

Дәріс №8

Жарық көздері. ИҚ сәулелену

қабылдағыштар. ИҚ-спектрометрлердің оптикалық жүйелерінің ерекшеліктері.

Алыстағы IR аймағы үшін жабдықтардың ерекшеліктері

1. ИҚ-спектрометрдің жалпы құрылысы

Инфрақызыл спектроскопияда зерттелетін заттың сәулеленумен өзара әрекеттесуін тіркеу үшін арнайы спектрометрлер пайдаланылады. ИҚ-спектрометрдің негізгі міндеті - зерттелетін үлгіге белгілі спектрлік диапазонда ИҚ-сәуле түсіріп, үлгіден өткен немесе шағылған сәуленің интенсивтілігін толқын ұзындығына немесе толқын санына байланысты тіркеу. Қарапайым ИҚ-спектрометрдің жұмысын бірнеше негізгі блокқа бөлуге болады:

сәуле көзі → оптикалық жүйе → үлгі → сәулелену қабылдағышы → сигналды өңдеу → спектр.

Сәуле көзі ИҚ диапазонында электромагниттік сәуле шығарады. Оптикалық жүйе осы сәулені қажетті бағытта таратып, үлгіге жеткізеді. Үлгі арқылы өткен немесе үлгіден шағылған сәуле қабылдағышқа түседі. Қабылдағыш сәулелік энергияны электрлік сигналға түрлендіреді. Одан кейін алынған сигнал күшейтіліп, компьютер немесе басқа тіркеу жүйесі арқылы өңделеді.

Қазіргі спектрометрлерде осы процестердің көпшілігі автоматты түрде орындалады.

2. ИҚ-сәулелену көздеріне қойылатын талаптар

ИҚ-спектрометрдің маңызды элементтерінің бірі - сәуле көзі. Сәуле көзіне қойылатын негізгі талаптар:

- қажетті ИҚ диапазонында сәуле шығаруы;
- сәуле интенсивтілігінің жеткілікті жоғары болуы;
- уақыт бойынша тұрақты жұмыс істеуі;
- сәуле спектрінің жеткілікті кең диапазонды қамтуы;
- температурасының тұрақты болуы;
- ұзақ уақыт жұмыс істегенде сипаттамаларының көп өзгермеуі.

ИҚ-спектроскопияда қолданылатын сәуле көздерінің көпшілігі жылулық сәуле шығару принципіне негізделген. Қыздырылған дененің сәуле шығаруы оның температурасына байланысты. Температура жоғарылаған сайын сәулеленудің жалпы интенсивтілігі артады. Жылулық сәулеленудің спектрлік таралуы Планк заңымен сипатталады:

$$B(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{[\exp(hc/(\lambda kT)) - 1]}.$$

Мұнда $B(\lambda, T)$ - берілген λ толқын ұзындығындағы сәуле шығару қабілеті, T - абсолют температура, h - Планк тұрақтысы, c - вакуумдағы жарық жылдамдығы, k - Больцман тұрақтысы. Бұл тәуелділік сәуле көзінің температурасын таңдау ИҚ-спектрометрдің жұмыс диапазонына тікелей әсер ететінін көрсетеді.

3. ИҚ-спектроскопияда қолданылатын сәуле көздері

ИҚ-спектроскопияда әртүрлі спектрлік диапазондарға арналған бірнеше сәуле көзі пайдаланылады.

3.1 Нернст штифті. Классикалық ИҚ-спектрометрлерде кеңінен қолданылған сәуле көздерінің бірі - Нернст штифті. Ол сирек жер элементтерінің оксидтерінен жасалған керамикалық материалдан тұрады. Қыздырылған кезде ол кең диапазонда күшті ИҚ сәуле шығарады.

Нернст штифті жоғары температураға дейін қыздырылып жұмыс істейді. Оның сәуле шығару интенсивтілігі температураға тәуелді. Қазіргі аспаптарда оның орнына басқа сәуле көздері жиі қолданылады, бірақ оның ИҚ-спектроскопияның дамуындағы тарихи маңызы зор.

3.2 Глобар

Қазіргі орташа ИҚ аймағында кең таралған сәуле көздерінің бірі - глобар.

Глобар әдетте кремний карбидінен жасалады. Ол қыздырылған кезде тұрақты және салыстырмалы түрде кең диапазондағы ИҚ сәуле шығарады.

Глобардың артықшылықтары:

- құрылымының қарапайым болуы;
- тұрақты жұмыс істеуі;
- кең спектрлік диапазонды қамтуы;
- орташа ИҚ спектроскопиясына қолайлылығы.

Сондықтан көптеген ИҚ-спектрометрлерде глобар типті сәуле көздері пайдаланылады.

3.3 Қыздырылған сымдық көздер

Кейбір спектрлік диапазондарда қыздырылған металл немесе арнайы қорытпадан жасалған элементтер де қолданылады.

Мұндай көздердің жұмысы қыздырылған дененің жылулық сәуле шығаруына негізделеді.

3.4 Вольфрамдық сәуле көзі

Жақын инфрақызыл аймақта вольфрам немесе вольфрам-галогендік шамдар қолданылады. Олардың сәуле шығару спектрі көрінетін аймақтан жақын ИҚ аймаққа дейін созылады.

Сондықтан жақын ИҚ спектроскопиясында мұндай көздер тиімді.

4. ИҚ сәулелену қабылдағыштары

ИҚ-спектрометрдегі екінші негізгі элемент - сәулелену қабылдағышы немесе детектор. Оның міндеті - түскен ИҚ сәуле энергиясын өлшенетін электрлік сигналға айналдыру. Идеал қабылдағыш:

- жоғары сезімталдыққа;
- кең спектрлік диапазонға;
- жылдам жауап беруге;
- төмен шу деңгейіне;
- тұрақты сипаттамаға

ие болуы керек. ИҚ детекторларын жұмыс принципіне қарай негізінен жылулық және фотондық қабылдағыштарға бөлуге болады.

5. Жылулық қабылдағыштар

Жылулық қабылдағыштар ИҚ сәулені жұтып, оның әсерінен өз температурасының өзгеруін тіркейді. ИҚ сәуле детекторға түскен кезде оның температурасы өзгереді. Температураның өзгеруі қандай да бір физикалық шаманың өзгеруіне әкеледі. Сол өзгеріс электрлік сигнал ретінде тіркеледі.

Жылулық қабылдағыштарға:

- термопаралар;
- болометрлер;
- пирозлектрлік қабылдағыштар

жатады.

Термопара екі түрлі өткізгіштің немесе жартылай өткізгіш материалдардың қосылуынан тұрады. Олардың түйісу температурасы өзгерген кезде электрлік кернеу пайда болады.

Бұл құбылыс термоэлектрлік эффектке негізделеді.

Болометр - сәулеленудің әсерінен өзінің электрлік кедергісін өзгертетін жылулық қабылдағыш. ИҚ сәуле болометрге түскен кезде оның температурасы өзгереді. Соған байланысты электрлік кедергі өзгереді. Кейбір жоғары сезімтал болометрлерді өте төмен температураға дейін салқындату арқылы олардың сезімталдығын арттырады.

Пироэлектрлік қабылдағыш. Пироэлектрлік детекторларда температураның өзгеруі материалдың электрлік поляризациясының өзгеруіне әкеледі. Пироэлектрлік қабылдағыштардың маңызды артықшылығы - олардың құрылымының салыстырмалы түрде қарапайым болуы және бөлме температурасында жұмыс істей алуы. Қазіргі Фурье-түрлендірулі ИҚ-спектрометрлерде DTGS типті пироэлектрлік детекторлар кең қолданылады.

6. Фотондық ИҚ қабылдағыштар

Фотондық детекторларда ИҚ сәуленің фотондары материалмен әрекеттесіп, электрондық процестер туғызады. Мұндай детекторлардың ішінде жартылай өткізгіш материалдарға негізделген қабылдағыштар маңызды.

Мысалы, сынап-кадмий-теллурид (МСТ) детекторы орташа ИҚ аймағында кеңінен пайдаланылады.

МСТ детекторының негізгі ерекшелігі - жоғары сезімталдығы және жылдам жауап беруі. Алайда оның жұмыс сипаттамаларын жақсарту үшін көбінесе салқындату қажет. Салқындату жылулық шуды азайтып, детектордың сезімталдығын арттырады.

7. Детектордың сезімталдығы

Детектордың негізгі сипаттамаларының бірі - сезімталдық. Сезімталдық детекторға түскен сәуле қуатының өзгерісіне байланысты электрлік сигналдың қаншалықты өзгеретінін көрсетеді.

Жалпы түрде:

$$S = \Delta U / \Delta P$$

деп көрсетуге болады. Мұнда S - детектор сезімталдығы, ΔU - электрлік сигналдың өзгерісі, ΔP - түскен сәуле қуатының өзгерісі.

Сезімталдық жоғары болған сайын әлсіз сәулеленуді анықтау оңайырақ. Бірақ детектордың сезімталдығын жеке қарастыру жеткіліксіз. Өлшеудің сапасына детектордың шу деңгейі де әсер етеді. Сондықтан спектрометрдің нақты мүмкіндігін бағалағанда сигнал мен шудың арақатынасы маңызды.

8. ИҚ-спектрометрлердің оптикалық жүйелері

ИҚ-спектрометрдің оптикалық жүйесі сәулені көзден үлгіге, одан кейін қабылдағышқа жеткізуге арналған.

Оптикалық жүйеге:

- айналар;
- сәуле бөлгіштер;
- линзалар;
- торлар;
- призмалар;
- сүзгілер;
- интерферометр

сияқты элементтер кіруі мүмкін. ИҚ диапазонында кәдімгі шыны оптикасын қолдану әрқашан мүмкін емес, себебі көптеген оптикалық материалдар ИҚ сәулені күшті жұтады. Сондықтан ИҚ-спектрометрлерде арнайы материалдар пайдаланылады. Мысалы, белгілі диапазондарда NaCl, KBr, CaF₂, ZnSe сияқты материалдар қолданылады. Материалды таңдау спектрометрдің жұмыс диапазонына байланысты.

9. Дисперсиялық ИҚ-спектрометрлер

Алғашқы ИҚ-спектрометрлердің көпшілігі дисперсиялық принциппен жұмыс істеді.

Мұндай аспапта полихроматты сәуле призма немесе дифракциялық тор көмегімен спектрлік компоненттерге бөлінеді. Дифракциялық тордан өткен кезде әртүрлі толқын

ұзындықтары әртүрлі бұрыштарға таралады. Одан кейін қажетті спектрлік компонент үлгі арқылы өткізіліп, детекторға бағытталады.

Дисперсиялық жүйенің негізгі кемшілігі - бір уақытта спектрдің тек белгілі бір бөлігі немесе бір спектрлік нүктесі тіркеледі. Сондықтан толық спектрді алу үшін белгілі бір уақыт қажет.

10. Фурье-түрлендірулі ИҚ-спектрометрлер

Қазіргі ИҚ-спектроскопияда Фурье-түрлендірулі инфрақызыл спектрометрлер, яғни FTIR аспаптары кеңінен қолданылады. FTIR аспабының негізгі оптикалық элементі - интерферометр. Көбінесе Майкельсон интерферометрі қолданылады.

Оның құрамында:

- ИҚ сәуле көзі;
- сәуле бөлгіш;
- қозғалмайтын айна;
- қозғалмалы айна;
- үлгі;
- детектор

сияқты негізгі элементтер болады.

Сәуле сәуле бөлгішке түскен кезде екі бағытқа бөлінеді. Бір бөлігі қозғалмайтын айнаға, екіншісі қозғалмалы айнаға бағытталады. Екі сәуле қайта қосылған кезде интерференция пайда болады. Қозғалмалы айнаның орны өзгерген сайын сәулелер арасындағы оптикалық жол айырмасы өзгереді. Соның нәтижесінде детектор тіркейтін интерференциялық сигнал - интерферограмма түзіледі. Одан кейін компьютер Фурье түрлендіруі арқылы интерферограмманы спектрге айналдырады.

11. FTIR әдісінің ерекшеліктері

Фурье-түрлендірулі спектрометрлердің маңызды артықшылықтарының бірі - спектрдің кең диапазонын қысқа уақытта тіркеу мүмкіндігі. FTIR әдісінде спектр тікелей толқын саны бойынша өлшенбейді. Алдымен интерферограмма алынады, содан кейін математикалық өңдеу арқылы спектр есептеледі.

Фурье түрлендіруінің жалпы түрін:

$$S(\tilde{\nu}) = \int I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta$$

түрінде көрсетуге болады. Мұнда $I(\delta)$ - оптикалық жол айырмасына δ байланысты интерферограмма, ал $S(\tilde{\nu})$ - алынатын спектр. Бұл әдіс қазіргі ИҚ-спектрометрлердің жылдамдығы мен сезімталдығын арттыруға мүмкіндік береді.

12. ИҚ-спектрометрдегі сәуле жолы

ИҚ-спектрометрде сәуле жүретін оптикалық жолдың ерекшелігіне ерекше назар аудару қажет. Ауа құрамындағы су буы және көмірқышқыл газы ИҚ сәуленің белгілі бір бөлігін жұтады. Сондықтан спектрде үлгіге қатысы жоқ қосымша жолақтар пайда болуы мүмкін.

Бұл құбылыс әсіресе жоғары ажыратымдылықпен жұмыс істегенде байқалады. Оны азайту үшін спектрометрдің оптикалық бөлігін құрғақ ауамен немесе азотпен үрлеуге болады. Кейбір жоғары сезімтал жүйелерде оптикалық жол арнайы герметизацияланады.

13. Алыс инфрақызыл аймақ

Инфрақызыл спектрді шартты түрде бірнеше аймаққа бөлуге болады:

- жақын ИҚ аймағы;
- орта ИҚ аймағы;
- алыс ИҚ аймағы.

Алыс инфрақызыл аймақта толқын ұзындықтары ұзағырақ, ал фотон энергиясы төмен болады.

Фотон энергиясы:

$$E = hc/\lambda$$

болғандықтан, λ артқан сайын фотон энергиясы төмендейді. Алыс ИҚ сәулелену көбінесе молекулалардың төмен энергиялы айналмалы және тербелмелі күйлерін, сондай-ақ қатты денелердегі төмен жиілікті ұжымдық қозғалыстарды зерттеуде маңызды.

14. Алыс ИҚ аймағының ерекшеліктері

Алыс ИҚ аймағында жұмыс істеу орта және жақын ИҚ аймақтарына қарағанда күрделірек. Біріншіден, фотон энергиясы төмен болғандықтан, пайдалы сигналдың интенсивтілігі салыстырмалы түрде аз болуы мүмкін. Екіншіден, көптеген оптикалық материалдардың осы аймақтағы өткізгіштігі шектеулі. Үшіншіден, жылулық фонның әсері маңызды болады. Сондықтан алыс ИҚ спектроскопиясында сәуле көзін, сәуле бөлгішті және детекторды арнайы таңдау қажет.

15. Алыс ИҚ аймағындағы сәуле көздері

Алыс ИҚ аймағында кәдімгі орта ИҚ сәуле көздері әрқашан тиімді бола бермейді. Бұл аймақта сынапты доғалық сәуле көздері кеңінен қолданылады. Сынапты доғалық көз күшті және кең диапазонды алыс ИҚ сәулелену бере алады. Ол әсіресе төмен жиілікті спектроскопиялық өлшеулер үшін қолайлы. Сонымен бірге арнайы жылулық көздер де пайдаланылуы мүмкін.

16. Алыс ИҚ аймағындағы сәуле қабылдағыштар

Алыс ИҚ аймағында жоғары сезімтал жылулық детекторлар маңызды рөл атқарады. Олардың ішінде болометрлер ерекше орын алады. Болометрдің жұмыс принципі түскен сәуленің әсерінен температураның және электрлік кедергінің өзгеруіне негізделеді. Өте әлсіз алыс ИҚ сәулелерді тіркеу үшін детекторды төмен температураға дейін салқындату қолданылады. Салқындатудың негізгі мақсаты - детектордың өзінің жылулық шуын азайту.

17. Алыс ИҚ аймағындағы оптикалық материалдар

Алыс ИҚ аймағында оптикалық элементтердің материалын таңдау ерекше маңызды.

Кейбір кең таралған материалдар ұзын толқынды ИҚ сәулені қатты жұтады. Сондықтан осы диапазонда арнайы сәуле бөлгіштер мен терезелер қолданылады.

Полимерлік материалдардан жасалған арнайы пленкалар, мысалы Mylar негізіндегі сәуле бөлгіштер, кейбір алыс ИҚ жүйелерінде пайдаланылады. Оптикалық материалдың өткізгіштік диапазоны аспаптың нақты жұмыс аймағына сәйкес келуі қажет.

18. Алыс ИҚ спектроскопиясының қолданылуы

Алыс ИҚ спектроскопиясы:

- төмен жиілікті молекулалық тербелістерді;
- ауыр атомдар арасындағы тербелістерді;
- молекулалардың айналмалы күйлерін;
- кристалдардың торлық тербелістерін;
- қатты денелердің төмен энергиялы қозуларын;
- молекулааралық өзара әрекеттесулерді

зерттеуде қолданылады. Әсіресе қатты денелер физикасында кристалдық тордың тербелістерін зерттеу үшін алыс ИҚ аймағы маңызды. Кристалдық тордағы атомдар бір-бірімен байланысқандықтан, олардың ұжымдық тербелістері белгілі жиіліктерде пайда болады. Бұл тербелістер кристалдың физикалық қасиеттері туралы ақпарат береді.

19. ИҚ-спектрометрдің негізгі жұмыс тізбегі

ИҚ-спектрометрдің жұмысын мынадай қарапайым тізбекпен көрсетуге болады:

Сәуле көзі → сәулені қалыптастыру → интерферометр немесе дисперсиялық жүйе → үлгі → детектор → күшейткіш → компьютер → ИҚ-спектр. Үлгі сәулені жұтқан кезде детекторға түсетін сәуле интенсивтілігі өзгереді.

Егер өткізгіштік өлшенсе:

$$T = I/I_0,$$

ал жұтылу немесе оптикалық тығыздық:

$$A = -\lg T$$

арқылы анықталады. Осылайша алдыңғы дәрісте қарастырылған Ламберт–Бугер–Бер заңы қазіргі ИҚ-спектрометрдің эксперименттік жұмысымен тікелей байланысады.

20. ИҚ-спектрометрді таңдаудың негізгі критерийлері

Белгілі бір зерттеу үшін спектрометр таңдағанда оның бірнеше сипаттамасы ескеріледі:

1. Жұмыс істейтін спектрлік диапазоны.
2. Спектрлік ажыратымдылығы.
3. Детектордың сезімталдығы.
4. Сәуле көзінің қуаты.
5. Сигнал/шу қатынасы.
6. Өлшеу жылдамдығы.
7. Үлгімен жұмыс істеу мүмкіндігі.
8. Оптикалық жүйенің тұрақтылығы.

Мысалы, жақын ИҚ аймағын зерттеуге арналған аспап пен алыс ИҚ аймағына арналған аспаптың сәуле көзі, детекторы және оптикалық элементтері бірдей болмайды. Сондықтан спектрометрдің құрылымы зерттелетін физикалық құбылысқа сәйкес таңдалуы керек.

21. Дәрістің негізгі қорытындысы

ИҚ-спектрометрдің жұмыс сапасы оның барлық негізгі элементтерінің үйлесімді жұмысына байланысты. Сәуле көзі қажетті спектрлік диапазонда жеткілікті интенсивті ИҚ сәуле шығаруы керек. Орта ИҚ аймағында глобар типті көздер, жақын ИҚ аймағында вольфрамдық көздер, алыс ИҚ аймағында арнайы жылулық және сынапты доғалық көздер қолданылуы мүмкін. ИҚ сәулеленуді тіркеу үшін жылулық және фотондық детекторлар пайдаланылады. Жылулық детекторларға термомпара, болометр және пирозлектрлік қабылдағыштар жатады. Фотондық детекторлардың ішінде МСТ типті қабылдағыштар орта ИҚ аймағында жоғары сезімталдығымен ерекшеленеді.

Қазіргі ИҚ-спектроскопияда Фурье-түрлендірулі спектрометрлер кеңінен қолданылады. Олардың негізгі оптикалық элементі - интерферометр. Интерферометрде алынған интерферограмма Фурье түрлендіруі арқылы спектрге айналдырылады. Алыс ИҚ аймағында фотон энергиясының аздығы, жылулық шудың жоғары болуы және оптикалық материалдардың шектеулі өткізгіштігі сияқты мәселелер туындайды. Сондықтан бұл аймақта арнайы сәуле көздері, сәуле бөлгіштер және жоғары сезімтал, кейде салқындалатын детекторлар қолданылады. Осылайша ИҚ-спектрометрдің сәуле көзі, оптикалық жүйесі және қабылдағышы бір-бірімен тығыз байланысқан. Олардың дұрыс таңдалуы спектрдің сапасына, өлшеу дәлдігіне және зерттелетін зат туралы алынатын ақпараттың толықтығына тікелей әсер етеді.

Бақылау сұрақтары

1. ИҚ-спектрометрдің негізгі бөліктерін атаңыз.
2. ИҚ-сәуле көзіне қандай талаптар қойылады?
3. Нернст штифті мен глобардың жұмыс принципі қандай?
4. Жақын ИҚ аймағында қандай сәуле көздері қолданылады?
5. ИҚ сәулелену қабылдағышының негізгі міндеті қандай?
6. Жылулық және фотондық детекторлардың айырмашылығы неде?
7. Болометрдің жұмыс принципі түсіндіріңіз.

8. Пирозлектрлік детектор қалай жұмыс істейді?
9. Детектордың сезімталдығы дегеніміз не?
10. ИҚ-спектрометрдің оптикалық жүйесіне қандай элементтер кіреді?
11. Неліктен ИҚ-спектрометрлерде кәдімгі шыны оптикасы барлық жағдайда қолданылмайды?
12. Дисперсиялық спектрометрдің жұмыс принципі қандай?
13. FTIR спектрометрінің негізгі жұмыс принципі қандай?
14. Майкельсон интерферометрі ИҚ-спектрометрде қандай қызмет атқарады?
15. Интерферограмма дегеніміз не?
16. ИҚ-өлшеулер кезінде атмосферадағы су буы мен CO_2 қандай кедергі келтіреді?
17. Алыс ИҚ аймағының орта ИҚ аймағынан негізгі ерекшеліктері қандай?
18. Алыс ИҚ аймағында қандай сәуле көздері мен қабылдағыштар қолданылады?
19. Неліктен алыс ИҚ детекторларын салқындату қажет болуы мүмкін?
20. ИҚ-спектрометрдің барлық оптикалық және электрондық элементтерінің өлшеу сапасына әсері қандай?