

СПЕКТРЫ НПВО ПОРОШКОВ И ВОЛОКОН

В. М. Золотарев

Предложена простая слоевая модель, позволяющая вычислять спектры НПВО порошков и волокон на основе расчета коэффициентов отражения от каждого из слоев по формулам Френеля для многослойных систем.

Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражений (НПВО) широко применяется для изучения колебательных полос порошков минералов [1-3], полимерных волокон, а также возбужденных поверхностных состояний (плазмонов, фононов) на пленках металлов и поликристаллических порошках [4]. Для основных колебательных полос порошков минералов отмечалась [1] большая специфичность спектров НПВО в сравнении с пропусканием. Наибольшее число дополнительных деталей в виде отдельных узких полос наблюдается на высокочастотном крыле основной полосы при использовании света, поляризованного в плоскости падения (*p*-поляризация). В то же время в серии работ [2, 3] отмечается, что метод НПВО обеспечивает получение только одной, поперечной оптической моды (*TO*). Продольная мода (*LO*) не наблюдалась в спектрах НПВО, но хорошо проявлялась в спектрах обычного внешнего отражения порошков [3]. Положение моды *LO* определяется в спектре точкой, для которой вещественная часть диэлектрической проницаемости вещества ($\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$) равна нулю. При определенных условиях, как видно из экспериментальных данных [1], в спектре порошков могут присутствовать не только моды *TO* и *LO*, но также и поверхностные моды ω_s , положение которых, в частности, определяется конечными размерами частиц порошка. Применительно к кристаллической решетке эти частоты расположены в области отрицательных значений диэлектрической проницаемости ε' , т. е. фактически в интервале частот $TO < \omega_s < LO$. На массивных средах и пленках частоты ω_s хорошо проявляются в спектрах НПВО [4, 5]. Представляется важным проанализировать с этой точки зрения возможности спектроскопии НПВО применительно к изучению порошков и волокон. По-видимому, такой подход также полезен в случае исследования адсорбированных слоев вещества, имеющего интенсивные полосы в области электронных переходов (красители, полупроводники). В настоящей работе рассматривается модельный прием расчета спектров НПВО, позволяющий проанализировать изменения в спектрах сравнительно крупных частиц в зависимости от их формы и рода поляризации, что создает предпосылки для более обоснованной постановки эксперимента. Хотя дифракционная теория, позволяющая описывать спектры НПВО порошков и волокон пока не разработана, однако из опыта известно, что рассеянием света в условиях НПВО можно пренебречь. Это позволяет с хорошим приближением считать, что взаимодействие света и вещества порошка связано преимущественно с ослаблением света за счет резонансного поглощения на тех частотах, для которых мнимая часть комплексного показателя преломления частицы ($\bar{n}_3 = n_3 - i\kappa_3$) не равна нулю. В этом случае взаимодействие затухающей световой волны с частицей, когда $\varnothing \gg \lambda_{эфф.}$, а угол падения $\theta \gg \theta_{крит.}$

может быть описано с помощью модельного подхода. При этом поверхность частицы условно заменяется набором плоскопараллельных ступенек (слоев), которые располагаются по контуру реальной поверхности частицы и постепенно удаляются от границы раздела призма (элемент НПВО)—воздух (рис. 1). Разбиение на слои прилежащего участка частицы производится в пространстве, ограниченном рабочей плоскостью призмы и поверхностью, удаленной от границы раздела на расстояние, равное удвоенной глубине проникновения $2d_{\text{гп}}$. [1], где интенсивность поля световой волны ослабевает в e раз. Независимо от шага разбиения, который должен быть, много меньше чем $d_{\text{гп}}$, каждая ступенька рассматривается в качестве самостоятельной плоскости, отражающей свет; отсюда следует, что пучок света падает на каждую ступеньку под одинаковым углом. Таким образом, отражение от той или иной ступеньки будет зависеть только от ее оптических свойств и зазора (воздух, иммерсия), отделяющего поверхность призмы от рассматриваемой ступеньки, на которые разбивается частица. Вклад отдельно взятой ступеньки в суммарный коэффициент отражения R определяется формой частицы. Наиболее простое выражение для R получается для случая, когда частицы имеют форму цилиндров. В случае цилиндрических волокон, а также порошков, частицы которых имеют плоские грани (кубические кристаллы), величина R есть среднеарифметическое от суммы коэффициентов отражения, найденных для отдельных ступенек,

$$R = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m R_k; \quad (1)$$

m — число ступеней, k — порядковый номер ступеньки, R_k — коэффициент отражения k -й ступеньки (определяется по формулам Френеля [6]). Первый слой (ступенька) совпадает с плоскостью элемента НПВО. При расчете R_k предполагается, что оптические свойства всех слоев идентичны свойствам массивного образца. Шаг разбиения выбирается с учетом неравенства $a \gg \lambda_{\text{эфф}}$, величина a определяется из выражения $a = 2d_{\text{гп}} \cdot \text{ctg}(\gamma/2)$, где $\gamma = \arcsin \cos(r - 2d_{\text{гп}}) r^{-1}$. Для сферической изотропной частицы при равномерном шаге разбиения на ступени величину R можно найти из выражения

$$R = \frac{1}{m^2} \sum_{k=1}^m R_k (2k - 1). \quad (2)$$

В отличие от уравнения (1) коэффициент R_k входит в выражение (2) каждый со своим весом, пропорциональным площади k -й ступени. Площадь первой ступеньки принимается за единицу. Первая ступенька представляет собой круг, а все последующие являются кольцами с возрастающим радиусом. Можно отметить, что для одноосного кристалла значения R в первом приближении может быть получено как среднеарифметическое от значений R для каждого на 3 основных ориентаций кристалла относительно плоскости падения света.

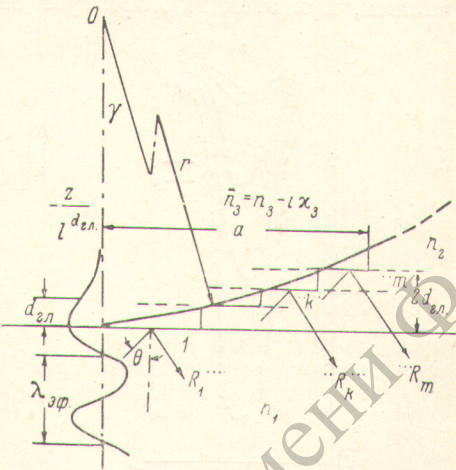


Рис. 1. Схема послойно-ступенчатого моделирования поверхности частицы.

В центре рисунка показан характер изменения амплитуды стоячей волны на границе внутреннего отражения. $n_1, n_2, n_3 = n_3 - 1 \cdot x_3$ — показатели преломления элемента НПВО, среды, окружающей частицу (для воздуха $n_2 = 1$), и вещества частицы. R_1, R_2, \dots, R_m — коэффициенты отражения от соответствующих ступенек. r — радиус частицы, θ — угол падения, $\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_{\text{вакуум}}/n_1 \cos \theta$. (Рассматриваемый способ описания спектров НПВО сопоставим с тем, который дан в работе [10] применительно к описанию спектров диффузного отражения порошков).

В выражениях (1), (2) явным образом не учитываются размеры частицы. Действительно, для частиц кристаллического кварца диаметром 10—30 мкм вид экспериментальных спектров не зависит от величины частиц порошка [1]. Когда частицы становятся заметно крупнее или, наоборот, мельче 3 мкм, характер спектров меняется. В первом случае это объясняется, по-видимому, отличием формы частиц от сферической, а во втором — изменением эффективных оптических свойств среды, представляющей уже совокупную систему, состоящую из частиц и воздуха, заполняющего пространство между частицами. Крупные частицы обычно имеют плоскую огранку и соприкасаются с поверхностью призмы этими гранями, при этом вид спектров определяется вкладом членов R_k с ма-

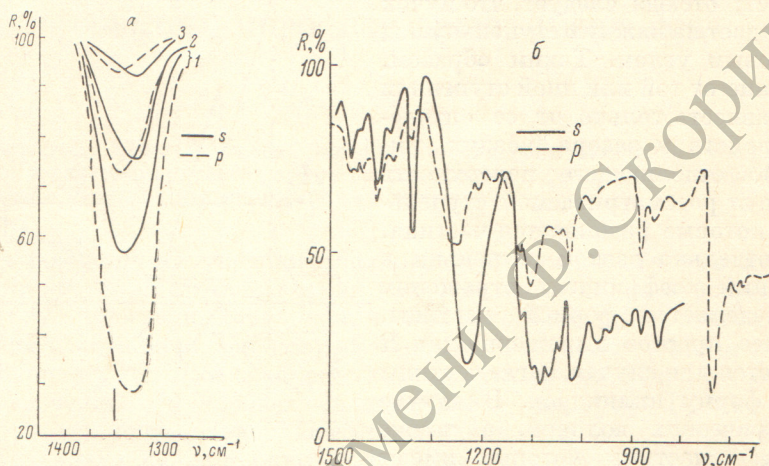


Рис. 2. Вид спектров НПВО в зависимости от номера ступенек, моделирующих поверхность частицы (а) (шаг разбиения — 0.2 мкм, $k=1$ (1), 2 (2), 10 (3), черта внизу показывает положение максимума лорентцовской полосы поглощения) и спектр НПВО лавсанового волокна (б) (волокно диаметром 15 мкм ориентировано перпендикулярно плоскости падения света).

На рис. 2, а, б элемент НПВО из КРС-5, $\theta=45^\circ$.

лыми k . Для композиции мелких частиц такой модельный подход неприменим и нужно переходить к дисперсионной теории взаимодействия света и вещества.

Видоизменение спектра НПВО по мере нарастания порядкового номера ступени видно из рис. 2, а на примере лорентцовской полосы, имеющей в максимуме значение $\chi_3=0.3$. Расчет велся по Френелю [6], исходные данные для промежуточных точек полосы получены методом «резонансной окружности» [1]. Интенсивные полосы типичных полимеров характеризуются аналогичными по величине значениями χ_3 , например колебание амидной группы в нейлоне и других полипептидах, а также валентные колебания карбонила в лавсане (полиэтилентерефталат). Из рис. 2 четко видно смещение полосы для s -поляризации по мере увеличения порядкового номера слоя. Можно ожидать, что полосы в спектре НПВО волокон этих полимеров также будут смещены (рис. 2, б). На основе рассмотрения этого рисунка можно прийти к заключению, что смещение интенсивной полосы 1277 см^{-1} ($\chi_3 \approx 0.3$) лавсана в низкочастотную область для s -поляризации обусловлено методическим эффектом. Напротив, из сопоставления рис. 2, а и б видно, что дихроизм этой полосы связан в первую очередь со строением волокна, поскольку методические эффекты вносят заметно меньший вклад в наблюдаемое на рис. 2, б распределение интенсивностей. Рассмотрение дихроизма сравнительно слабых полос 1410 и 1337 см^{-1} , хорошо изученных, показывает в согласии с этими данными [7] на малую чувствительность полосы 1410 см^{-1} к степени вытяжки волокна, тогда как полоса 1337 см^{-1} имеет очень сильно выраженный параллельный дихроизм, который значительно больше по сравнению с данными, полученными

из пропускания [7]. Поскольку в спектроскопии НПВО глубина проникновения света в образец (волокно) составляет около 0.1λ , то полученные выше данные свидетельствуют о более высокой в сравнении с объемом структурной упорядоченности поверхности лавсанового волокна. Рассмотрим подробнее случай, когда объектом являются порошки с интенсивными полосами.

Иллюстрация эффективности прямого использования выражений (1), (2) выполнена для случая, когда частицы диаметром 10 мкм с адсорбированным на них слоем красителя кристаллического фиолетового (КФ) толщиной 100 Å насыпаны на поверхность элемента НПВО (рис. 3). Второй пример дан для частиц поликристаллического порошка окиси магния, имеющих плоские грани скола (рис. 4). Для порошка с адсорбированным красителем расчет сделан по формуле (2) на основе литературных данных \bar{n}_3 (КФ) [8]. В примере с MgO расчет выполняли по формуле (1), значения \bar{n}_3 получены из дисперсионных соотношений и параметрических характеристик осцилляторов [9]. Вычисления R_k велись с помощью уравнений Френеля для многослойных систем [6].¹

Из рис. 3 видно, что форма полос в спектре НПВО зависит от рода поляризации. Характеристики полосы красителя КФ в спектрах отражения и пропускания также различаются. Из приведенных расчетов следует, что спектры НПВО вещества, адсорбированного на порошках, близки к спектрам тонких пленок адсорбента. Исходя из этого, дополнительную узкую полосу для *p*-поляризации можно отнести к проявлению в спектре КФ возбужденных поверхностных состояний ω_s (плазмонов), поскольку тонкая пленка красителя в окрестности данной полосы имеет отрицательные

¹ В случае слабых полос для вычисления R_k можно пользоваться приближенными формулами Харрика [1].

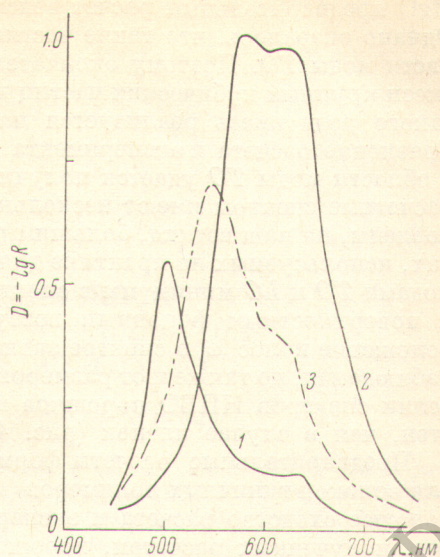


Рис. 3. Спектр НПВО красителя КФ, адсорбированного на силикагеле (шкала оптической плотности): призма Al_2O_3 , $n_1=1.77$, $\theta=60^\circ$.

1, 2 — кривые для *p*- и *s*-компонент поляризованного света, 3 — спектр тонкого слоя КФ получен методом пропускания [8].

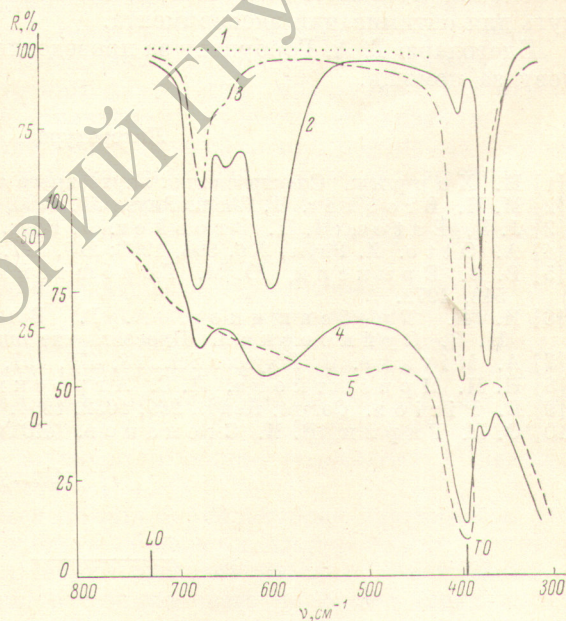


Рис. 4. Спектр НПВО порошка MgO.

Плоская частица толщиной 2 мкм лежит на поверхности призмы КРС-5, $n_1=2.36$, $\theta=60^\circ$. 1, 2 — кривые *s* и *p* компонент соответственно; 3 — частица диаметром $\geq \lambda_{эф}$, удалена на 1 мкм от поверхности призмы (*s*), 4 — смесь плоских и кубических частиц, 5 — эксперимент, свет неполяризован [8].

значения диэлектрической проницаемости $\epsilon' = n_3^2 - \chi_3^2$ [9]. Для порошка MgO предварительный расчет велся применительно к большим частицам. Однако оказалось, что такие частицы не взаимодействуют со светом в области моды TO . Поэтому окончательные расчеты (рис. 4) выполнены для смеси крупных кубических частиц и пластинок толщиной 2 мкм. Примерно такого рода смесь реализуется на практике при получении порошков. Сравнение расчета и эксперимента [3] показывает, что при этих условиях в области моды TO удается получить удовлетворительное согласие, хотя расчетные спектры имеют несколько больше деталей. Эти различия обусловлены, на наш взгляд, большим разбросом частиц по размерам в порошках, используемых на практике для получения спектров. В области между модами TO и LO минимумы в спектре НПВО (рис. 4) могут быть отнесены к поверхностным фоновым возбужденным состояниям ω_s . Поскольку положение полос ω_s в спектре зависит не только от значений ϵ' и условий наблюдения, но также и от размеров частиц, то в результате этого при получении спектров НПВО порошков вид полос ω_s , менее детален и контрастен, чем в случае пленок (рис. 4).

Предварительные расчеты формы полос, выполненные по формуле (1) для волокон типичных полимеров (наилон, капрон), показали для $\chi_3 < 0.1$ хорошее сходство расчета и эксперимента. При этом характеристики полос, полученных расчетом, хорошо совпадали с аналогичными полосами в спектре поглощения полимеров. Однако в общем случае, исходя из вида кривых на рис. 2 и 3, следует отметить, что спектры НПВО очень сильно зависят от рода поляризации. Соответствующая специфика в спектрах НПВО выражена тем сильнее, чем более интенсивна полоса (χ_3). Этот результат приводит к необходимости тщательного контроля состояния поляризации спектрофотометров.

В целом на основании приведенных данных, по-видимому, можно заключить, что предложенный прием расчета спектров НПВО порошков и волокон позволяет получать приемлемые результаты и обеспечивает путь для оптимизации эксперимента.

Благодарю Т. А. Горбунову за проведение расчетов на ЭВМ и Т. А. Седову за помощь.

Литература

- [1] Н. Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения. Изд. «Мир», М., 1970.
- [2] М. Н. Вроокер. J. Chem. Phys., 53, 4100, 1970; 54, 4788, 1971.
- [3] J. В. Ватес, М. Н. Вроокер. J. Phys. and Chem. Solids, 32, 2404, 1971.
- [4] А. Отто. Z. Phys., 216, 398, 1968; 219, 227, 1969.
- [5] В. В. Брыксин, Ю. М. Гербштейн, Д. М. Мирлин. ФТТ, 14, 543, 1972.
- [6] И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, Б. С. Непорент, Н. В. Суйковская. Просветление оптики. Гостехиздат, М.—Л., 1946.
- [7] А. Миуакэ. J. Polymer Sci., 38, 479, 497, 1959.
- [8] Н. Н. Прибыткова, Л. С. Агроскин. Опт. и спектр., 2, 628, 1957.
- [9] В. Pirion. Compt. Rend., 259, 1052, 1964.
- [10] О. П. Гирич, Б. И. Степанов. ЖЭТФ, 27, 469, 1957.

Поступило в Редакцию 17 мая 1973 г.