# ЛЕКЦІЯ №1

## Загальні відомості про предмет

Дисципліну "Фізичні методи дослідження" (ФМД) студенти вивчають впродовж одного семестру в обсязі 64 год − 32 год лекційних і 32 год практичних занять. З 2005/2006 навч. року запроваджено кредитно-модульну систему оцінювання знань з ФМД, яка постійно вдосконалювалась. Матеріал поділяється на 2 змістові модулі, кожен з яких закінчується модульною контрольною роботою. Максимальна кількість балів, яку можна одержати за цю контрольну, є 15. За правильні відповіді чи розв'язки завдань біля дошки можна отримати сумарно до 20 балів. Максимальна кількість балів, яку можна отримати за іспит − 50. Оцінка визначається за сумарною кількістю балів згідно таблиці:

| сума балів | результат |
|---|---|
| 51-70 | "задовільно" |
| 71-89 | "добре" |
| 90-100 | "відмінно" |

## Рекомендова література

1. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1. –М.: Мир, 1981. –422 с.

2. Драго Р. Физические методы в химии. Т.2. –М.: Мир, 1981. –456 с.

3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. –М.: ВШ, 1987. –367 с.

4. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. -М.: Высшая школа, 1889. –288 с.

5. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. –М.: Мир, 1985. –384 с.

6. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. –М.: Высшая школа, 1984. –336 с.

7. Казицына Л.А., Куплецкая Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. –М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. –240 с.

8. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. –М.: Высшая школа, 1988. –271 с.

9. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. –Л.: Химия, 1986. –176 с.

10. Сергеев М.М. Спектроскопия ЯМР. –М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. –279 с.

11. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. –Л.: Химия, 1985. –248 с.

12. Дж. Бранд, Г. Эглинтон. Применение спектроскопии в органической химии. −М.: Мир, 1967. − 279 с.

13. Воловенко Ю.М., Туров О.В. Ядерний магнітний резонанс. –Київ: ВТФ "Перун", 2007. –480 с.

## Вступ до ФМД

*Фізичні методи дослідження* − це методи, що грунтуються на взаємодії випромінювання, поля чи потоку частинок з речовиною. Результати такої взаємодії дають цінну інформацію про досліджуваний об'єкт.

Отже, в основі ФМД є теорія взаємодії випромінювання, поля чи потоку частинок з речовиною, в процесі якої проявляються ті чи інші властивості речовини та її молекул.

Кожен метод має *пряме* та *обернене* завдання.

*Пряме завдання методу* − це визначення результату взаємодії випромінювання, поля чи потоку частинок з речовиною, яка володіє певною сукупністю фізичних властивостей. На основі реалізації прямого завдання розробляється теорія методу.

Якщо сукупність властивостей речовини позначити як **x**, а результат взаємодії з випромінюванням як **I**, то ця величина буде залежати від **x**. По-іншому кажуть, то **I** є функцією **x**:

$$\mathbf{I} = f(\mathbf{x}) .$$

Пряме завдання методу полягає у вмінні розраховувати (прогнозувати) величину **I** при відомому **x**. Розробка теорії методу переважно розпочинається з одержання масиву експериментально виміряних значень **I** при різних **x** (для різних речовин чи їх концентрацій).

Значно важливішим для дослідників є вирішення оберненого завдання методу.

*Обернене завдання методу* − це визначення фізичних властивостей речовини або параметрів її молекул на основі експериментально виміряного результату її взаємодії з випромінюванням, полем чи потоком частинок.

Фактично це завдання полягає в інтерпретації результатів експерименту, одержаних фізичним методом. Враховуючи можливості вирішення оберненого завдання оцінюють такі характеристики методу, як *чутливість*, *точність*, *доступність*, *практичність* і т.п.

Не всі параметри досліджуваного об'єкта, які включені в пряме завдання методу, можуть бути визначенні при розв'язанні оберненого завдання. У цьому відношенні розрізняють *коректно* чи *некоректно поставлене завдання*.

Завдання методу *поставлене коректно*, якщо на основі експериментальних даних, одержаних цих методом, можна однозначно встановити (розрахувати) потрібний параметр речовини чи її молекул. Крім того, розрахований параметр повинен бути стійким до невеликих змін результатів експерименту. Якщо з результатів експерименту цього зробити в принципі неможливо, то завдання посталене *некоректно*.

Наприклад, в коливальній спектроскопії при знаходжені силових сталих може виявитись, що їх кількість є більшою за число частот нормальних коливань.

Обернені завдання фізичних методів здебільшого є некоретно поставленими. Інакше кажучи, неможливо абсолютно надійно і однозначно розрахувати потрібний параметр досліджуваного об'єкта на основі результату, одержаного певним фізичним методом. Крім цього, слід пам'ятати, що в кожному конкретному фізичному методі проявляються лише певні властивості речовини (а не всі відразу). Тому, для підвищення надійності результатів та для визначення повного набору властивостей, необхідно враховувати додаткову інформацію про об'єкт, одержану іншими методами.

## Характеристичний час методу

Акт взаємодії випромінювання чи потоку частинок з речовиною відбувається за певний проміжок часу. Якщо досліджувана система за цей час змінюється, то результат взаємодії усереднюється по декількох станах системи. Тому необхідно ввести поняття *характеристичного часу методу*, який можна співставити з часом життя тих чи інших форм і станів системи.

Формулювання цього поняття можна зробити з *принципу невизначеності Гейзенберга*, оскільки воно фактично є наслідком цього принципу.

Нехай $\Delta E$ і $\Delta t$ − вимірювані інтервали енергії (наприклад різниця енергій двох станів системи) і часу, то, згідно принципу невизначеності Гейзенберга, маємо:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \ , \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \ ,$$

де $\hbar$ і $h$ − сталі Дірака і Планка, відповідно. Оскільки $\Delta E = h\nu$ ($\nu$ − частота переходу чи випромінювання, яке взаємодіє з системою), то одержуємо таку залежність:

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{\hbar}{h\nu} = \frac{1}{2\pi\nu} \qquad (1.1)$$

Отже, *характеристичний час методу* ($t_{хар}$) − величина, що обернено пропорційна частоті $\nu$ (Гц) квантових переходів системи, які є в основі цього і можуть ним досліджуватись. Зв'язок характеристичного часу з довжиною хвилі такий:

$$\text{оскільки } \nu = \frac{c}{\lambda} \ , \text{ то } \Delta t = \frac{\lambda}{2\pi c} \qquad (1.2)$$

Для потоку частинок, використовуючи рівняння де Бройля $\lambda = h/(m\upsilon)$, маємо:

$$\Delta t = \frac{\hbar}{E} = \frac{2\hbar}{m\upsilon^2} \qquad (1.3)$$

Використовуючи вищезгадані рівняння можна знайти характеристичний час методу, якщо відома частота квантового переходу (1.1), довжина хвилі випромінювання (1.2) або швидкість чи енергія пучка частинок (1.3).

## Класифікація ФМД

Фізичні методи дослідження можна класифікувати як *за характером взаємодії* речовини з випромінюванням, полем чи потоком частинок, так і *за властивостями речовини*, які можна визначати цими методами.

<u>За характером взаємодії</u>: методи оптичної і радіоспектроскопії, дифракційні, електричні, іонізаційні і т.д.

<u>За визначуваними властивостями речовини</u>: методи визначення геометричної будови молекул, дипольних моментів, електронних коливальних та обертальних енергетичних станів і спектрів молекул, симетрії, силових полів, енергій іонізації і т.д.

Арсенал фізичних методів дослідження, які є на озброєнні хіміків, дуже великий. Приведемо коротку характеристику окремих з них.

## Дифракційні методи

*Дифракційні методи* грунтуються на розсіюванні випромінювання чи потоку частинок внаслідок взаємодії з досліджуваним об'єктом. Розсіювання при цьому є пружним, тобто не супроводжується зміною енергії випромінювання чи потоку частинок. В дифракційних методах ключову роль відіграють хвильові властивості випромінювання чи потоку частинок.

Довжина хвилі електромагнітного випромінювання пов'язана з енергією її фотонів такою залежністю:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{ch}{E},$$

де $E$ − енергія фотона, $c$ − швидкість світла, $h$ − стала Планка.

Потік частинок теж має хвильові властивості і може розсіюватись. Частинкам з масою $m$, які рухаються з швидкістю $\upsilon$, відповідає електромагнітна хвиля:

$$\lambda = \frac{h}{m\upsilon} \quad (\textit{рівняння де Бройля}).$$

Основна умова дифракції полягає в тому, що $\lambda$ має бути близькою або меншою за відстані між атомами досліджуваного об'єкта:

$$\lambda \le r \ .$$

В дифракційних методах вимірюють залежність інтенсивності розсіяного світла від кута розсіювання θ, тобто знаходять функцію I(θ). Дифракційна картина є результатом інтерференції (накладанні хвиль) розсіяного світла.

На даний час найважливішими є три дифракційні методи:

| Метод | $\lambda$, нм | одержання випромінювання |
|---|---|---|
| *електронографія* | ≈ 0,005 | "швидкі" електрони, прискорені в полі високої напруги (40-60 кВ) |
| *рентгенографія* | ≈ 0,1 | катодне випромінювання рентгенівських трубок |
| *нейтронографія* | ≈ 0,1 | "теплові" нейтрони, сповільнені на виході з ядерного реактора |

Суттєвим недоліком нейтронографії, що обмежує її застосування, є необхідність джерела нейтронів − ядерного реактора. Апаратурне забезпечення інших дифракційних методів значно простіше, що й зумовлює їх широке застосування.

Хоч всі зазначені методи відповідають основній умові дифракції ($\lambda \le r$), використовують їх дещо по-різному. Пояснюється це різним характером взаємодії рентгенівського випромінювання, пучка електронів та нейтронів з речовиною:

− Рентгенівські промені розсіюються *електронами атомів та молекул*.

− Пучок електронів розсіюється *електричним полем*, утвореним ядрами та електронами.

− Нейтрони розсіюються *ядерними силами*.

Звичайно, не все випромінювання, що потрапляє на речовину, розсіюється. Інтенсивність розсіювання (частка розсіяного світла) для електронів, рентгенівського випромінювання та нейтронів описується таким співвідношенням:

$$I_e : I_p : I_н \approx 10^6 : 1 : 10^{-2} \ .$$

Отже, максимальне розсіювання характерне для потоку електронів. Тому електронографію переважно використовують для дослідження тонких плівок а також будови молекул у газовій фазі. Рентгенографію та нейтронографію використовують у структурних дослідженнях речовин в конденсованій фазі. Внаслідок меншої здатності до розсіювання нейтронів (порівняно з рентгенівськими променями), розміри досліджуваного об'єкта у нейтронографії мають бути дещо більшими (декілька мм).

Цими загальними відомостями ми обмежимо розгляд дифракційних методів, які здебільшого використовують для дослідження кристалічної будови речовин і тому детальніше вивчаються в курсі кристалохімії.

## Спектроскопічні (спектральні) методи

*Спектроскопічні методи* грунтуються на дослідженні залежності інтенсивності поглинання, емісії чи розсіювання випромінювання від частоти чи довжини хвилі, тобто на вимірюванні спектрів поглинання чи емісії. Математичною мовою кажуть, що в цих методах визначають функцію інтенсивності поглинання чи випромінювання:

$$I = f(\nu) \quad \text{чи} \quad I = f(\lambda) \quad .$$

Спектроскопічні методи дозволяють вивчати енергетичні стани атомів і молекул, визначати різницю енергетичних рівнів, яка зв'язана з частотою переходу:

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} = \frac{\Delta E_{12}}{h}$$

Ці методи дають можливість оцінювати ймовірність переходу за інтенсивністю смуги, а на цій основі й інші характеристики молекул − симетрію, геометричну будову, електричні властивості і ін. Сукупність спектроскопічних методів охоплює широкий діапазон частот ЕМВ і, відповідно, вимірюваних енергій $\Delta E_{12}$ (табл. 1.1).

**Таблиця 1.1. Основні характеристики спектроскопічних методів**

| Випромінювання | Тип переходу (*метод*) | $\nu$, Гц | $\lambda$ |
|---|---|---|---|
| гамма-випромінювання | ядерні переходи (*ЯГР - ядерний гамма-резонанс*) | $10^{21}$ - $10^{18}$ | $10^{-4}$ - 0,3 нм |
| ретгенівське випромінювання | переходи внутрішніх електронів атома (*рентгенівська спектроскопія*) | $10^{18}$ - $10^{16}$ | 0,3 - 10 нм |
| ультрафіолет (УФ) | переходи валентних електронів (*електронні спектри*) | $10^{16}$ - $10^{15}$ | 10 - 400 нм |
| видима ділянка | переходи валентних електронів (*електронні спектри*) | $(7{,}5\text{-}4)\cdot 10^{14}$ | 400 - 750 нм |
| інфрачервоне випромінювання (ІЧ) | коливальні переходи (*ІЧ-спектроскопія*) | $10^{14}$ - $10^{12}$ | 0,75 - 50 мкм |
| дальня ІЧ-ділянка | скелетні та крутильні коливання молекул | $(6\text{-}0{,}1)\cdot 10^{12}$ | 50 - 1000 мкм |
| мікрохвильова ділянка | обертальні переходи (*обертальні спектри молекул*) | $10^{11}$ - $10^{8}$ | 0,1 - 100 см |
| короткі радіохвилі | переорієнтація ядерного чи електронного спіну (*ЯМР − ядерний магнітний резонанс ЯКР − ядерний квадрупольний резонанс ЕПР − електронний парамагнітний резонанс*) | $10^{8}$ - $10^{5}$ | 1 - 1000 м |

Тому спектроскопічні дослідження охоплюють різні типи переходів − електронні, коливальні, обертальні, а також переходи, що пов'язані із зміною напрямку магнітного моменту електронів та ядер.

Оскільки лінії у спектрі відповідають енергетичним переходам (атомів чи молекул) і характеризують імовірність таких переходів, то їхня інтенсивність є пропорційна до числа частинок на вихідному енергетичному рівні − нижньому при поглинанні і верхньому при емісії. За умови теплової рівноваги заселеність рівнів визначається розподілом Больцмана:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{kT}\right),$$

де $N_2$ і $N_1$ − число молекул з енергією $E_2$ і $E_1$, відповідно;
$g_2$ і $g_1$ − "вагові" множники енергетичних рівнів $E_2$ і $E_1$, відповідно
(вони пов'язані з ступенями виродження рівнів)
$\Delta E_{21}$ − різниця енергій ($\Delta E_{21} = E_2 - E_1$) рівнів;
$k$ − стала Больцмана ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);
$T$ − абсолютна температура.

Інтенсивність лінії у спектрі пропорційна також ймовірності енергетичного переходу, яка визначається квантово-механічними правилами відбору.

Характеристики спектру (кількість ліній чи смуг, їх частоти та інтенсивності) залежать від цілої сукупності молекулярних параметрів і властивостей речовини, які можна вивчати при вирішенні обернених завдань спектроскопічних методів.

## Оптичні та деякі інші методи

*Оптичні методи* подібні до спектроскопічних, однак мають певні особливості. Цими методами здебільшого вивчають деякі вторинні ефекти взаємодії випромінювання з речовиною (часто до цим методів відносять і визначення молярного коефіцієнту поглинання $\varepsilon_\lambda$):

1) $n$ − показник заломлення: $n = c/v$ ($c$ − швидкість світла у вакуумі і $v$ − швидкість світла у речовині);
2) $\alpha$ − кут повороту площини поляризації плоскополяризованого світла при проходженні через оптично активну речовину;
3) $\rho$ − коефіцієнт деполяризації, тобто відношення інтенсивності розсіяного під кутом $90^o$ світла з поляризацією, що перпендикулярна площині падаючого плоскополяризованого світла $I_\perp$, до інтенсивності розсіяного світла з паралельною поляризацією $I_\parallel$: $\rho = I_\perp / I_\parallel$ .
4) $\alpha(B)$ − ефект Фарадея, залежність кута повороту площини поляризації світла від величини напруженості магнітного поля. Та деякі інші.

Результати оптичних методів використовують для ідентифікації речовин, вивчення взаємного впливу атомів у молекулі, розрахунку поляризованості молекул, дослідження впливу розчинника і т.д.

У *мас-спектрометрії* вивчають розподіл іонів за масою, утворених при іонізації молекул різними методами.

У *фотоелектронній спектроскопії* досліджують взаємодію рентгенівського чи УФ-випромінювання з речовиною, аналізуючи розподіл вибитих електронів за енергією.

Методом *діелькометрії* вимірюють діелектричну проникливість (зміну електричного поля під дією речовини), що дозволяє визначати величину електричного дипольного моменту (μ) − важливої інформації про речовину, зокрема для дослідження геометрії її молекул.

*Магнетохімічні* дослідження дають можливість оцінити (за ступенем парамагнетизму) число неспарених електронів в атомах речовини. Метод грунтується на тому, що парамагнітні речовини втягуються в магнітне поле, а діамагнетики виштовхуються ним.

## Природа електромагнітного випромінювання

Електромагнітне випромінювання (ЕМВ) можна розглядати як поширення хвилі або як потік частинок − квантів (фотонів). Це т.з. *корпускулярно-хвильовий дуалізм* ЕМВ. Хвильова природа випромінювання проявляється в таких оптичних явищах: *дифракція*, *інтерференція*, *заломлення*, *розсіювання*, *відбиття*. Корпускулярна природа ЕМВ необхідна для пояснення процесів *випромінювання* і *поглинання* світла атомами чи молекулами.

За Максвелом, ЕМВ − це коливання напруженості електричного і магнітного полів (вектори напруженості цих полів перпендикулярні між собою) (рис. 1.1).

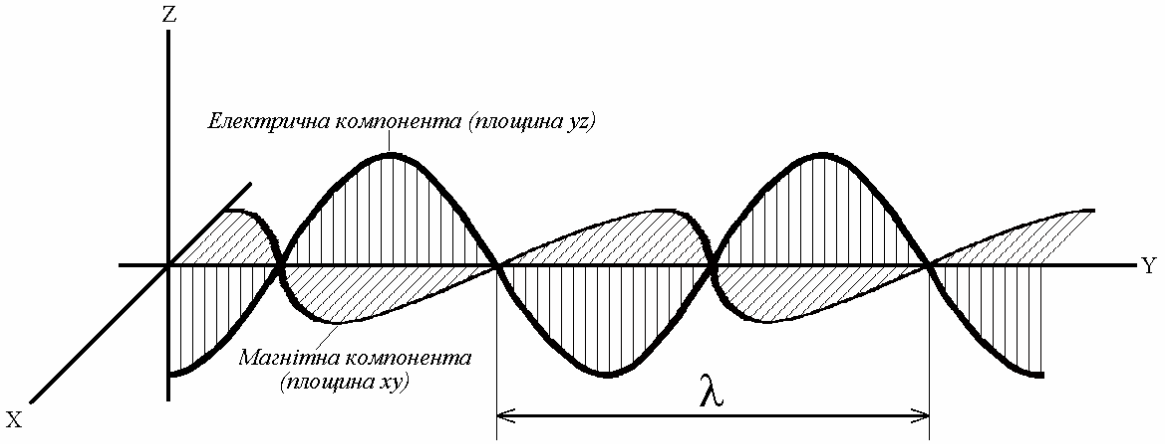


Рис. 1.1. Електрична і магнітна компоненти плоскополяризованого ЕМВ

За *площину поляризації* плоскополяризованого ЕМВ прийнято вважати площину коливання напруженості електричного вектора.

*Інтенсивність* електромагнітної хвилі характеризує потужність ЕМВ і є пропорційною до квадрату її амплітуди.

*Довжина хвилі* ($\lambda$) − відстань, що проходить хвиля за час одного повного коливання (нм, мкм, мм і т.д.).

*Частота* ($\nu$) − це число, що показує скільки разів електричне (чи магнітне) поле досягає свого максимального значення за 1 с (Гц, $с^{-1}$).

*Хвильове число* ($\tilde{\nu}$) − це число довжин хвиль на одиницю довжини ($см^{-1}$).

*Швидкість поширення* ($\upsilon$) − швидкість поширення хвилі у певному середовищі. Якщо середовище відсутнє (вакуум), то $\upsilon = c = 3 \cdot 10^8$ м/с. Зв'язок швидкості поширення хвилі з її довжиною та частотою:

$$c = \lambda \nu .$$

Випромінювання з однією (однаковою) довжиною хвилі називається *монохроматичним*, з різними − *поліхроматичним*.

*Показник заломлення* ($n$). Електромагнітна хвиля поширюється у матеріальному середовищі повільніше, ніж у вакуумі. Показник заломлення − це число, яке показує, у скільки разів швидкість ЕМВ у певному середовищі є меншою за його швидкість у вакуумі. Величина $n$ залежить не лише від природи середовища, але й від довжини хвилі ЕМВ (це фізична основа дії призм, як диспергуючих елементів):

$$n_\lambda = \frac{c}{v_\lambda} .$$

Хоч при переході ЕМВ з вакууму у матеріальне середовище його швидкість зменшується, однак частота залишається незмінною (зменшується лише довжина хвилі):

вакуум: $c = \lambda_в \nu_в$ мат. середовище: $v = \lambda_c \nu_c$

Оскільки $c > \upsilon$ і $\nu_в = \nu_c$, то $\lambda_в > \lambda_c$

Чим більша частота випромінювання, тим меншою є його швидкість в матеріальному середовищі і тим більшим є коефіцієнт заломлення. Отже $n$ є функцією частоти (чи довжини хвилі): $n = f(\nu)$, $n = f(\lambda)$. Така функція називається *дисперсією коефіцієнта заломлення*.

## Кількісні характеристики ЕМВ

Для кількісної оцінки ЕМВ, яке взаємодіє з матеріальною системою, використовують дві основні характеристики:

*Інтенсивність випромінювання* ($I$) − це енергія випромінювання, що проходить за 1 с через 1 м$^2$ поверхні, яка перпендикулярна до напрямку поширення ЕМВ. Для монохроматичного випромінювання величину $I$ можна виразити через кількість фотонів, що проходить через 1 м$^2$ поперечної поверхні. Фотони, які проходять через 1 м$^2$ поверхні і мають швидкість с, через 1 с заповнять паралелепіпед з основою 1 м$^2$ і висотою $3 \cdot 10^8$ м. В одному 1 м$^3$ такого паралелепіпеду є $I/c$ фотонів. Звідси виводиться поняття густини випромінювання.

*Густина випромінювання* ($\rho$) − це енергія фотонів ЕМВ, що міститься в 1 м$^3$ опромінюваної системи. По-іншому, $\rho$ можна вважати об'ємною концентрацією фотонів.

<u>У вакуумі</u>: $I = \rho c$

<u>У матеріальному середовищі</u>: $I = \rho \upsilon = \rho c/n$ ($n$ − показник заломлення)

Кількісною характеристикою випромінювання також є *енергія фотона*:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} ,$$

$$h = 6{,}63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж·с} \ (\textit{стала Планка}) .$$

Взаємодія ЕМВ з речовиною супроводжується енергетичними переходами атомів та молекул. Кожен такий перехід відповідає фотону строго певної енергії і, відповідно, певної частоти (і довжини хвилі). У спектрі це відповідало б лініям безмежно малої товщини, однак реальні лінії є розширеними і фактично − це вузькі смуги з певною шириною. Розглянемо причини такого характеру ліній у спектрі.

## Фактори, які визначають ширину спектральних ліній

Жоден спектр не є абсолютно лінійчастим, навіть якщо відбувається поглинання (абсорбція) чи випромінювання (емісія) строго монохроматичного світла.

Причини такого розширення ліній:

**1**. *Розширення квантових енергетичних рівнів*. Натуральна ширина спектральних ліній визначається часом життя частинки у збудженому стані. Із співвідношення невизначеностей Гейзенберга маємо:

$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$, де $\hbar = h/2\pi$ , $\Delta t$ − час життя частинки у збудженому стані

Чим більший цей час, тим меншою є ширина спектральної лінії.

**2**. *Ефект Доплера*. У хаотичному тепловому русі в кожен момент часу одні частинки наближаються до детектора випромінювання, інші − віддаляються. Якщо в процесі емісії частинка наближається, то детектор сприймає вилучене нею випромінювання як таке, що має дещо більшу частоту, ніж для випадку віддалення частинки від нього. І чим більшою є швидкість руху випромінюючої частинки по відношенню до детектора, тим більшим є цей ефект. Розширення є симетричним − однаковим як у бік зменшення, так і у бік збільшення частоти реєстрованого випромінювання. Кількісно це розширення описується рівністю:

$$\Delta \nu_D = 7{,}16 \cdot 10^{-7} \nu \sqrt{\frac{T}{m}}$$

де $\Delta\nu_D$ - розширення Доплера, Гц
$\nu$ - частота випромінювання, Гц
$T$ - абс. температура, К
$m$ – відносна атомна маса випромінюючої частинки, а.о.м.

**3**. *Розширення Лоренца*. Внаслідок зіткнень відбувається певна деформація частинок, що призводить до деякого збурення енергетичних станів зовнішніх електронів. Тому спектральні лінії електронних переходів розширюються. Крім цього, зіткнення зумовлюють зменшення часу життя частинок у збудженому стані, що в свою чергу також призводить до розширення ліній (див. вище причину №1).

**4**. *Ефекти Зеємана і Штарка*. В електричному чи магнітному полях енергетичні рівні частинки розщеплюються на підрівні (при цьому частково чи повністю усувається виродження енергетичних станів). Ці явища відомі, як ефект Штарка (в електричному полі) і ефект Зеємана (у магнітному). Ці поля виникають внаслідок наявності заряджених частинок (зокрема у плазмі).

Лінійчасті спектри характерні для вільних атомів. Спектри ж молекул здебільшого містять не лінії, а смуги з напівшириною до декількох десятків нм. Причиною цього є "розмитість" електронних рівнів молекул, внаслідок наявності коливальних і обертальних підрівнів (рис. 1.2).

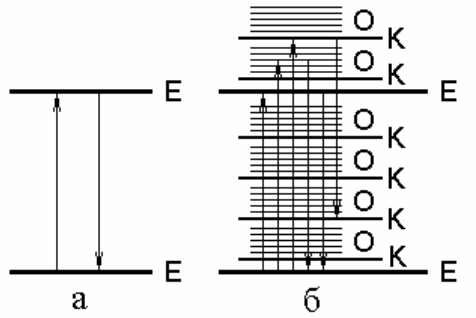


Рис.1.2. Схематичне зображення електронних переходів у вільних атомах (а) і молекулах (б).
Рівні енергії:
E – електронні
K – коливальні
O – обертальні

## Параметри спектральної смуги

Спектральна лінія при "близькому розгляді" здебільшого має форму симетричної смуги, контур якої описується дзвонеподібною кривою $I = f(\nu)$, зображеною на рис. 1.3.

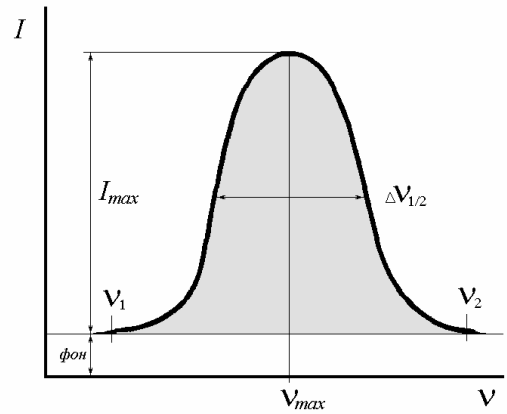


Рис. 1.3. Спектральна смуга

Основні параметри смуги:

1. *Частота максимуму* ($\nu_{max}$ або $\nu_o$) − частота, якій відповідає максимальна інтенсивність емісії (або абсорбції чи розсіювання).

2. *Максимальна інтенсивність* ($I_{max}$) − максимальне значення інтенсивності.

3. *Інтагральна інтенсивність* ($I_\infty$) − площа під кривою $I = f(\nu)$, обмежена фоновим значення інтенсивності:

$$I_\infty = \int_{\nu_1}^{\nu_2} I d\nu$$

4. *Молярна інтенсивність* ($I_{мол}$) − інтенсивність при концентрації речовини 1 М:

$$I_{мол} = I / C$$

5. *Напівширина смуги* ($\Delta\nu_{1/2}$) − ширина смуги при $I = 1/2 I_{max}$ (див. рис. 1.3).

Який фізичний зміст основних параметрів смуги?

Найінформативнішою є інтегральна інтенсивність ($I_\infty$) − ця величина характеризує ймовірність переходів між електронними рівнями. Інтегральна інтенсивність не залежить від апаратурної функції*, а $I_{max}$ і $\Delta\nu_{1/2}$ в значній мірі залежать від ширини щілини спектрометра.

*Апаратурна функція − характеристика лінійного вимірювального пристрою, яка встановлює зв'язок вимірюваної величини на виході пристрою з дійсним значенням цієї величини на вході.

Параметр $I_{max}$ є допоміжним і немає фізичного змісту. Його величина залежить від ширини смуги і може приймати різні значення − чим більшим є розширення смуги, тим меншим є $I_{max}$ (рис. 1.4). Тому $I_{max}$ використовують для наближеної оцінки, або у випадках, коли ширина смуг, які порівнюють, є однаковою.

Інколи використовують т.з. *диференціальні спектри* − залежності "$\frac{d^n I}{d\nu^n} - \nu$" з $n$ = 1 або 2 (перша або друга похідна $I$ за $\nu$) і *різницеві спектри* − залежності "$\Delta I - \nu$".

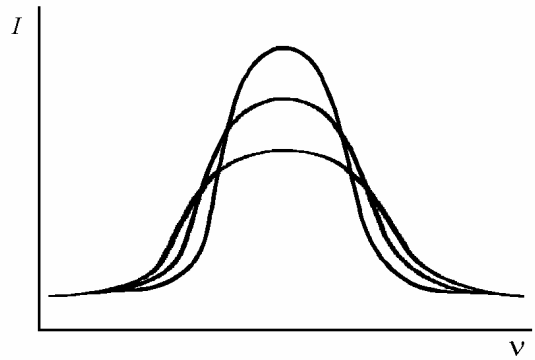


Рис. 1.4. Розширення смуги призводить до зменшення $I_{max}$ .

Правильний вибір контуру смуги неможливий без врахування фону (рис. 1.3).

Причиною виникнення фонового сигналу є переважно т.з. *шум* (анг. noise) − неупорядковані коливання різної фізичної природи, що характеризуються складністю часової і спектральної структури. Шум часто зумовлений коливаннями струмів і напруг реєструючої апаратури, флуктуаціями різного походження. Наявність шумів обмежує чутливість обладнання.

В практиці спектроскопії за фон приймають інтенсивність випромінювання поза межами смуги (смуг).

*Контур смуги* (її форму) можна описати аналітичною функцією $I = f(\nu)$. Для апроксимації (наближеного моделювання) спектральних смуг переважно використовують функції Лоренца і Гауса.

*функція Лоренца*:

$$I = \frac{a}{(\nu - \nu_o)^2 + b^2},$$

де $\nu_o = \nu_{max}$; $b = 2\Delta\nu_{1/2}$; $I_{max} = a/b^2$

*функція Гауса*:

$$I = a' \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_o)^2}{q^2}\right),$$

де exp − основа натур. логарифмів (2,718);
$a' = I_{max}$; $q$ − півширина контура при
$I = \frac{1}{e} I_{max}$ ; $\Delta\nu_{1/2} = 2q\sqrt{\ln 2}$ .

Інтегральну інтенсивність ($I_\infty$) для контурів обох функцій можна розрахувати шляхом інтегрування. Приведемо лише кінцевий результат.

Для функції Лоренца: $I_\infty = \pi \cdot a/b$ ,
Для функції Гауса: $I_\infty = a' q \sqrt{\pi}$ .

Щоб встановити, яка із зазначених функцій (Лоренца чи Гауса) краще описує контур певної смуги, введено поняття *коефіцієнта форми* ($r$):

$$r = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta\nu_{1/2} \cdot I_{max}}{I_\infty}$$

Якщо $r = 1$, то контур ідеально відповідає функції *Лоренца*,
Якщо $r = 1{,}47$, то − функції *Гауса*.

Для експериментально одержаної смуги розраховують коефіцієнт форми і роблять висновок, якій з функцій вона краще відповідає.

Використовуючи ці функції можна розділяти смуги, що перекриваються, за допомогою комп'ютерних розрахунків. ЕОМ апроксимує смуги функціями Лоренца чи Гауса так, щоб сумарний результат відповідав експериментально одержаному спектру:

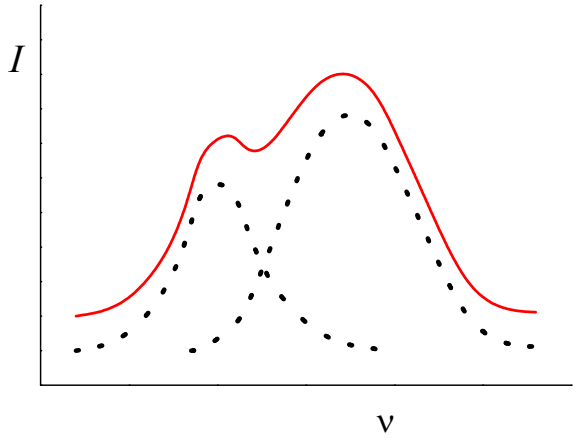


Рис. 1.5. Апроксимація спектру двома функціями (смугами)

## Методи реєстрації спектру

Розглянемо два основні методи реєстрації спектру − *традиційний* (знайомий вам з курсу аналітичної хімії) та метод *фур'є-спектроскопії*.

В *традиційниму* методі досліджуваний зразок опромінюють випромінюванням, неперервно змінюючи його довжину хвилі (частоту) − це т.з. "сканування спектру". В результаті такого сканування одержуються залежність "$I - \nu(\lambda)$" (для емісійних спектрів) чи "$A - \nu(\lambda)$" (для абсорбційних спектрів), де $A$ − оптична густина. Час реєстрації спектру залежить від можливостей апаратури та величини ділянки ЕМВ і становить від декількох хвилин до години.

У методі *фур'є-спектроскопії* на досліджуваний зразок діють <u>поліхроматичним</u> випромінюванням, що містить фотони усіх частот потрібної ділянки ЕМВ. Для одержання спектру використовують інтерферометр (рис. 1.6), під'єднаний до ЕОМ для обробки результатів.

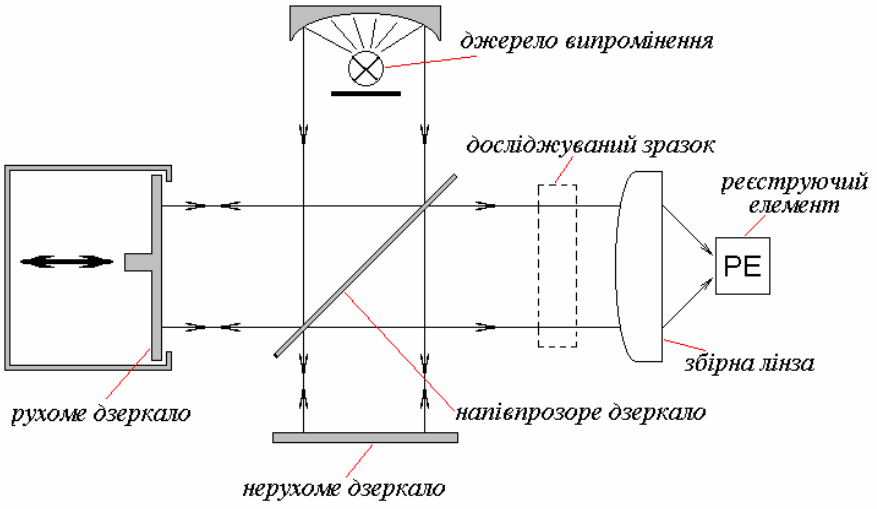


Рис. 1.6. Спрощена схема двохпроменевого інтерферометра Майкельсона

В процесі реєстрації спектру (1-3 с з часовим кроком ≈1 мс) прилад змінює оптичних шлях одного з двох променів (завдяки рухомому дзеркалу), що в свою чергу змінює інтерференційну картину. Одержана інтерферограма − це залежність сигналу від різниці оптичного шляху променів і є функцією енергії випромінювання джерела, видозміненої поглинанням зразка. Не вдаючись у деталі математичного апарату перетворення фур'є, зазначимо, що комп'ютерна програма перераховує одержану функцію у вигляд $I = f(v)$.

Фур'є-спектроскопія на базі інтерферометрів має ряд переваг, порівняно із звичайними спектрометрами:

− *Виграш в енергії*. В кожен момент часу на зразок (і реєструючий елемент) потрапляє випромінювання всього досліджуваного діапазону спектру ЕМВ, а не лише вузька ділянка, що визначається диспергуючим елементом і шириною щілини у традиційних спектрометрах.

− Прямим наслідком попередньої переваги є *виграш у часі* реєстрації спектру. Сучасні фур'є-спектрометри роблять це за 1-3 с. Практичне використання перетворення фур'є у спектрометрії стало можливим за рахунок бурхливого розвитку комп'ютерної техніки, що здатна з високою швидкістю приймати, зберігати в пам'яті та математично обробляти сигнали приладу (десятки тисяч значень за 1 с).

− Значною перевагою є можливість *підвищення роздільної здатності* інтерферометра (до $10^{-2}$ $см^{-1}$) без збільшення променевої енергії джерела випромінювання. Роздільна здатність фур'є-спектрометра пропорційна до максимальної різниці оптичного шляху променів, яку дуже легко можна збільшувати.

− За рахунок багатократного сканування та усереднення одержаних даних фур'є-спектрометри здатні забезпечити високу *чутливість* і *точність* вимірювання.