

Дәріс №10

Шағылыстыру ИК спектроскопиясы. ATR әдісі. толық ішкі шағылу әдісінің принципі. ATR IR спектроскопиясының практикалық қолданылуы. ИК-спектроскопиядағы сыртқы шағылысу.

1. Шағылыстыру ИК спектроскопиясы туралы жалпы түсінік

Инфрақызыл спектроскопия молекулалардың тербелістік қозғалысын, химиялық байланыстарын және заттардың молекулалық құрылымын зерттеудің маңызды әдістерінің бірі болып табылады. ИК спектроскопиясының дәстүрлі әдісінде зерттелетін зат арқылы өткен инфрақызыл сәуленің қандай бөлігінің жұтылғаны анықталады. Бұл әдіс өткізу спектроскопиясы деп аталады.

Алайда барлық заттарды өткізу әдісімен зерттеу мүмкін емес. Мысалы, металдар, қалың полимерлер, керамикалық материалдар, мөлдір емес қатты денелер, кейбір жабындар мен ұнтақтар ИК сәулесін өте аз өткізеді немесе мүлдем өткізбейді. Мұндай жағдайда сәуленің үлгі бетімен әрекеттесуін зерттеуге негізделген шағылыстыру әдістері қолданылады.

Шағылыстыру ИК спектроскопиясында үлгіге бағытталған инфрақызыл сәуленің шағылған бөлігі тіркеледі. Шағылған сәуленің интенсивтілігі толқын ұзындығына немесе толқын санына байланысты өзгереді. Осы өзгерістер арқылы заттың химиялық құрамы және молекулалық құрылымы туралы ақпарат алынады.

Шағылыстыру әдістерінің ішінде қазіргі ИК спектроскопиясында ерекше маңызға ие әдістердің бірі - ATR әдісі. ATR атауы ағылшын тіліндегі *Attenuated Total Reflectance* терминінен алынған, қазақша «әлсіреген толық ішкі шағылу» деп аударылады.

ATR әдісінің негізгі ерекшелігі - ИК сәулесін зерттелетін үлгінің бүкіл қалыңдығы арқылы өткізудің қажет болмауы. ИК сәулесі арнайы оптикалық элементтің ішінде толық ішкі шағылуға ұшырайды. Осы кезде элементтің бетіне жақын аймақта пайда болатын электромагниттік өріс үлгімен әрекеттеседі. Егер үлгі молекулалары белгілі бір жиіліктегі ИК сәулені жұтса, шағылған сәуленің интенсивтілігі өзгереді. Осы принцип қазіргі Фурье-түрлендірулі инфрақызыл спектрометрлерде кеңінен қолданылады.

2. ИК сәулесінің шағылуы және сынуы

Жарық немесе кез келген электромагниттік сәуле бір ортадан екінші ортаға өткен кезде оның таралу бағыты өзгеруі мүмкін. Бұл құбылыс жарықтың сынуы деп аталады. Ал сәуленің екі ортаның шекарасынан кері бағытта таралуы шағылу құбылысы болып табылады.

Жарықтың ортадағы таралуын сипаттайтын негізгі шамалардың бірі - сыну көрсеткіші. Ол вакуумдағы жарық жылдамдығының берілген ортадағы фазалық жылдамдыққа қатынасымен анықталады:

$$n = c/v.$$

Мұнда n - ортаның сыну көрсеткіші, c - вакуумдағы жарық жылдамдығы, v - жарықтың сол ортадағы фазалық жылдамдығы.

Екі ортаның шекарасында сәуле сынған кезде түсу бұрышы мен сыну бұрышы Снелль заңына бағынады:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2.$$

Мұндағы n_1 және n_2 - бірінші және екінші орталардың сыну көрсеткіштері, θ_1 - түсу бұрышы, θ_2 - сыну бұрышы.

Егер сәуле оптикалық тығыздығы жоғары ортадан оптикалық тығыздығы төмен ортаға бағытталса, түсу бұрышын арттырған кезде сынған сәуленің бұрышы да өседі. Белгілі бір түсу бұрышында сынған сәуле екі ортаның шекарасы бойымен таралады. Бұл бұрыш критикалық бұрыш деп аталады.

3. Толық ішкі шағылу құбылысының физикалық негізі

Толық ішкі шағылу құбылысы екі негізгі шарт орындалған жағдайда байқалады.

Бірінші шарт бойынша сәуле сыну көрсеткіші жоғары ортадан сыну көрсеткіші төмен ортаға бағытталуы керек:

$$n_1 > n_2.$$

Екінші шарт бойынша түсу бұрышы критикалық бұрыштан үлкен болуы қажет.

Критикалық бұрыш θ_c мына теңдеумен анықталады:

$$\sin \theta_c = n_2/n_1.$$

Егер түсу бұрышы θ_1 критикалық бұрыштан кіші болса, сәуленің бір бөлігі екінші ортаға өтеді. Ал $\theta_1 > \theta_c$ болған кезде сәуле екінші ортаға таралмай, бірінші ортаға толық ішкі шағылады.

Толық ішкі шағылу ATR әдісінің негізгі физикалық принципі болып табылады. Бірақ бұл кезде электромагниттік өріс екінші орта жағында мүлдем болмайды деп қарастыруға болмайды. Шекараның екінші жағында аз ғана тереңдікке таралатын ерекше электромагниттік өріс пайда болады. Ол эванесценттік толқын деп аталады.

Эванесценттік толқынның интенсивтілігі шекарадан алыстаған сайын тез азаяды. Егер осы аймақта зерттелетін үлгі орналасса, оның молекулалары осы электромагниттік өріспен әрекеттесе алады.

4. ATR әдісінің принципі

ATR әдісінде инфракызыл сәуле сыну көрсеткіші жоғары арнайы оптикалық элементке енгізіледі. Бұл элемент ATR кристалы немесе ішкі шағылу элементі деп аталады. ИҚ сәулесі кристалл ішінде таралып, оның ішкі бетіне белгілі бір бұрышпен түседі. Егер түсу бұрышы критикалық бұрыштан үлкен болса, толық ішкі шағылу орын алады.

Сәуле кристалл ішінде бірнеше рет шағылуы мүмкін. Әрбір шағылу кезінде кристалл бетінің сыртында эванесценттік өріс пайда болады. Зерттелетін үлгі кристалл бетімен тікелей жанасып орналасады. Үлгі құрамындағы молекулалар эванесценттік өрістің белгілі бір жиіліктерін жұтқан кезде шағылған сәуленің интенсивтілігі төмендейді. Осы өзгеріс детектор арқылы тіркеледі.

ATR әдісінің жұмыс істеу принципі шартты түрде былай көрсетуге болады:

ИҚ көзі → интерферометр → ATR кристалы → үлгі → детектор → компьютер.

Қазіргі FTIR-спектрометрлерде ATR қондырмасы аспаптың үлгі орналастырылатын бөлігіне орнатылады. Интерферометрден шыққан ИҚ сәулесі ATR элементіне түседі. Үлгімен әрекеттескеннен кейін сәуле детекторға түседі. Алынған интерферограмма компьютерде Фурье түрлендіру арқылы ИҚ спектріне айналдырылады.

5. Эванесценттік толқын және оның үлгімен әрекеттесуі

ATR әдісін түсінудің негізгі ұғымдарының бірі - эванесценттік толқын.

Толық ішкі шағылу кезінде электромагниттік өріс екі ортаның шекарасында бірден нөлге түспейді. Оның белгілі бір бөлігі екінші ортаға өте аз тереңдікке енеді. Бұл өріс эванесценттік толқын деп аталады. Эванесценттік толқынның маңызды ерекшелігі - оның интенсивтілігі үлгінің ішіне қарай алыстаған сайын тез төмендеуі. Сондықтан ATR әдісі заттың бүкіл көлемін емес, негізінен оның бетке жақын орналасқан қабатын зерттейді.

Эванесценттік толқынның ену тереңдігі бірнеше факторға байланысты. Олардың қатарына ИҚ сәулесінің толқын ұзындығы, түсу бұрышы, ATR элементінің сыну көрсеткіші және зерттелетін үлгінің сыну көрсеткіші жатады. Жалпы жағдайда толқын ұзындығы артқан сайын эванесценттік өрістің ену тереңдігі де артады. Сондықтан ATR әдісінде әртүрлі спектрлік аймақтар үшін зерттелетін қабаттың тиімді тереңдігі бірдей болмайды. ATR әдісінің көмегімен әдетте бетке жақын микрометрлік қабатты зерттеуге болады. Бұл оны жабындарды, полимерлердің беткі қабатын, ластануларды және беткі химиялық өзгерістерді зерттеуде өте пайдалы етеді.

6. ATR спектроскопиясының негізгі ерекшеліктері

ATR әдісінің маңызды ерекшелігі - үлгіні дайындаудың қарапайымдылығы. Кәдімгі өткізу ИҚ спектроскопиясында қатты үлгілерді ұнтақтап, арнайы таблетка дайындау немесе үлгіні жұқа қабат түрінде алу қажет болуы мүмкін. ATR әдісінде көп жағдайда мұндай операциялар орындалмайды. Қатты үлгі ATR кристалының бетіне орналастырылады.

Сұйық үлгіні кристалл бетіне тамызуға болады. Ал ұнтақ тәрізді материал кристалл бетіне орналастырылып, арнайы қысқыш көмегімен тығыз жанастырылады.

Үлгі мен ATR кристалының арасындағы жақсы жанасу өте маңызды. Егер олардың арасында ауа саңылауы қалса, эванесценттік толқын үлгімен толық әрекеттеспейді. Бұл спектр сапасының төмендеуіне және кейбір жолақтардың интенсивтілігінің азаюына әкелуі мүмкін.

ATR элементінің материалы да маңызды. Практикада алмас, германий, кремний және мырыш селениді сияқты материалдар қолданылады.

Алмас механикалық беріктігі жоғары болғандықтан қатты материалдар мен ұнтақтарды зерттеуге ыңғайлы. Германийдің сыну көрсеткіші жоғары болғандықтан бетке жақын қабатты зерттеуге мүмкіндік береді. Кремний белгілі бір арнайы зерттеулерде қолданылады. Мырыш селениді көптеген органикалық үлгілер үшін қолайлы оптикалық материал болып табылады.

ATR құрылғылары бір рет немесе бірнеше рет толық ішкі шағылу жүзеге асатындай етіп жасалуы мүмкін. Көп рет шағылу кезінде сәуле үлгімен бірнеше рет әрекеттесетіндіктен, спектрлік сигналды күшейтуге мүмкіндік туады.

7. ATR ИҚ спектроскопиясының практикалық қолданылуы

ATR ИҚ спектроскопиясы қазіргі кезде материалдарды, химиялық қосылыстарды және әртүрлі технологиялық өнімдерді зерттеуде кеңінен пайдаланылады.

Полимерлерді зерттеу

Полимерлер ATR әдісі арқылы жиі зерттеледі. Полимердің құрамындағы функционалдық топтарды, химиялық байланыстарды және беткі қабаттағы өзгерістерді ИҚ спектрінен анықтауға болады. Мысалы, полимер материалдың бастапқы және пайдаланудан кейінгі спектрлерін салыстыру арқылы оның бетінде химиялық өзгерістер болғанын анықтауға болады.

Бояулар мен жабындарды зерттеу

Металл немесе басқа материалдың бетіне жағылған бояулар мен қорғаныш жабындарын ATR арқылы зерттеуге болады. Әсіресе жабынның беткі қабатының химиялық құрамын анықтау кезінде әдістің бетке сезімталдығы пайдалы.

Фармацевтикалық зерттеулер

ATR әдісі дәрілік заттардың құрамын және функционалдық топтарын анықтауда қолданылады. Қатты таблетка немесе ұнтақ тәрізді үлгілерді күрделі алдын ала дайындаусыз зерттеу мүмкіндігі практикалық тұрғыдан өте ыңғайлы.

Тағам өнімдерін зерттеу

Тағам өнімдерінің құрамындағы майлар, ақуыздар, көмірсулар және басқа органикалық компоненттер ИҚ спектроскопия арқылы зерттеледі. ATR әдісі мұндай үлгілерді жылдам талдауға мүмкіндік береді.

Биологиялық материалдарды зерттеу

Ақуыздар, липидтер, көмірсулар және басқа биологиялық молекулалар ИҚ сәулені әртүрлі жиіліктерде жұтады. Сондықтан ATR әдісі олардың құрылымдық ерекшеліктерін зерттеуде қолданылады.

Мұнай және органикалық материалдар

Мұнай өнімдері, майлар және басқа органикалық сұйықтықтар ATR кристалының бетіне тікелей орналастырылып зерттелуі мүмкін. Бұл үлгілерді тез салыстыруға және олардың химиялық құрамындағы айырмашылықтарды анықтауға мүмкіндік береді.

Беткі ластануларды анықтау

ATR әдісінің бетке жақын қабатқа сезімталдығы материал бетінде пайда болған ластануларды немесе химиялық өзгерістерді анықтауға мүмкіндік береді. Мысалы, полимердің немесе жабынның бетінде пайда болған органикалық қабаттың спектрін бастапқы материалдың спектрімен салыстыруға болады.

8. ИҚ-спектроскопиядағы сыртқы шағылу

ATR әдісінен басқа шағылыстыру ИҚ спектроскопиясында сыртқы шағылу әдістері де қолданылады. Сыртқы шағылу кезінде ИҚ сәулесі зерттелетін материалдың сыртқы бетіне бағытталады. Материалмен әрекеттескеннен кейін шағылған сәуле детекторға түседі.

Сыртқы шағылу әдісі әсіресе ИҚ сәулесін өткізбейтін немесе өткізу арқылы зерттеу қиын болатын қатты материалдар үшін маңызды. Бұл әдіс металдарды, керамикаларды, полимерлерді, жұқа қабықшаларды, бояуларды, жабындарды және басқа да қатты материалдардың беттерін зерттеуде қолданылуы мүмкін. Сыртқы шағылу кезінде алынған сигнал материалдың химиялық құрамына ғана емес, оның оптикалық қасиеттеріне де байланысты. Материалдың сыну көрсеткіші, жұту коэффициенті, бетінің кедір-бұдырлығы және сәуленің түсу бұрышы спектрдің түріне әсер етеді.

9. Сыртқы шағылудың негізгі түрлері

Сыртқы шағылуды сипаттағанда айна тәрізді және диффузиялық шағылу түрлерін ажыратуға болады. Айна тәрізді шағылу тегіс және жылтыр беттерде байқалады. Бұл жағдайда түскен сәуле белгілі бір бағытта шағылады. Түсу бұрышы шағылу бұрышына тең болады.

Айна тәрізді сыртқы шағылу металл беттерін, жылтыр жабындарды және жұқа қабықшаларды зерттеуде пайдалы. Ал диффузиялық шағылу кедір-бұдыр немесе ұнтақ тәрізді беттерге тән. Мұнда сәуле көптеген бағыттарға таралады.

Диффузиялық шағылуға негізделген маңызды әдістердің бірі - DRIFTS. Бұл атау *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy* дегеннен алынған. Қазақша оны «диффузиялық шағылудың Фурье-түрлендірулі инфрақызыл спектроскопиясы» деп атауға болады.

DRIFTS әдісі ұнтақ тәрізді материалдарды, катализаторларды, топырақтарды, керамикаларды және беті тегіс емес басқа материалдарды зерттеуде қолданылады. Сыртқы шағылу спектрін талдау өткізу спектрін талдауға қарағанда күрделірек болуы мүмкін. Себебі шағылған сәуленің интенсивтілігі заттың жұту қасиетімен қатар оның оптикалық қасиеттеріне және бетінің құрылымына тәуелді.

10. ATR және сыртқы шағылу әдістерін салыстыру

ATR және сыртқы шағылу әдістерінің екеуі де ИҚ сәулесін өткізу арқылы зерттеу мүмкін емес немесе қиын болатын материалдарды зерттеуге мүмкіндік береді. Бірақ олардың физикалық принциптері әртүрлі. ATR әдісінде ИҚ сәулесі жоғары сыну көрсеткішті арнайы элементтің ішінде таралып, толық ішкі шағылуға ұшырайды. Толық ішкі шағылу кезінде пайда болатын эванесценттік толқын үлгінің беткі қабатымен әрекеттеседі.

Сыртқы шағылу әдісінде ИҚ сәулесі үлгінің сыртқы бетіне тікелей түседі және материалдан шағылған сәуле тіркеледі. ATR әдісінде үлгі мен ATR кристалының жақсы жанасуы қажет. Ал сыртқы шағылу әдісінде үлгі мен оптикалық элементтің тікелей жанасуы талап етілмейді. ATR әдісі сұйықтарды, қатты денелерді және ұнтақтарды зерттеуге өте ыңғайлы. Сыртқы шағылу тегіс беттерді, жабындарды, жұқа қабықшаларды және мөлдір емес материалдарды зерттеу үшін тиімді. ATR әдісінің тағы бір ерекшелігі - оның бетке жақын қабатқа сезімталдығы. Сондықтан ATR спектрі материалдың бүкіл көлемін емес, көбіне беткі қабаттың химиялық құрамын сипаттайды.

Қорытынды

Шағылыстыру ИҚ спектроскопиясы инфрақызыл сәулені өткізу әдісімен зерттеу қиын болатын материалдарды зерттеуге мүмкіндік береді. Оның маңызды бағыттарының бірі - ATR спектроскопиясы.

ATR әдісінің физикалық негізі толық ішкі шағылу құбылысына негізделген. Сыну көрсеткіші жоғары ортадан сыну көрсеткіші төмен ортаға бағытталған сәуле критикалық бұрыштан үлкен бұрышпен түскен кезде толық ішкі шағылу жүзеге асады. Осы кезде шекара маңында эванесценттік электромагниттік өріс пайда болады.

Эванесценттік өріс үлгінің беткі қабатына еніп, молекулалармен әрекеттеседі. Егер молекулалар белгілі бір жиіліктегі ИҚ сәулені жұтса, шағылған сәуленің интенсивтілігі өзгереді. Осы өзгерістер арқылы үлгінің ИҚ спектрі алынады.

ATR әдісінің басты артықшылықтары - үлгіні дайындаудың қарапайымдылығы, өлшеудің жылдамдығы, қатты және сұйық материалдарды тікелей зерттеу мүмкіндігі және беткі қабатқа жоғары сезімталдығы.

Сыртқы шағылу әдісінде ИҚ сәулесі үлгінің сыртқы бетіне бағыттталып, шағылған сәуле тіркеледі. Бұл әдіс металдар, жабындар, жұқа қабықшалар, керамикалар және басқа мөлдір емес материалдардың беттерін зерттеуде маңызды.

Осылайша, ATR және сыртқы шағылу әдістері қазіргі ИҚ спектроскопиясының қолдану аясын кеңейтіп, дәстүрлі өткізу әдісімен зерттеу қиын болатын материалдардың химиялық және құрылымдық қасиеттерін анықтауға мүмкіндік береді.

Бақылау сұрақтары

1. Шағылыстыру ИҚ спектроскопиясының негізгі мақсаты қандай?
2. Жарықтың шағылуы мен сынуының физикалық айырмашылығы неде?
3. Снелль заңы қандай құбылысты сипаттайды?
4. Толық ішкі шағылу қандай жағдайда пайда болады?
5. Критикалық бұрыш дегеніміз не?
6. Критикалық бұрыш қандай формуламен анықталады?
7. ATR әдісінің физикалық негізі қандай?
8. Эванесценттік толқын дегеніміз не?
9. Эванесценттік толқынның ATR әдісіндегі рөлі қандай?
10. ATR кристалы қандай қызмет атқарады?
11. Үлгі мен ATR кристалының тығыз жанасуы неліктен маңызды?
12. ATR әдісінің негізгі артықшылықтары қандай?
13. ATR әдісінде қандай материалдарды зерттеуге болады?
14. ATR әдісінің беткі қабатты зерттеудегі маңызы қандай?
15. Эванесценттік толқынның ену тереңдігі қандай факторларға тәуелді?
16. Сыртқы шағылу әдісінің принципі қандай?
17. Айна тәрізді және диффузиялық шағылудың айырмашылығы неде?
18. DRIFTS әдісі қандай принципке негізделген?
19. ATR және сыртқы шағылу әдістерінің негізгі айырмашылығы қандай?
20. ИҚ спектроскопиясында ATR және сыртқы шағылу әдістері қандай практикалық міндеттерді шешуге мүмкіндік береді?