

Міністерство освіти і науки України  
Запорізький національний університет

П.Ю. Долгорукий, В.Г. Міщенко

## ОПТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

Методичні вказівки до лабораторних робіт  
для здобувачів ступеня вищої освіти магістра  
спеціальності «Прикладна фізика та наноматеріали»  
освітньо-професійної програми «Прикладна фізика»

Затверджено  
Вченою радою ЗНУ  
Протокол № 4 від 28.11.2017

Запоріжжя  
2017

УДК: 535.65:53.082.5(075.8)  
Д641

Долгорукий П.Ю. Оптичні методи дослідження матеріалів: методичні вказівки до лабораторних робіт для здобувачів ступеня вищої освіти магістра спеціальності «Прикладна фізика та наноматеріали» освітньо-професійної програми «Прикладна фізика» / П.Ю. Долгорукий, В.Г. Міщенко. – Запоріжжя: ЗНУ, 2017. – 45 с.

Методичні рекомендації до лабораторних робіт підготовлені відповідно до робочої програми навчальної дисципліни «Оптичні методи дослідження матеріалів» і спрямовані на засвоєння та закріплення основних положень дисципліни та набуття практичних навичок з основних питань даної дисципліни.

Подано зміст лабораторних робіт, контрольні запитання для перевірки рівня засвоєння теоретичного матеріалу, список рекомендованої літератури.

Для здобувачів ступеня вищої освіти магістра спеціальності «Прикладна фізика та наноматеріали» освітньо-професійної програми «Прикладна фізика».

Рецензент *А.М. Андрєєв*, кандидат педагогічних наук, доцент кафедри фізики та методики її викладання ЗНУ

Відповідальний за випуск *В.Г. Міщенко*, доктор технічних наук, професор кафедри прикладної фізики та наноматеріалів ЗНУ, завідувач кафедри

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Лабораторна робота №1. Вимірювання температури оптичними пірометрами.....	5
Лабораторна робота №2. Дослідження спектрів поглинання. Визначення сталої Планка.....	9
Лабораторна робота №3. Дослідження спектру атому водню.....	12
Лабораторна робота №4. Явище комбінаційного розсіювання світла (КРС). Спектральні прилади для вивчення комбінаційного розсіювання світла.....	14
Лабораторна робота №5. Визначення апаратної функції спектрометра.....	23
Лабораторна робота №6. Комбінаційне розсіювання світла в дисперсних середовищах.....	31
Лабораторна робота №7. Особливості спектрів КРС вуглецевих нанотрубок.....	38
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	43

## ВСТУП

Курс «Оптичні методи дослідження матеріалів» належить до дисциплін вільного вибору студента циклу професійної підготовки.

Мета навчальної дисципліни «Оптичні методи дослідження матеріалів» полягає в ознайомленні студентів з фізичними основами методів дослідження матеріалів в оптиці.

Основними завданнями вивчення дисципліни «Оптичні методи дослідження матеріалів» є: поглиблення студентами знань з фізичних основ типових методів структурно-хімічного аналізу речовини та інтерференційно-поляризаційних досліджень; формування практичних навичок роботи з основними фотометричними, інтерференційно-поляризаційними та спектральними методами та приладами; одержання навичок і умінь вирішувати задачі з використанням високотехнологічного обладнання.

У результаті вивчення навчальної дисципліни «Оптичні методи дослідження матеріалів» студент повинен

*знати:*

- класифікацію оптичних приладів;
- фізичні основи типових оптичних методів дослідження речовини;
- методи структурно-хімічного аналізу речовини;
- методи інтерференційно-поляризаційних досліджень;
- базові технологічні процеси нанотехнології;
- принципи роботи спектральних приладів;

*уміти:*

- обирати найбільш оптимальний оптичний метод дослідження в залежності від властивостей та характеристик об'єкта, що вивчається;
- користуватися довідковою, технічною документацією;
- проводити дослідження дисперсних матеріалів на спектральному обладнанні;
- проводити інтерпретацію результатів дослідження.

Вивчення дисципліни «Оптичні методи дослідження матеріалів» передбачає створення цілісного уявлення про експериментальні дослідження та формування базових знань і навичок в області оптичних методів дослідження. Основна ідея курсу спрямована на поєднання теоретичної та практичної підготовки студентів і набуття ними навичок організації науково-дослідної та експериментальної діяльності.

Методичні вказівки призначені для здобувачів ступеня вищої освіти магістра першого року навчання спеціальності «Прикладна фізика та наноматеріали» освітньо-професійної програми «Прикладна фізика».

## Лабораторна робота № 1

Тема: Вимірювання температури оптичними пірометрами.

### 1. Фізичні принципи вимірювання температури

Пірометричними називають методи вимірювання температури тіл за їх тепловим випромінюванням, а відповідні засоби вимірювання температури – пірометрами.

Вимірювання температури пірометрами, на відміну від інших методів, здійснюється дистанційно, тобто не вимагає безпосереднього контакту чутливого елемента приладу з тілом, температура якого вимірюється. Тому такий метод вимірювання температури називають безконтактним.

У пірометрії випромінювання основною величиною, яка характеризує теплове випромінювання тіл, є енергетична яскравість.

Повна енергетична яскравість тіла визначається виразом:

$$B(T) = \int_0^{\infty} B(\lambda, T) d\lambda, \quad (1.1)$$

де  $B(T)$  – повна енергетична яскравість при температурі  $T$ , Вт/(ср·м<sup>2</sup>);

$B(\lambda, T)$  – спектральна енергетична яскравість, віднесена до дуже вузької області спектра  $d\lambda$ , Вт/(ср·м<sup>2</sup>).

Спектральна енергетична яскравість абсолютно чорного тіла описується формулою Планка:

$$B_0(\lambda, T) = C_1' \cdot \lambda^{-5} \left( e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right), \quad (1.2)$$

де  $C_1' = \frac{C_1}{\pi} = 1,191 \cdot 10^{-16}$  Вт·м<sup>2</sup>/ср;

$C_1, C_2$  – сталі коефіцієнти ( $C_1 = 3,7413 \cdot 10^{-16}$  Вт·м<sup>2</sup>;  $C_2 = 1,4388 \cdot 10^{-2}$  м·К);

$\lambda$  – довжина хвилі, м;

$T$  – температура, К;

$e$  – основа натурального логарифма.

Всі реальні тіла відрізняються від абсолютно чорного тіла за випромінювальною здатністю. Якщо позначити  $\varepsilon_T$  і  $\varepsilon_\lambda$  відповідно повний і спектральний коефіцієнти випромінювання, які характеризують, яку частину випромінювальна здатність реального тіла складає від випромінювання чорного тіла, можна написати так:

$$\varepsilon_T = \frac{B(T)}{B_0(T)} \quad (1.3)$$

$$\varepsilon_\lambda = \frac{B(\lambda, T)}{B_0(\lambda, T)}, \quad (1.4)$$

де  $V(T)$ ,  $V_0(T)$  – повні енергетичні яскравості;

$V(\lambda, T)$ ,  $V_0(\lambda, T)$  – спектральні енергетичні яскравості відповідно реального й чорного тіла.

Наведені рівняння описують залежність між температурою і спектральною енергетичною яскравістю для монохроматичного випромінювання. У природі, однак, монохроматичних випромінювань не існує, тому вимірювання виконуються завжди в деякому вузькому спектральному інтервалі, який приймають за квазімонохроматичний з довжиною хвилі  $\lambda_e$ , яка знаходиться всередині цього спектрального інтервалу і залишається сталою в діапазоні температур від  $T_1$  до  $T_2$  із заданою похибкою. В пірметрії довжина хвилі  $\lambda_e$  має назву ефективною довжини хвилі.

Дія пірметрів заснована на використанні однієї з трьох властивостей випромінювання нагрітих тіл: залежності яскравості, кольору або теплового ефекту випромінювання від температури.

При вимірюванні температури пірметрами випромінювання користуються поняттям умовних температур – яскісної, колірної, радіаційної.

Яскісною температурою реального тіла  $\theta$  в світлі довжини хвилі  $\lambda_e$  називається така температура чорного тіла, при якій спектральні енергетичні яскравості реального тіла з температурою  $T$  і чорного тіла в променях такої самої довжини хвилі рівні між собою.

Згідно з цим

$$V(\lambda_e, T) = \varepsilon_\lambda \cdot V_0(\lambda_e, T) = V_0(\lambda_e, \theta) \quad (1.5)$$

або

$$\varepsilon_\lambda \cdot C'_1 \cdot \lambda_e^{-5} \cdot (e^{\frac{C_2}{\lambda_e T}} - 1) = C'_1 \cdot \lambda_e^{-5} \cdot (e^{\frac{C_2}{\lambda_e \theta}} - 1) \quad (1.6)$$

Після перетворення цей вираз набуває вигляду

$$\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda_e}{C_2} \ln \frac{1}{\varepsilon_\lambda} \quad (1.7)$$

Це рівняння дозволяє обчислити дійсну температуру (при  $T \leq 3000$  K) фізичного тіла  $T$ , якщо відомі його спектральний коефіцієнт випромінювання  $\varepsilon_\lambda$  і яскісна температура  $\theta$ , виміряна пірметром.

Радіаційною температурою реального тіла  $T_p$ , називається така температура чорного тіла, при якій його повна потужність випромінювання дорівнює повній енергії, яка випромінюється реальним тілом при температурі  $T$ .

Згідно з цим:

$$V(T) = \varepsilon_T \cdot V_0(T) = V_0(T_p) \quad (1.8)$$

Інтегральна енергетична яскравість описується законом Стефана-Больцмана:

$$V_0(T) = \sigma'_0 \cdot T_p^4, \quad (1.9)$$

де  $\sigma'_0$  – стала, яка дорівнює  $1,8047 \text{ Вт}/(\text{ср} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$ .

На підставі закону Стефана-Больцмана одержимо:

$$\varepsilon_T \cdot \sigma'_0 \cdot T^4 = \sigma'_0 \cdot T_P^4 \quad (1.10)$$

звідки

$$T = T_P \cdot \sqrt[4]{\frac{1}{\varepsilon_T}} \quad (1.11)$$

Ця формула дозволяє виконати перехід до дійсної температури тіла  $T$ , знаючи коефіцієнт випромінювання і радіаційну температуру  $T_P$ , виміряну пірометром.

## 2. Інфрачервоні пірометри.

В роботі використовується інфрачервоний пірометр «Fluke 62 mini». Такий прилад здатний вимірювати температуру дистанційно, що дозволяє використовувати його у наукових цілях для збереження чистоти експериментів, а також для вимірювання, контролю, діагностики в найрізноманітніших сферах діяльності людини без втручання в технологічний процес, роботу чи конструкцію об'єкта. Також, даний пірометр, має широкий діапазон вимірювання (від  $-40^\circ\text{C}$  до  $760^\circ\text{C}$ ). Принцип заснований на тому, що кожному тілу з температурою вище абсолютного нуля ( $-273,15^\circ\text{C}$ ) не залежно від його агрегатного стану властиве теплове (температурне) випромінювання. Тепловим випромінюванням називають передачу енергії від одних тіл до інших в вигляді електромагнітних хвиль за рахунок їх теплової енергії, що знаходиться на інфрачервоній ділянці спектру (довжина хвиль від  $0,74$  мкм до  $1000$  мкм) і з ростом температури його загальна інтенсивність зростає.

Довжина хвилі теплового випромінювання об'єктів залежить від температури їх поверхні. Принцип дії інфрачервоного приладу полягає у вимірюванні амплітуди коливань інфрачервоного випромінювання і перетворення, що відповідає цій величині температурний показник. Тепловий промінь фокусується оптичною системою і потрапляє на датчик, який вимірює довжину хвилі. Потім сигнал надходить в електронний перетворювач, який обчислює температурну величину, що відповідає амплітуді коливань, і передає її на цифровий дисплей.

Інфрачервоні вимірювачі температурних показників відрізняються зручністю в застосуванні. З позитивних властивостей можна назвати наступне:

- Інфрачервоний термометр простий у використанні. Показники відображаються на великому дисплеї. Прилад за допомогою звукових сигналів повідомляє про підвищення температури, закінчення вимірювання.
- Завдяки підсвічуванню дисплея результати вимірів видно вночі.
- Визначення температури можливе в широкому діапазоні, у багатьох термометрах доступно переключення від шкали Цельсія до шкали Фаренгейта.

- З допомогою цих приладів можна отримувати дані на відстані від тіла хворого.
- Інфрачервоний пірометр, на відміну від ртутного термометра, є безпечним приладом.
- За допомогою пристрою можна миттєво виміряти температуру.

### **Завдання**

1. Ознайомитись з інструкцією до пірометра «Fluke 62 mini».
2. Провести вимірювання температури декількох об'єктів в лабораторії за допомогою пірометра (по три рази на кожному об'єкті).
3. Провести вимірювання температури за допомогою наявного термометру.
4. Порівняти дані, одержані при вимірюванні температури термометром і пірометрами випромінювання, розрахувати середні похибки вимірювання температури пірометром.

### **Контрольні питання**

1. На якому фізичному явищі заснований принцип вимірювання температури за допомогою пірометрів?
2. Визначення випромінювальної здатності тіл.
3. Як визначають яскравість і випромінювальну здатність реальних тіл?
4. Визначення яскравості та радіаційної температури тіл та методи їх визначення.
5. Будова і принцип дії оптичного пірометра.
6. Який порядок дій при вимірюванні температури оптичним пірометром?
7. Приклади застосування пірометрів у технологічних процесах.



## Лабораторна робота № 2

Тема: Дослідження спектрів поглинання. Визначення сталої Планка.

### 1. Методика визначення сталої Планка.

Для визначення сталої Планка  $h$  в даній лабораторній роботі вивчають спектр поглинання водного розчину біхромату калію  $K_2Cr_2O_7$ . Відомо, що кванти світла, які поглинаються цим розчином, викликають розпад іонів  $(Cr_2O_7)^{2-}$  згідно рівняння



Найбільша довжина хвилі  $\lambda_{max}$ , яка здатна викликати розпад іона  $(Cr_2O_7)^{2-}$ , відповідає початку поглинання в спектрі розчину і задовольняє умові

$$h \cdot \frac{c}{\lambda_{max}} = W, \quad (2.2)$$

де  $h$  – стала Планка;  $c$  – швидкість світла у вакуумі;  $W$  – енергія, яку необхідно затратити для реакції розпаду іона  $(Cr_2O_7)^{2-}$ .

Ця енергія  $W$  дорівнює

$$W = \frac{Q}{N_A}, \quad (2.3)$$

де  $Q$  – тепловий ефект реакції, для реакції (3.1)  $Q = 2,42 \cdot 10^5$  Дж / моль,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро.

Із співвідношень (2.2) і (2.3) отримуємо робочу формулу для знаходження сталої Планка

$$h = \frac{Q \cdot \lambda}{N_A \cdot c}. \quad (2.4)$$

Лабораторна установка для вивчення спектрів поглинання водних розчинів зібрана на базі монохроматора УМ-2, який використовується як спектроскоп. Оптична схема установки наведена на рис. 2.1, де схематично виділені оптичні елементи, що входять до складу монохроматора.

Як видно з рис.2.1, сфокусоване конденсорною лінзою 3 світло проходить через досліджуваний розчин 4 і потрапляє на вхідну щілину 6 монохроматора. Далі, пройшовши дисперсійну призму 8, світловий промінь через об'єктив зорової труби 9 досягає окуляр 11.

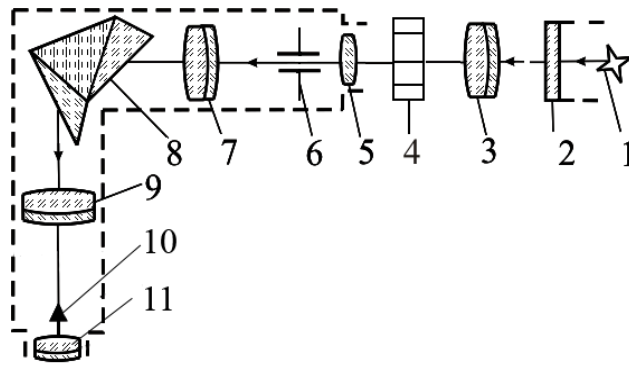


Рис. 2.1. Схема монохроматора УМ-2.

- 1 – джерело світла; 2 – захисний кожух джерела світла; 3 – конденсорна лінза; 4 – кювета з досліджуванним розчином; 5 – збиральна лінза; 6 – вхідна щілина; 7 – об’єктив коліматора; 8 – дисперсійна призма; 9 – об’єктив зорової труби; 10 – візир; 11 – окуляр.

### Завдання

#### 1. Градування монохроматора:

- Розмістити на оптичній лаві перед вхідною щілиною монохроматора конденсорну лінзу, а за нею – неонову лампочку в захисному кожусі.
- Встановити ширину вхідної щілини монохроматора  $\sim 0,22$  мм.
- Увімкнути неонову лампочку в мережу 220 В.
- Сфокусувати за допомогою конденсорної лінзи випромінювання неонові лампочки на вхідну щілину монохроматора.
- Одержати чітке зображення спектральних ліній випромінювання неонові лампочки в окулярі монохроматора, а оптимальну ширину ліній – незначним регулюванням ширини вхідної щілини монохроматора.
- Обертаючи барабан довжин хвиль монохроматора, по чергово встановлювати спектральні лінії неону, які зображені на робочому місці і одночасно видимі в окулярі, навпроти візира монохроматора і робити відліки  $n$  положень спектральних ліній за шкалою барабана. Результати вимірювань записати в таблицю 1.
- Побудувати графік градування монохроматора. Для цього по осі абсцис необхідно відкласти значення довжин хвиль  $\lambda$  спектра випромінювання неону, а по осі ординат – відповідні їм значення відліків  $n$  (у відносних кутових одиницях) за шкалою барабана довжин хвиль монохроматора.

Таблиця 1

$\lambda, \text{Å}$								
$n, \text{відн.од.}$								

#### 2. Вивчити спектр поглинання біхромату калію $K_2Cr_2O_7$ , та визначити сталу Планка:

- Розмістити на оптичній лаві конденсорну лінзу і джерело світла.
- Між вхідною щілиною монохроматора і конденсорною лінзою розмістити предметний столик.
- Увімкнути пульт живлення монохроматора в мережу 220 В. Спостерігати випромінювання з джерела світла .
- Пересуваючи лінзу по оптичній лаві, домогтися чіткого зображення нитки лампочки розжарення джерела світла на вхідній щілині монохроматора. При цьому, спостерігати спектр випромінювання лампочки в окулярі монохроматора.
- Розмістити на предметному столику кювету з досліджуваним розчином.
- Збільшуючи або зменшуючи ширину вхідної щілини монохроматора, домогтися найкращого зображення смуг поглинання.
- Зробити відліки за шкалою барабана довжин хвиль у відносних кутових одиницях положень початку і кінця смуг поглинання (країв темних смуг поглинання на світлому фоні суцільного спектра), а також місце в спектрі, де спостерігається максимум поглинання. Результати вимірювань записати в таблицю 2.
- За кривою градування монохроматора, одержаною в завданні 1, визначити значення  $\lambda$  довжин хвиль, які відповідають початку, кінцю і максимуму поглинання. Знайдені значення  $\lambda$  записати в таблицю 2.
- За знайденим значенням  $\lambda$  довжини хвилі початку поглинання біхромату калію  $K_2Cr_2O_7$  за формулою (2.4) обчислити сталу Планка.

Таблиця 2.1.

Спектральні смуги поглинання						$h \cdot 10^{34}$ , Дж·с
Початок поглинання		Максимум поглинання		Кінець поглинання		
$n$ , відн.од.	$\lambda$ , Å	$n$ , відн.од.	$\lambda$ , Å	$n$ , відн.од.	$\lambda$ , Å	

## Контрольні питання

1. Що називається спектром випромінювання і поглинання атомів і молекул?
2. Які складові включає повна енергія молекули, що визначає її спектр?
3. Типи молекулярних спектрів. Записати формулу, що визначає частоту фотона, який випромінюється молекулою, при зміні всіх видів енергії молекули.
4. Пояснити методику визначення сталої Планка, що застосовується в даній лабораторній роботі.

## Лабораторна робота №3

Тема: Дослідження спектру атому водню.

### 1. Закономірності в спектральних лініях атому водню.

Спектр випромінювання містить в собі цінну інформацію про будову і властивості атомів і молекул речовини. Лінії в спектрах розташовуються закономірно. Окремі лінії в спектрах можуть бути об'єднані в групи ліній, що називаються серіями. Ізольовані атоми хімічного елемента випромінюють цілком визначену, притаманну тільки даному елементу сукупність спектральних ліній.

Найбільш простий спектр має найпростіший атом - атом водню, який складається з одного протона і одного електрона.

Довжини хвиль спектральних ліній атому водню визначається за формулою:

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left( \frac{1}{n^2} + \frac{1}{m^2} \right) \quad (3.1)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі спектральної лінії;  $R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$  - стала Ридберга;  $n$  – номер енергетичного рівня атома, на який здійснюється перехід електрона після випромінювання;  $m$  – номер енергетичного рівня атома, з якого здійснюється перехід електрона після випромінювання.

У видимій частині спектру знаходиться серія спектральних ліній випромінювання атома водню, яка називається серією Бальмера:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (3.2)$$

В ультрафіолетовій області спектра знаходиться серія Лаймана, в інфрачервоній – серії Пашена, Брекета, Пфунда.

У даній роботі вивчаються чотири перші лінії серії Бальмера. Ці лінії мають такі позначення:

$H_\alpha$  – червона лінія ( $m = 3$ );

$H_\beta$  – зелено-блакитна ( $m = 4$ );

$H_\gamma$  – синя ( $m = 5$ );

$H_\delta$  – фіолетова ( $m = 6$ ).

Спостереження спектральних ліній атому водню виконується за допомогою монохроматора УМ-2. Для роботи зі спектрометром його необхідно попередньо проградувати. Для градування зазвичай користуються ртутною лампою. Але, оскільки червона лінія спектру ртуті дуже слабка, для більш точного градування приладу доцільно скористатися неоновим лампою, тому що спектр неону багатий на червоні смуги різних відтінків.

Градування вимагає побудови відповідної кривої (графіка), де по осях відкладаються градусні поділки барабану (вісь X) та довжини хвиль відповідних ліній спектру (вісь Y). Дані для графіка одержуються шляхом спостереження спектральних ліній ртуті і неону, зняттям показників барабану у градусах та відповідності їх табличним значенням довжин хвиль.

Необхідно зауважити, що у спектрі водню поряд з лініями атомного спектру спостерігається спектр молекулярного водню. У зв'язку з цим пошук необхідних ліній слід розпочинати з найбільш інтенсивної червоної лінії  $H_{\alpha}$ . Друга лінія  $H_{\beta}$  - зелено-блакитна. У проміжку між  $H_{\alpha}$  і  $H_{\beta}$  розташовується декілька червоно-жовтих і зелених слабких молекулярних ліній. Третя лінія  $H_{\gamma}$  - синя. Четверта лінія  $H_{\delta}$  - фіолетова.

### Завдання

1. Ввімкнути спектрометр.
2. Обертаючи барабан монохроматора і спостерігаючи в окуляр спектр, відмітити по барабану положення найбільш яскравих ліній спектра атомарного водню  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$  і  $H_{\delta}$  серії Бальмера, коли вони послідовно збігаються з візиром окуляра.
3. Побудувати градувальник графік.
4. За допомогою формули (3.2) визначити у кожному випадку номер рівня  $m$ , з якого електрон переходить на рівень  $n=2$ , випромінюючи фотон з відповідною довжиною хвилі. Дані занести до таблиці 2.1

Таблиця 2.1.

Колір лінії	Показники барабану	Довжина хвилі, $\overset{0}{A}$

### Контрольні питання

1. Які спектри випромінюють вільні атоми?
2. Які серії існують у спектрі атома водню?
3. Який фізичний зміст спектральних термів?
4. Сформулювати постулати Бора.
5. Пояснити, чому, якщо в спектрі випромінювання спостерігається серія Лаймана, то спостерігаються і всі інші серії?
6. Які серії можуть спостерігатися у спектрі поглинання атома водню, якщо він знаходиться в основному стані?

## Лабораторна робота №4

Тема: Явище комбінаційного розсіювання світла (КРС). Спектральні прилади для вивчення комбінаційного розсіювання світла.

### 1. Явище комбінаційного розсіювання світла

Комбінаційне розсіювання світла – це розсіювання світла у рідинах, газах та кристалах, що супроводжується значною зміною його частоти. На відміну від релєївського розсіювання світла, при КРС у спектрі розсіяного випромінювання спостерігаються спектральні лінії, яких немає у лінійчатому спектрі первинного (збуреного) світла. Кількість та місцезнаходження цих ліній визначаються за молекулярною будовою речовини.

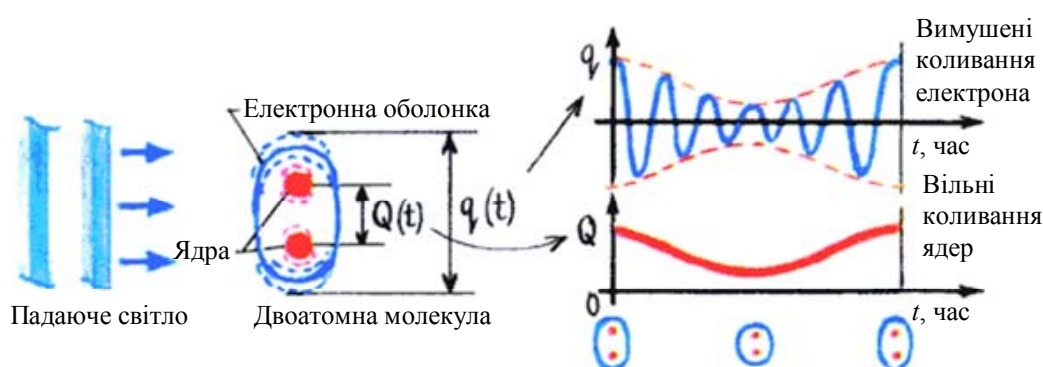


Рис. 4.1. – Класична картина комбінаційного (раманівського) розсіювання світла.

Спектри КРС одержують за допомогою спеціальної оптичної установки, у якій інтенсивний промінь світла концентрується на об'єкті, що вивчається. В якості джерела світла до 60-х років найчастіше використовували ртутні лампи, потім їх замінили лазери. Розсіяне світло спостерігається під кутом розсіяння  $\theta$  ( $\theta = 90^\circ$ ) до напрямку променя, що падає. Спектри КРС реєструються фотографічним або фотоелектричним методом.

КРС можна розглядати як процес, що складається з двох пов'язаних актів: поглинання кванта  $\hbar\omega$  первинного світла частоти  $\omega$  та випромінювання кванта  $\hbar\omega'$  частоти  $\omega'$ , однак на відміну від люмінесценції, при КРС система під дією кванту з енергією  $\hbar\omega$  не переходить у збурений електронний стан навіть на дуже короткий проміжок часу, тому енергія  $\hbar\omega$  первинного кванту може бути значно меншою енергії  $\hbar\omega'$  кванту, що має змогу перевести молекулу із основного електронного стану  $\varepsilon_0$  у збурений електронний стан  $\varepsilon_1$ . У процесі КРС квант світла  $\hbar\omega$  діє на електронну систему молекули, передаючи їй (або отримуючи від неї) частину енергії, до того ж молекула переходить у інший коливальний стан, а розсіяний квант має змінену енергію  $\hbar\omega' = \hbar\omega$ .

КРС, що виникає при переході з незбуреного коливального стану, що характеризується коливальним квантовим числом  $\nu = 0$ , у збурений

коливальний стан з  $\nu=1$ ,  $\nu=2$  і т.д, називається стоксовим КРС. Якщо до взаємодії світла молекула знаходиться у збуреному коливальному стані, то при КРС може перейти у незбурений коливальний стан з  $\nu=0$ , до того ж енергія розсіяного світлового кванту  $\hbar\omega' > \hbar\omega$  - антистоксове КРС. Співвідношення між енергіями падаючого та розсіяного фотона у випадку стоксового КРС має вигляд

$$\hbar\omega' = \hbar\omega - \hbar\omega_k \quad (4.1)$$

та у випадку антистоксового КРС –

$$\hbar\omega' = \hbar\omega + \hbar\omega_k, \quad (4.2)$$

де  $\hbar\omega_k$  – енергія збуреного коливального (або обертального) стану молекули.

Співвідношення (4.1),(4.2) пояснюють основні закономірності в коливальних спектрах КРС. Комбінаційна лінія розташовується симетрично відносно незміщеної (релеївської) лінії, частота якої співпадає з частотою збуреного світла  $\omega$ . Частота кожного з супутників представляє собою комбінацію частоти збуреного світла та частоти коливальних або обертальних переходів  $\omega_k$  молекул, що розсіюють (звідси і назва КРС). Кожному супутнику з частотою  $\omega - \omega_k$  (червоний або стоксів супутник) відповідає супутник з частотою  $\omega + \omega_k$  (фіолетовий або антистоксовий супутник).

Коливальні спектри молекул, що виникають при переходах між коливальними рівнями енергії  $\hbar\omega_k$ , знаходяться в інфрачервоній області спектра. Спектри КРС та інфрачервоні спектри не дублюють, а доповнюють один одного. Наприклад, у випадку молекул, які мають центр симетрії, усі лінії, що дозволені у КРС, заборонені в інфрачервоному спектрі, та навпаки.

У нерелятивістському наближенні гамільтоніан взаємодії електронів молекули з полем падаючої світлової хвилі має вигляд

$$H = -(e/m)(\rho A),$$

де  $e$  та  $m$  – заряд та маса електрона,  $\rho$  – оператор імпульсу,  $A$  – оператор вектор-потенціалу поля світлової хвилі. Оператор  $H$  описує переходи з участю фотонів лише при врахуванні віртуальних станів, що відрізняються від кінцевого та початкового станів системи одним випроміненим або поглинутим фотоном. Імовірність КРС, що вираховується за допомогою методу теорії збурення при знехтуванні ширини початкового та кінцевого рівнів, визначається формулою:

$$W = \frac{(2\pi)^2 \omega \omega' n}{\hbar^2} |S_{k1}|^2 \left[ n' + \frac{\omega'^2}{(2\pi c)^3} \right], \quad (4.3)$$

де  $\omega$ ,  $n$  – частота та число фотонів збуреного світла,  $\omega'$  та  $n'$  теж саме для розсіяного світла,  $S_{k1}$  – матричний елемент переходу 1-к, до того ж

$$S_{k1} = \sum_l \left[ \frac{(eP_{l1})(e'P_{kl})}{\omega_l^e - \omega - iq_l} + \frac{(e'P_{l1})(eP_{kl})}{\omega_l^e + \omega' - iq_l} \right], \quad (4.4)$$

де  $P$  – повний електричний момент системи,  $e, e'$  – одиничні вектори, що вказують напрямки поляризації відповідно падаючої та розсіяної хвилі,  $\hbar\omega_l^e$  – енергія та  $q_l$  – ширина 1-го віртуального електронного стану. Помножуючи імовірність переходу на  $\hbar\omega_k$  та число молекул, що розсіюють  $N = N_0 dx$ , де  $N_0$  – число молекул в одиниці об'єму,  $dx$  – товща прошарку, що розсіює, отримуємо приріст інтенсивності  $dI'$  у прошарку  $dx$ .

Квантова теорія пояснює різницю інтенсивностей стоксових та антистоксових ліній КРС. Оскільки ймовірність розсіяння пропорційна числу молекул, що розсіюють, інтенсивності  $I_{ст}$  та  $I_{аст}$  вимірюють населеності нульового та 1-го коливальних рівнів енергії молекул. Населеність рівнів знаходиться з розподілу Больцмана молекул за коливальними енергіями:

$$\frac{I_{cm}}{I_{act}} = \left[ \frac{(\omega - \omega_k)}{(\omega + \omega_k)} \right]^4 \exp(\hbar\omega_k / \kappa T) \quad (4.5)$$

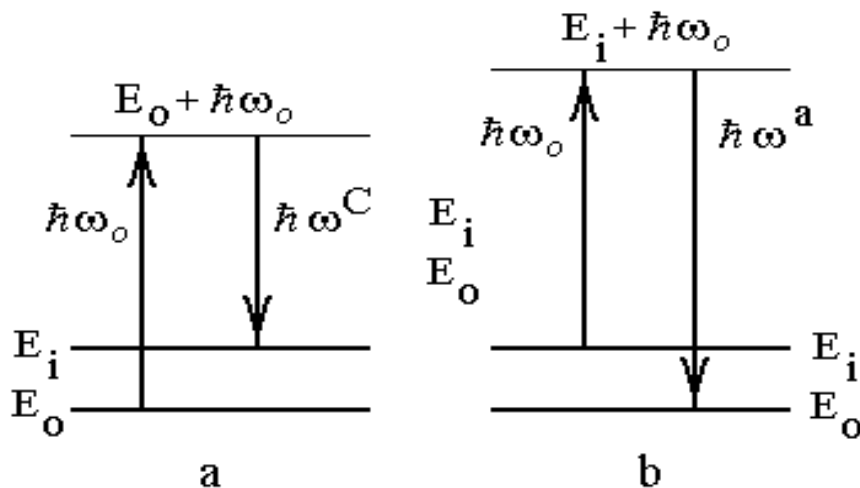


Рис. 4.2. – Схема квантових переходів при комбінаційному розсіянні світла: а – стоксова компонента, б – антистоксова компонента.

Інформацію про будову розсіювальних молекул дають і число, і розміщення ліній в спектрах комбінаційного розсіяння, особливо в співставленні з інфрачервоними спектрами. Однак цю інформацію можна суттєво розширити, якщо розглянути кількісні дані про основні параметри ліній. Можна міняти умови визначення спектрів – температуру зразка, стан поляризації збуджуючого світла, напрямки падаючого та розсіяного світла. При цьому вигляд спектру та значення параметрів ліній змінюються, що дає додаткову інформацію про досліджуваний об'єкт.

Якщо розглянути лінії комбінаційного розсіяння світла, то можна виділити деякі основні характеристики цих ліній. До них відноситься інтенсивність цих ліній  $I$ , що характеризує ефективність комбінаційного розсіяння при певному коливальному процесі. Розрізняють інтенсивність на



пікові лінії  $I_0$  та інтегральну інтенсивність  $I_\infty$ , пропорційну площі, що обмежена контуром лінії (рис. 4.3). Взагалі можна зауважити, що інтенсивність ліній комбінаційного розсіяння дуже низька: найбільш інтенсивні лінії розсіяння складають  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  від інтенсивності збуджуючої лінії. Частота  $\nu = \nu_0 - \nu_p$  рівна частоті  $\nu_k$  одного з коливальних процесів у середовищі. Вона визначає положення розглянутої лінії в спектрі відносно збуджуючої лінії. В спектроскопії прийнято вимірювати частоти в  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu = 1/\lambda$ , де  $\lambda$  визначається в см). Також в  $\text{см}^{-1}$  визначається й така характеристика ліній комбінаційного розсіяння світла, як її ширина. Під шириною лінії  $B_y$  розуміють півширину лінії (рис. 4.3). Необхідно враховувати те, що існують фактори, які розмивають профіль лінії та її ширину, їх можна врахувати, якщо виміряти ширину збуджуючої лінії, що спостерігається.

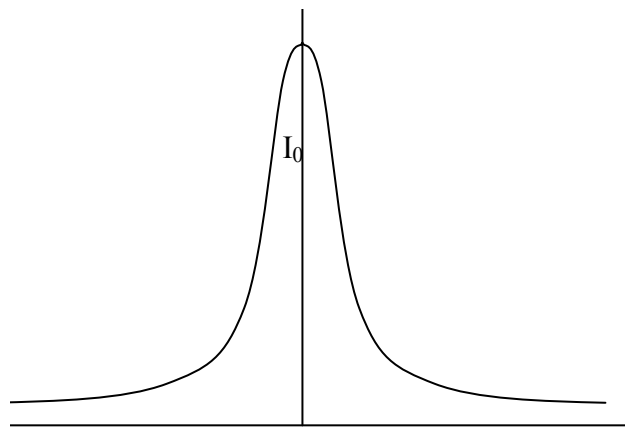


Рис. 4.3. – Повний або зрізаний контур лінії КРС.

## 2. Прилади для дослідження КРС

### 2.1. Опис приладів для дослідження КРС

Лазер – прилад, що використовує квантово-механічний ефект вимушеного (стимульованого) випромінювання для створення когерентного потоку світла. Промінь лазера може бути неперервним, з постійною амплітудою, чи імпульсним, що досягає дуже великих пікових потужностей.

Гелій-неоновий (He-Ne) лазер – невеликий лазер, що часто використовується в лабораторних дослідженнях. Має робочу довжину хвилі 632,8 нм, що розміщена в червоній частині видимого спектру.

Робочим тілом гелій-неонового лазера є, як можна зрозуміти з назви, суміш двох газів – гелія та неону в пропорції 5:1, яка розміщується в скляній колбі під низьким тиском (звичайно біля 300 Па). Енергія накачки подається від двох електричних розрядників з напругою біля 1000 вольт. Резонатор такого лазера зазвичай складається з двох дзеркал – повністю непрозорого з однієї сторони колби та другого, що пропускає крізь себе біля 1% падаючого випромінювання на вихідній стороні приладу. Гелій-неонові лазери досить

компактні, звичайний розмір резонатора – від 15 см до 0,5 м, їх вихідна потужність змінюється від 1 до 100 мВт.

Спектральні прилади – прилади для дослідження спектрального складу по довжинах хвиль електромагнітних випромінювань, знаходження спектральних характеристик випромінювачів та об'єктів, що взаємодіють з випромінюванням, а також для спектрального аналізу. Спектральні прилади відрізняються методами спектрометрії, приймачами випромінювання, досліджуваним (робочим) діапазоном довжин хвиль та іншими характеристиками.

Спектрометри комбінаційного розсіяння можуть бути однопроменевими та двопроменевими. Джерелом випромінювання є лазери, а для спостереження комбінаційних частот та нівелювання фону, що створюється первинним випромінюванням, використовуються подвійні та потрійні монохроматори, а також голографічні дифракційні решітки. В таких приладах є пристрої для спостереження комбінаційного розсіяння в рідинах, кристалах, порошках під різноманітними кутами та "на просвіт". В кращих приладах відношення фону до корисного сигналу знижено до  $10^{-15}$ , а комбінаційні частоти можуть спостерігатися на відстанях порядку декількох  $см^{-1}$  від збуджуючої лінії.

Взагалі для дослідження комбінаційного розсіяння світла використовують цілий ряд приладів, розглянемо деякі з них.

## 2.2. Спектрометр ДФС-12

Оптична схема приладу побудована за принципом подвійного монохроматора

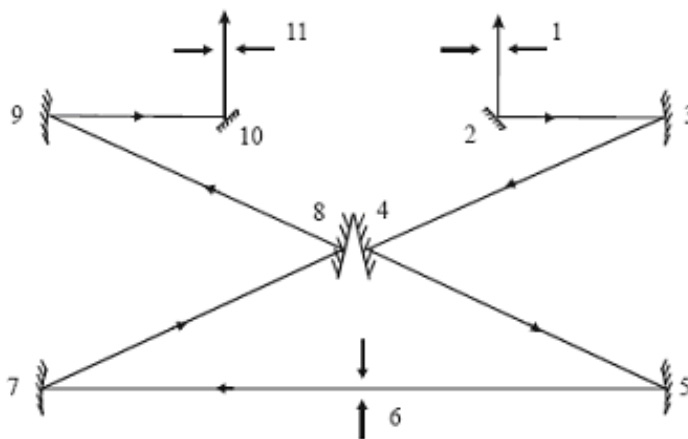


Рис. 4.4. –Оптична схема спектрометра ДФС-12.

Вихідна щілина (1) розміщена у фокальній площині зеркального параболічного об'єктива (3). Світло направляється від щілини плоским обертальним дзеркалом (2). Об'єтив (3) спрямовує паралельний пучок на дифракційну решітку (4), дисперговане світло збирається об'єктивом (5), у фокальній площині якого розміщена щілина (6).

Монохроматичне світло, після проходження щілини, яка є одночасно і вхідною щілиною другого монохроматора, направляється дзеркальним об'єктивом (7) на дифракційну решітку (8) і після вторинної дифракції направляється об'єктивом (9) та обертальним дзеркалом (10) на вихідну щілину (11).

Схема подвійної монохроматизації дозволяє помітно збільшити дисперсію приладу і, крім того, значно зменшує величину розсіяного світла всередині приладу.

Джерелом світла є лазер, хоча на початку в дослідженнях використовували лінійчатий спектр випромінювання ртутної лампи (адже довжини хвиль (енергії фотонів) для ртутних ліній досить добре вивчені, крім того вони можуть використовуватись як репери для визначення дисперсії спектрального приладу та енергетичних відстаней між збуджуваними лініями та їх комбінаційними сателітами).

### 2.3. Спектрометр ДФС-24

Спектрометр ДФС-24 використовується для отримання та реєстрації спектрів комбінаційного розсіяння світла, збуджених за допомогою лазерів, в діапазоні довжин хвиль від 400 до 850 нм.

Спектрометр може використовуватись при фізико-хімічних та структурних дослідженнях рідин, порошків та кристалів.

Оскільки в комплекті спектрометра є освітлювальна система зі змінними елементами, то можливим є її використання для роботи зі спектрометром як аргонних, так і гелій-неонових та гелій-кадмієвих лазерів.

Великий набір сталих часу та швидкостей сканування забезпечує вибір оптимальних умов для реєстрації ліній, що в значній мірі відрізняються одна від одної по інтенсивності, півширині та формі контуру.

Спектрометр розрахований для роботи в лабораторних умовах при температурі повітря від +10° до 35°С та вологості не більш ніж 80%.

Робочою зоною спектра вважають довжини хвиль від 400 до 850 нм.

В склад спектрометра входять монохроматор з дифракційними решітками, освітлювальна система, приймальний блок, електронно-реєструючий пристрій ЕРП-24 та комплект ЗП.

Загальний вигляд спектрометра показано на рис. 4.5.

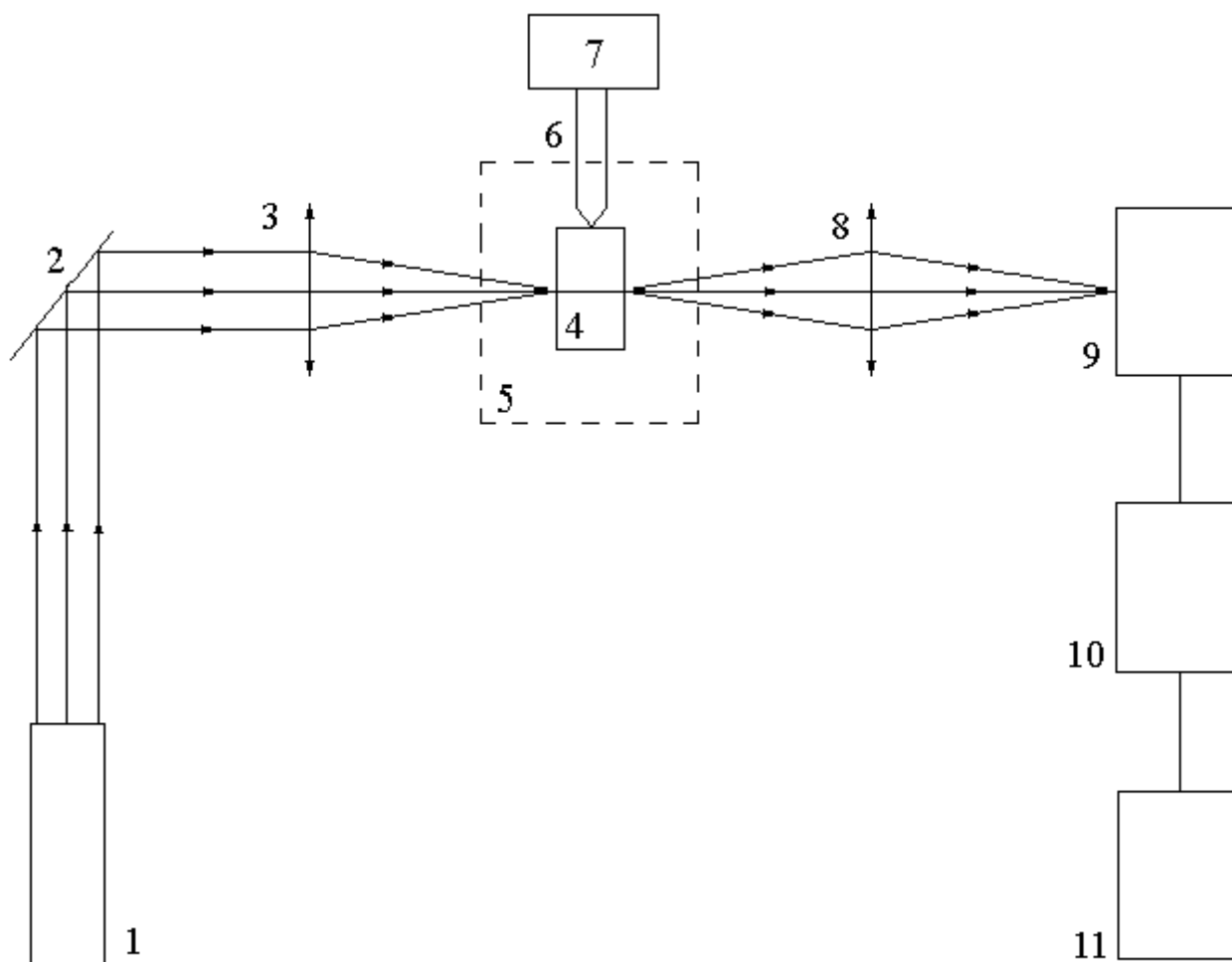


Рис. 4.5. – Блок-схема установки для збудження та реєстрації комбінаційного розсіяння світла. 1 – лазер, 2 – обертальне дзеркало, 3,8 – конденсори, 4 – зразок, 5 – піч опору, 6 – термопара,

7 – вольтметр, 9 – спектрометр ДФС-24, 10 – фотоелектронний помножувач, 11 – самопишучий потенціометр.

#### 2.4. Принцип проведення дослідження

Досліджуваний зразок поміщається в освітлювальну систему та освітлюється джерелом збудження (лазером). Світло, що розсіялось зразком, направляється на вхідну щілину монохроматора та розкладається в спектр, який фокусується в площині вихідної щілини монохроматора. При скануванні вихідна щілина послідовно виділяє монохроматичні світлові потоки, інтенсивність яких характеризує інтенсивність розсіяння зразка.

Приймачем світла є фотоелектронний посилювач; для узгодження високоомного навантаження фотоелектронного посилювача з вхідним опором записуючого пристрою використовується підсилювач постійного струму зі 100-відсотковим оборотним зв'язком.

Послідовність усереднених з заданою сталою часу миттєвих значень інтенсивності світлового потоку, що пройшов через монохроматор, реєструється схемою та записується потенціометром КСП-4.

## 2.5. Установка для реєстрації КРС

Установка для комбінаційного розсіяння світла має наступні основні структурні елементи: 1) джерело монохроматичного випромінювання; 2) досліджуваний об'єкт; 3) спектральний прилад, з чутливим приймачем розсіяного світла; 4) електричну систему реєстрації розсіяного світла; її схему приведено на рис. 4.3.

Сигнали КР під час експериментів збуджуються, як вже згадувалось, за допомогою лазера. Ми розглядаємо збудження за допомогою гелій-неонового лазера ЛНГ-222.

Можна виділити основні характеристики випромінювання лазера ЛНГ-222: сумарна потужність випромінювання у багатомодовому режимі  $\sim 50$  мВт, діаметр променя на виході з активного елемента – 6 мм, спектральна ширина лінії генерації ( $\lambda = 632,8$  нм) не більша  $0,01$   $\text{см}^{-1}$ .

При дослідженні особливостей непружного розсіяння за допомогою спектрометра ДФС-24 необхідно враховувати, що для максимально вигідного використання світлосили приладу необхідно брати відносний отвір коліматора рівним 1:6. Також необхідно врахувати й викривлення, що вносяться приладом в спектр випромінювання гелій-неонового лазера, при різноманітних значеннях щілин спектрометра, для того, щоб можна було оцінити роздільну здатність спектрометра; адже є дані, що вказують на те, що гранична ширина апаратної функції спектрометра ДФС-24 складає біля  $0,5$   $\text{см}^{-1}$ .

В якості приймача розсіяного випромінювання доцільно використовувати фотопомножувач, що характеризується високим співвідношенням сигнал-шум та достатньою чутливістю у всьому видимому діапазоні хвиль.

Електричний сигнал, пропорційний інтенсивності розсіяного світла, подається з фотоелектронного помножувача на вхід посилювача постійного струму, зі 100% зворотнім зв'язком, а після посилення поступає на вхід потенціометра КСП-4.

## Завдання

1. Вивчити інструкцію до гелій-неонового лазера.
2. Вивчити інструкцію до спектрометра ДФС-24.
3. Включити прилад, провести відповідне юстирування.
4. Під керівництвом викладача побудувати оптичні схеми для дослідження рідин та оптично прозорих порошків.

## Контрольні питання

1. Історія відкриття комбінаційного розсіювання світла.
2. Класична та квантова теорія КРС.

3. Прилади для дослідження КРС.
4. Принцип роботи та будова гелій-неонового лазера.
5. Принцип роботи спектрометрів ДФС-12 та ДФС-24.

## Лабораторна робота № 5

Тема: Визначення апаратної функції спектрометра.

### 1. Призначення і типи спектральних приладів.

Спектральні прилади призначені для проведення досліджень випромінювання, безпосередньо випроміненого різними фізичними тілами або трансформованого в результаті взаємодії цього випромінювання з матерією, що проявляється в поглинанні випромінювання, його відбиванні, розсіюванні або люмінесценції. Ці дослідження, проведені в широкому спектральному діапазоні (від м'яких рентгенівських променів до міліметрових радіохвиль) за різних температур та умов збудження спектра, вимагають великої різноманітності спектральної апаратури.

Спектральні прилади дозволяють:

- розкласти досліджуване випромінювання в спектр і зафіксувати положення окремих його ділянок або окремих спектральних ліній;
- виміряти інтенсивність тієї або іншої ділянки спектра, тієї або іншої спектральної лінії.

Залежно від поставленого завдання – вивчення властивостей і структури досліджуваної речовини на основі вивчення особливостей його спектра або визначення хімічного складу проби по наявності певних спектральних ліній – можна говорити про спектроскопію (аналіз спектрів) або про спектральний аналіз.

Види спектрального аналізу:

а) емісійний; б) абсорбційний; в) комбінаційний; г) люмінесцентний.

Емісійний аналіз – дослідження спектрів випромінювання.

Абсорбційний – дослідження спектрів поглинання.

Комбінаційний – дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла.

Люмінесцентний – ґрунтується на явищі люмінесценції.

Принципова схема спектрального приладу представлена на рис. 5.1.

Спектральний прилад складається із трьох основних частин:

I. освітлювальної,

II. спектральної (оптичної),

III. приймально-реєструючої.

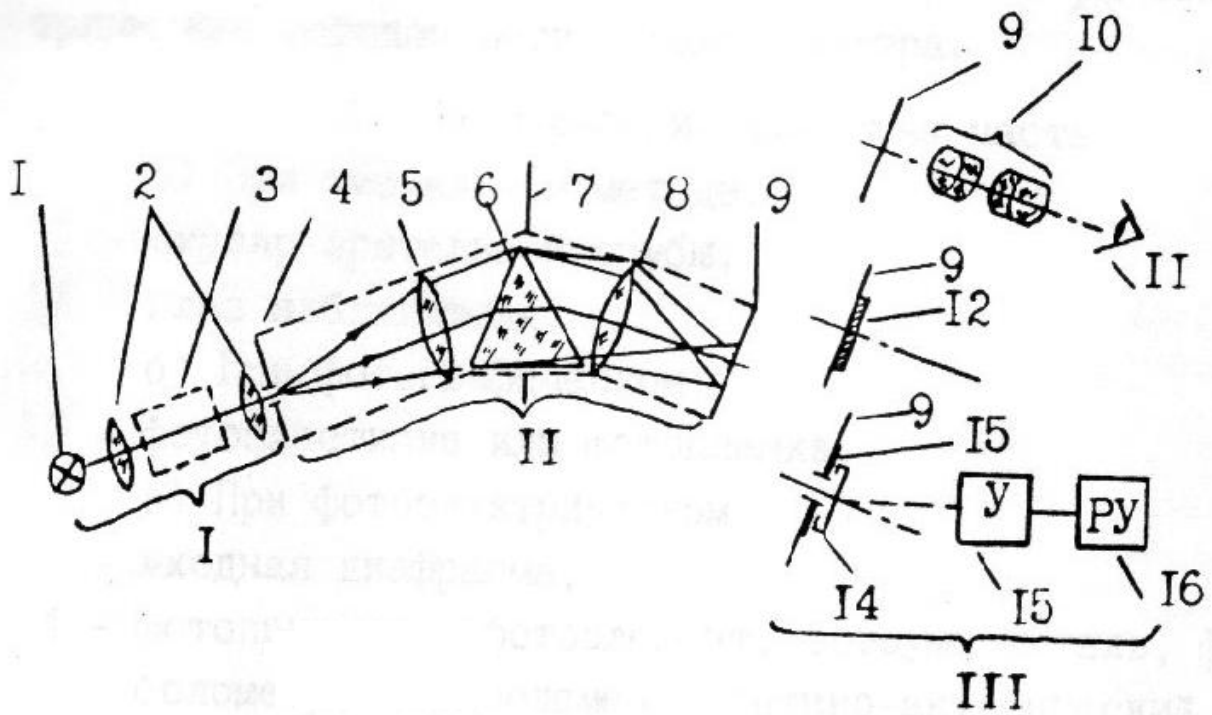


Рис. 5.1. – Принципова схема спектрального приладу.

I. Освітлювальна частина:

1 – джерело світла, 2 – конденсорні лінзи або дзеркала, 3 – кюветне відділення.

II. Спектральна частина:

4 – вхідна діафрагма, 5 – вхідний об'єктив, 6 – диспергуюча система (призма або дифракційна решітка), 7 – вхідна зіниця приладу, 8 – вихідний об'єктив, 9 – фокальна площина вихідного об'єктива,

III. Приймально-реєструюча частина:

10 – окуляр зорової труби, 11 – око спостерігача, фотопластинка або фотоплівка, 12 – вхідна діафрагма, 13 – фотоприймач, 14 – підсилювальний пристрій, 15 – реєструючий пристрій.

Оптична частина приладу буває:

- а) монохроматором - виділяє вузьку спектральну ділянку,
- б) поліхроматором – виділяє досить протяжну ділянку спектру.

Одержати гарну якість зображення для однієї спектральної лінії значно простіше, ніж для цілої спектральної ділянки. Для того, щоб досліджувати досить протяжну ділянку спектру, монохроматори забезпечуються більш складними механізмами для сканування спектра (для безперервної зміни сусідніх вузьких спектральних ділянок). У цьому випадку монохроматори пов'язані з фотоелектричним методом реєстрації спектру.

2. Основні оптичні характеристики спектрального приладу. Дисперсія й роздільна сила.



Говорячи про дисперсію, варто розрізняти дисперсію матеріалу й дисперсію приладу.

Дисперсія матеріалу – швидкість зміни показника заломлення при зміні довжини хвилі ( $dn/d\lambda$ ).

Дисперсія приладу – величина, що характеризує швидкість зміни кута відхилення світлового пучка в приладі при зміні довжини хвилі.

Кутова дисперсія приладу – відношення  $d\beta/d\lambda$ , де  $\beta$  – кут між променями з довжинами хвиль  $\lambda$  і  $\lambda + d\lambda$ .

Лінійна дисперсія приладу – величина  $dl/d\lambda$ , де  $dl$  – відстань між зображеннями спектральних ліній з довжинами хвиль  $\lambda$  і  $\lambda + d\lambda$  у фокальній площині приладу.

На практиці найчастіше користуються поняттям зворотної лінійної дисперсії  $d\lambda/dl$ , виражаючи її в мм/Å або нм/мм.

Роздільна сила приладу. Природно, що чим вище дисперсія приладу, тим більше відстань між спектральними лініями, що дає можливість детальніше вивчити спектр. Однак знання однієї дисперсії приладу ще недостатньо для того, щоб визначити чи будуть дві сусідні лінії спостерігатися роздільно. У приладі з нечітким, розмитим зображенням ліній вони представляються у вигляді однієї лінії, тоді як в іншому приладі, з гарним дозволом, вони будуть дозволені (видні роздільно), хоча дисперсія цього приладу може бути значно меншою. Під розподільною силою приладу розуміють відношення  $\lambda/\Delta\lambda$ , де  $\Delta\lambda$  – відстань (у довжинах хвиль) між двома сусідніми лініями, які розділяються;  $\Delta\lambda$  називають межею дозволу. Іноді (при роботі на спектрографі) користуються терміном «лінійний дозвіл», розуміючи під цим максимальне число ліній на одному міліметрі, видимих роздільно.

Погіршення якості зображення спектральних ліній, що приводить до зниження розподільної сили приладу, викликається наступними причинами: дифракцією, кінцевими розмірами вхідної й вихідної діафрагм, абераціями, недосконалістю виготовлення і юстировки окремих вузлів і всього приладу в цілому, інерційністю його механічних і електричних вузлів.

Межу дозволу  $\delta\lambda$ , обумовлену хвильовою природою світла й фізичних властивостей диспергуючого елемента, називають теоретичною межею дозволу. Поряд із цим вводять поняття реальної межі дозволу  $\Delta\lambda$ , обумовленої, крім  $\delta\lambda$ , напівшириною абераційної плями розсіювання, напівшириною плями розсіювання, викликаного дефектами – виготовлення й різними деюстировками приладу, геометричною шириною вхідної й вихідної діафрагм, величиною зерна фотоемульсії й розширенням, викликаним інерційністю приймально-реєструючої системи.

### 3. Класифікація спектральних приладів

Конструкція спектрального приладу визначається його оптичною схемою, методом реєстрації спектра, а іноді й видом спектрального аналізу.

Спектроскоп складається із вхідного коліматора, диспергуючого вузла й зорової труби (спектроскоп Кірхгофа). Він служить для спостереження спектрів випромінювання й поглинання. У наш час застосовується в основному для якісного й напівкількісного аналізу в металургії, біології й медицині.

Стилоскоп представляє собою спектроскоп, пристосований для грубо наближеного (з відносною помилкою до 50%) визначення вмісту різних елементів у сталях і сплавах по відносній інтенсивності ліній випромінювання. Джерелом світла служить дуга (або іскра), що збуджується між досліджуваним зразком, що встановлений на столику стилоскопа, і дисковим електродом приладу.

Спектрограф складається із вхідного коліматора, диспергуючого вузла й фотокамери (вихідний об'єктив з касетною частиною). Служить як для якісного, так і для точного кількісного емісійного спектрального аналізу. Зі спеціальними приладами спектрограф може застосовуватися й для абсорбційного аналізу.

Стилометр застосовується для швидкого визначення процентного вмісту різних елементів у сталі й сплавах за відносною інтенсивністю ліній, що вимірюється за величиною збуджуваною ними фотоструму при падінні монохроматичного світлового пучка на фотоелемент.

Квантометр призначений для емісійного кількісного аналізу одночасно декількох елементів, що входять до складу сталі або сплавів. На відміну від стилметра, замість монохроматора в ньому встановлений поліхроматор, за вихідними щілинами якого розташовані фотоелементи або фотопомножувачі.

Спектрометри являють собою досить великий клас приладів з фотоелектричною реєстрацією спектра, призначених для проведення всіх видів аналізу. Виміри на них роблять при безперервному скануванні спектральних ділянок, що виділяються монохроматором. Фотострум після посилення зазвичай реєструється самописом.

Спектрофотометри слугують для абсорбційного кількісного аналізу. Спектрофотометр є двопроміневим приладом, у ньому проводяться порівняння двох монохроматичних пучків, один із яких пройшов через досліджувану речовину, а іншої через еталон.

Прилади кожного з наведених класів прийнято, у свою чергу ділити на кілька груп за наступними оптичними характеристиками:

1. За робочим діапазоном спектра:

а) далекий (вакуумний) і ближній ультрафіолет ( $\lambda = 10\text{--}1850 \text{ \AA}$  і  $\lambda = 1850\text{--}4000 \text{ \AA}$  відповідно);

б) видима область спектра ( $\lambda = 4000\text{--}7000 \text{ \AA}$ );

в) ближні, середні й далека інфрачервоні області ( $\lambda = 0,7\text{--}2,5 \text{ мкм}$ ,  $\lambda = 2,5\text{--}50 \text{ мкм}$ ,  $\lambda = 50\text{--}2000 \text{ мкм}$ ).

Перехід від одного діапазону до іншого пов'язаний зі зміною конструкції окремих вузлів приладу.

2. За дисперсією (іноді – по роздільній силі):

а) мала – сотні  $\text{\AA}/\text{мм}$ ;

- б) середня - десятки  $\overset{\circ}{A}/\text{мм}$ ;
- в) велика – одиниці  $\overset{\circ}{A}/\text{мм}$ ;
- г) висока – десяті частки  $\overset{\circ}{A}/\text{мм}$ .

Цей розподіл певною мірою умовний, тому що той самий **призменний** прилад, наприклад, може мати в ультрафіолеті високу дисперсією, а в ближній інфрачервоній області – малу.

3. за диспергуючим елементуєм: призми, дифракційні решітки, інтерферометри.

Вибір диспергуючого елемента в значній мірі визначається заданими двома попередніми характеристиками.

4. За світосилою, яку прийнято характеризувати відносним отвором, рівним відношенню діаметра вхідної зіниці до її фокусної відстані. При цьому розрізняють малу, середню, велику й високу світлосилу, коли відносний отвір дорівнює 1:40, 1:20, 1:15-1:10, 1:8-1:3 і 1:2-1:0,8 відповідно.

5. За характером оптики: лінзова й дзеркальна.

Ці характеристики визначають спектральну область роботи й експлуатаційні якості приладу, з яких головними є можливість поділу близько розташованих ліній і вимір інтенсивності слабких спектральних ліній.

#### 4. Основні завдання теорії спектральних приладів.

Завдання кожного вимірювального приладу – одержання максимальної інформації про досліджуваний об'єкт. При аналізі спектрів таким об'єктом є енергетичні рівні атома або молекули, що визначають структуру речовини. Говорячи про максимум інформації, одержуваної від приладу, доцільно розглядати два поняття: абсолютний максимум інформації – коли вимоги до одержуваної інформації (інакше кажучи, вимоги до припустимих викривлень спектра) не обговорені, і відносний максимум інформації – максимальна її кількість при заданих припустимих викривленнях спектра приладом.

Сам процес випромінювання й умови, при яких воно відбувається, приводять до того, що положення енергетичних рівнів у принципі не може бути визначене як завгодно точно. Це проявляється в кінцевій ширині спектральних ліній випромінювання, що надходить на вхід приладу. Крім того, нестабільність випромінювання в часі знижує величину сигнал/шум. Всі ці фактори обмежують кількість інформації, що надходить до приладу.

Викривлення форми спектральних ліній, викликані приладом, ведуть до подальшої втрати інформації про положення й кількість енергетичних рівнів; при цьому вкрай істотно знайти такі умови роботи приладу, при яких була б загублена менш цінна інформація. Ці умови – оптимальні для роботи приладу.

Зі сказаного випливають два основні завдання спектральних приладів:

1. Відновлення інформації, загубленої в приладі, шляхом використання інформації про викривляючі властивості самого приладу.

2. Знаходження таких умов роботи приладу, при яких він дав би максимальну кількість інформації, необхідної для рішення даного конкретного

завдання, іншими словами, знаходження умов одержання відносного максимуму інформації.

Ці завдання можна сформулювати й так:

1. Визначення істинного контуру спектральної лінії за спостережуванним.

2. Знаходження оптимальних умов роботи спектрального приладу.

Для вирішення обох завдань необхідно мати відомості властивості даного приладу. Характеристикою їх служить так звана апаратна функція.

Апаратна функція описує спостережуваний спектральний розподіл інтенсивності випромінювання на виході приладу (фотопластинка або пристрій, що реєструє), при подачі на вхід приладу строго монохроматичного випромінювання (тобто випромінювання, що перебуває в спектральному інтервалі шириною якого в межах даного завдання можна знехтувати).

Апаратна функція спектрального приладу визначається викривленнями, внесеними фізичними властивостями його диспергуючого елемента, кінцевими розмірами вхідної діафрагми, абераціями, величиною зерна фотоемульсії, інерційністю приймально-реєструючої системи, її шумами й недосконалістю виготовлення і юстировки окремих оптичних і механічних елементів приладу.

Кожна спектральна лінія на вході приладу займає деякий спектральний діапазон. Точні границі цього діапазону вказати нелегко, оскільки інтенсивність лінії прагне до нуля досить повільно, тому вводять поняття напівширини лінії, розуміючи під цим діапазон, у межах якого інтенсивність випромінювання становить не менш половини максимальної інтенсивності.

Величина напівширини лінії залежить від ряду причин, з яких основними є:

- а) природна напівширина,
- б) доплерівське розширення,
- в) розширення лінії, викликане взаємодією атомів.

Існування природної напівширини лінії хвильовою й квантовою теоріями світла пояснюється по-різному. За хвильовою теорією вона є результатом загасання світлових коливань при кожному акті випромінювання, за квантовою – наслідком принципу невизначеності Гейзенберга. При цьому контур лінії випромінювання атомів описується дисперсійною функцією Коші

$$I = \frac{a_1}{b_1^2 + (\lambda - \lambda_0)^2}, \quad (5.1)$$

де  $\lambda_0$  – номінальна довжина хвилі спектральної лінії,  $a_1, b_1$  – постійні, що залежать від умов збудження лінії.

Допплерівське розширення лінії відбувається внаслідок швидкого хаотичного руху випромінюючих атомів, швидкість яких збільшується з підвищенням температури. Контур лінії, викликаний доплерівським розширенням, описується функцією Гауса

$$I = b_2 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{a_2^2}\right), \quad (5.2)$$

де  $a_2$  й  $b_2$  – постійні спектральної лінії.

Контур лінії при її розширенні, викликаному взаємодією атомів у результаті підвищення щільності випромінюючих пари або газів, з достатнім наближенням описується функцією Коші.

Внаслідок цих причин кількість інформації, що надходить на вхід приладу, має певне кінцеве значення. У процесі проходження випромінювання через прилад і реєстрації його відбувається часткова втрата інформації, обумовлена викривляючими властивостями приладу в цілому, що знаходять математичне вираження у вигляді апаратної функції.

Необхідність скінченної величини світлового сигналу, нижче якої реєстрація неможлива, приводить до того, що як вхідна, так і вихідна щілина повинна мати кінцеву ширину. Тому навіть у випадку нескінченно вузької спектральної лінії й при відсутності інших причин перекручувань на виході спектрального приладу буде відбуватися наступне:

а) у спектрографі на фотопластинці буде рівномірно освітлена вузька ділянка, що дорівнює ширині зображення вхідної щілини й відповідному спектральному діапазону шириною  $\Delta\lambda = \Delta l d\lambda / dl$ ,

б) у спектрометрі при скануванні спектра через вихідну щілину будуть проходити різні ділянки зображення вхідної щілини, у результаті чого світловий потік  $\Phi$ , що проходить через щілину, буде змінюватися за лінійним законом.

Таким чином, кінцева ширина щілини при відсутності інших викривляючих факторів у спектрографі приводить до П-образної апаратної функції, у спектрометрі – до трикутної.

На практиці апаратну функцію спектрального приладу визначають за допомогою джерела монохроматичного випромінювання, спектральна ширина якого значно менше розподільної здатності приладу. При цьому будується залежність напівширини контуру лінії випромінювання  $\Delta\nu$ , що реєструється приладом, від спектральної ширини щілини  $\xi$  ( $\xi = l(d\lambda/dl)/\lambda^2$ , де  $l$  – геометрична ширина щілини,  $d\lambda/dl$  – зворотна лінійна дисперсія приладу,  $\lambda$  – довжина хвилі спектральної лінії). Зазвичай ця залежність має вигляд, зображений на рис. 5.2.

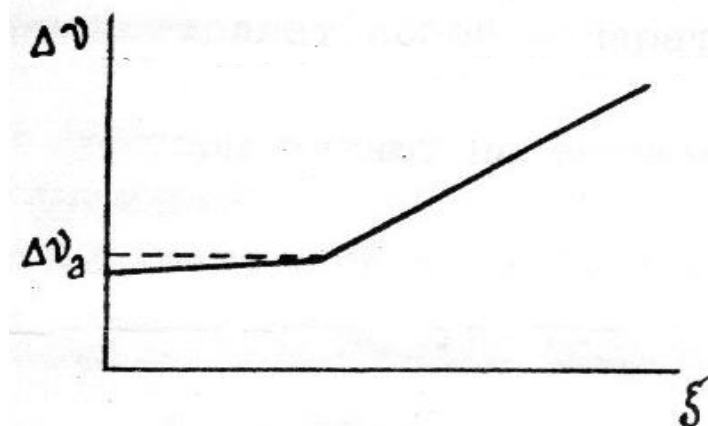


Рис. 5.2. – Залежність напівширини контуру лінії випромінювання, що реєструється приладом, від спектральної ширини щілини.

Як видно з рис. 5.2, крива  $\Delta\nu = f(\xi)$  має характерний злам. Як правило, значення  $\Delta\nu$  в точці зламу приймають за значення апаратної функції спектрального приладу  $\Delta\nu_a$ .

### Завдання

1. Вивчити інструкцію до спектрометра ДФС-24.
2. Включити прилад і прогріти його протягом 30 хвилин.
3. Під керівництвом викладача записати контури спектральної лінії генерації гелій-неонового лазера ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ) при ширинах вхідної й вихідної щілини рівних – 300, 200, 100, 80, 60, 50, 40, 30, 20 мкм.
4. За отриманим даними побудувати залежність напівширини спостережуваного спектрального контуру від ширини щілини. Визначити величину апаратної функції ДФС-24.
5. На вибір викладача апроксимувати один з отриманих контурів функціями Гауса й Коші.

### Контрольні питання

1. Види спектрального аналізу.
2. Визначення дисперсії матеріалу, дисперсії приладу (кутової, лінійної, зворотної до лінійної).
3. Що розуміють під роздільною силою спектрального приладу, лінійним дозволом?
4. Основні типи спектральних приладів, їхня характеристика.
5. Основні параметри спектральних приладів.
6. Сформулювати основні завдання теорії спектральних приладів.
7. Що являє собою апаратна функція спектрального приладу?
8. Які фактори впливають на значення величини напівширини спектральної функції?
9. Функції Коші й Гауса. Де застосовуються ці функції в теорії спектральних приладів?

## Лабораторна робота № 6

Тема: Комбінаційне розсіювання світла в дисперсних середовищах.

### 1. Загальні задачі спектроскопії дисперсних середовищ.

#### 1.1. Рівняння переносу.

Для повного опису явищ заломлення і розсіювання світла в неоднорідному середовищі потрібно одночасно зважати на інтенсивність і поляризацію світлових пучків, оскільки результати взаємодії світлового пучка із середовищем істотно залежать від його поляризаційних характеристик. Тому в спектроскопії світлорозсіювальних середовищ знаходять широке застосування матричні методи обліку поляризації. Застосування матричних методів дозволило значно спростити формулювання і вирішення ряду задач і, більш того, дало можливість вирішувати задачі, недоступні іншим методам.

При використанні матричного методу світловий потік характеризується не компонентами напруженостей електричного поля світлових хвиль  $E_i, E_k, \dots$ , а деякими статистичними параметрами, які носять назву параметрів Стокса, що аддитивні для некогерентних світлових потоків. Сукупність чотирьох параметрів Стокса цілком характеризує стан світлового потоку. Вони визначають деякий чотирьохвимірний вектор, що називається вектором-параметром Стокса.

Зв'язок параметрів Стокса з компонентами вектора напруженості електричного поля  $\vec{E}$  плоскої світлової хвилі встановлюється в такий спосіб. Нехай

$$\vec{E} = (E_1 \vec{e}_1 + E_2 \vec{e}_2), \quad (6.1)$$

де  $E_1$  і  $E_2$  – комплексні амплітуди, а  $\vec{e}_1$  і  $\vec{e}_2$  – одиничні вектори, перпендикулярні один одному і напрямку поширення світла. Тоді параметри Стокса  $S_1, S_2, S_3, S_4$  визначаються співвідношеннями

$$S_1 = E_1 E_1^* + E_2 E_2^*, \quad (6.2)$$

$$S_2 = E_1 E_1^* - E_2 E_2^*, \quad (6.3)$$

$$S_3 = E_1 E_2^* + E_1^* E_2, \quad (6.4)$$

$$S_4 = (E_1 E_2^* - E_1^* E_2) - (-i). \quad (6.5)$$

У більш компактному виді ці співвідношення можуть бути записані за допомогою матриць другого рангу  $\sigma_i$  ( $i=1-4$ ):

$$S_i = \vec{E} \sigma_i \vec{E}^*, \quad (6.6)$$

$$\text{де } \sigma_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \sigma_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \sigma_3 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \sigma_4 = \begin{vmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{vmatrix}.$$

Відповідно до визначення компонентів вектора-параметра Стокса маємо

$$S_1=I, S_2=IP_1, S_3=IP_2, S_4=IP_3, \quad (6.7)$$

де компоненти вектора  $\vec{P}$ , який називають вектором поляризації, не залежать від інтенсивності світлового пучка  $I$ . Як компоненти  $S_i$ , так і компоненти  $P_i$  можуть бути зв'язані з безпосередньо вимірюваними величинами.

При використанні параметрів Стокса поширення світла в ізотропному розсіювальному середовищі, описується матричним інтегро-диференціальним рівнянням переносу:

$$\left[ \vec{r}, \text{grad} S_i(\vec{r}) \right] = -q S_i(\vec{r}) + \frac{\rho}{4\pi} \sum_{j=1}^4 \oint [f_{ij}(\vec{r}, \vec{r}_0) S_j(\vec{r}_0)] d\vec{r}_0 \quad (6.8)$$

Це рівняння пов'язує світлове поле в середовищі, що характеризується компонентами  $S_j$  вектора-параметра Стокса, з параметрами середовища: об'ємними коефіцієнтами розсіювання  $\rho$ , поглинання  $a$  і ослаблення  $q=a+\rho$ . Компоненти  $S_j$  являють собою функції координат і напрямку  $\vec{r}$  світлового променя. Матриця розсіювання  $f_{ij}$ , що входить в праву частину рівняння (6.8), залежить від кута  $\varphi$  між напрямками випромінюваного  $\vec{r}_0$  і  $\vec{r}$  розсіяного світлових пучків, тобто

$$f_{ij}(\vec{r}, \vec{r}_0) = f_{ij}(\varphi) \quad (6.9)$$

Застосування параметрів Стокса дає можливість сформулювати рівняння переносу випромінювання в дисперсному середовищі з урахуванням поляризації. У сильно дисперсних середовищах розсіяний світловий потік швидко стає неполяризованим. При цьому

$$S_1 \neq 0, S_2 = S_3 = S_4 = 0 \quad (6.10)$$

У цьому випадку рівняння переносу спрощується.

## 1.2. Плоскопаралельний шар.

Рішення рівняння переносу в загальному випадку натрапляє на значні труднощі. Вони пов'язані не стільки зі складним виглядом самого рівняння, скільки з тією обставиною, що характеристики розсіювального середовища  $a$ ,  $\rho$ ,  $f_{ij}$  звичайно невідомі і не піддаються визначенню з експерименту. Тому широко використовуються фізично обґрунтовані спрощені моделі середовища. Відзначимо, що в спектроскопії світлорозсіювальних середовищ ставиться задача визначення саме згаданих вище параметрів середовища, а не



характеристик розсіяного світлового поля. Тому експериментатор має можливість вибрати такі умови досвіду (геометрію і граничні умови), при яких рівняння переносу може бути розв'язане.

Основною моделлю для зазначених вище цілей є однорідне ізотропне розсіювальне середовище, що утворює плоский нескінченно протяжний у двох вимірах шар товщиною  $l$ . У даному розділі ми будемо вважати, що середовище не перетворить падаюче на нього випромінювання по частоті.

Припустимо, що розглянутий шар рівномірно освітлений з однієї сторони неполяризованим світлом інтенсивності  $I_0$ . Тоді

$$S_{10}=I_0, S_{20}=S_{30}=S_{40}=0. \quad (6.11)$$

Нехай падаючий світловий потік зосереджений у малому тілесному куті  $d\theta_0$  з віссю в напрямку  $\vec{r}_0$ , нахиленою відносно нормалі до поверхні шару на кут  $\theta_0$ . Тоді компоненти  $S_j$  вектора-параметра Стокса розсіяного світла залежать тільки від однієї координати  $x$  (глибини) і напрямку  $\vec{r}'$ , що складає кут  $\theta$  с нормаллю до поверхні шару і азимутом  $\psi$ , що характеризується і відлічується від азимута напрямку  $\vec{r}_0$  опромінюваного пучка. Рівняння переносу набуває в цих умовах виду

$$\cos\theta \frac{dS_i(\tau, \vec{r})}{d\tau} = -S_i(\tau, \vec{r}) + \frac{1}{1 + \left(\frac{a}{\rho}\right)} \frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^4 \oint f_{ij}(\vec{r}_0, \vec{r}') S_j(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (6.12)$$

Тут  $\tau=qx$  – оптична глибина. Як згадувалося вище, при дослідженні сильно дисперсних середовищ (таких, як кристалічні порошки) розсіяне світло можна вважати неполяризованим. Тоді  $S_1=I, S_2=S_3=S_4=0$  і матричне рівняння (6.12) зводиться до одного скалярного рівняння

$$\cos\theta \frac{dI(\tau, \vec{r})}{d\tau} = -I(\tau, \vec{r}) + \frac{1}{1 + \left(\frac{a}{\rho}\right)} \frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^4 \oint f(\theta) I(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (6.13)$$

Нехтуючи другим членом у правій частині цього рівняння, тобто внеском розсіяного світла в інтенсивність світлового пучка, що пронизує шар, маємо наближене рішення (при нормальному падінні первинного пучка на розглянутий шар)

$$I = I_0 e^{-q l} \quad (6.14)$$

Властивості середовища при цьому описуються єдиним сумарним параметром  $q=a+\rho$ . Вираз (6.14) у грубому наближенні описує спадання інтенсивності світлового пучка при проходженні його через розсіювальний і

поглинаючий шар середовища. Природно, що ця формула не може претендувати на велику точність опису експериментальних даних.

### 1.3. Модель зустрічних потоків.

Поряд зі спробами пошуку аналітичних рішень рівняння переносу в тих або інших спрощуючих пропозиціях заслуговують уваги методи розгляду поширення світла в дисперсних середовищах, засновані на використанні грубих, але наочних моделей явища. У застосуванні до плоскопаралельного шару середовища досить ефективною є модель, запропонована А. А. Гершуном.

Взагалі умови поширення світла в дисперсному середовищі залежать від характеру його освітлення. Для простоти будемо вважати, що розглянутий нескінченний плоскопаралельний шар речовини товщиною  $l$  освітлюється дифузійним джерелом (рис. 6.1). У дійсності часто застосовується лазер, що дає рівнобіжний або слабосфокусований світловий пучок, що освітлює обмежену область поверхні шару середовища. Однак у середовищах з великою дисперсністю при будь-якому способі освітлення для елементарного плоского шару товщини  $dx$ , розташованого на невеликій глибині  $x$ , можна вважати, що він освітлюється дифузійним світлом. Відмінність падаючого світла від дифузійного виявляється тільки в розсіюванні тонким приповерхневим шаром середовища, і ним можна знехтувати. Але при зіставленні даних експерименту з теорією цю обставину потрібно враховувати.

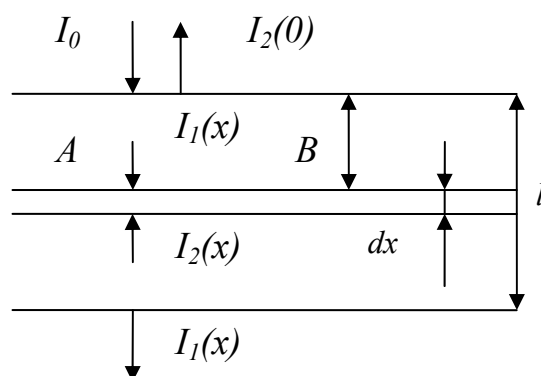


Рис. 6.1. – Нескінченний плоскопаралельний шар, що освітлюється дифузійним джерелом.

Виділимо в наведеному шарі площину, паралельну границям, на глибині  $x$  від верхньої поверхні, на яку падає світло. Унаслідок розсіювання світла в середовищі ця площина буде освітлена зверху і знизу. Інтенсивність світла, що йде згори вниз, позначимо  $I_1(x)$ , інтенсивність світла, спрямованого знизу догори,  $I_2(x)$ . У шарі  $dx$  відбувається розсіювання і поглинання світла, тому при проходженні через цей шар величини  $I_1(x)$  і  $I_2(x)$  змінюються.

Позначимо  $r = S dx$  – коефіцієнт відображення і  $t = l - (S + k) dx$  – коефіцієнт пропускання даного нескінченно тонкого шару. Тут  $S$  – константа розсіювання, що характеризує потік, відбитий нескінченно тонким плоским шаром,  $k$  – константа поглинання. Відмітимо, що подібні характеристики дифузійного

середовища були уперше введені Щустером. Якщо прийняти, що структура досліджуваного об'єкта не міняється з товщиною і світло усередині розсіяного середовища залишається цілком дифузійним, то  $S$  і  $k$  є характеристиками тільки речовини і не залежать від товщини шару.

Розглянемо світловий баланс на площині АВ (рис. 6.1):

$$I_1(x+dx) = tI_1(x) + rI_2(x+dx), \quad (6.15)$$

$$I_2(x) = tI_2(x+dx) + rI_1(x). \quad (6.16)$$

Підставляючи для  $r$  і  $t$  їхні значення, приходимо до системи рівнянь

$$dI_1/dx = -(s+k)I_1 + sI_2 \quad (6.17)$$

$$dI_2/dx = -sI_1 + (s+k)I_2 \quad (6.18)$$

Ця система рівнянь має рішення, кінцеве при  $x \rightarrow \infty$ , наступного виду

$$I_1(x) = I_0 \exp(-Lx), \quad (6.19)$$

$$I_2(x) = (s+k-L)S^{-1}I_0 \exp(-Lx) = RI_0 \exp(-Lx), \quad (6.20)$$

де

$$L = \sqrt{k^2 + 2kS}, \quad R = (S+k-L)/S. \quad (6.21)$$

Величина  $R$  являє собою коефіцієнт відбивання,  $L$  – ефективний показник ослаблення. Для шару товщини  $l$  інтенсивність пройденого світла  $I_1(l) = I_0 e^{-Ll}$  може бути легко визначена експериментально (у схемі "на просвіт"). З цих вимірів можна визначити значення  $L$ . Далі, з (6.20) випливає, що частка відбитого світла експоненційно спадає з ростом глибини шару, тобто при досить великому  $l$  шар можна вважати нескінченно товстим. Тоді з (6.20) при  $x=0$  може бути визначений коефіцієнт відбивання  $R$  (у схемі "на відбивання"). З експериментально знайдених  $L$  і  $R$  можуть бути обчислені параметри середовища  $k$  і  $S$ .

2. Застосування моделі зустрічних потоків до КРС у дисперсних середовищах.

Розглянемо КРС у тонкому плоскопаралельному шарі дисперсного середовища (див. рис. 6.1). Нехай  $\xi_1$  і  $\xi_2$  – відповідно освітленості праворуч і ліворуч цього шару. У роботі Гершуна для освітленості  $\xi_1$  і  $\xi_2$  одержані наступні вирази:

$$\xi_1(x) = \frac{sh[L(l-x) - \ln R]}{sh[Ll - \ln R]},$$

$$\xi_1(x) = \frac{sh[L(l-x)]}{sh[LL - \ln R]}.$$

Нехай  $dx$  - інтенсивність КРС, яка випускається шаром товщини  $dx$ , що лежить на глибині  $x$  від верхньої поверхні середовища. Тоді

$$d = 2\chi(\xi_1 + \xi_2)dx$$

де  $\chi$  – коефіцієнт розсіювання для даної лінії КРС. Позначимо знову  $I_1(x)$  і  $I_2(x)$  – щільності світлових потоків випромінювання КРС, що падають на розглянуту площину АВ усередині шару відповідно зверху і знизу. Тоді світловий баланс на цій площині дає систему рівнянь, аналогічних розглянутим у попередньому розділі:

$$\frac{dI_1}{dx} = -(s' + k')I_1 + s'I_2 + \chi(\xi_1 + \xi_2), \quad (6.22)$$

$$\frac{dI_2}{dx} = -s'I_1 + (s' + k')I_2 + \chi(\xi_1 + \xi_2). \quad (6.23)$$

Штриховані коефіцієнти  $k'$ ,  $s'$  характеризують поглинання і розсіювання світла для розглянутої лінії КРС.

Рішення системи (6.21), (6.22) з урахуванням граничних умов

$$I_1(0) = 0, I_2(l) = 0$$

дає

$$I_1(l) = \frac{(1+R')(1+R)\chi}{(\delta^2 - R^2)(\delta'^2 - R'^2)} \left[ \frac{(\delta - \delta')(\delta\delta' + RR')}{L - L'} - \frac{(\delta'R + R'\delta)(\delta\delta' - 1)}{L + L'} \right], \quad (6.24)$$

$$I_2(l) = \frac{(1+R')(1+R)\chi}{(\delta^2 - R^2)(\delta'^2 - R'^2)} \left[ \frac{(\delta\delta' + RR')(\delta\delta' - 1)}{L + L'} - \frac{(\delta - \delta')(\delta'R + R'\delta)}{L - L'} \right]. \quad (6.25)$$

Тут уведені скорочені позначення

$$\delta = \exp(Ll), \delta' = \exp(L'l).$$

Формули (6.24), (6.25) дають загальне рішення задачі про інтенсивність КРС у дисперсних поглинаючих середовищах. При цьому  $I_1(l)$  відповідає інтенсивності КРС у методі "на провіт" у плоскій кюветі товщини  $l$ , а  $I_2(0)$  - у методі "на відбивання".

При вивченні КРС в області низьких коливальних частот можна вважати  $k = k'$ ,  $s = s'$ . У цьому випадку отримуємо важливі формули для інтенсивності КРС у дисперсних поглинаючих середовищах:

$$I_1(l) = \frac{(1+R)^2 \chi \delta}{L(\delta^2 - R^2)^2} [lL(\delta^2 + R^2) - R(\delta^2 - 1)], \quad (6.26)$$

$$I_2(0) = \frac{(1+R)^2 \chi}{2L(\delta^2 - R^2)^2} [(\delta^2 + R^2)(\delta^2 - 1) - 4LR\delta^2]. \quad (6.27)$$

Як відомо, методи одержання спектрів КРС у дисперсних середовищах можна розділити на два класи: методи "на просвіт" і методи "на відбивання". У методах "на відбивання" розсіяне випромінювання збирається з тієї ж поверхні, на яку падає збудливе випромінювання, у методах "на просвіт" ці поверхні розділені шаром речовини. Методи "на просвіт" дають краще співвідношення інтенсивностей досліджуваних ліній КРС і паразитного суцільного фону. Крім того, вони мають ту перевагу, що дозволяють більш просто зв'язати отримані інтенсивності з параметрами середовища і перейти до вимірювання абсолютних перетинів КРС.

При цьому для зіставлення теорії з експериментом в області невисоких коливальних частот прийнятна формула (6.26), яку зручно переписати у вигляді

$$I/l = \frac{(1+R)^2 \chi \delta}{(\delta^2 - R^2)^2} \left[ (\delta^2 + R^2) - \frac{R(\delta^2 - 1)}{Ll} \right] = f(R, Ll) \chi. \quad (6.28)$$

У цю формулу входять лише дві змінні величини:  $Ll$  і  $R$ .

### Завдання

1. Отримати у викладача кювети з досліджуваним полікристалічним порошком (стильбенем, йодатом літію, нітридом натрію і т.д.) різної товщини.
2. Записати спектр КРС, досліджуваного матеріалу, для однієї з кювет, у схемі "на просвіт".
3. Налаштувати спектрометр ДФС-24 на найбільш інтенсивну лінію КРС матеріалу.
4. Виміряти інтенсивність цієї лінії КРС для всіх кювет,
5. Виміряти інтенсивність збуджуючої лінії ( $\lambda=632,8$  нм) для всіх кювет.
6. Користуючись формулою (6.18) і результатами з п.5, визначити величину  $dI/dx$  для даного порошку.
7. Користуючись результатами п.4, побудувати залежність  $I/l=f(R, Ll)$ . Знайти коефіцієнт відбивання  $R$  для даної лінії КРС.
8. Зіставити експериментальні і теоретичні дані по  $I/l$ . Зробити висновок.

### Контрольні питання

1. У зв'язку з чим вивчається КРС у дисперсних середовищах?
2. Як зв'язані параметри Стокса з компонентами  $\vec{E}$  плоскої світлової хвилі?

3. Записати наближене рішення для інтенсивності світлового пучка, що пройшов через дисперсне середовище (при нормальному падінні первинного пучка на розглянутий шар дисперсного матеріалу) .

4. Чому дорівнює коефіцієнт відбивання й ефективний показник ослаблення світлової хвилі для моделі зустрічних потоків?

5. Як залежить інтенсивність лінії КРС в області низьких частот у схемі "на провіт" і "на відбивання"?

## Лабораторна робота № 7

Тема: Особливості спектрів КРС вуглецевих нанотрубок.

### 1. Вуглецеві нанотрубки.

Комбінаційне розсіяння світла широко використовується для ідентифікації різноманітних форм вуглецю. Виявилось, що метод дуже інформативний і для наноструктурованих вуглецевих матеріалів, в тому числі для вуглецевих нанотрубок. Гранична просторова роздільна здатність комбінаційного розсіяння складає лише 1 мікрон, тому цей метод не дозволяє розглядати атоми, хоча процеси, які відбуваються з атомами, можна дослідити. Зміни, які реєструються за допомогою комбінаційного розсіяння світла, в взаємодії світла з нанорозмірним об'єктом визначаються саме його розмірами. Тому можна також зауважити такий момент, що комбінаційне розсіяння дозволяє точно визначати діаметр вуглецевих нанотрубок. Якщо використати резонансну схему розсіяння, то також можна оцінити розподіл нанотрубок за діаметром в досліджуваному матеріалі та отримати інформацію про його електронні властивості.

При проведенні порівняння методик дослідження нанотрубок (серед них такі як просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності) неодноразово вже робились висновки про те, що хоч отримані результати досліджень погоджені між собою та практично повністю збігаються, але найкращим методом досліджень нанотрубок є метод комбінаційного розсіяння світла. Адже метод комбінаційного розсіяння світла найбільш швидкий та зручний при вивченні нанотрубок діаметром менше 2 нм, що не дає ні один з інших методів досліджень. Вже при діаметрах 2-5 нм комбінаційне розсіяння вже не таке унікальне, з ним починають конкурувати такі методи, як просвічуюча та тунельна мікроскопії. Тобто, можна виділити ще один плюс комбінаційного розсіяння світла в тому, що його можна використовувати для вимірювання геометричних параметрів наноструктур, які необхідні, наприклад, при конструюванні наноелектронних приладів.

Актуальність досліджень наноматеріалів зумовлена, насамперед, можливістю модифікувати їх фізичні та хімічні властивості виключно за рахунок зміни характерного розміру (при сталій хімічній формулі). Одним з найбільш перспективних класів наноматеріалів є вуглецеві наноструктури. За останні декілька років було знайдено не лише унікальні властивості фулеренів, вуглецевих нанотрубок, але й передбачені та синтезовані нові різновиди вуглецевих наноструктур (такі як двостінні нанотрубки).

Одностінні вуглецеві нанотрубки займають особливе місце серед вуглецевих наноструктур. Вони представляють собою шари графіту, згорнуті у циліндри, діаметром 1-2 нм. Спосіб згортання шару визначає характеристики матеріалу. Завдяки характерним розмірам, які можна порівнювати з міжатомними відстанями, в нанотрубках проявляються квантово-розмірні

ефекти, що є основою багатьох унікальних властивостей, що зумовлюють їх застосування в наноелектроніці, вакуумній електроніці, нелінійній оптиці, біомедицині. Проте існують галузі, які недостатньо досліджені, до них можна віднести отримання та ідентифікація нанотрубок із заданим середнім діаметром, розподіл напівпровідникових та металевих нанотрубок. Саме метод комбінаційного розсіяння світла може бути інструментом для вирішення проблем такого типу.

Комбінаційне розсіяння світла зарекомендувало себе як один з найбільш інформаційних методів діагностики різноманітних форм вуглецю. Після відкриття нанотрубок фундаментальні дослідження виявили нові можливості спектроскопії комбінаційного розсіяння для охарактеризування наноструктур. Було знайдено спектральні особливості, що надають інформацію про геометрію нанотрубок, про їх тип провідності, про існування Ван-дер-Ваальсової взаємодії нанотрубок в пучках, про особливості структури електронних рівнів одностінних вуглецевих нанотрубок. Зрозуміло, що для визначення нових кореляцій між фізичними характеристиками наноструктур на основі нанотрубок та параметрами їх спектрів комбінаційного розсіяння необхідними є подальші систематичні дослідження та співставлення результатів різноманітних діагностичних методик.

В спектрах комбінаційного розсіяння одностінних вуглецевих нанотрубок, як правило, найбільш інформативними є низькочастотна область та область тангенційних мод. Висока інтенсивність сигналу зумовлена резонансним характером розсіяння.

Таким чином, можна узагальнити, що дослідження одностінних вуглецевих нанотрубок методом комбінаційного розсіяння світла, з метою визначення та обґрунтування ефектів, що дозволяють отримувати якісну та кількісну інформацію про основні фізичні властивості цих наноструктур, є досить перспективними і заслуговують на подальший розвиток.

Нанотрубка – це молекула з великої кількості атомів вуглецю, що представляє собою трубку з діаметром біля нанометра та довжиною в декілька десятків мікрон. В стінках трубки атоми вуглецю розміщуються в вершинах правильних шестикутників.

Тоді можна сказати, що ідеальна нанотрубка – це циліндр, отриманий при згортанні плоскої гексагональної сітки графіту без швів (рис. 7.1). Взаємна орієнтація гексагональної сітки графіту та повздожньої вісі нанотрубки визначає дуже важливу структурну характеристику нанотрубки, яка називається хіральністю.

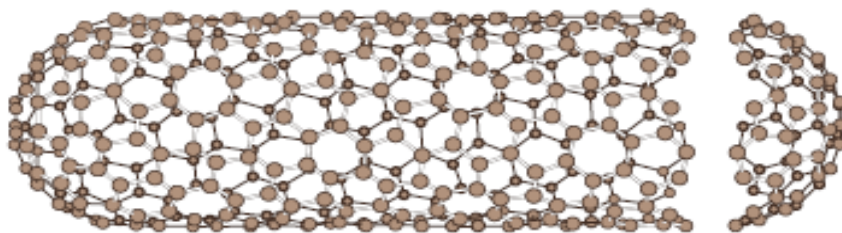


Рис. 7.1. – Ідеалізована модель нанотрубки



Хіральність характеризується двома цілими числами  $(m,n)$ , які вказують на місцезнаходження того шестикутника сітки, який в результаті згортання має співпасти з шестикутником, що знаходиться на початку координат. Хіральність нанотрубки також може бути визначена кутом  $\alpha$ , кутом між напрямком згортання нанотрубки та напрямком, в якому сусідні шестикутники мають спільну сторону. Є дуже багато варіантів згортання нанотрубок, проте серед них виділяються ті, в результаті реалізації яких не відбувається викривлення структури гексагональної сітки. Цим напрямкам відповідають кути  $\alpha=0$  та  $\alpha=30^\circ$ .

Багатошарові нанотрубки вуглецю відрізняються від одношарових більш широким різноманіттям форм та конфігурацій. Можливі різновиди поперечної структури багатошарових нанотрубок, наприклад структура, що отримала назву "російської матрьошки". Вона являє собою коаксіально вкладені одна в одну одношарові циліндричні нанотрубки (або ж структуру, яка нагадує скручений рулон або згорток). Для всіх розглянутих структур середня відстань між сусідніми шарами, як і в графіті, рівна 0,34 нм.

По мірі збільшення кількості шарів все більше починають проявлятися відхилення від ідеальної циліндричної форми. В деяких випадках зовнішня оболонка приймає форму багатогранника. Іноді поверхневий шар представляє собою структуру з неупорядкованим розміщенням атомів вуглецю. В інших випадках на ідеальній гексагональній сітці зовнішнього шару нанотрубки утворюються дефекти у вигляді п'ятикутників та семикутників, що призводять до порушення циліндричної форми. Наявність п'ятикутника викликає випуклий, а семикутника – увігнутий згин циліндричної поверхні нанотрубки. Подібні дефекти ведуть до появи зігнутих та спіралеподібних нанотрубок, які в процесі росту звиваються, скручуються між собою, утворюючи петлі та інші складні за формою витягнуті структури.

## 2. Прилади для отримання спектрів КРС, спектри вуглецевих нанотрубок

При проведенні дослідження використовується установка для КРС, яка має наступні основні структурні елементи:

- 1) джерело монохроматичного випромінювання;
- 2) досліджуваний об'єкт;
- 3) спектральний прилад з чутливим приймачем розсіяного світла;
- 4) електрична систему реєстрації розсіяного світла.

Зараз комбінаційне розсіяння світла широко використовується для дослідження будови молекул та визначення параметрів, що їх характеризують. Зазвичай вивчаються коливальні спектри комбінаційного розсіяння світла, які дозволяють визначити частоти коливання всередині молекул та сили, які діють між атомами в молекулах, також можна визначити й певні електрооптичні параметри молекул.

Досить важливим етапом є вирішення питання про те, які величини необхідно вимірювати в спектрах та як необхідно проводити вимірювання, щоб

результати їх однозначно характеризували досліджувану речовину. Частково це залежить від типу спектрального приладу та методу реєстрації спектрів. Саме експериментальне дослідження спектрів комбінаційного розсіяння пов'язане з певними труднощами. Ці специфічні труднощі пов'язані насамперед з тим, що часто лінії комбінаційного розсіяння досить слабкі і знаходяться, зазвичай, на суцільному фоні, інтенсивність якого досить сильна в порівнянні з інтенсивністю самих ліній. Інша особливість ліній комбінаційного розсіяння характеризується тим, що ці лінії мають значну власну ширину, яка навіть для найбільш вузьких ліній в декілька разів переважає "нормальну" ширину щілини зазвичай використовуваних спектрографів. Оскільки ширина комбінаційних ліній змінюється в широких діапазонах – в 10-20 разів, то досить важко підібрати умови, в яких для всіх ліній при вимірюваннях на піках ліній, отримували б одну й ту ж величину, яка має однозначний фізичний зміст.

Вже відомо, що можна міняти умови визначення спектрів – температуру зразка, стан поляризації збуджуючого світла, напрямки падаючого та розсіяного світла. При цьому вигляд спектру та значення параметрів ліній змінюються, що дає додаткову інформацію про досліджуваний об'єкт.

Для прикладу можна розглянути дослідження більш складних параметрів одностінних та багат шарових нанотрубок за допомогою комбінаційного розсіяння світла. Для реєстрації сигналу комбінаційного розсіяння світла використовується монохроматор (такий як було розглянуто вище – ДФС-24).

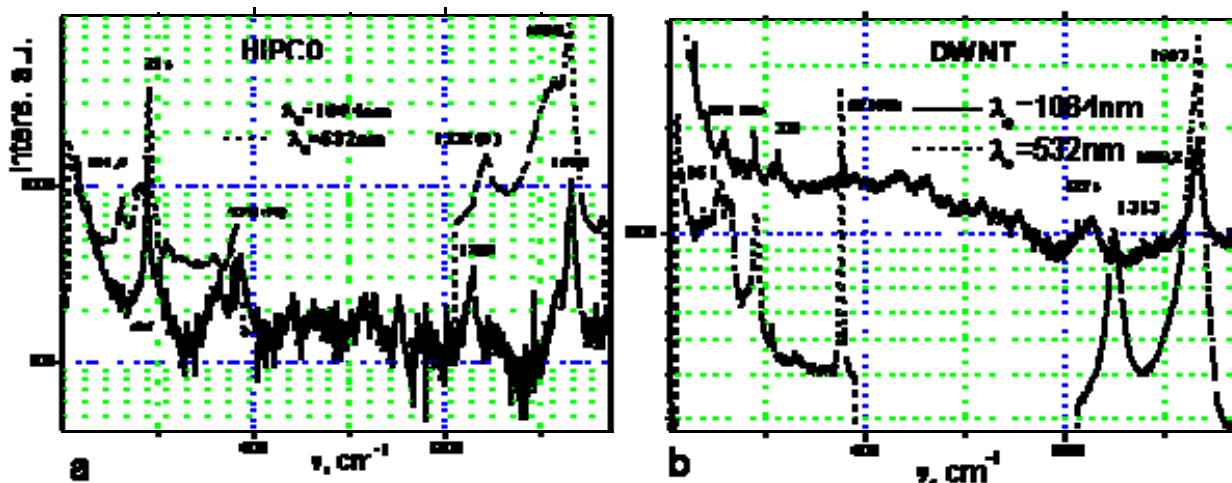


Рис. 7.3. – Спектри КРС одностінних (а) та багат шарових (б) нанотрубок.

На рис. 7.3 зображено спектри комбінаційного розсіяння світла одностінних та багат шарових нанотрубок. На графіках очевидними є характерні для нанотрубок піки. Слід зазначити, що підвищення потужності збуджуючого світла до величин, що призводять до знищення нанотрубок, не призводить до певних характерних змін в спектрах комбінаційного розсіяння світла.

З рис. 7.3 випливає, що при опроміненні зразків збільшується відносна величина радіальної моди, що вказує на резонансний характер комбінаційного розсіяння світла в цій області спектра. Величина зсуву моди у резонансних та нерезонансних умовах вказує на те, що у зразку з одностінними нанотрубками

найчастіше містяться трубки діаметром  $\sim 1$  нм, а резонансне розсіяння на цих трубках в області 1 еВ може відбуватися при напівпровідниковому типу провідності трубок. Розщеплення G моди свідчить про існування вільних електронів у зразку, які в свою чергу можна зв'язати з присутністю домішок. А от в двостінних трубках мода представляє собою набір ліній, з якого найвірогідніше слідує, що здебільшого діаметр внутрішніх трубок  $\sim 1$  нм, а зовнішніх  $\sim 1.7$  нм.

### **Завдання**

1. Отримати у викладача кювети з порошком, який містить вуглецеві нанотрубки.
2. Записати спектр КРС досліджуваного матеріалу в схемі "на просвіт".
3. Налаштувати спектрометр ДФС-24 на найбільш інтенсивну лінію КРС матеріалу.
4. Отримані спектри проаналізувати, зробити висновки.

### **Контрольні питання**

1. Фізичні властивості вуглецевих нанотрубок.
2. Одношарові та багатошарові вуглецеві нанотрубки. Хіральність.
3. Спектри КРС вуглецевих матеріалів.
4. Особливості спектрів КРС вуглецевих нанотрубок.
5. Методи дослідження структури та властивостей вуглецевих матеріалів.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### Основна

1. Сущинский М.М. Вынужденное рассеяние света / М.М. Сущинский. – М.: Наука, 1985. – 176 с.
2. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества / М.М. Сущинский. – М.: Наука, 1981. – 184 с.
3. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: Комкнига, 2006. — 592 с.
4. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века : монография / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.

### Додаткова

1. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов / С.Э. Фриш. – Ленинград : Физматлит, 1963. – 641 с.
2. Слюсарев Г.Г. Методы расчета оптических систем / Г.Г. Слюсарев. – М.: ОНТИ НКТП СССР - Глав. Редакция, 1969. – 671 с.
3. Рассеяние света в твердых телах / Под ред. М. Кардоны, Г. Гюнтеродта. Вып. III: Результаты последних исследований. – М.: Мир, 1979. – 392 с.
4. Петрук В.Г. Теоретичні основи оптичних методів вимірювання неоднорідних середовищ: монографія. Ч. 1 / В.Г. Петрук. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 1997. – 109 с.

Навчально-методичне видання  
(українською мовою)

Долгорукий Павло Юрійович  
Міщенко Валерій Григорович

## ОПТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

Методичні вказівки до лабораторних робіт  
для здобувачів ступеня вищої освіти магістра  
спеціальності «Прикладна фізика та наноматеріали»  
освітньо-професійної програми «Прикладна фізика»

Рецензент *А.М. Андрєєв*

Відповідальний за випуск *В.Г. Міщенко*

Коректор *М.Я. Себало*