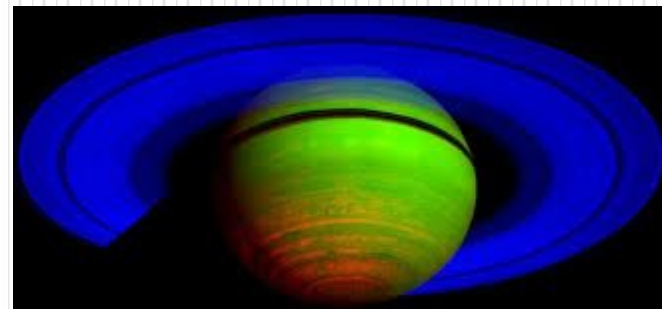


ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ

к.ф.-м.н., доцент кафедры ФиОИ Возианова А.В.



09.02.20
17

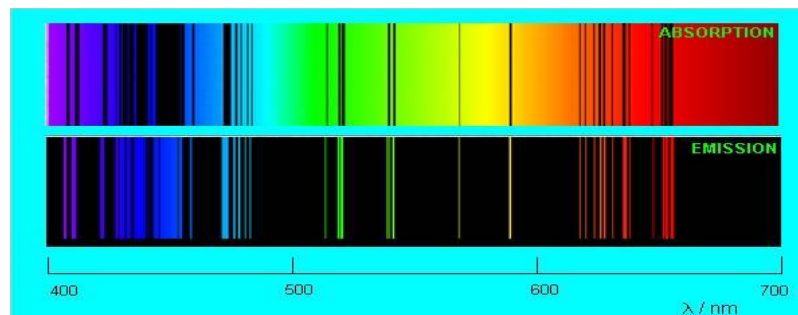
Лекция 1

История возникновения спектроскопии

Что такое спектр?

Спектр (лат. Spectrum «видЕние») — распределение значений физической величины (энергии, частоты, массы). Графическое представление такого распределения называется спектральной диаграммой или *спектром*.

Каждый атом и молекула имеют уникальное строение, которому соответствует свой уникальный спектр.



Типы спектров

(по характеру распределения физической величины)

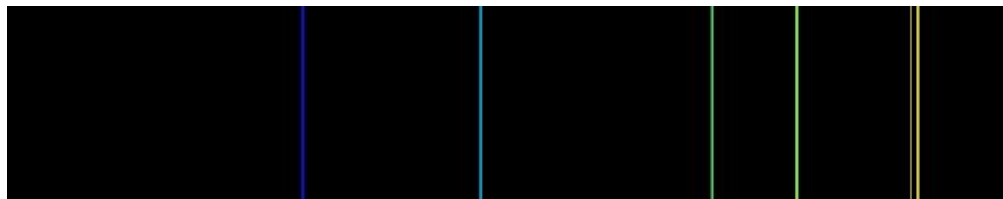
- Непрерывный (сплошной)
- Линейчатый
- Полосатый

(по взаимодействию излучения с материей)

- эмиссионные (спектры излучения)
- адсорбционные (спектры поглощения) и спектры рассеивания

Линейчатый спектр

Линейчатые спектры дают все вещества в газообразном атомарном (но не молекулярном) состоянии. В этом случае свет излучают атомы, которые практически не взаимодействуют друг с другом. Это самый фундаментальный, основной тип спектров. Изолированные атомы данного химического элемента излучают строго определенные длины волн. При увеличении плотности атомарного газа отдельные спектральные линии расширяются и, наконец при очень большой плотности газа, когда взаимодействие атомов становится существенным, эти линии перекрывают друг друга, образуя непрерывный спектр.



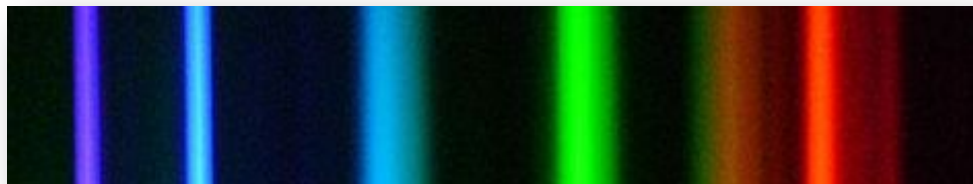
Непрерывный (сплошной) спектры

Непрерывные (или сплошные) спектры, дают тела, находящиеся в твердом или жидком состоянии, а также сильно сжатые газы. Для получения непрерывного спектра нужно нагреть тело до высокой температуры. Характер непрерывного спектра и сам факт его существования определяются не только свойствами отдельных излучающих атомов, но и в сильной степени зависят от взаимодействия атомов друг с другом. Непрерывный спектр дает также высокотемпературная плазма. Электромагнитные волны излучаются плазмой в основном при столкновении электронов с ионами.



Полосатые спектры

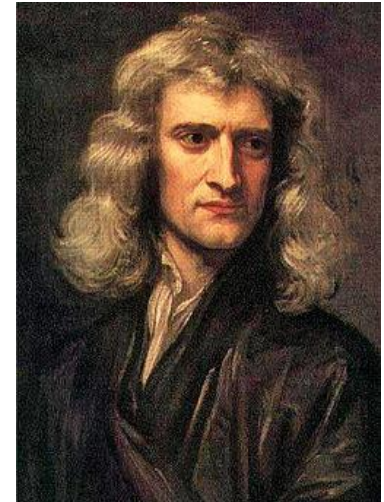
Для простейших молекул характерны дискретные полосатые спектры, состоящие из более или менее узких полос со сложной линейчатой структурой. Для наблюдения молекулярных спектров так же, как и для наблюдения линейчатых спектров, обычно используют свечение паров в пламени или свечение газового разряда. С помощью очень хорошего спектрального аппарата можно обнаружить, что каждая полоса представляет собой совокупность большого числа очень тесно расположенных линий, разделённых тёмными промежутками. Это полосатый спектр. В отличие от линейчатых спектров полосатые спектры создаются не атомами, а молекулами, не связанными или слабо связанными друг с другом.



Первый этап развития. Исаак Ньютон



- **Сэр Исаак Ньютон** впервые нашел свою теорию света и цветов еще в 1666 г. После передачи ему д-ром Барроу профессорской кафедры математики в Кэмбридже в 1669 г., он избрал это предметом своих публичных лекций в этом университете. В 1671 г. он описал отражательный телескоп в "Philosophical Transactions". В то же время он предполагал опубликовать свои *«Лекции по оптике»*, в которых эти вопросы разбирались полнее вместе с трактатом о рядах и флюксиях. Но возникшие споры, от коих он очень страдал, заставили его отказаться от сего намерения. У него появился такой страх в отношении всего, похожего на пререкания, что постоянные настояния друзей не могли заставить его напечатать его книгу "Оптику" ранее 1704 г. Что же касается "Лекций", они были положены, в то время когда они читались, в архив университета. С них были сняты многие копии, ходившие по рукам среди интересовавшихся вопросом.



История возникновения



Исаак Ньютон «Оптика»

*«Лекции по оптике» и
«Новая теория света и
цветов»
(1669-1672)*

В 1704 году Исаак Ньютон в своём труде «Оптика» опубликовал результаты своих опытов разложения с помощью призмы белого света на отдельные компоненты различной цветности и преломляемости, то есть получил спектры солнечного излучения, и объяснил их природу, показав, что цвет есть собственное свойство света, а не вносится призмой, как утверждал Роджер Бэкон в XIII веке. В «Оптике» он описал все три используемых поныне метода разложения света — **преломление, интерференцию и дифракцию**, а его призма с коллиматором, щелью и линзой была первым спектроскопом.

Королевское Общество. Доклад «Новая теория света и цветов», 6 февраля 1672 года



- «1. Световые лучи различаются в их способности показывать ту или иную особую окраску точно так же, как они различаются по степени преломляемости. **Цвета** не являются, как думают обыкновенно, видоизменениями света, претерпеваемыми им при преломлении или отражении от естественных тел, но суть **первоначальные, прирожденные свойства света**. Некоторые лучи способны производить красный цвет и никакого другого, другие желтый и никакого другого, третьи зеленый и никакого иного и т. д.
2. **К одной и той же степени преломляемости всегда относится один и тот же цвет и обратно.** Наименее преломляемые лучи способны порождать только красный цвет, и, наоборот, все лучи, кажущиеся красными, обладают наименьшей преломляемостью. Наиболее преломляемые лучи кажутся глубоко фиолетовыми и, наоборот, глубокие фиолетовые лучи преломляются более всего, и соответственно промежуточные лучи имеют средние степени преломляемости. Эта связь цветов и преломляемости столь точна и строга, что лучи либо вполне точно согласуются в отношении того и другого, либо одинаково отличаются в обоих.
3. Поскольку я мог открыть, **вид окраски и степень преломляемости, свойственные какому-либо роду лучей, не могут быть изменены ни преломлением, ни отражением от тел, ни какой-либо иной причиной.** Когда какой-либо род лучей полностью выделялся от лучей другого рода, то он упорно удерживал свой цвет, несмотря на крайние мои старания его изменить. Я преломлял их в призмах и отражал от тел, которые на данном свете кажутся другой окраски, я пропускал их через тонкие окрашенные воздушные слои, появляющиеся между двумя прижатыми друг к другу стеклянными пластинками, заставляя проходить через окрашенные среды и через среды, освещаемые иными сортами лучей; но никогда мне не удавалось вызвать в лучах иную окраску, чем та, которая была им свойственна сначала. При собирании или рассеянии они становились живее или слабее и при потере многих лучей иногда совершенно темными, но никогда цвет их не изменялся.
4. **Изменения цвета могут кажущимся образом происходить, когда имеется какая-либо смесь лучей различных родов.** В таких смесях нельзя отличить отдельных слагающих; они, влияя друг на друга, образуют среднюю окраску. Если отделить преломлением или каким-нибудь другим способом различные лучи, скрытые в подобных смесях, то появятся цвета, отличные от окраски смеси; однако эти цвета не возникли вновь, но стали только видимыми вследствие разделения. Разумеется, **так же, как при помощи разложения смеси, так и при соединении простых цветов можно вызвать изменения окраски:** их также нельзя рассматривать как действительные превращения.
5. Поэтому мы должны различать **два рода цветов: одни первоначальные и простые, другие же сложенные из них.** Первоначальные, или первичные, цвета суть красный, желтый, зеленый, синий и фиолетовый, пурпур, так же как оранжевый, индиго, и неопределенное множество промежуточных оттенков.

Королевское Общество. Доклад «Новая теория света и цветов», 6 февраля 1672 года



6. Точно такие же по виду цвета, как и простые, могут быть получены смешением: ибо смесь желтого с синим дает зеленый, красного с желтым — оранжевый, оранжевого и желтовато-зеленого — желтый. **Только те цвета, которые в спектре находятся на далеком расстоянии друг от друга, не дают промежуточных цветов:** оранжевый и индиго не создают промежуточного зеленого, глубоко красный и зеленый не дают желтого.
7. Наиболее удивительная и чудесная **смесь цветов — белый цвет**. Не существует такого сорта лучей, который в отдельности мог бы вызвать белый цвет: он всегда сложен, и для получения его требуются все вышеупомянутые цвета в правильных пропорциях. Часто с удивлением я наблюдал, как все призматические цвета, сходясь и смешиваясь так же, как в свете, который падает на призму, снова давали совершенно чистый и белый свет, который заметно отличался от прямого солнечного света только в том случае, когда примененные стекла не были вполне чистыми и бесцветными.
8. В этом причина того, почему свет обыкновенно имеет белую окраску; ибо свет — запутанная смесь лучей всех видов и цветов, выбрасываемых из различных частей светящихся тел. Подобная сложная смесь кажется белой, когда ингредиенты находятся в правильной пропорции; если, однако, имеет преимущество один цвет, то свет склоняется в сторону соответствующей окраски, как, например, в синем пламени серы, желтом пламени свечи и в различных окрасках неподвижных звезд.
9. Отсюда становится очевидным, **каким образом возникают цвета в призме**.
10. Отсюда же ясно, **почему появляются цвета радуги в падающих дождевых каплях**.
12. Отсюда же ясна причина того поразительного опыта, о котором м-р Гук сообщает в своей «Микрографии». Если поставить один за другим два прозрачных сосуда с двумя прозрачными жидкостями, синей и красной, то вместе они кажутся совершенно непрозрачными. Один сосуд пропускает только красные, другой только синие лучи, потому что оба вместе не могут пройти никакие лучи.
13. Я мог бы добавить еще много примеров такого рода, но закончу общим заключением, что **цвета естественных тел происходят только от различной способности тел отражать одни виды света в ином количестве, чем другие**. И это я доказал, отбрасывая простые цвета на тела в темной комнате.

После всего этого нельзя больше спорить о том, **существуют ли цвета в темноте и являются ли они свойствами тел, которые мы видим, или же свет, может быть, является телом**.

...Мы видели, что **причина цветов находится не в телах, а в свете**, поэтому у нас имеется прочное основание считать свет субстанцией... Не так легко, однако, с несомненностью и полно определить, что такое свет, почему он преломляется и каким способом или действием он вызывает в нашей душе представление цветов; я не хочу здесь смешивать домыслы с достоверностью».

Открытие дискретных спектров испускания и поглощения



Волластон впервые наблюдал
темные линии в солнечном
спектре. Он их рассматривал как
«границы цветов»



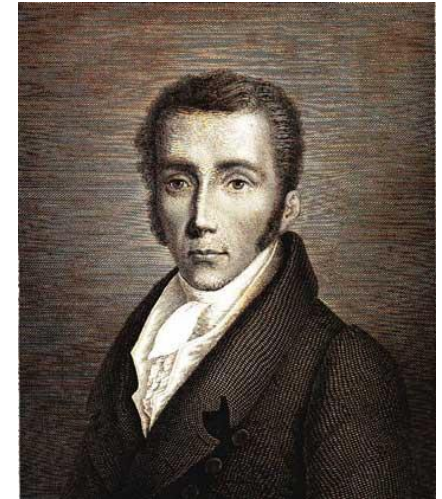
Уильям Хайд Волластон (1766—1828)

— английский учёный, который открыл палладий (1803) и родий (1804), впервые получил (1803) в чистом виде платину. Открыл (1801) ультрафиолетовое излучение, сконструировал рефрактометр (1802) и гониометр (1809). Его работы посвящены неорганической химии, а также физике, астрономии, ботанике и медицине.

Волластон предложил оригинальную технику порошковой металлургии, которая предвосхитила современные способы промышленного производства изделий из платины, молибдена, вольфрама и других металлов.

Открытие дискретных спектров. Фраунгофер

В 1814 году **Фраунгофер** обнаружил много сотен темных линий в солнечном спектре — линий поглощения (фраунгоферовы линии). Наиболее интенсивные линии он обозначил латинскими буквами. Длины их волн были измерены Фраунгофером. Также были обнаружены светлые линии — линии испускания — в спектрах пламен и искр.



Наиболее интенсивные фраунгоферовы линии

Обозначение линии	Длина волны, Å	Элемент	Обозначение линии	Длина волны, Å	Элемент
<i>B</i>	6 869,96	O	<i>F</i>	4 861,33	H(<i>H_β</i>)
<i>C</i>	6 562,82	H (<i>H_α</i>)	<i>G'</i>	4 340,47	H(<i>H_γ</i>)
<i>D₁</i>	5 895,92	Na	<i>G</i>	{ 4 307,91	Fe
<i>D₂</i>	5 889,95	Na		{ 4 307,74	Ca
<i>E₂</i>	5 269,54	Fe	<i>g</i>	4 226,73	Ca
<i>b₁</i>	5 183,62	Mg	<i>h</i>	4 101,74	H(<i>H_δ</i>)
<i>b₂</i>	5 172,70	Mg	<i>H</i>	3 968,47	Ca
	{ 5 167,49	Fe	<i>K</i>	3 933,67	Ca
<i>b₄</i>	{ 5 167,34	Mg	<i>L</i>	3 820,43	Fe

Второй этап. Закон Кирхгофа

Густав Роберт **Кирхгоф** (12.03.1824-17.10.1887)

Научная деятельность Кирхгофа охватила многие разделы физики. Его работы посвящены электричеству, механике, оптике, математической физике, теории упругости, гидродинамике. Наиболее известными являются - общая теория движения тока в проводниках и один из основных законов теплового излучения.

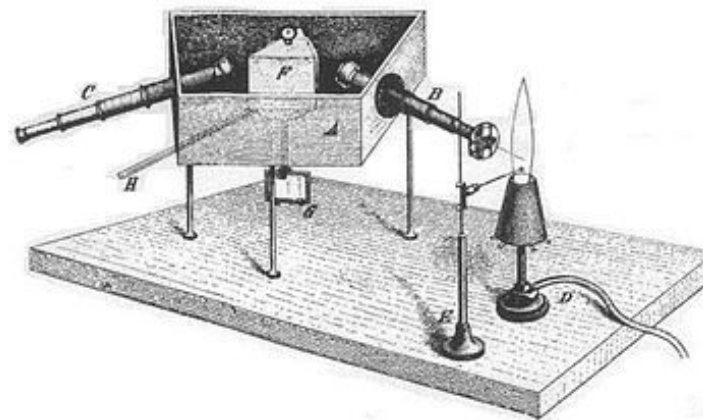


Роберт Вильгельм **Бунзен** (1811-1899)

В 1854 году изобрел горелку, которая давала чистое и бесцветное пламя. Поэтому, при введении в него какого-либо вещества, было отчетливо видно изменение цвета огонька. Например, введение крупинки стронциевой соли давало яркий малиновый огонь. Кальция — кирпично-красный; бария — зеленый; натрия — ярко-желтый.



Опыты Кирхгофа и Бунзена



Спектроскоп [Кирхгофа-Бунзена](#), *Annalen der Physik und der Chemie* (Poggendorff), Vol. 110 (1860).

Открытие оптического метода исследования химического состава тел и их физического состояния содействовало выявлению новых химических элементов (индия (In), цезия (Cs), рубидия (Rb), гелия (He), таллия (Tl) и галлия (Ga)), возникновению астрофизики.

Кирхгоф показал, что с помощью спектрального анализа можно определять химический состав небесных тел и объяснил темные полосы в спектре Солнца (фраунгоферовы линии). Сформулировал основной закон теплового излучения, ввел понятие абсолютного черного тела.

Закономерности в расположении линий в атомных спектрах



- 1885 г. **Балмер** показал, что длины волн 13 линий спектральной серии водорода, могут с большой точностью быть представлены формулой
- **Ридберг** определил форму $\lambda = \frac{an^2}{n^2 - 4}$ для ближайших спектральных линий щелочных металлов, представив волновые числа как разность двух спектральных термов (энергии, взятые с обратным знаком)

$$T_1 = \frac{R}{(n_1 + a_1)^2} ; T_2 = \frac{R}{(n_2 + a_2)^2}$$

- Формулы для спектральных серий **Кайзера, Рунге и Пашена**
- В 1908 г. **Ритц** сформулировал комбинационный принцип
- **Деландр** нашел формулы, определяющие расположения полос в молекулярных спектрах и расположения линий, на которые эти полосы распадаются при достаточной дисперсии

Достижения в смежных областях

- 1860-1865 гг. - **открытие радиоволн** (электромагнитное излучение большой длины волны)
- 1869 г. **открытие закона периодических элементов Менделеевым**
- **Открытие рентгеновских и гамма-лучей** (малые длины волн)
- 1896 г. Беккерель **открытие явления радиоактивности**
- **Дисперсия электромагнитных волн в веществе, теория нормальной и аномальной дисперсии** (Рождественский, исследования аномальной дисперсии)
- Лоренц объяснил **явление расщепления спектральных линий в магнитном поле** (в простейшем случае на три составляющих)
- 1900 г. Планк впервые выдвинул гипотезу **квантов излучения**
- 1905 г. Эйнштейн ввел **представление о квантах как о частицах света (фотонах)**
- 1911 г. **Модель атома Резерфорда, состоящего из ядра и электронов**

Модель атома по Резерфорду

- 1. в центре атома - положительно заряженное ядро:

заряд ядра $q = Z \cdot e$, где Z -порядковый номер элемента в таблице Менделеева,

$e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл - элементарный заряд;

размер ядра 10^{-13} см;

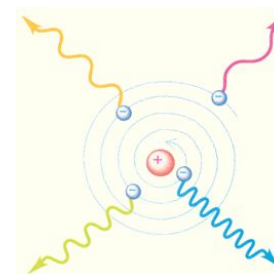
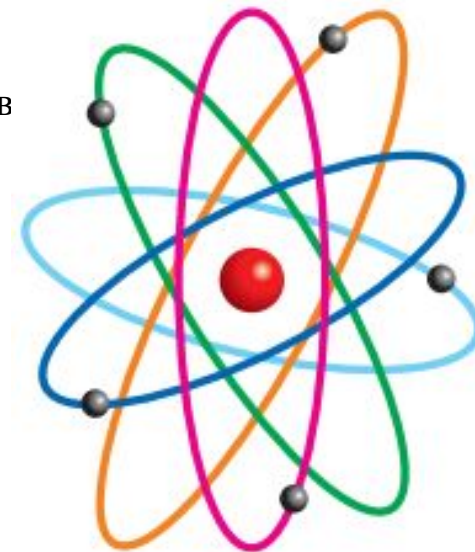
масса ядра фактически равна массе атома.

- 2. электроны движутся вокруг ядра по круговым и эллиптическим орбитам, как планеты вокруг Солнца:

электроны удерживаются на орбите кулоновской силой притяжения к ядру, создающей центростремительное ускорение.

число электронов в атоме равно Z (порядковый номер элемента)

электроны движутся с большой скоростью, образуя *электронную оболочку атома*.



По законам классической электродинамики, движущийся с ускорением заряд должен излучать электромагнитные волны, при этом энергия атома уменьшается. За короткое время (порядка 10^{-8} с) **все электроны в атоме Резерфорда должны растратить всю свою энергию и упасть на ядро, а атом прекратить свое существование.!**

Постулаты Бора. Правило квантования

1913 г. Бор предположил, что величины, характеризующие микромир должны квантоваться (принимать дискретные значения)

Три постулата Бора «спасающих» атом Резерфорда

Законы микромира - квантовые законы! Эти законы в начале 20 столетия еще не были установлены наукой. Бор сформулировал их в виде трех постулатов. дополняющих (и "спасающих") атом Резерфорда.

Первый постулат:

Атомы имеют ряд стационарных состояний соответствующих определенным значениям энергий: $E_1, E_2 \dots E_n$. Находясь в стационарном состоянии, атом энергии не излучает, несмотря на движение электронов.

Второй постулат:

В стационарном состоянии атома электроны движутся по стационарным орбитам, для которых выполняется квантовое соотношение:

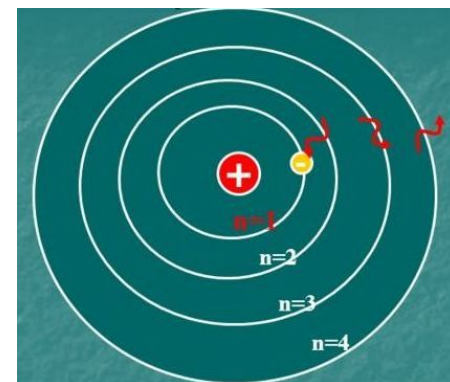
$$M_p = n \frac{h}{2\pi}$$

где M_p - момент импульса, $n=1,2,3\dots$, h -постоянная Планка.

Третий постулат:

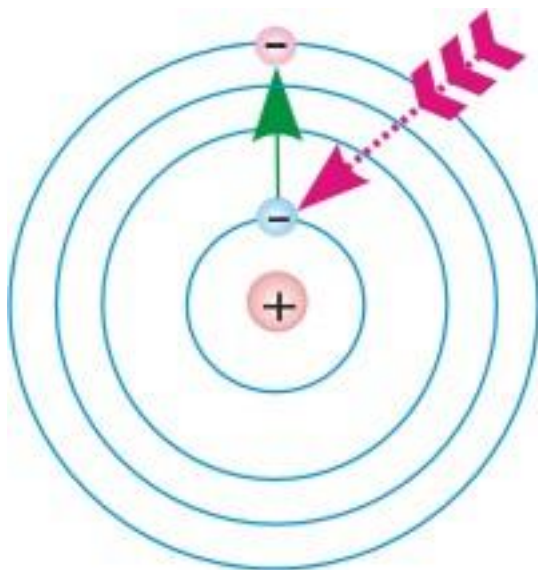
Излучение или поглощение энергии атомом происходит при переходе его из одного стационарного состояния в другое. При этом излучается или поглощается порция энергии (**квант**), равная разности энергий стационарных состояний, между которыми происходит переход:

$$h\nu_{kn} = E_k - E_n$$

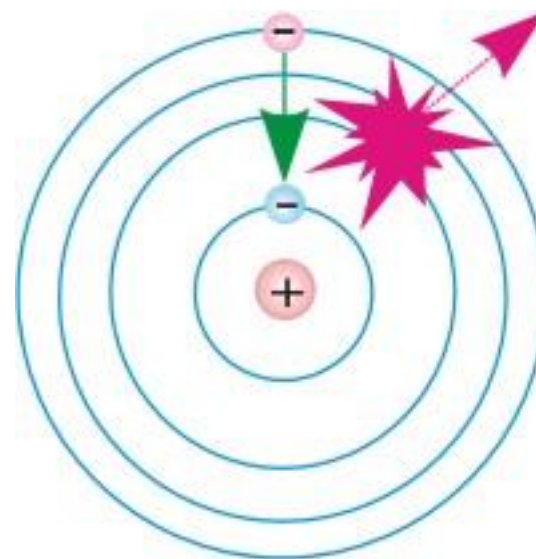


Схемы перехода атома

- из основного стационарного состояния в возбужденное



- из возбужденного стационарного состояния в основное



Сравнение оптических и радиотехнических методов описания явлений

	Радиотехника	Оптика
Наименование волн	Радиволны	
Описание пропускания	Классический перенос	Квантовый переход
Измерение	Напряженность электрического поля	Интенсивность
Инструменты	Контур, антенна, волновод	Линза, зеркало, световод
Приближение	Однородное поле	Однородная среда

Спектральный анализ в наши дни

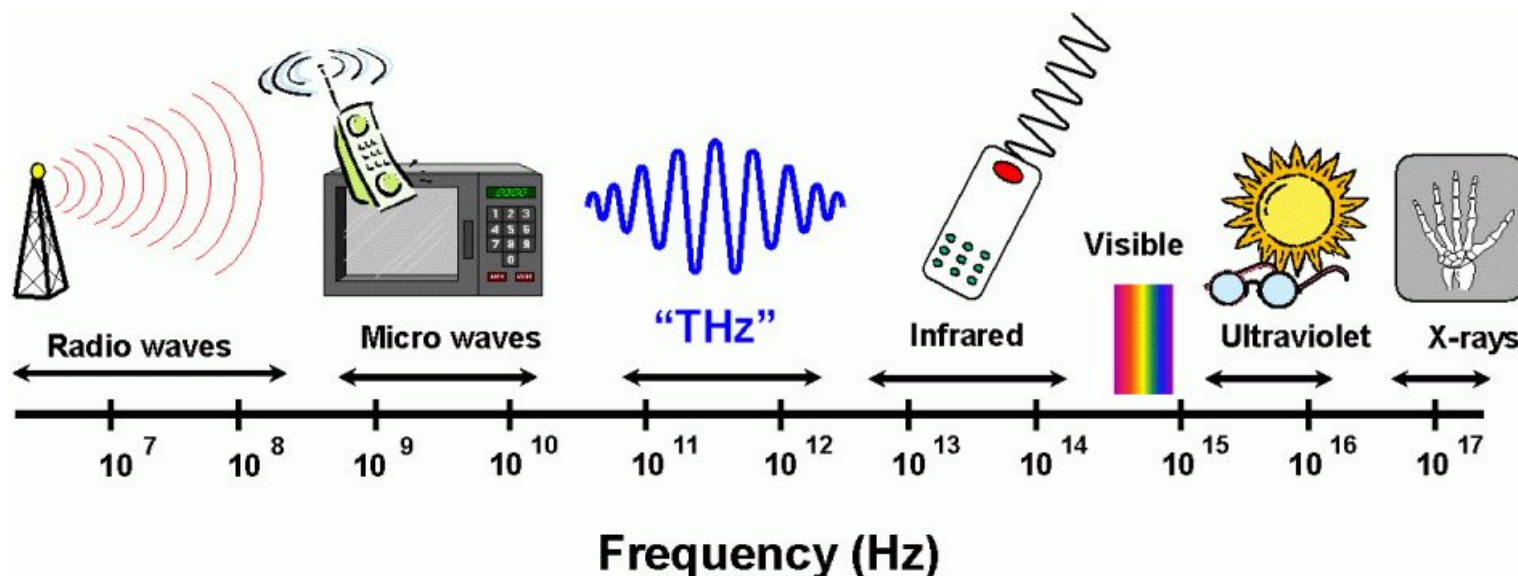
- Наука и техника ТГц (субмм) волн начала активно развиваться с 60—70-х годов XX века, когда стали доступны **первые источники и приёмники такого излучения**
- Большую важность имеют исследования в области **ТГц спектроскопии различных веществ**, что позволит найти для них новые применения.
- В ТГц диапазоне расположены частоты межуровневых переходов некоторых неорганических веществ (линии воды, кислорода, CO, например), длинноволновых колебаний решёток ионных и молекулярных кристаллов изгибных колебаний длинных молекул, в том числе полимеров и биополимеров. Поэтому особый интерес представляет **исследование воздействия ТГц излучения на живой организм и биообъекты.**

Терагерцевое излучение



Частотный диапазон: 0,1 до 10 ТГц

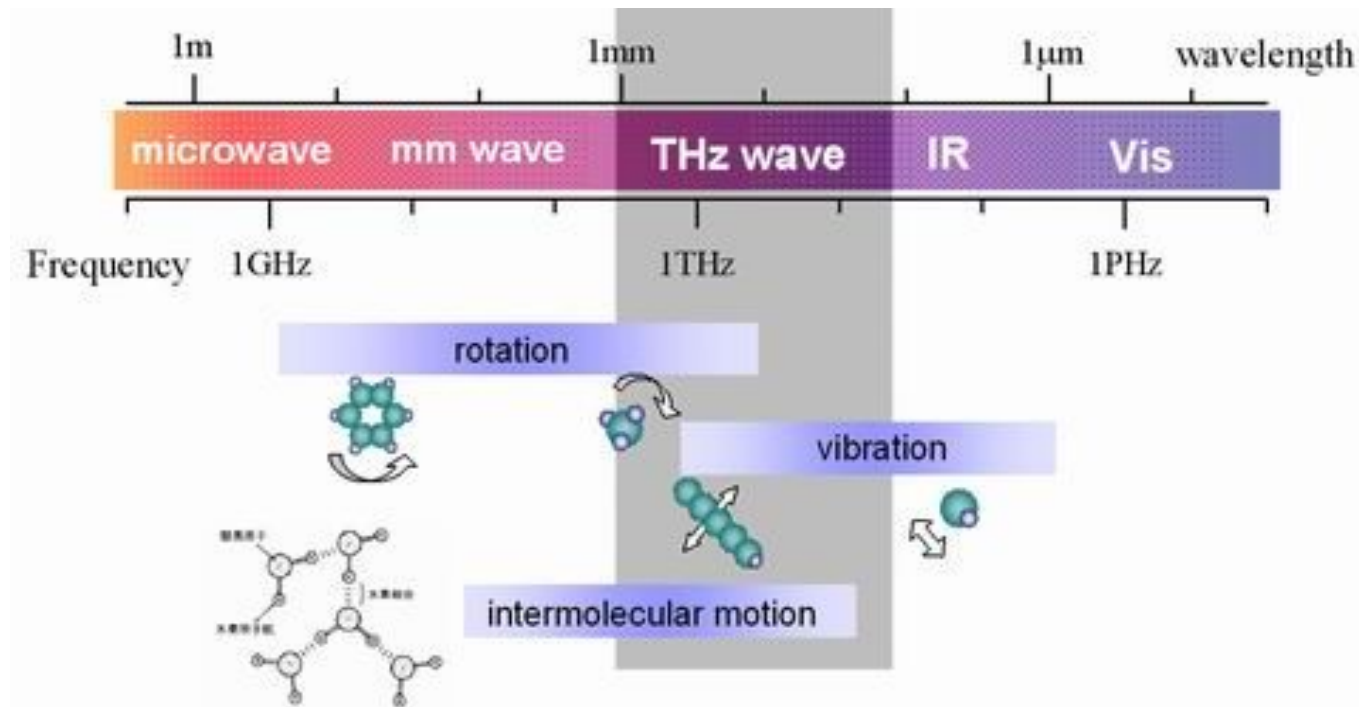
Диапазон длин волн: 3 мм – 30 мкм



тера (русское обозначение: Т; международное: Т) — одна из приставок, используемых в Международной системе единиц (СИ) для образования наименований и обозначений десятичных кратных единиц. Единица, наименование которой образовано путём присоединения приставки тера к наименованию исходной единицы, получается в результате умножения исходной единицы на число 10^{12} , т.е. **на один триллион**.

В качестве приставки СИ принята XI Генеральной конференцией по мерам и весам в 1960 году. Наименование происходит от греческого слова **τέρας**, что означает **чудовище**, то есть единиц с указанной приставкой «**чудовищно много**».

Актуальность ТГц излучения: Спектры молекул и атомов



В ТГц диапазоне расположены частоты:

- межуровневых переходов **неорганических веществ** (H_2O , O_2 , CO);
- вращений и колебательных возбуждений **биополимеров** (молекулы белков, ДНК);
- длинноволновых **колебаний решеток** ионных и молекулярных кристаллов;
- **примесей** в диэлектриках и полупроводниках.

Актуальность ТГц излучения: Преимущества

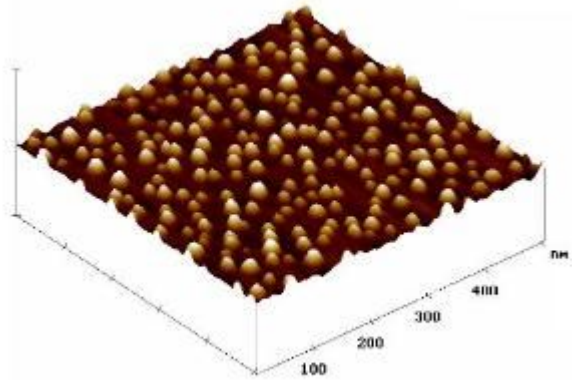
- Терагерцовое излучение является **неионизирующим**, в отличие от рентгеновского излучения, используемого в медицинской диагностике. В то же время, различные биологические ткани обладают существенно различным поглощением в данном диапазоне, что позволяет обеспечить контрастность снимков.
- По сравнению с видимым и ИК излучением, терагерцовое излучение является длинноволновым, а значит, что оно **менее подвержено рассеянию**. В результате, в этом диапазоне **прозрачны многие сухие диэлектрические материалы**, такие как ткани, дерево, бумага, пластмассы. Поэтому терагерцовое излучение можно использовать для неразрушающего контроля материалов, сканирования в аэропортах, и пр.
- В терагерцовом диапазоне лежат резонансы вращательных и колебательных переходов многих молекул. Это позволяет проводить идентификацию молекул по их **спектральным «отпечаткам пальцев»**. В сочетании с получением изображения (имиджингом) в терагерцовом диапазоне это позволяет определить не только форму, но и состав исследуемого объекта.
- Терагерцовое излучение может быть продетектировано во временной области, т. е. может быть **измерена как амплитуда, так и фаза поля**. Это позволяет напрямую измерять вносимый исследуемым объектом сдвиг фаз, а значит, позволяет исследовать быстропротекающие процессы и даже управлять ими.

Применение ТГц излучения

Квантовые точки:

возбуждение КТ

когерентное управление КТ



Высокоскоростная связь

**ТГц
излучение**

Системы безопасности:

сканирование пассажиров,
багажа на наличие взрывчатых
веществ, оружия, наркотиков



Экологический мониторинг



Медицинская диагностика:

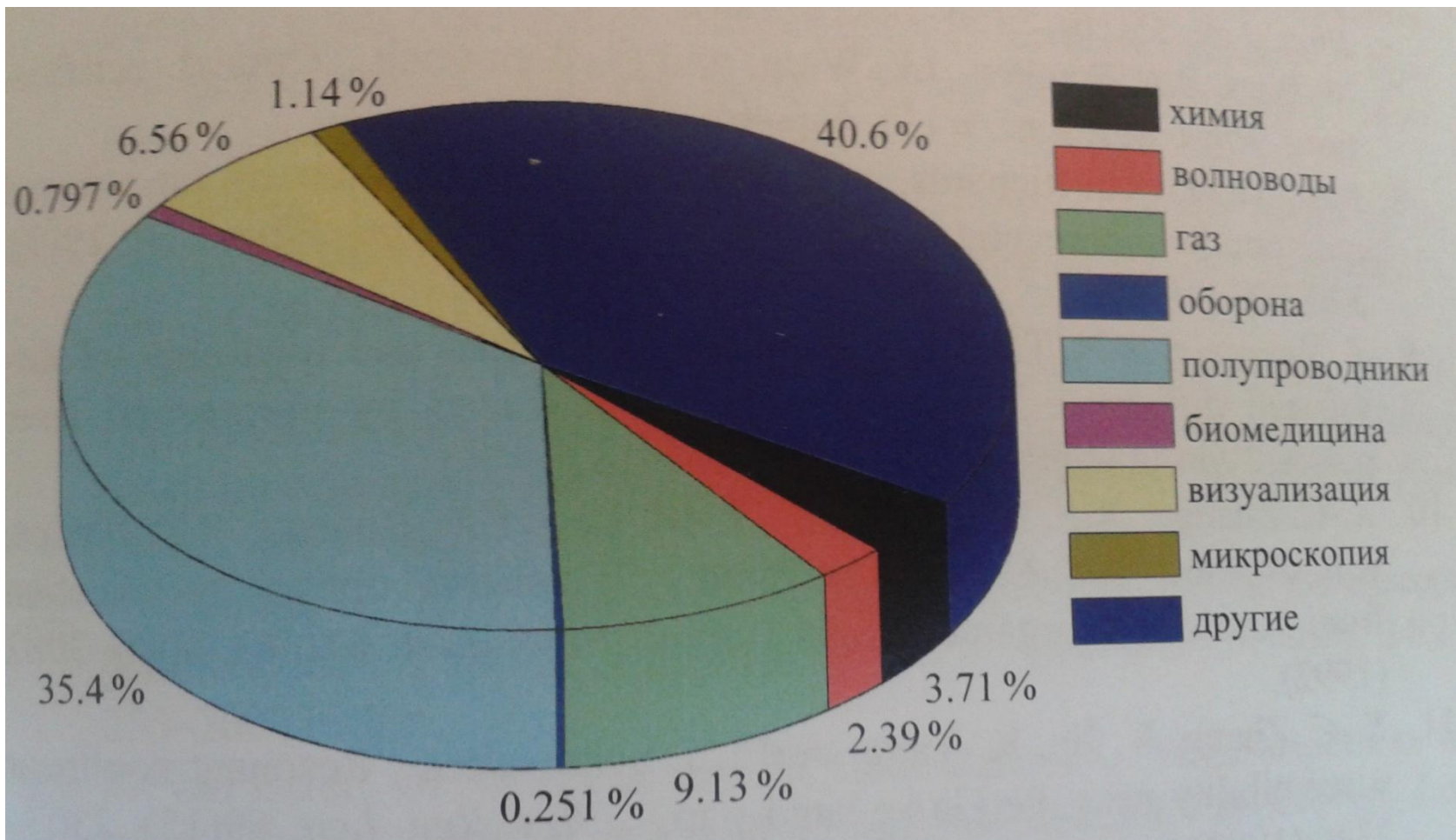
для обнаружения рака,
для обследования зубов



**Контроль качества
медикаментов**

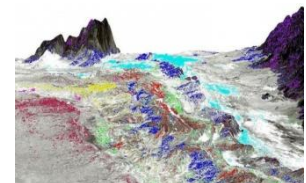
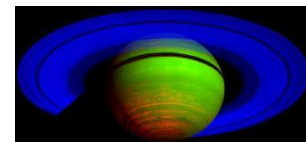


Круговая диаграмма современных областей ТГц - исследований



Области применения СА

- Исследование органических веществ и неорганических соединений (**химическая, химико-фармацевтическая и нефтеперерабатывающая промышленность**)
- **Производство полимеров** (сверхвысокая концентрация примесей)
- Исследование атомов и молекул (определение энергий и квантовых чисел состояний)
- Физические характеристики (давление, температура, скорость движения, магнитная индукция) газовых облаков и звезд - **астрофизика**
- **Криминалистика**
- **Медицина** (диагностика, спектральный анализ крови, проверка минерального состава тела - волосы)
- **Геология** (оценка разнообразных объектов)



Какие характеристики веществ можно получить с помощью спектрального анализа?



- Химический состав изучаемого объекта
- Изотопный состав рассматриваемого объекта
- Температуру вещества
- Сверхточная концентрация примесей в мономерах
- Наличие магнитного поля и его напряженность
- Скорость движения и др.

Спектральный анализ дает возможность оп
компоненты в составе вещества, масса которого не
выше 10^{-10}

