



Добро пожаловать!

Тема Методы колебательной спектроскопии

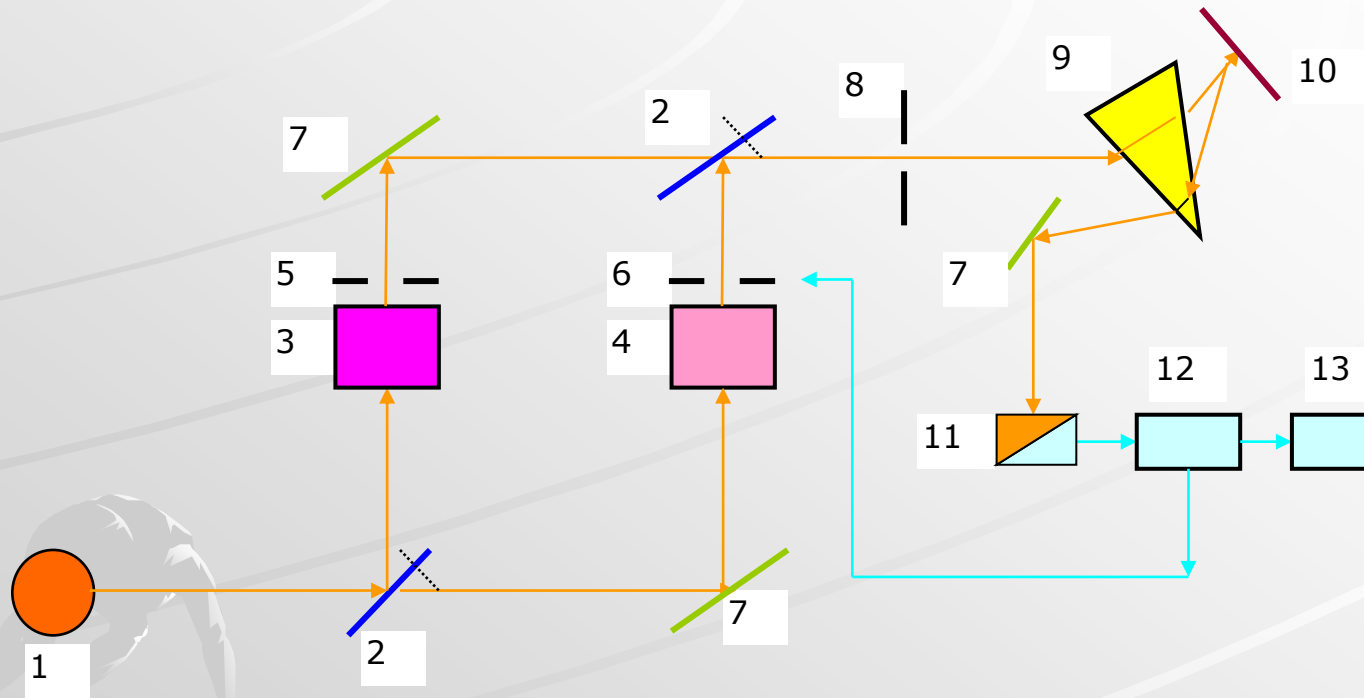
1 Принципиальная схема ИК спектрометра

2 Источники излучения, оптические материалы и приемники, используемые в ИК спектроскопии

3 Определение основных характеристик колебательного движения двухатомных молекул

4 Определение силовых полей молекулы

1 Принципиальная схема двухлучевого ИК-спектрометра



- 1 – источник ИК излучения; 2 – вращающиеся зеркальные прерыватели;
3 – измерительная кювета; 4 – опорная кювета; 5 – диафрагма;
6 – диафрагма с переменным пропусканием, управляемая сигналом;
7 – поворотные зеркала; 8 – входная щель спектрометра;
9 – диспергирующая призма; 10 – зеркало схемы Литтроу;
11 – приемник ИК излучения; 12 – усилитель с шаговым двигателем;
13 – регистрирующее устройство

2 Источники излучения, оптические материалы и приемники, используемые в ИК спектрометрии

Источники ИК излучения

	Размеры	T, К	λ , мкм
<i>Лампа накаливания</i>		2800÷3000	0,2÷3,0
<i>Йодная лампы (аргон ~ 600 мм.рт.ст +(1÷2) мг йода)</i>		4000	0,2÷3,0
<i>Глобар SiC</i>	(30÷40) мм (3÷4) мм	2000	1,0÷20,0
<i>Штифт Нернста ZrO₂, Y₂O₃, ThO₂</i>	(10÷20) мм (2÷3) мм	2000	5,0÷10,0
<i>Платино-керамический излучатель</i>	40 мм 3 мм	1500	5,0÷50,0

Оптические элементы спектральных приборов

(призмы, фокусирующие элементы, кюветы, ослабители и др.)

<i>Материал</i>	λ_{\max} мкм
<i>увиолевоe стекло</i>	2,5
<i>кварц</i>	3,8
<i>Монокристалл LiF</i>	6,0
<i>Монокристалл NaCl</i>	15,0
<i>Монокристалл KBr</i>	25,0
<i>Монокристалл KI</i>	40,0
<i>Монокристалл CsI</i>	50,0
<i>Ge, Si, алмаз</i>	>50,0

Отражающие оптические элементы

(зеркала, объективы, прерыватели, дифракционные решетки и др.)
представляют собой покрытие из серебра

Для регистрации ИК излучения используются **тепловые приемники**
 Действие основано на изменении физических свойств материалов
 при тепловом воздействии ИК излучения

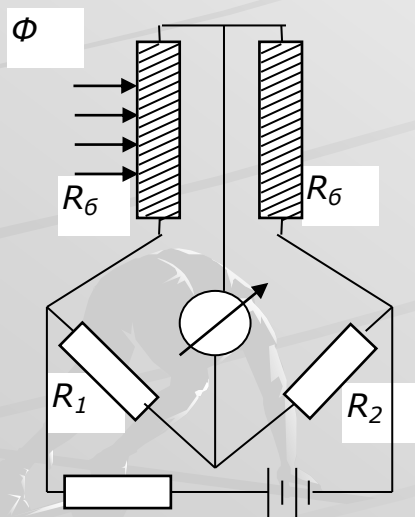
а) Болометры

Действие основано на зависимости электрического сопротивления материала от температуры $R(T)$

$$I \sim \beta \Delta T \sim \beta \Phi$$

$$\beta = \frac{dR_{\phi} / dT}{R_{\phi}}$$

температурный коэффициент сопротивления материала болометра



компенсационная схема болометра

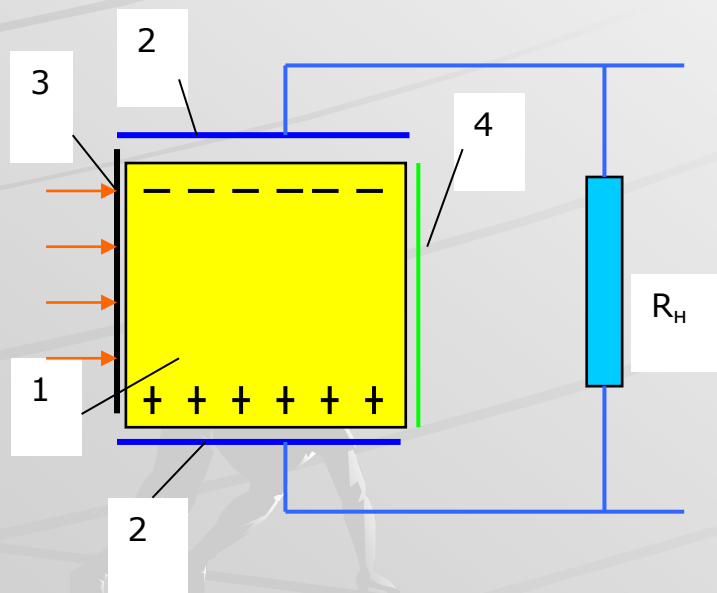
площадь $\sim (3,3 \times 0,3)$ мм²,
 толщина $\sim (0,1 \div 0,01)$ мкм

Материал болометра	β, K^{-1}
<i>Металлические</i> (золото, никель, висмут)	0,005
<i>Полупроводниковые</i> (германий, легированный галлием)	0,05
<i>Сверхпроводящие</i> (нитрид ниобия)	50

$t_{плост} = (0,1 \div 0,2)$ с

б) пьезоэлектрические приемники

Принцип действия: изменение дипольного момента кристалла, не имеющего центра симметрии, при нагревании электромагнитным излучением ($BaTiO_3$, $LiNbO_3$, $TaNbO_3$, триглицинсульфата $(NH_2CH_2OON)_3 \cdot H_2SO_4$ (ТГС) и др.)

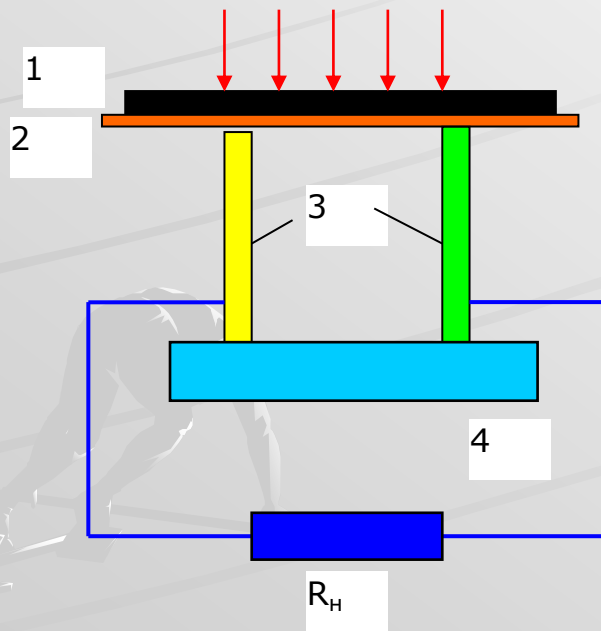


Отклик пьезоприемника пропорционален скорости прироста температуры, поэтому они регистрируют **только импульсные сигналы**

1 – пьезоэлектрик; 2 – электроды;
3 – чернь; 4 – отражающее покрытие

в) термоэлементы

Действие основано на возникновении термо-ЭДС при нагревании спая двух металлов (термопары)



*висмут-сурьма,
висмут-теллур и др.*

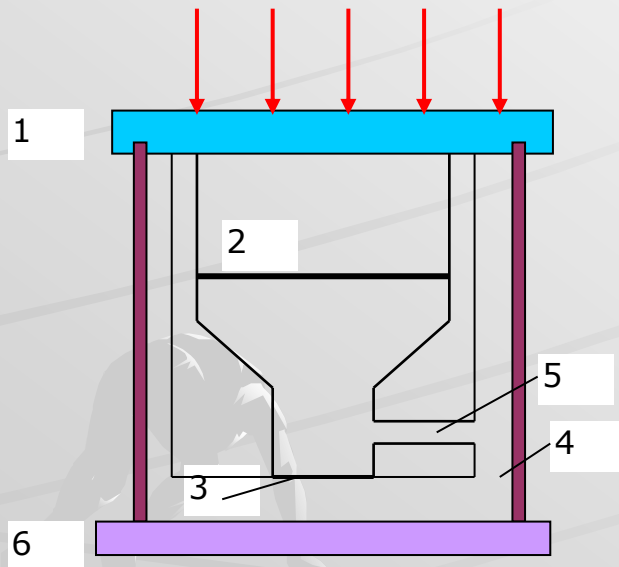
Включение –
по компенсационной схеме

1 – поглощающий слой; 2 – металлическая токопроводящая площадка; 3 – стержни из материалов, составляющих термопару; 4 – основание

$t_{\text{лост}} = (0,1 \div 0,5) \text{ с}$

г) Оптико-акустические приемники (приемники Голея)

Действие основано на изменении давления газа при его нагревании ИК излучением



1 - окошко для ИК излучения 2 - поглощающая пленка 3 - зеркальная мембрана 4 - газовая камера 5 - капиллярный канал 6 - стеклянное окошко

Нагревается пленка 2



повышается давление газа



деформируется мембрана 3



определяется дефокусировка светового пучка от вспомогательного источника, отражённого от зеркальной поверхности 3

$$t_{\text{полст}} = (0,001 \div 0,005) \text{ с}$$

3 Определение основных характеристик колебательного движения двухатомных молекул

а) определим основные характеристики колебательного движения молекулы ν_0 , χ , k и её энергию диссоциации D

Для двухатомной молекулы:

$$\nu = \nu_0 K \left[1 - \chi(K + 2\nu + 1) \right] \quad K = \Delta\nu = 1, 2, \dots$$

При $\nu = 0$

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0(1 - 2\chi) \\ \nu_2 &= 2\nu_0(1 - 3\chi) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{основной тон (K=1)} \\ \text{первый обертон (K=2)} \end{array}$$

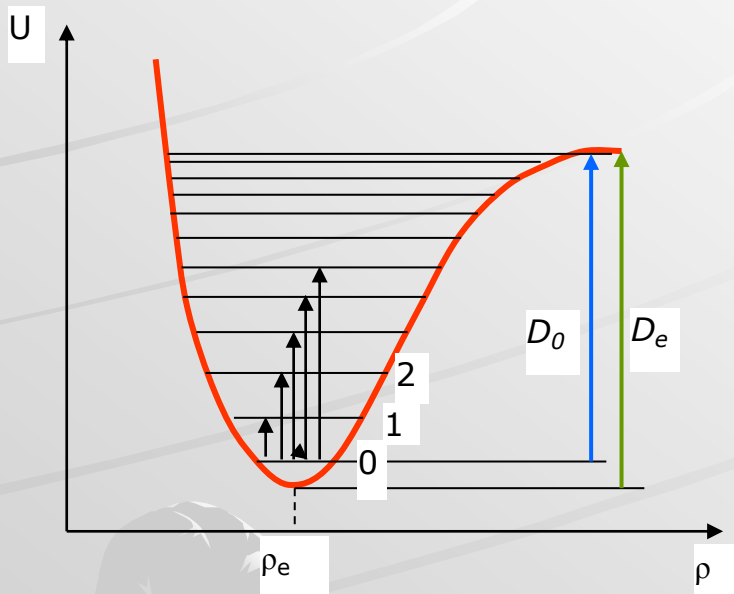
Зная экспериментальные значения частот ν_1 и ν_2

получим

$$\chi = \frac{2\nu_1 - \nu_2}{2(3\nu_1 - \nu_2)}$$

$$\nu_0 = 3\nu_1 - \nu_2$$

Определение энергии диссоциации D_e , D_0



$$U = D_e \left[1 - e^{-a(\rho - \rho_e)} \right]^2$$

$$E_\nu = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$E_{\nu_{zp}} = D_e$$

при
и

$$\nu = \nu_{zp}$$

$$\frac{dE_\nu}{d\nu} = 0$$

$$h\nu_0 - 2h\nu_0 \chi \left(\nu_{zp} + \frac{1}{2} \right) = 0$$

$$\left(\nu_{zp} + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2\chi}$$

Потенциальная кривая, уровни энергии и разрешенные переходы в спектре поглощения ангармонического осциллятора

$$D_e = E_{\nu_{zp}} = \frac{h\nu_0}{4\chi}$$

$$E_0 = \frac{h\nu_0}{2}$$

$$D_0 = D_e - E_0 = h\nu_0 \left(\frac{1}{4\chi} - \frac{1}{2} + \frac{\chi}{4} \right)$$

4 Определение силовых полей молекулы

Нахождение силовых полей $U(q)$

для молекулы - **некорректно поставленная задача.**

Только для **двухатомной молекулы** существует взаимнооднозначная связь между гармонической частотой ν_0 и силовой постоянной k :

$$\nu_0 = 3\nu_1 - \nu_2$$

Учтём

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 4\pi^2 \mu \nu_0^2 = 4\pi^2 \mu (3\nu_1 - \nu_2)^2$$

силовая постоянная химической связи

$$U = \frac{1}{2} k q^2$$

в гармоническом приближении

в ангармоническом приближении

$$U = U_0 + \frac{1}{2} k q^2 + g q^3 + j q^4 + \dots$$

$$g = \frac{k (B_e^2 + \alpha_e 2\pi\nu_0)}{12 B_e^2 r_e^2}$$

$$j = \frac{(5g^2 B_e r_e^2 - 2k 2\pi\nu_0 \chi_e)}{6k B_e r_e^2}$$

A photograph of a lush green field with several small, five-petaled pink flowers. The flowers have a white center and are scattered throughout the dense green foliage. The background is slightly blurred, emphasizing the foreground plants.

Желаю успехов!