

Дәріс №9

Шашыраған жарықты азайту әдістері. Спектрометрлердің түрлері. Жарық ағынының интерференциялық селективті модуляциясы туралы түсінік.

Фурье спектрометрі.

1. Спектрометрдегі шашыраған жарық туралы түсінік

Спектроскопиялық өлшеу кезінде аспаптың негізгі міндеті - зерттелетін сәулеленудің интенсивтілігін оның толқын ұзындығына немесе толқын санына байланысты мүмкіндігінше дәл анықтау. Алайда нақты спектрометрде детекторға тек зерттелетін спектрлік компонент қана түспейді. Оптикалық жүйенің әртүрлі элементтерінен шағылған, шашыраған немесе қажетсіз бағытта таралған сәуле де детекторға жетуі мүмкін. Осындай қажетсіз сәулелену шашыраған жарық деп аталады.

Шашыраған жарықтың пайда болу себептеріне:

- оптикалық беттердің идеал тегіс болмауы;
- линзалар мен айналардың беттеріндегі ақаулар;
- спектрлік аспап ішіндегі шағылулар;
- дифракциялық тордың жоғары ретті спектрлері;
- оптикалық элементтерден шашырау;
- аспаптың ішкі қабырғаларынан шағылған сәуле;
- сәуле көзінің спектрлік құрамының кең болуы

жатады. Шашыраған жарықтың негізгі ерекшелігі - оның спектрлік тазалығының төмен болуы. Сондықтан ол өлшенетін сигналға қосылып, нақты спектрді бұрмалайды.

2. Шашыраған жарықтың спектрге әсері

Шашыраған жарық әсіресе жұтылу спектроскопиясында маңызды мәселе болып табылады. Егер үлгі белгілі бір толқын ұзындығындағы сәулені өте күшті жұтса, детекторға негізгі сәуле өте аз мөлшерде ғана жетеді. Бірақ детекторға басқа толқын ұзындықтарынан келген шашыраған сәуле түссе, детектор нөлге жуық емес сигнал тіркейді. Нәтижесінде спектрдегі күшті жұтылу жолағының тереңдігі дұрыс анықталмауы мүмкін. Мысалы, идеалды жағдайда үлгі белгілі бір толқын ұзындығында сәулені толық дерлік жұтуы мүмкін. Бұл кезде өткізілген сәуле интенсивтілігі нөлге жақын болуы тиіс. Бірақ шашыраған жарық бар болса, детектор белгілі бір сигналды бәрібір тіркейді. Сондықтан тәжірибелік спектр идеал спектрден ерекшеленеді.

Бұл жағдай әсіресе:

- жоғары оптикалық тығыздықты үлгілерде;
- әлсіз спектрлік сигналдарды өлшегенде;
- кең спектрлік диапазонда жұмыс істегенде;
- жоғары дәлдік қажет болғанда

маңызды.

3. Шашыраған жарықты азайту әдістері

Спектрометрдің конструкциясын жетілдіру арқылы шашыраған жарықтың әсерін азайтуға болады. Бірінші әдіс - оптикалық элементтердің сапасын арттыру. Айна, линза және басқа оптикалық элементтердің беті неғұрлым сапалы өңделсе, қажетсіз шашырау соғұрлым аз болады. Екінші әдіс - спектрометрдің ішкі беттерін арнайы қара материалдармен қаптау.

Қара беттер қажетсіз сәулені жұтып, оның қайта шағылуын азайтады. Үшінші әдіс - сәуле жолын дұрыс геометриялық орналастыру. Негізгі сәуле ғана детекторға бағытталып, басқа бағыттардан келетін сәулелердің детекторға түсу мүмкіндігі азайтылуы қажет. Төртінші әдіс - спектрлік сүзгілерді пайдалану. Сүзгілер белгілі бір спектрлік диапазондағы сәулені өткізіп, басқа сәулелерді әлсіретуге мүмкіндік береді. Бесінші әдіс - монохроматорларды немесе жоғары сапалы спектрлік селекторларды қолдану. Монохроматор қажетті толқын ұзындығын бөліп алуға мүмкіндік береді.

4. Спектрометрлердің негізгі түрлері

Жұмыс принципіне байланысты спектрометрлерді бірнеше топқа бөлуге болады.

Негізгі түрлері:

1. дисперсиялық спектрометрлер;
2. Фурье-түрлендірулі спектрометрлер;
3. интерференциялық спектрометрлер;
4. сүзгілік спектрометрлер.

Олардың арасындағы негізгі айырмашылық - спектрлік ақпараттың қалай бөлініп және тіркелетіндігінде. Дисперсиялық спектрометрде әртүрлі толқын ұзындықтары кеңістікте әртүрлі бағыттарға таралады. Фурье спектрометрінде барлық спектрлік компоненттер бір уақытта интерференциялық сигналды қалыптастыруға қатысады, ал спектр кейін математикалық түрлендіру арқылы алынады.

5. Дисперсиялық спектрометрлер

Дисперсиялық спектрометрлердің жұмысы сәулені спектрлік компоненттерге кеңістіктік бөлуге негізделген. Ол үшін призма немесе дифракциялық тор қолданылады. Дифракциялық торға түскен сәуле әртүрлі толқын ұзындықтары бойынша әртүрлі бұрыштарға таралады. Нәтижесінде спектр кеңістікте бөлінеді. Егер детектор белгілі бір бұрышта орналасса, ол белгілі бір спектрлік аймақтағы сәулені тіркейді. Спектрді толық алу үшін дифракциялық тордың немесе басқа дисперсиялық элементтің орналасуын өзгерту қажет болуы мүмкін. Сондықтан мұндай аспаптарда спектрді сканерлеу процесі жүзеге асырылады.

6. Дисперсиялық спектрометрдің құрылымы

Қарапайым дисперсиялық спектрометрдің құрылымын:

сәуле көзі → кіріс саңылауы → коллиматор → дисперсиялық элемент → фокустаушы оптика → детектор

түрінде көрсетуге болады. Кіріс саңылауы спектрометрге түсетін сәуле ағынын шектейді. Коллиматор сәулелерді параллель бағыттарға жақындатады. Призма немесе дифракциялық тор сәулені спектрлік компоненттерге бөледі. Фокустаушы оптика бөлінген сәулені детекторға бағыттайды. Детектор сәуле интенсивтілігін өлшейді.

7. Дисперсиялық әдістің ерекшеліктері

Дисперсиялық спектрометрлердің негізгі артықшылығы - құрылымының түсініктілігі және спектрлік компоненттердің кеңістікте тікелей бөлінуі. Бірақ оның белгілі бір шектеулері бар. Спектрді біртіндеп сканерлеу қажет болғандықтан, өлшеу салыстырмалы түрде ұзақ болуы мүмкін. Сонымен қатар сәуле ағынының бір бөлігі саңылауларда және дисперсиялық элементте жоғалады. Бұл әсіресе әлсіз ИҚ сәулелерді тіркеуде маңызды. Осы мәселелерді шешудің тиімді жолдарының бірі - Фурье-түрлендірулі спектроскопия.

8. Жарық ағынының модуляциясы туралы түсінік

Фурье спектрометрінің жұмыс принципін түсіну үшін жарық ағынының модуляциясы ұғымын қарастыру қажет. Модуляция дегеніміз - белгілі бір физикалық шаманың уақыт бойынша басқарылатын өзгеруі. Спектроскопияда жарық ағынының модуляциясы арқылы әртүрлі спектрлік компоненттердің сигналдарын ажыратуға мүмкіндік туады. Фурье спектрометрінде жарық ағынының интенсивтілігі уақыт бойынша немесе оптикалық жол айырмасына байланысты өзгереді. Бұл өзгеріс интерференция нәтижесінде пайда болады.

9. Интерференциялық селективті модуляция

Екі когерентті немесе өзара байланысқан сәуле бір-бірімен қосылған кезде интерференция құбылысы байқалады. Егер екі сәуленің оптикалық жолдарының айырмасы өзгерсе, олардың фазалық айырмасы да өзгереді.

Фазалық айырма:

$$\delta\varphi = 2\pi\Delta/\lambda$$

өрнегімен сипатталады. Мұнда Δ - екі сәуленің оптикалық жол айырмасы, λ - сәуленің толқын ұзындығы. Егер екі сәуле фазалары бір-біріне сәйкес келсе, конструктивті интерференция пайда болып, интенсивтілік артады. Ал фазалар қарама-қарсы болған жағдайда деструктивті интерференция байқалып, интенсивтілік азаяды. Осылайша оптикалық жол айырмасын өзгерту арқылы жарық ағынының интенсивтілігін басқаруға болады. Бұл құбылыс Фурье спектрометріндегі жарық ағынының интерференциялық модуляциясының негізін құрайды.

10. Майкельсон интерферометрі

Фурье-түрлендірулі ИҚ-спектрометрлерде кеңінен қолданылатын негізгі интерферометр - Майкельсон интерферометрі.

Оның негізгі элементтері:

- сәуле көзі;
- сәуле бөлгіш;
- қозғалмайтын айна;
- қозғалмалы айна;
- детектор.

Сәуле көзінен шыққан кең спектрлі сәуле сәуле бөлгішке түседі. Сәуле бөлгіш сәуленің бір бөлігін қозғалмайтын айнаға, екінші бөлігін қозғалмалы айнаға жібереді. Айнадан шағылған сәулелер қайтадан сәуле бөлгішке келеді және бір-бірімен қосылады. Екі сәуленің оптикалық жолдарының айырмасы олардың интерференциялық күйін анықтайды. Қозғалмалы айнаның орын ауыстыруы нәтижесінде оптикалық жол айырмасы үздіксіз өзгереді. Сондықтан детекторға түсетін сәуле интенсивтілігі де өзгереді.

11. Интерферограмма

Қозғалмалы айнаның қозғалысы кезінде детектор тіркейтін сигнал интерферограмма деп аталады. Интерферограмма - сәуле интенсивтілігінің оптикалық жол айырмасына тәуелді өзгерісін көрсететін сигнал.

Оны жалпы түрде:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}$$

түрінде көрсетуге болады. Мұнда $I(\delta)$ - интерферограмма, δ - оптикалық жол айырмасы, $S(\tilde{\nu})$ - спектрлік интенсивтілік, $\tilde{\nu}$ - толқын саны. Бұл өрнек интерферограмма мен спектрдің бір-бірімен Фурье түрлендіруі арқылы байланысқанын көрсетеді. Яғни тәжірибеде алдымен $I(\delta)$ интерферограммасы өлшенеді, содан кейін одан $S(\tilde{\nu})$ спектрі есептеледі.

12. Фурье спектрометрінің жұмыс принципі

Фурье спектрометрінің жалпы жұмыс тізбегі:

ИҚ сәуле көзі → интерферометр → үлгі → детектор → интерферограмма → Фурье түрлендіруі → спектр.

Алдымен сәуле көзі кең спектрлі ИҚ сәуле шығарады. Бұл сәуле интерферометрге түседі. Интерферометр сәуле ағынын интерференциялық түрде модуляциялайды. Модуляцияланған сәуле үлгі арқылы өтеді. Үлгі өзінің құрамына байланысты кейбір спектрлік компоненттерді жұтады. Одан кейін өзгерген сәуле детекторға түседі. Детектор уақыт бойынша өзгертін интерференциялық сигналды тіркейді. Компьютер алынған интерферограммаға Фурье түрлендіруін қолданады. Нәтижесінде зерттелетін заттың ИҚ спектрі алынады.

13. Фурье түрлендіруінің физикалық мағынасы

Фурье түрлендіруі күрделі сигналды оның құрамындағы әртүрлі жиіліктерге немесе спектрлік компоненттерге жіктеуге мүмкіндік береді. ИҚ спектроскопиясында детектор тіркейтін интерферограмма көптеген жиіліктердің қосындысынан тұрады. Фурье түрлендіруі осы күрделі сигналды жеке спектрлік компоненттерге бөледі.

Жалпы түрде:

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

Осы математикалық операция нәтижесінде көлденең осьте толқын саны, ал тік осьте интенсивтілік немесе жұтылу көрсетілген ИҚ спектр алынады.

14. Фурье спектрометрінің маңызды ерекшеліктері

Фурье спектрометрінің дисперсиялық спектрометрден негізгі айырмашылығы - спектрді кеңістікте тікелей бөліп көрсетпеуінде. Дисперсиялық аспапта әртүрлі толқын ұзындықтары әртүрлі бағыттарға бөлінеді. Фурье спектрометрінде спектрлік ақпарат интерференциялық сигнал түрінде кодталады. Одан кейін компьютерлік математикалық өңдеу арқылы спектр алынады. Бұл тәсіл ИҚ спектроскопиясында бірқатар маңызды артықшылық береді.

15. Фурье спектрометрлерінің артықшылықтары

Фурье-түрлендірулі спектрометрлердің негізгі артықшылықтары:

Жоғары өлшеу жылдамдығы. Кең спектрлік диапазондағы ақпаратты бір өлшеу кезінде жинауға болады.

Жоғары сезімталдық. Оптикалық сәуле ағынын саңылаулар арқылы қатты шектеу қажет болмағандықтан, детекторға түсетін сәуле мөлшері салыстырмалы түрде жоғары болады.

Жақсы спектрлік ажыратымдылық. Оптикалық жол айырмасын жеткілікті үлкен диапазонда өзгерту арқылы жоғары спектрлік ажыратымдылыққа қол жеткізуге болады.

Компьютерлік өңдеу мүмкіндігі. Алынған сигналды компьютер арқылы өңдеу, фонды алып тастау, спектрлерді салыстыру және сандық талдау жүргізу мүмкін.

Спектрді бірнеше рет жинақтау. Бірнеше өлшеуді жинақтау арқылы кездейсоқ шуды азайтып, спектрдің сапасын арттыруға болады.

16. Шашыраған жарық пен Фурье әдісінің байланысы

Шашыраған жарықтың әсерін азайту спектрометрдің жалпы конструкциясына байланысты. Фурье спектрометрінде спектрлік ақпарат интерференциялық сигнал арқылы кодталғандықтан, аспаптың оптикалық жүйесінің сапасы ерекше маңызды. Сәуле жолындағы қажетсіз шағылулар мен шашыраулар интерферограммаға қосымша сигналдар енгізуі мүмкін.

Сондықтан интерферометрдің оптикалық элементтері сапалы болуы, аспаптың ішкі беттерінен қажетсіз сәулелердің шағылуы барынша азайтылуы қажет. Сонымен қатар спектрометрді дұрыс туралау және оптикалық жолдың тұрақтылығын қамтамасыз ету маңызды.

17. Фурье спектрометріндегі фондық спектр

ИҚ спектроскопиясында зерттелетін үлгінің спектрін алу алдында фондық спектр де өлшенеді. Фондық спектрде аспаптың, сәуле көзінің және қоршаған ортаның әсері болады. Үлгі спектрін фонмен салыстыру арқылы аспаптық факторлардың әсерін азайтуға болады. Мысалы, атмосферадағы су буы мен көмірқышқыл газының жұту жолақтары фондық спектрде көрінуі мүмкін. Сондықтан фонды дұрыс тіркеу ИҚ спектрдің сапасы үшін маңызды.

18. Спектрлік ажыратымдылық

Фурье спектрометрінің маңызды сипаттамаларының бірі - спектрлік ажыратымдылық.

Спектрлік ажыратымдылық жақын орналасқан екі спектрлік жолақты бір-бірінен ажырата алу қабілетін көрсетеді. Фурье спектрометрінде ажыратымдылық максималды оптикалық жол айырмасымен байланысты. Жалпы түрде ажыратымдылық оптикалық жол айырмасы артқан сайын жақсарады. Бірақ жоғары ажыратымдылыққа қол жеткізу үшін интерферометрдің механикалық тұрақтылығы мен қозғалмалы айнаның қозғалысын өте дәл басқару қажет.

19. Фурье спектрометрінің құрылымдық сұлбасы

Фурье спектрометрінің қарапайым құрылымын төмендегідей көрсетуге болады:



Бұл сұлба Фурье спектрометрінің негізгі жұмыс принципін көрсетеді.

20. Фурье спектрометрлерінің ИҚ спектроскопиядағы маңызы

Қазіргі кезде Фурье-түрлендірулі ИҚ спектрометрлер молекулалардың құрылымын, химиялық байланыстарды, функционалдық топтарды және әртүрлі заттардың құрамын зерттеуде кеңінен қолданылады.

Олар:

- органикалық қосылыстарды зерттеуде;
- полимерлерді талдауда;
- фармацевтикалық материалдарды зерттеуде;
- минералдарды талдауда;
- биологиялық үлгілерді зерттеуде;
- қатты денелердің қасиеттерін анықтауда;
- химиялық реакциялардың жүруін бақылауда

қолданылады.

ИҚ спектрдегі жұту жолақтарының орналасуы молекуладағы химиялық байланыстардың тербеліс жиіліктері туралы ақпарат береді. Сондықтан спектр арқылы заттың молекулалық құрылымын анықтауға мүмкіндік туады.

Қорытынды

Спектроскопиялық өлшеулердің сапасына шашыраған жарық, оптикалық элементтердің сапасы, детектордың сезімталдығы және аспаптың конструкциясы тікелей әсер етеді. Шашыраған жарық пайдалы сигналға қосымша компонент ретінде еніп, спектрдің нақты түрін бұрмалауы мүмкін. Сондықтан оны оптикалық жүйені жетілдіру, ішкі беттерді арнайы материалдармен қаптау, сүзгілерді пайдалану және сәуле жолын дұрыс ұйымдастыру арқылы азайтады. Спектрометрлердің ішінде дисперсиялық және Фурье-түрлендірулі аспаптардың маңызы ерекше. Дисперсиялық спектрометрде сәуле призма немесе дифракциялық тор көмегімен кеңістікте спектрлік компоненттерге бөлінеді.

Фурье спектрометрінде спектрлік ақпарат интерференциялық модуляцияланған сигнал түрінде тіркеледі. Оның негізгі оптикалық элементі - Майкельсон интерферометрі. Қозғалмалы айнаның орын ауыстыруы кезінде оптикалық жол айырмасы өзгеріп, детекторда интерферограмма пайда болады.

Алынған интерферограмма Фурье түрлендіруі арқылы спектрге айналады:

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

Осы принциптің арқасында қазіргі FTIR-спектрометрлер кең спектрлік диапазонды жылдам және жоғары сезімталдықпен зерттеуге мүмкіндік береді.

Бақылау сұрақтары

1. Шашыраған жарық дегеніміз не?
2. Спектрометрде шашыраған жарық қандай себептерден пайда болады?
3. Шашыраған жарық спектрдің сапасына қалай әсер етеді?
4. Шашыраған жарықты азайтудың негізгі әдістерін атаңыз.
5. Спектрометрлер жұмыс принципіне қарай қандай түрлерге бөлінеді?
6. Дисперсиялық спектрометрдің жұмыс принципі қандай?
7. Дифракциялық тор спектрометрде қандай қызмет атқарады?
8. Жарық ағынының модуляциясы дегеніміз не?
9. Интерференциялық модуляцияның физикалық негізі қандай?
10. Майкельсон интерферометрінің негізгі бөліктерін атаңыз.
11. Қозғалмалы айнаның қозғалысы интерференциялық сигналға қалай әсер етеді?
12. Интерферограмма дегеніміз не?
13. Интерферограмма мен ИҚ спектрінің арасында қандай байланыс бар?
14. Фурье түрлендіруінің спектроскопиядағы физикалық мағынасы қандай?
15. Фурье спектрометрінің дисперсиялық спектрометрден айырмашылығы неде?
16. Фурье спектрометрінің негізгі артықшылықтарын атаңыз.
17. Спектрлік ажыратымдылық дегеніміз не?
18. Фондық спектр не үшін өлшенеді?
19. Фурье спектрометрінде шашыраған жарықтың әсерін қалай азайтуға болады?
20. Қазіргі ИҚ-спектроскопияда Фурье спектрометрлерінің маңызы қандай?