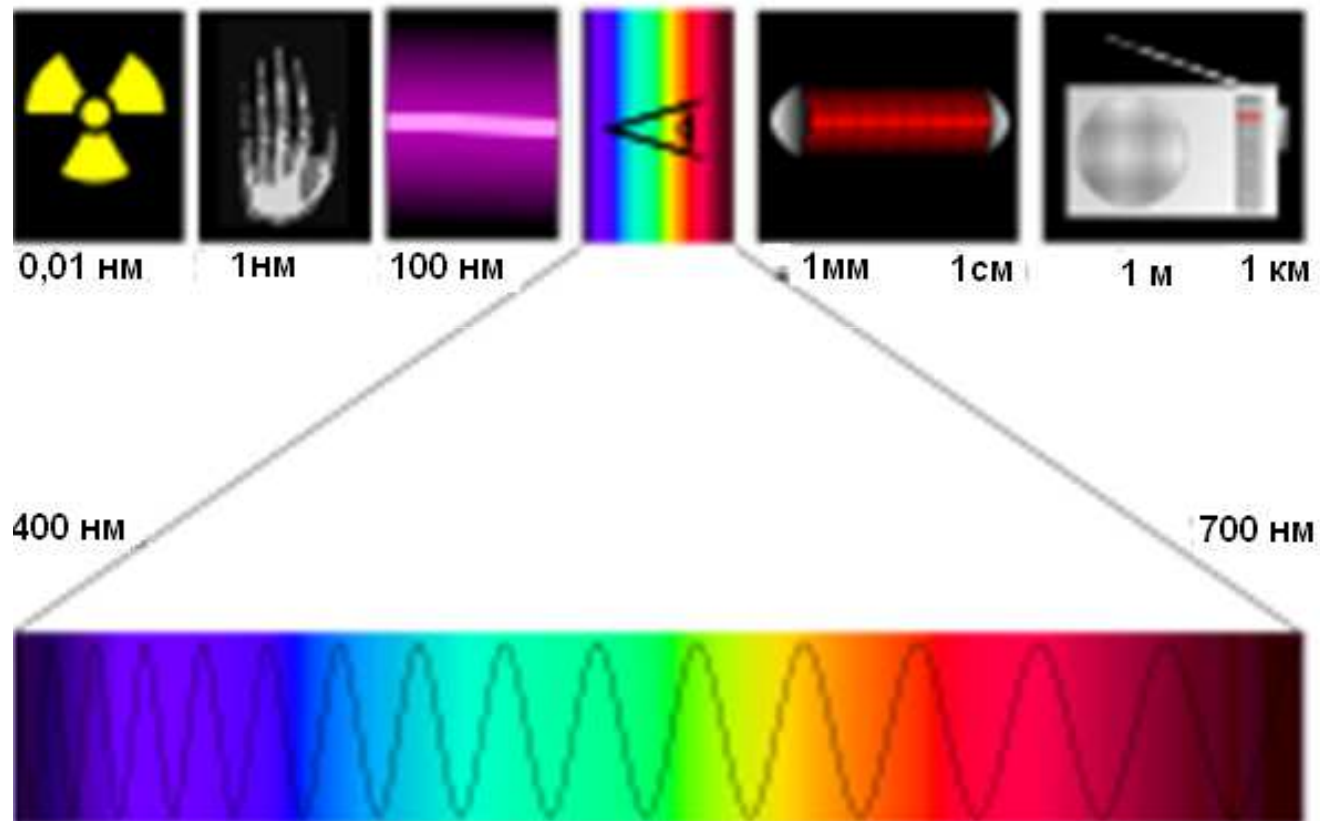
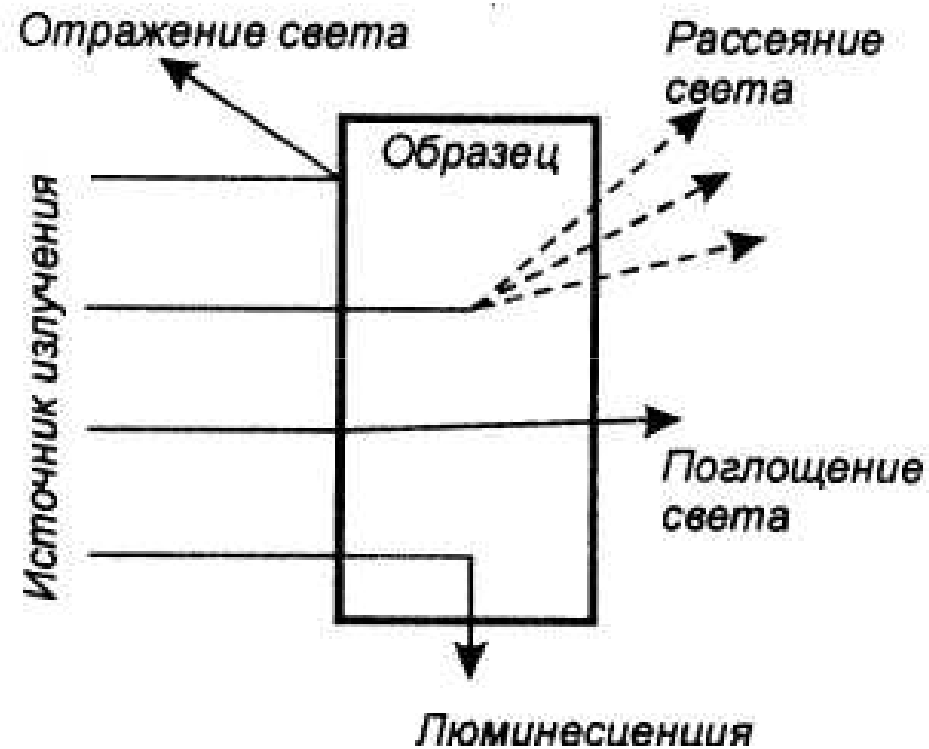


Спектроскопические методы исследования



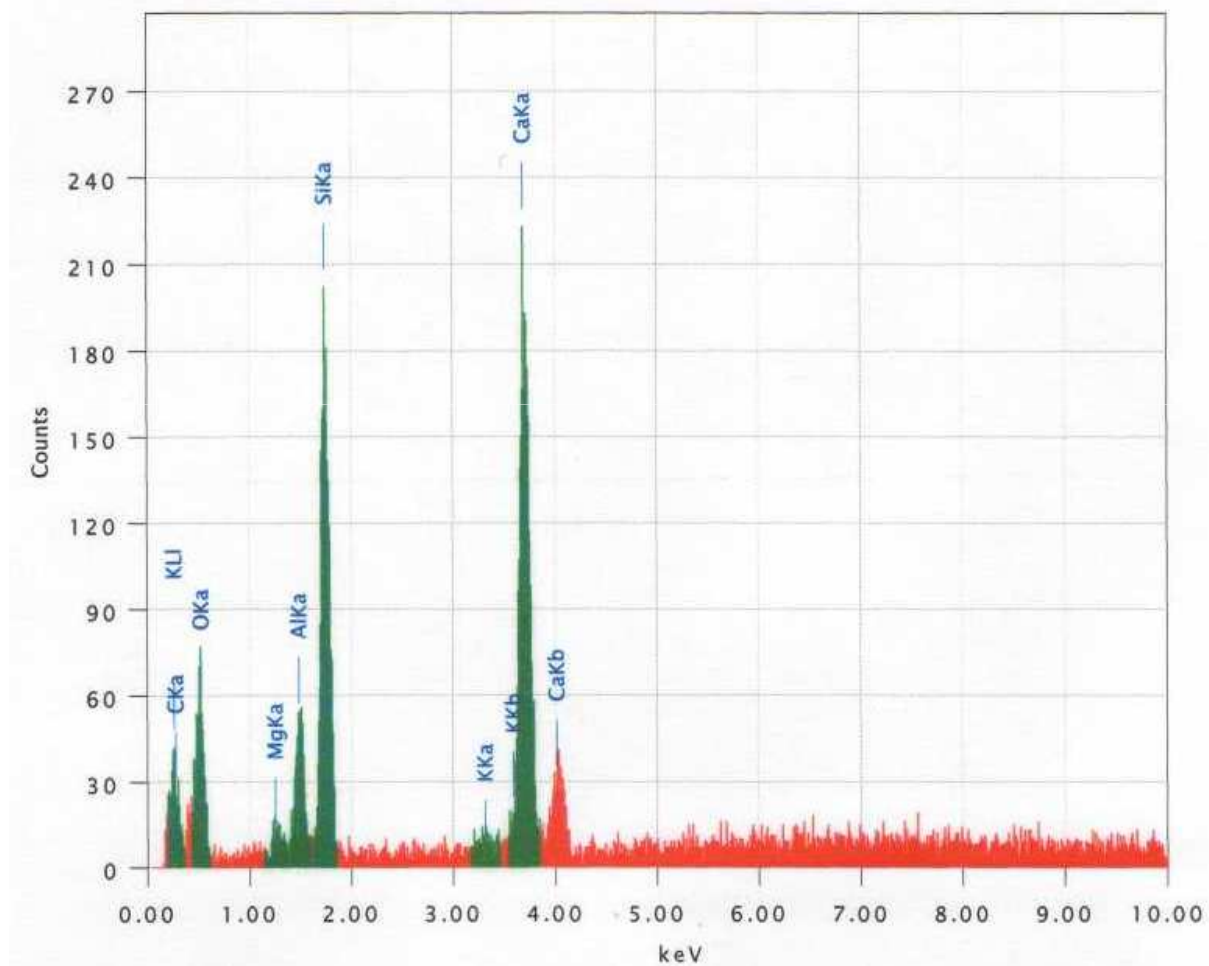
Общая картина взаимодействия электромагнитного излучения с веществом



Диапазоны значений частот и длин волн в спектроскопии

Область энергий электромагнитного излучения, соответствующий метод	Длины волн	Процесс
Рентгеновская	10 – 0,1 пм	Изменения состояний внутренних электронов
Оптическая		
ультрафиолетовая	400–200	Изменение состояния валентных электронов
видимая	750–400 нм	Изменение колебательных состояний молекул
инфракрасная (ИК, КР)	1 мм–1 мкм	
Микроволновая	10 см – 1 мм	Изменение вращательных состояний молекул
Радиочастотная (ЭПР, ЯГР)	10–0,1 м	Изменение спинов ядер и электронов

Атомные спектры



Молекулярные спектры

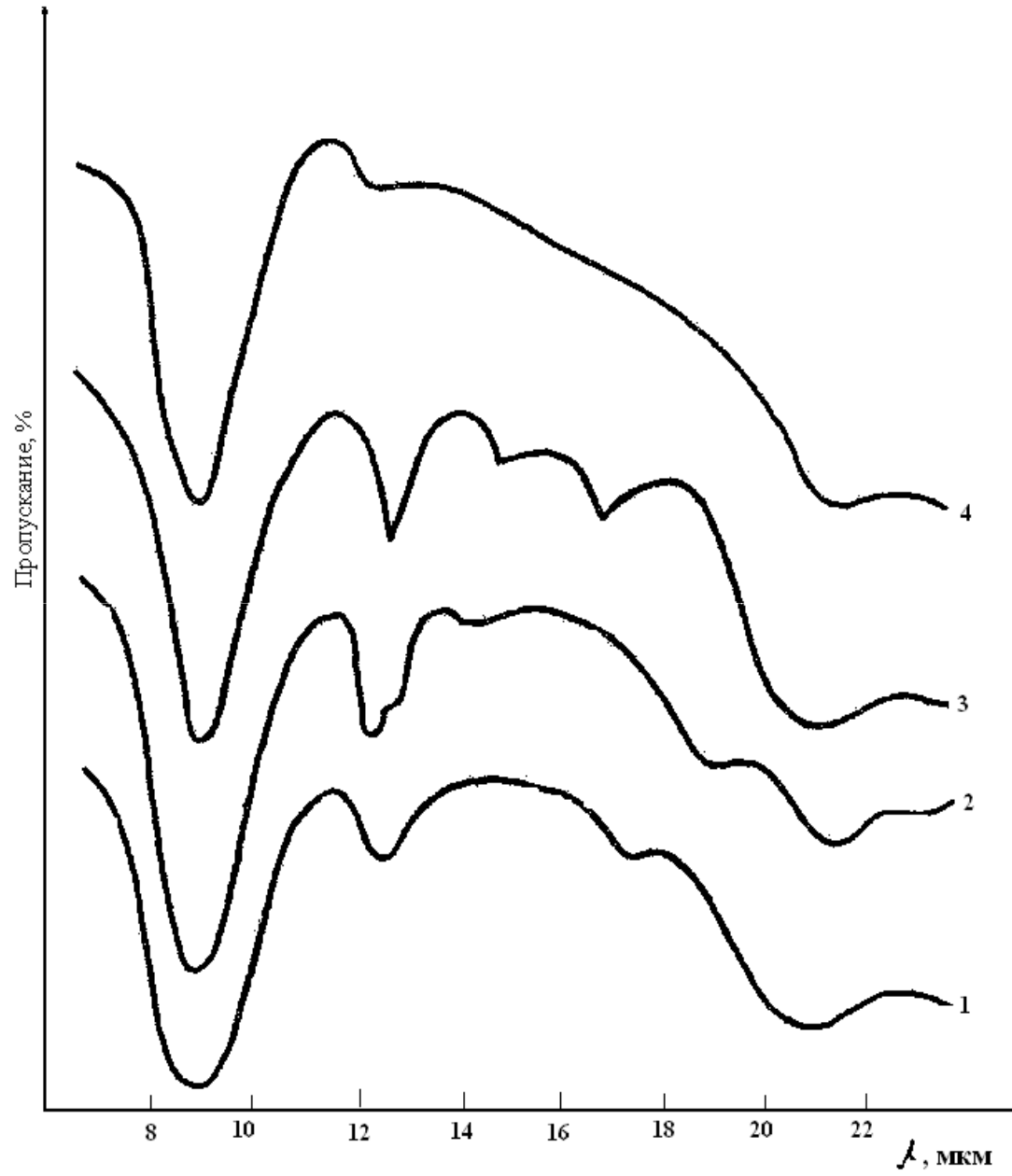
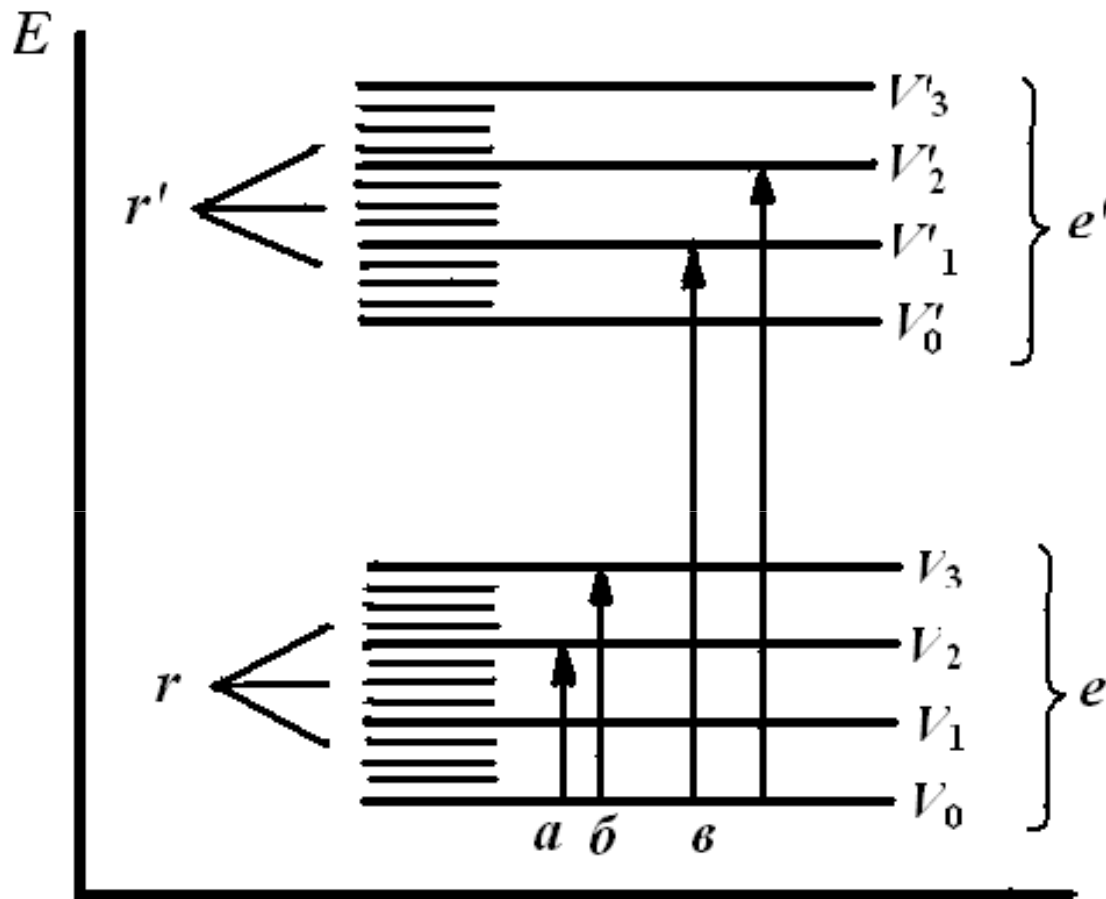
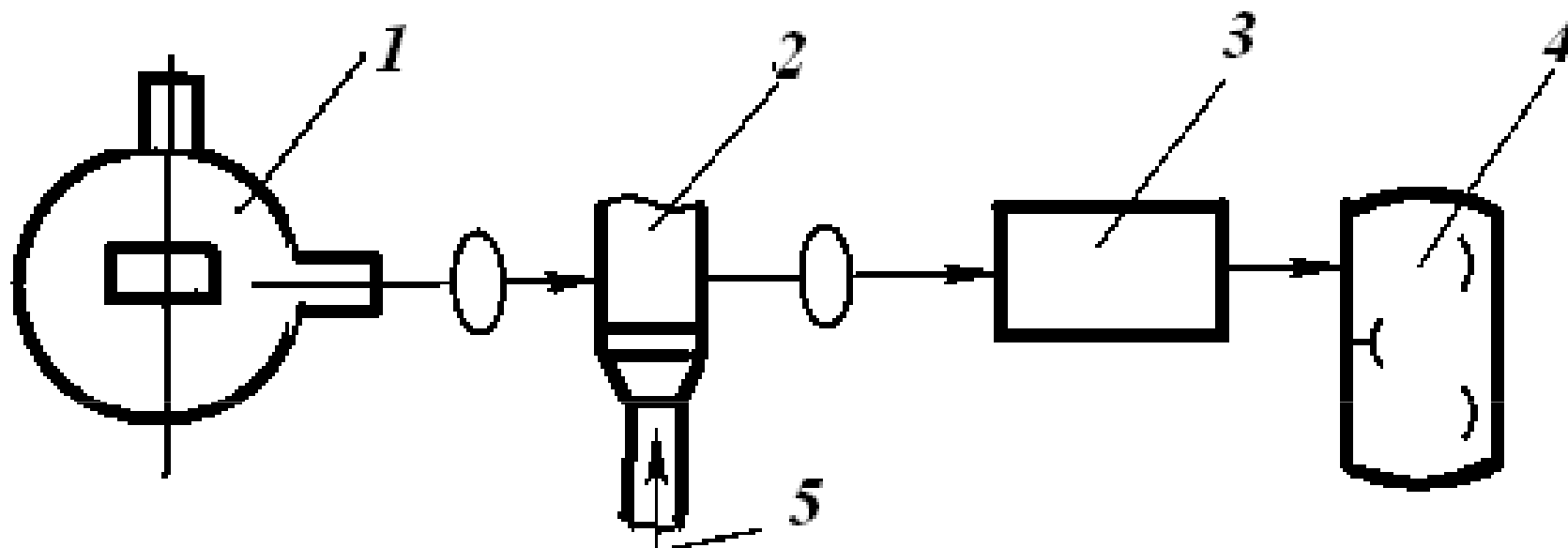


Схема энергетических уровней молекулы в основном (e) и возбужденном (e') состоянии



ν_i, ν_i' – колебательные уровни молекулы; r, r' - вращательные уровни; a – вращательный переход в пределах основных электронного и колебательного состояний; b – колебательно-вращательные переходы; c – электронные переходы

Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра



1 – источник излучения; *2* – атомизатор;
3 – монохроматизатор; *4* – приемник света; *5* –
анализируемый раствор

Атомно-абсорбционный спектрометр Avante

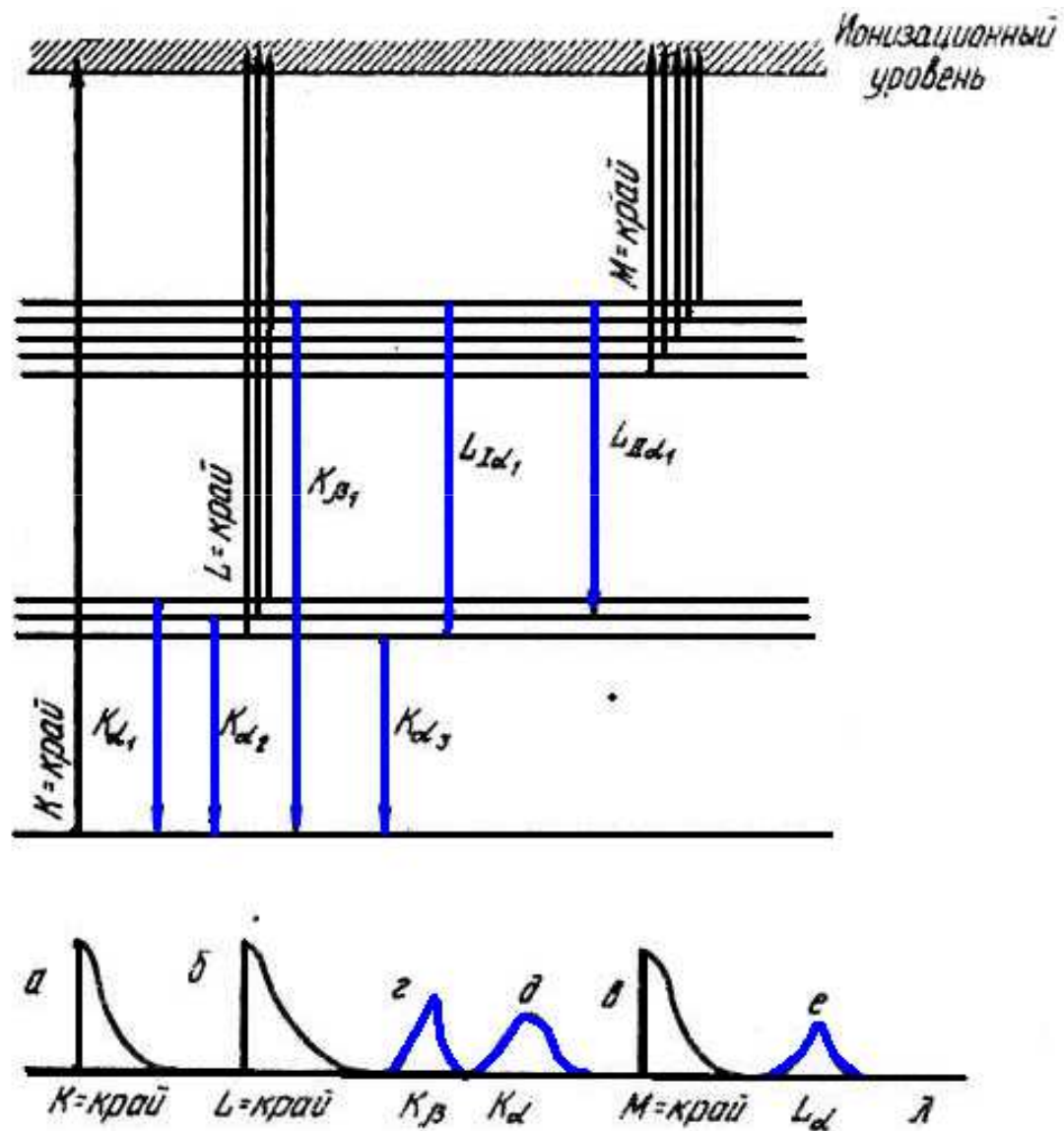


Рентгеноспектральный анализ

К рентгеновским методам спектроскопии электромагнитного излучения относят:

- рентгеноэмиссионный анализ (РЭА)**
- рентгенофлуоресцентный (РФА)**
- рентгеноабсорбционный (РАА) анализ.**

Возникновение рентгеновских абсорбционных (а, б, в) и эмиссионных (г, д, е) спектров



Схемы процессов, лежащих в основе методов спектроскопии: *а* — рентгенофлуоресцентного анализа; *б* — рентгеноэмиссионного анализа

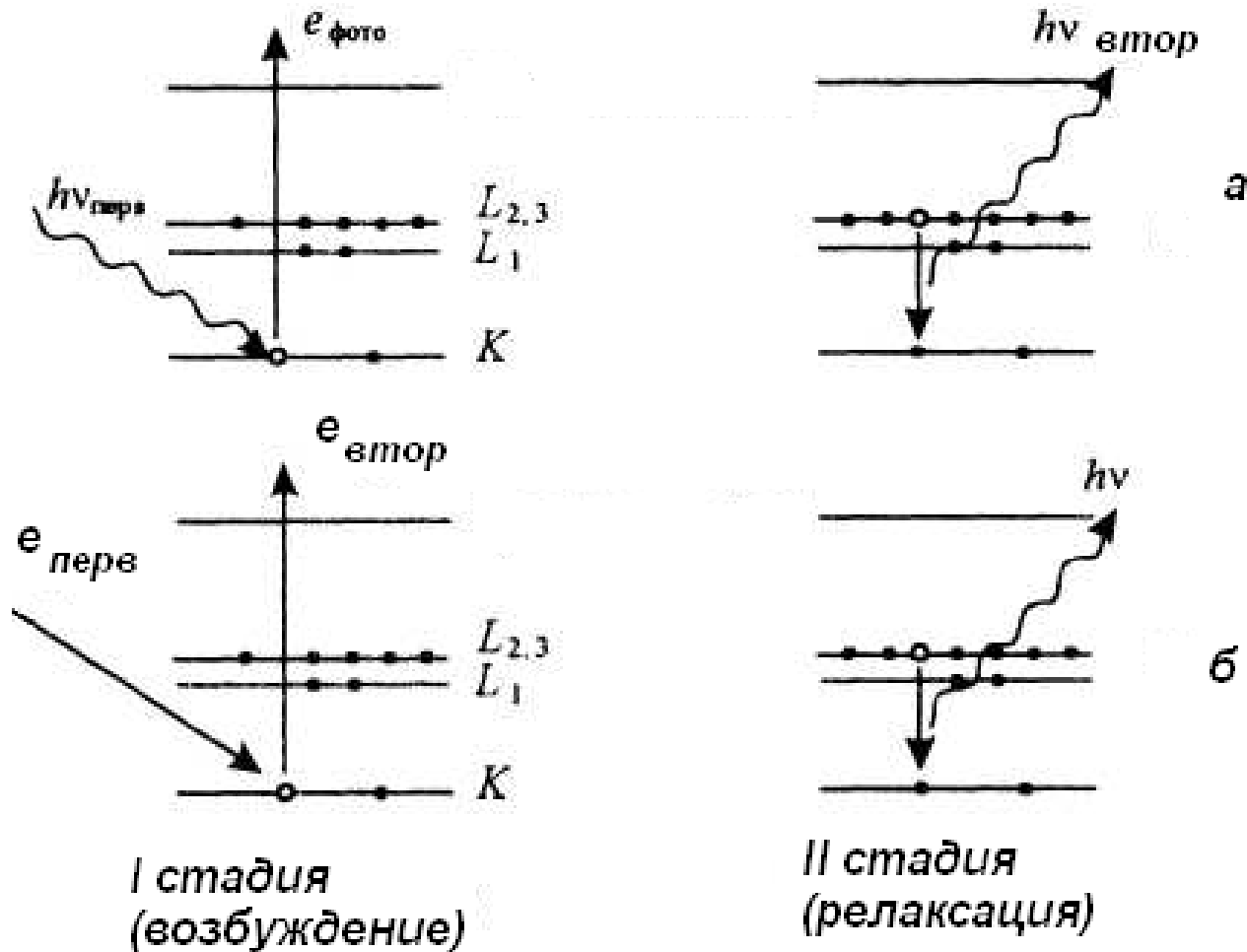
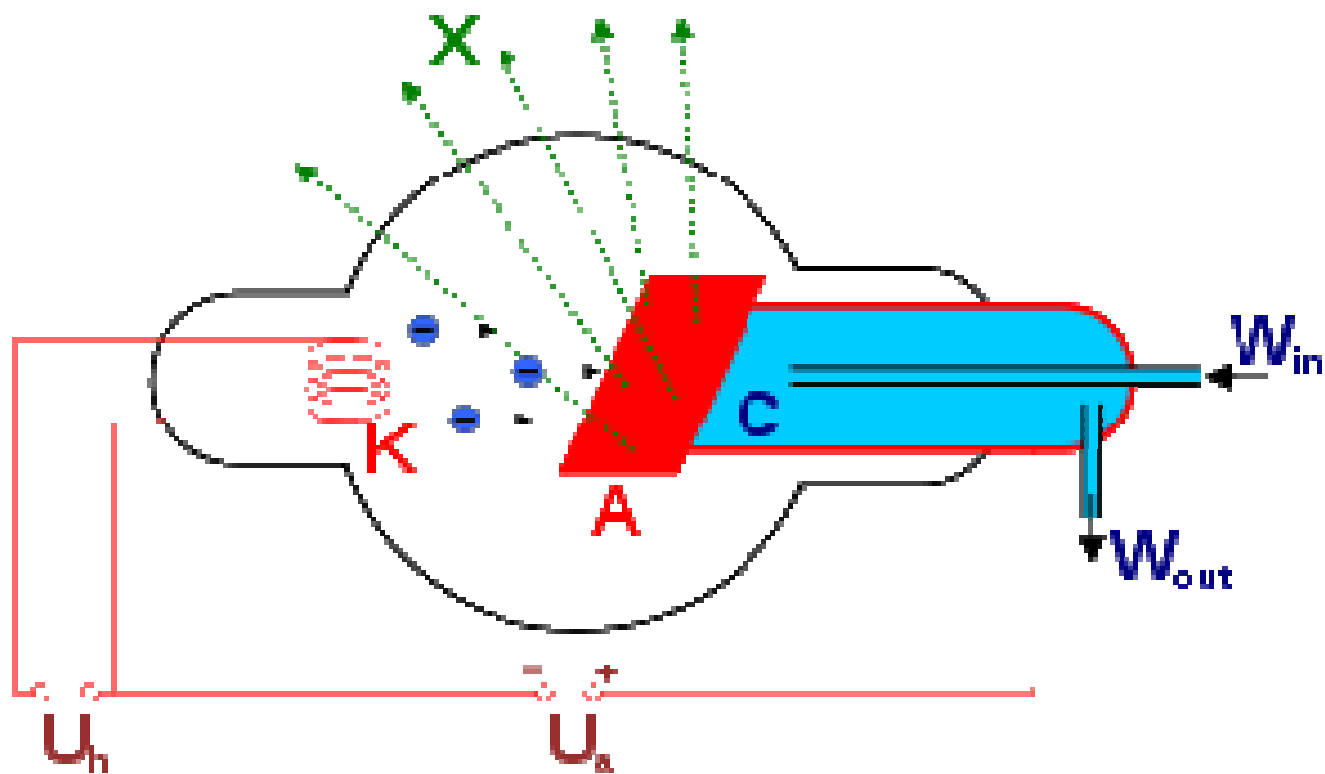


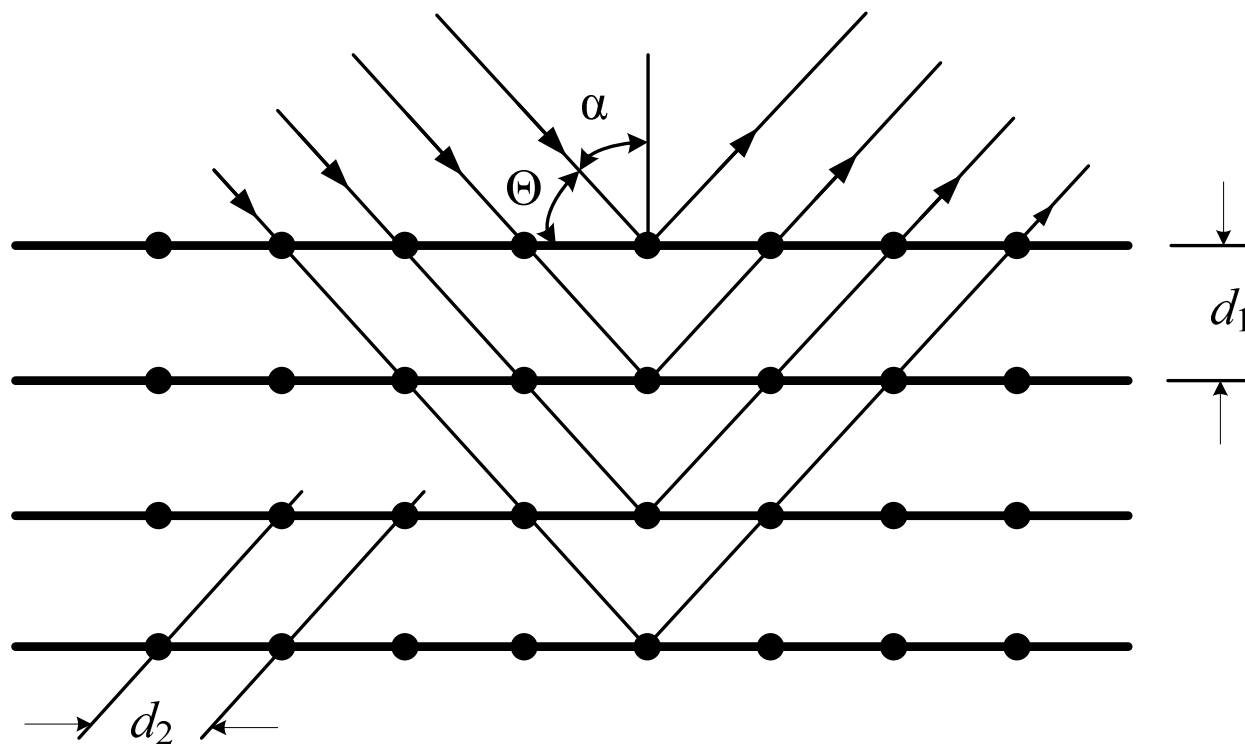
Схема рентгеновской трубки



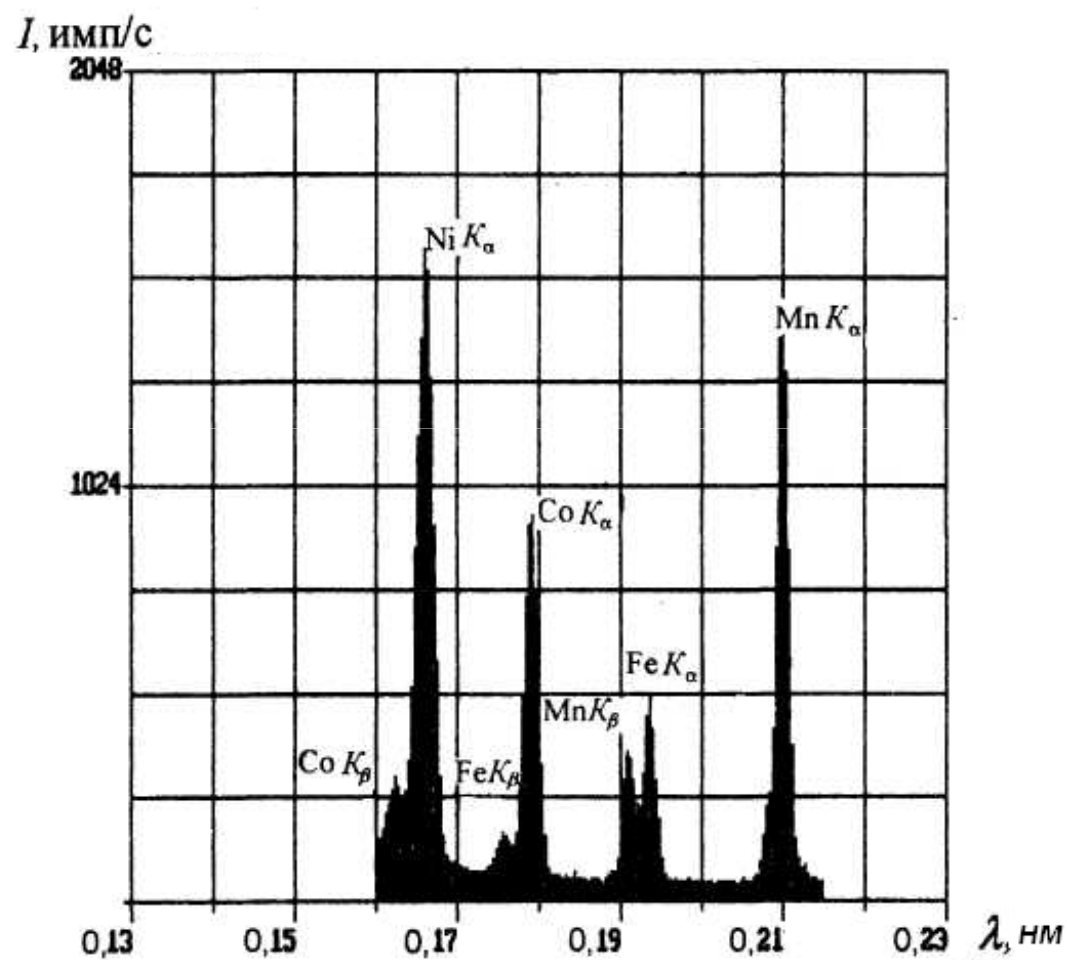
Отражение рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла:

Θ – угол скольжения (брегговский угол);

α – угол падения; d_1, d_2 – межплоскостные расстояния



Рентгенофлуоресцентный спектр металлического сплава



Разность энергий электронных уровней атома индивидуальна для любого элемента, поэтому по положению рентгеновской линии в спектре их можно идентифицировать. Положение линии в эмиссионном рентгеновском спектре (РЭА, РФА) можно оценить на основе закона Мозли:

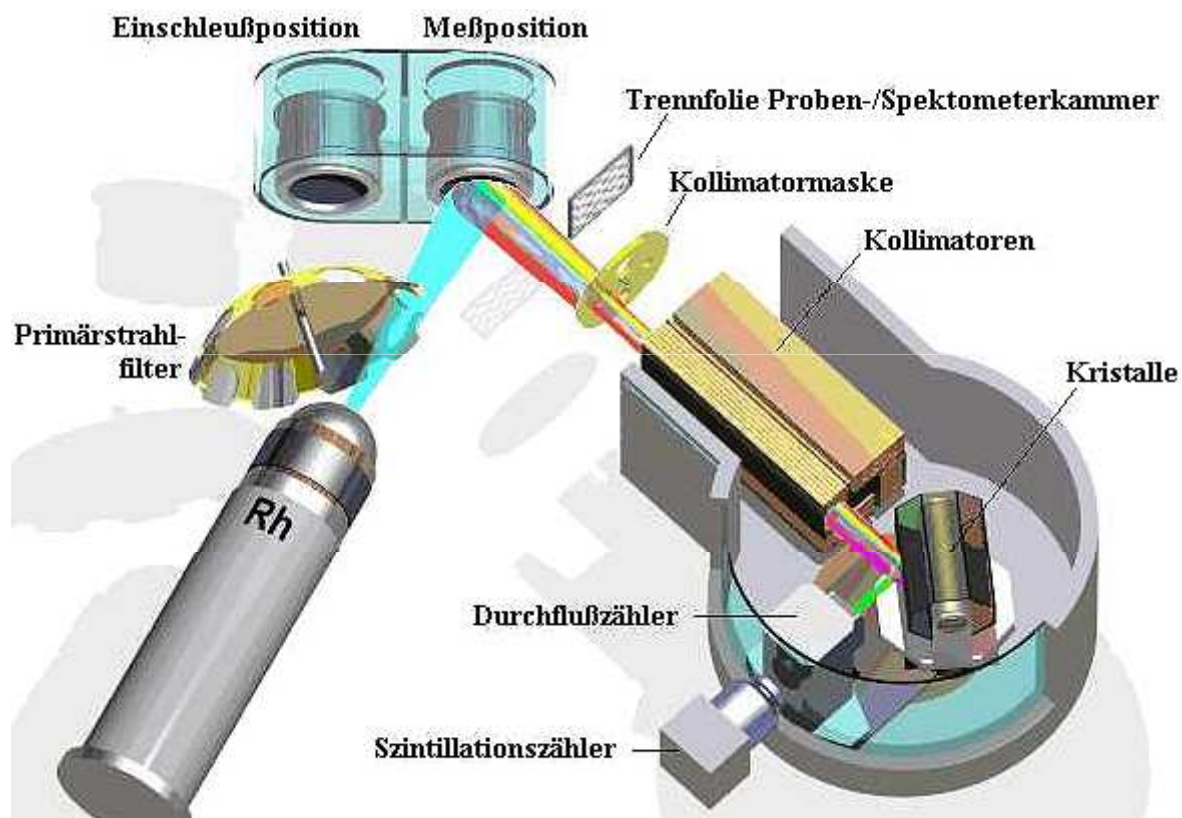
$$\nu = R a(Z - \sigma)^2$$

где ν - частота колебаний ($\nu = c/\lambda$);

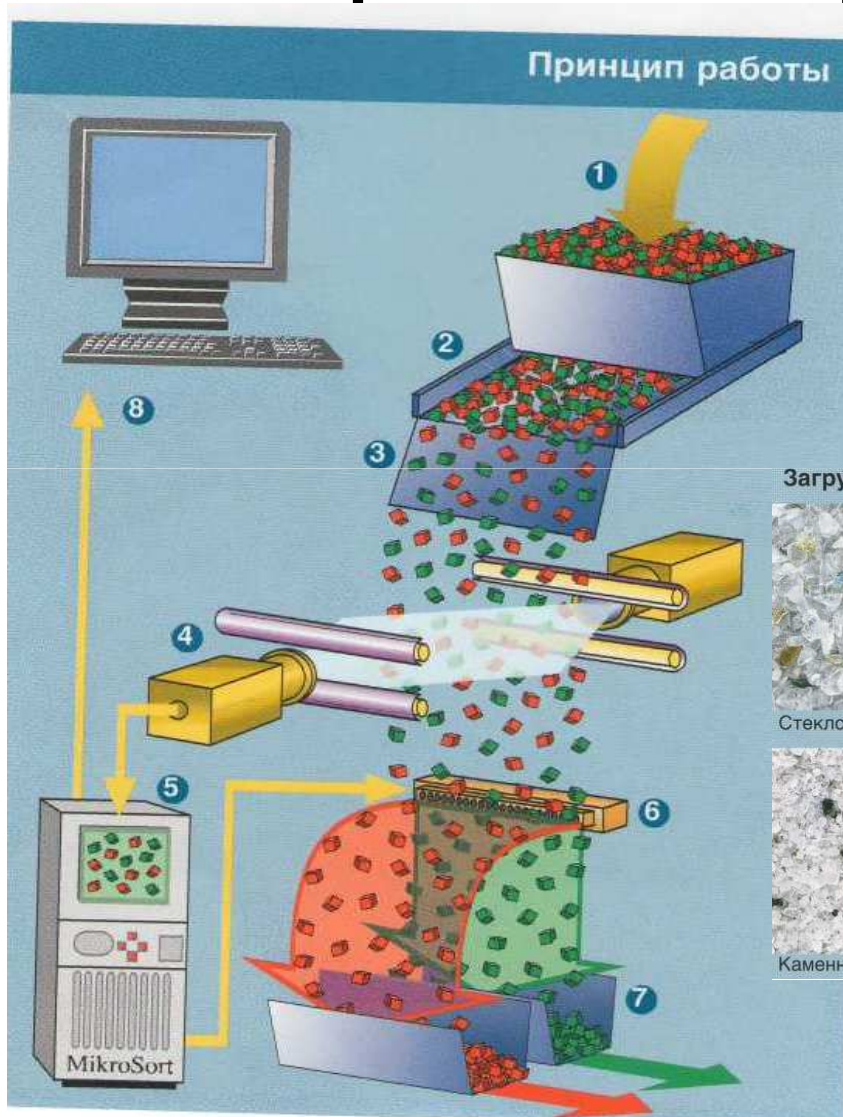
R – постоянная Ридберга ($3,29 \cdot 10^{15}$ Гц);

a – постоянная для каждой линии спектра величина; Z – атомный номер элемента; σ – константа экранирования.

Рентгеновский флуоресцентный спектрометр S4 Pioneer фирмы Bruker AXS



Классификация материалов с помощью рентгеноспектрального анализа



Загружаемый материал



Стекло вторичной переработки

Прямой ток



чистое белое стекло

Отводной ток



Несоответствующие цвета и ККФ



Каменная соль

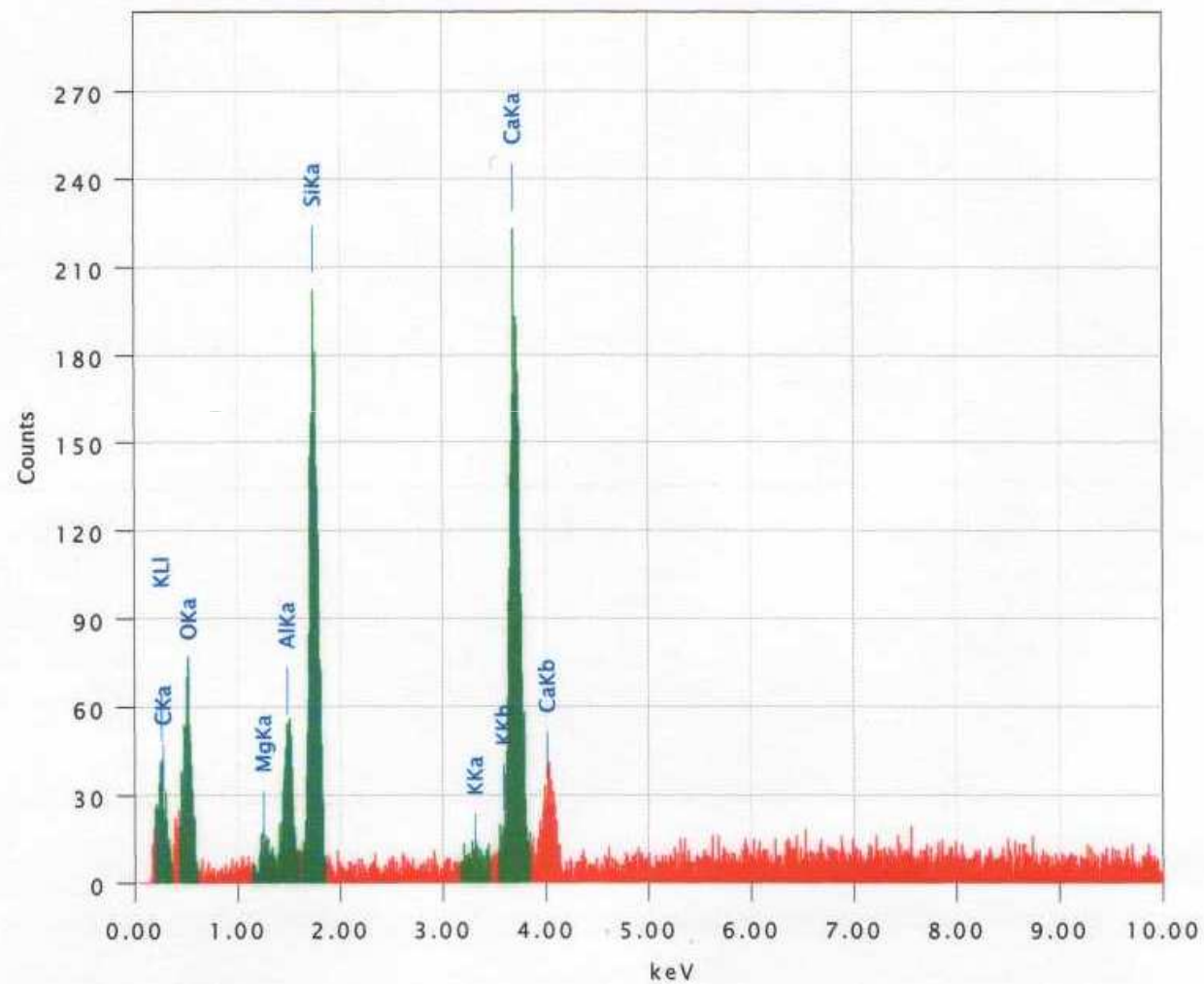


чисто белая каменная соль



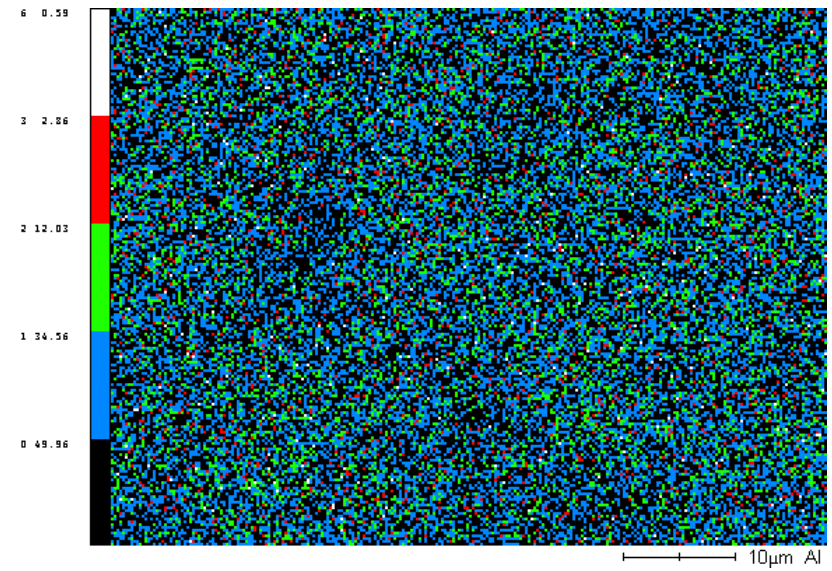
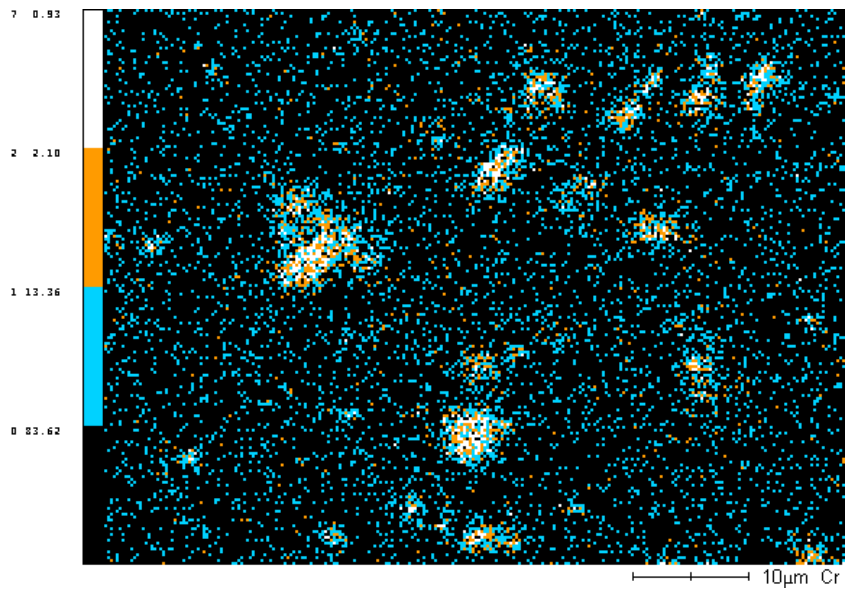
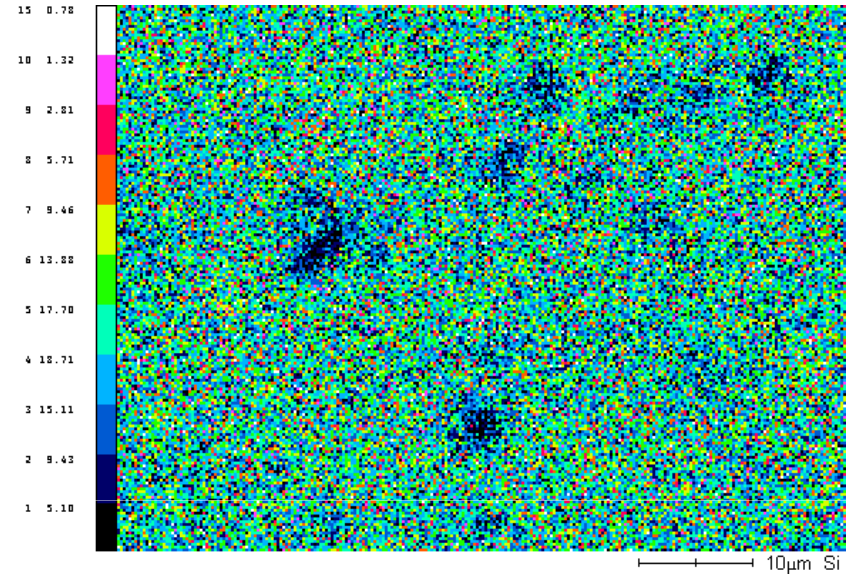
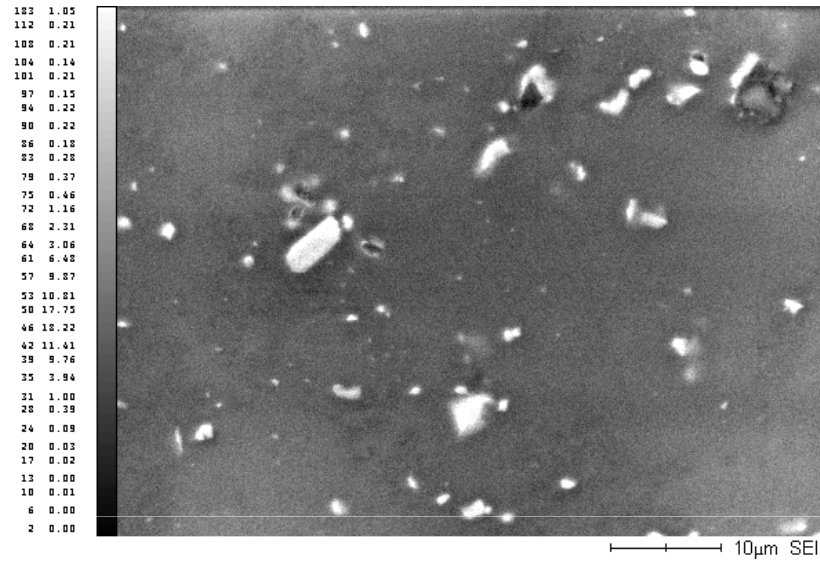
черные примеси 1 мм

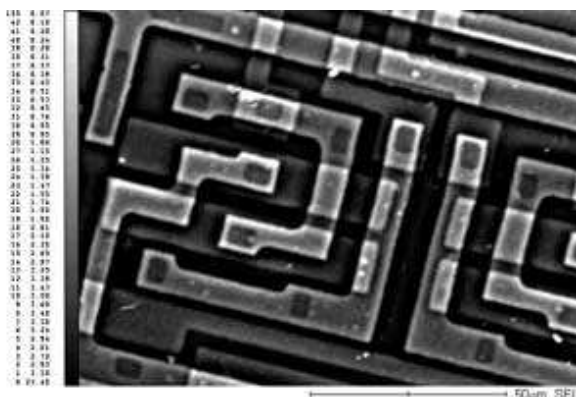
Исследование на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным химическим анализом



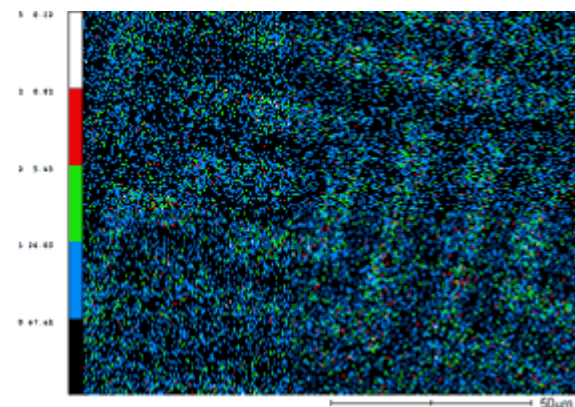
кЭВ

Карта распределения элементов

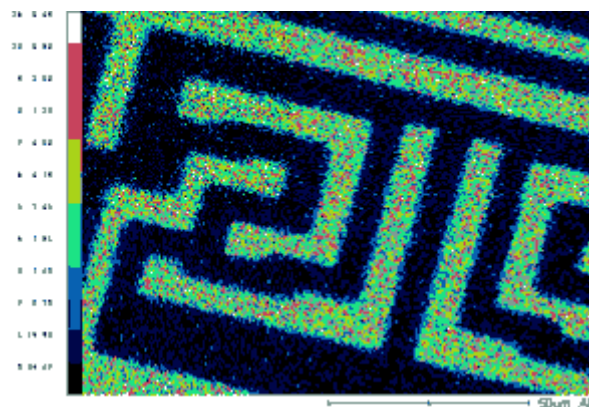




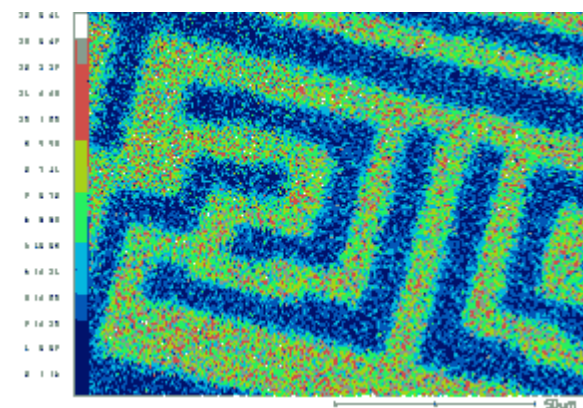
Микросхема



**Распределение
кислорода**

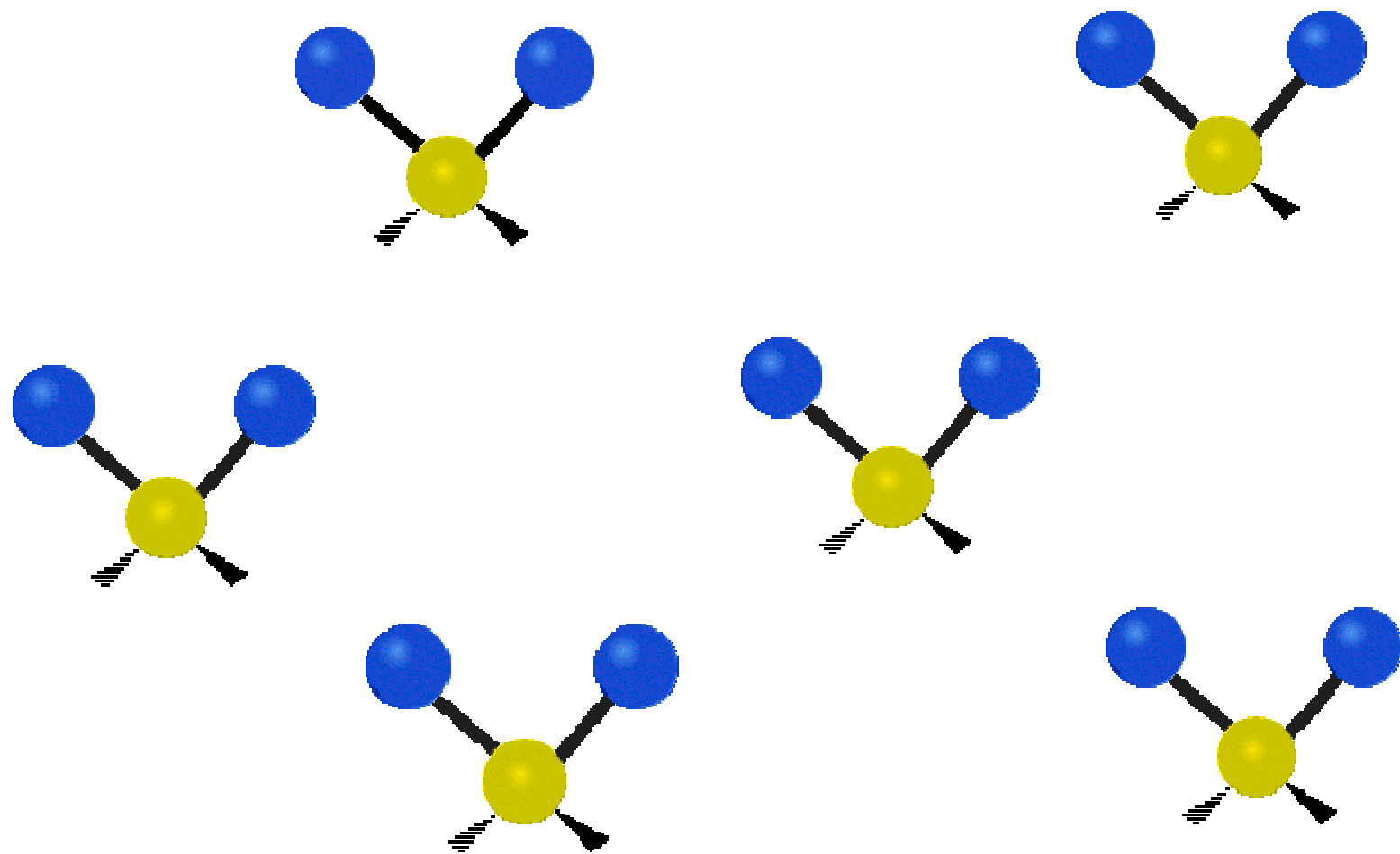


**Распределение
алюминия**



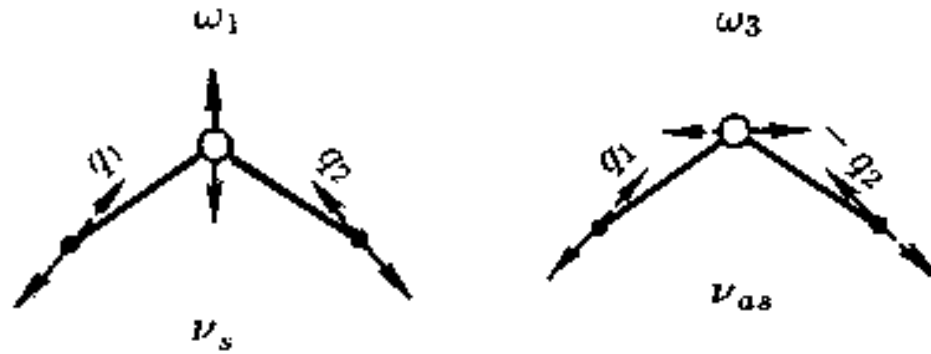
**Распределение
кремния**

Инфракрасная спектроскопия

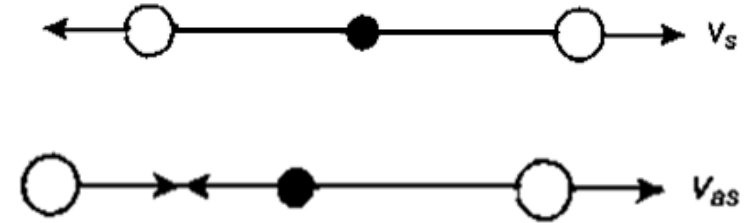


Различные типы колебаний молекул

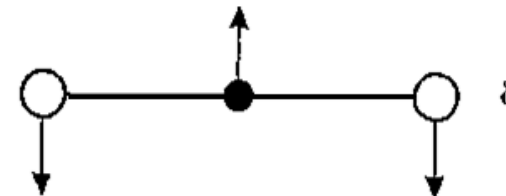
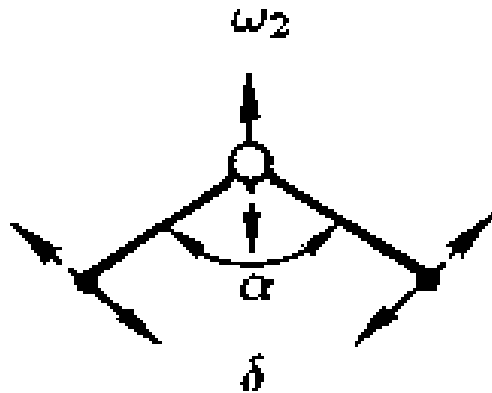
Нелинейная молекула



Линейная молекула



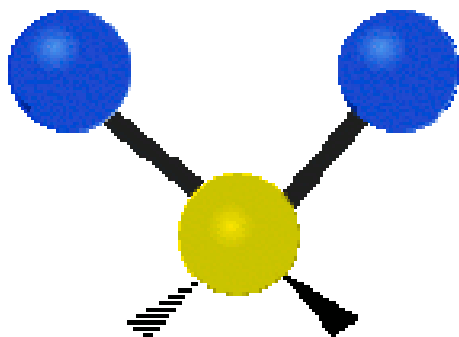
Валентные колебания представляют собой периодические смещения атомов вдоль оси связи (ν_s – симметричные и ν_{as} – асимметричные).



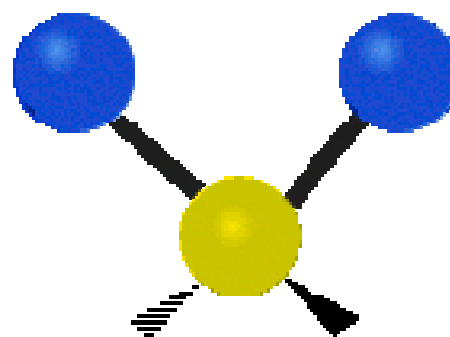
Деформационные колебания – смещения под прямым углом к связи (δ).

Различные типы колебаний молекул

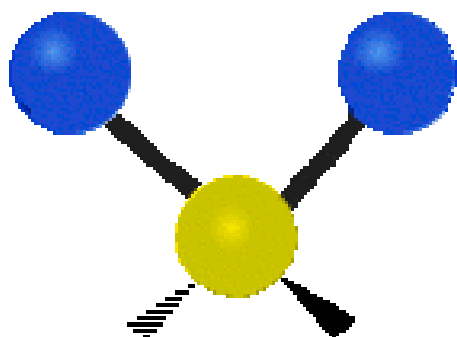
Деформационные



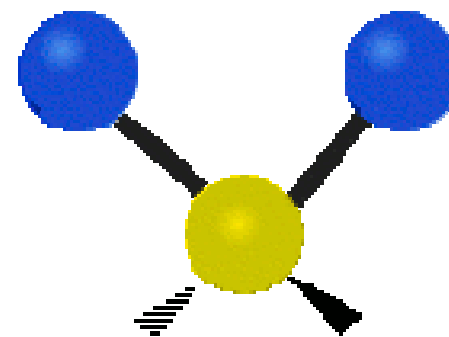
НОЖНИЧНОЕ



МАЯТНИКОВОЕ



ВЕЕРНОЕ



КРУТИЛЬНОЕ

Применение ИК-спектроскопии

1. Идентификация веществ.

Например, характеристическая частота CO_3^{2-} составляет 1450 см^{-1} , SO_4^{2-} – 1130 , NH_4^+ – 3300 , NO_3^- – 1380 см^{-1} и т. д.

2. Исследование природы химических связей.

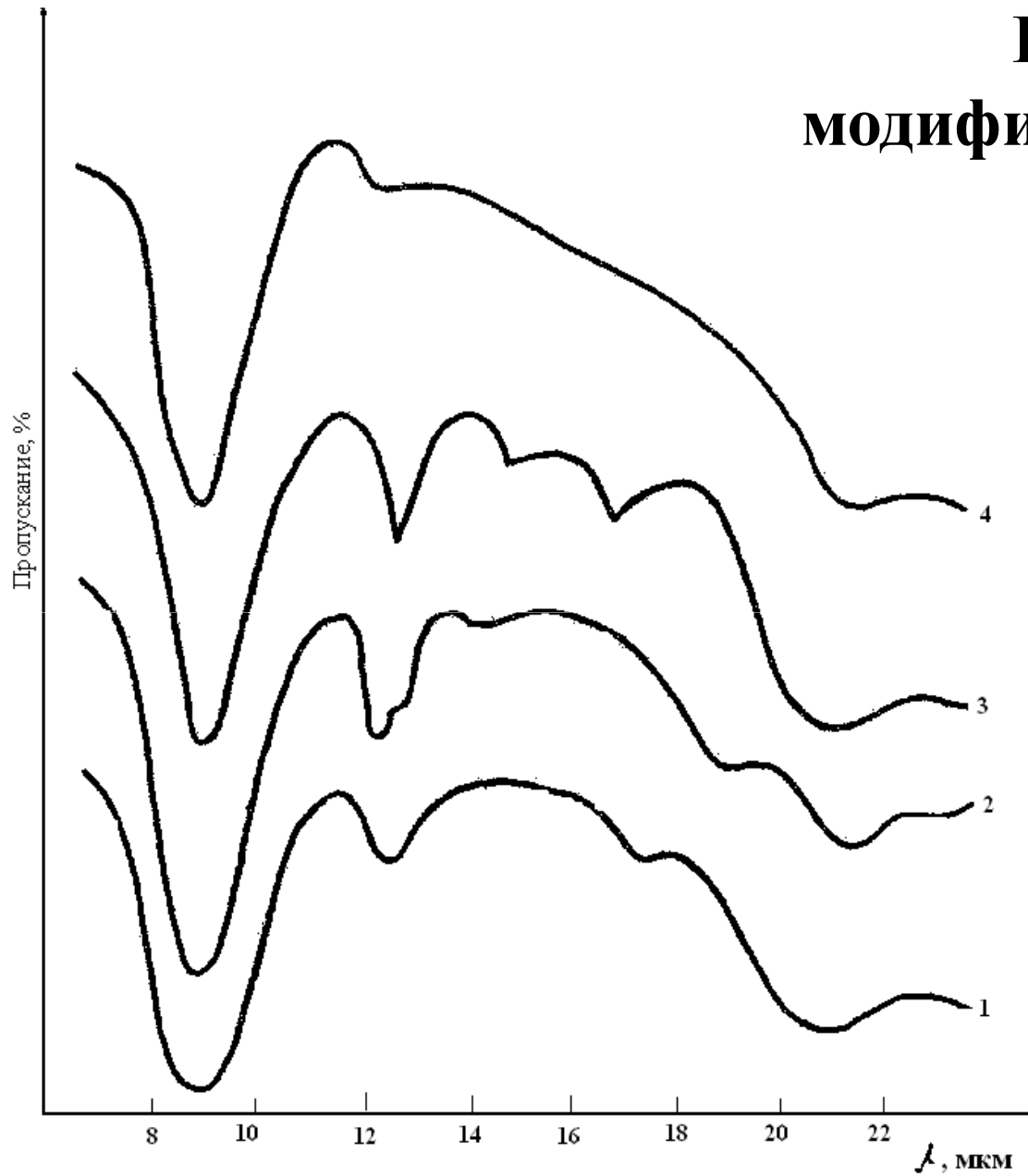
3. Исследование структуры кристаллических и аморфных материалов.

4. Проведение количественного анализа.

Идентификация структурных группировок

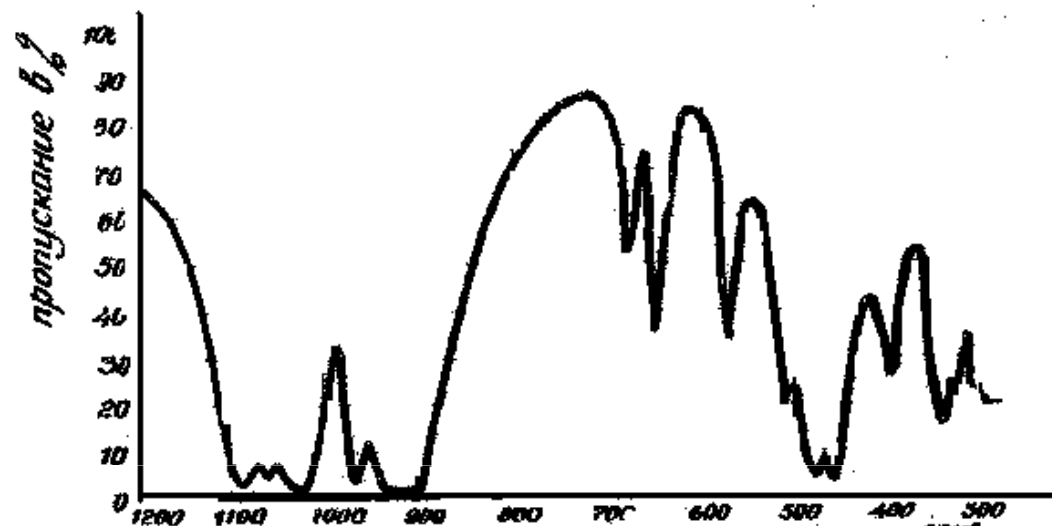
Группировка	Основная полоса поглощения ν_{as} , см^{-1}	Деформационная полоса, см^{-1}
Si–O–Si в каркасной структуре	1080–1120	400–500
Si–O–Si в слоистой структуре	1000–1060	400–500
Островные группы $[\text{SiO}_4]$	960–1000	
Группа $[\text{PO}_4]^{3-}$	840–960	
Связь P=O в тетраэдрах $[\text{PO}_4]^{3-}$	1280–1320	410–490
Группа $[\text{BO}_3]$	1250–1550	
Мостик типа $\text{B}_{\text{IV}}\text{--O--B}_{\text{IV}}$	940–960	
Группы $[\text{AlO}_4]$	710–780	
Группы $[\text{AlO}_6]$	600–650	
Анионы $[\text{CO}_3]^{2-}$	1400–1500	
Группы $(\text{OH})^-$	3300–3800	1600–1700

ИК-спектры модификаций кремнезема

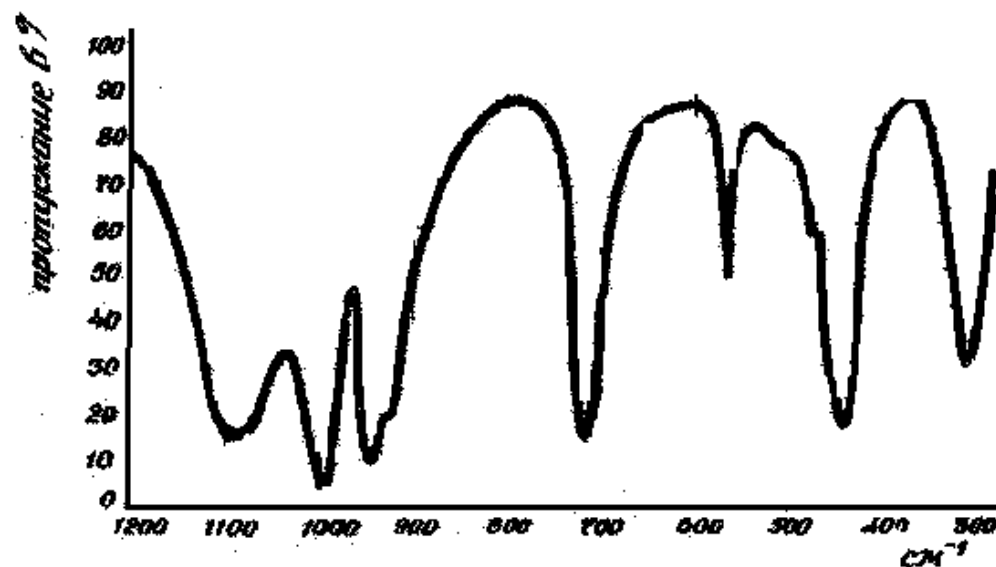


- 1 – тридимит;**
- 2 – кварц;**
- 3 – кристобалит;**
- 4 - кварцевое
стекло**

ИК-спектры волластонита различных модификаций

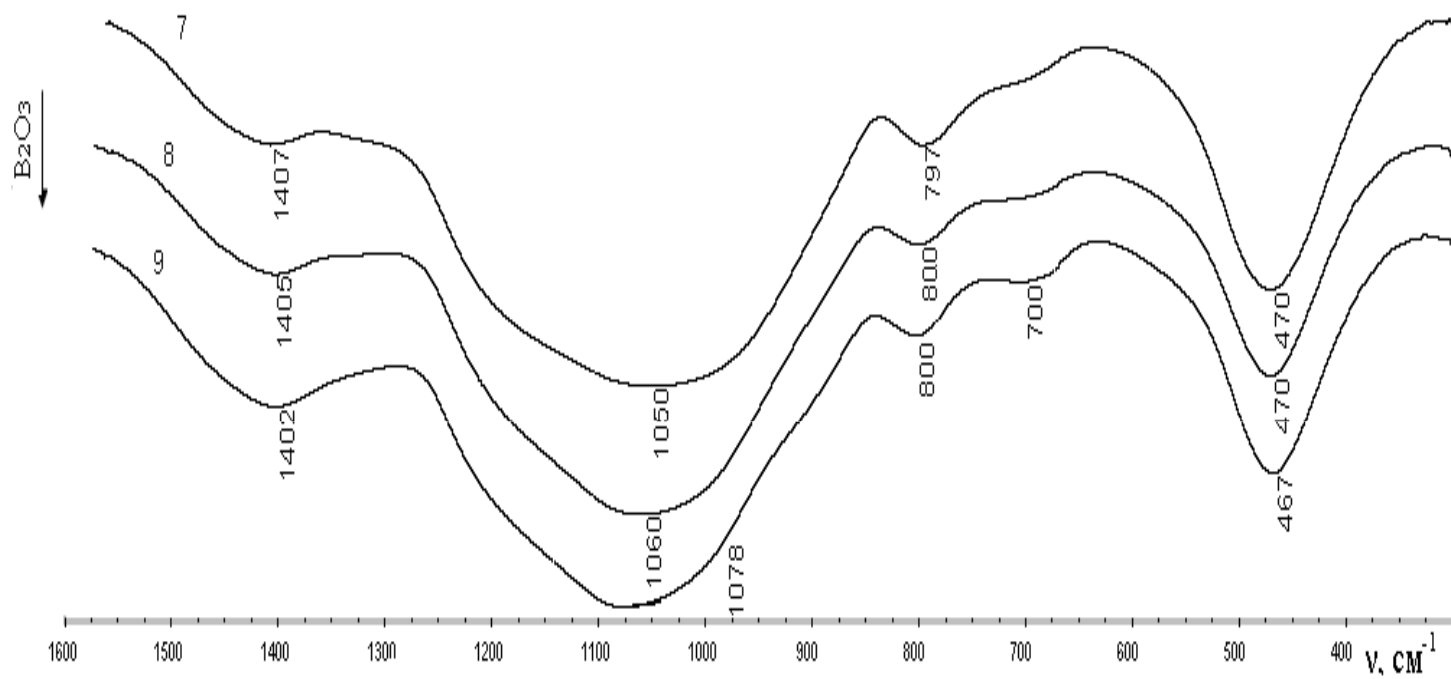


β -CaSiO₃

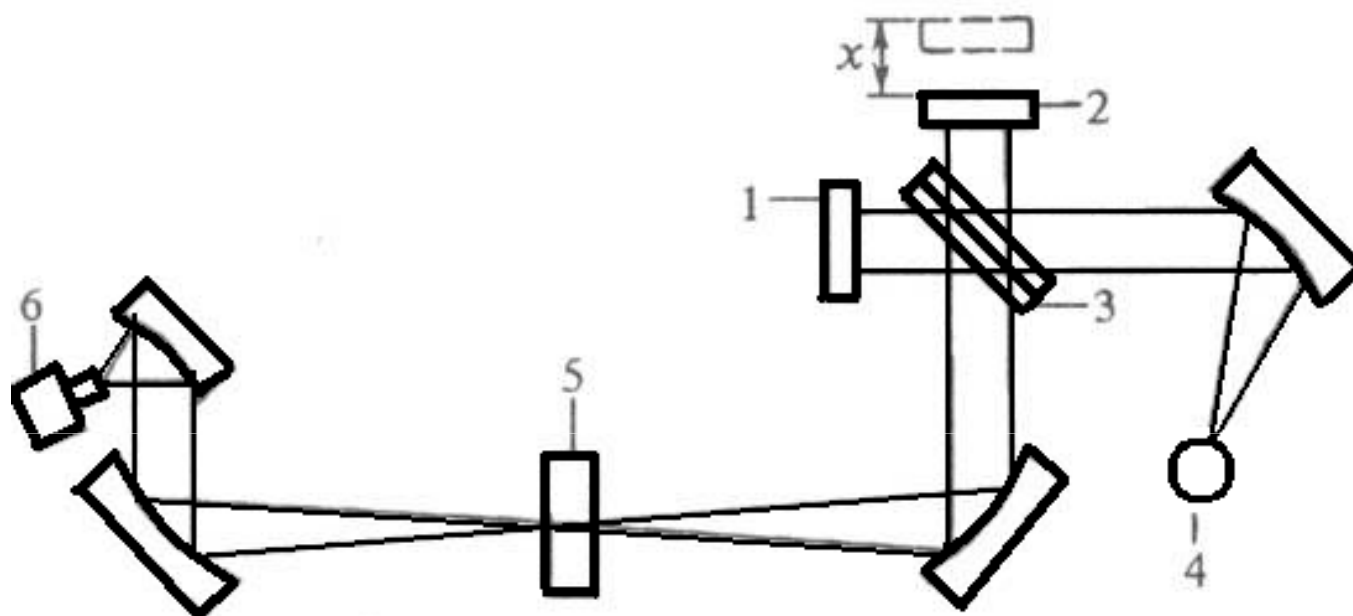


α -CaSiO₃

ИК-спектры поглощения боросиликатных стекол



Оптическая схема Фурье-спектрометра

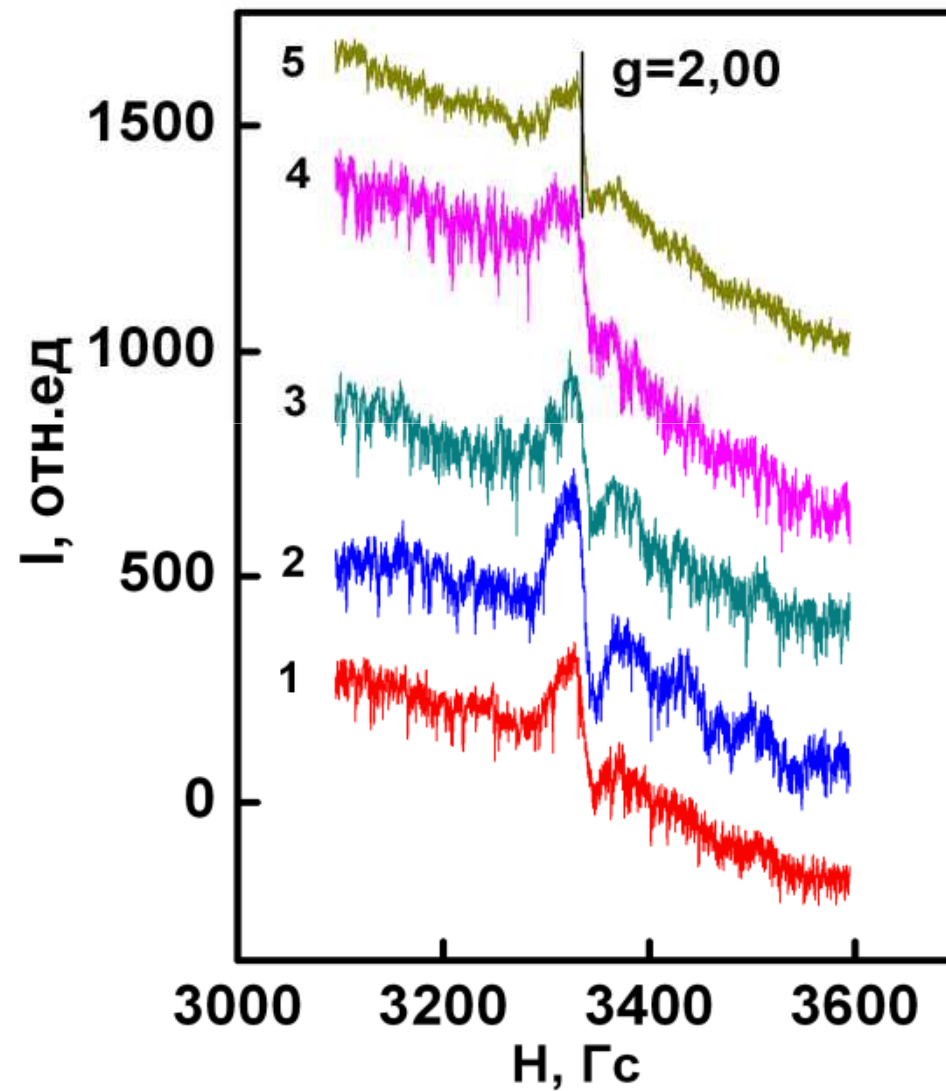


- 1 - неподвижное зеркало интерферометра;**
- 2 - подвижное зеркало; 3 - светоделительная пластина; 4**
- источник излучения;
- 5 - исследуемый образец; 6 - детектор излучения**

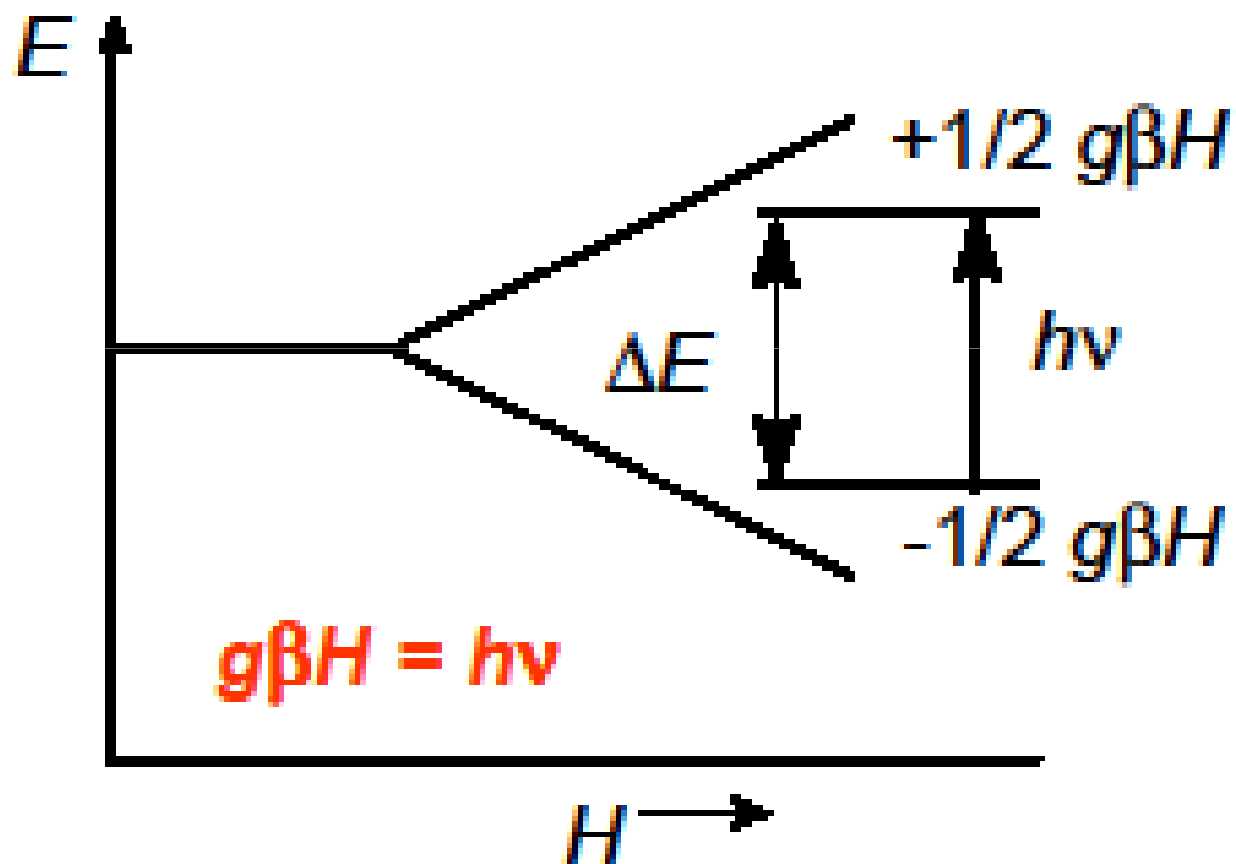
Фурье-спектрофотометр NEXUS (США)



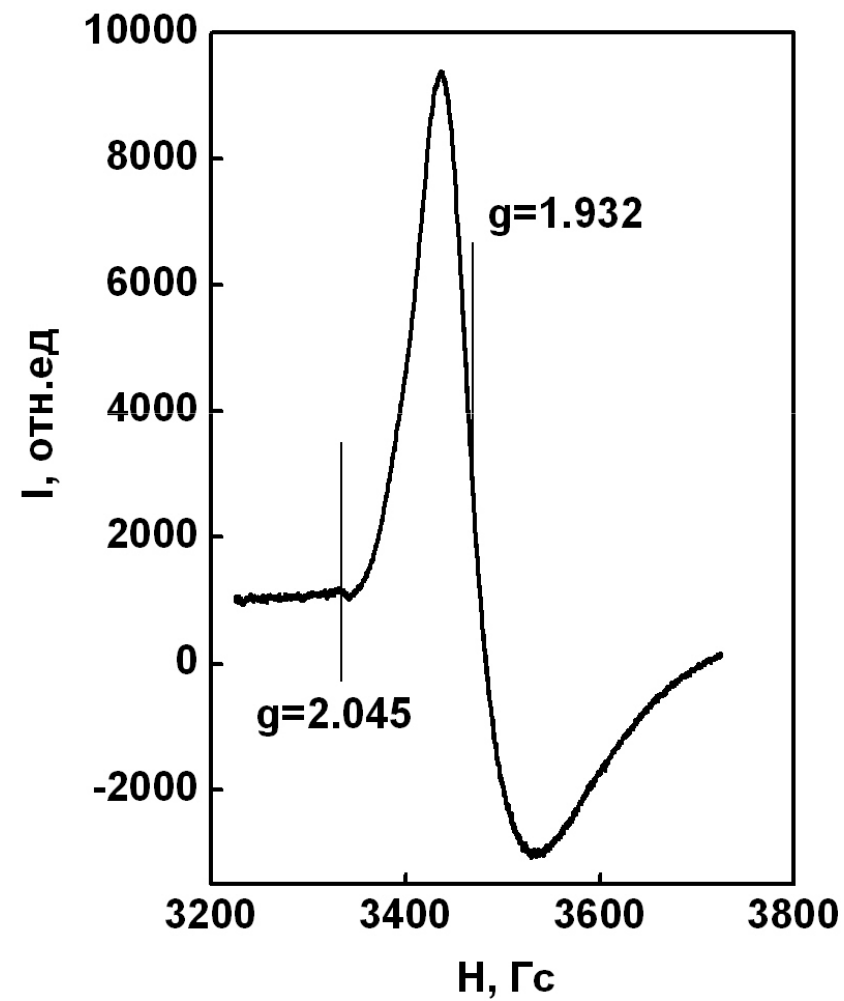
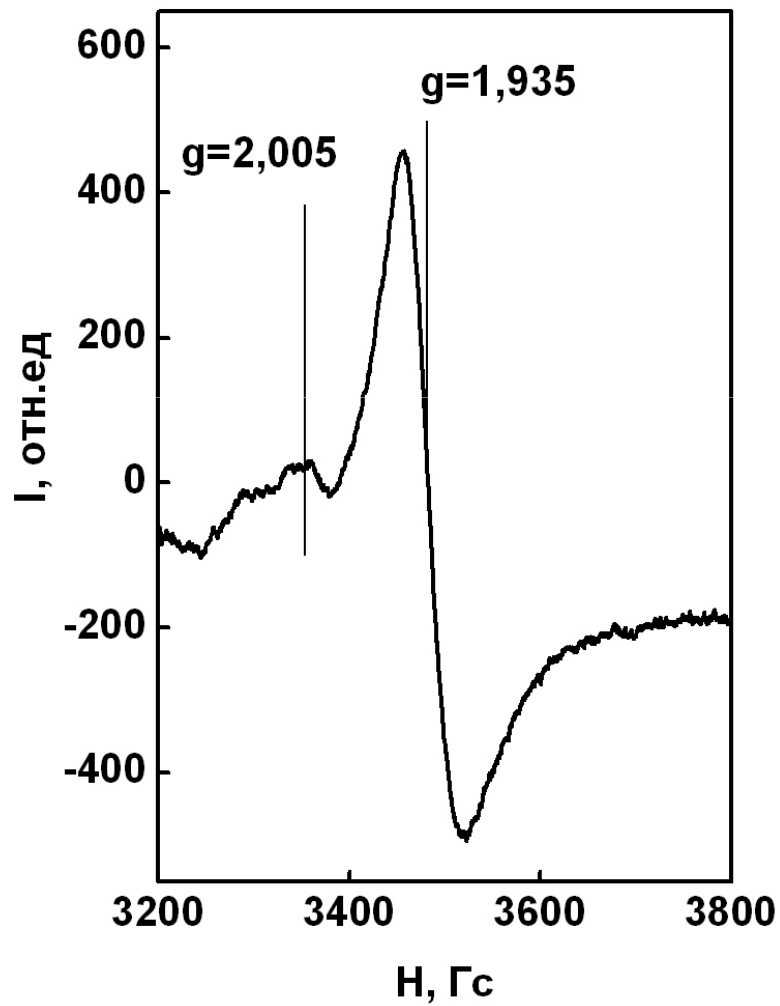
Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)



Расщепление энергетических уровней электрона в магнитном поле (эффект Зеемана)



Спектры ЭПР стекол, содержащих TiO_2



Исследование стекол методом электронного парамагнитного резонанса (при 77 и 298 К)

