($\nu(as), \nu(a)$)

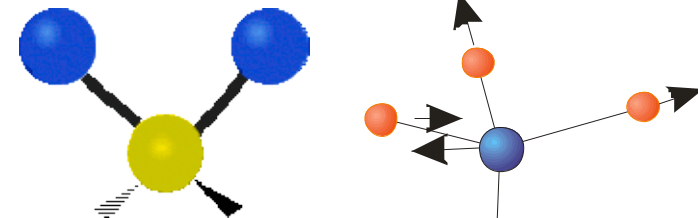


Маятникові (ρ)

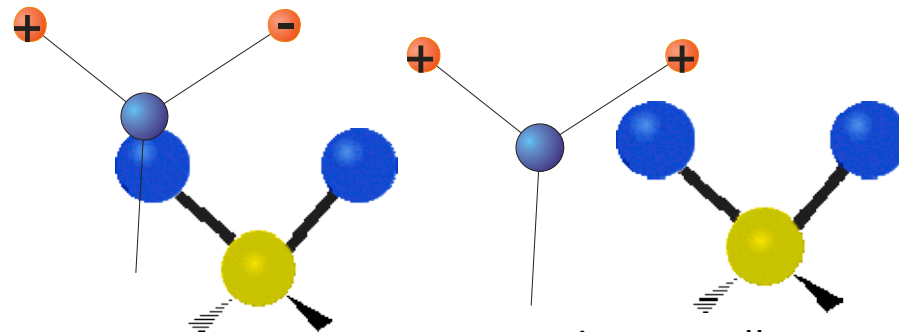
Крутильні (τ)



Деформаційне симетричне ($\delta(s)$)



Деформаційне антисиметричне ($\delta(as)$)



Крутильно-деформаційні (τ)

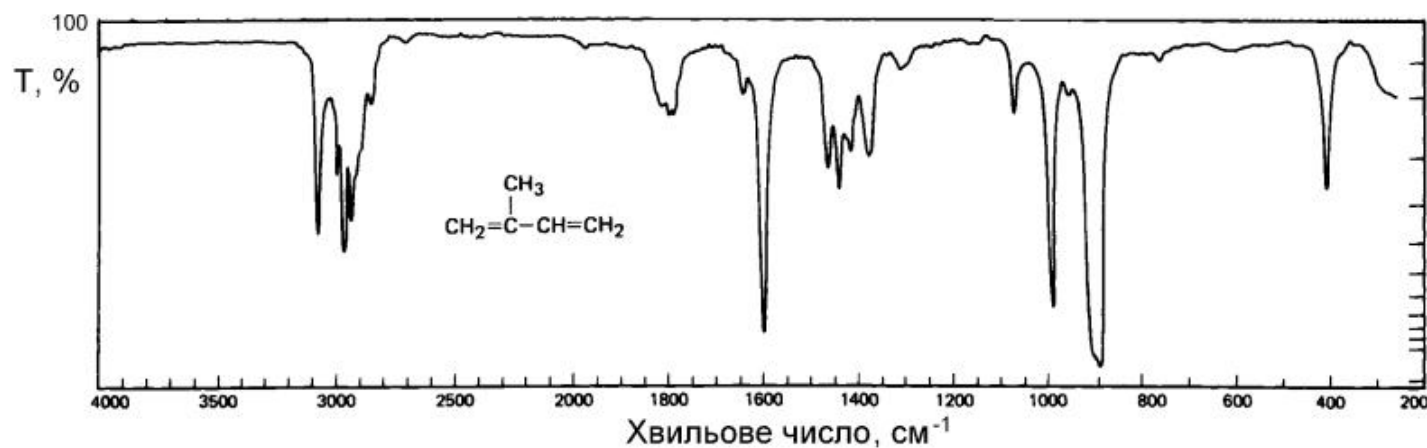
Деформаційно-віерні (ω)

Інфрачервоні спектри

Інфрачервоні спектри поглинання виникають у результаті переходів між коливальними рівнями молекули, що є в основному електронному стані. Коливальні спектри проявляються в ІЧ діапазоні електромагнітного випромінювання, яку поділяють на три ділянки:

близька: 0,750 - 2,5 мкм 13000 - 4000 см^{-1}
середня (основна): 2,5 - 50 мкм 4000 - 200 см^{-1}
далека: 50 - 1000 мкм 200 - 10 см^{-1}

Молекула може поглинати квант ІЧ- випромінювання тільки тоді, коли відбудеться зміна її дипольного моменту (дипольний момент переходу). ІЧ спектри здебільшого представляють в координатах T(%) як функція від хвильового числа (см^{-1}) (хвильове число зменшується зліва направо).



Правила відбору в інфрачервоній спектроскопії

Не всі коливальні енергетичні переходи в молекулі є **рівноімовірні**.

Є три правила відбору для "дозволених" переходів:

1. **Загальне правило** – різниця енергій коливальних рівнів повинна дорівнювати енергії кванта випромінювання: $\Delta E = h\nu$.
2. В інфрачервоному спектрі проявляються лише ті коливальні переходи, при яких змінюється **дипольний момент (μ) молекули**. Тут переходи відбуваються внаслідок взаємодії молекули саме з електричною компонентою електромагнітного випромінювання.
3. **Квантове правило**, яке формулюється внаслідок розв'язку рівняння Шредінгера – дозволеними є переходи з $\Delta v = 1$ ($0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4$ і т.д.).

Внаслідок **ангармонійності реальних молекул** часто спостерігається "порушення" квантового правила відбору – зростає ймовірність переходів, для яких квантове число змінюється більш, ніж на одиницю: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Перехід $\Delta v = \pm 1$ називають основною частотою (**основний тон**) – він найбільш ймовірний і відповідна смуга найінтенсивніша.

Перехід $\Delta v = \pm 2$ називають першим обертоном – його інтенсивність приблизно на порядок менша.

Перехід $\Delta v = \pm 3$ називають другим обертоном – інтенсивність ще менша і т.д.

Серед усіх переходів найважливіші ті, **що відбуваються з нульового ($v=0$) рівня**, оскільки при кімнатній температурі (а саме в таких умовах здебільшого виконують дослідження) вищі **коливальні рівні практично незаселені**. Наприклад для CO при 298 K лише близько 0,003% молекул перебувають на першому коливальному рівні ($v=1$), а на вищих – ще менше.

При високих температурах, коли зростає заселеність вищих коливальних рівнів, у спектрі з'являються смуги "ненульових" переходів – це так звані **гарячі лінії**.



Інфрачервона спектроскопія

Коливання є внутрішніми рухами молекули.

Нормальне коливання – це незалежне зміщення атомів в молекулі, при якому положення центру маси не змінюється.

Форми нормальних коливань

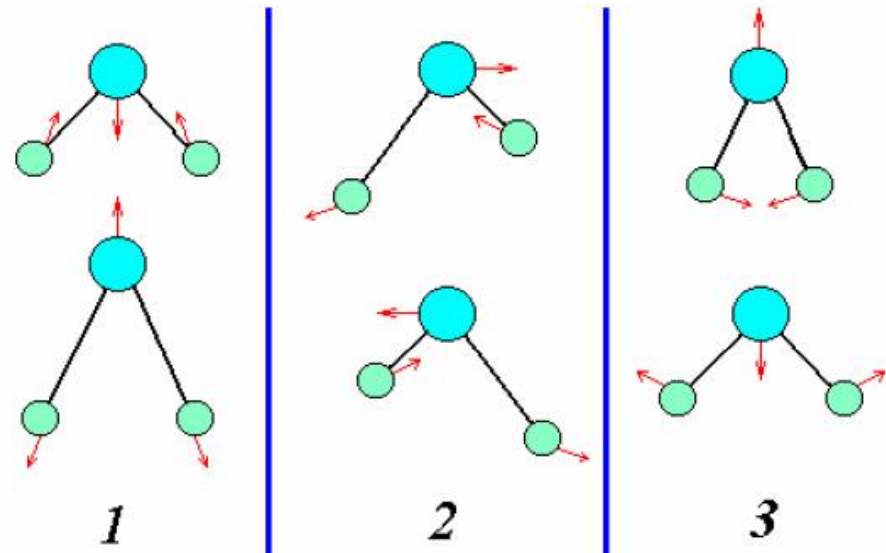
Розрізняють різні типи коливань: валентні та деформаційні, ще їх поділяють на симетричні і асиметричні.

1 – **валентне симетричне коливання**. Хоч вважається, що при валентних коливаннях змінюються лише довжини зв'язків, однак насправді має місце і деяка зміна кута (для збереження положення центру мас молекули);

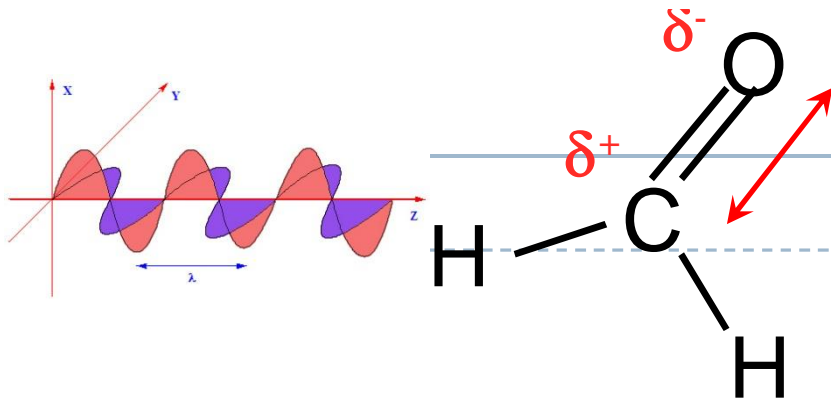
2 – **валентне асиметричне коливання**. Слід зазначити, що при асиметричному коливанні втрачається симетрія молекули.

Це може мати значні наслідки, наприклад появу дипольного моменту;

3 – **деформаційне симетричне коливання**. Енергія (і частота) деформаційних коливань є нижчою, порівняно з валентними.

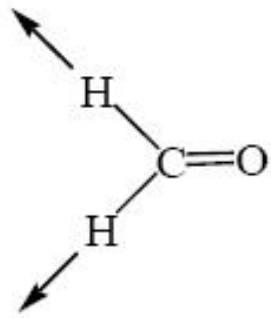


Інфрачервона спектроскопія

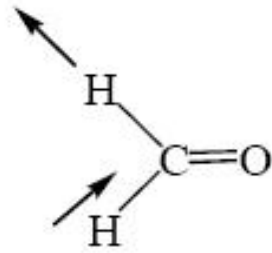


валентні коливання

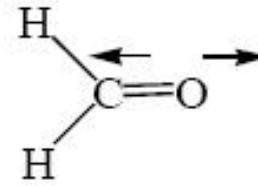
Необхідною умовою спостереження інфрачервоного спектру є зміна дипольного моменту молекул в процесі коливань



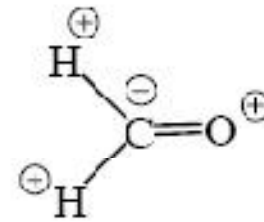
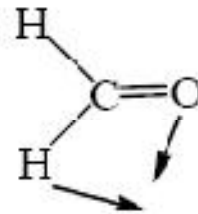
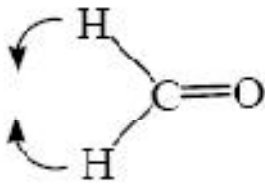
симетричні



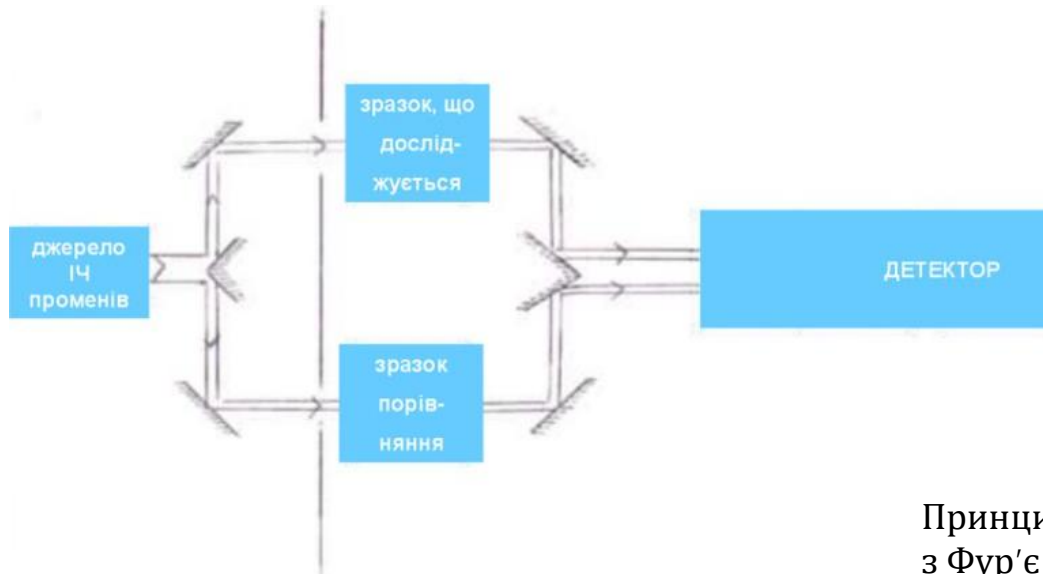
асиметричні



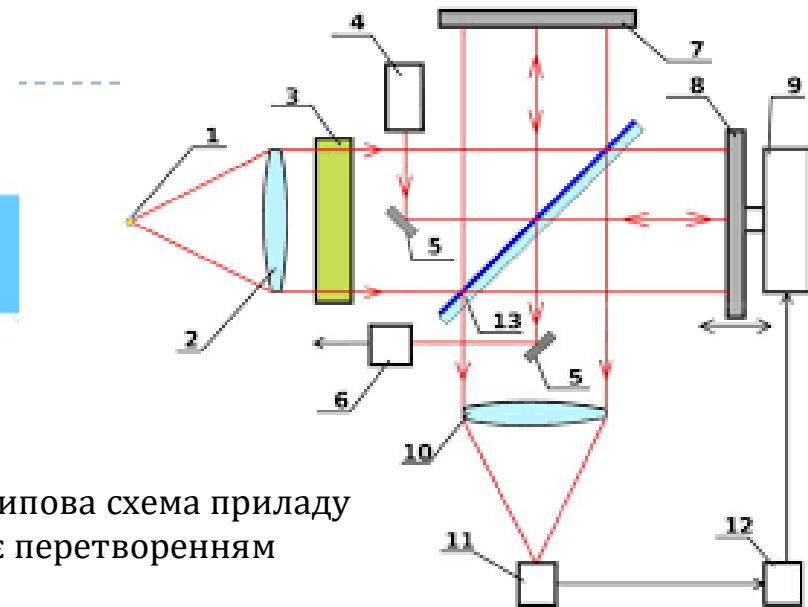
деформаційні коливання



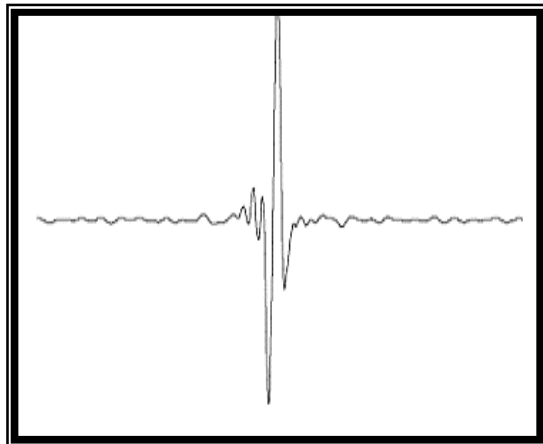
Інфрачервона спектроскопія. Прилади



Принципова схема приладу

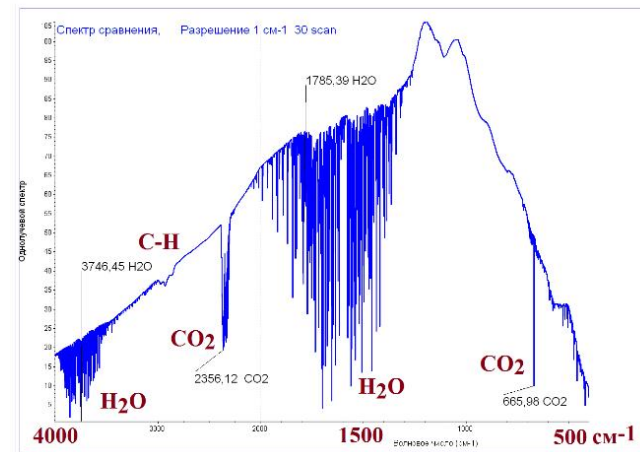


Принципова схема приладу з Фур'є перетворенням



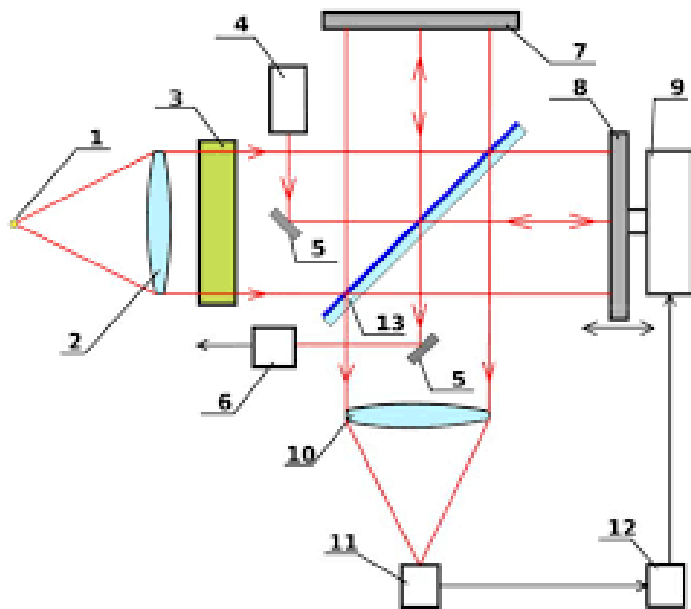
Типова інтерферограма

Перетворення
Фур'є



Спектр джерела ІЧ-випромінювання

Інфрачервона спектроскопія. Прилади



Принципова схема приладу з Фур'є перетворенням

На рисунку представлена принципова оптична схема Фур'є-спектрометра, побудованого за принципом Майкельсона. Потік інфрачервоного випромінювання від джерела 1, модульований переривачем 2, ділиться світлорозділювачем 3 на два пучка.

Один з них спрямовується на дзеркало 13, яке пов'язане мікрометричною передачею з двигуном і може поступально переміщатися з певною довжиною пробігу і повертатися у вихідне положення. Відбитий від цього дзеркала пучок інтерферує, маючи задану дзеркалом 5 різницю ходу, з пучком, відбитим від закріпленого дзеркала 5.

Далі випромінювання фокусується лінзами 6 на приймачі 8, проходячи через досліджуваний зразок, поміщений в кюветне відділення 7. При русі дзеркала 5 і інтерференції пучків з змінною різницею ходу відбувається сканування у певному спектральному діапазоні.

Фур'є-спектроскопія має ряд істотних переваг:

виграш в енергії за рахунок того що в кожен момент часу на приймач потрапляє випромінювання від всього досліджуваного спектрального діапазону довжин хвиль, а не вузька його ділянка, яка визначається в монохроматорі звичайного приладу диспергуючою системою і щілинами.

можливість підвищення роздільної здатності інтерферометра без зменшення потоку променевої енергії. Роздільна здатність Фур'є-спектрометра пропорційна максимальній різниці ходу пучків і, щоб збільшити роздільну здатність приладу, потрібно збільшити довжину переміщення дзеркала, а відповідно, і час реєстрації.



Інфрачервоний спектрометр

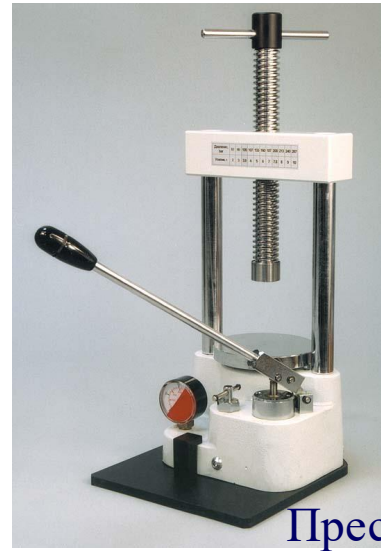


Для отримання ІЧ-спектрів необхідно від
1 до 10 мг досліджуваної речовини.

Інфрачервоний спектрометр. Проботримачі



Тримач таблеток



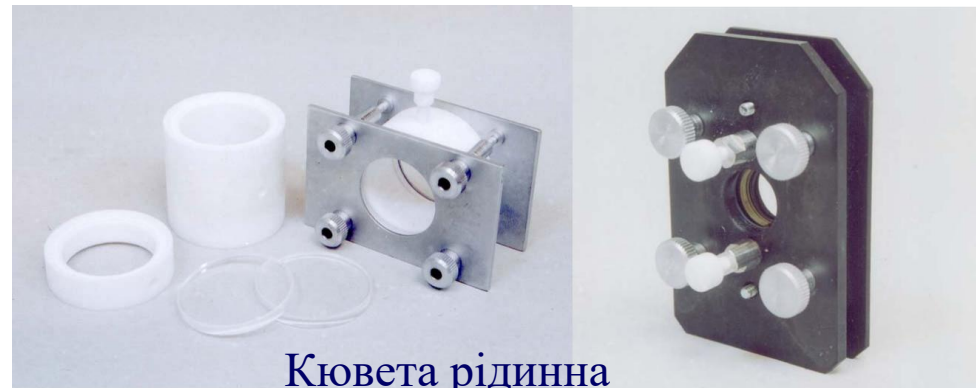
Прес



Прес-форма



Кювета газова



Кювета рідинна



Інфрачервоний спектрометр. Пробопідготовка

ІЧ-спектрометри дозволяють реєструвати спектри газів, рідких та твердих речовин

Для рідких зразків наступні методики:

- 1) розчин;
- 2) нерозбавлена рідина в тонкій кюветі, якщо речовина нерозчинна;
- 3) рідина, стиснута між сольовими пластинками ("рідка плівка", "роздавлена крапля").

Для порошків і твердих зразків використовують наступні методики:

- 1) розчин;
- 2) суспензія у вазеліновій оліві;
- 3) таблетки з КВг.

Реєстрацію ІЧ-спектрів проводять у кюветах, які виготовлені з калій броміду KBr або натрій хлориду $NaCl$ – матеріалів, які не поглинають ІЧ-випромінювання в досліджуваному діапазоні. ІЧ-спектри реєструють як залежність пропускання ІЧ-випромінювання (%) від хвильового числа $\nu = 1/\lambda$ (cm^{-1}). Тому максимуми піків поглинання, ІЧ-випромінювання напрямлені до низу.

Інфрачервоні спектри для структурного аналізу переважно знімають у діапазоні частот між $\nu = 4000-667$ cm^{-1} , довгохвильовий кінець спектру, у випадку необхідності, може бути продовжений до $\nu = 400$ cm^{-1} на приладах, укомплектованих призмиами із калій броміду, і, навіть, до $\nu = 200$ cm^{-1} на спектрофотометрах, які укомплектовані призмиами із цезій броміду або дифракційними ґратками.

ІЧ-спектри органічних сполук реєструють у вигляді розчинів речовин у хлороформі $CHCl_3$, тетрахлорметані CCl_4 , сірковуглеці CS_2 , рідин – у вигляді тонкої плівки на поверхні скла із $NaCl$ або KBr , у вигляді твердих прозорих таблеток, отриманих пресуванням тонко подрібненої суміші досліджуваної речовини з калій бромідом або у вигляді суспензії у вазеліновій або мінеральній оливах.



Структурно-груповий аналіз коливальних спектрів

Інтерпретація коливальних спектрів завдяки аналізу нормальних коливань за симетрією доцільна лише для відносно простих молекул. У практиці досліджень частіше користуються іншою концепцією – структурно-груповим аналізом.

Характеристичність проявляється для фрагментів молекули, які суттєво відрізняються від інших за приведеною масою (μ):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad \text{де } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Характеристичні (групові) частоти властиві ще групам з кратними зв'язками:

-C=C-, -C=O, -C≡C-, -C≡N. Такі фрагменти суттєво відрізняються за силовою сталою (f).

Згідно концепції структурно-групового аналізу молекулу "розділяють" на окремі групи (фрагменти, зв'язки) і коливання атомів цих груп вважають незалежними (від решти молекули), тобто приписують їм певну частоту (смугу) у спектрі.

Для функціональних груп у довідниках можна знайти інформацію про характеристичні частоти: тип коливань (валентне, деформаційне), діапазон частот (в см^{-1}) та відносну інтенсивність (сильна, середня, слабка, змінна), але необхідно чітко пам'ятати про обмеженість концепції групових частот!

Відсутність у коливальному спектрі смуг з характеристичними частотами певної групи майже гарантовано вказує і на відсутність цієї групи в молекулі: **немає смуги – немає групи!**

Однак протилежний випадок не такий однозначний. **Наявність певної смуги у спектрі не завжди можна однозначно віднести до певної функціональної групи.**

Груп, які дають характеристичні частоти, є багато, і окремі смуги різних груп можуть перекриватись. Наприклад, смуга з $\nu = 1450 \text{см}^{-1}$ може відповідати одному з таких коливань:

$\delta_{\text{N-H}}$ (аміни, іони амонію, аміді і т.п.)

$\nu_{\text{N=N}}$ (з несиметричними замісниками)

$\delta_{\text{C-H}}$ (при sp^3 -гібридизованому карбоні)

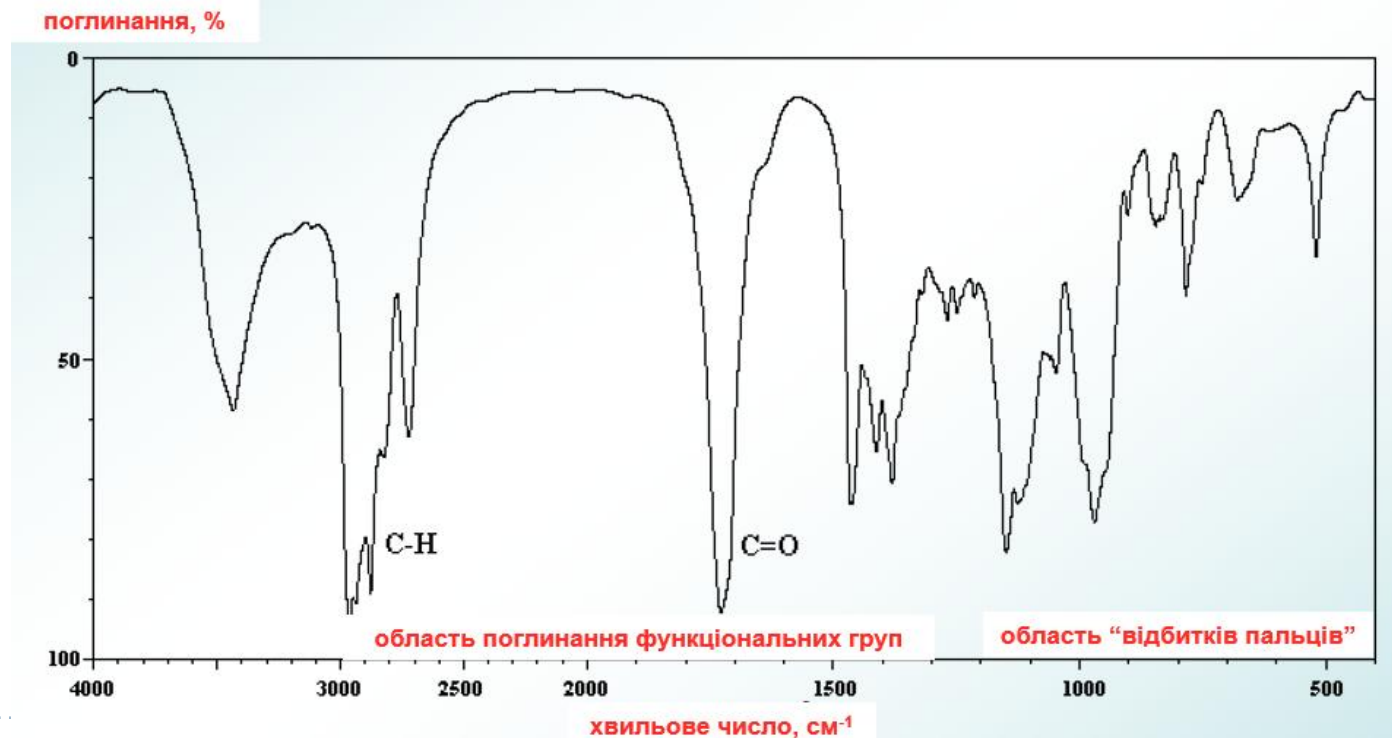


Структурно-груповий аналіз коливальних спектрів

АНАЛІЗ СПЕКТРІВ ПОВИНЕН БУТИ КОМПЛЕКСНИМ!

Потрібно шукати всі характеристичні частоти, які відповідають цільовій структурі молекули та враховувати відносні інтенсивності смуг в ІЧ та КР спектрах.

Переважно аналізують ділянку $4000-700\text{см}^{-1}$. Найбільш характеристичні смуги (які легко ідентифікувати) розташовуються на ділянці $4000-1500\text{см}^{-1}$. В діапазоні $1500-700\text{см}^{-1}$ форма спектрів ускладнена, виокремити групові смуги важко, бо там же є багато інтенсивних нехарактеристичних смуг, форма і положення яких є дуже індивідуальні для кожної сполуки. Тому діапазон $1500-700\text{см}^{-1}$ часто називають "ділянка відбитків пальців". Цю ділянку використовують при ідентифікації речовини, а також для підтвердження наявності груп з високочастотними коливаннями, як додатковий доказ.



Структурно-груповий аналіз коливальних спектрів

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

ВОДНЕВІ ГРУПИ

4000-2000 cm^{-1}

Внаслідок малої приведеної маси (μ) їх коливанням відповідають відносно високі частоти.

група -ОН- $v_{\text{OH}} = 3650-3500 \text{ cm}^{-1}$

Утворення водневих зв'язків між молекулами зменшує частоту v_{OH} і викликає появу іншої широкій смуги, яка у дуже стійких асоціатів простягається аж до 2500 cm^{-1} .

групи -NH₂, -NH- $v_{\text{NH}} = 3520-3250 \text{ cm}^{-1}$

Для первинних амінів ця смуга розщеплюється і дає два близько розташовані піки, які відповідають симетричному і асиметричному валентному коливанню -NH₂.

Деформаційні коливання аміногруп: $\delta_{\text{NH}} = 1650-1590 \text{ cm}^{-1}$ та $\delta_{\text{NH}_2} = 1570-1510 \text{ cm}^{-1}$

групи -CH₃, -CH₂, -CH-

$v_{\text{CH}} = 3000-2800 \text{ cm}^{-1}$

C(sp³)-H

(парафінові вуглеводні)

$v_{=\text{CH}_2} = 3100-3050 \text{ cm}^{-1}$

C(sp²)-H₂

(етиленові вуглеводні, кінцева =CH₂ група)

$v_{=\text{CH}-} = 3050-3000 \text{ cm}^{-1}$

C(sp²)-H

(етиленові вуглеводні, внутрішня =CH група, а

також $v_{=\text{CH}-}$ ароматичних вуглеводнів Ar-H)

$v_{\text{CH}} \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$

C(sp)-H

(ацетиленові вуглеводні)

Деформаційні коливання цих груп мають значно менші частоти, ніж валентні – більшість з них проявляється при $<1500 \text{ cm}^{-1}$ – у "області відбитків пальців". Однак метильна група має смуги деформаційних коливань у середній ділянці спектру:

$\delta_{\text{s,CH}_3} = 1380-1370 \text{ cm}^{-1}$ та $\delta_{\text{as,CH}_3} = 1470-1430 \text{ cm}^{-1}$

Також ножицеве деформаційне коливання метиленової групи (-CH₂-):

$\delta_{\text{CH}_2} = 1485-1445 \text{ cm}^{-1}$



Структурно-груповий аналіз коливальних спектрів

ВАЛЕНТНІ КОЛИВАННЯ КРАТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Якщо молекула має **спряжені кратні зв'язки** (-C=C-C=C-), то це призводить до **зменшення** їхніх групових частот (на 30-40см⁻¹) порівняно з ізольованими кратними зв'язками. Пониженими також є частоти валентних коливань "полуторних" зв'язків ароматичних кілець, які проявляються у спектрі характерним "гребінцем".

Інтенсивності смуг в ІЧ спектрі залежать від природи атомів:

C=O, N=O, S=O – дають **високоінтенсивні** смуги і легко виявляються

C=C, C≡C, N=N – дають **середні або слабкі** смуги, а з симетричними замісниками – взагалі не проявляються в ІЧ спектрі.

Майже всі характеристичні смуги фрагментів з подвійними зв'язками розташовані у центральній ділянці ІЧ спектру: 2000-1500см⁻¹.

Кумульовані подвійні зв'язки (C=C=C):

$$\nu_{as, C=C=C} \approx 1950 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{s, C=C=C} \approx 1060 \text{ см}^{-1}$$

Карбонільні сполуки (C=O):

$$\nu_{C=O} = 1850-1650 \text{ см}^{-1} \text{ (дуже інтенсивні смуги). Найчастіше } 1750-1700 \text{ см}^{-1}.$$

Азотисті аналоги карбонільних груп (C=N, N=O)

мають дещо нижчі частоти валентних коливань:

$$\nu_{C=N} = 1690-1630 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{N=O} = 1680-1500 \text{ см}^{-1}$$

Фрагменти з потрійними зв'язками (C≡N, C≡C)

мають найбільші значення силових сталих і тому їм відповідають високі частоти валентних коливань:

$$\nu_{C\equiv N} \approx \nu_{C\equiv C} = 2260-2100 \text{ см}^{-1}$$

"Кінцевий" потрійний зв'язок (-C≡CH) проявляється у вузькому діапазоні:

$$\nu_{C\equiv CH} = 2140-2100 \text{ см}^{-1}$$

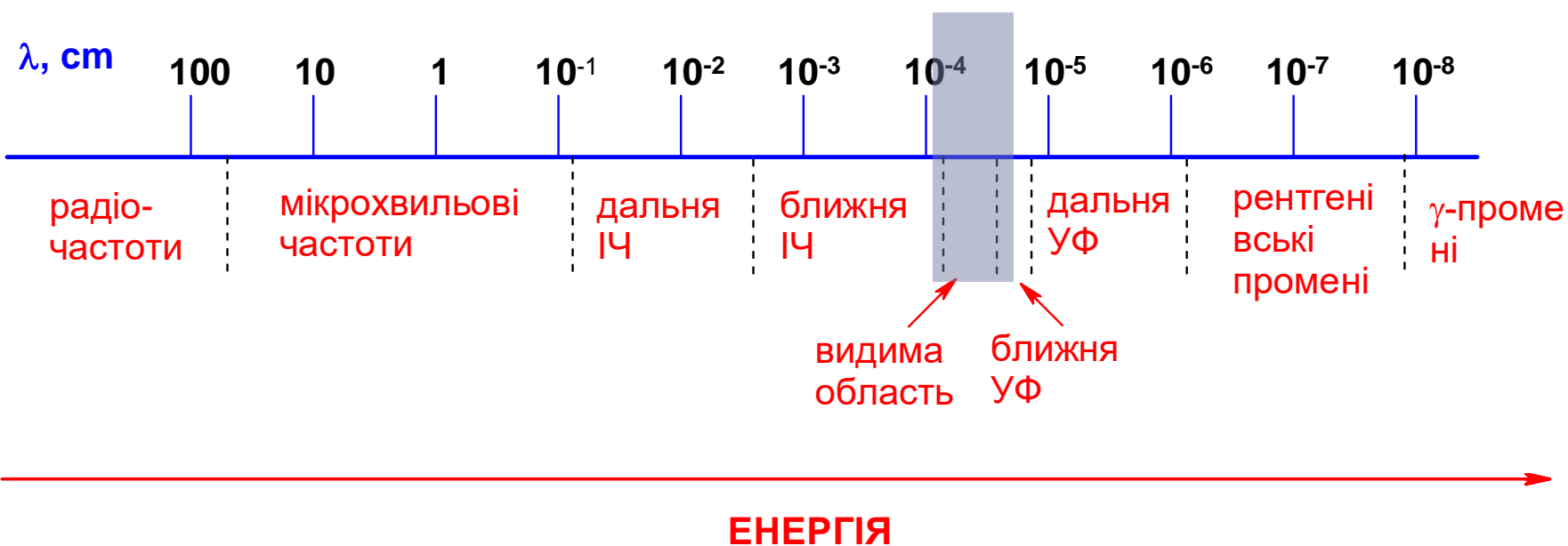


Структурно-груповий аналіз коливальних спектрів

Порядок виконання структурного аналізу ІЧ спектрів

1. Якщо немає жодної інформації про структуру речовини, то аналіз ІЧ-спектру розпочинають з ділянки $>1500\text{ см}^{-1}$, де проявляються групові частоти.
2. Як вихідний репер (опорна смуга) для початкової орієнтації використовують групу інтенсивних смуг C-H алкільних груп ($3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$). Відсутність смуг на цій ділянці вказує на відсутність $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ груп – досить рідкісний випадок.
3. Далі розглядають ділянку $3100\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ – там є смуги валентних коливань $=\text{C-H}$, $=\text{CH}_2$ і Ar-H , а також циклопропану.
4. На ділянці $3700\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ є такі смуги:
 $\nu_{=\text{C-H}} \approx 3300\text{ см}^{-1}$ (алкіни з кінцевим потрійним зв'язком)
 $\nu_{\text{O-H}} \approx 3650\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ (викликає появу іншої широкої смуги, яка може простягатись аж до 2500 см^{-1})
 $\nu_{\text{NH}} = 3520\text{-}3250\text{ см}^{-1}$ (для первинних амінів ця смуга розщеплюється і дає два близькорозташовані піки)
5. Далі розглядають ділянку $2800\text{-}2500\text{ см}^{-1}$. Тут проявляються валентні коливання метоксильної групи O-CH_3 , метил- і диметиламіногруп $-\text{NH-CH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, альдегідного C-H зв'язку і S-H меркаптосполук.
6. Наступна ділянка – $2500\text{-}2000\text{ см}^{-1}$ є надзвичайно важливою для аналізу. Там знаходять смуги валентних коливань груп з потрійними зв'язками: $\text{C}\equiv\text{C}$ і $\text{C}\equiv\text{N}$. Їхня інтенсивність дуже залежить від замісників. Часто ці смуги мають два чи навіть більше максимумів. На цій же ділянці проявляються смуги ціанатів та тїоціанатів.
7. В області $2000\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ проявляються валентні коливання груп з подвійними $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{N}$ зв'язками: алкени, ароматичні вуглеводні, їх азотисті аналоги (іміни, гідразони, оксими і т.д.), карбонові кислоти і їхні похідні (складні ефіри, амідни, гідразиди, ангідриди, галогенангідриди і т.д.), гетероциклічні сполуки. Тут також є інтенсивні смуги асиметричних валентних коливань групи $-\text{NO}_2$.
8. "Ділянка відбитків пальців" сама малоінформативна, бо важко піддається інтерпретації. Деколи тут знаходять високоінтенсивні смуги валентних коливань груп $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2$, $\text{S}=\text{O}$, C-O , N-O , але майже завжди наявність цих груп потрібно ще підтверджувати смугами основної ділянки ($4000\text{-}1500\text{ см}^{-1}$).

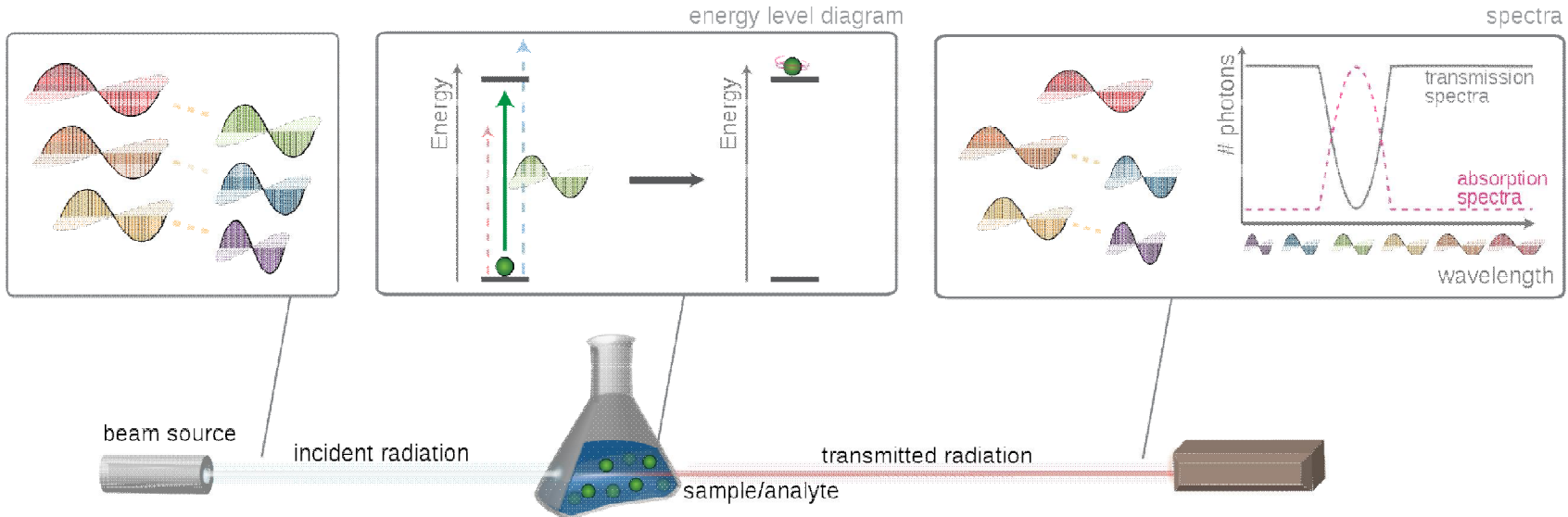
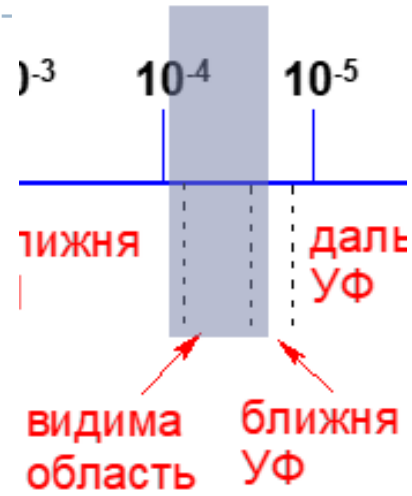
Спектральні методи дослідження



СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

**Електрони
валентних
орбіталей**

UV -СПЕКТРОСКОПІЯ



Emission

Absorption

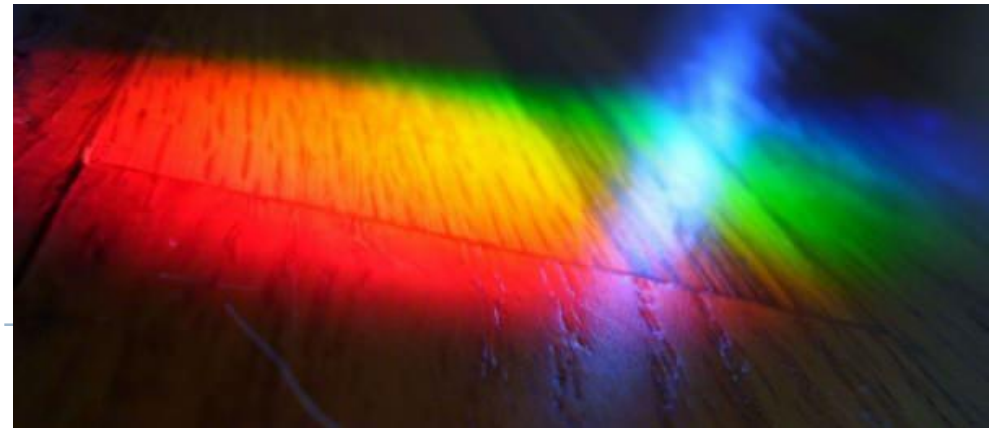
Transmission

Detection

Лекція 8

Абсорбційна спектроскопія

1. Спектри у видимій області
2. Спектрофотометричний метод
3. Класифікація методів спектрального аналізу
4. Класифікація абсорбційних методів
5. Молекулярна абсорбційна спектроскопія
 1. Класифікація методів молекулярної спектроскопії
 2. Абсорбційні методи аналізу
 3. Основні закони світлопоглинання
 4. Фотометричні реакції
 5. Механізм поглинання ЕВ молекулами в МАС
 6. Прилади абсорбційної спектроскопії



Спектри у видимій області

Поглинання або випромінювання фотона атомом чи молекулою спричинює перехід електрона з одного енергетичного рівня на інший, а кожному переходу відповідає **монохроматична спектральна лінія певної частоти** (довжини хвилі) і **інтенсивності**, яка фіксується відповідними приладами.

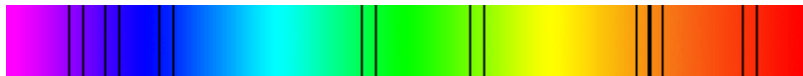
Сукупність спектральних ліній, що належать даному атому чи молекулі – **спектр (поглинання або випромінювання)**.

Спектр зображають графічно відкладаючи на осі ординат **відносну інтенсивність світла** пройденого через речовину (спектр поглинання) чи випроміненого речовиною (спектр випромінювання), яка є функцією концентрації речовини, а на осі абсцис – величину, яка характеризує **енергію** (частота, довжина хвилі, хвильове число).

Види спектрів:



Неперервний – випромінюється ансамблем молекул



Лінійчастий – випромінюється атомом



Смугастиий – випромінюється молекулою

Спектри поглинання – ідентичні до спектрів випромінювання,
відповідно до закону збереження енергії

Спектрофотометричний метод

Спектрофотометричний метод ґрунтується на вимірюванні інтенсивності поглинання монохроматичного світла в УФ-, видимому чи ІЧ-діапазонах спектру за допомогою *спектрофотометрів* – приладів з використанням монохроматорів, які дають більш високий ступінь монохроматизації ($\lambda \pm 0.5-1.0 \text{ нм}$)

Спектри емісії і поглинання використовують для **якісного** (ідентифікація речовин) та **кількісного** (визначення вмісту речовини) аналізу. Для якісного аналізу найважливішою характеристикою є *положення лінії, смуги в спектральному діапазоні* (вісь абсцис, довжина хвилі λ , частота коливань ν), яке визначається природою речовини і не залежить від її концентрації. Селективність виявлення буде залежати від ширини лінії та смуги.

Внаслідок розширення ліній чи смуг можливе накладання сусідніх ліній і смуг речовин.

Для кількісного аналізу використовують інтенсивність атомних ліній (випромінювання і поглинання) чи максимум поглинання смуг молекул (вісь ординат), які є функціями концентрації речовини. Значення ширини лінії і смуг теж має значення для правильності визначення.

Для кількісного аналізу треба визначити оптичну густину в вузькому спектральному діапазоні.

Для проведення тільки кількісного аналізу немає необхідності використовувати спектральний прилад за повною схемою, достатньо виміряти абсорбційність в фіксованих спектральних діапазонах, які можна виділити з допомогою простих дисперсійних елементів – світлофільтрів.

Найчастіше кількісний аналіз проводять у видимій та ультрафіолетовій областях.

Отриману в оптимальних умовах форму елемента **фотометрують** (вимірюють оптичну густину розчину А).



Класифікація методів спектрального аналізу

Одна з **спектроскопій в оптичному діапазоні довжин хвиль в УФ- та видимій ділянці спектра є молекулярна абсорбційна спектроскопія**. Випромінювання оптичного діапазону пов'язане з процесами, які відбуваються з участю зовнішніх (оптичних або валентних) електронів атомів, і з просторовою будовою молекул. Останнім часом до оптичної спектроскопії відносять і методи, які використовують випромінювання інфрачервоного діапазону.

У порівнянні з іншими аналітичними методами оптична спектроскопія має переваги:

- метод не є руйнуючим або агресивним;
- вимірювання можна проводити з будь-якої відстані – від декількох міліметрів до кількох сотень кілометрів (з літаків і супутників) без фізичного контакту зі зразком. Небезпечні і недоступні об'єкти легко піддаються аналізу;
- легко досліджуються рідкі, тверді або газоподібні зразки, незалежно від їх оптичних властивостей. Для методу також не важливо, чи є об'єкт прозорим, напівпрозорим або зовсім непрозорим;
- за шириною охоплюваного діапазону концентрацій спектроскопічні методи перекривають всі інші аналітичні методи;
- радіоактивні маркери, що застосовуються для досліджень в біохімічних і молекулярно-біологічних процесах, замінюються дешевшими і безпечними люмінесцентними маркерами, а обладнання – недорогими люмінесцентними спектрометрами.



Механізм поглинання ЕВ молекулами в МАС

Молекулярно-абсорбційні методи аналізу ґрунтуються на поглинанні електромагнітного випромінювання оптичного діапазону молекулами і складними йонами досліджуваної речовини.

У залежності від енергії поглинутих фотонів розрізняють молекулярну абсорбційну спектроскопію у:

1. видимій області – фотоколориметрія,
2. ультрафіолетовій і видимій областях – спектрофотометрія (традиційна назва),
3. інфрачервоній області – ІЧ-спектроскопія.

Всі ці методи об'єднують в фотометричні методи аналізу (фотометрію).

Фотометрія ґрунтується на вимірюванні поглинання молекулами світлового потоку.

Поглинання можна уявити як двоступеневий процес –

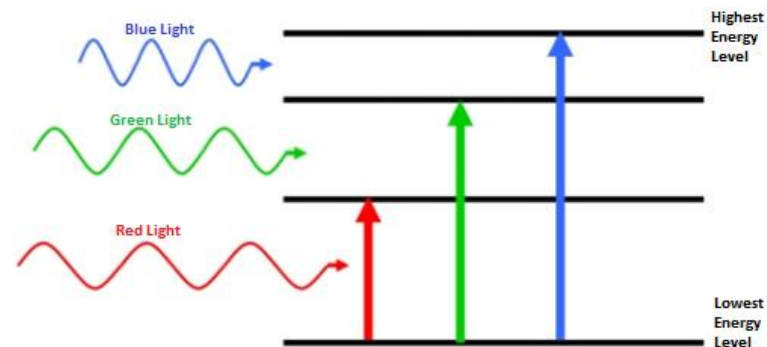
1. Переведення молекули в електронно-збуджений стан : $M + h\nu \rightarrow M^*$
2. Наступна релаксація - $M^* \rightarrow M + \text{теплота}$.

Поглинання електромагнітного випромінювання молекулами здійснюється тільки тоді, коли енергія фотона дорівнює різниці енергій двох енергетичних рівнів (орбіталей) молекули.

Коли енергія кванта співпадає з різницею енергій (ΔE) між квантованими енергетичними рівнями в збудженому (E_2) і початковому (E_1) станах поглинаючої молекули:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$$

де h – стала Планка; ν – частота випромінювання, що поглинається.

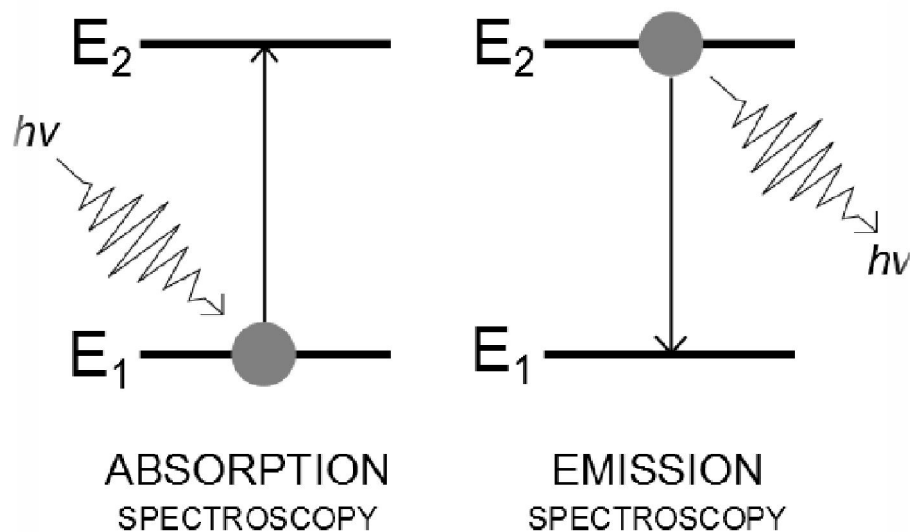


Класифікація абсорбційних методів

Для переведення електронів на вищі енергетичні рівні потрібна енергія, яка перевищує 60 кДж/моль (≤ 2000 нм).

Енергія фотонів в оптичному діапазоні електромагнітного спектру достатня для переходів електронів в молекулі з одного енергетичного рівня на інший – **електронних переходів** (електронні переходи здійснюються за час 10^{-16} с).

Електронні переходи, викликані поглинанням квантів світла, характеризуються появою певних смуг поглинання у спектрах електромагнітного випромінювання молекул, що поглинають. **Молекулярна абсорбційна спектроскопія** у УФ- і видимому діапазоні ґрунтується на вивченні електронних спектрів молекул, сполук та іонів у розчині.



Класифікація абсорбційних методів

Спочатку **спектроскопічними** методами називали лише ті, які ґрунтувалися на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням. Зараз ці поняття трактують ширше, включаючи в нього і методи з використанням електронних і іонних зондів, і методи на основі акустичних явищ (такі, як акустична спектроскопія).

Абсорбційну спектроскопію можна класифікувати за типом випромінювання, яким користуються – **УФ чи видимого, інфрачервоного, рентгенівського** і т.д. З іншого боку, розрізняють види спектроскопії за частинками, які поглинають: молекулярну, атомну.

Абсорбційний метод ґрунтується на **вимірюванні послаблення інтенсивності чи потужності світлового потоку при проходженні його через середовище, що поглинає**, з відомою товщиною шару.

З точки зору корпускулярної теорії інтенсивність дорівнює енергії, яка переноситься випромінюванням через деяку поверхню S за одиницю часу dt :

$$I = \frac{dE}{dt}$$

Абсорбційна молекулярна спектроскопія в УФ- і видимій ділянці (**фотометрія**) займає провідне місце в аналітичній практиці. Терміни спектрофотометрія і фотоколориметрія пов'язані з засобами, які використовують при вимірюванні абсорбційної здатності – спектрофотометрів і фотоколориметрів.

Молекулярна абсорбційна спектроскопія (МАС) – ґрунтується на поглинанні молекулами або складними йонами речовини видимого, УФ- і ІЧ-випромінювання.

Як наслідок відбувається послаблення інтенсивності світлового потоку при проходженні його через середовище, що поглинає. Фотометричні методи із спектроскопічних методів аналізу є найпоширенішими, тому що з їх допомогою можна визначати майже усі хімічні елементи. МАС використовується для ідентифікації сполук, дослідження складу, будови і кількісного аналізу індивідуальних речовин і багатокомпонентних сполук.



Класифікація абсорбційних методів

Молекулярний спектр поглинання специфічний для речовини, тому може бути основою її ідентифікації: порівнюючи спектральні характеристики (форму спектра, положення максимумів, мінімумів) невідомої речовини і передбачуваної чистої (стандарта) можна зробити висновок про хімічну ідентичність речовин.

На відміну від ІЧ-спектрів застосування спектроскопії у видимій і УФ-ділянці менш ефективно, бо молекулярні смуги не виявляють їхньої тонкої структури, все ж вона може дати корисну інформацію про наявність чи відсутність функціональних груп у молекулах органічних речовин (спряжений зв'язок, ароматичне ядро, азо- чи нітрогрупа тощо).

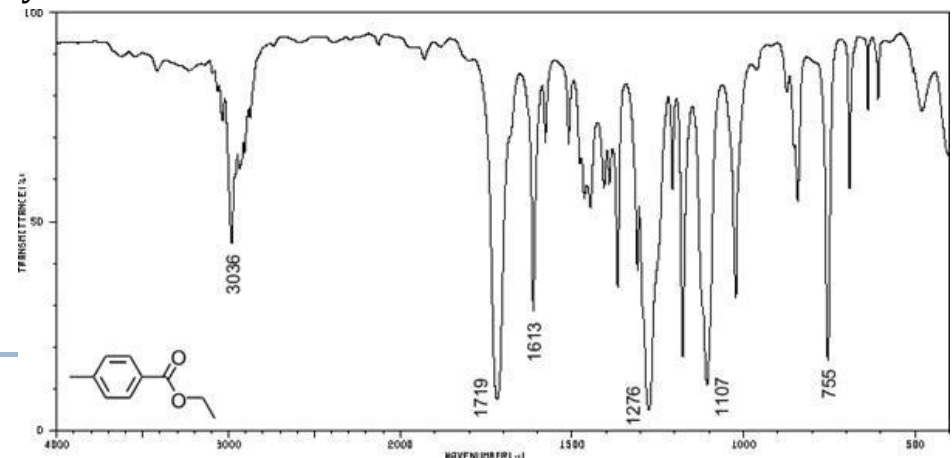
Кількісний аналіз з використанням молекулярних спектрів поглинання – найпоширеніший у практиці аналітики.

Метод має порівняно високу чутливість – **нижня межа визначення може досягати значень 10^{-6} , а в окремих випадках і 10^{-7} моль/л.**

Метод **універсальний**, тому що дає змогу визначати численні неорганічні й органічні речовини, які поглинають у доступній спектральній ділянці.

За допомогою реакцій комплексоутворення коло таких речовин значно розширюється.

Метод **простий** у реалізації, не вимагає надто дорогої апаратури, відзначається експресністю аналізу.

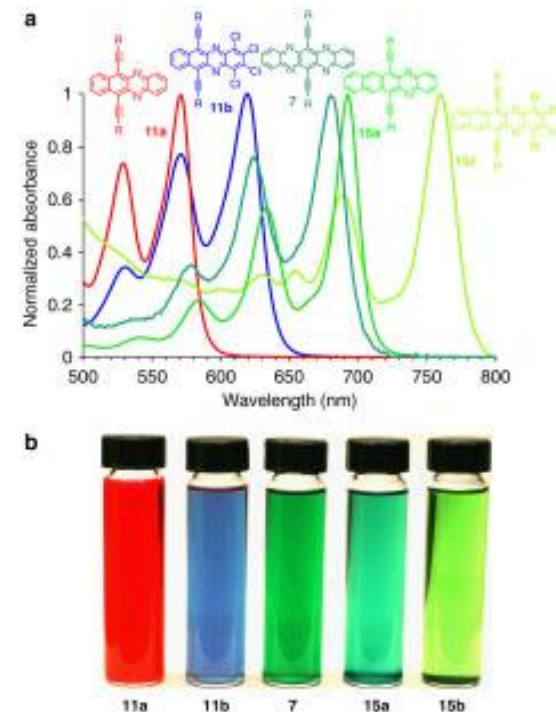


Молекулярна абсорбційна спектроскопія

Молекулярна абсорбційна спектроскопія і її аналітичний сигнал. Закони світлопоглинання.

Метод молекулярної абсорбційної спектроскопії – один з фізико-хімічних методів, який найбільш широко використовується в аналізі. Обладнання для цього методу доступне, і зазвичай з ним достатньо просто працювати. Вимірювання можна проводити в ІЧ-, УФ- і видимій області електромагнітного спектру.

Частку випромінювання, поглинуту розчином досліджуваної речовини, можна кількісно пов'язати з концентрацією розчину. Кількісно поглинання системою випромінювання описується законами Бугера-Ламберта і Бера та законами адитивності.



Класифікація методів молекулярної спектроскопії

Молекулярна спектроскопія – група фізико-хімічних методів, які ґрунтуються на взаємодії електромагнітного випромінювання з молекулами речовини.

У молекулярній спектроскопії використовують збудження молекул під дією електромагнітного випромінювання.

За походженням аналітичного сигналу виділяють 5 молекулярно-спектроскопічних методів:

- ❑ **молекулярна абсорбційна спектроскопія** (МАС) – ґрунтується на поглинанні молекулами або складними йонами речовини видимого, УФ- і ІЧ-випромінювання; сигнали проявляються у видимій, УФ- і ІЧ-областях;
- ❑ **люмінесцентна спектроскопія** – ґрунтується на випусканні випромінювання після збудження молекул світлом (вторинне випромінювання);
- ❑ **магнітна резонансна спектроскопія** – заснована на отриманні сигналів від молекул, вміщених в магнітне поле;
- ❑ **фотоакустична спектроскопія** – базується на вимірюванні теплоти, що виділяється при безвипромінювальних переходах;
- ❑ **молекулярна рентгенівська спектроскопія** – ґрунтується на збудженні внутрішніх електронів молекул рентгенівським випромінюванням.



Абсорбційні методи аналізу

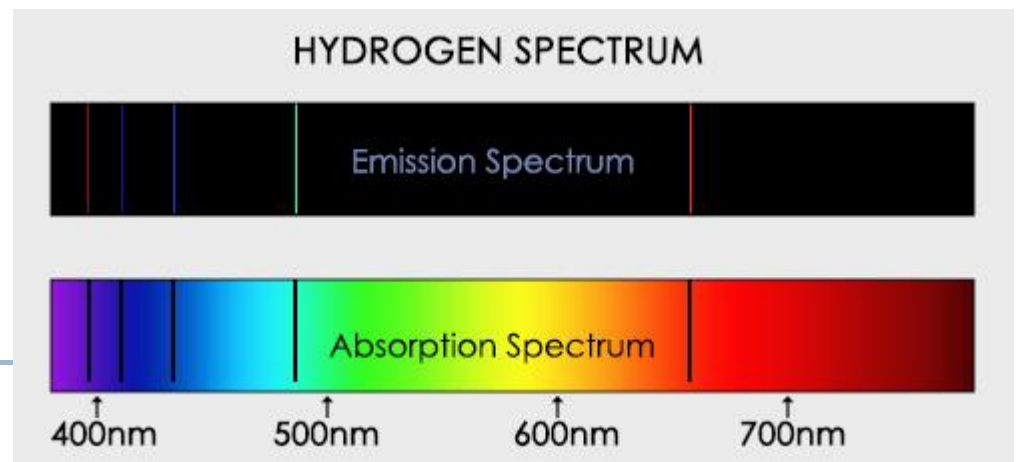
Абсорбційні методи аналізу ґрунтуються на поглинанні ЕВ частинками речовини, що аналізується.

При поглинанні світла атоми і молекули речовин переходять в енергетично-збуджений стан. Отримана надлишкова енергія атомів і молекул в одних випадках витрачається на збільшення їх внутрішньої енергії, в інших — виділяється у вигляді вторинного випромінювання або витрачається на фотохімічні реакції.

До абсорбційних методів, крім молекулярної абсорбційної спектроскопії, відносять :

- 1) **атомно-абсорбційну спектроскопію**, що ґрунтується на поглинанні світлової енергії атомами аналізованої речовини;
- 2) **турбідиметрію та нефелометрію** — ґрунтуються на поглинанні та розсіюванні світла диспергованими частинками аналізованої речовини.
- 3) **люмінесцентну (флуориметричну) спектроскопію**.

Абсорбційні методи мають широке застосування як на промислових підприємствах, так і в науково-дослідних лабораторіях.



Основний закон світлопоглинання

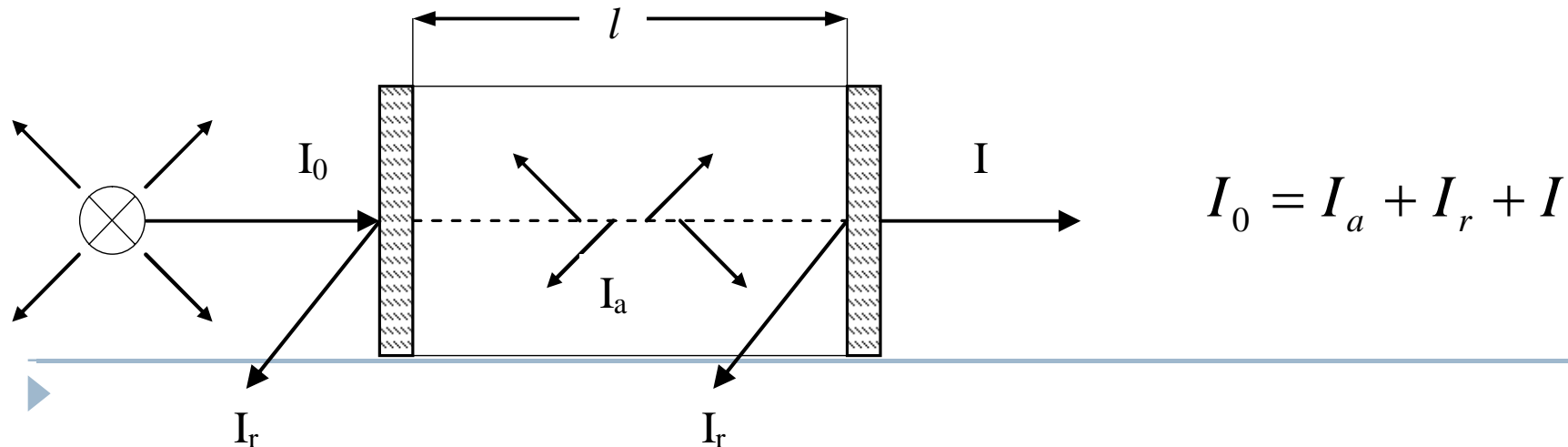
Здатність поглинати (абсорбувати) світло залежить від **природи речовини та її концентрації**.
Кількісна залежність поглинання світла від природи речовини і концентрації забарвленого розчину виражається законами світлопоглинання.

Основний закон світлопоглинання – **закон Бугера-Ламберта-Бера** – встановлює залежність поглинальної здатності речовини від її природи, концентрації та товщини шару, через який проходить монохроматичне світло.

Розглянемо поглинання потоку монохроматичного випромінювання з інтенсивністю I_0 прозорим середовищем (розчин, газ, тверде тіло) певної товщини.

При взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною має місце закон збереження енергії, падаючої на речовину в одиницю часу, -

падаючий потік випромінювання I_0 дорівнює сумі поглиненого I_a , відбитого I_r і пропущеного речовиною потоку I :



Основні закони світлопоглинання

Об'єктом фотометричних вимірювань найчастіше є розчин, яким заповнюють кювету – посудину з плоскими паралельними прозорими стінками.

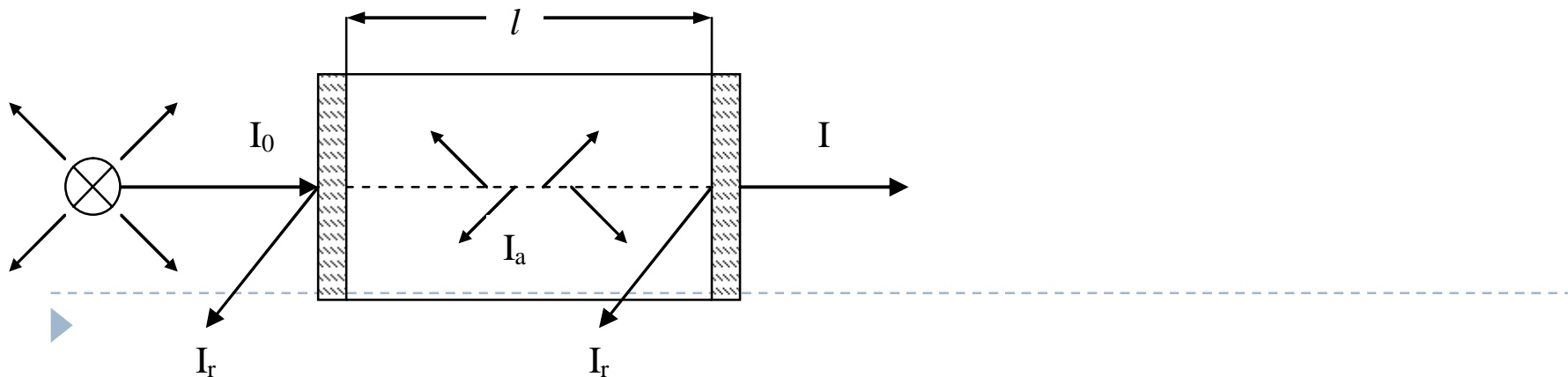
При проходженні від джерела світла інтенсивністю I_0 через шар речовини, вміщеної в кювету, частина випромінювання (I_r) відбивається або розсіюється на поверхні розділу фаз, частина селективно поглинається, витрачаючись на збудження молекул речовини-аналіту (I_a), решта (I) виходить з кювети

У фотометрії вибирають такі матеріали і геометрію кювети, щоб $I_r < I_a$. Для цього матеріал кювети має бути прозорим для падаючого світла, стінки кювети, через які світло заходить і виходить з кювети, повинні бути тонкими і плоскопаралельними. Отже, величина I_r дуже незначна порівняно з I та I_a .

Для врахування розсіювання і відбивання дослід повторюють з аналогічною кюветою, яка містить тільки розчин для порівняння.

Тому величиною I_r можна знехтувати. Тоді:
$$I_0 = I_a + I$$


Величину I_a визначити інструментально складно, тому для оцінки поглинальної здатності порівнюють I_0 та I .



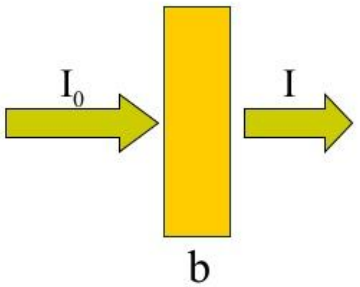
Основні закони світлопоглинання

Бугер (1698-1758, французький фізик і астроном, засновник фотометрії, Париж, 1729 р.) і **Ламберт** (1728-1777, німецький фізик, астроном, філософ, математик, 1760 р.) встановили зв'язок між інтенсивностями падаючого світлового потоку I_0 і світлового потоку I , що пройшов через шар розчину:

1. однорідні шари однакової товщини (l) (при однаковій концентрації) **поглинають одну й ту ж частку падаючого світлового потоку**;
2. при поглинанні ЕВ інтенсивність випромінювання, яке проходить, **зменшується в геометричній прогресії (експоненціально)**;
3. для поглинання всієї світлової енергії **необхідний шар розчину безмежної товщини**.
4. відносна кількість поглиненого середовищем випромінювання **не залежить від інтенсивності падаючого випромінювання**;



Transmittance



$$T = \frac{I}{I_0} \Rightarrow \frac{dI}{I_0} = -kcdx$$
$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I_0} = -kc \int_0^b dx$$
$$\Rightarrow \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -kbc = 2.303 \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$
$$\Rightarrow -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = A = \epsilon bc$$
$$\epsilon = \frac{k}{2.303}$$

Основні закони світлопоглинання

Закон Бугера-Ламберта : оптична густина прямо пропорційна товщині шару речовини.

Інтенсивність випромінювання, яке проходить через речовину, зменшується експоненціально з відстанню, тому

$$I = I_0 \cdot 10^{-kl}$$

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-kl} = T$$

де l – товщина шару поглинаючої речовини,

k – коефіцієнт поглинання, який для індивідуальних речовин залежить від природи речовини, її концентрації, довжини хвилі падаючого світла і температури.

T – пропускання (трансмісія, прозорість) – частка світлової енергії, яка пройшла через шар речовини, характеризує поглинальну здатність монохроматичного потоку середовищем; $T \leq 1$, безрозмірна величина.

Коефіцієнтом пропускання прийнято вважати відсотковий вираз $T [\%] = T \cdot 100$

Прологарифмувавши рівняння **Бугера-Ламберта** одержуємо:

$$\lg T = \lg \frac{I}{I_0} = -kl$$



Основні закони світлопоглинання

У 1852 р. Бер (1825-1863, Бонн, німецький фізик) встановив **другий** закон про поглинання електромагнітного випромінювання, який виражає **зв'язок між інтенсивністю поглинутого монохроматичного потоку і концентрацією речовини** в поглинаючому розчині:

поглинальна здатність речовини в розчині прямо пропорційно залежить від кількості поглинаючих центрів на шляху світлового потоку, тобто концентрації розчину, або коефіцієнт поглинання пропорційний концентрації розчину речовини:

$$k = \varepsilon \cdot c$$

Закон Бера : оптична густина розчину речовини залежить від його молярної концентрації

Об'єднаний закон **Бугера-Ламберта-Бера** має вигляд:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}$$

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot l \quad \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

оптична густина А (абсорбційність)

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad A = -\lg T = -\lg \frac{1}{T}$$



Закон Б.-Л.-Б.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

ε – молярний коефіцієнт поглинання;

l – товщина шару, що поглинає світло, см;

c – концентрація розчину, моль/л.

Основні закони світлопоглинання

Якщо розчин зовсім не поглинає світло, пропускання дорівнює 100%, а оптична густина – 0.
При повному поглинанні світла пропускання дорівнює нулю, а оптична густина – нескінченності.

Закон **Бугера-Ламберта-Бера** справедливий для монохроматичного випромінювання з довжиною хвилі λ , тому в останнє рівняння вводять індекс λ :

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

Оптична густина є безрозмірною відносною величиною і може набувати значень від 0 до ∞ . Апаратурні особливості, можливість прояву відхилень від основного закону світлопоглинання та інше зумовлюють використання в аналізі лише область значень A , що не перевищують одиниці.

Коефіцієнт ε (молярний коефіцієнт поглинання) - фізико-хімічна константа речовини, яка залежить від її будови, хвильового числа випромінювання, що проходить через речовину, температури і не залежить від товщини шару і концентрації поглинаючої речовини.

Молярний коефіцієнт поглинання характеризує інтенсивність забарвлення речовини у розчині і індивідуальні властивості забарвлених сполук.

Фізичний зміст ε

Якщо $l=1$ см, $C=1$ моль/л; тоді $A= \varepsilon$

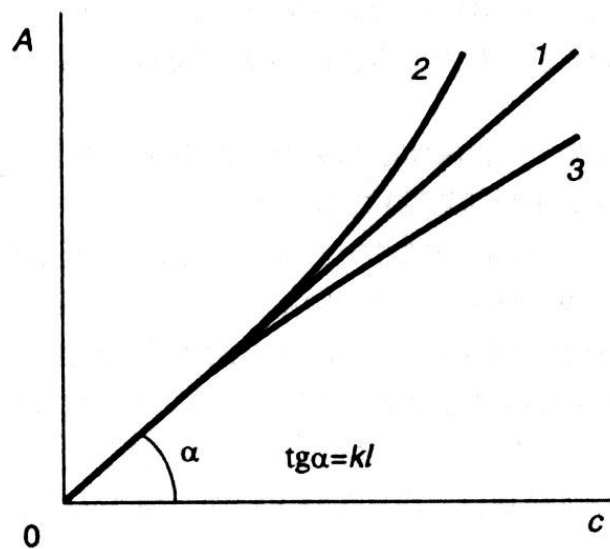
Молярний коефіцієнт поглинання чисельно рівний оптичній густині одномолярного розчину товщина шару якого 1 см.

Розмірність - ε [л/моль·см].

ε визначає чутливість фотометричної реакції і методу

Основні закони світлопоглинання

Якщо **концентрацію розчину** виразити в моль/л, то молярний коефіцієнт поглинання буде дорівнювати тангенсу кута α нахилу калібрувальної прямої до осі абсцис в системі координат оптична густина A – концентрація C



Графічна залежність A від C при $l = \text{const}$ в разі дотримання основного закону світлопоглинання (1), позитивних (2) і негативних (3) відхилень від нього

Чим більший нахил калібрувального графіка до осі оптичних густин, тим більш чутливим є даний фотометричний метод.

Позитивні і негативні відхилення від закону можуть бути обумовлені явищами **дисоціації**, **полімеризації**, **комплексоутворення** і ін.

Якщо концентрація речовини у розчині виражена у відсотках, то

$$A = A_{1 \text{ см}}^{1\%} \cdot C \cdot l$$

$A_{1 \text{ см}}^{1\%}$ – **питомий показник поглинання**, тобто оптична густина розчину речовини з концентрацією 1% (10 г/л) у кюветі з товщиною шару 1 см.

$$A_{1 \text{ см}}^{1\%} = \frac{10 \cdot \varepsilon}{M}$$

Відхилення від основного закону світлопоглинання

Закон Бера **не завжди виконується** - іноді спостерігається нелінійна залежність світлопоглинання від концентрації.

Одна з суттєвих причин відхилення має інструментальний характер і зумовлена **немонохроматичністю світлового потоку**. Численними є хімічні фактори, які зумовлені **участю поглинаючої речовини в конкуруючих реакціях**, наприклад, забарвленого комплексу – в реакціях протолізу іона металу та ліганда, полімеризації центрального іона в комплексній сполуці, утворення комплексів іншого складу.

Причини відхилення від закону Бера :

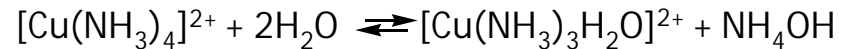
1. Немонхроматичність випромінювання.

2. Вплив сторонніх речовин (зміщення максимумів поглинання під дією молекул домішок або розчинника).

3. Вплив конкуруючих реакцій:

3.1. Перебіг у розчині реакцій дисоціації забарвлених речовин: $AB \rightleftharpoons A + B$

3.2. Гідроліз забарвлених речовин, ступінь якого залежить від концентрації

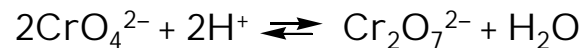


3.3. Недостатня стабільність забарвлених комплексів



Якщо немає надлишку іонів SCN^- , рівновага може бути зсунена праворуч.

3.4. Зсув рівноваги в бік утворення іншої сполуки під впливом рН середовища – іонів H^+ :



Відхилення від основного закону світлопоглинання

Умови виконання закону Бугера-Ламберта-Бера:

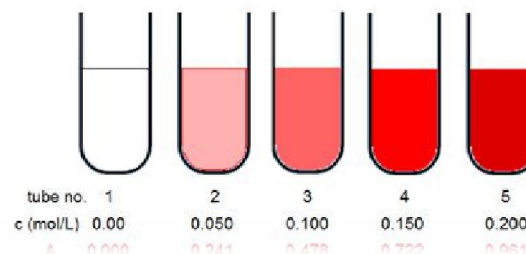
1. закон справедливий лише для монохроматичного випромінювання ($\lambda \pm 1-20$ нм);
2. пучок падаючого випромінювання повинен бути паралельним;
3. невелика концентрація речовини ($\leq 0,01$ М). У разі високих концентрацій розчиненої речовини виникає електростатична взаємодія поглинаючих частинок, що спричинює відхилення від закону;
4. стабільність поглинаючих частинок. Якщо відбуваються фізико-хімічні зміни частинок, що поглинають світло (димеризація, полімери-зація, міцелоутворення, зміна складу тощо), то це викликає від-хилення від закону.
5. температура під час вимірів повинна залишатися сталою;

Щоб максимально уникнути впливу конкуруючих реакцій, проходження основного процесу **оптимізують**, тобто створюють умови максимального виходу аналітичної форми металу.

Beer's Law

$$A = \epsilon bc$$

The actual absorbance readings are shown here:



Закон адитивності світлопоглинання

Оптична густина розчину є **адитивною** величиною.

Основний закон світлопоглинання можна застосовувати і до розчинів, які містять декілька речовин, що поглинають. При цьому **повна оптична густина A для даної довжини хвилі дорівнює сумі оптичних густин всіх поглинаючих частинок при умові, що вони не взаємодіють між собою.**

Адитивність – значення величини, яка відповідає цілому об'єкту, дорівнює сумі значень величин, що відповідають його частинам, незалежно від того, яким чином поділено об'єкт.

Висновок: поглинання індивідуальної речовини не залежить від наявності інших речовин, що володіють власним поглинанням, або індиферентних до електромагнітного випромінювання.

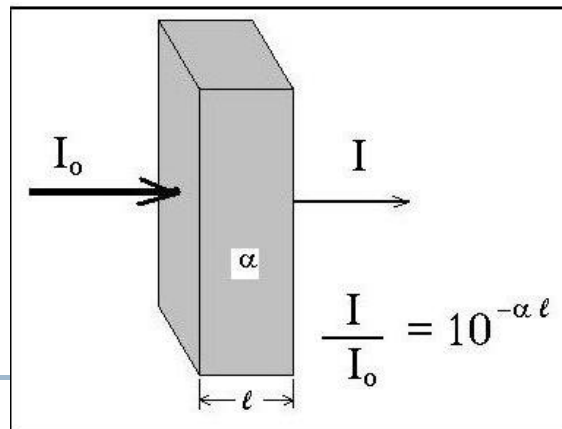
Якщо розчин містить декілька забарвлених речовин, що поглинають, то

$$A_{\text{сум.}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n, \text{ або}$$

$$A_{\tilde{\nu}_i} = l(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n)_0$$

де 1, 2, ... n – окремі речовини.

Рівняння закону адитивності покладено в основу методу аналізу багатокомпонентних систем.



Фотометричні реакції

Фотоколориметричне визначення складається з двох етапів:

- Переведення компонента, що визначається, в сполуку, яка інтенсивно поглинає світло.
- Вимірювання оптичної густини розчину.

Аналіз речовин, які не поглинають у видимій області (**безбарвних**), проводять шляхом перетворення їх за допомогою **фотометричних реакцій** в забарвлені сполуки. Також оскільки фотометричні методи використовуються для аналізу малих концентрацій, а переважна більшість речовин у розбавлених розчинах безбарвна або слабозабарвлена, то для проведення фотометричних вимірювань у видимій області спектра теж необхідно визначувати речовини перевести в інтенсивно забарвлені сполуки.

З цією метою використовують неорганічні або органічні речовини, які в строго певних умовах утворюють з досліджуваною речовиною стійкі забарвлені сполуки (фотометричні реактиви або реагенти). Їх і фотометрують (вимірюють світлопоглинання).

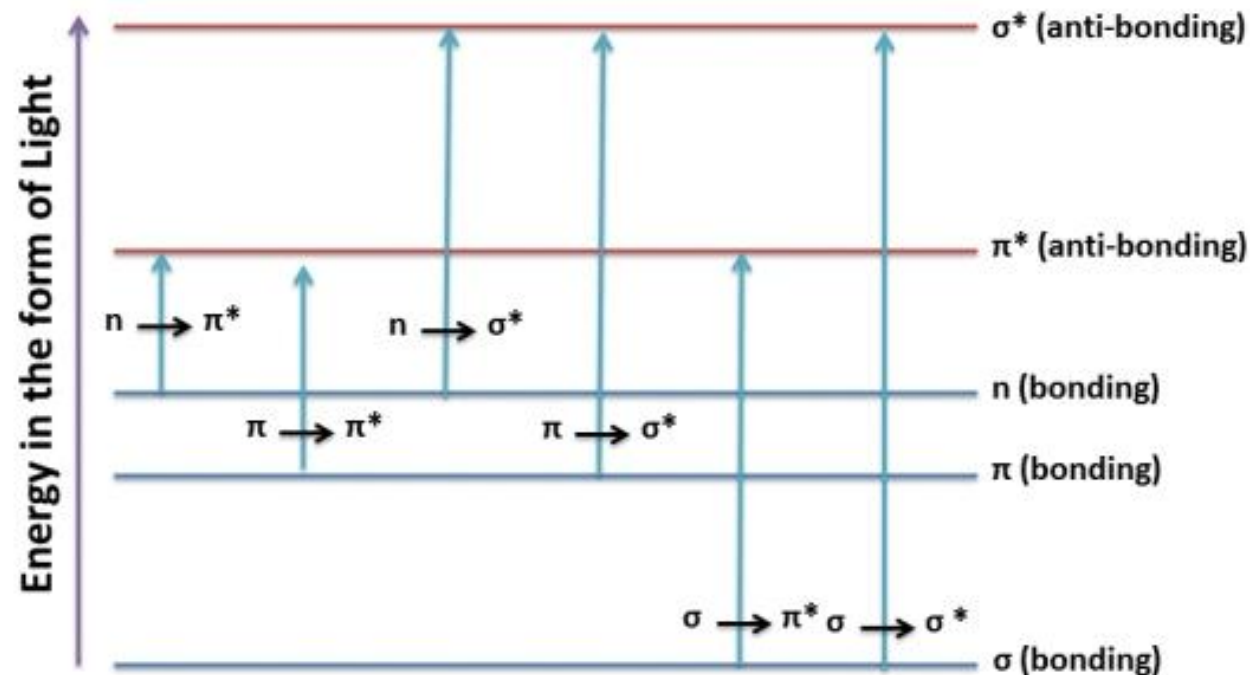
Значно більш важливу роль відіграють органічні реагенти. До теперішнього часу запропоновано вже близько 7500 органічних реагентів для фотометричного аналізу, однак не всі вони реально застосовуються на практиці. Забарвлення комплексів іонів металів з органічними реагентами може бути обумовлена електронними $n \rightarrow \pi^*$ - і $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в молекулах лігандів, а також переходами з переносом заряду.

$n \rightarrow \pi^*$ - і $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходи мають найбільше значення для аналітики. Вони знаходяться в найбільш довгохвильової області і мають найбільшу інтенсивність (ймовірність переходу) у порівнянні з переходами всіх інших типів.

Комплекс з перенесенням заряду утворюється тоді, коли один з компонентів (іон металу чи ліганд) має властивості донора, а інший – акцептора електронів. Внаслідок поглинання енергії відбувається перехід електрона групи донора на орбіталь акцептора. Отож, збудження молекули є наслідком редокс-процесу всередині молекули.



Фотометричні реакції



Неорганічні реагенти теж іноді застосовують для визначення іонів металів. Для кількісного аналізу можна в ряді випадків використовувати ті кольорові реакції, які застосовуються в якісному аналізі: утворення синього купрум амоніаку, червоного роданідного комплексу заліза(III). У цих випадках забарвлення продукту обумовлена, як правило, $d \rightarrow d^*$ - електронними переходами іона металу. Воно не дуже інтенсивне: молярні коефіцієнти поглинання не перевищують $1500 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Тому відповідні методики застосовують лише для визначення великих концентрацій речовини.

Фотометричні реакції

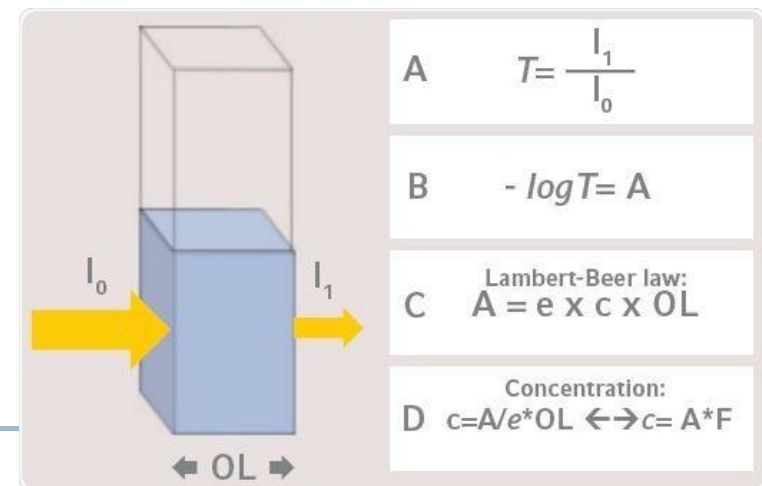
Для того, щоб одержати точні і відтворювані результати аналізу, **утворені забарвлені речовини повинні задовольняти наступним вимогам:**

1. Забарвлення повинно бути стабільним у часі. У фотометричному аналізі можна використовувати тільки такі забарвлені сполуки, які зберігають стійке забарвлення не менше 10-15 хв.
2. Утворена сполука повинна мати постійний склад.
3. Має забезпечуватися незалежність забарвлення від рН розчину. Якщо така залежність існує, підтримують необхідне значення рН за допомогою буферних розчинів.

До реакцій, які використовують у фотометрії, ставлять багато **вимог**, які здебільшого збігаються з вимогами стосовно аналітичних реакцій взагалі.

Головні вимоги до фотометричних реакцій – реакцій утворення забарвлених сполук:

1. Реакція повинна проходити селективно (вибірково), швидко, з високим виходом забарвленого продукту реакції.
2. Бажано, щоб вона проходила при кімнатній температурі.



Фотометричні реакції

Типи хімічних реакцій, які використовуються у фотометрії і відповідні типи забарвлених сполук, які утворюються в результаті.

- ❑ Реакції утворення комплексних сполук металів з неорганічними лігандами: тіоціанати (визначення Fe, Co, Mo, W, UO_2^{2+} , Re, Nb), галогеніди (Bi, Tl, Cu, Fe); амоніакати та комплекси з органічними амінами (Cu, Fe, Co, Ni); пероксидні комплекси металів (Ti, V, Mo, V, Nb); гетерополікислоти (P, Si, As, V, W).
- ❑ Реакції утворення комплексних сполук металів з органічними лігандами – хелатні сполуки з фенолами і оксикислотами; барвниками, які містять OH-групи (алізарин, алюмініон, еріохромціанін та ін.); комплекси з фенольною і азовмісною групами (о-оксихінолін, ксиленовий оранжевий) азо- і азометиновими барвниками (1(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН) та 4-(2-піридилазо)-резорцин (ПАР), торон II, арсеназо III); комплекси металів з реагентами, що містять оксимну чи нітрозно-групу (1-нітрозно-2-нафтол, нітрозно-R-сіль, оксими); комплекси металів з сірковмісними реагентами (тіонну =C=S та тіольну =C-SH групи) (диетилдитіокарбамат, дитизон, тіосечовина та ін.).
- ❑ Реакції утворення різнолігандних комплексів різних типів: у координаційній сфері металу різні ліганди MeZY, комплекси іон металу – органічна основа – негативний ліганд $[\text{MeL}_m]_n^+ \text{An}_n^-$, сполуки ацидокомплексів металів з основними барвниками (іонні асоціати), потрійні гетерополікомплекси.
- ❑ Реакції утворення різнометальних комплексів: у сфері комплексу один ліганд і два метали (Me'-Me''-L), сполуки з різними ступенями окиснення того самого елемента (сполуки типу “турнбулевої сині” чи “берлінської блакиті”, хлоридні комплекси Cu(I) і Cu(II)).
- ❑ Реакції утворення малорозчинних сполук та сполук адсорбційного характеру (червоні “лаки” Al(III), Zr(IV) з алізарином, алюміноном; сполуки Mg(II) з магнезонами).
- ❑ Реакції окиснення-відновлення (Mn, Cr, Ni, As, J⁻, Br⁻ і ін.)
- ❑ Реакції синтезу та руйнування органічних сполук (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-).
- ❑ Реакції утворення акваіонів металів (Cu, Ni, Co, Cr).

Механізм поглинання ЕВ молекулами в МАС

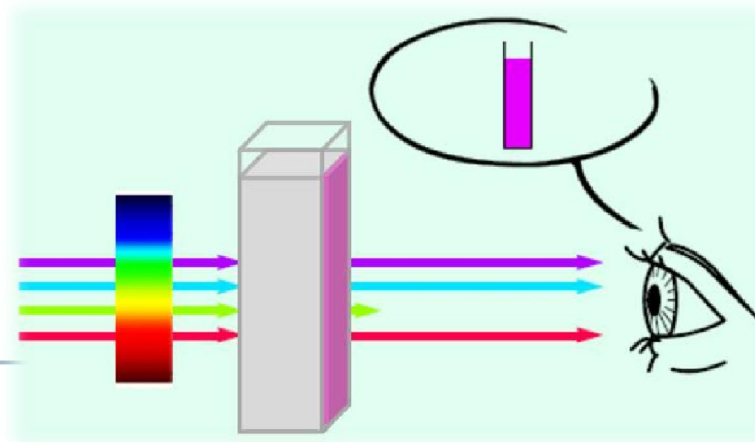
Час життя збуджених станів M^* молекули малий ($10^{-8} - 10^{-9}$ с), молекули втрачають енергію збудження (релаксують) і повертаються в основний стан.

Більшість молекул не випромінює цю енергію у вигляді фотона тієї ж довжини хвилі, що і поглинута. З цієї причини розчин чи речовина забарвлені – якщо б випромінювання випускалось назад, то вони виглядали би безколірними.

Молекула найчастіше *втрачає поглинуту енергію через збільшення своєї кінетичної енергії* (збільшується температура - у першому випадку молекули релаксують в процесі зіткнень, при цьому надлишок енергії витрачається у вигляді теплоти, а кінетична енергія молекул, що зіштовхнулися, зростає), рідше – у вигляді випромінювання.

Збуджених молекул у порівнянні з їх загальним числом мало, близько 1 %, тому теплоту, що виділилася, не можна детектувати, і вона не впливає на стан системи.

Іноді випромінювання все ж випускається, зазвичай більш довгохвильове – явище **флуоресценції**.

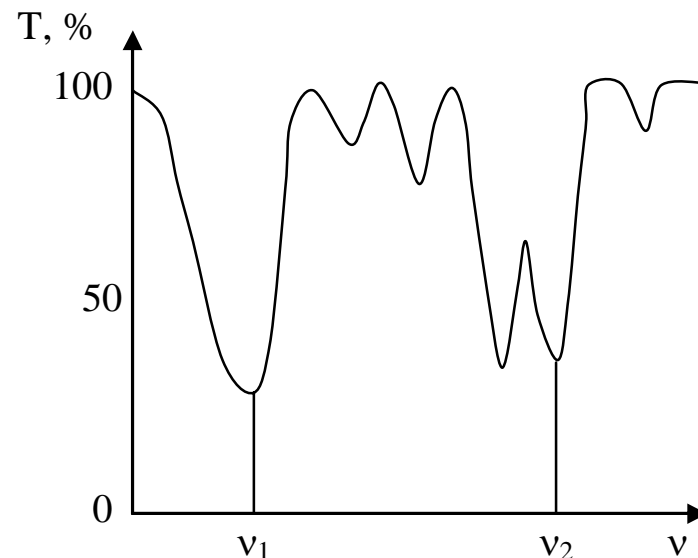
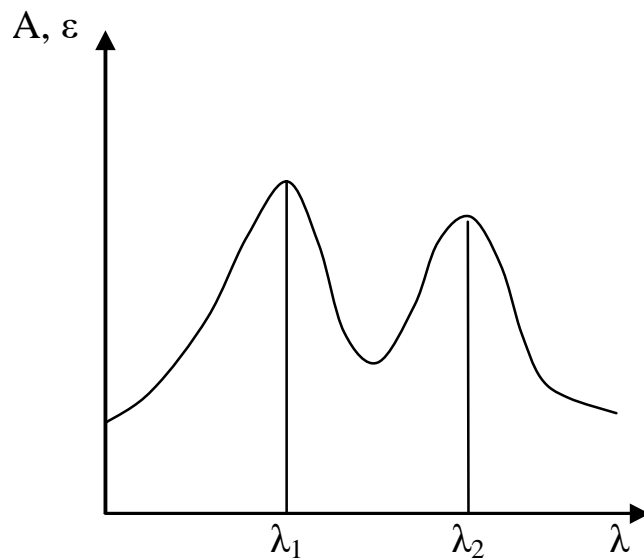


Аналітичний сигнал МАС

Аналітичним сигналом в МАС є сукупність енергій фотонів, які молекули здатні поглинати, тобто **спектр поглинання ЕВ** або **молекулярний абсорбційний спектр**.

Спектр поглинання речовини – графічне зображення розподілу енергії, яка поглинається нею, за довжинами хвиль.

Способи представлення спектра різні в залежності від величин, які відкладаються по осі абсцис і ординат. По **осі ординат відкладають оптичну густину** (поглинальну здатність) A , логарифм оптичної густини, пропускання T (в частках або відсотках), по **осі абсцис – довжину хвилі λ** , частоту ν , хвильове число.

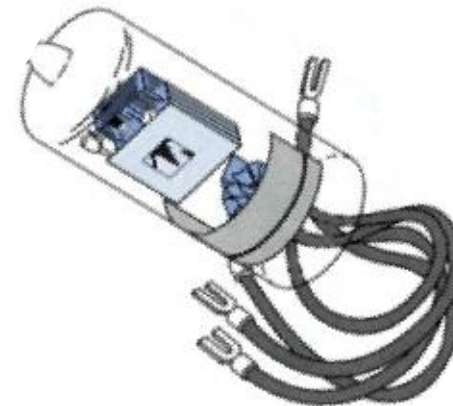
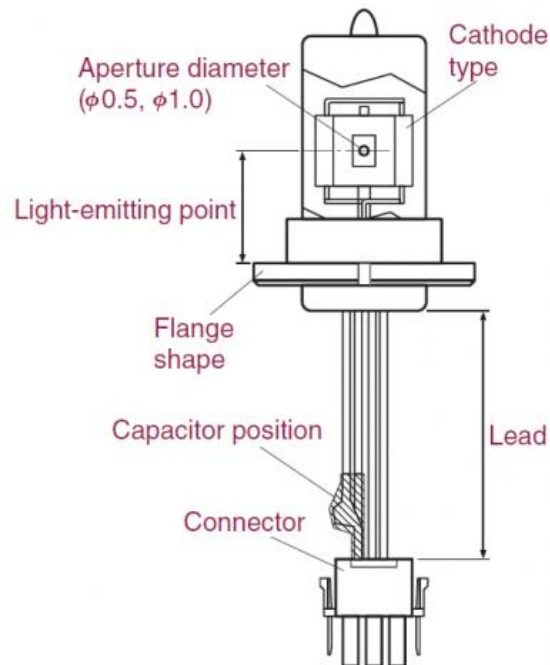


Прилади абсорбційної спектроскопії

1. Джерело випромінювання суцільного спектра в необхідному діапазоні довжин хвиль.

Для ультрафіолетової області – газорозрядні водневі і дейтереві лампи, причому дейтерева лампа в три рази переважає водневу за потужністю.

Водневі і дейтереві лампи - скляна трубка з кварцевим віконцем або кварцова трубка, заповнену газом – воднем або дейтерієм, що містить анод і катод. Фізична основа їх роботи – електричний розряд у парах металів. Світло створюється шляхом пропускання електричного розряду крізь іонізований газ у плазмі, відбувається рекомбінація вільних електронів з іонізованими атомами Гідрогену або Дейтерію, і утворюється безперервний спектр в УФ-області (185-360 нм).





Прилади абсорбційної спектроскопії

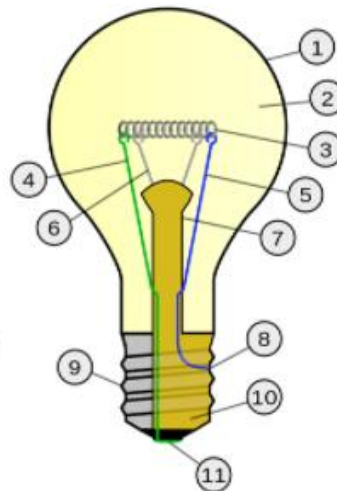
2. Як джерело випромінювання для **видимої** області найчастіше використовують **лампи розжарювання з вольфрамовою ниткою** ($W, T = 3000K$), які дають світловий потік із суцільним спектром випромінювання в широкому діапазоні (350-1000 нм).

В запаяній колбі, заповненій **інертним газом** (у ідеальному випадку вакуум), **вольфрамова спіраль** під дією електричного струму розжарюється до високої температури (близько 2600-3000 °K), в результаті чого випромінюється тепло і світло.

Галогенні лампи розжарювання за структурою і принципом дії можна порівняти з лампами розжарювання, але вони містять в газі-наповнювачі незначні добавки галогенів (бром, хлор, фтор, йод) або їх сполуки. За допомогою цих добавок можливо в певному температурному інтервалі практично повністю усунути потемніння колби і обумовлене цим зменшення світлового потоку.

ЛАМПА РОЗЖАРЮВАННЯ

1. Скляна колба
2. Інертний газ
3. Нитка розжарювання
4. Контактний дріт (з'єднується з ніжкою)
5. Контактний дріт (з'єднується з цоколем)
6. Тримачі
7. Скляна ніжка (лопатка)
8. Вивід контакту на цоколь
9. Цоколь
10. Ізоляційний матеріал
11. Контактний носик



ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧІ ЛАМПИ



Прилади абсорбційної спектроскопії

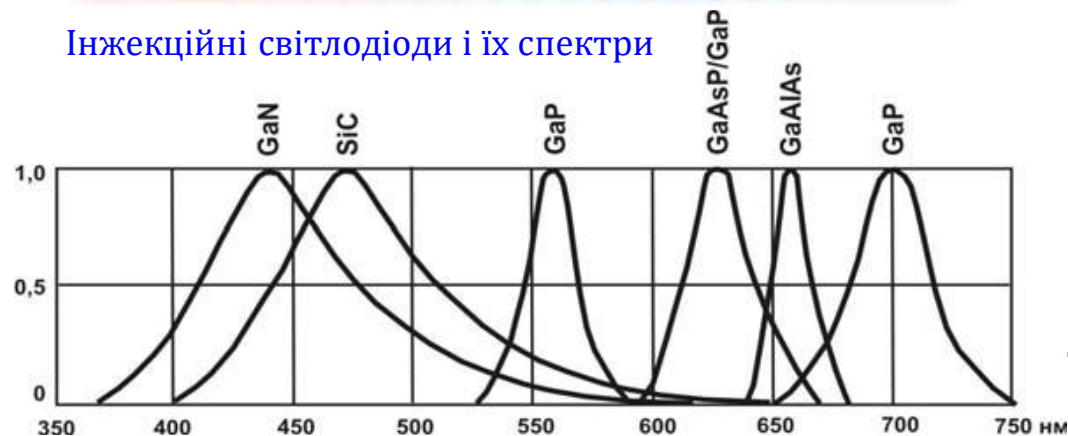
Світлодіод – напівпровідниковий прилад, що перетворює електричну енергію в енергію оптичного випромінювання.

Спектр випромінювання залежить від напівпровідникового матеріалу і його легування.

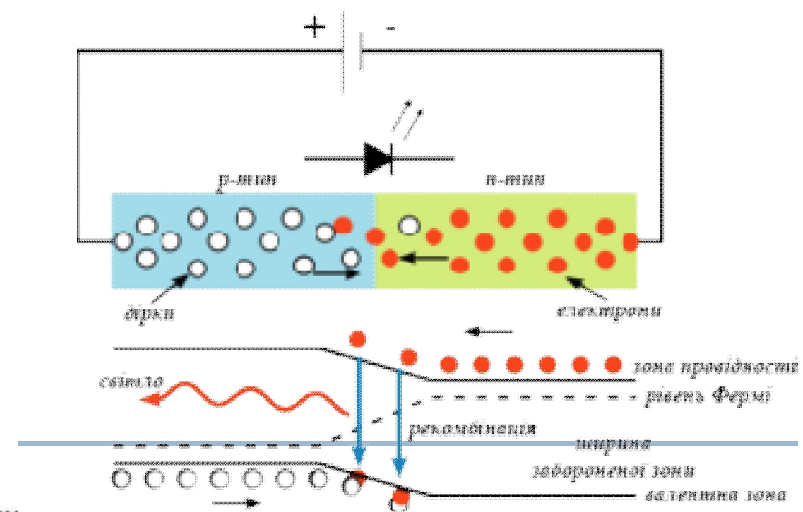
Застосовуються сполуки типу GaP, GaN, GaP, GaAs, SiC, а також тверді розчини (наприклад, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$).



Інжекційні світлодіоди і їх спектри



В окремих випадках джерелом випромінювання може бути ртутно-кварцева лампа (лінійчатий спектр в діапазоні 315-630 нм).



Прилади абсорбційної спектроскопії

Для **інфрачервоної** області (*ІЧ-випромінювання по суті є тепловим випромінюванням*) в якості джерел використовують розпечену дротину, лампи розжарювання, розжарені керамічні стержні:

- **глобар** – стержень із спеченого кремній карбїду, який нагрівають до температури 1300-1700°C (дає максимум випромінювання $\sim 1,9$ мкм),
- **штифт Нернста** – стержень із суміші оксидів рідкоземельних елементів (дає максимум випромінювання $\sim 1,4$ мкм при 1500-2000 °C).



штифт Нернста



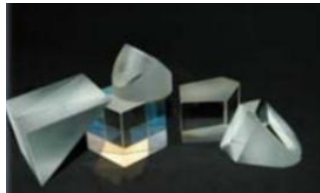
глобар



Прилади абсорбційної спектроскопії

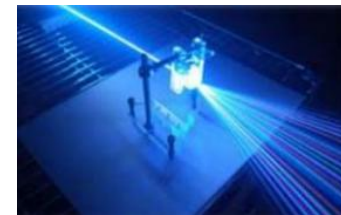
2. **Монохроматор** – пристрій для виділення (фільтрації) вузького інтервалу довжин хвиль з суцільного спектру джерела випромінювання.

Існують різні способи фільтрації з використанням фільтрів, призм і дифракційних решіток. Вибір типу монохроматора залежить від цілей аналітичних досліджень.



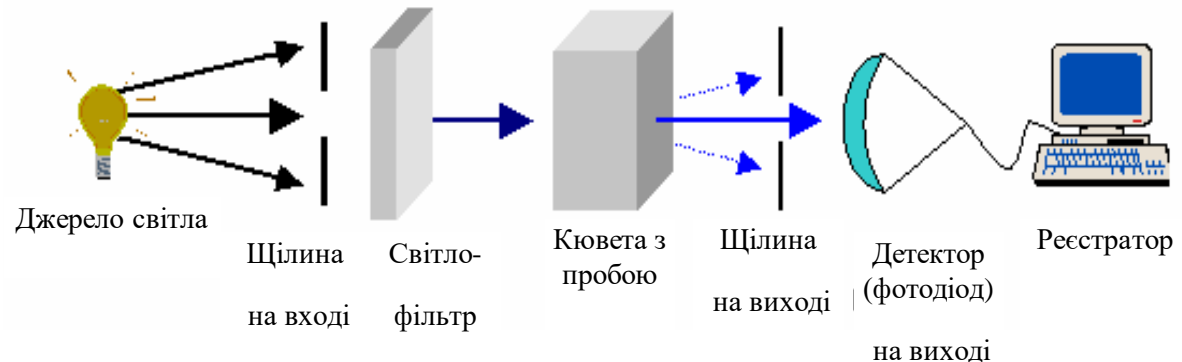
кварц
NaCl
KBr

дифракційна
гратка



Фотоелектроколориметри призначені тільки для кількісного аналізу і дають можливість за допомогою світлофільтрів виділяти з видимого спектра невелику ділянку в інтервалі довжин хвиль $\Delta\lambda=10-100$ нм;

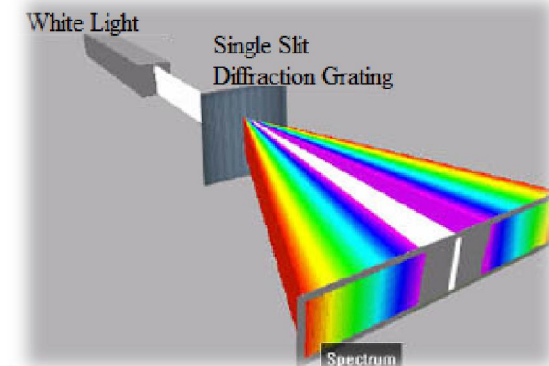
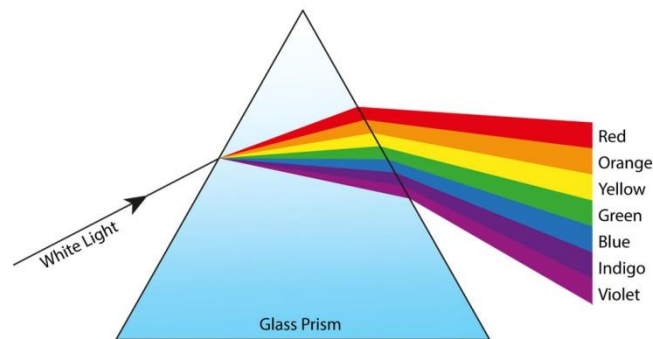
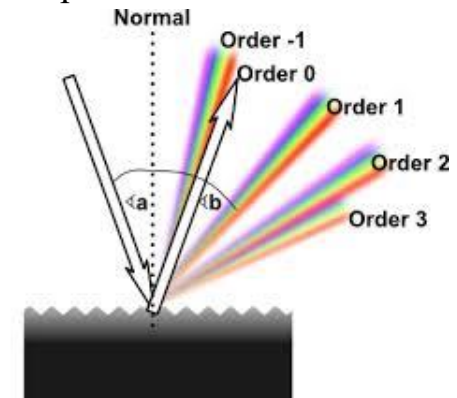
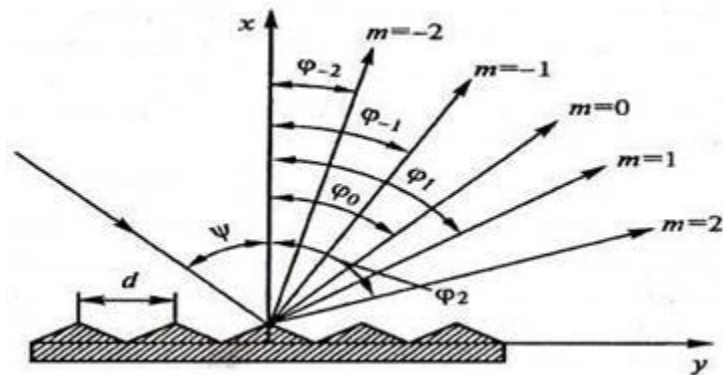
для них визначено $\lambda_{\text{макс}}$, тобто довжину хвилі, яка максимально поглинається.



Основні елементи фотоелектроколориметру

Прилади абсорбційної спектроскопії. Монохроматори

Для ультрафіолетової області використовують кварцеві призми, для видимої – скляні призми, для інфрачервоної – призми з LiF, NaCl, KBr, CaF₂ та інших галогенів і лужних і лужноземельних елементів. У всіх областях використовуються **дифракційні решітки** – *ретельно відполірована пластинка (наприклад, із алюмінію), на яку нанесено багато паралельних штрихів (заглибин) – 15000-30000 на дюйм*. Штрихи служать для розсіювання променів, які падають на решітку. Роздільна здатність решітки залежить від кількості штрихів, вона більша, ніж у призми, тому у більшості сучасних приладів решітки їх замінили.



Прилади абсорбційної спектроскопії

Для виділення монохроматичного світла з певною довжиною хвиль користуються приладами **спектрофотометрами**, в яких монохроматорами служать диспергуючі призми або дифракційні ґратки (у спектральних приладах вищої точності). Використання спектрофотометрів забезпечує високу монохроматизацію потоку випромінювання, що значно підвищує чутливість та селективність спектрофотометричного методу порівняно із фотокolorиметричним.

*Спектрофотометри дають змогу одержувати **спектри абсорбції**, тобто залежність T або A від λ або ν , тому їх використовують як для кількісного, так і для якісного аналізу.*

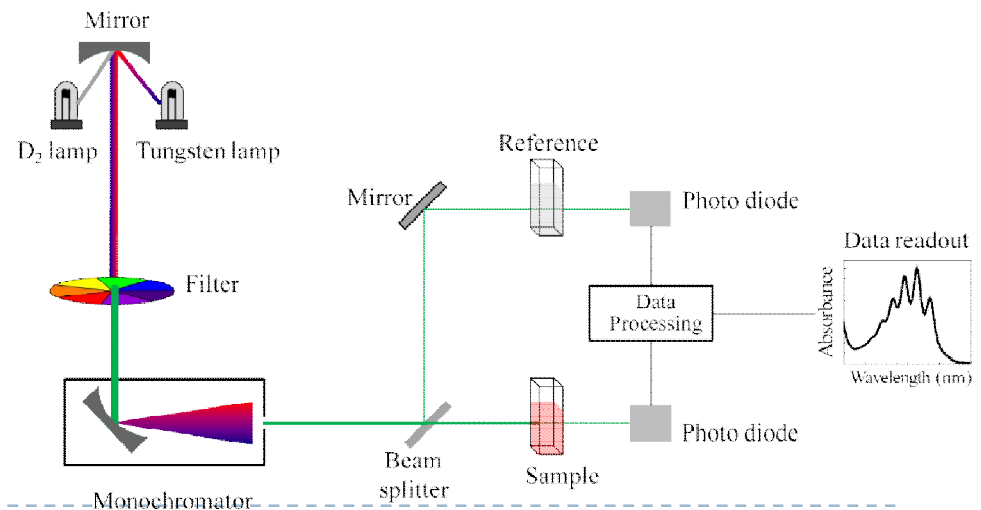
У спектрофотометра оптична система для одержання паралельного пучка світла з заданою довжиною хвилі складається з:

1. **Лінз чи дзеркал** для фокусування випромінювання.

2. **Вхідної і вихідної щілини** для обмеження небажаного випромінювання і контролю за спектральною чистотою випромінювання, яке випускається монохроматором.

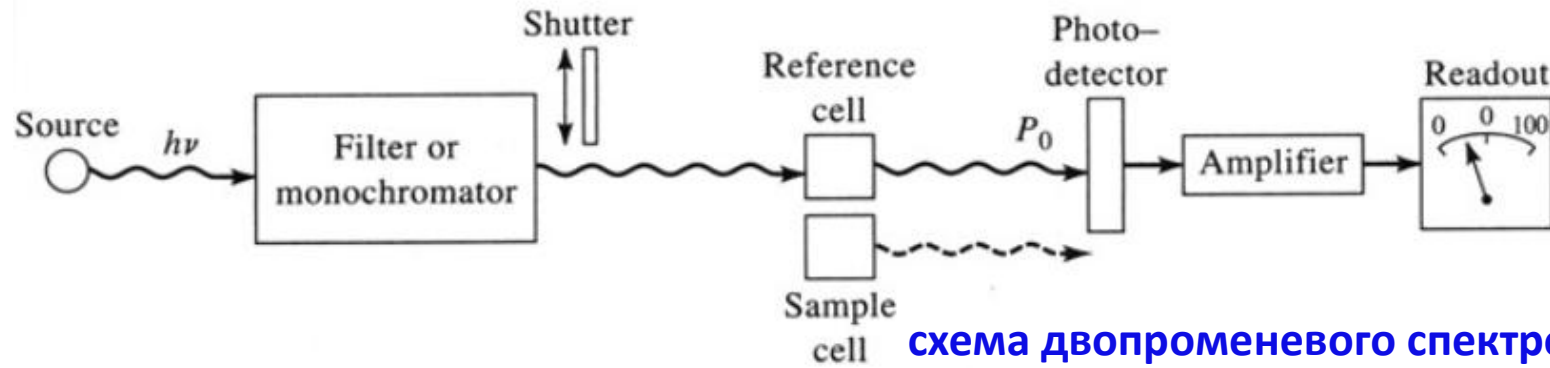
3. **Диспергуючого елемента** для розкладання в спектр поліхроматичного випромінювання джерела (монохроматора).

Диспергуючим елементом може бути призма або дифракційна решітка.



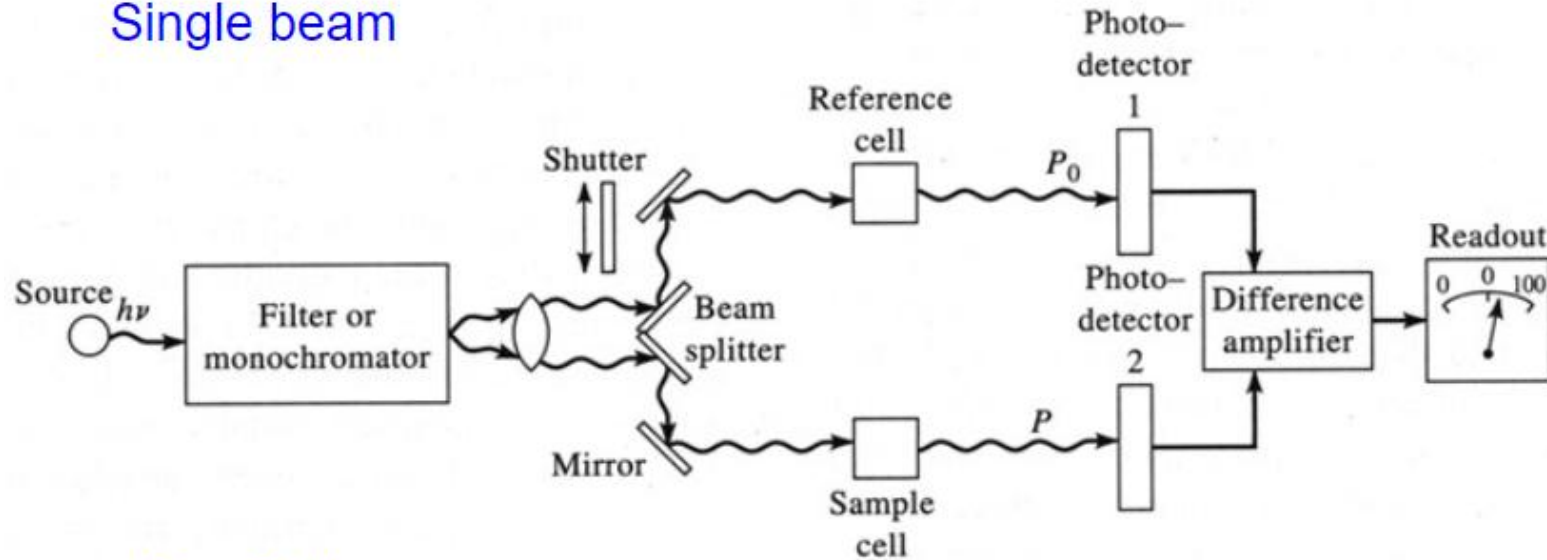
Прилади абсорбційної спектроскопії

схема однопроменевого спектрометра



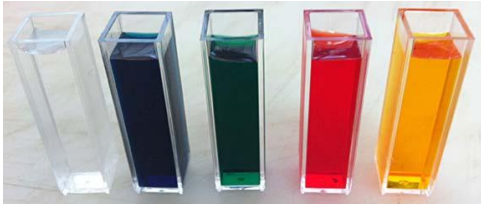
Single beam

схема двопробевого спектрометра



Double beam





Прилади абсорбційної спектроскопії

3. Пристрій для розміщення досліджуваного зразка – кювета

Кювета для зразка (зазвичай, розчину), природно, має бути прозора в досліджуваному діапазоні довжин хвиль. Для виготовлення кювет використовують ті ж матеріали, що і для оптичних деталей: в приладах для фотометрії, які працюють у видимій області спектра – скло і кварц, для роботи в ультрафіолетовому діапазоні використовують кварцове скло чи кварц, а для роботи в ІЧ-діапазоні – кювети з віконечками із кристалів солей, наприклад, NaCl, LiF, KBr.

Найдешевші кювети виготовляють з пластмаси, зазвичай з акрилу. Ці кювети не резистентні до всіх розчинників і сильно поглинають світло нижче 300 нм, що робить їх непридатними для вимірювання в цій області. Скляні кювети дорожчі, але стійкіші у використанні. Скло сильно поглинає **нижче 320 нм** і тому непридатне для вимірювань у цій області. Сплавлені кварцеві кювети помірно прозорі до 210 нм. **Найкращі кювети виготовляють із сплавленого синтетичного кремнезему високої чистоти, вони помірно прозорі до 190 нм.**

Найчастіше використовують прямокутні кювети товщинами від 1 до 100 мм. Майже всі прямокутні кювети мають товщину 12,5 мм. Якщо об'єм зразка лімітований, часто використовують кювети з віконцем.

Коли об'єм зразка занадто лімітований, можна використати мікрокювети, які зменшують область знаходження зразка до малесенької ділянки (зазвичай 2x2,5 мм). Для вимірювання потрібно всього приблизно 60 мкл зразка. В спеціальних мікрокюветах можна виміряти об'єм зразка до 5 мкл. При автоматичному вимірюванні використовують проточні кювети різних розмірів і геометричної форми.



Прилади абсорбційної спектроскопії

У сучасних фотометрах широко застосовуються **прямокутні кювети з полістиролу**. Пластмасові кювети мають хорошу прозорість і у видимій, і УФ областях, але використання пластмасових кювет нашкодується на проблеми забезпечення допусків, очищення, стійкості до дії розчинників, температурних деформацій. Більшість пластмасових кювет розроблено для одноразового використання.

Тверді прозорі зразки (з невеликим значенням ε) використовуються безпосередньо у вигляді плоскопаралельних пластинок, розташованих перпендикулярно до променя падаючого світла.

Якщо зразки малопрозорі (для великих значень ε) їх подрібнюють і змішують з матеріалом, прозорим в даній області спектра. Наприклад, в інфрачервоній області 1-2 мг зразка змішують з 100 мг KBr, пресують в прозору таблетку або змішують з рідиною (наприклад, вазеліною оливою, гексахлорбутадіеном) і цю суспензію розміщують між двома паралельними пластинками з прозорого матеріалу.

Гази також можна досліджувати у фотометрії, зокрема, в ІЧ-області. Для цього зазвичай використовують довгі кювети (до 10 см), в спеціальних дослідженнях – довжиною до 20 м.



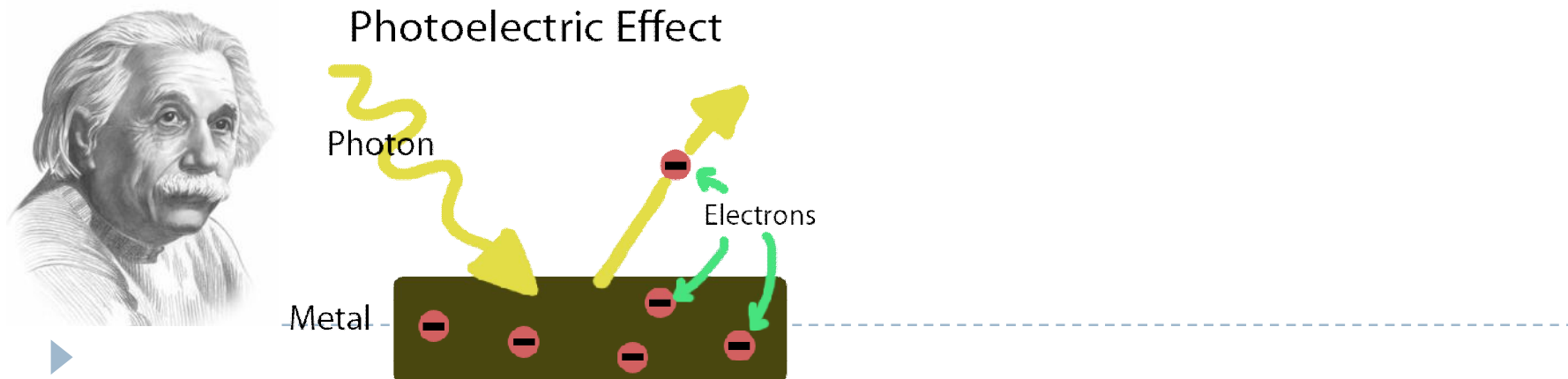
4. Приймач потоку випромінювання - детектор

Детектор – найважливіший елемент приладу – пристрій, який сприймає та перетворює енергію випромінювання в сигнал, зручний для реєстрування, передачі та опрацювання – найчастіше електричну енергію.

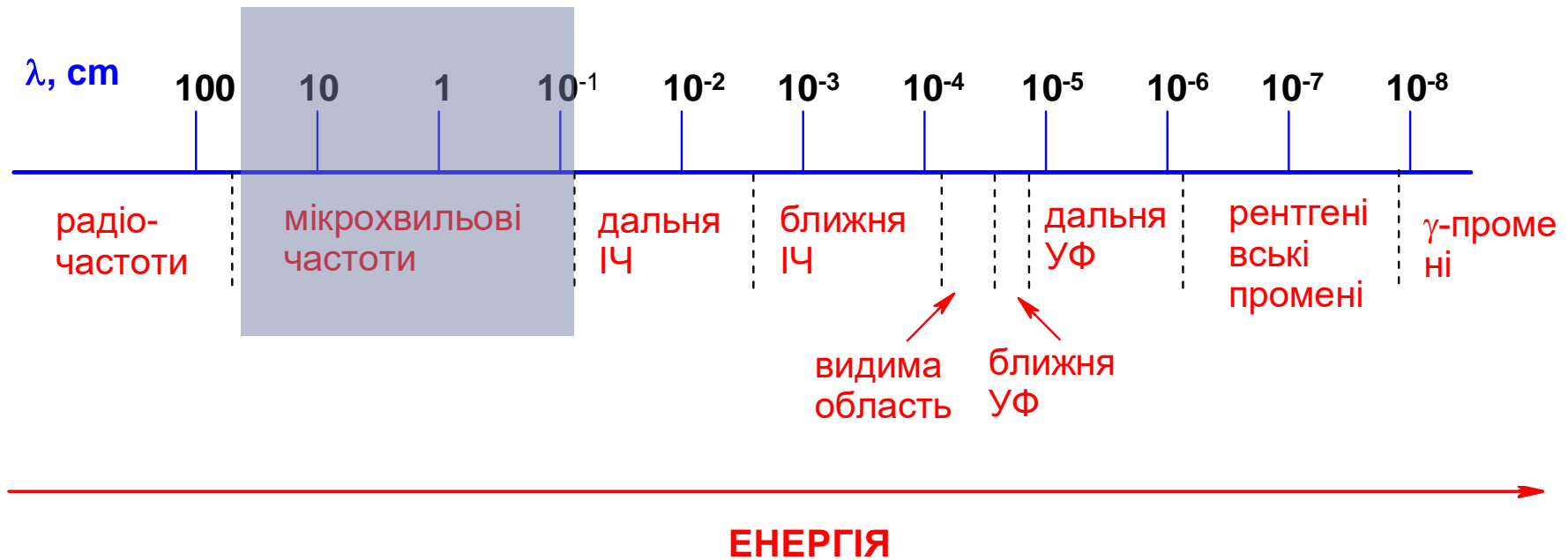
Фоточутливі детектори пов'язують в єдине ціле оптичну і електронну частини системи.

Вибір детектора визначається довжиною хвилі випромінювання, що реєструється. Існують різні види приймачів випромінювання – теплові, фотоелектричні, фотоелектронні, фотохімічні, механічні та ін. **На даний час широко використовують два види: теплові та фотоелектричні.**

Перетворення світлової енергії в електричну у детекторі пов'язане з явищем **фотоефекту** – взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, в результаті якого енергія фотонів передається електронам речовини й останні переходять у новий енергетичний стан (А. Ейнштейн отримав Нобелівську премію у 1905 році за теоретичне пояснення цього явища). Це так зване явище «вибивання» світлом електронів з металів – повне або часткове вивільнення електронів від зв'язків з ядрами атомів речовини внаслідок дії на неї електромагнітного проміння.

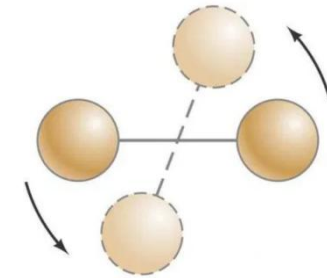


СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

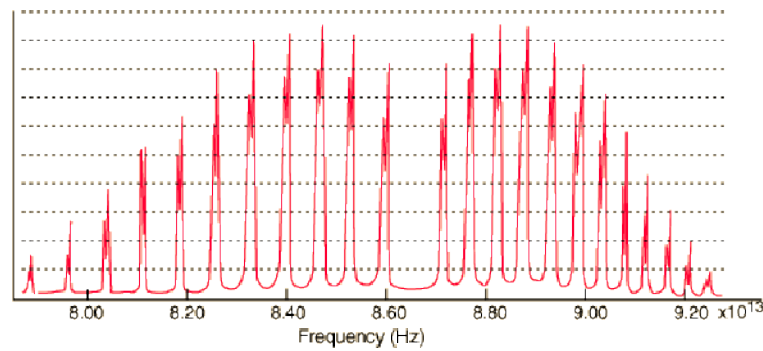


СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

**ОБЕРТАЛЬНІ
РІВНІ ЕНЕРГІЇ
МОЛЕКУЛ**



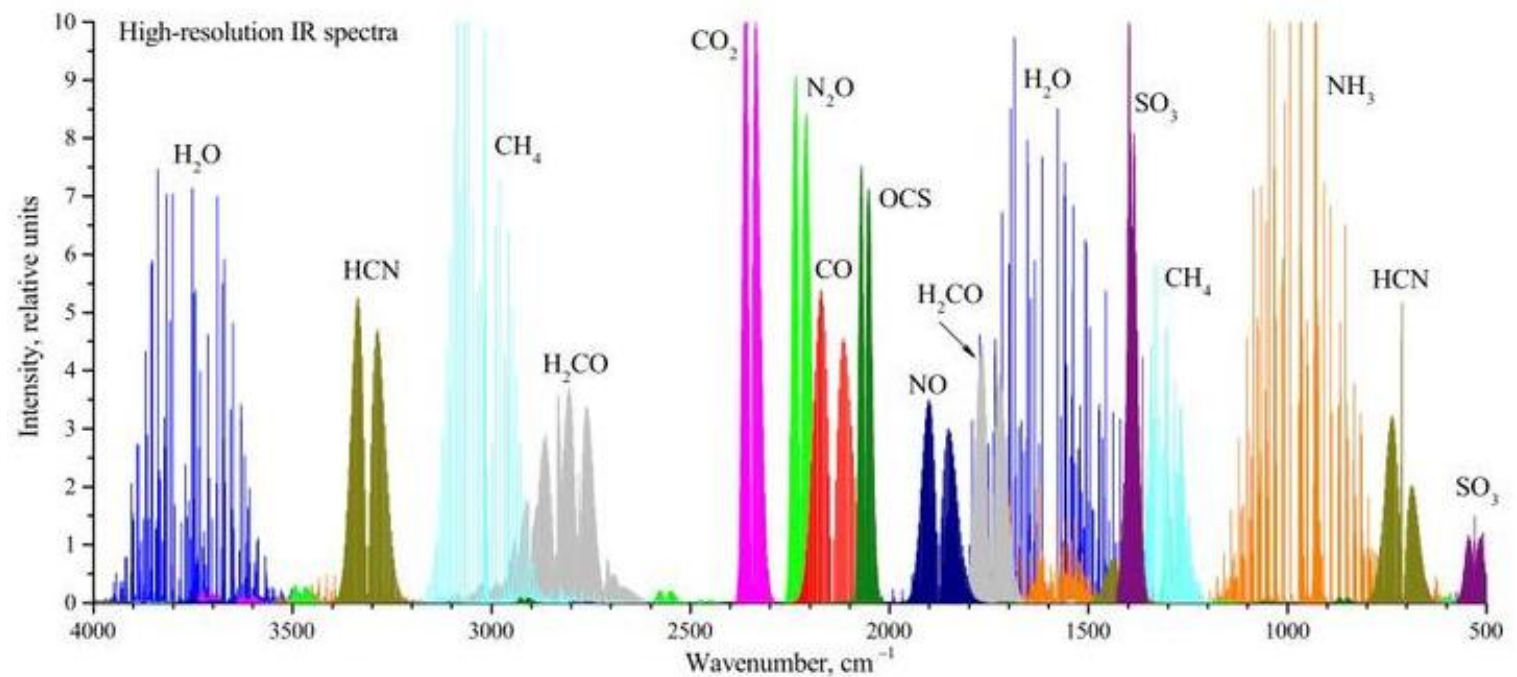
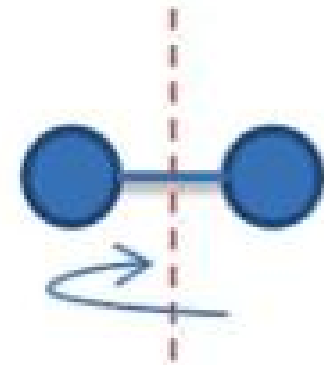
**МІКРОХВИЛЬОВА
(ОБЕРТАЛЬНА)
СПЕКТРОСКОПІЯ**



Лекція 9

Обертальна спектроскопія

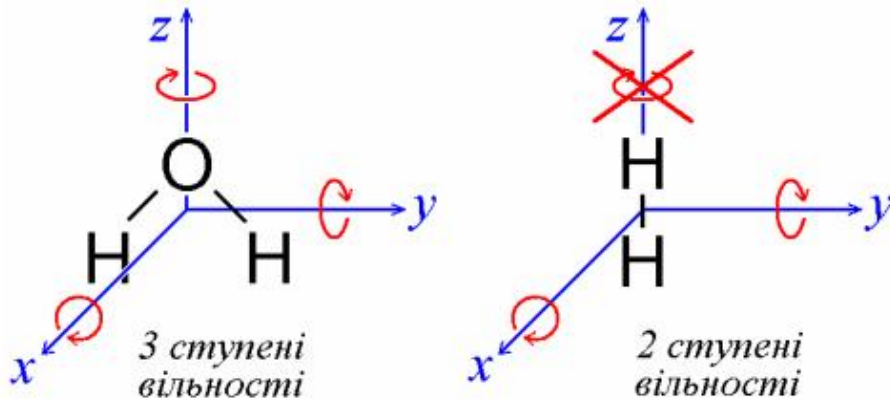
1. Обертальна спектроскопія
2. Модель жорсткого ротатора
3. Техніка експерименту в мікрохвильовій спектроскопії
4. Застосування мікрохвильової обертальної спектроскопії



Обертальна спектроскопія

Обертальна енергія $E_{\text{обер}}$ (від англ. rotation – обертання) зумовлена обертанням молекули навколо власної осі.

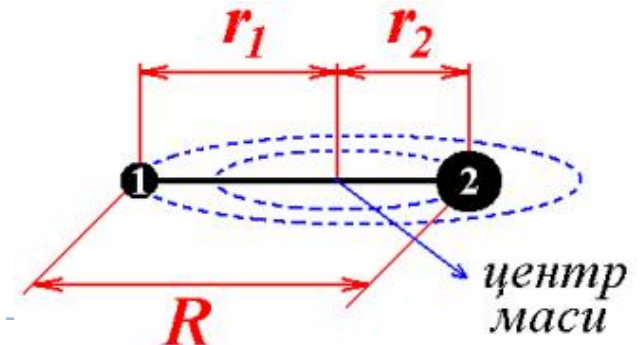
Обертальна енергія – це частина кінетичної енергії молекули. Довільний обертальний рух можна розкласти на три складові – обертання відносно трьох осей координат (x, y і z), перетин яких (початок координат) співпадає з центром маси молекули. Отже до обертального руху можна віднести три ступені вільності, на кожен з яких припадає однакова частина обертальної енергії молекули.



Обертальні ступені вільності
нелінійних та лінійних молекул

Для кількісного трактування обертальної енергії молекули в хорошому наближенні придатна модель **жорсткого ротатора**.

Модель двохатомної молекули як **жорсткого ротатора** – це дві точкові маси (атоми), що з'єднані жорстким стержнем (хімічним зв'язком). Під "жорстким" розуміють з'єднання, що не може видовжуватись чи стискатись і, відповідно, забезпечує сталу віддаль між атомами під час обертання.



Обертальна спектроскопія

Основні вирази для енергії обертального руху

Кінетична енергії обертального руху:

а) $E = \frac{1}{2} I_{xx} \cdot \omega_x^2$ - де I момент інерції

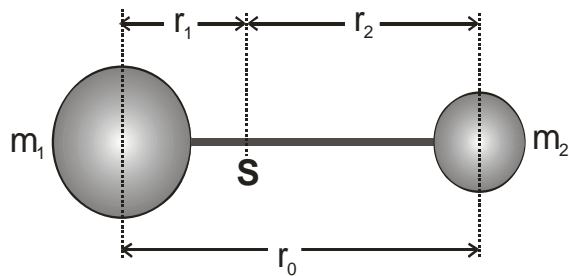
б) $E = \frac{1}{2} I_{xx} \cdot \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} \cdot \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \cdot \omega_z^2$ повна енергія

Кутовий момент відносно осі обертання:

$$J_x = I_{xx} \cdot \omega$$

Вираз для енергії через кутовий момент

$$E = \frac{J_x^2}{2 \cdot I_{xx}} \quad E = \frac{J_x^2}{2 \cdot I_{xx}} + \frac{J_y^2}{2 \cdot I_{yy}} + \frac{J_z^2}{2 \cdot I_{zz}}$$

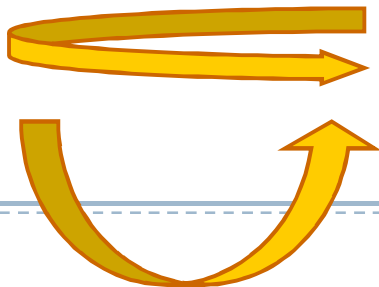


Момент інерції такої молекули:

$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r_0^2$$

Можливі значення енергії обертальних станів пов'язано з моментом інерції і обертальним квантовим числом J :

$$E_{\text{обер}} = \frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I} \cdot J \cdot (J + 1)$$



Для обертальних переходів існує правило відбору: $\Delta J = \pm 1$

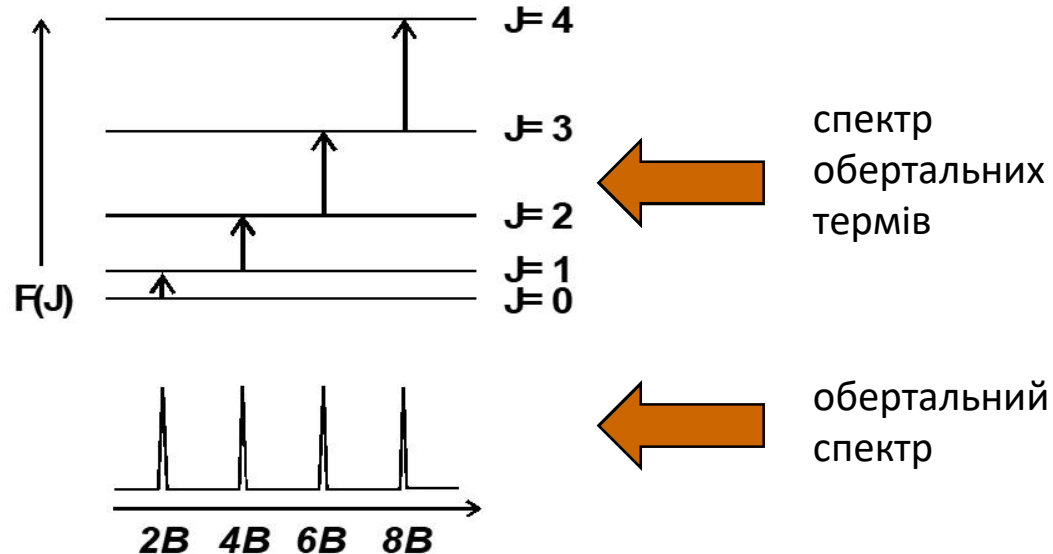
Модель жорсткого ротатора

Обертальну енергію можна охарактеризувати за допомогою обертового терма $F(J)$ (см^{-1}).

$$F(J) = \frac{E_{\text{вр}}}{h \cdot c} = \frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot I} J \cdot (J + 1) = B \cdot J \cdot (J + 1)$$

$$B = \frac{27,986 \cdot 10^{-47}}{I} [\text{см}^{-1}]$$

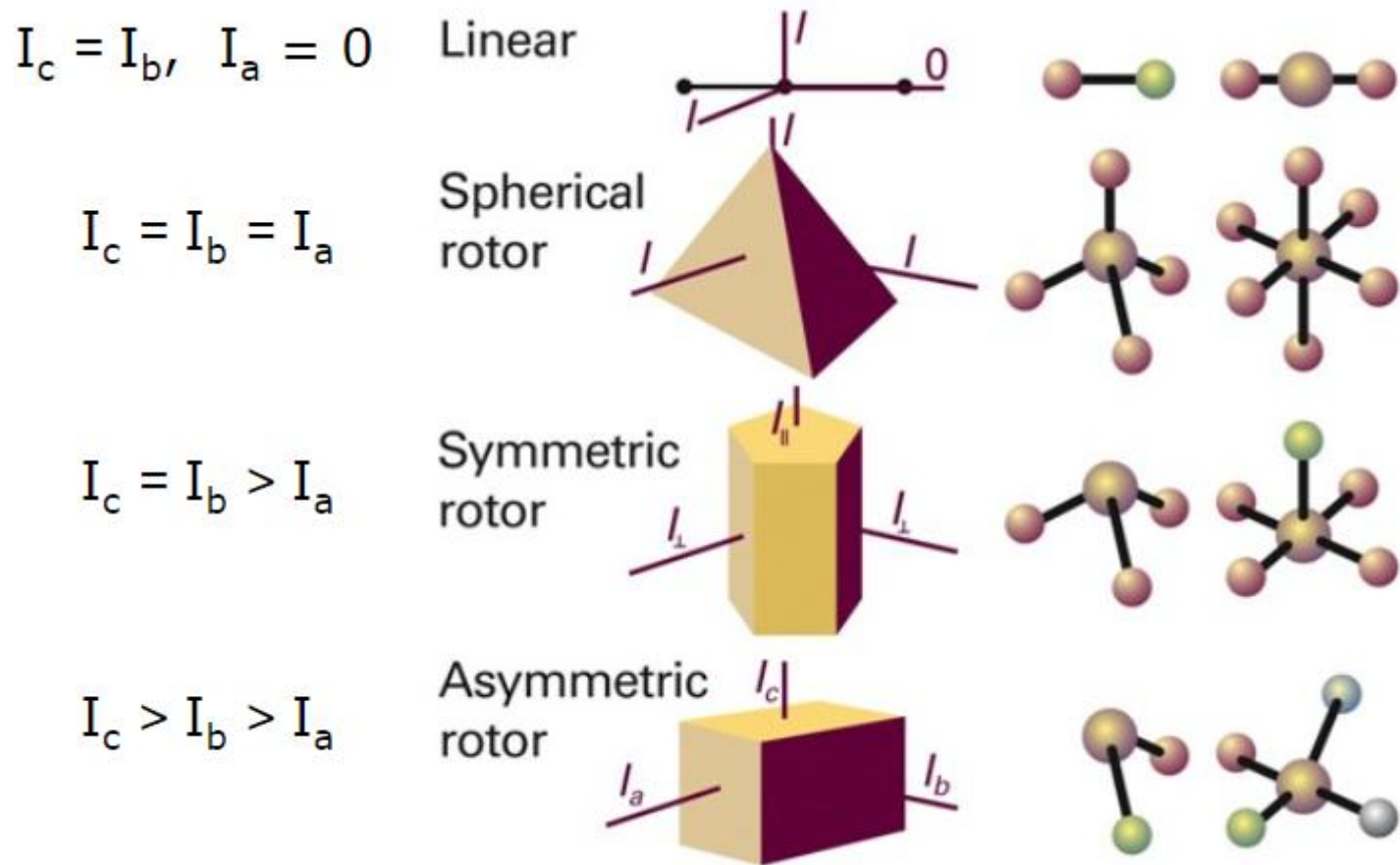
B – обертова стала



Молекула	B (см^{-1})
HF	20,91
HCl	10,594
HBr	8,474
CO	4,23

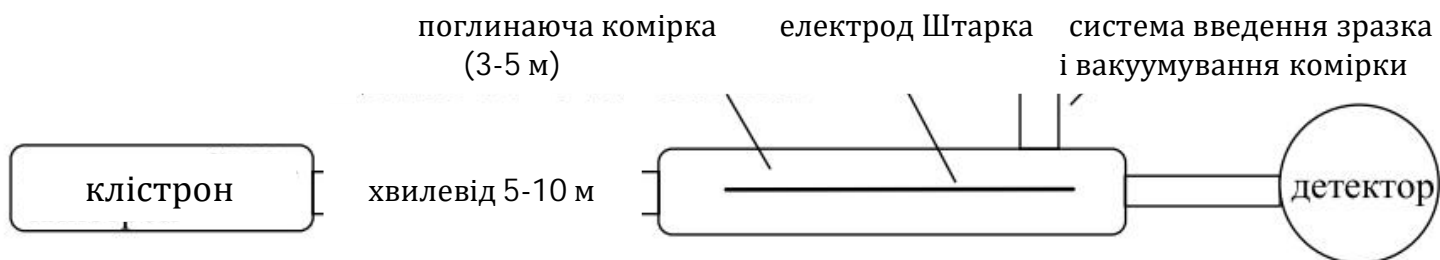
Однак експериментальні спектри значно відрізняються від теоретичних, розрахованих за моделлю жорсткого ротатора. **Причини наступні:** модель жорсткого ротатора недосконала; експериментально спостережувані інтенсивності спектральних ліній проходять через максимум через відмінності у заселеності рівнів; при дослідженні молекул, що складаються з суміші ізотопів спостерігається розщеплення спектральних ліній.

Модель жорсткого ротатора



Техніка експерименту в мікрохвильовій спектроскопії

Блок-схема мікрохвильового спектрометра



Генератор НВЧ - **квістрон** - електронний прилад, який створює монохроматичну лінійно поляризовану електромагнітну хвилю.

Електрод Штарка служить для експериментів по визначенню дипольних моментів молекул.

Детектор - напівпровідникові кристали кремнію або германію, точність вимірювання 10КГц.

Реєструють спектри молекул тільки в газоподібному стані при тиску 0.1-10 Па.

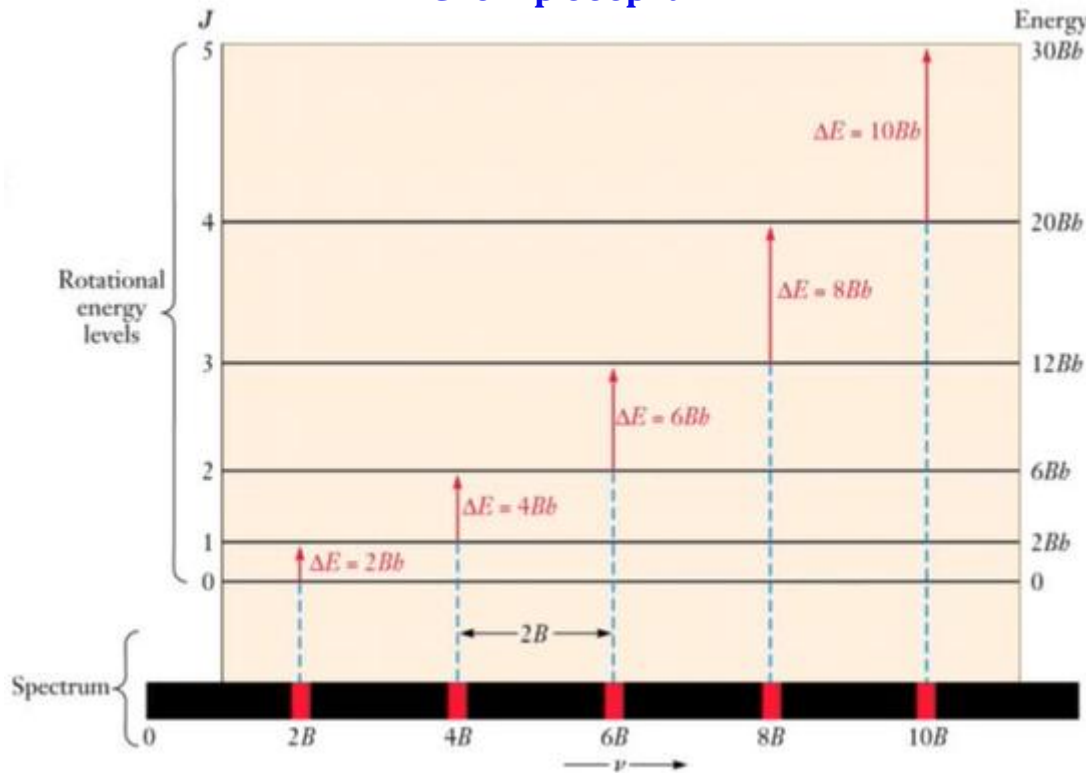
характеристики

MCWE 3 to 60 GHz X-band at 8 to 12 GHz; 25-35 mm
Path-length 2 m; pressure 10^{-5} bar; Ts up to 800K; *vapour-phase*
Very high-resolution eg $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ absorption at 115,271.204 MHz
Stark electric field: each line splits into (J+1) components

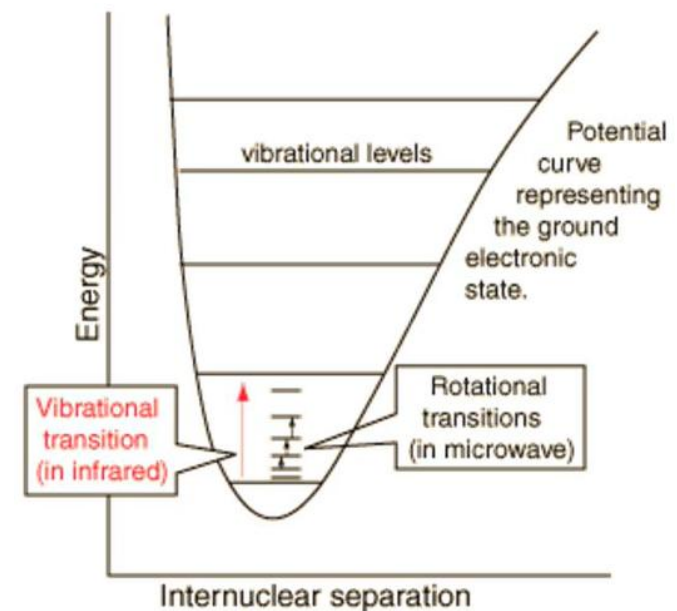
Застосування мікрохвильової обертальної спектроскопії

- Ідентифікація речовин по обертальним спектрами: навіть по одній смузі в суміші сполук
- Аналіз молекул, що містять ізотопні атоми (H^{35}Cl і H^{37}Cl)
- Визначення геометричних параметрів молекул: довжин і кутів зв'язків
- Розрахунок електричних дипольних моментів молекул методом Штарка

Спектр обертання

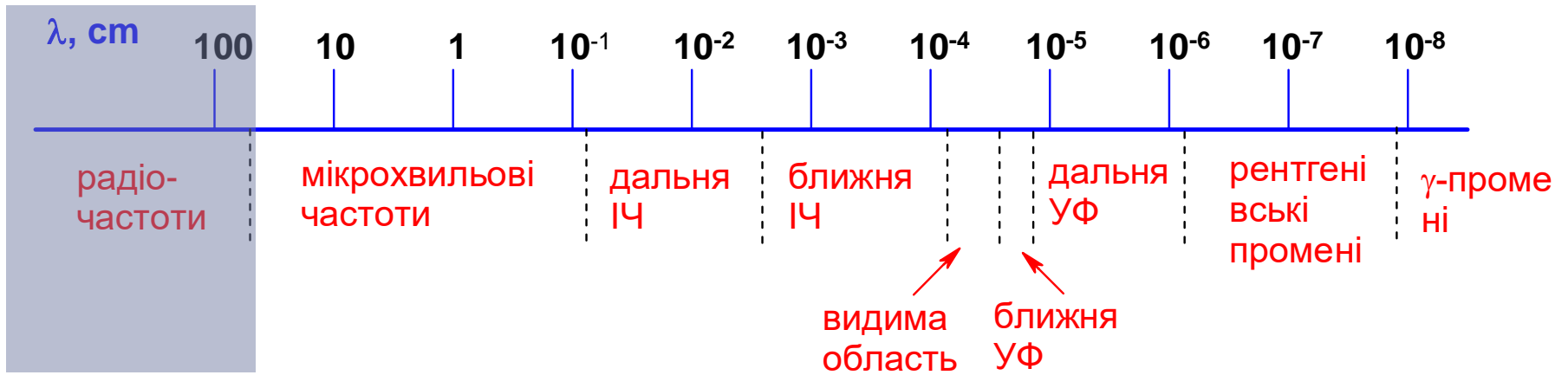


Рівні енергії обертання



➤ Обертальний спектр є набором еквідистантних ліній, частоти яких відрізняються на величину $h/4\pi^2I$.

СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ



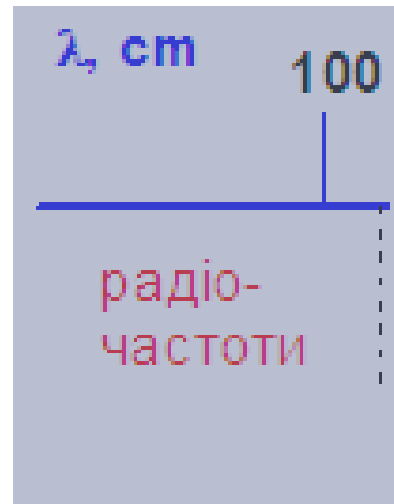
ЕНЕРГІЯ



СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

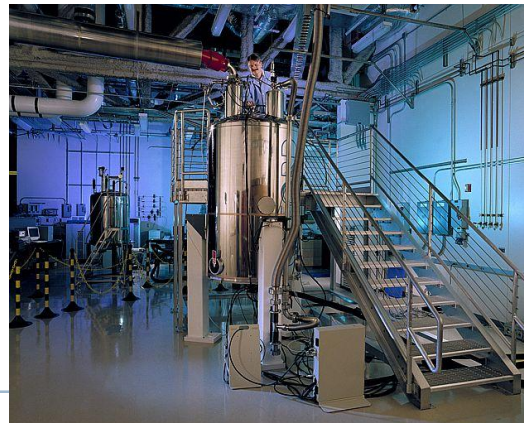
**РІВНІ ЕНЕРГІЇ
ЕЛЕКТРОНІВ І
ЯДЕР**

**МАГНІТНІ
СТАНИ**



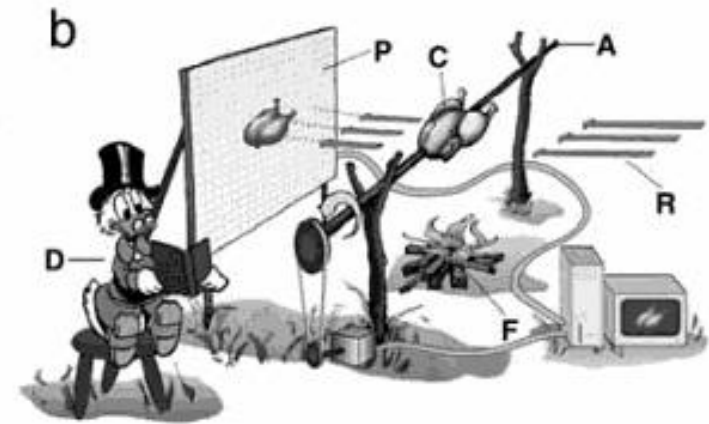
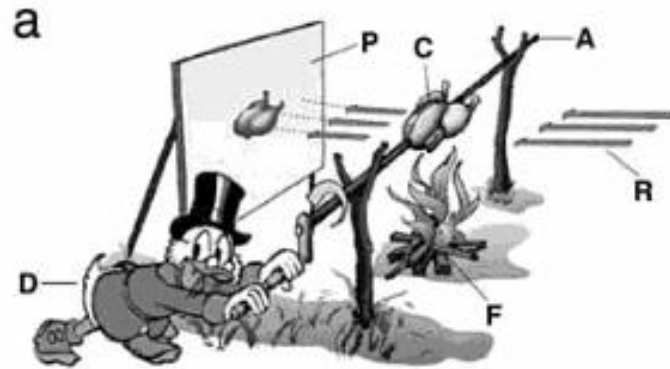
**ЕЛЕКТРОННИЙ
ПАРАМАГНІТНИЙ
РЕЗОНАНС**

**ЯДЕРНИЙ
МАГНІТНИЙ
РЕЗОНАНС**



Лекція 10

Методи магнітних резонансів



J. Frank «Electron Tomography: Methods for Three-Dimensional Visualization of Structures in the Cell»

1. Електронний парамагнітний резонанс
2. Ефект Зеемана
3. Парамагнетизм
4. Спектрометр
5. Спектр ЕПР. Характеристики
6. Ядерний магнітний резонанс. Історія методу
7. Фізичні основи методів ЯМР
8. Енергія ядра в магнітному полі
9. Магнітні властивості деяких ядер
10. Умова ядерного магнітного резонансу
11. Способи реєстрації спектрів ЯМР
12. Характеристики спектрів ЯМР
13. Прилад для спостереження ЯМР
14. Застосування ЯМР.
15. Різниця між ЕПР та ЯМР

Електронний парамагнітний резонанс

Метод був відкритий Є.К.Завойським у Казанському університеті у 1944 році. Він помітив, що монокристал CuCl_2 , поміщений у постійне магнітне поле **поглинає радіохвилі у мікрохвильовому діапазоні**.

Розглянемо електрон, поміщений у магнітне поле з індукцією B . **Спін електрона**, а отже і його магнітний момент, можуть приймати два значення, які відповідають орієнтації "за полем" і "проти поля". Якщо позначити через μ абсолютну величину проекції магнітного моменту електрона, то енергія взаємодії електрона з магнітним полем може приймати одне з двох значень:

$$E_1 = -\mu B, E_2 = \mu B, \text{ де } \mu\text{-магнетон Бора.}$$

Отже, енергетичний стан електрона в присутності магнітного поля розщеплюється на два рівні, відстань між якими: $\Delta E = E_2 - E_1 = 2\mu B$. Між цими двома рівнями можливі квантові переходи, які можуть бути зумовлені зовнішнім високочастотним електромагнітним полем при умові, коли енергія квантів рівна відстані між рівнями і коли магнітний вектор зовнішнього поля перпендикулярний вектору магнітної індукції основного поля. Резонансне значення частоти визначається із формули: $\hbar\omega_0 = \Delta E = 2\mu B$ (*).

Отже, збудження електронних резонансних переходів електромагнітним полем, яке має частоту, що визначається із формули (*), носить назву

електронного парамагнітного резонансу



Електронний парамагнітний резонанс

Для виникнення ефекту поглинання атоми досліджуваного матеріалу мають мати неспарений електрон (парамагнетик).

Матеріали, в яких відбувається ЕПР:

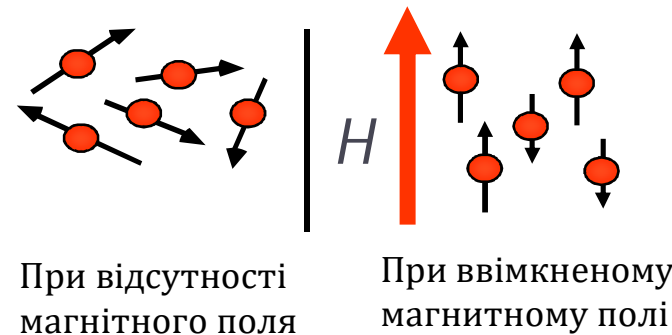
- 1) перехідні метали (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu);
- 2) органічні радикали (NO, CH₃) (лише частинки, які мають парамагнітний момент, тобто частинки, для яких сумарний електронний спін не дорівнює 0 – наприклад радикали.)

Розподіл електронів за підрівнями описує закон Больцмана, відповідно до якого заселеність підрівнів розраховують як

ЕПР використовують для:

- визначення канцерогенної активності речовини;
- виявлення і дослідження вільних радикалів
- отримання інформації про положення різних груп атомів у молекулі про природу і орієнтацію хімічних зв'язків;
- визначення мікрів'язкості, напруження ліпідів за допомогою спінових зондів

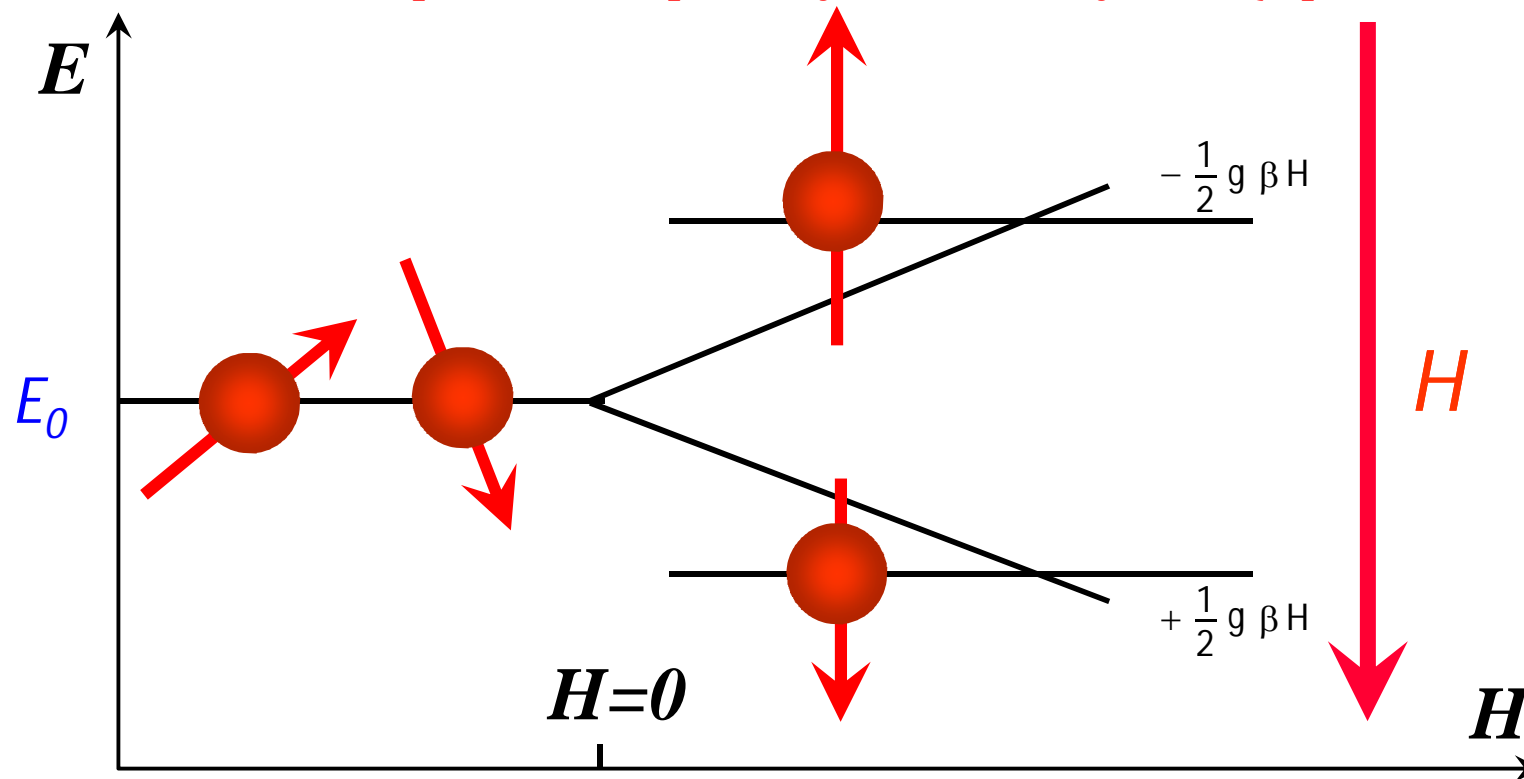
Орієнтація електронних спінів у магнітному полі



Ефект Зеемана

Без магнітного поля магнітні моменти неспарених електронів напрямлені довільно, стан системи таких частинок є виродженим за енергією, у разі накладання поля H рівень енергії електронів E_0 розщеплюється.

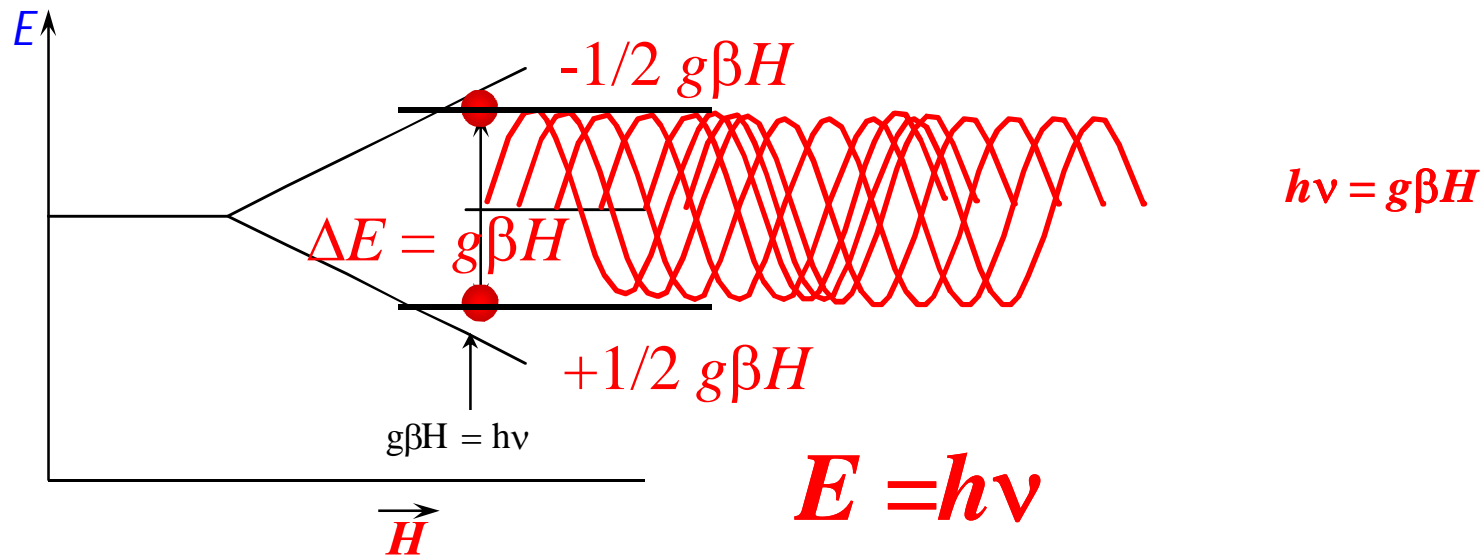
Розщеплення енергетичних рівнів у магнітному полі (ефект Зеемана)



Під час відсутності зовнішнього магнітного поля електрони орієнтовані випадковим чином і мають практично однакову енергію (E_0). При накладанні магнітного поля магнітні моменти електронів орієнтуються за полем або проти поля. Їх енергії змінюються, а енергетичний рівень розщеплюється на два.

Електронний парамагнітний резонанс

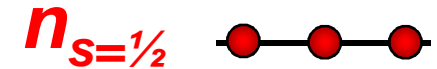
Отже, електронним парамагнітним резонансом називається вибіркоче поглинання електромагнітних хвиль певної частоти парамагнітною речовиною в постійному магнітному полі, зумовлене переходом електрона між підрівнями Зееманівського розщеплення енергетичних рівнів. Розщеплення енергетичних рівнів зумовлене дією постійного магнітного поля на магнітні моменти частинок речовини. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) відбудеться, якщо на речовину **одночасно подіяти постійним магнітним полем і електромагнітною хвилею з частотою $\nu_{\text{рез}}$** . Тобто в магнітне поле розміщують речовину і пропускають через неї НВЧ-випромінювання певної частоти. Приймач забезпечує спостереження і запис спектрів.



Парамагнетизм



$n_{S=1/2}$ - число електронів з $S=1/2$.



$n_{S=-1/2}$ - число електронів з $S=-1/2$.



парамагнетик

діамагнетик

Різниця між числом електронів (*заселеністю*) на двох різних енергетичних рівнях у парамагнетиках визначається рівнянням Больцмана:

$$\frac{n_{s=1/2}}{n_{s=-1/2}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g\beta H}{kT}}$$

$$\frac{n_{s=1/2}}{n_{s=-1/2}} \Big|_{H=0.3T} = 0.002; \Big|_{H=1T} = 0.05$$

$$n_{s=-1/2}$$

$$\frac{n_{s=1/2}}{n_{s=-1/2}} \Big|_{T=300K} = 0.002; \Big|_{T=4K} = 0.2$$

Для неперервного поглинання енергії умови резонансу недостатньо, тому що під дією електромагнітного випромінювання вирівнюється заселеність підрівнів (*ефект насичення*).

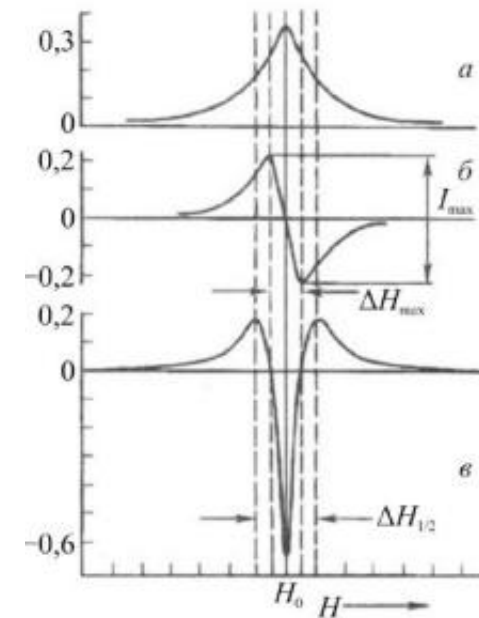
Парамагнетизм

Для підтримки больцманівського розподілу заселеності підрівнів необхідні релаксаційні процеси. Релаксаційні переходи електронів зі збудженого стану в основний відбуваються у разі обміну енергією з навколишнім середовищем (ґраткою) та індукованих ґраткою переходів між електронними підрівнями, який називають **спін-ґратковою релаксацією**.

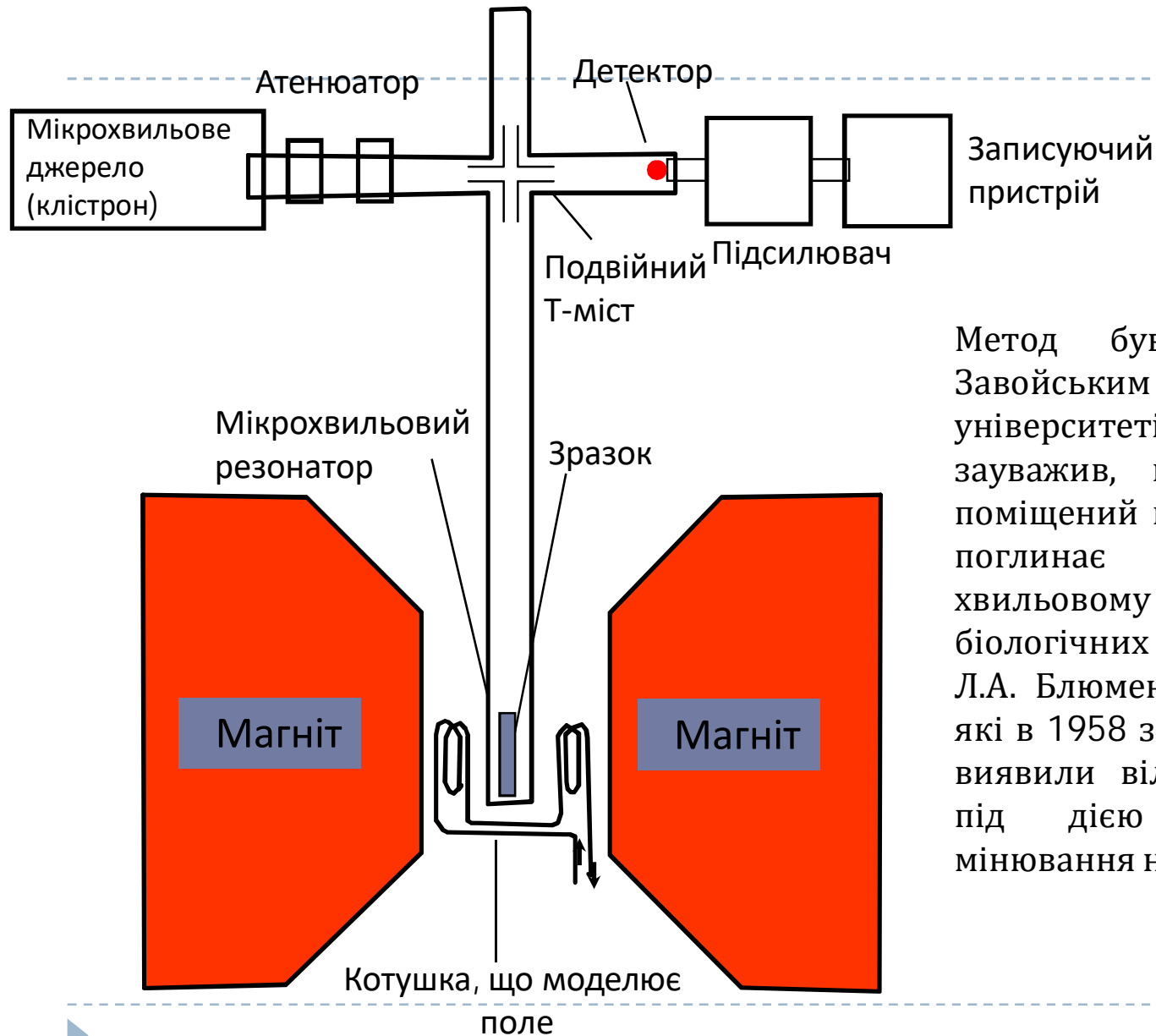
Надлишок енергії перерозподіляється також між самими електронами – **спін-спінова релаксація**.

Часи спін-ґраткової релаксації t_1 і спін-спінової релаксації t_2 є кількісною мірою швидкості повернення спінової системи до початкового стану після впливу електромагнітного випромінювання.

Зафіксоване реєстраційним пристроєм поглинання електромагнітної енергії спіновою системою є спектром ЕПР.



Спектрометр



Метод був відкритий Євгеном Завойським у Казанському університеті в 1944 році. Він зауважив, що монокристал CuCl_2 , поміщений в постійне магнітне поле поглинає радіохвилі в мікрохвильовому діапазоні. Вперше ЕПР у біологічних дослідженнях були Л.А. Блюменфельд і А.Е. Калмансон, які в 1958 за допомогою методу ЕПР виявили вільні радикали отримані під дією іонізуючого випромінювання на білки.

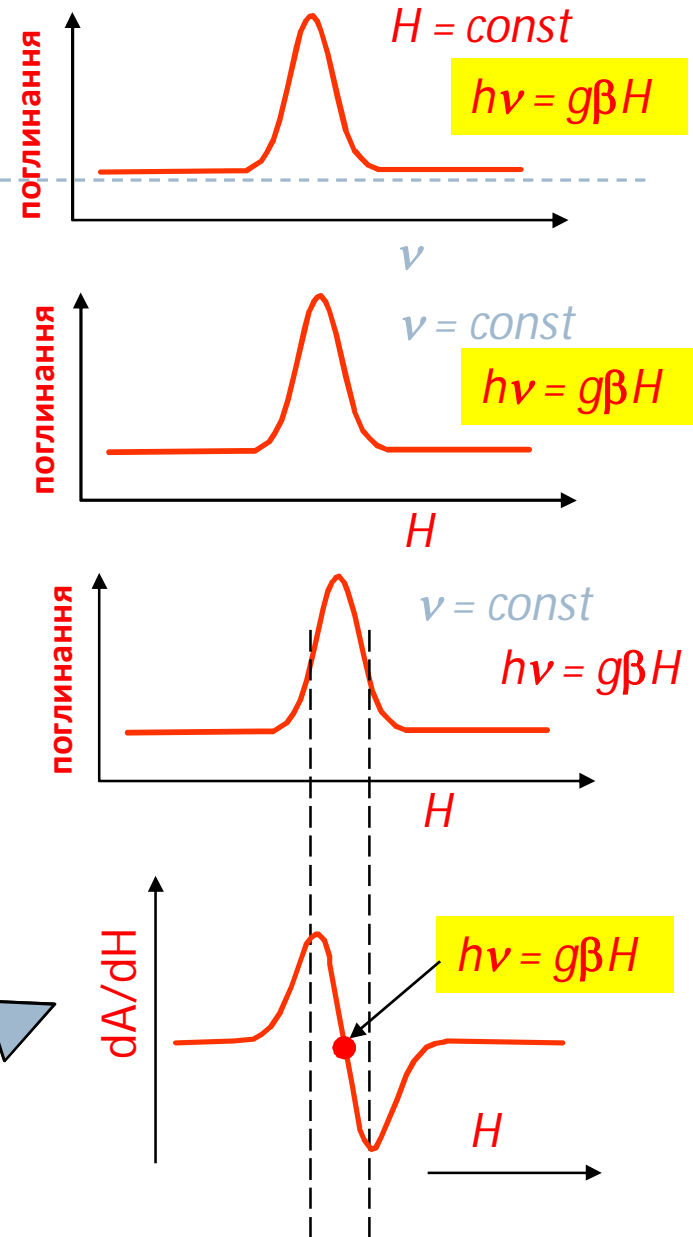
Спектр ЕПР. Характеристики

1 - При постійному магнітному полі, ми можемо **змінити частоту випромінювання**. Максимальне поглинання буде спостерігатися при резонансі, коли $h\nu = g\beta H$. При цьому спектр буде таким:

2 - З технічних причин ми використовуємо мікрохвильове випромінювання при сталій частоті хвиль і **змінюємо магнітне поле**.

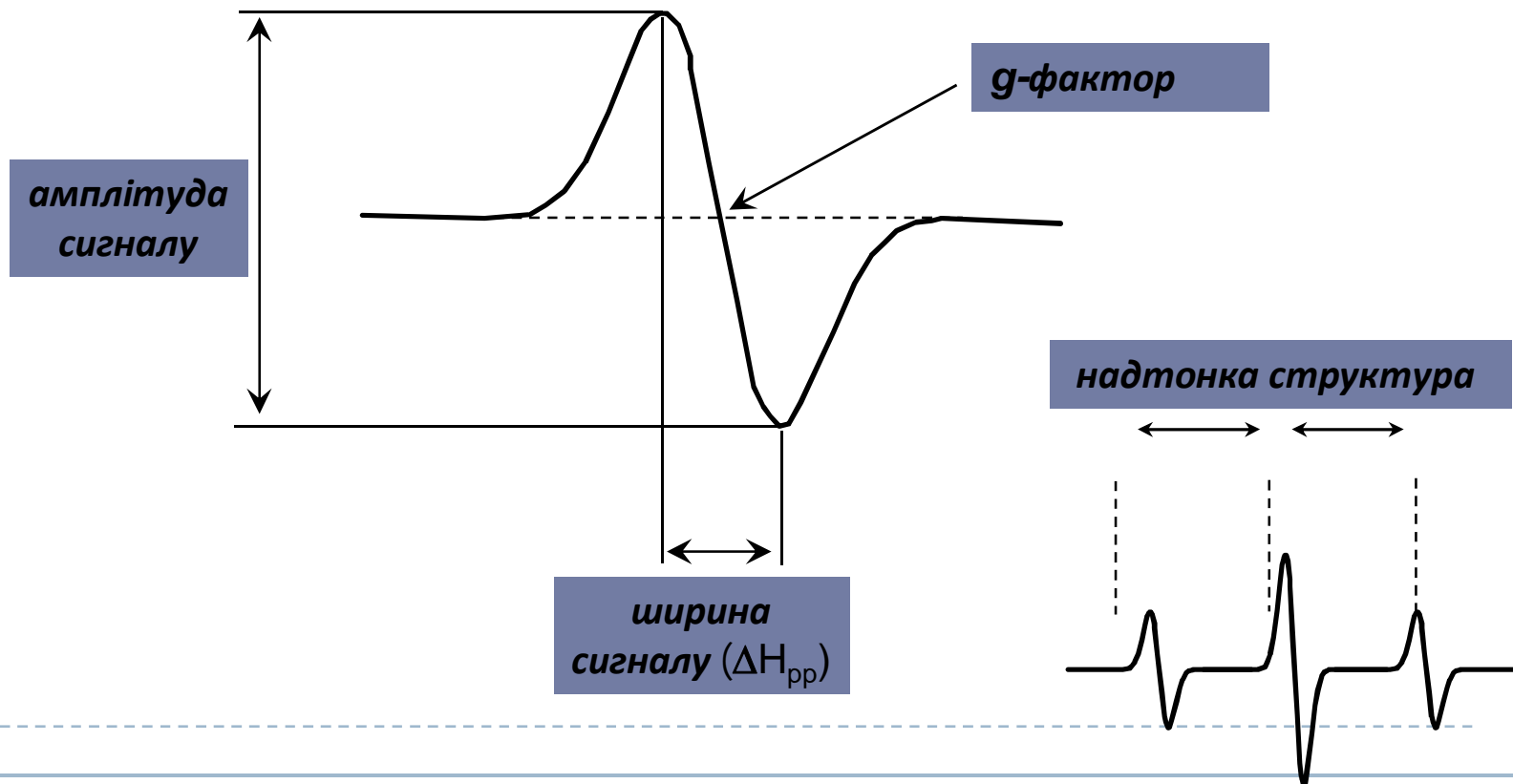
Крім того, у результаті підсилення сигналу ЕПР (шляхом її модуляції) ми отримуємо не поглинання A , а - першу похідну поглинання по полю dA/dH .

Спектр ЕПР



Основні параметри спектрів ЕПР наступні:

1. інтенсивність
2. форма й ширина резонансної лінії
3. g -фактор
4. константи тонкої та надтонкої структур



Амплітуда сигналу ЕПР

Амплітуда сигналу залежить від кількості поглинених частинок і пропорційна площі під кривою поглинання

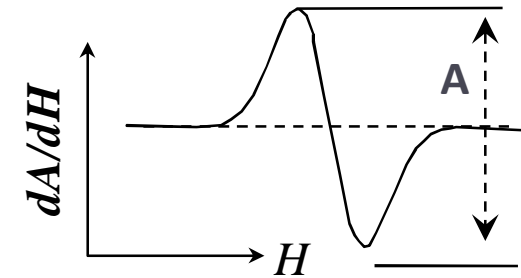
$$S = k \int_{-\infty}^{\infty} A N dH$$

де k – коефіцієнт, що залежить від умов вимірювання

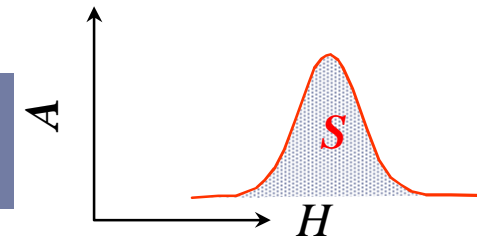
Площа S під лінією поглинання прямопропорційна концентрації парамагнітних частинок у зразку.

$$C = Sk$$

сигнал ЕПР



крива поглинання



Практично отримати значення S легко, складніше отримати число k . На практиці для обчислення C використовується порівняння площі для зразка, що вимірюється S з площею для еталона S_e .

$$C = C_e(S/S_e)$$



Ширина сигналу ЕПР+ час релаксації

Ширина сигналу ЕПР визначається взаємодією магнітних моментів електрона з оточенням. Теоретично мінімальна ширина лінії впливає з співвідношення **невизначеностей Гейзенберга**:

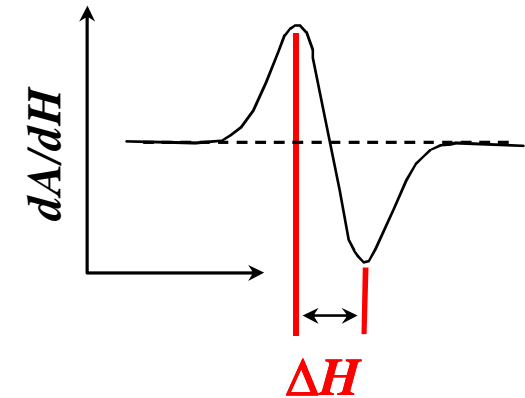
$$\Delta E = \frac{h}{2\pi\Delta t}$$

Розглянутий процес - це поглинання електромагнітного кванта, таке, що Δt може бути інтерпретовано як час перебування електрона на верхньому енергетичному рівні (час релаксації T), а ΔE - енергія системи (у нашому випадку $= g\beta H$), звідси:

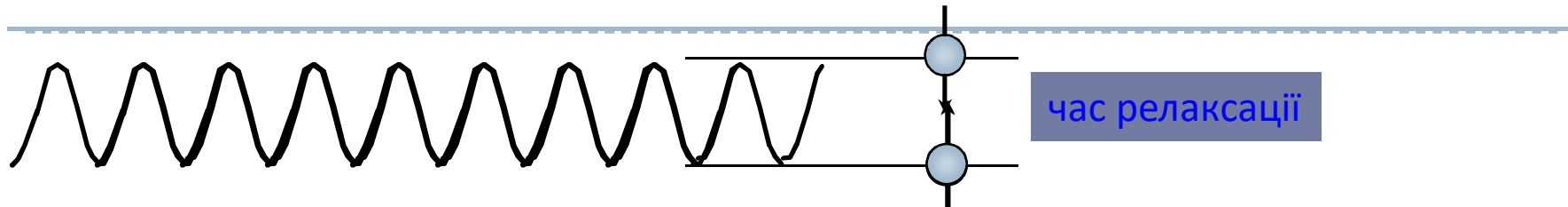
$$\Delta H = \frac{h}{2\pi g\beta T}$$

Релаксація - процес відновлення заселеності енергетичних рівнів після поглинання кванта електромагнітного випромінювання

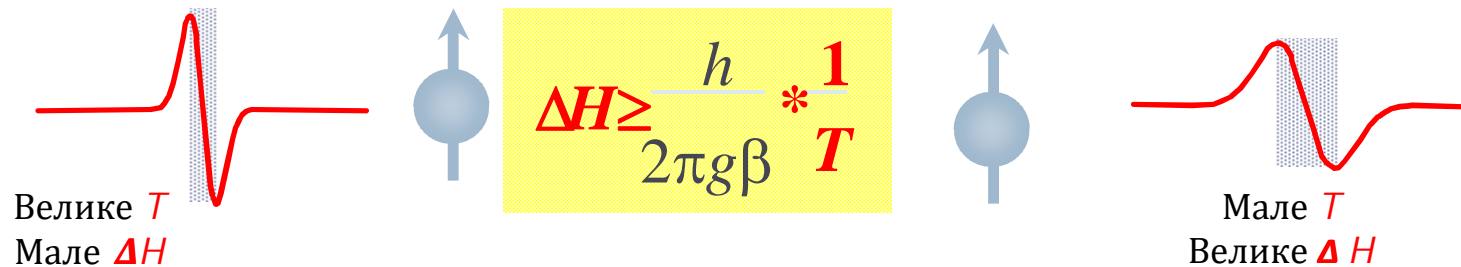
Час релаксації - тобто час перебування електрона у стані з більшою енергією залежить від двох процесів: спін-граткових і спін-спінової релаксації. **Перший** залежить від можливості неспареного електрона передати без випромінювання енергії свою енергію сусіднім електронам, а - **другий** - сусіднім ядрам (гратці). Як видно з формули, наведеної на слайді, **ширина лінії обернено пропорційна сумарному часу релаксації**. Важливо відзначити, що для вільних радикалів часи релаксації в 100 і більше разів більше, ніж для комплексів іонів металів змінної валентності. Відповідно, ширина лінії для вільних радикалів в стільки ж разів менша у порівнянні з сигналами металокомплексів.



Час релаксації



Спін-граткова релаксація (T_1) зумовлена взаємодією магнітного моменту електрона з граткою (тобто, з середовищем, у якому знаходяться парамагнітні частинки). *Спін-спінова релаксація* (T_2) зумовлена взаємодією з другими парамагнітними частинками (спінами).



Залежність сумарного часу релаксації (T) від T_1 і T_2 виражається формулою:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2} = \frac{2T_1 + T_2}{2T_1T_2}$$

Тоді вираз для ширини сигналу ЕПР буде мати вигляд:

$$\Delta H \geq \frac{h}{2\pi g \beta} * \frac{2T_1 + T_2}{2T_1T_2}$$

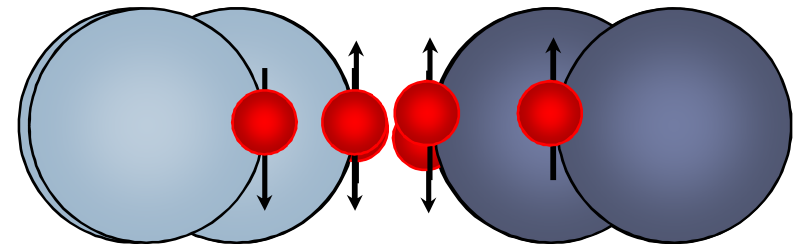
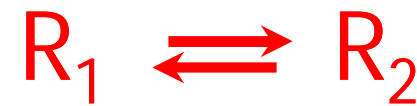
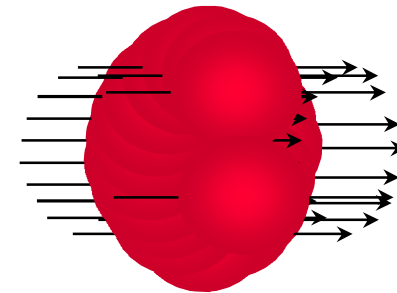
Комплекси металів - $T_1=1$ нс $\Delta H=10$ мТ
Вільні радикали - $T_1=0,1$ мс $\Delta H=100$ мкТ

Механізми уширення сигналу ЕПР

МЕХАНІЗМИ

1. *Взаємодія магнітних моментів* двох парамагнітних частинок (радикалів або іонів) приводить до розширення по диполь-дипольному механізму
2. *Взаємодія спінового магнітного моменту електрона з орбітальним магнітним моментом електрона* приводить до розширення сигналу в результаті анізотропії g-фактора
3. *Взаємне перетворення форм радикала* викликає динамічне розширення сигналу
4. *Зіткнення радикала з іншим радикалом або парамагнітним іоном* лежить в основі розширення за рахунок спінового обміну

$$\Delta H = \frac{\mu}{R^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$



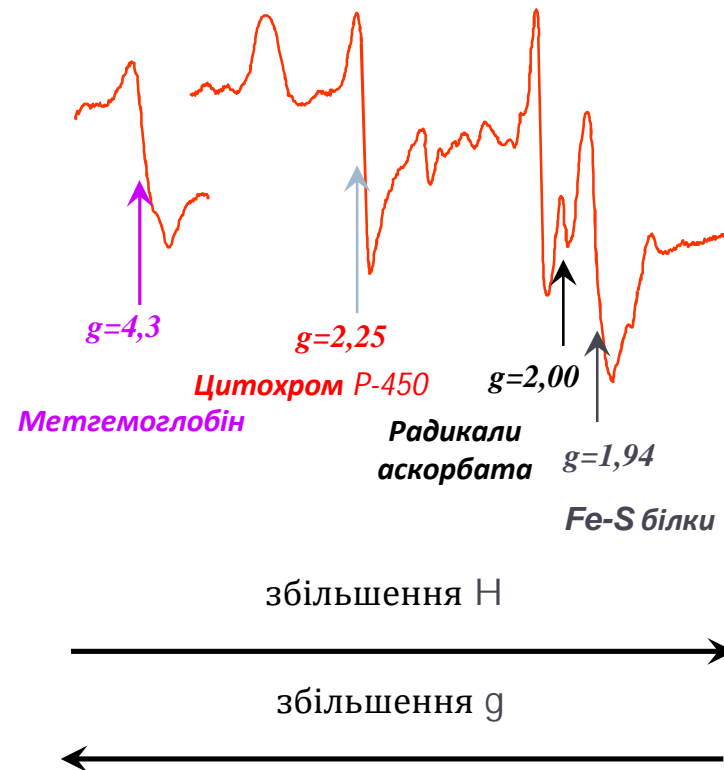
g-фактор

g-фактор сигналу ЕПР – це параметр, що відображає внесок орбітального та спінового моменту у сумарний магнітний момент, та показує положення сигналу ЕПР у всьому діапазоні магнітного поля.

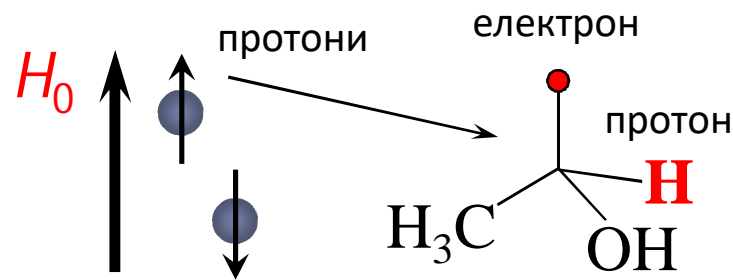
З основного рівняння резонансу:

$$gH = h\nu/\beta \text{ при } \nu = \text{const}$$

Отже, при збільшенні H відбувається зменшення g , і навпаки. Однак, величину H можна вважати характеристикою сигналу ЕПР, тому що при зміні g резонанс буде відбуватися вже при інших значеннях H . Величина g не змінюється при зміні H (тобто вона інваріантна від методу вимірювання), і тому g -фактор - характеристика сигналу ЕПР.



Надтонка взаємодія

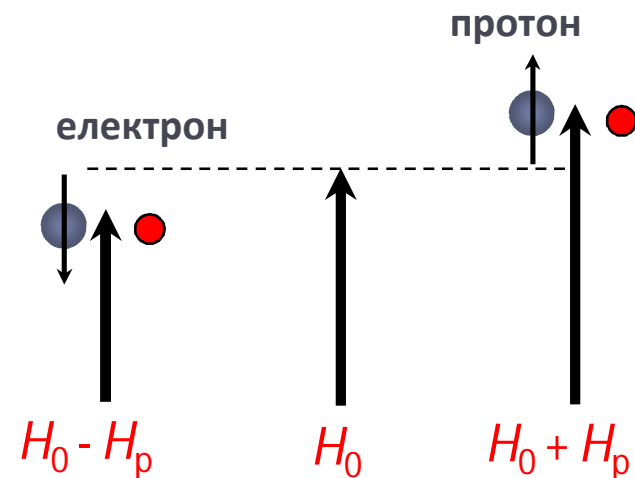


Взаємодія магнітного моменту неспареного електрона з магнітним моментом ядра сусіднього атома (наприклад, Н або N) називається **надтонкою взаємодією** і призводить до появи надтонкої структури сигналу ЕПР

Протон має магнітний момент, який **орієнтований у зовнішньому магнітному полі** (H_0) в двох напрямках (вздовж і поперек поля) тому так як і електрон, має спин $S = \pm 1/2$.

Магнітний момент протона створює магнітне поле ($+H_p$ або $-H_p$, що залежить від орієнтації протона), яке взаємодіє з зовнішнім магнітним полем (H_0).

Звідси випливає, що сумарна величина поля, **прикладеного до неспареного електрона** буде трохи більша ($H_0 + H_p$) (якщо спин протона = $1/2$) або трохи менша ($H_0 - H_p$), ніж у відсутності протона (H_0) (якщо спин протона = $-1/2$).



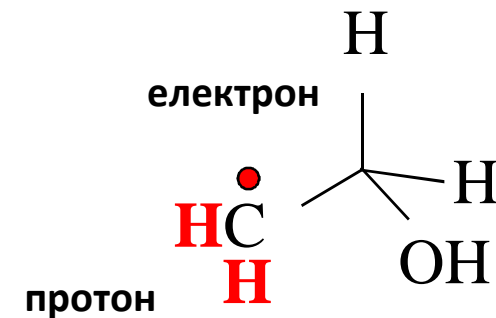
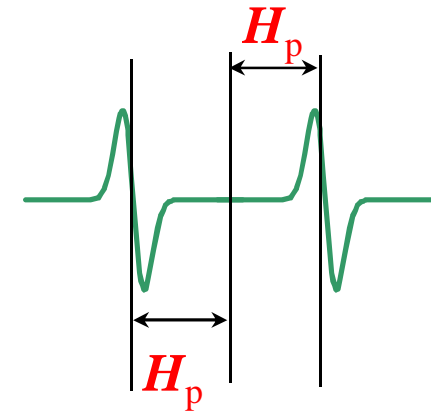
$$H = \frac{\mu}{R^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Надтонка взаємодія+надтонка структура

У результаті такої взаємодії, сигнал ЕПР (який би у відсутності протона складався з однієї лінії) буде складатися з двох ліній

Відстань між лініями буде залежати від величини магнітного поля створюваного протоном у місці знаходження неспареного електрона, яке в свою чергу залежить від відстані між електроном і протоном.

Неспарений електрон у радикалі може бути розміщений близько до **двох** протонів, як у радикалі етанолу ($\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$)



Надтонка структура

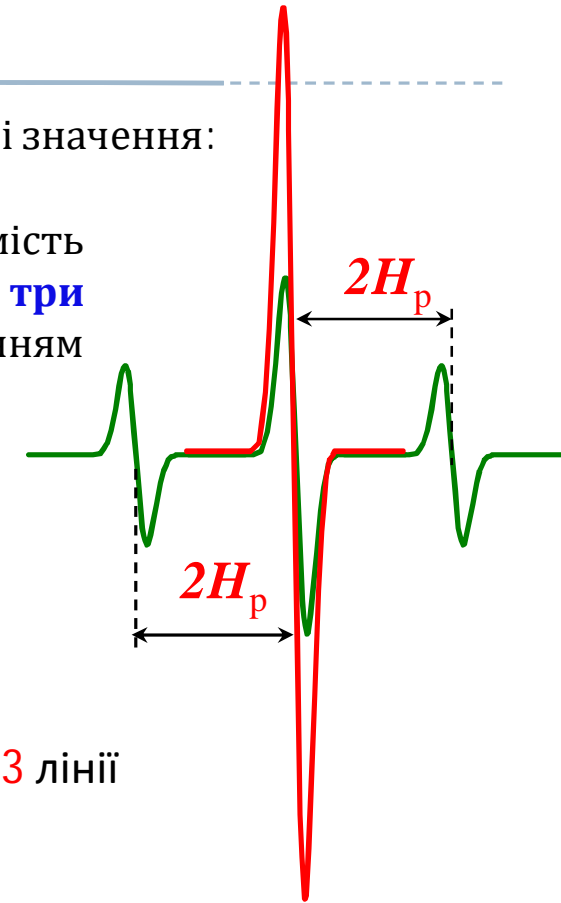
Магнітне поле біля неспареного електрона може мати наступні значення:

$$\left. \begin{aligned} H_0 + H_{p1} + H_{p2} &= H_0 + 2H_p \\ H_0 + H_{p1} - H_{p2} &= H_0 \\ H_0 - H_{p1} + H_{p2} &= H_0 \\ H_0 - H_{p1} - H_{p2} &= H_0 - 2H_p \end{aligned} \right\}$$

У кінцевому рахунку замість одного сигналу буде **три сигнали** зі співвідношенням інтенсивностей **1:2:1**

Стан $H=H_0$ реалізується двома способами ($H=H_0+2H_p$ чи $H=H_0-2H_p$), отже ймовірність такого стану (і інтенсивність сигналу) буде вдвічі більшою

Результат, сигнал ЕПР радикала розщеплюється на **3** лінії



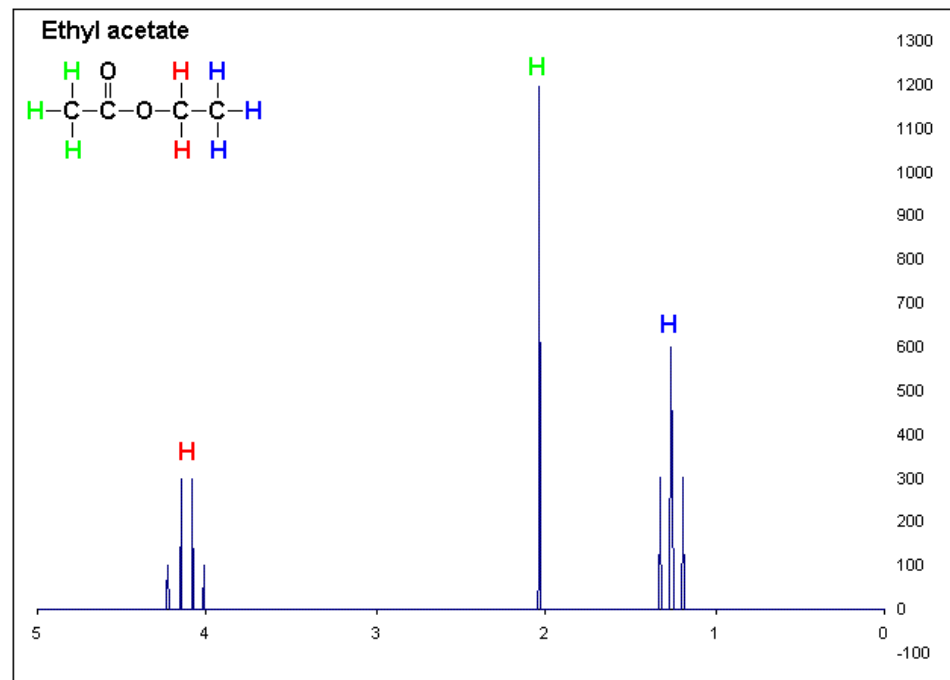
Відстань між лініями (у данном випадку $2H_p$) є основною характеристикою взаємодії неспареного електрона з магнітним ядром. Ця величина називається також і **константою надтонкої взаємодії**.

Ядерний магнітний резонанс

~~Метод ЯМР~~ застосовують для дослідження речовин, ~~що мають магнітні ядра~~ (ядра з ~~ненульовим спіном~~): ^1H , ^{13}C , ^{31}P і т.д. Серед методів магнітного резонансу найпоширенішим є метод ЯМР на протонах – ^1H . Цей метод ще називають ПМР (протонний магнітний резонанс) і широко використовують для дослідження будови органічних речовин, оскільки атоми H є практично в усіх органічних молекулах, а ^1H є основним ізотопом Гідрогену.

Метод ЯМР відноситься до радіоспектроскопічних методів, що вивчають взаємодію речовини з випромінюванням радіочастотного діапазону та заснований на явищі магнітного резонансу – явища резонансних переходів між рівнями магнітних енергій ядер атомів у зовнішньому магнітному полі.

Методом ЯМР досліджують молекулярну структуру, динаміку міжмолекулярних взаємодій, механізм хімічної реакції, проводять кількісний аналіз речовин.



Історія

Уявлення про те, що електрон та атомні ядра мають власні магнітні моменти, введено у фізику **В. Паулі** (Нобелівська премія з фізики 1945 року). Отто Штерн разом із Вальтером Герлахом експериментально підтвердили це в дослідах з атомними та молекулярними пучками. **Отто Штерн** був удостоєний Нобелівської премії з фізики 1943 з формулюванням: «за внесок у розвиток методу молекулярних пучків, відкриття та вимірювання магнітного моменту протона». І. Рабі вперше спостерігав явище ЯМР у молекулярних пучках та отримав Нобелівську премію з фізики у 1944 р. «за резонансний метод запису магнітних властивостей атомних ядер».

Нобелівська премія з фізики «за розвиток нових методів для точних ядерних магнітних вимірювань і пов'язані з цим відкриття» у 1952 році була присуджена двом американцям **Феліксу Блоху** (Стенфордський університет) та **Едварду Перселлу** (Гарвардський університет), їм вдалося спостерігати явище ядерного магнітного резонансу у конденсованій фазі.



Отто Штерн



Ісаак Рабі



Фелікс Блох



**Едвард Мілс
Перселл**

Фізичні основи методів ЯМР

Як відомо, ядра атомів складаються з протонів та нейтронів – частинок, які мають спіні $J=1/2$. Тому ядро в цілому теж може мати ненульовий спіні (J). Взагалі спіні ядра (J) визначається векторною сумою спінів протонів та нейтронів. На даний час вчені достеменно ще не знають структури ядер, тобто розташування і взаємний вплив протонів та нейтронів і, відповідно, немає формул для розрахунку ядерних спінів. Однак, на основі експериментальних даних сформульовано емпіричні правила, які дають можливість передбачити значення спіну ядра залежно від кількості протонів та нейтронів:

1. Якщо ядро має парний заряд і парну масу (кількість протонів парна і кількість нейтронів парна), то воно характеризується нульовим спіном (J):

$$J = 0 \text{ для } {}^4\text{He}, {}^{12}\text{C}, {}^{16}\text{O}$$

2. Якщо ядро має непарний заряд і парну масу (кількість протонів непарна і кількість нейтронів непарна), то воно характеризується цілочисельним спіном (J):

$$J = 1 \text{ для } {}^2\text{H}, {}^{14}\text{N};$$


$$J = 3 \text{ для } {}^{10}\text{B}.$$

3. Якщо ядро має непарну масу (або кількість протонів непарна або кількість нейтронів непарна), то воно характеризується напівцілим спіном (J):

$$J = 1/2 \text{ для } {}^1\text{H}, {}^{15}\text{N}, {}^{19}\text{F}, {}^{31}\text{P};$$

$$J = 3/2 \text{ для } {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}, {}^{11}\text{B};$$

$$J = 5/2 \text{ для } {}^{17}\text{O}.$$

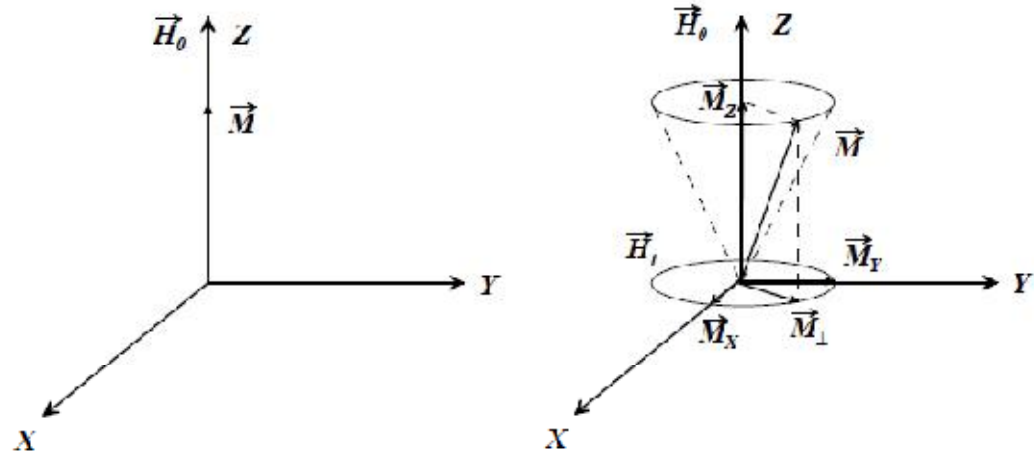


Фізичні основи методів ЯМР

У будь-якому експерименті використовується зразок речовини – **твердої, рідкої, газоподібної** – містить велику кількість не ізольованих, а взаємодіючих атомів або молекул, що змінює поведінку ядерних спінів у магнітному полі. При вивченні ЯМР зазвичай вибирається речовина, в якій магнітні моменти мають тільки ядра, а магнітні моменти електронів, що входять в атом, скомпенсовані і, отже, величина внутрішньоатомного магнітного поля дуже мала (атоми в 1S_0 стані або молекули в $^1\Sigma_0$ стані). І тоді магнітні властивості речовини визначаються **магнітними моментами атомних ядер**.

Речовина, що складається із ізольованих магнітних моментів, не дає сумарної намагніченості в постійному магнітному полі. Оскільки дозволені орієнтації спінів рівноймовірні, через велику кількість ядер у зразку - кількість ядер, орієнтованих по полю і проти поля, рівні.


У постійному магнітному полі H_0 макроскопічна намагніченість M_z виникає лише вздовж поля. Це відбувається тому, що спіни всіх однакових ядер, що входять до зразка, прецесують у постійному магнітному полі з однаковою частотою, але з довільними фазами, внаслідок чого всі проекції магнітних моментів на напрямок поля додаються, а проекції на поперечну площину, усереднюючись, у сумі дають нуль.



Фізичні основи методів ЯМР

Розглянемо процес встановлення намагніченості M_z у зразку. Після накладання вздовж осі Z постійного магнітного поля H_0 намагніченість M_z уздовж поля з'являється не миттєво, а встановлюється за експоненціальним законом, стала часу якого T_1 називається часом повздовжньої або спіні-граткової релаксації. При включенні магнітного поля в перший момент часу заселеності всіх рівнів однакові, отже, $M_z=0$. Потім в результаті обміну енергією між системою ядерних спінів і граткою на різних енергетичних рівнях встановлюються рівноважні значення заселеностей, що призводить до появи рівноважного значення намагніченості M_z , що відповідає даному полю H_0 . Час релаксації T_1 визначається природою сил взаємодії ядерних магнітних моментів із навколишнім середовищем, його величина залежить від агрегатного стану речовини та змінюється у широких межах.

Вимоги до зразка

- ✓ Перша необхідна умова отримання ЯМР спектра – **присутність у зразку магнітних ядер.**
 - ✓ Кількість речовини: щоб у спектрі вийшов помітний сигнал, зразок повинен містити **достатню кількість магнітних ядер** (відносна чутливість магнітних ядер; ізотопний вміст цих ядер; кількість ядер у молекулі; робоча частота та чутливість спектрометра)
 - ✓ **Застосування розчинників:** так як для ЯМР спектроскопії високої роздільної здатності зразок повинен знаходитися у рідкому або газоподібному стані. (Наприклад у ^1H – ЯМР спектроскопії використовуються переважно розчинники, що не містять протонів. CCl_4 , CS_2 , CDCl_3 , D_2O , ацетон- d_6)
-
- 

Енергія ядра в магнітному полі

$$P_N = I \frac{h}{2\pi}$$

$$\frac{\mu_N}{P_N} = \gamma * \frac{e_N}{2m_N}$$

m_N – магнітний момент ядра
 P_N – механічний момент ядра
 I – спінове квантове число ядра
 e_N – заряд протона
 m_N – маса протона
 γ – гіромагнітне відношення
 β_N – ядерний магнетон Бора

$$\mu_N = \gamma * I * \frac{e_N h}{4\pi m_N}$$

$$\beta_N = \frac{e_N h}{4\pi m_N}$$

$$\mu_N = \gamma * I * \beta_N$$

$$E = \mu_N * H$$

$$E = \gamma * I * \beta_N * H$$

Енергія ядра в магнітному полі

Ядерний магнітний момент зручно виражати в одиницях ядерного магнетону (магнітного моменту протона β_p) через безрозмірний g-фактор:

$$\vec{\mu}_n = \gamma_n \vec{p} = \gamma_n \hbar \vec{I} = g_n \beta_p \vec{I}$$

$$\beta_p = \frac{e\hbar}{2m_p c} = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2 (\text{Дж} / \text{Тл})$$

де e – заряд протона; m_p – маса протона; I – вектор ядерного спіну.

Вектор ядерного спіну пов'язаний із спіновим квантовим числом:

$$I = \sqrt{I(I+1)}$$

Безрозмірний g-фактор дуже зручний для характеристики скалярного магнітного моменту ядра:

$$\mu_n = g_n I$$

Величини J , γ_n та g_n є табульованими константами, які залежать лише від природи ядра. Зв'язок гіромагнітного відношення з g-фактором виражається такою рівністю:

$$\gamma_n = \frac{g_n \beta_p}{\hbar}$$



Магнітні властивості деяких ядер

Ядро	Природний вміст, %	Спін (J)	γ_n , рад·с ⁻¹ ·А ⁻¹ ·м	g_n	μ_n (в один. β_p)
¹ H	99,98	1/2	336,19	5,585	2,792
¹³ C	1,11	1/2	84,55	1,405	0,702
¹⁹ F	100	1/2	316,41	5,25	2,627
³¹ P	100	1/2	136,22	2,26	1,131
² H	0,015	1	51,61	0,857	0,857
¹⁴ N	99,64	1	24,30	0,403	0,404
¹⁵ N	0,37	1/2	-34,08	-0,56	-0,283
¹⁷ O	0,037	5/2	-49,59	-0,757	-1,893
²⁹ Si	4,70	1/2	-66,84	-1,111	-0,555
³⁵ Cl	75,4	3/2	32,87	0,54	0,822
³⁷ Cl	24,6	3/2	27,44	0,45	0,683

Значення g_n є додатнім для більшості ядер і не перевищує 6.

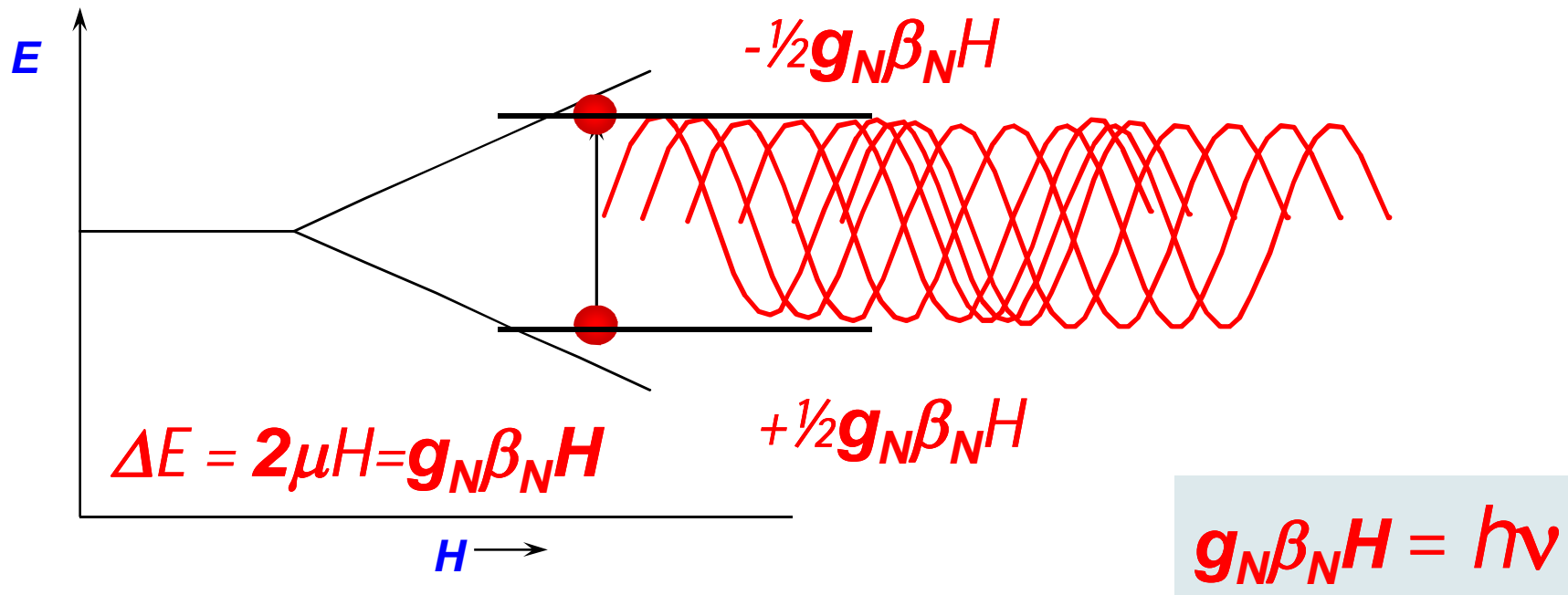
Фізичні основи методів ЯМР

Ядерний магнітний резонанс – це поглинання електромагнітного випромінювання **ядрами** атомів, що мають ненульовий магнітний момент, при їх внесенні у магнітне поле.

Значення спіна $I = \pm 1/2$, тоді проекції спіна m_z на вісь квантування може приймати тільки дискретний ряд значень від $-I$ до $+I$, які можуть відрізнятися на одиницю (тільки $(2I + 1)$ значень). Отже, для ядра з спіном I і поміщеного у постійне магнітне поле буде виникати система з $(2I + 1)$ рівнорозміщених рівнів енергії, що відповідають різним значенням числа m_z . Для протона і інших ядер з спіном $1/2$ виникає 2 підрівні. Для ядер дейтерію $2H$ і $14N$ ($I=1$) таких рівнів буде 3. Різниця енергії між сусідніми рівнями лінійно збільшується з збільшенням B_0 і H_0 :

$$\Delta E = \mu B_0 / I = g \beta_N H_0$$

Отже, величина розщеплення ΔE прямопропорційна напруженості прикладеного поля H_0 .



Умова ядерного магнітного резонансу

Для реалізації переходів між зееманівськими рівнями на зразок, що розташований у постійному магнітному полі B , діють змінним магнітним полем B_1 , що за енергією співмірне з ΔE зееманівських рівнів. При цьому напрям осцилюючого магнітного поля повинен бути перпендикулярним до напрямку постійного магнітного поля. Для одержання змінного магнітного поля використовують високочастотну котушку, в якій генерується електромагнітне випромінювання потрібної частоти. Для двоурівневої спінової системи ($J = 1/2$) умова ЯМР виражається таким рівнянням:

$$h\nu = \Delta E = \gamma_n \hbar B = g_n \beta_p B \longrightarrow \nu = \frac{\gamma_n B}{2\pi} = \frac{g_n \beta_p B}{h}$$

Коли реалізується умова резонансу, можливими стають переходи обидвох типів: $\alpha \rightarrow \beta$ (абсорбційні) і $\beta \rightarrow \alpha$ (емісійні). Імовірності цих переходів і, відповідно, сумарний ефект резонансної взаємодії залежить від заселеності відповідних зееманівських рівнів. Якщо рівні α і β заселені однаково, то сумарний ефект дорівнює нулю, бо кількість емісійних переходів буде такою ж, як кількість абсорбційних. Однак, якщо заселеність одного рівня більша за іншого, то за умов резонансу спостерігатимемо сигнал емісії (якщо $N_\beta > N_\alpha$) чи абсорбції (якщо $N_\alpha > N_\beta$).

Способи реєстрації спектрів ЯМР

З умови ядерного магнітного резонансу

$$\nu = \frac{\gamma_n B}{2\pi} = \frac{g_n \beta_p B}{h}$$

можливі два основні способи реєстрації спектрів ЯМР:

- 1) При сталому значенні інтенсивності постійного магнітного поля B виконують "розгортку по частоті" – поступово змінюють частоту змінного магнітного поля (□).
- 2) При сталому значенні частоти змінного магнітного поля (□) виконують "розгортку за полем" – поступово змінюють напруженість постійного магнітного поля B .

На даний час більшість ЯМР-спектрометрів дозволяють створити магнітне поле з $B = 2-7$ Тл. За таких умов резонансні частоти лежать в діапазоні 1-100 МГц, що відповідає радіодіапазону електромагнітного випромінювання.

Резонансні частоти окремих ядер при $B = 2,35$ Тл

Ядро	ν , МГц	Ядро	ν , МГц
^1H	100	^{29}Si	19,86
^2H	15,35	^{15}N	10,13
^{13}C	25,14	^{14}N	7,22
^{19}F	94,07	^{17}O	13,56
^{31}P	40,48		



Способи реєстрації спектрів ЯМР

Переважають ЯМР-спектрометри з "розгорткою за полем" обладнані високостабільними генераторами електромагнітного випромінювання із сталим значенням частоти: 40, 60, 100, 200 МГц. Оскільки резонансні частоти різних ядер суттєво відрізняються, то для кожного типу ядер є своє обладнання. Тобто є спеціальні ЯМР-спектрометри окремо для ядер ^1H , окремо для ^{13}C і т.д. (принцип їх роботи абсолютно однаковий, однак частоти генераторів і потужності магнітів різні).

Найпоширенішими є спектрометри для ядер з $I = 1/2$.

Особливо важливими є методи ЯМР ^1H і ^{13}C для дослідження будови органічних речовин, оскільки атоми цих елементів є в молекулах всіх органічних речовин.

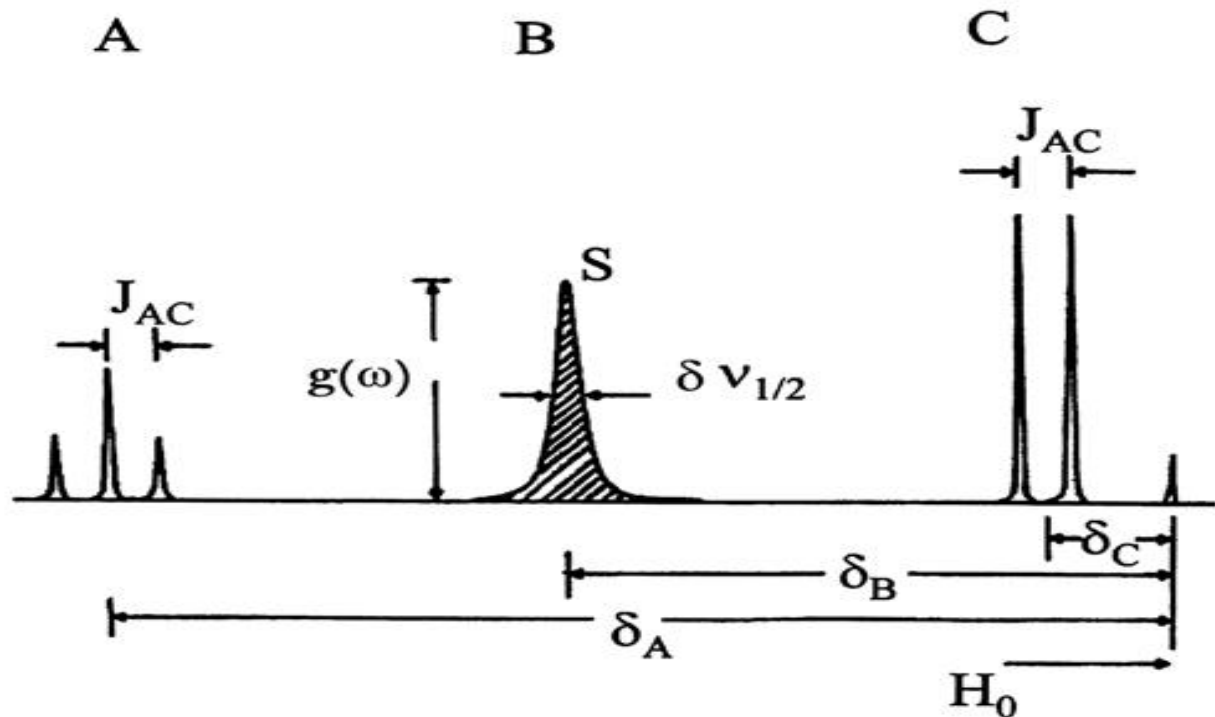
Практична цінність ЯМР-спектроскопії не у можливості розрізнити магнітні ядра різних елементів, а в тому, що цим методом **можна реєструвати різницю у магнітних властивостях однакових ядер, які мають різне оточення**. Так в молекулі $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_3$ сигнал від протонів CH_2Cl -групи відрізняється від сигналу протонів CH_3 -групи – атоми H у цих групах **мають різне хімічне оточення!**

Мовою ЯМР протони цих двох груп називають "хімічно нееквівалентними".



Характеристики спектрів ЯМР

1. **Інтенсивність сигналу.** - Пропорційна концентрації магнітних ядер у зразку.
2. **Хімічний зсув.** - Залежить від рівня екранування ядер електронами. Вимірюється у мільйонних частках.
3. **Спін-спінове розщеплення ліній.** - Залежить від кількості магнітних ядер у безпосередній близькості від поглинаючого ядра. Ця властивість спектра певною мірою аналогічна надтонкій структурі в спектрах ЕПР.
4. **Ширина лінії.** - Як і ЕПР спектроскопії визначається часом релаксації ядер, що у своє чергу залежить від взаємозв'язків ядер та електронів.



Хімічний зсув

Ефективне магнітне поле, що діє на ядро ($B_{\text{п}}$), внаслідок екранування завжди є дещо меншим порівняно з прикладеним (B).

Отже, наявність електронної хмаринки, що оточує ядро і частково екранує зовнішнє магнітне поле, призводить до зсуву сигналів ЯМР.

Такий зсув називають "хімічним зсувом сигналів ЯМР".

Хімічний зсув фактично кількісно характеризує ступінь електронного екранування ядра. Тому необхідно було розробити певну систему кількісної оцінки хімічного зсуву – в такий спосіб, щоб його числове значення не залежало від параметрів обладнання (частоти генератора ν_0 , напруженості постійного магнітного поля B і т.д.), а характеризувало лише ступінь магнітного екранування ядер.

Тому домовились положення сигналів в ЯМР спектрі вимірювати відносно сигналу певного еталона (еталонної сполуки) в одиницях відносного хімічного зсуву (δ), який є різницею констант екранування для ядер еталону та досліджуваної речовини:

$$\delta = \sigma_{\text{ет}} - \sigma_{\text{х}}$$

$$\delta = \frac{B_{\text{ет}} - B_{\text{х}}}{B_{\text{ет}}} = \frac{\nu_{\text{ет}} - \nu_{\text{х}}}{\nu_{\text{ет}}}$$

Оскільки резонансні частоти на декілька порядків більші порівняно з зсувами, то відносний хімічний зсув виражають у "мільйонних частках" (м.ч. чи ppm) від значення частоти (чи поля) на еталоні (що практично дорівнює ν_0 чи B_0):

$$\delta = \frac{\nu_{\text{ет}} - \nu_{\text{х}}}{\nu_{\text{ет}}} \cdot 10^6 \approx \frac{\nu_{\text{ет}} - \nu_{\text{х}}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

Отже, відносний хімічний зсув (δ) – це різниця сигналів досліджуваного

зразка і еталону, яка виражена в мільйонних частках.

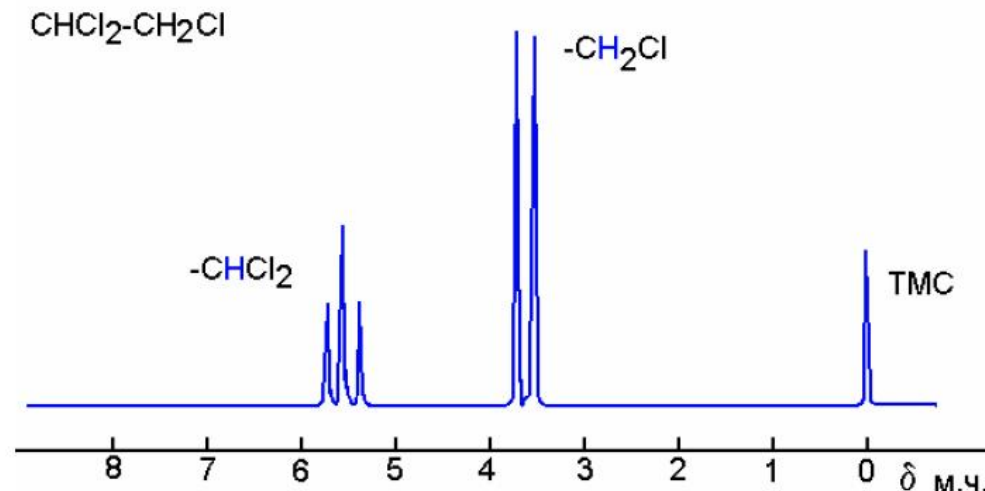
При цьому сигнал від ядер еталону становить $\delta = 0$ м.ч.

Хімічний зсув

У ПМР-спектроскопії (метод ЯМР ^1H) як еталон використовують **тетраметилсилан** $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (ТМС). **Ця сполука має ряд переваг:**

- 1) У молекулі ТМС усі ядра ^1H є **хімічно еквівалентними** (однаково екрановані).
- 2) Електронна **густина**, що оточує ядра ^1H у ТМС, є **досить високою**. Тому сигнали протонів переважної більшості інших сполук відповідають меншим частотам (зміщені в один бік від ТМС).
- 3) Вміст атомів **Гідрогену у ТМС є значним**. Тому для надійної реєстрації його сигналу вміст ТМС у зразку може бути невеликим – до 5%.
- 4) **ТМС є досить інертною сполукою** і за з.у. не взаємодіє з більшістю органічних речовин.

Представлення ЯМР-спектрів прийнято робити так, щоб хімічний зсув вздовж осі абсцис зменшувався – сигнал ТМС ($\delta = 0$ м.ч.) при цьому є крайнім з правого боку, як це зображено на рисунку для 1,1,2-трихлоретану. **Спектри більшості водневих сполук лежать в області 10...0 м.ч.**



Хімічний зсув

Є багато факторів, які впливають на величину хімічного зсуву протонів. Тому неможливо точно розрахувати чи передбачити його величину. Однак на підставі багатого експериментального матеріалу встановлено, що протони окремих функціональних груп дають сигнали ЯМР в досить вузьких діапазонах хімічних зсувів.

Загалом є 4 основні чинники, що впливають на значення хімічного зсуву:

1. Електронний вплив замісників.
2. Молекулярні магнітні поля віддалених зв'язків.
3. Молекулярні електричні поля диполів.
4. Взаємодія протонів через простір.

Вплив замісників проявляється у відтягуванні електронної густини з атомів Гідрогену, внаслідок чого їхні ядра (протони) "оголюються" – слабше екрануються, що і призводить до зміщення сигналів у бік слабшого поля (вищого значення δ).

У першому наближенні вважається, що зовнішнє магнітне поле породжує т.з. "кільцеві струми" електронів. Такий кільцевий рух електронів породжує додаткове (індуковане) магнітне поле, яке за напрямком протилежне до зовнішнього, що і призводить до його ослаблення. *Однак такі індуковані магнітні поля можуть впливати і на ті протони, які безпосередньо не зв'язані з "циркулюючими" електронами!* Яскравим прикладом такого впливу є кільцеві струми електронів спряженої π -системи бензольного циклу, які можуть навіть посилювати магнітне поле, що діє на ядра сусідніх атомів Гідрогену (велике значення δ (6-8) для ядер атомів Гідрогену ароматичного кільця)



Хімічний зсув

Чинники, що впливають на значення хімічного зсуву:

Є молекули, у яких дипольні групи суттєво впливають на сигнал протонів, хоч відокремлені від них декількома σ -зв'язками. Це *пояснюють особливостями будови молекули – близьким розташуванням диполя до атомів Гідрогену віддаленої групи*. Цей ефект може реалізуватись і міжмолекулярно, коли атом Гідрогену однієї молекули зазнає впливу дипольної групи іншої молекули.

Якщо атоми Гідрогену в просторі розташовані дуже близько один від другого ($<2 \text{ \AA}$), *то їхні електронні хмаринки, що оточують ядра, можуть зазнавати обмінної взаємодії (це т.з. ван-дер-ваальсова взаємодія)*, що призводить до зсуву їхніх сигналів ПМР у бік слабшого поля (зростає значення δ). Здебільшого цей вплив не такий великий.

Вплив інших чинників на хімічний зсув

Вплив температури. Значення хімічного зсуву протонів C-H груп мало залежать від температури. Суттєвішим є вплив температури на ПМР сигнал протонів, що сполучені з гетероатомами: O-H, S-H, N-H. Сполуки, що містять такі функціональні групи, схильні до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків, що суттєво збільшує значення δ . Однак при підвищенні температури ймовірність утворення міжмолекулярних водневих зв'язків знижується.

Вплив концентрації. Із зменшенням концентрації досліджуваної сполуки частка молекул, що зв'язані водневими зв'язками, теж зменшується.

Вплив розчинника. Значення δ може змінюватись внаслідок міжмолекулярної взаємодії між досліджуваною речовиною та розчинником (утворення молекулярних асоціатів, водневих зв'язків і т.п.). У випадку **ароматичних розчинників** (бензол та його похідні) суттєвим є вплив кільцевих струмів електронів спряженої π -системи бензольного циклу; для **полярних розчинників** (CH₃NO₂, CH₃CN, CH₃SOCH₃) важливим є ефект впливу електричних полів віддалених диполів; для **розчинників, що містять атоми Гідрогену**, даватимуть власні сигнали у ПМР-спектрі, що, зрозуміло, треба враховувати при інтерпретації спектральних даних.

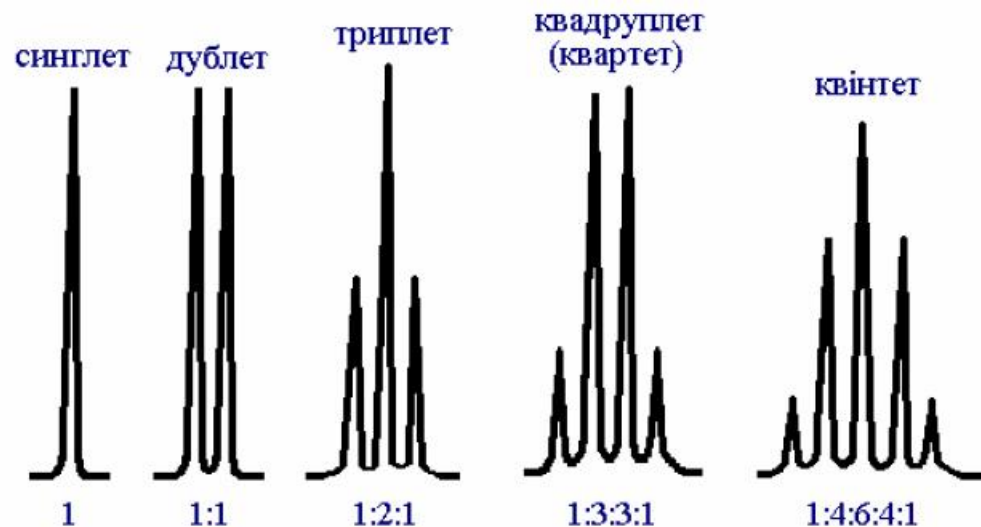
Кількість сигналів у спектрі

Кількість сигналів у спектрі ПМР відповідає кількості груп (типів) протонів у молекулі.

Наприклад: Так в молекулі ізопентану $C(CH_3)_4$ усі атоми Гідрогену є абсолютно однаковими з огляду на хімічне оточення (вони "хімічно еквівалентні"). Тому в ПМР-спектрі цієї сполуки є лише **один сигнал**. У молекулі CH_3NH_2 є дві групи атомів Гідрогену – 3H метильної групи і 2H аміногрупи. Отже в ПМР-спектрі цієї сполуки буде **два сигнали**. У молекулі $CH_3-CH_2-CH_2Cl$ є відповідно три групи атомів Гідрогену – 3H, 2H і 2H (зліва-направо). Отже в ПМР-спектрі цієї сполуки буде **три сигнали**.

Вже за кількістю сигналів можна робити відповідні висновки про будову молекули.

Однак самі сигнали можуть мати різну форму – **мультиплетність**



Кількість сигналів у спектрі

Компоненти мультиплетного сигналу відрізняються за інтенсивністю. Співвідношення інтенсивностей цих компонентів наведено на рисунку. Їх легко розрахувати з трикутника Паскаля:

Мультиплетність	Співвідношення інтенсивностей компонентів мультиплету						Назва сигналу	
1	1						синглет	
2	1 1						дублет	
3	1 2 1						триплет	
4	1 3 3 1						квадруплет (квартет)	
5	1 4 6 4 1						квінтет	
6	1 5 10 10 5 1						секстет	
7	1 6 15 20 15 6 1							септет

Розщеплення сигналів хімічно еквівалентних ядер у мультиплети інколи називають "тонкою структурою" ПМР спектрів.

Причиною такого розщеплення є **спін-спінова взаємодія!**

Часто на сигнал даного протону (чи групи протонів) впливають сусідні протони (з іншої групи), адже протони мають магнітні властивості і, відповідно, їхні магнітні поля можуть частково змінювати напруженість поля, що діє на інші протони. Форма ПМР сигналу (**мультиплетність**) для даного протона (чи групи протонів) при спін-спіновій взаємодії із сусідньою групою протонів залежить від чисельності цієї групи – **кількість компонентів мультиплету є на 1 більшою порівняно з кількістю протонів у сусідній групі**. Кількісно **спін-спінова** взаємодія характеризується константою спін-спінової взаємодії J (здебільшого у Гц) – ця величина показує віддаль між компонентами мультиплету.



Спін-спінова взаємодія

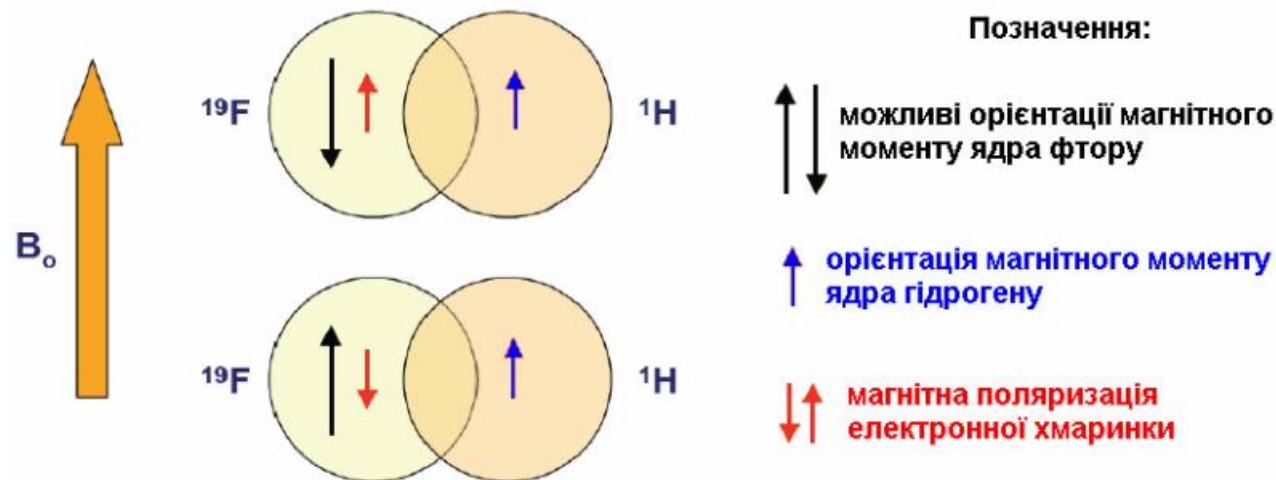
Спін-спінова взаємодія проявляється лише між хімічно нееквівалентними протонами!

Магнітна взаємодія між ядрами може передаватись через хімічні зв'язки або безпосередньо через простір:

- непряма спін-спінова взаємодія передається через хімічні зв'язки,
- пряма спін-спінова взаємодія передається через простір.

Також ядерна магнітна взаємодія можлива як між атомами одного елемента, так і між різними елементами:

- гомоядерна спін-спінова взаємодія відбувається між ядрами однакових елементів (наприклад Н-Н),
- гетероядерна спін-спінова взаємодія відбувається між ядрами різних хімічних елементів (наприклад Н- ^{19}F).




Зовнішнє магнітне поле, що діє на ядро ^{19}F , буде **дещо зростати або зменшуватись** (в залежності від орієнтації ядра ^1H – α чи β). Внаслідок двох різних значень локального магнітного поля, що визначає резонансну частоту ядра ^{19}F , **приведе до розщеплення сигналу ^{19}F у дублет.**

Ширина лінії

Ширина лінії сигналів ЯМР в рідині, що визначається спін-спіновим, спін-гратковим, квадрупольним та іншими взаємодіями в речовині, змінюється в межах $(10^{-3} \div 1)$ Гц. Для того, щоб наблизитися до власної ширини лінії в експерименті, необхідно мати відповідну однорідність магнітного поля. Крім того, щоб уникнути додаткового апаратного розширення ліній через насичення сильного височастотного поля, через порушення умов адіабатичного проходження через резонанс та інше, **необхідно підбирати експериментальні умови спостереження сигналів**.

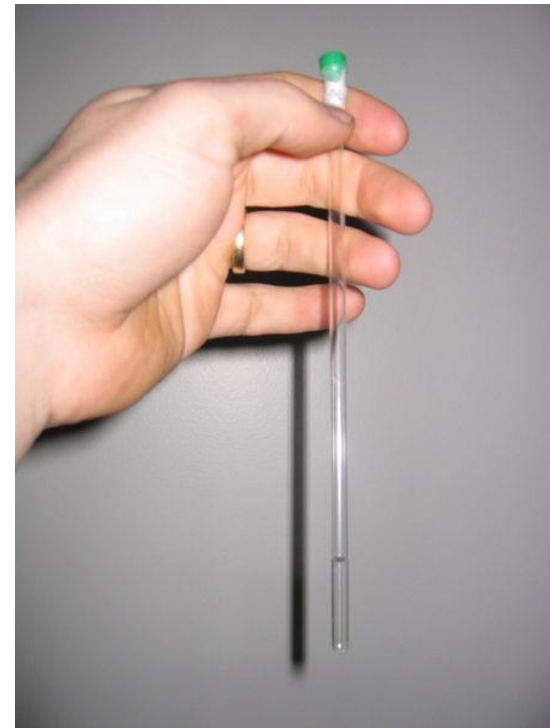
Резонансна лінія має деяку ширину, бо **резонансні умови виконуються у певному діапазоні частот**. Одним із головних джерел уширення є взаємодія між самими ядерними спінами. Оскільки кожне ядро має магнітний момент, між ядрами має місце **магнітна диполь-дипольна взаємодія** (спін-спінова взаємодія). Наявність внутрішнього руху у речовині (наприклад: броунівського руху), робить локальні поля залежними від часу $H_{\text{лок}}(t)$. При цьому компоненти, що швидко змінюються, усереднюються, і на ширину лінії впливають лише компоненти поля, що змінюються з низькою частотою, що призводить до зменшення ширини лінії. Серйозною причиною розширення резонансної лінії є процес **спін-граткової релаксації**, при якому система ядер для досягнення теплової рівноваги обмінюється енергією з навколишнім середовищем. Порядок величини уширення, викликаного цим процесом, можна оцінити, виходячи із співвідношення невизначеності: $\Delta\omega \cdot \Delta t \approx T_1 \cdot \Delta\omega \approx 1$. Для ядер зі спіном $I > 1/2$ може бути ще одна причина розширення лінії, пов'язана з наявністю **у ядра квадрупольного моменту**. Взаємодія квадрупольного моменту з градієнтом внутрішнього електричного поля молекули є додатковим механізмом релаксації і може призвести до деякого уширення лінії. Причиною уширення є порушення однорідності зовнішнього постійного магнітного поля H_0 в об'ємі зразка. У цьому випадку сигнал уширюється через те, що кожен із сигналів є суперпозицією сигналів від різних частин зразка, що знаходяться в полях, що відрізняються.



Прилад для спостереження ЯМР



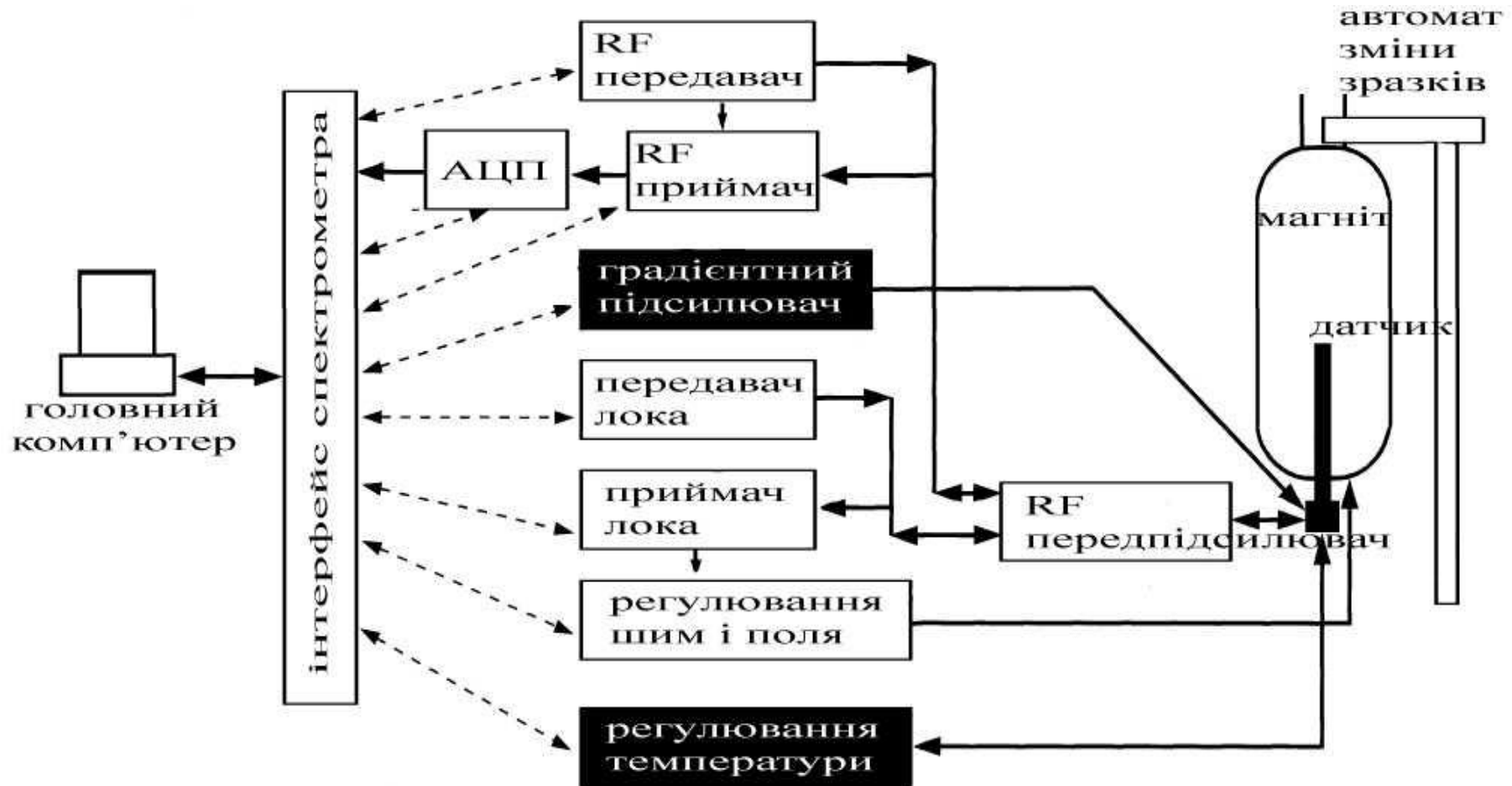
сучасний прилад ЯМР



зразок у ампулі



Прилад для спостереження ЯМР



Блок-схема спектрометра ЯМР

Прилад для спостереження ЯМР

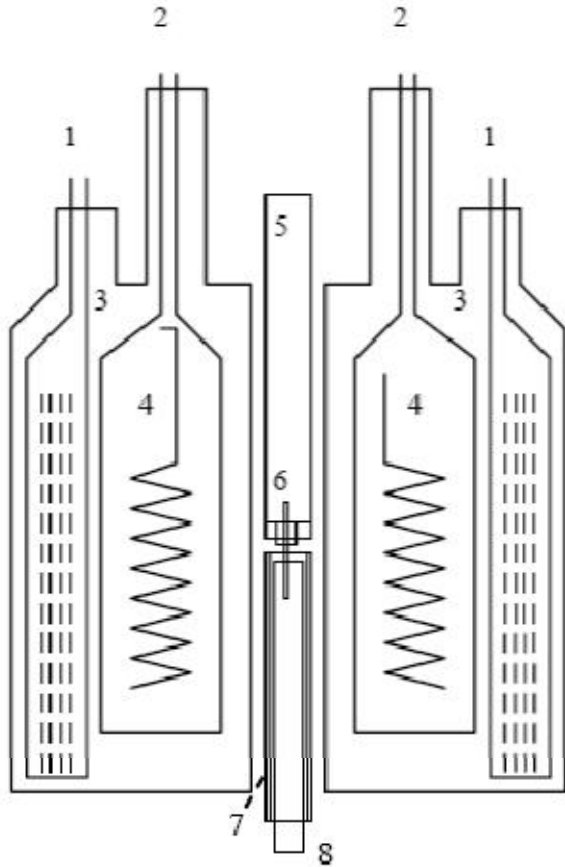
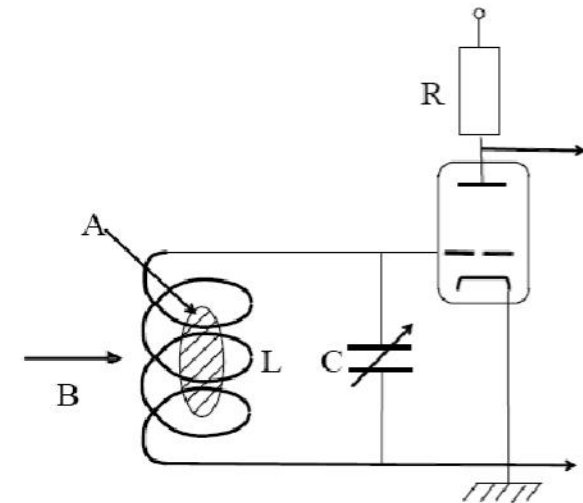


Схема магніту

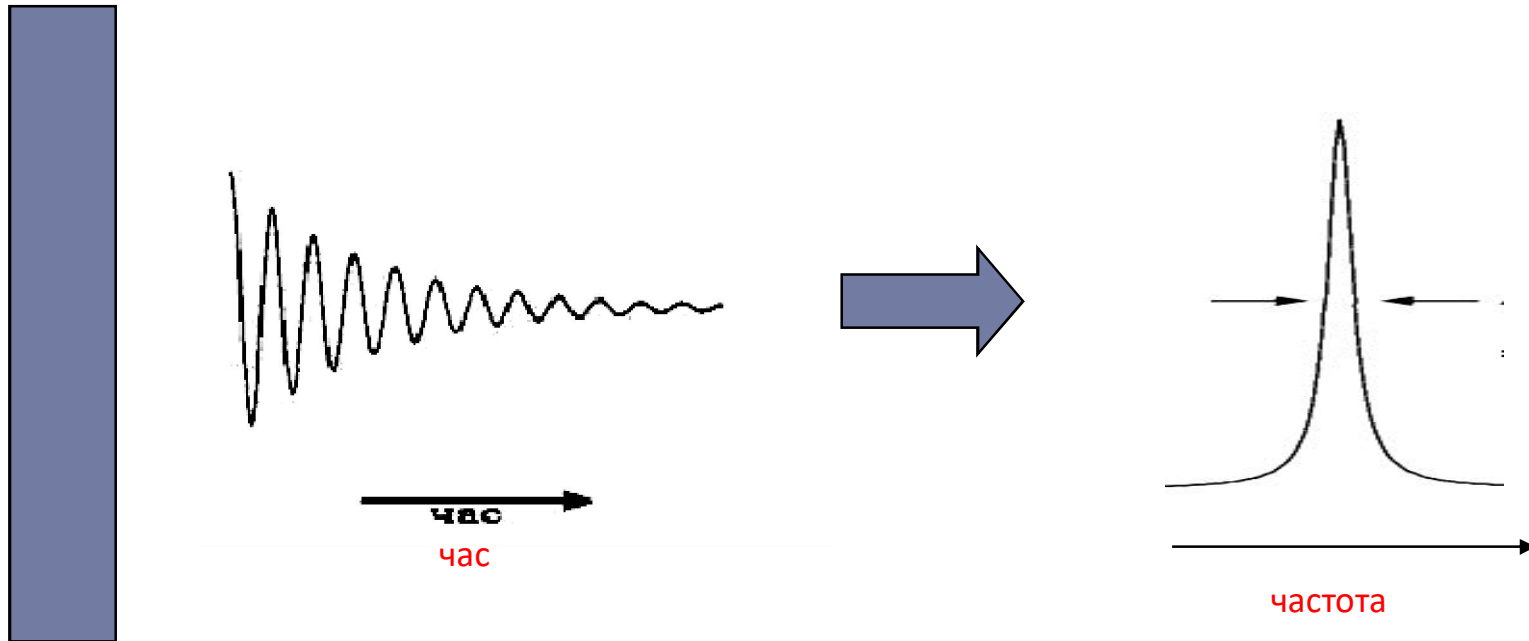
1. Резервуар для рідкого азоту
2. Резервуар для рідкого гелію
3. Ізоляція/високий вакуум
4. Котушка соленоїду
5. Пристрій для опускання/піднімання зразка
6. Зразок
7. Шими
8. Датчик



Датчик ЯМР

Прилад для спостереження ЯМР

Найпростіший експеримент у Фур'є ЯМР-спектроскопії



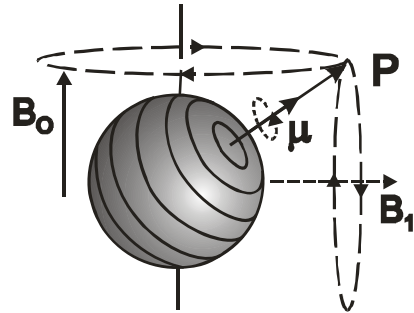
Імпульсне збуд-
ження зразка

Детекція кривої
СВІ

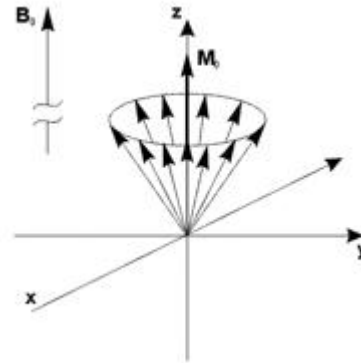
Фур'є
перетворення

Спектр!

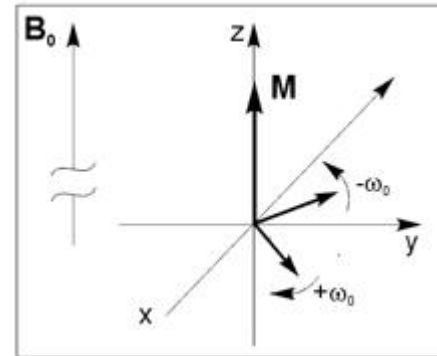
Прилад для спостереження ЯМР



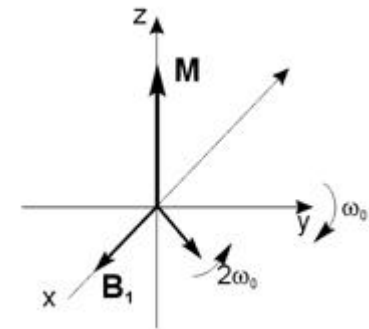
Векторна модель ядра



Модель ансамблю ядер

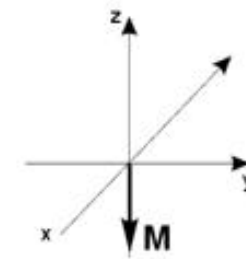
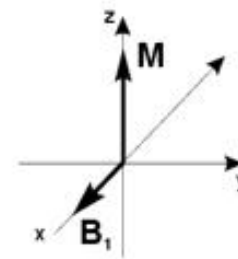
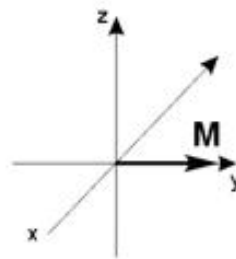
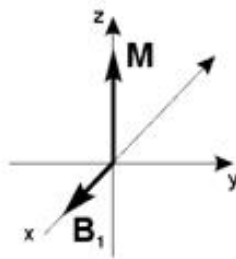
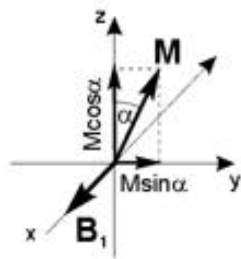
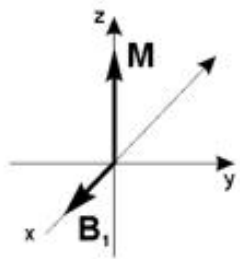


Лабораторна система координат



Система координат, що обертається

Дія імпульсів на **макроскопічну ядерну намагніченість** в системі координат, що обертається

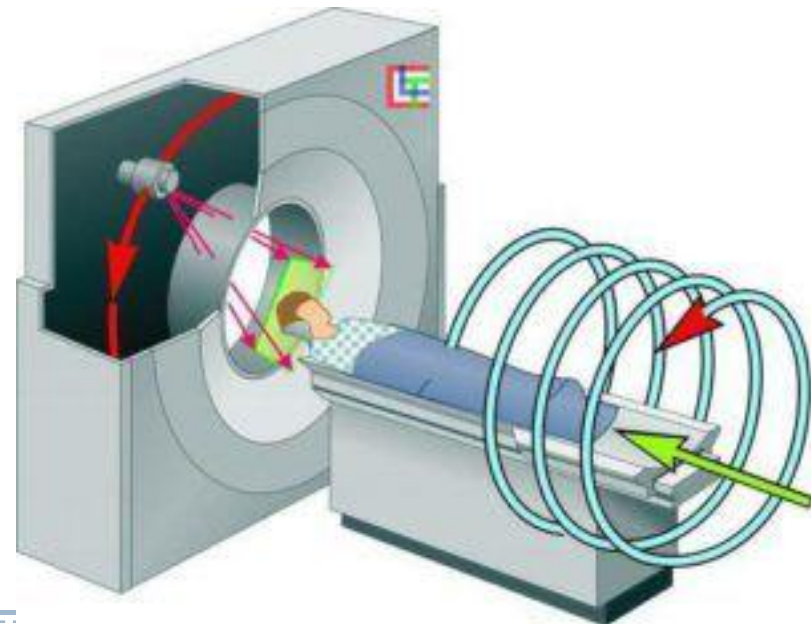


Застосування ЯМР

У медицині:

- Дослідження структури білків за допомогою ^1H -ЯМР високої роздільної здатності та Фур'є - перетворень.
- Вивчення властивостей вільної та зв'язаної води за допомогою імпульсного ^1H -ЯМР.
- ^{13}C -ЯМР спектроскопія застосовується для вивчення білків, нуклеїнових кислот та інших біологічно важливих сполук.
- Має більшу чутливість, ніж ^1H -ЯМР.та ^{31}P -ЯМР спектроскопія часто застосовується для дослідження структури та функцій фосfolіпідів.

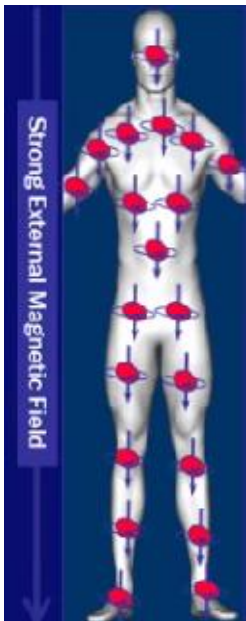
магнітна резонансна томографія



Фізична основа методу – насичення тканин організму воднем

Ядро водню складається з одного протона, який має магнітний момент (спін) і змінює свою просторову орієнтацію у потужному магнітному полі, а також при впливі додаткових градієнтних полів і зовнішніх імпульсів радіовипромінювання, що подаються на специфічній резонансній частоті, яка пропорційна силі магнітного поля. Якщо ми створимо градієнт магнітного поля, різні частоти радіовипромінювання впливатимуть на протони у різних областях досліджуваного простору по-різному і при цьому реєструється виділення енергії під час релаксації збуджених протонів.

МРТ - один з найефективніших методів діагностики захворювань головного та спинного мозку, хребта, суглобів, органів черевної порожнини та малого тазу, а також серця та судин. Головними перевагами МРТ є високий м'якотканий контраст, а також відсутність променевого навантаження. Як правило, МРТ не застосовують для досліджень легень, шлунка та кишечника, кісток.



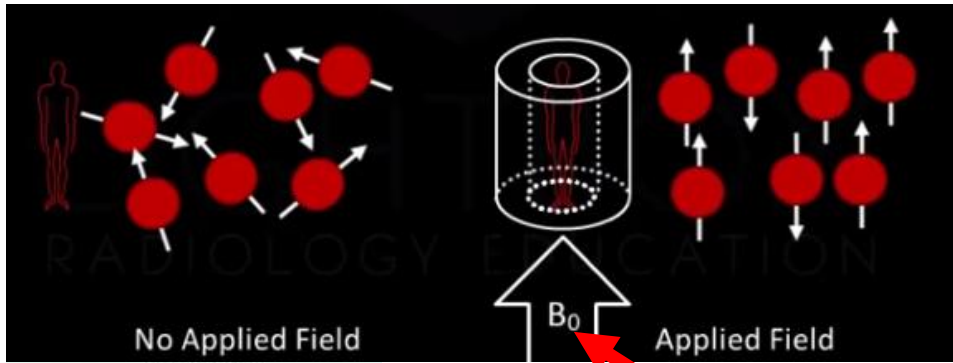
Абсолютні протипоказання:

встановлений кардіостимулятор, феромагнітні або електронні імпланти середнього вуха, великі металеві імпланти, феромагнітні уламки.

Відносні протипоказання:

інсулінові помпи, неферомагнітні імпланти внутрішнього вуха, протези клапанів серця, кровоспинні кліпси, декомпенсована серцева недостатність, перший триместр вагітності (зібрано недостатню кількість доказів відсутності тератогенного ефекту магнітного поля), клаустрофобія, неадекватність пацієнтів, вміст металевих сполук (можуть виникати опіки).

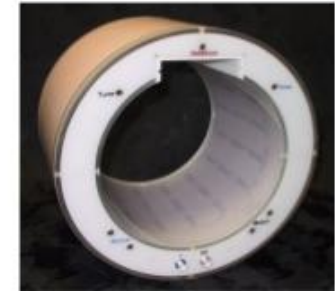
Широко використовуваний у протезуванні **титан** не є феромагнетиком і практично безпечний при МРТ.



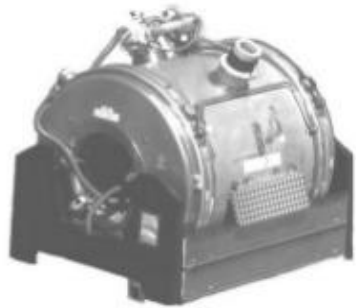
Створюються для різних частин тіла: голови, туловища, коліна, плеча і ін. Покращують співвідношення сигнал/шум



RF Coil



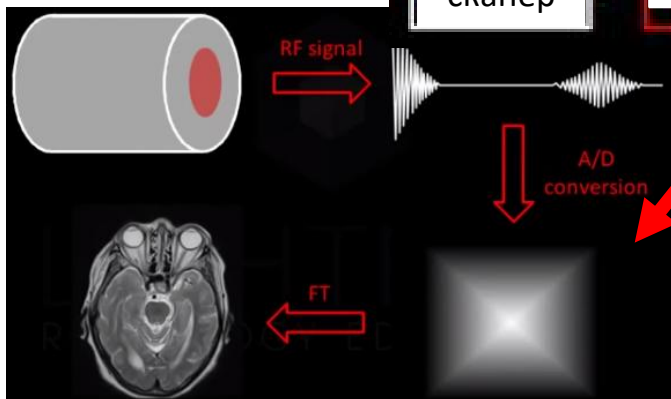
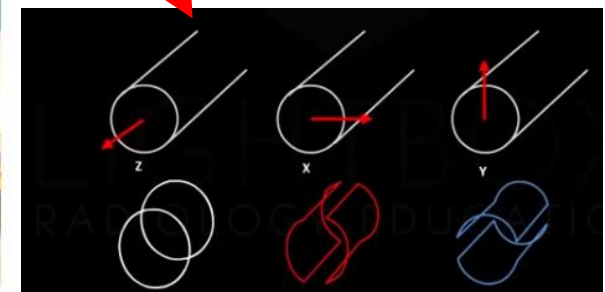
Змінюють первинне магнітне поле. Створюють градієнт поля по осях X, Y, Z. Створюють характерний шум при роботі.

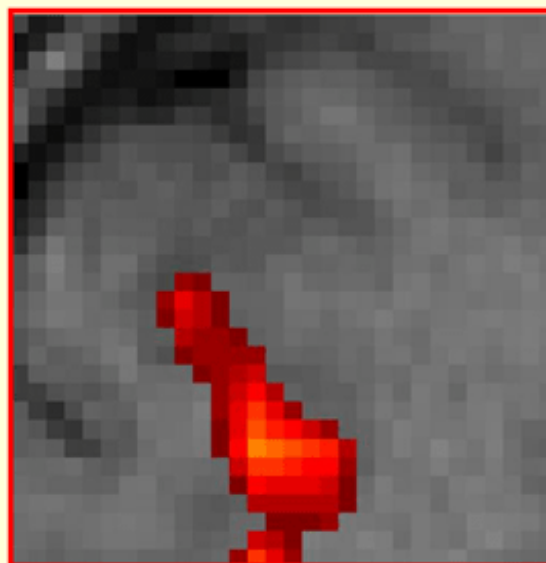
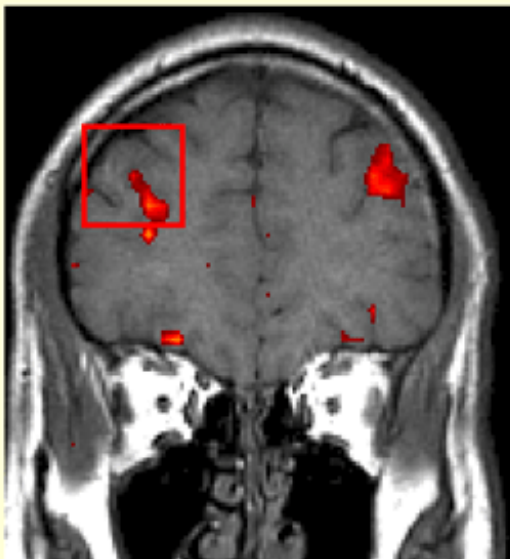


Магнітне поле у магніті (1 Т) в 80000 раз сильніше магнітного поля Землі.



Gradient Coil

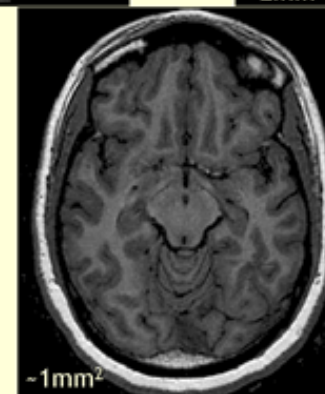
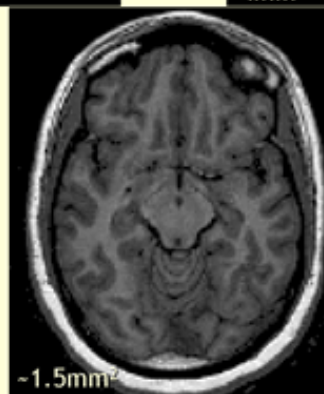




Застосування ЯМР

Одиниця просторової роздільної здатності у МРТ – **воксель** (1,5-4 мм³)

Від роздільної здатності залежить якість зображення і час, необхідний для сканування



Різниця між ЕПР та ЯМР

$$\beta = \frac{eh}{4\pi m}$$

$$h\nu = g\beta H$$

$$\frac{N_{+\mu}}{N_{-\mu}} = e^{-\frac{2\mu H}{kT}}$$

$$T = \frac{T_1 + 2T_2}{2T_1T_2}$$

ЕПР

$$\frac{m_N}{m_e} = 1833$$

$$\nu = 10^{10} \text{ Гц}$$

$$\lambda = 3 \text{ см}$$

$$\frac{N_{-\mu} - N_{+\mu}}{N_{-\mu} + N_{+\mu}} = 10^{-3}$$

$$T \approx 10^{-8} \div 10^{-5} \text{ с}$$

ЯПР

$$\frac{\beta_e}{\beta_N} = 1833$$

$$\nu = 8 \cdot 10^8 \text{ Гц}$$

$$\lambda = 40 \text{ см}$$

$$\frac{N_{-\mu} - N_{+\mu}}{N_{-\mu} + N_{+\mu}} = 10^{-6}$$

$$T \approx 10^{-1} \div 10 \text{ с}$$



Література

- Блягоз, Асет Ибрагимовна. "Применение метода ядерного магнитного резонанса для исследования химического состава веществ. В." *Новые технологии* 2 (2010).
- А. Н. Осипов, Ю.А. Владимиров. Электронный Парамагнитный Резонанс и его применение в медико-биологических исследованиях. 58 ст.
- А. Н. Осипов, Ю.А. Владимиров. Ядерный магнитный резонанс. 46 ст.
- Пацай І.О. Фізичні методи дослідження. Оновлено 08.02.2015. 123 (с)
- <https://ppt-online.org/131634>
- <https://eduportal.kau.org.ua/course/view.php?id=11>
- <https://thepresentation.ru/himiya/fzichn-metodi-doslidzhennya-hmchnih-spoluk>
- https://portal.tpu.ru/SHARED/v/VORONOVA/methods/Tab3/L_vzaim_el_puchka.pdf
- <https://ru.wikipedia.org/wiki>
- <https://gigabaza.ru/doc/195568-pall.html>

