

Дәріс №7

Қазіргі физикалық тәжірибелердегі ИҚ-спектроскопияның рөлі. Спектроскопиялық өлшемдердің дәлдігі. Ламберт-Бугер-Бир заңы

1. ИҚ-спектроскопияның қазіргі физикалық зерттеулердегі орны

Инфрақызыл спектроскопия - заттың электромагниттік сәулеленумен өзара әрекеттесуін зерттейтін маңызды спектроскопиялық әдістердің бірі. Оның негізгі ерекшелігі молекулалардың тербелістік және айналмалы-тербелістік күйлерін зерттеуге мүмкіндік беруінде.

Молекуладағы атомдар бір-біріне қатысты тербелмелі қозғалыс жасаған кезде оның энергетикалық күйі өзгереді. Егер түскен инфрақызыл фотонның энергиясы осы екі квантталған деңгейдің энергия айырмасына сәйкес келсе, молекула сәулені жұта алады:

$$\Delta E = h\nu.$$

Мұнда ΔE - молекуланың екі энергетикалық күйінің айырмасы, h - Планк тұрақтысы, ν - инфрақызыл сәуленің жиілігі. Сондықтан ИҚ-спектр молекуланың ішкі құрылымы туралы ақпарат береді. Қазіргі физикалық тәжірибелерде ИҚ-спектроскопия тек химиялық қосылыстарды анықтау әдісі ретінде ғана емес, заттардың физикалық қасиеттерін, молекулалық динамиканы, фазалық өзгерістерді және әртүрлі материалдардың құрылымын зерттеу үшін қолданылады. ИҚ-спектроскопия көмегімен молекуладағы химиялық байланыстардың түрін, функционалдық топтарды, молекулалардың өзара әрекеттесуін және олардың қоршаған ортаға реакциясын зерттеуге болады.

2. ИҚ-спектроскопияның қазіргі эксперименттік мүмкіндіктері

Қазіргі ИҚ-спектрометрлердің көмегімен затты өте аз мөлшерде зерттеуге мүмкіндік бар. Өлшеулер қатты, сұйық және газ тәрізді үлгілер үшін жүргізіледі. ИҚ-спектроскопияның маңызды артықшылықтарының бірі - заттың химиялық құрамын ғана емес, оның молекулалық құрылымындағы өзгерістерді де бақылауға мүмкіндік беруі. Мысалы, белгілі бір химиялық байланыс түзілгенде немесе бұзылғанда оған сәйкес ИҚ-жұту жолағының орналасуы немесе интенсивтілігі өзгереді. Температураны өзгерту арқылы молекулалардың тербелістік күйлерінің өзгеруін зерттеуге болады. Қысым өзгерген кезде де спектр жолақтарының орны мен пішіні өзгеруі мүмкін.

Осы себепті ИҚ-спектроскопия:

- молекулалық физикада;
- конденсацияланған орта физикасында;
- қатты денелер физикасында;
- материалтануда;
- химиялық физикада;
- наноматериалдарды зерттеуде;
- биофизикада;
- атмосфералық зерттеулерде

кеңінен қолданылады.

3. ИҚ-сәулеленудің затпен өзара әрекеттесуі

ИҚ-сәуле зат арқылы өткен кезде оның бір бөлігі жұтылады, бір бөлігі шағылады, ал қалған бөлігі үлгі арқылы өтеді. Түскен сәуле интенсивтілігін I_0 , ал үлгі арқылы өткен сәуле интенсивтілігін I деп белгілейік.

Онда өткізгіштік коэффициенті:

$$T = I/I_0$$

түрінде анықталады.

Егер $T = 1$ болса, сәуле зат арқылы толық өткен деп есептеледі. Ал $T = 0$ болса, сәуле толық жұтылған болады. Спектрометр белгілі бір толқын ұзындығында немесе толқын санында осы өткізгіштіктің өзгеруін тіркейді. Нәтижесінде ИҚ-спектр алынады. Спектрді өткізгіштік бойынша да, жұтылу бойынша да көрсетуге болады.

4. Спектрлік толқын саны

ИҚ-спектроскопияда сәулені сипаттау үшін жиілікпен қатар толқын саны $\tilde{\nu}$ кеңінен қолданылады.

Толқын саны:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

формуласы арқылы анықталады. Мұнда λ - толқын ұзындығы. Толқын санының өлшем бірлігі әдетте см^{-1} болады. Жарықтың жиілігі мен толқын санының арасындағы байланыс:

$$\nu = c\tilde{\nu}.$$

Сондықтан фотон энергиясы

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

түрінде жазылады. Бұл өрнек ИҚ-спектроскопия үшін өте маңызды, өйткені спектрдегі белгілі бір жолақтың толқын саны молекуланың белгілі бір энергетикалық ауысуына сәйкес келеді.

5. Спектроскопиялық өлшемдердің дәлдігі

Эксперименттік спектроскопияда алынған кез келген өлшемнің белгілі бір дәлдігі болады. ИҚ-спектрді өлшеу кезінде бірнеше шаманың дәлдігі маңызды:

- толқын санының дәлдігі;
- жұтылу интенсивтілігінің дәлдігі;
- өткізгіштікті өлшеу дәлдігі;
- спектрлік ажыратымдылық;
- сигнал мен шудың арақатынасы;
- үлгінің қалыңдығын анықтау дәлдігі;
- концентрацияны анықтау дәлдігі.

Мысалы, екі жақын орналасқан спектрлік жолақты ажырату үшін спектрометрдің спектрлік ажыратымдылығы жеткілікті болуы қажет. Егер екі жолақтың арақашықтығы аспаптың ажыратымдылығынан аз болса, олар бір-бірімен қабаттасып, бір кең жолақ сияқты көрінуі мүмкін. Сондықтан эксперимент нәтижесін талдау кезінде тек спектрдің сыртқы көрінісіне емес, аспаптың техникалық сипаттамаларына да назар аудару қажет.

6. Спектрлік ажыратымдылық

Спектрлік ажыратымдылық - бір-біріне жақын орналасқан екі спектрлік сызықты жеке-жеке ажырату қабілеті. ИҚ-спектрометрдің ажыратымдылығы неғұрлым жоғары болса, спектрдегі жақын орналасқан жолақтарды соғұрлым жақсы ажыратуға болады. Алайда жоғары ажыратымдылық әрқашан өлшеудің барлық жағдайында тиімді бола бермейді. Өлшеу уақыты, сигналдың интенсивтілігі және шу деңгейі де ескерілуі керек. Спектрдің сапасын сипаттауда сигнал мен шудың арақатынасы маңызды:

$$S/N = S/ N.$$

Мұнда S - пайдалы сигналдың шамасы, N - шу деңгейі.

S/N неғұрлым жоғары болса, әлсіз спектрлік жолақтарды анықтау соғұрлым оңай болады.

7. ИҚ-өлшеулердің дәлдігіне әсер ететін факторлар

Спектрді өлшеудің дәлдігіне аспаптың өзінен басқа үлгінің қасиеттері де әсер етеді. Маңызды факторлардың бірі - үлгінің қалыңдығы. Үлгінің қалыңдығы артқан сайын сәуленің затпен әрекеттесу жолы ұзарады. Сондықтан жұтылу да артады.

Сонымен қатар:

- үлгінің біртектілігі;
- температура;
- қысым;
- концентрация;
- еріткіштің қасиеттері;
- сыртқы ортадағы су буы;

- көмірқышқыл газы;
- детектордың сезімталдығы;
- сәуле көзінің тұрақтылығы

өлшеу нәтижесіне әсер етуі мүмкін. Сондықтан нақты эксперимент кезінде осы факторларды бақылау қажет.

8. Өткізу коэффициенті және оптикалық тығыздық

ИҚ-спектроскопияда үлгінің сәулені қаншалықты өткізетінін сипаттау үшін өткізгіштік коэффициенті қолданылады:

$$T = I/I_0.$$

Кей жағдайда пайыздық өткізгіштік пайдаланылады:

$$T\% = (I/I_0) \times 100\%.$$

Егер үлгі сәулені жұтса, $I < I_0$ болады және $T < 1$. Спектрді жұтылу шамасы арқылы көрсету үшін оптикалық тығыздық немесе абсорбция қолданылады:

$$A = -\lg T.$$

Осыдан:

$$A = \lg(I_0/I).$$

Бұл шама үлгінің сәулені жұту дәрежесін сипаттайды. Мысалы, егер $T = 1$ болса:

$$A = 0.$$

Яғни сәуле жұтылмаған. Ал T азайған сайын A артады.

9. Ламберт–Бугер–Бер заңы

ИҚ-спектроскопиядағы сандық талдаудың маңызды теориялық негіздерінің бірі - Ламберт–Бугер–Бер заңы. Бұл заң сәуленің зат арқылы өтуі кезінде оның жұтылуы мен жұтушы заттың концентрациясы және оптикалық жол ұзындығы арасындағы байланысты сипаттайды.

Заңның негізгі өрнегі:

$$A = \varepsilon c l.$$

Мұнда A - оптикалық тығыздық, ε - молярлық жұту коэффициенті, c - ерітіндідегі заттың концентрациясы, l - сәуле өтетін оптикалық жолдың ұзындығы. Осы теңдеу ИҚ-спектроскопияның сапалық талдауымен қатар сандық талдау жасауға мүмкіндік береді.

10. Ламберт–Бугер–Бер заңының физикалық мағынасы

$A = \varepsilon c l$ теңдеуінен оптикалық тығыздықтың концентрацияға тура пропорционал екені көрінеді:

$$A \propto c.$$

Яғни басқа жағдайлар тұрақты болған кезде ерітіндідегі заттың концентрациясы екі есе артса, оптикалық тығыздық та екі есе артады.

Сонымен бірге:

$$A \propto l.$$

Бұл үлгінің оптикалық жолының ұзындығы артқан сайын жұтылудың да артатынын көрсетеді.

Мысалы, сәуле екі есе ұзын жол жүрсе, идеал жағдайда оптикалық тығыздық екі есе артады. Сондықтан Ламберт–Бугер–Бер заңының негізгі мағынасы: зат концентрациясы жоғарылаған сайын және сәуленің зат ішіндегі жүріп өтетін жолы ұзарған сайын сәуленің жұтылуы артады.

11. Заңның дифференциалдық түрі

Ламберт–Бугер–Бер заңын сәуле интенсивтілігінің өзгеруі арқылы да алуға болады. Зат қабатының өте кішкентай dl қалыңдығынан өткен кезде сәуле интенсивтілігінің өзгеруі:

$$dI = -kI dl$$

түрінде жазылады. Мұндағы k - заттың жұту қабілетін сипаттайтын коэффициент.

Осы теңдеуді интегралдасак:

$$I = I_0 e^{-kl}.$$

Бұл - сәуле интенсивтілігінің зат ішінде экспоненциалды түрде азаятындығын көрсетеді. Егер концентрацияны ескерсек, k шамасы концентрацияға пропорционал болады. Сондықтан:

$$I = I_0 e^{-kcl}.$$

Осы тәуелділіктен оптикалық тығыздықты анықтағанда Ламберт–Бугер–Бер заңы алынады:

$$A = \epsilon cl.$$

12. Молярлық жұту коэффициенті

ϵ шамасы молярлық жұту коэффициенті деп аталады. Ол белгілі бір заттың белгілі бір толқын ұзындығында немесе толқын санында сәулені қаншалықты күшті жұтатынын сипаттайды.

ϵ шамасы:

- заттың табиғатына;
- сәуленің толқын ұзындығына;
- спектрлік ауысудың түріне;
- ортаның қасиеттеріне

тәуелді. ИҚ-спектрде әрбір жұту жолағының интенсивтілігі әртүрлі болуы мүмкін. Күшті жұтылу жолағына ϵ мәнінің үлкен болуы сәйкес келеді.

Сондықтан ϵ спектрлік жолақтың интенсивтілігін сипаттайтын маңызды параметрлердің бірі болып табылады.

13. Концентрацияны ИҚ-спектроскопия арқылы анықтау

Ламберт–Бугер–Бер заңының маңызды қолданылуы - белгісіз концентрацияны анықтау. Егер ϵ және l белгілі болса, онда

$$c = A/(\epsilon l)$$

формуласы арқылы заттың концентрациясын анықтауға болады. Демек, тәжірибеде алдымен белгілі концентрациялы ерітінділердің спектрлері өлшенеді. Олардың оптикалық тығыздығы анықталып, калибрлеу тәуелділігі тұрғызылады. Идеал жағдайда бұл тәуелділік сызықтық болады:

$$A = \epsilon lc.$$

Графикте көлденең оське концентрация c , ал тік оське оптикалық тығыздық A қойылады. Сызықтың көлбеулігі ϵl шамасына тең болады. Белгісіз үлгінің A мәнін өлшеп, осы калибрлеу графигі арқылы оның концентрациясын анықтауға болады.

14. Ламберт–Бугер–Бер заңының ИҚ-спектроскопиядағы қолданылуы

Бұл заң ИҚ-спектроскопияда бірнеше маңызды есептерді шешуге мүмкіндік береді. Біріншіден, заттың концентрациясын анықтауға болады. Екіншіден, белгілі бір компоненттің қоспадағы мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді. Үшіншіден, химиялық реакцияның жүруін концентрацияның уақыт бойынша өзгеруі арқылы бақылауға болады. Мысалы, реакция барысында белгілі бір молекуланың концентрациясы азайса, оған сәйкес ИҚ-жұту жолағының интенсивтілігі де төмендейді. Осылайша ИҚ-спектроскопия реакцияның динамикасын бақылаудың тиімді әдісіне айналады.

15. Ламберт–Бугер–Бер заңынан ауытқулар

Ламберт–Бугер–Бер заңы барлық жағдайда дәл орындала бермейді. Оның қолданылу шектеулері бар. Заңнан ауытқуға бірнеше фактор себеп болуы мүмкін.

Концентрацияның жоғары болуы Жоғары концентрацияларда молекулалар бір-бірімен өзара әрекеттесуі мүмкін. Бұл жағдайда олардың спектрлік қасиеттері сұйылтылған ерітіндідегі қасиеттерінен өзгеше болады.

Химиялық тепе-теңдіктің өзгеруі. Ерітіндіде заттың әртүрлі химиялық формалары болуы мүмкін. Концентрация өзгергенде олардың арасындағы тепе-теңдік те өзгеруі мүмкін.

Полихроматты сәулелену. Егер өлшеу кезінде бір ғана жиілік емес, жиіліктердің белгілі бір диапазоны пайдаланылса, заңнан ауытқу байқалуы мүмкін.

Шашырау. Үлгіде бөлшектер немесе микроскопиялық біртектіліктер болса, сәуле жұтылумен қатар шашырауы мүмкін.

Аспаптық факторлар. Детектордың сызықтық емес сипаттамасы, сәуле көзінің тұрақсыздығы және аспаптың дұрыс калибрленбеуі өлшеу нәтижесіне әсер етеді.

Үлгінің қалыңдығын дұрыс анықтамау. Оптикалық жол ұзындығы l қате анықталса, концентрацияны есептеу кезінде де қате пайда болады.

16. Спектроскопиялық өлшемдердің қателіктері

Кез келген эксперименттік өлшеуде нәтижені абсолюттік және салыстырмалы қателіктер арқылы бағалауға болады. Егер өлшенген шама x , ал оның абсолюттік қателігі Δx болса, салыстырмалы қателік:

$$\delta = \Delta x / x$$

арқылы анықталады. Пайыздық түрде:

$$\delta\% = (\Delta x / x) \times 100\%.$$

Мысалы, концентрация

$$c = A / (\epsilon l)$$

формуласы арқылы анықталатын болса, A , ϵ және l шамаларының әрқайсысының қателігі соңғы нәтижеге әсер етеді. Сондықтан спектроскопиялық сандық өлшеулерде тек спектрді алу жеткіліксіз. Өлшенген шамалардың қателігін бағалау да қажет.

17. ИҚ-спектроскопиядағы өлшеу дәлдігін арттыру жолдары

Өлшеудің сенімділігін арттыру үшін бірнеше талапты сақтау қажет.

Біріншіден, спектрометрді алдын ала дұрыс калибрлеу керек. Екіншіден, үлгінің қалыңдығы немесе оптикалық жол ұзындығы дәл белгілі болуы тиіс. Үшіншіден, үлгінің концентрациясы өлшеуге қолайлы диапазонда таңдалуы қажет. Тым күшті жұтылу жағдайында спектрдің кейбір бөліктері толық жұтылып, өлшеу дәлдігі төмендеуі мүмкін. Төртіншіден, фондық спектрді дұрыс өлшеу керек. Бесіншіден, өлшеуді бірнеше рет қайталап, орташа мәнін анықтау нәтижелердің кездейсоқ қателігін азайтады. Сонымен қатар спектрометр орналасқан ортадағы температура мен ылғалдылықты тұрақты ұстау маңызды.

18. ИҚ-спектроскопияның қазіргі физикалық тәжірибелердегі маңызы

Қазіргі кезде ИҚ-спектроскопияның маңызы оның жоғары сезімталдығымен және молекулалық процестер туралы ақпарат бере алуымен байланысты.

ИҚ-спектр арқылы:

- молекулалардың тербелістік күйлері;
- химиялық байланыстар;
- функционалдық топтар;
- молекулааралық әрекеттесулер;
- сутектік байланыстар;
- фазалық өзгерістер;
- материалдардың құрылымдық ерекшеліктері

зерттеледі. ИҚ-спектроскопияның ерекше маңызы - спектрдегі әрбір жолақтың белгілі бір молекулалық қозғалыспен байланыстылығында. Сондықтан спектрді дұрыс түсіндіру арқылы молекуланың құрылымы мен оның физикалық қасиеттері туралы ақпарат алуға болады.

19. Дәрістің негізгі қорытындысы

ИҚ-спектроскопия қазіргі физикалық эксперименттерде молекулалық және конденсацияланған жүйелерді зерттеудің маңызды әдісі болып табылады.

Зат арқылы өткен ИҚ-сәуленің бір бөлігі жұтылады. Жұтылу дәрежесі өткізгіштік коэффициенті арқылы:

$$T = I/I_0$$

анықталады. Оптикалық тығыздық:

$$A = -\lg T = \lg(I_0/I)$$

өрнегімен есептеледі. Сандық ИҚ-спектроскопияның негізгі заңдарының бірі - Ламберт–Бугер–Бер заңы:

$$A = \varepsilon c l.$$

Бұл заң бойынша оптикалық тығыздық заттың концентрациясына және сәуле өтетін жол ұзындығына тура пропорционал. Осыдан концентрация:

$$c = A/(\varepsilon l)$$

формуласы арқылы анықталады.

Ламберт–Бугер–Бер заңы заттардың концентрациясын анықтауға, қоспаларды талдауға және химиялық процестердің жүруін бақылауға мүмкіндік береді. Алайда жоғары концентрация, сәуленің шашырауы, химиялық әрекеттесулер, аспаптық қателіктер және үлгінің біртектілігінің бұзылуы заңнан ауытқуға әкелуі мүмкін. Сондықтан қазіргі ИҚ-спектроскопияда спектрдің сапасымен қатар өлшеу дәлдігін, аспаптың ажыратымдылығын, сигнал/шум қатынасын және эксперименттік қателіктерді бағалау өте маңызды.

Бақылау сұрақтары

1. ИҚ-спектроскопия қазіргі физикалық зерттеулерде қандай мақсаттарда қолданылады?
2. ИҚ-сәулеленудің затпен өзара әрекеттесуінің негізгі түрлерін атаңыз.
3. Өткізу коэффициенті дегеніміз не және ол қалай анықталады?
4. Оптикалық тығыздық дегеніміз не?
5. Спектрлік ажыратымдылық ұғымын түсіндіріңіз.
6. ИҚ-спектрді өлшеу дәлдігіне қандай факторлар әсер етеді?
7. Сигнал мен шумдың арақатынасы нені сипаттайды?
8. Ламберт–Бугер–Бер заңы қалай жазылады?
9. ε , c және l шамаларының физикалық мағынасы қандай?
10. Ламберт–Бугер–Бер заңының физикалық мағынасы неде?
11. Заттың концентрациясын ИҚ-спектроскопия арқылы қалай анықтауға болады?
12. Молярлық жұту коэффициенті дегеніміз не?
13. Ламберт–Бугер–Бер заңынан қандай жағдайларда ауытқу байқалады?
14. ИҚ-спектроскопиялық өлшеулерде үлгінің қалыңдығы неге маңызды?