

## №6 ДӘРІСТІҢ ҚЫСҚАША МАЗМҰНЫ

**Дәріс 6** Наноқұрылымдарды анықтауда инфрақызыл спектроскопиясының қолданылуы

**Дәрістің мақсаты:** наноқұрылымды материалдарды зерттеуде инфрақызыл спектроскопиясының қолданылуы, инфрақызыл спектроскопиясының құрылымы, зерттеу мүмкіншілігін талқылау.

### Қысқаша мазмұны.

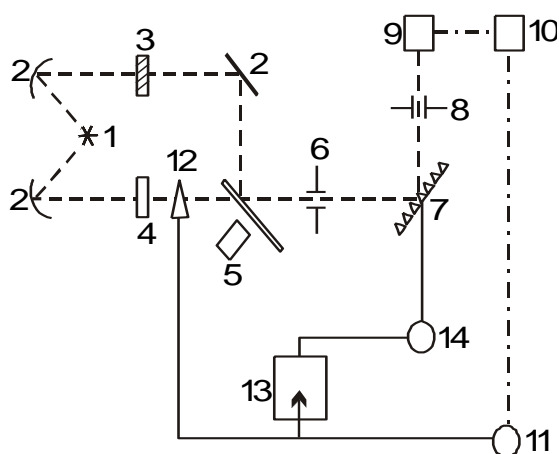
ИҚ-спектроскопиясының техникасы мен онда қолданылатын әдістемелерді қарастырайық. Спектрдің ИҚ-облысы көзге көрінетін облыстың шекарасынан басталған толқын ұзындықтарын, яғни 0,7 мкм-ден 1000 мкм-ге дейінгі аумақты қамтиды. Барлық ИҚ-облыс шартты түрде электрондық және тербелмелі ауысулар байқалатын  $4000 \div 12500 \text{ см}^{-1}$  толқындық сандар диапазонындағы *жақын* облысқа, молекулалардың тербелісіне байланысты болатын  $625$  пен  $4000 \text{ см}^{-1}$  диапазонында жататын *негізгі* немесе *орташа* облысқа, айналу ауысулары байқалатын  $50$  мен  $625 \text{ см}^{-1}$  диапазонындағы *алыс* облысқа бөлінеді, мысалы, ауыр молекулалардағы, иондық және молекулалық кристалдардағы, қатты денелердегі кейбір электрондық ауысулар, күрделі молекулалардағы, мысалы, биополимерлердегі, айналмалы және скелетті-деформациялық тербелістер. Қазіргі кезде көптеген сериялық аспаптар жұмыс жасайтын ИҚ орташа облысының спектроскопиясы көп дамыған.

ИҚ-спектрометрдің жалпы конструкциясы сәуле көзінен, дисперсиялау жүйесінен (монохроматор) және тіркейтін элементтен (детектор) тұрады. ИҚ-сәуле шығарудың спецификасына байланысты аспаптың әр элементінің құрылымы өзара ерекшеленеді.

ИҚ-спектрометрлердің арасында спектрлер бір каналды қабылдағыштың көмегімен кезекпен сканирленетін және тіркелетін *дисперсиялайтын сканирлеуші* аспаптар кең тараған. Жарық шығару сызбасы бойынша аспаптар бір сәулелі және екі сәулелі болып бөлінеді. Қазіргі кезде фонды, яғни толық өткізу сызығын теңестіруге және атмосфералық  $\text{H}_2\text{O}$  мен  $\text{CO}_2$ -мен жұтылуын компенсациялауға, шоқтың кювета терезесімен және еріткішпен босаңсуына мүмкіндік беретін екі сәулелік сызбалар пайдаланылады. Дифракциялық торы бар екі сәулелік сканирлеуші ИҚ-спектрометрдің қысқартылған сызбанұсқасы 2.11 - суретте көрсетілген.

Жарық көзінен 1 шыққан ИҚ-сәулесі екі шоққа бөлінеді және айналар жүйесі 2 көмегімен кюветаларға бағытталады. Жұмысшы шоғы үлгісі бар

кюветадан 3 өтсе, салыстыру шоғы кез-келген компенсатордан 4 (еріткіші бар кювета, терезе және т.б.) өтеді. Үзетін модулятор көмегімен шоқтар (көбіне айналатын секторлық айна) кезекпен монохроматордың кіретін саңылауына 6 және одан кейін дисперсиялайтын элементке 7 (дифракциялық тор) бағытталады. Дисперсиялайтын элементті бұру моторы 14 арқылы бұрышын ауыстырған кезде монохроматордың сәуле шығу саңылауынан 8 қабылдағышқа 9 саңылаумен кесілген, интервалы аз болатын реттелген сәуленің толқын ұзындықтары өтеді.



---- ИҚ-сәулелену; -.-.-.электрлік сигнал; \_\_\_ механикалық байланыс; 1 - ИҚ-сәуле көзі; 2 - айналар жүйесі; 3 - жұмысшы шоғы мен үлгі; 4 - салыстыру шоғы мен фонды компенсациялаушы; 5 - үзетін модулятор; 6 - монохроматордың сәуле кіретін саңылауы; 7 - дисперсиялайтын элемент (дифракциялық решетка немесе Литтров айнасы бар призма); 8 - монохроматордың сәуле шығатын саңылауы; 9 - қабылдағыш; 10 -

күшейткіш; 11 - жұмысшы моторы; 12 - фотометриялық сына; 13 - өздігінен жазу құралы; 14 - бұру моторы.

## 2.11 - сурет. Екі сәулелі сканирлеуші ИҚ-спектрометрдің сызбанұсқасы

Соңғы кездері фурье-өзгертулері бар ИҚ-спектрометрлері кең түрде тараған. Осы аспаптардың конструкциялық негізі ретінде интерферометрлер, мысалы, Майкельсон интерферометрі қолданылады. Механикалық үзгіш арқылы модельденген жарық көзінен шыққан ИҚ-сәуленің ағыны жарық бөлгіш пластинка арқылы екі шоққа бөлінеді. Олардың біреуі қозғаушы күшпен микрометриялық берілу арқылы байланысқан және белгілі жол ұзындығымен қозғалатын және бастапқы қалпына қайта оралатын қозғалғыш айнаға бағытталады. Осы айнадан шағылысқан шоқ айнаның берген жол ұзындығы бойынша қозғалмайтын айнадан шағылысқан шоқпен интерференцияланады және жарық бөлгіш пластинкада интерферограмма береді. Әрі қарай сәуле зерттелетін үлгіден өтіп, линзалар арқылы қабылдағышқа фокусталады. Айна қозғалған кезде және жол ұзындығы өзгеріп отыратын шоқтардың интерференциялануы арқылы белгілі спектрлі диапазонда сканирлену үдерісі жүреді.

Тіркелетін интерферограмма интерференцияланатын сәулелердің жол айырымының сигналға тәуелділігімен бейнеленеді (практикада  $t$  уақытқа тәуелді, себебі жол айырымы қозғалатын айнаның ығысуының тұрақты жылдамдығымен өзгереді) және үлгінің жұтылуымен өзгертін шығу көзінің энергиясының функциясы болып табылады. Гармониялық спектрлі талдау теориясының негізінде осы  $I(t)$  функциясын алынатын спектрді сипаттайтын жиіліктік облыстағы қарқындылық функциясы  $S(\nu)$  арқылы бейнелеуге болады. Мұндай қатынас жалпы түрде интегралмен немесе Фурье өзгеруімен беріледі:

$$I(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} S(\nu) \cdot \cos 2\pi \nu t \cdot d\nu \quad (2.17)$$

Осы теңдудің тамаша қасиеттерінің бірі  $S(\nu)$  функциясына қайта оралуға болады:

$$S(\nu) = 2\sqrt{2\pi} \int_0^{\infty} I(t) \cdot \cos 2\pi \nu t \cdot dt \quad (2.18)$$

$I(t)$  және  $S(t)$  функцияларын *Фурьенің косинус-өзгеру жұбы* деп атайды. Қазіргі фурье-спектрометрлердің комплектісіне кіретін мини-ЭЕМ берілген бағдарлама бойынша алынған интерферограмманың фурье-өзгерісін жасайды және соның нәтижесінде зерттелетін заттың жұтылу спектрінің қарапайым түрін береді. ИҚ-облысын түгел қамту үшін металл торы, пленкасы немесе диэлектрмен қапталған қатты табақшалар түріндегі бірнеше ауыспалы жарық бөлгіштерді қолдану қажет.

Фурье-спектрометрлерінің басқа аспаптардан екі негізгі артықшылығы бар. Біріншіден, қарапайым аспаптарда дисперсиялайтын жүйемен анықталатын жіңішке бөлігі ғана түсетін болса, фурье спектрометрінде сканирлеу кезінде уақыттың әрбір мезетінде сәуленің барлық ағыны қабылдағышқа бірден түсіп отырады, яғни зерттелетін спектрлі диапазон туралы толық ақпарат алуға болады. Екіншіден, интерферометрдің шешуші күшін сәуле ағынын азайтпай-ақ жеңіл жоғарылатуға болады (айна ығысуының ұзындығын жоғарылату арқылы).

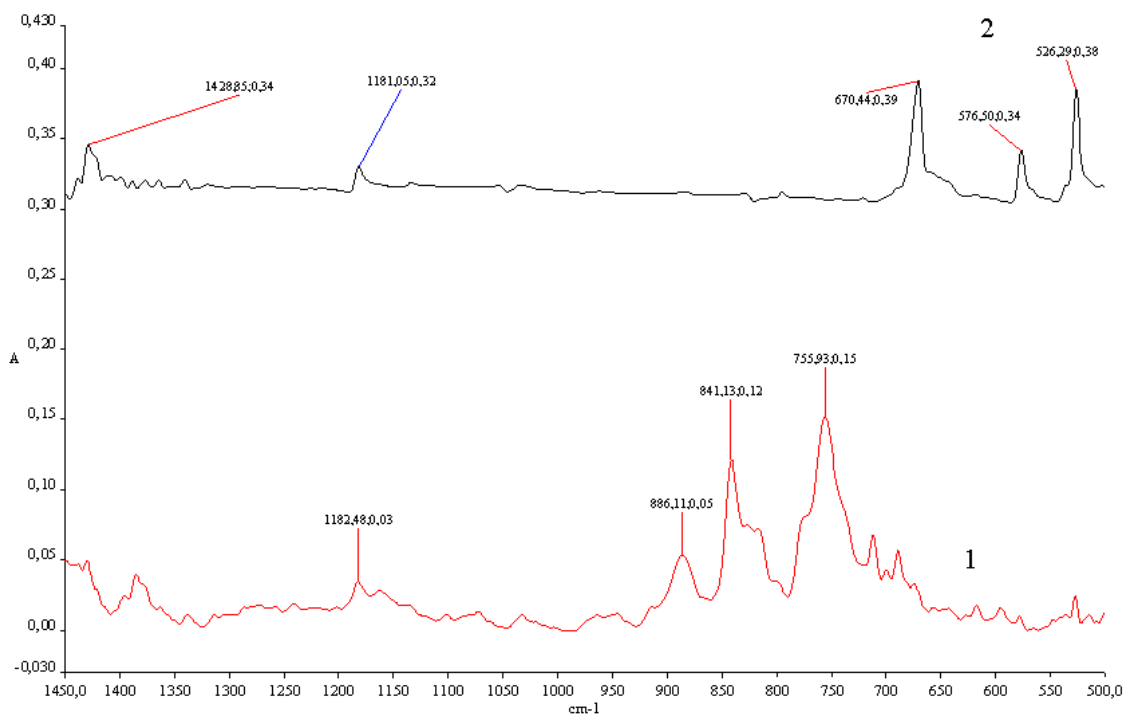
Қазіргі ИҚ-спектрометрлерінде кез келген агрегаттық күйдегі үлгілердің спектрін температура мен қысымның кең диапазонында түсіруге болады. Жиірек сұйықтар мен ерітінділердің спектрлері түсіріледі. Заттың сапалық талдауын жасау үшін үлгінің бір тамшысын сәйкес материалдан жасалған екі пластинаның ортасына орналастырады. ИҚ-спектрлер толық түрде ұзақ жазылады және осы уақыт аралығында пластиналардың сәулемен қызуы нәтижесінде ұшқыш сұйықтар буланып кетуі ықтимал. Сондықтан жеңіл қайнайтын сұйықтар мен ерітінділер үшін қатты қысылып жабылатын герметикалық кюветалар дайындалып (тұз пластиналары арасына қорғасыннан жасалған нығыздағыш орналастырылады), зерттелетін үлгі шприц көмегімен арнайы саңылаудан енгізіледі.

ИҚ-спектроскопия әдісінің құндылығы - үлгінің сараптаудан кейін сақталып қалатындығында.

Сандық талдау үшін әрбір аспапта Бугер-Ламберт-Бердің сызықты формасын қолданатын жеке градуирлеу графигін түсіреді (көбіне  $A_i=f(c_i)$  түрінде болады). Сұйық қоспаларда (ерітінділерде) жеке компоненттерде байқалмайтын жолақтар жиі кездеседі. Олардың пайда болу себебі - молекула аралық әсерлесулер, мысалы, сутектік байланыстар. Бұл кезде әртүрлі еріткіштерде әртүрлі жолақтар байқалады. Осы ассоциациялар үдерісін, сонымен қатар, ерітінділердегі комплекс түзуді, басқа тепеңдіктерді зерттеуге болады. Тербелмелі спектрлер кинетикалық зерттеулерде, реакцияға қабілетті аралық өнімдерді идентификациялау үшін, молекулалардың күш өрісін анықтау үшін және олардың басқа қасиеті бар күш тұрақтысын корреляциялау үшін, термодинамикалық функцияның тербелістік үлесін есептеу мақсатында фундаменталды жиілігін анықтау үшін, беттік қатты заттарды зерттеу үшін, жоғарғы молекулалық қосылыстарды зерттеу үшін қолданылады.

Мысал ретінде [9] жұмыста, эксперимент нәтижелерінде алынған, күйе экстракттарын ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттеу, түзілетін жану өнімдеріне электр разрядының әсерін зерттеу үшін экспресс сараптау есебінде пайдаланылған. Полициклді ароматты көмірсутектер (ПЦАК) сияқты, экстракциялайтын бөліктегі фуллерендердің де өз жұтылу жолақтары бар.  $C_{60}$  фуллеренінің инфрақызыл жұтылу спектрі 4 сипаттауыш шыңнан тұрады ( $528, 577, 1183$  және  $1429 \text{ см}^{-1}$ ).

2.12-суретте қарапайым бензол-оттекті жалында, төменгі қысым ( $P = 40$  торр) шартында және жанғыш қоспа көлеміне 10 % аргонды қосқандағы күйе экстрактісінің ИҚ-спектр көрсетілген [9].



1 – C<sub>60</sub> фуллеренінің эталонды үлгісі; 2 – газ разрядының әсерінсіз

2.12 - сурет. Күйе экстракттарының ИҚ-спектрлері [9]

Бірінші спектр алынған күйе экстрактісіне сәйкес келеді. Спектрде C<sub>60</sub> фуллереніне сәйкес келетін 526,69, 576,42, 1182,48, 1429 см<sup>-1</sup> шыңдарының болуы, шу деңгейіндегі аз қарқындылықпен байқалады.