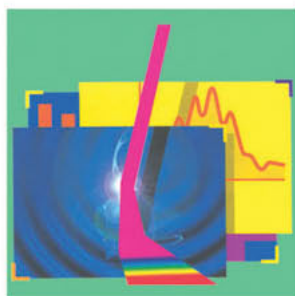


# Х И М И И

Ю. БЁККЕР

Спектроскопия



ТЕХНОСФЕРА



# М И И Р Х И М И И

Ю. БЁККЕР

## Спектроскопия

Перевод с немецкого Л.Н. Казанцевой  
под редакцией А.А. Пупышева,  
М.В. Поляковой

ТЕХНОСФЕРА

Москва

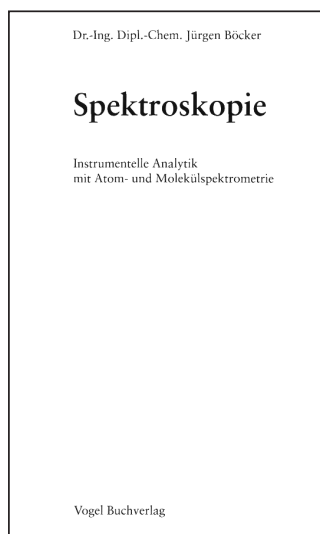
2009

**Бёккер Ю.  
Спектроскопия  
Москва:**

**Техносфера, 2009. — 528 с., ISBN 978-5-94836-220-5**

Спектроскопия ядер, атомов, ионов и молекул принадлежит сегодня к группе важнейших и наиболее распространенных методов инструментальной аналитики. Высокотехнологичные эмиссионные, абсорбционные и флуоресцентные спектрометры обеспечивают точное определение качественного и количественного состава газообразных, жидких и твердых веществ, позволяют изучать поверхностные слои материалов, проводить локальный и послойный анализ.

В настоящей монографии дается обзор различных современных методов ядерной, атомной, ионной и молекулярной спектрометрии, а также приборов, реализующих эти методы. Рассматриваются многие аналитические проблемы, решаемые в лабораториях промышленных предприятий, в естественнонаучных и технических учреждениях, а также вопросы изучения и защиты объектов окружающей среды.



© 1997, Vogel Industrie Medien GmbH & Co KG, Würzburg (Germany).  
All Rights reserved.

© 2009, ЗАО «РИЦ «Техносфера», перевод на русский язык,  
оригинал-макет, оформление

**ISBN 978-5-94836-220-5**  
**ISBN 978-3-80231-581-2 (нем.)**

# Содержание

|  |           |
|--|-----------|
| Предисловие .....  | 17        |
| От автора .....  | 18        |
| <b>Глава 1. Введение .....</b>                                       | <b>22</b> |
| 1.1. Историческая справка .....                                      | 24        |
| 1.2. Преимущества инструментальной аналитики .....                   | 26        |
| 1.2.1. Следовая аналитика .....                                      | 27        |
| 1.2.2. Высокий оборот проб .....                                     | 28        |
| 1.3. Спектроскопия .....   | 29        |
| 1.4. «Ничто»: как его найти .....                                    | 33        |
| 1.4.1. Пример: платина .....   | 37        |
| 1.4.2. Ограничения следовой аналитики .....                          | 38        |
| 1.4.3. Путь к оптимальным методам следового анализа .....            | 39        |
| 1.4.4. Взятие проб .....   | 42        |
| 1.5. Тенденции развития аналитики объектов окружающей среды .....    | 43        |
| <b>Глава 2. Взаимодействие между светом и материей .....</b>         | <b>50</b> |
| 2.1. Внутренние и внешние взаимодействия .....                       | 51        |
| 2.2. Абсорбционная и эмиссионная спектроскопия .....                 | 52        |
| 2.3. Атомная и молекулярная спектроскопия .....                      | 53        |
| 2.4. Условия возбуждения .....                                       | 55        |
| 2.5. Классификация областей спектра .....                            | 57        |
| 2.6. Измерительные системы спектроскопии .....                       | 58        |
| 2.6.1. Место поглощения .....  | 58        |
| 2.6.2. Интенсивность поглощения .....                                | 59        |
| 2.6.2.1. Отношение заселенностей .....                               | 59        |
| 2.6.2.2. Вероятность перехода .....                                  | 60        |
| 2.6.2.3. Закон Ламберта – Бера .....                                 | 60        |
| 2.7. Количественный и качественный анализы .....                     | 61        |
| 2.7.1. Качественный анализ .....                                     | 62        |
| 2.7.2. Количественный анализ .....                                   | 62        |
| 2.8. Традиционный спектрометр .....                                  | 64        |
| 2.8.1. Однолучевые спектрометры .....                                | 66        |
| 2.8.2. Двухлучевые спектрометры .....                                | 66        |
| <b>Глава 3. Спектроскопия в УФ- и видимой областях спектра .....</b> | <b>68</b> |
| 3.1. Классификация электронных переходов .....                       | 69        |
| 3.1.1. Принцип Франка – Кондона .....                                | 70        |
| 3.2. Теоретический расчет электронных переходов .....                | 71        |
| 3.2.1. Энергия диссоциации и потенциал ионизации .....               | 73        |
| 3.2.2. Хромофоры .....   | 73        |
| 3.3. Разрешенные и запрещенные переходы .....                        | 76        |
| 3.4. Принцип измерения .....   | 77        |
| 3.4.1. Источники света .....   | 78        |
| 3.4.2. Монохроматор .....  | 80        |
| 3.4.3. Детектор .....  | 80        |
| 3.4.4. Кюветы .....  | 82        |
| 3.5. Измерение спектра .....   | 82        |
| 3.5.1. Тонкая колебательная структура .....                          | 83        |
| 3.6. Определение концентрации по окраске .....                       | 85        |
| 3.7. Многокомпонентный анализ .....                                  | 86        |

|  |            |
|--|------------|
| 3.8. Измерение по принципу двойной длины волн .....                            | 88         |
| 3.9. Разностные спектры .....  | 90         |
| 3.10. Производные спектры .....  | 91         |
| 3.11. Требования к современному спектрометру .....                             | 92         |
| 3.12. Диодные матрицы в спектроскопии УФ- и видимой областей .....             | 94         |
| 3.12.1. Традиционный спектрофотометр .....                                     | 96         |
| 3.12.2. Спектрофотометры с диодной матрицей .....                              | 97         |
| 3.12.3. Преимущества технологии диодных матриц .....                           | 98         |
| 3.12.3.1. Однолучевые приборы .....  | 98         |
| 3.12.3.2. Экспрессная регистрация спектральных данных .....                    | 100        |
| 3.12.3.3. Одновременное измерение спектра .....                                | 100        |
| 3.12.3.4. Воспроизводимость длин волн .....                                    | 100        |
| 3.12.3.5. Диапазон измерений .....   | 101        |
| 3.12.3.6. Статистика данных измерения .....                                    | 101        |
| 3.13. Сопряжение со световодами .....  | 102        |
| 3.13.1. Теоретические основы функционирования световодов .....                 | 102        |
| 3.13.2. Применение световодной системы .....                                   | 103        |
| 3.14. Экспресс-тесты при исследовании воды .....                               | 105        |
| 3.14.1. Пример: фотометрическое определение следов меди .....                  | 107        |
| 3.14.2. Стержневые индикаторы .....  | 107        |
| 3.14.3. Комплекты для сравнительных экспресс-тестов (колориметрия) .....       | 108        |
| 3.14.4. Малогабаритные фотометры с готовыми программами .....                  | 110        |
| 3.14.5. Метод опорного пучка .....   | 111        |
| 3.15. Резюме и перспективы развития спектроскопии УФ- и видимой областей ..... | 112        |
| <b>Глава 4. Флуорометрия .....</b>   | <b>116</b> |
| 4.1. Теоретические основы люминесценции .....                                  | 116        |
| 4.2. Флуоресценция .....   | 118        |
| 4.3. Фосфоресценция .....  | 121        |
| 4.4. Параметры измерения при флуорометрии .....                                | 123        |
| 4.4.1. Квантовый выход флуоресценции .....                                     | 123        |
| 4.4.2. Количественный анализ .....   | 124        |
| 4.4.3. Тушение флуоресценции .....   | 125        |
| 4.4.4. Флуоресцентные индикаторы .....   | 126        |
| 4.5. Флуоресцентные спектрометры .....   | 126        |
| 4.5.1. Разные виды спектров .....  | 128        |
| 4.5.2. Коррекция спектров .....  | 129        |
| 4.5.3. Рассеяние света .....   | 131        |
| 4.5.4. Прочие возможные погрешности .....                                      | 132        |
| 4.6. Носители (держатели) проб .....   | 133        |
| 4.7. Влияние температуры .....   | 134        |
| 4.8. Флуоресценция, индуцированная лазерным излучением .....                   | 135        |
| 4.9. Флуорометрия с разрешением во времени .....                               | 136        |
| 4.10. Резюме и перспективы развития флуорометрии .....                         | 137        |
| <b>Глава 5. ИК-спектроскопия .....</b>   | <b>138</b> |
| 5.1. Историческая справка .....  | 139        |
| 5.2. Принцип ИК-спектроскопии .....  | 140        |
| 5.2.1. Правила отбора .....  | 141        |
| 5.3. ИК-спектр .....   | 142        |
| 5.4. Интерпретация спектров .....  | 144        |
| 5.4.1. Теоретические основы ИК-спектроскопии .....                             | 144        |
| 5.4.1.1. Гармонический осциллятор .....  | 144        |

|  |            |
|--|------------|
| 5.4.1.2. Ангармонический осциллятор .....  | 147        |
| 5.4.1.3. Многоатомные молекулы .....   | 150        |
| 5.4.2. Эмпирический подход к интерпретации спектров .....  | 150        |
| 5.5. Приборы и оборудование для регистрации ИК-спектров .....                                      | 154        |
| 5.5.1. Традиционные ИК-спектрометры .....  | 156        |
| 5.5.2. ИК Фурье-спектрометры .....   | 157        |
| 5.5.2.1. Интерферометр Майкельсона .....   | 158        |
| 5.5.2.2. Достоинства ИК Фурье-спектрометра .....   | 159        |
| 5.5.3. Качественный анализ .....   | 160        |
| 5.5.4. Количественный анализ .....   | 161        |
| 5.6. Методы подготовки образцов .....  | 162        |
| 5.6.1. Жидкости и растворы .....   | 162        |
| 5.6.2. Твердые вещества .....  | 164        |
| 5.6.2.1. Техника прессования с КВг .....   | 165        |
| 5.6.2.2. Методика пробоподготовки с парафиновым маслом .....                                       | 166        |
| 5.6.3. Газы .....  | 167        |
| 5.7. ИК-спектроскопия отражения .....  | 169        |
| 5.7.1. Метод НПВО .....  | 171        |
| 5.7.1.1. Принцип метода нарушенного полного внутреннего<br>отражения .....                         | 171        |
| 5.7.1.2. Практическое применение ИК-спектроскопии НПВО .....                                       | 174        |
| 5.7.2. Внешнее отражение в ИК-спектроскопии .....  | 176        |
| 5.7.2.1. Зеркальное отражение .....  | 176        |
| 5.7.2.2. Спектроскопия скользящего отражения .....   | 177        |
| 5.7.2.3. Диффузное отражение .....   | 179        |
| 5.7.2.4. Практическое применение отражательной спектроскопии .....                                 | 182        |
| 5.7.2.5. Сопряжение с волоконными световодами .....  | 182        |
| 5.8. Фотоакустическая детекция .....   | 183        |
| 5.9. ИК-микроскопия .....  | 185        |
| 5.9.1. Техника и методика ИК-микроскопии .....   | 186        |
| 5.9.2. Образцы для ИК-микроскопии .....  | 187        |
| 5.10. Совместное применение аналитических методов .....  | 188        |
| 5.10.1. Сочетание газовой хроматографии и ИК Фурье-спектроскопии .....                             | 189        |
| 5.10.2. Сочетание термогравиметрического анализа<br>с Фурье-спектроскопией .....                   | 190        |
| 5.11. Применение ЭВМ в ИК-спектроскопии .....  | 192        |
| 5.12. Резюме и перспективы развития ИК-спектроскопии .....   | 193        |
| <b>Глава 6. Спектроскопия в ближней ИК-области .....</b>   | <b>196</b> |
| 6.1. Различия в спектроскопии ближней и средней ИК-области .....                                   | 196        |
| 6.2. Спектрометр для ближней ИК-области .....  | 198        |
| 6.3. Практическое применение спектроскопии в ближней ИК-области .....                              | 199        |
| 6.3.1. Определение влагосодержания .....   | 201        |
| 6.3.2. Использование спектроскопии ближней ИК-области<br>при вторичной переработке пластмасс ..... | 202        |
| 6.4. Резюме и перспективы развития спектроскопии в ближней ИК-области .....                        | 203        |
| <b>Глава 7. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....</b>                                      | <b>205</b> |
| 7.1. Теоретические основы спектроскопии комбинационного рассеяния .....                            | 206        |
| 7.2. Правила отбора .....  | 209        |
| 7.3. Спектрометр комбинационного рассеяния .....   | 210        |
| 7.4. Практическое применение спектроскопии комбинационного<br>рассеяния .....                      | 213        |

|   |            |
|---|------------|
| 7.5. Резюме и перспективы развития спектроскопии комбинационного рассеяния .....                  | 214        |
| <b>Глава 8. Микроволновая спектроскопия .....</b>   | <b>216</b> |
| 8.1. Теория вращательных спектров .....   | 217        |
| 8.2. СВЧ-спектрометр .....  | 220        |
| 8.3. Практическое применение микроволновой спектроскопии .....                                    | 221        |
| 8.3.1. Определение межатомных расстояний и валентных углов .....                                  | 222        |
| 8.3.2. Определение дипольных моментов .....   | 222        |
| 8.3.3. Ядерно-квадрупольное сопряжение .....  | 223        |
| 8.4. Резюме и перспективы развития микроволновой спектроскопии .....                              | 224        |
| <b>Глава 9. Атомно-абсорбционная спектроскопия .....</b>  | <b>226</b> |
| 9.1. Историческая справка .....   | 229        |
| 9.2. Общая характеристика метода .....  | 230        |
| 9.3. Линейчатый спектр .....  | 232        |
| 9.3.1. Правила отбора .....   | 234        |
| 9.3.2. Отбор линий .....  | 235        |
| 9.3.3. Чувствительность и пределы обнаружения .....   | 235        |
| 9.4. Атомно-абсорбционный спектрометр .....   | 236        |
| 9.4.1. Принцип модуляции и спектральные помехи .....  | 237        |
| 9.4.2. Ширина спектральных линий .....  | 238        |
| 9.5. Лампы с полым катодом .....  | 239        |
| 9.5.1. Многоэлементные лампы с полым катодом .....  | 240        |
| 9.5.2. Безэлектродные разрядные лампы .....   | 241        |
| 9.6. Процесс атомизации .....   | 241        |
| 9.6.1. Атомизация в пламени .....   | 241        |
| 9.6.1.1. Пламя смеси воздуха и ацетилена .....  | 242        |
| 9.6.1.2. Пламя смеси веселящего газа и ацетилена .....  | 242        |
| 9.6.1.3. Распылители и смесительные камеры .....  | 243        |
| 9.6.1.4. Градуировка и коррекция графика .....  | 246        |
| 9.6.2. Атомизация в графитовой трубчатой печи .....   | 247        |
| 9.6.2.1. Сверхвысокая скорость нагрева .....  | 251        |
| 9.6.2.2. Платформа Львова .....   | 252        |
| 9.6.2.3. Перепад температур и прекращение притока инертного газа .....                            | 253        |
| 9.6.2.4. Интегрирование площади сигнала .....   | 253        |
| 9.6.2.5. Графическое сопровождение процесса атомизации .....                                      | 254        |
| 9.6.2.6. Модификация матрицы .....  | 254        |
| 9.6.3. Методика на основе гидридных соединений и холодных паров ртути .....                       | 255        |
| 9.6.4. Критерии выбора подходящего способа атомно-абсорбционной спектроскопии .....               | 257        |
| 9.7. Помехи .....   | 258        |
| 9.7.1. Химические помехи .....  | 258        |
| 9.7.2. Физические помехи .....  | 259        |
| 9.7.3. Ионизационные помехи .....   | 260        |
| 9.7.4. Спектральные помехи .....  | 261        |
| 9.7.5. Метод добавок .....  | 261        |
| 9.8. Фоновая абсорбция .....  | 262        |
| 9.8.1. Компенсация с излучателями непрерывного света .....  | 264        |
| 9.8.2. Коррекция фона по Зееману .....  | 266        |
| 9.8.2.1. Эффект Зеемана .....   | 266        |
| 9.8.2.2. Разные системы атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием эффекта Зеемана ..... | 268        |

|  |     |
|--|-----|
| 9.8.2.3. Пределы зеемановской коррекции фона .....   | 273 |
| 9.8.3. Система Смита – Хифти .....   | 275 |
| 9.9. Аппаратурное оформление процесса .....  | 277 |
| 9.9.1. Одновременное определение нескольких элементов .....  | 283 |
| 9.10. Проточно-инжекционный анализ в атомно-абсорбционной<br>спектрометрии .....                                 | 284 |
| 9.10.1. Проточно-инжекционная атомно-абсорбционная спектрометрия<br>на основе определения гидридов и ртути ..... | 286 |
| 9.10.2. Проточно-инжекционная пламенная атомно-абсорбционная<br>спектрометрия .....                              | 287 |
| 9.10.3. Проточная инъекция в сочетании с распылительной системой<br>высокого давления .....                      | 289 |
| 9.10.3.1. Сочетание с ионной хроматографией .....  | 291 |
| 9.10.3.2. Концентрирование элементов и отделение матрицы .....   | 292 |
| 9.10.4. Перспективы применения проточной инъекции<br>в атомно-абсорбционной спектрометрии .....                  | 294 |
| 9.11. Оснащение лаборатории атомно-абсорбционной спектрометрии .....   | 294 |
| 9.11.1. Вытяжная система при работе с пламенной атомно-абсорбционной<br>спектрометрией .....                     | 295 |
| 9.11.2. Рабочее пространство .....   | 295 |
| 9.1.3. Дренаж горелки .....  | 296 |
| 9.12. Резюме и перспективы развития атомно-абсорбционной<br>спектроскопии .....                                  | 297 |
| <b>Глава 10.</b> Атомно-флуоресцентная спектрометрия .....   | 300 |
| <b>Глава 11.</b> Атомная спектрометрия с плазмами .....  | 303 |
| 11.1. Теоретические основы метода .....  | 306 |
| 11.1.1. Что такое плазма? .....  | 308 |
| 11.2. Образование плазмы .....   | 309 |
| 11.2.1. Индуктивно связанная плазма .....  | 310 |
| 11.2.2. Трехэлектродная плазма постоянного тока .....  | 312 |
| 11.2.3. СВЧ-индуцированная плазма .....  | 313 |
| 11.3. Состав атомно-эмиссионного спектрометра с ИСП .....  | 315 |
| 11.3.1. Генератор высокой частоты .....  | 315 |
| 11.3.2. Система плазменных горелок .....   | 316 |
| 11.3.2.1. Горелки .....  | 316 |
| 11.3.2.2. Разные режимы работы .....   | 318 |
| 11.3.2.3. Распыление .....   | 321 |
| 11.3.2.4. Распылительная камера .....  | 325 |
| 11.3.2.5. К вопросу о снижении расхода аргона .....  | 326 |
| 11.4. Оборудование для работы с ИСП .....  | 326 |
| 11.4.1. Эмиссионные ИСП-спектрометры последовательного действия .....  | 328 |
| 11.4.1.1. Монохроматор спектрометра последовательного действия .....   | 329 |
| 11.4.1.2. Разрешающая способность .....  | 330 |
| 11.4.1.3. Монохроматор Черни – Тернера .....   | 333 |
| 11.4.1.4. ИСП-аналитика в спектральном пике .....  | 333 |
| 11.4.2. Многоэлементный эмиссионный ИСП-спектрометр .....  | 335 |
| 11.4.2.1. Полихроматор Пашена – Рунге .....  | 337 |
| 11.4.3. Комбинированные ИСП-спектрометры одновременного<br>и последовательного действия .....                    | 338 |
| 11.4.4. ИСП-спектрометр с эшелле .....   | 338 |



|  |            |
|--|------------|
| 11.4.4.1. Одновременное измерение всех элементов<br>на всех длинах волн .....  | 341        |
| 11.4.5. Проблемы многоэлементного определения .....                            | 342        |
| 11.4.6. Световоды для ИСП-спектрометров .....                                  | 343        |
| 11.4.7. Наблюдение плазмы в осевом направлении .....                           | 344        |
| 11.4.8. Применение внутреннего стандарта .....                                 | 345        |
| 11.5. Помехи при оптической эмиссионной ИСП-спектрометрии .....                | 345        |
| 11.5.1. Фоновые помехи .....   | 346        |
| 11.5.1.1. Рассеянный свет .....  | 346        |
| 11.5.1.2. Спектральные помехи .....  | 347        |
| 11.5.2. Распознавание и компенсация фоновых помех .....                        | 348        |
| 11.5.2.1. Измерение раствора холостой пробы .....                              | 349        |
| 11.5.2.2. Обзорный анализ .....  | 350        |
| 11.5.2.3. Переход на другие линии спектра .....                                | 351        |
| 11.5.2.4. Измерение фона рядом с аналитической линией .....                    | 351        |
| 11.6. Стандартные растворы для атомно-эмиссионной спектрометрии .....          | 352        |
| 11.7. Гидридная система .....  | 352        |
| 11.8. Анализ твердых образцов .....  | 353        |
| 11.8.1. Искровая эмиссионная спектрометрия .....                               | 353        |
| 11.8.2. Тлеющий разряд .....   | 355        |
| 11.8.3. Микроплазмы, индуцированные лазерным излучением .....                  | 357        |
| 11.8.4. Метод графитовой трубчатой печи .....                                  | 357        |
| 11.9. Выбор спектрометра для элементного анализа .....                         | 358        |
| 11.9.1. Пределы обнаружения .....  | 360        |
| 11.9.2. Линейная динамическая рабочая область .....                            | 361        |
| 11.9.3. Скорость измерения .....   | 361        |
| 11.9.4. Помехи .....   | 362        |
| 11.9.5. Воспроизводимость .....  | 363        |
| 11.9.6. Прочие важные аспекты .....  | 363        |
| 11.10. Плазменная масс-спектрометрия .....                                     | 363        |
| 11.10.1. Техника и методика масс-спектрометрии с ИСП .....                     | 365        |
| 11.10.2. ИСП в качестве ионного источника .....                                | 366        |
| 11.10.3. Сопряжение масс-спектрометрии с ИСП .....                             | 366        |
| 11.10.4. Масс-спектрометры .....   | 367        |
| 11.10.5. Преимущества плазменной масс-спектрометрии .....                      | 367        |
| 11.10.5.1. Полуколичественный анализ .....                                     | 369        |
| 11.10.5.2. Определяемые элементы .....   | 369        |
| 11.10.5.3. Аналитические ограничения .....                                     | 369        |
| 11.10.6. Новые области применения плазменной масс-спектрометрии .....          | 370        |
| 11.11. Резюме и перспективы развития плазменной атомной<br>спектрометрии ..... | 372        |
| <b>Глава 12. Масс-спектрометрия .....</b>                                      | <b>376</b> |
| 12.1. Теоретические основы метода .....  | 377        |
| 12.2. Природа масс-спектра .....   | 378        |
| 12.2.1. Стабильность ионов-фрагментов .....                                    | 379        |
| 12.2.2. Перегруппировки .....  | 380        |
| 12.2.3. Метастабильные ионы .....  | 380        |
| 12.3. Образование ионов .....  | 381        |
| 12.3.1. Ионизация электронным ударом .....                                     | 381        |
| 12.3.2. Химическая ионизация .....   | 382        |
| 12.3.3. Масс-спектрометрия на основе ионно-молекулярных реакций .....          | 383        |

|   |            |
|---|------------|
| 12.3.4. Времяпролетная масс-спектрометрия с лазерной десорбцией-ионизацией из матрицы ..... | 384        |
| 12.3.5. Масс-спектральный анализ труднолетучих соединений .....                             | 384        |
| 12.3.6. Масс-спектрометрия отрицательных ионов .....  | 385        |
| 12.4. Масс-спектрометры .....   | 386        |
| 12.4.1. Квадрупольный масс-спектрометр .....  | 387        |
| 12.4.2. Магнитный масс-спектрометр .....  | 389        |
| 12.4.3. Времяпролетные масс-спектрометры .....  | 390        |
| 12.4.4. Сдвоенный (тандемный) масс-спектрометр .....  | 391        |
| 12.5. Резюме и перспективы развития масс-спектрометрии .....                                | 393        |
| <b>Глава 13. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса .....</b>                          | <b>395</b> |
| 13.1. Теоретические основы ЯМР-спектроскопии .....  | 398        |
| 13.2. Химический сдвиг .....  | 401        |
| 13.3. Спин-спиновое взаимодействие .....  | 404        |
| 13.4. Регистрация ЯМР-спектров .....  | 407        |
| 13.4.1. К вопросу о чувствительности .....  | 408        |
| 13.4.2. Расход вещества .....   | 409        |
| 13.4.3. Накопление спектров .....   | 409        |
| 13.4.4. Принципы интегрирования .....   | 409        |
| 13.4.5. Количественный анализ .....   | 410        |
| 13.4.6. Магнитное поле .....  | 410        |
| 13.5. ЯМР-спектрометры .....  | 411        |
| 13.5.1. Свип-спектрометр .....  | 413        |
| 13.5.2. Импульсный Фурье-ЯМР-спектрометр .....  | 414        |
| 13.5.3. Измерение релаксации .....  | 416        |
| 13.6. Техника двойного резонанса .....  | 417        |
| 13.7. Двухмерная ЯМР-спектроскопия .....  | 419        |
| 13.8. Ядерный эффект Оверхаузера .....  | 420        |
| 13.9. Практическое применение ЯМР-спектроскопии .....                                       | 421        |
| 13.9.1. <sup>13</sup> C-ЯМР-спектроскопия .....   | 422        |
| 13.9.2. Дейтериевая ЯМР-спектроскопия .....   | 423        |
| 13.9.3. ЯМР-томография .....  | 424        |
| 13.9.4. ЯМР-микроскопия .....   | 425        |
| 13.9.5. ЯМР твердого тела .....   | 425        |
| 13.9.6. Ионный циклотронный резонанс .....  | 427        |
| 13.10. Резюме и перспективы развития ЯМР-спектроскопии .....                                | 427        |
| <b>Глава 14. Рентгенофлуоресцентный анализ .....</b>  | <b>430</b> |
| 14.1. Понятие рентгеновской флуоресценции .....   | 432        |
| 14.2. Теоретические основы метода .....   | 433        |
| 14.2.1. Оже-эффект .....  | 435        |
| 14.2.2. Квантовый выход флуоресценции .....   | 436        |
| 14.3. Характеристические спектральные линии .....   | 437        |
| 14.3.1. К-спектр олова .....  | 437        |
| 14.3.2. L-спектр золота .....   | 438        |
| 14.4. Закон Мозли .....   | 439        |
| 14.5. Возбуждение .....   | 440        |
| 14.5.1. Генерация рентгеновских лучей .....   | 440        |
| 14.5.1.1. Тормозное рентгеновское излучение .....   | 440        |
| 14.5.1.2. Характеристическое излучение .....  | 441        |
| 14.5.1.3. Выбор материала для анода .....   | 442        |
| 14.6. Поглощение рентгеновских лучей .....  | 442        |

|  |            |
|--|------------|
| 14.6.1. Возбуждение характеристического излучения .....                    | 444        |
| 14.6.2. Первичная и вторичная абсорбция .....                              | 445        |
| 14.7. Рентгеновская трубка .....   | 446        |
| 14.7.1. Возбуждение посредством радионуклидов .....                        | 447        |
| 14.8. Рентгеновские спектрометры .....                                     | 447        |
| 14.8.1. Метод с дисперсией по длине волны .....                            | 448        |
| 14.8.2. Метод с дисперсией по энергии .....                                | 450        |
| 14.9. Рентгеновские детекторы .....  | 451        |
| 14.9.1. Сцинтилляционные счетчики .....                                    | 451        |
| 14.9.2. Газовые счетчики .....   | 451        |
| 14.9.3. Полупроводниковые детекторы .....                                  | 452        |
| 14.10. Применение в химико-аналитических целях .....                       | 452        |
| 14.10.1. Калибровка .....  | 453        |
| 14.10.2. Предел обнаружения .....  | 455        |
| 14.11. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внутренним отражением .....  | 455        |
| 14.12. Измерение толщины слоя  |            |
| по методу рентгеновской флуоресценции .....                                | 458        |
| 14.12.1. Применение селективных поглощающих пленок (фильтров) .....        | 462        |
| 14.12.2. Измерение толщины верхнего и промежуточного слоев .....           | 464        |
| 14.12.3. Измерение толщины двухкомпонентного легированного слоя .....      | 465        |
| 14.13. Новые разработки в рентгеновской спектрометрии .....                | 468        |
| 14.13.1. Рентгенофлуоресцентный анализ легких элементов .....              | 468        |
| 14.13.2. Псевдокристаллы .....   | 469        |
| 14.14. Резюме и перспективы развития рентгенофлуоресцентного анализа ..... | 469        |
| <b>Глава 15. Методы анализа поверхности .....</b>                          | <b>474</b> |
| 15.1. Методы анализа поверхности .....                                     | 476        |
| 15.2. Рентгеновский микроанализ с дисперсией по энергии .....              | 479        |
| 15.2.1. Качественный рентгеновский анализ .....                            | 481        |
| 15.2.2. Количественный анализ .....  | 482        |
| 15.3. Индуцированная протонами рентгеновская эмиссия .....                 | 483        |
| 15.4. Оже-электронная спектроскопия .....                                  | 483        |
| 15.4.1. Растровый Оже-микроскоп .....                                      | 486        |
| 15.5. Электронная спектроскопия для химического анализа .....              | 487        |
| 15.6. Масс-спектрометрия вторичных ионов .....                             | 491        |
| 15.7. Спектроскопия ионного рассеяния .....                                | 493        |
| 15.8. Микроскопия с растровыми зондами .....                               | 494        |
| 15.8.1. Принцип растровой туннельной микроскопии .....                     | 496        |
| 15.8.2. Принцип атомной силовой микроскопии .....                          | 498        |
| 15.8.3. Магнитодинамический микроскоп .....                                | 500        |
| 15.8.4. Растровый электрохимический микроскоп .....                        | 501        |
| 15.8.5. Практическое применение анализов поверхности .....                 | 501        |
| <b>Глава 16. Заключение .....</b>  | <b>504</b> |
| Литература .....   | 507        |
| Дополнительная литература .....  | 519        |
| <b>Список фирм .....</b>   | <b>523</b> |

## ГЛАВА 2

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ СВЕТОМ И МАТЕРИЕЙ

До начала XX века существовало две модели представления излучения — волновая и корпускулярная, с помощью которых исследователи пытались описать разные физические явления. Поэтому и говорят о двойственности света, имея в виду волну и частицу, или корпускулу. Уже в 1865 г. Максвеллом и Герцем была распознана единая сущность электромагнитного излучения. Описание феноменов интерференции и дифракции базируется на волновой природе света. С другой стороны, в отношении эффекта Комптона, благодаря которому рентгеновское излучение при столкновении с электроном ведет себя как материальная частица, применимы законы упругого столкновения. Следовательно, данный эффект можно понимать в физическом смысле, представляя свет в виде пучка корпускулярных фотонов или энергии квантов. Первая модель излучения летящих частиц, или корпускул, восходит еще к Ньютону. Количественные связи между двумя моделями были впервые изучены Планком и Эйнштейном в начале XX столетия.

Большой шаг в истории естественных наук с широко идущими последствиями сделал Планк в 1900 г. Теорию отданной энергии черного луча он попытался привести в зависимость от частоты эмиссионного излучения, предполагая, что черное тело построено из известных гармонических осцилляторов (способных к колебаниям и излучению молекул). Согласно классическим представлениям, такие осцилляторы поглощают или испускают излучение своей собственной частоты, причем абсорбция и эмиссия происходят непрерывно. По Планку, эти процессы протекают не непрерывно, но квантами. Энергия поглощенного или испускаемого излучения, а следовательно, и энергия осцилляторов должны быть поэтому целочисленным кратным кванта энергии. Размер этого кванта пропорционален собственной частоте  $\nu_0$  осцилляторов:

$$E = h \cdot \nu_0; h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Коэффициент пропорциональности  $h$  обозначается как постоянная, или константа Планка. Она имеет размерность действия: энергия  $\times$  время. Собственно квантованная величина обладает размерностью действия, а квантованная энергия есть лишь результат этого действия.

Эйнштейн увидел в данном выражении Планка связующее звено между двумя представленными выше моделями света. Количество энергии  $E$  идентично энергии кванта корпускулярного излучения, если собственную частоту  $\nu_0$  заменить любой частотой  $\nu$  излучения:

$$E = h \cdot \nu.$$

Тогда, согласно законам механики, фотоны тоже обладают всеми свойствами, присущими корпускулярным частицам. Данное выражение представляет собой нечто большее, чем обычное отношение между энергией и частотой. Оно демонстрирует в некотором смысле отход от классических теорий, становясь исходной точкой для абсолютно новой фазы в истории развития естественных наук. Со времен Ньютона существовало представление, что изменения энергии любой системы происходят непрерывно. Оно базировалось на законах классической механики, а иной подход, по крайней мере в атомной сфере, привел к необходимости развития новой — квантовой — механики.

Электромагнитное излучение есть форма энергии, причем эта энергия пропорциональна ее частоте. Речь идет о поперечных волнах, когда колебания электрического и магнитного векторов проходят перпендикулярно друг другу. Скорость распространения электромагнитного излучения не зависит от частоты и составляет в вакууме  $299\,790\text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$ . Излучение описывают либо через указание частоты, либо через указание длины волны:

$$c = \nu \cdot \lambda,$$

где  $c$  — скорость света;  $\lambda$  — длина волны света;  $\nu$  — частота света.

Электромагнитное излучение может разными способами вступать во взаимодействие с химическими процессами. Помимо прочего, это важнейшее вспомогательное средство для определения структурных характеристик и химического поведения молекул. Электромагнитное излучение с различными длинами волн и к тому же с разным количеством энергии используется для изучения самых разных аспектов материи. Интервал частот, необходимый для аналитических показаний, простирается примерно от  $10^6$  до  $10^{20}\text{ с}^{-1}$ , то есть от области радиоволн, теплового излучения, света (от видимого до ультрафиолетового) и вплоть до рентгеновского и гамма-излучения. Частоты  $\gamma$ -лучей и радиоволн отличаются примерно на 15 десятичных порядков, и на столько же различаются количества энергий, преобразуемых при эмиссии или, соответственно, абсорбции этого излучения в результате взаимодействия с материей.

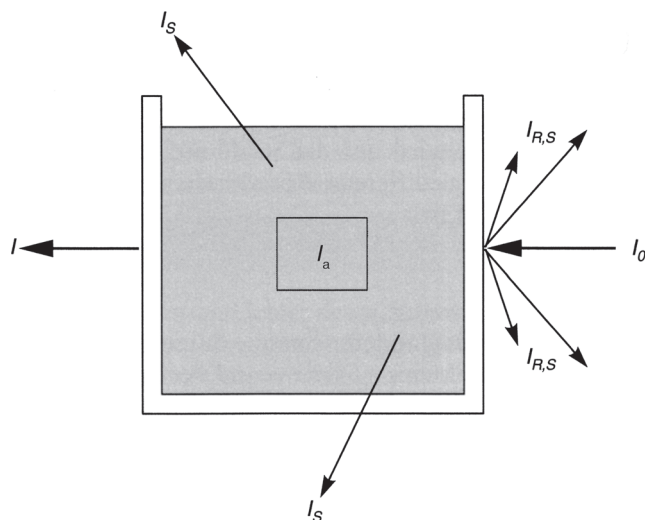
## 2.1. Внутренние и внешние взаимодействия

Когда луч света интенсивностью  $I_0$  падает на исследуемую пробу, то одна часть излучения отражается от поверхности ( $I_r$ ), другая часть ( $I_s$ ) рассеивается содержащимися в пробе частицами, а третья часть ( $I_a$ ) поглощается молекулами. Остаточное излучение  $I$  пропускается, как показано на рис. 2.1. Итак, имеем:

$$I_0 = I_r + I_s + I_a + I.$$

Следовательно, надо различать внешние (неквантованные) и внутренние (квантованные) эффекты.

$I_r$  — по величине и направлению зависит только от макроскопических свойств пробы и не содержит никакой информации о ее внутримолекулярном строении;



**Рис. 2.1.** Ослабление интенсивности светового луча ( $I_0$ ) в результате поглощения ( $I_a$ ), отражения ( $I_r$ ) и рассеяния ( $I_s$ )

$I_s$  — определяется отношением диаметров частиц к длине волны света и принимает максимальное значение, когда оба эти параметра составляют сравнимый порядок величин. Рассеянное излучение может исходить как от очень малых частиц коллоидных растворов (рассеяние Тиндаля), так и от отдельных молекул (рэлеевское рассеяние). При феномене Рэлея свет возбудителя приводит электроны молекулы в состояние вынужденных колебаний. Эти колеблющиеся электрические диполи представляют собой источники вторичного излучения, причем излученный свет имеет ту же длину волны, что и свет возбудителя. Подобные рассеяния тоже относятся к внешним эффектам;

$I_a$  — это та самая доля света, которая поглощается молекулами. При этом световая энергия обычно превращается в другую форму энергии. Такой процесс преобразования протекает при возбужденных состояниях молекулы.

## 2.2. Абсорбционная и эмиссионная спектроскопия

Атомы и молекулы существуют в дискретных энергетических состояниях. Между этими состояниями возможны переходы, индуцированные поглощением либо излучением энергии. При абсорбционных измерениях прослеживается изменение излучения, выходящего из источника света, при вводе поглощающего вещества в ход лучей. При этом материя при переходе в более богатые энергией состояния возбуждения отбирает энергию у света. В зависимости от энергии излучения могут исследоваться разные возбужденные состояния. Это энергетические состояния атома или молекулы, претерпевающие изменение при поглощении излучения: атом или молекула переводится из одного энергетического состояния  $E_a$  в другое энергетическое состояние  $E_e$ , причем  $E_e > E_a$ .

Поскольку эти процессы протекают в атомных или, соответственно, молекулярных размерностях, то для них имеют силу законы квантовой теории, согласно которым молекула может принимать не любые, а лишь совершенно определенные внутренние энергетические состояния.

Для возбуждения из состояния  $A$  в состояние  $B$  требуется дискретная энергия, то есть поглощается только излучение, у которого лучистая энергия  $E$  равна разности энергий  $\Delta E$  между состоянием возбуждения  $B$  и основным (невозбужденным) состоянием  $A$ :

$$\Delta E = E_b - E_a,$$

в то время как излучение другой энергии пропускается. Между увеличением энергии молекулярной системы и частотой  $\nu$  или, соответственно, длиной волны  $\lambda$  поглощенного света справедливо отношение:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda.$$

Главная задача абсорбционной спектроскопии состоит в установлении зависимостей между положением и интенсивностью этих мест поглощения и целым рядом свойств исследуемой пробы.

И наоборот: такие «возбужденные», то есть находящиеся на более высоком энергетическом уровне, атом или молекула при излучении света частоты  $\nu$  могут перейти в состояние с энергией, меньшей на  $\Delta E$ . Надо различать, следовательно, спектры поглощения и спектры эмиссионного излучения. Измерения эмиссионного излучения возможны благодаря тому, что атомы или молекулы, возбужденные в результате действия высоких температур, электронной бомбардировки либо поглощения излучения, вновь отдают свою избыточную энергию в виде излучения и сами при этом «светятся».

## 2.3. Атомная и молекулярная спектроскопия

Чтобы понять, какие элементарные процессы могут побудить молекулу к поглощению или испусканию электромагнитного излучения, следует исходить из гораздо более простых отношений у свободных атомов. Для атома возможны только совершенно определенные энергетические уровни, каждый из которых соответствует характеристической конфигурации электронов. Все изменения энергии в пределах одного атома осуществляются через электронные переходы между орбиталями разных энергий. Из-за их ограниченного числа обмен энергией с окружающей средой не может осуществляться непрерывно, но происходит в совершенно определенных  $\Delta E$ -модулях, которые равны разности энергий электронных уровней и которым соответствуют строго установленные частоты поглощенного и излученного света. Эти частоты являются до некоторой степени «собственными частотами» атомной системы, взаимодействие которой с электромагнитным излучением можно приблизительно — как это утверждает классическая дисперсионная теория — описать по аналогии с резонансом механических осцилляторов. Так же, например, как начинает колебаться камертон при поглощении энер-

гии, когда частота возбуждающего звука совпадает с его собственной частотой, так и при излучении с собственными частотами атомов происходят квантовые переходы электронов на более высокие энергетические уровни.

Вследствие этого из непрерывного светового спектра атом поглощает лишь те частоты  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  и т.д., которые соответствуют его собственной частоте. Такие же частоты могут излучаться возбужденным атомом при обратных электронных переходах на орбитали с меньшей энергией.

---

*Атомные спектры есть линейчатые спектры.*

---

Их поглощения и эмиссионные излучения находятся в области видимого и ультрафиолетового света, поскольку разности  $\Delta E$  между внешними электронными оболочками, где происходят соответствующие переходы, как раз эквивалентны этому диапазону частот электромагнитного излучения. У атомов оба перехода, то есть абсорбция и эмиссия, находят применение в спектроскопии. Таким образом, различают атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектроскопию.

В силу более сложной структуры у молекул возможны более разнообразные энергетические переходы, чем у атомов. Электронная система молекулы тоже строится из дискретных электронных уровней с разной энергией и в этом смысле весьма похожа на электронную оболочку атома. Поэтому и у молекул имеют место находящиеся вблизи видимой области и основанные на электронных переходах поглощения. Однако здесь речь идет не об отдельных линиях поглощения, а о полосах поглощения, состоящих из множества отдельных линий.

---

*Молекулярные спектры есть полосатые спектры.*

---

Они образуются в результате того, что у молекул, в отличие от атомов, электронный переход является не единственно возможным способом изменения количества энергии. При объединении двух или нескольких атомов в одну молекулу возникает пригодное для атомных колебаний образование, колебательная энергия которого квантована таким же способом, что и энергия электронов.

Но кванты энергии  $\Delta E$ , определяемые собственными частотами колебаний и необходимые для их возбуждения, все же гораздо слабее количества энергии, требуемого для возбуждения электронов, так что поглощения колебаний происходят не вблизи видимой области, а в обладающей меньшей энергией инфракрасной области спектра электромагнитного излучения.

И наконец, в отличие от атома, молекула способна поглощать энергию также в форме вращательной энергии. Поскольку необходимые для возбуждения вращательных степеней свободы кванты энергии еще меньше, чем кванты колебательной энергии, то поглощения вращательной энергии приходится на еще более дальнюю длинноволновую часть спектра — область дальней ИК- и микроволн, которым соответствуют длины волн в порядке величин миллиметров и сантиметров.

Одни только вращательные переходы можно исследовать изолированно от изменений прочих внутренних энергетических состояний молекулы. Но линейчатый спектр получают лишь в условиях возбуждения сильно разреженных газов. В противном случае свободные вращения молекул так или иначе затрудняются



| Атомы   | Молекулы  |   |   |
|---|---|---|---|
| Линейчатый спектр   | Полосатый спектр  | Полосатый спектр  | Линейчатый спектр   |
|  |  |  |  |
| Электронное возбуждение   | Колебание   |   | Вращение  |
| УФ- и видимая области спектра   | ИК-область спектра  |   | Микроволны  |

Рис. 2.2. Схема вращательного, колебательного и электронного спектров молекул и атомов

межмолекулярными столкновениями, и контуры линий в большей или меньшей степени стираются.

Это не касается случаев возбуждения колебаний, поскольку имеющейся здесь энергии всегда достаточно и для возбуждения вращательных степеней свободы, так что каждый колебательный переход сопровождается целым рядом близких друг к другу вращательных переходов. Еще сложнее отношения при возбуждении электронных переходов, которые постоянно сопровождаются самыми разными колебательными и вращательными переходами.

Таким образом, каждый колебательный и, соответственно, электронный переход состоит из последовательности почти прилегающих друг к другу линий, которые у молекул со сложной структурой сливаются в полосы поглощения и обычно уже не поддаются разрешению с помощью обычных спектрометров коммерческого назначения. В случае твердых, жидких или растворенных веществ исследование линейчатой структуры в принципе не возможно из-за межмолекулярных помех. Это является причиной появления упомянутых выше полосатых спектров, возникающих у молекул в видимой и УФ-областях вместо атомных линейчатых спектров (см. рис. 2.2).

Квантовые переходы самого богатого энергией движения (например, возбуждения электронов) определяют положения полос, а сопровождающие их наложения переходов с меньшей энергией (вращение и колебание) — форму полос.

Как и при атомной спектроскопии, в случае молекулярной спектроскопии также существуют разные способы измерения абсорбции (спектроскопия в УФ/видимой и ИК-области) и эмиссии (флуоресцентная спектроскопия).

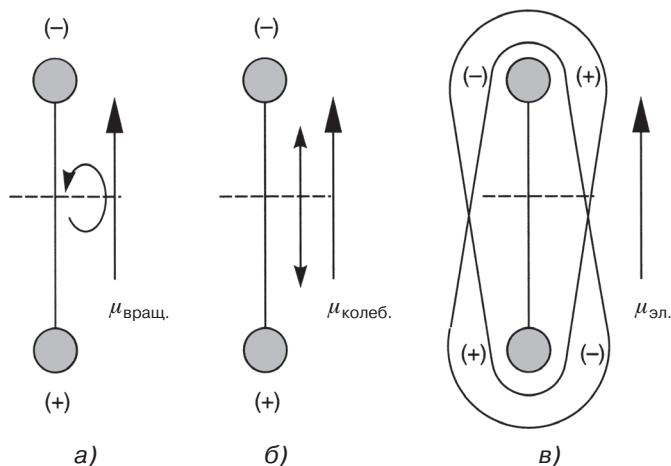
## 2.4. Условия возбуждения

Предстоит выяснить вопрос, каким образом молекула может вступать во взаимодействие с электромагнитным излучением и в какой форме регистрируется энергия возбуждения.

---

*Поглощение электромагнитного излучения возможно только у молекул, обладающих перманентным дипольным моментом.*

---



**Рис. 2.3.** Изменение молекулярного дипольного момента в результате вращения, колебания и электронного возбуждения

Согласно классической теории электрических диполей, периодическое изменение в пространстве их направления, размера либо того и другого приводит к эмиссии электромагнитного излучения. Если частота периодического изменения диполя есть  $\nu_a$ , то частота эмиссионного излучения тоже будет  $\nu_a$ . Периодическое движение диполя при этом постепенно затухает, его энергия преобразуется в излучение.

Возможен и обратный вариант, когда находящийся в состоянии покоя электрический диполь в результате поглощения электромагнитного излучения возбуждается до состояния периодических движений. Электромагнитное переменное поле света воздействует на центры тяжести положительного или отрицательного зарядов диполя и сообщает ему соответствующие периодические движения. Эти условия схематически показаны на примере двухатомной молекулы, обладающей непрерывным дипольным моментом (например, CO, HCl, NO и др.), см. рис. 2.3.

Изменение дипольного момента по размеру и направлению осуществляется посредством вращения (случай «а»), колебания (случай «б») и изменения распределения электронов в молекуле (случай «в»). Все три формы движения носят периодический характер. Так, для случая «а» можно указать частоту вращения  $\mu_{\text{вращ.}}$ , для случая «б» — частоту колебаний  $\mu_{\text{колеб.}}$  и для случая «в» — частоту электронов  $\mu_{\text{эл.}}$ .

---

*Итак, периодическое изменение молекулярного дипольного момента в результате вращения, колебания или электронного возбуждения достигается только с совершенно определенными частотами.*

---

Следовательно, поглощение происходит, когда частота света совпадает с одной из возможных частот диполя. Этим объясняется избирательное поглощение из многочастотного непрерывного излучения. Если двухатомная молекула не имеет дипольного момента (например,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ), то есть когда  $\mu_{\text{вращ.}} = \mu_{\text{колеб.}} = 0$ , то вращение и колебание не могут быть возбуждены путем поглощения излучения. Тогда обе эти формы движения будут «не активны».

Такие условия возбуждения действительно не только для двухатомных соединений, но могут быть целесообразно перенесены и на молекулы более сложного строения. В то время как частоты поглощения определяются возможными частотами диполя, размер поглощения зависит, во-первых, от величины изменения дипольного момента и, во-вторых, от направления, которое диполь принимает относительно вектора напряженности электрического поля световой волны. Чем больше изменение дипольного момента, тем больше и поглощение.

При заданной величине диполя поглощение будет самым мощным, когда направления диполя и вектора напряженности электрического поля световой волны параллельны, и поглощение будет равно нулю, когда эти направления пройдут перпендикулярно друг другу. Но такую зависимость от направлений можно обнаружить только при использовании поляризованного света и на пробах с ориентированными молекулами (например, в монокристаллах). Во всех других твердых, жидких и газообразных образцах молекулы статистически ориентированы по всем направлениям пространства, что не позволяет доказать зависимость поглощения от направленности дипольного излучения.

## 2.5. Классификация областей спектра

Видимое излучение есть часть электромагнитного спектра, воспринимаемая человеческим глазом. Не в последнюю очередь именно по этой причине данную область спектра сразу привлекли для проведения химических анализов. Электромагнитный спектр простирается от обладающего огромной энергией космического излучения до рентгеновского, ультрафиолетового, видимого излучения и далее — до ИК-излучения и маломощных радиоволн. Частоты гамма-лучей и радиоволн различаются на 15 десятичных порядков, и такие же различия имеют количества энергии, которые при эмиссии или, соответственно, абсорбции этого излучения преобразуются в результате взаимодействия с материей (см. табл. 2.1).

Эмиссия гамма-лучей, длина волны которых составляет всего  $10^{-11}$  см, осуществляется на основе ядерных реакций. Рентгеновские лучи с длинами волн  $10^{-8}$  см образуются в результате электронных переходов между внутренними оболочками так называемых ядерных электронов. Они практически не зависят от состояния связи атомов. Для возбуждения вращения, колебания, а также электронного возбуждения молекул используется только одна относительно небольшая

**Таблица 2.1.** Классификация спектральных областей

| Спектр               | Взаимодействие  | Область спектра                       | Длина волны                         |
|----------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Рентгеновский спектр | внутренние электроны  | рентгеновские лучи                    | 0,01–1 нм                           |
| Электронный спектр   | электроны $\sigma$ -связей<br>электроны $\pi$ -связей<br>и $n$ -электроны | УФ в вакууме<br>УФ<br>видимая область | 10–190 нм<br>190–80 нм<br>80–800 нм |
| Колебательный спектр | высшие гармоники<br>колебания молекул                                     | ближняя ИК<br>ИК                      | 0,8–2,5 мкм<br>2,5–50 мкм           |
| Вращательный спектр  | вращение молекул  | дальняя ИК<br>микроволны              | 50–500 мкм<br>0,5–3 мкм             |

спектральная область с длинами волн от  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  см. Эту область ИК-, видимого и УФ-излучения именуют также «оптическим спектром», так как здесь в качестве экспериментальных вспомогательных средств находят применение оптические элементы: линзы, зеркала, призмы и дифракционные решетки.

Минимальная энергия излучения использует вращение молекулы вокруг трех инерциальных осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Напомним, что энергию излучения не следует путать с интенсивностью излучения. Интенсивность излучения есть количественная мера силы света и не содержит в своем определении длину волны  $\lambda$ , в то время как энергия, выраженная здесь через  $\lambda$ , описывает качество излучения. Вращение возбуждается уже длинноволновым излучением и приходится на микроволновую или дальнюю ИК-область спектра.

Колебания молекул требуют для своего возбуждения повышенной энергии. Поглощение осуществляется при более коротких длинах волн в области ИК-излучения. При этом атомы и группы атомов молекул начинают колебаться относительно своего положения покоя. Так как при этом одновременно возбуждаются вращения молекул, то речь идет, если говорить точнее, о вращательно-колебательных спектрах.

При длинах волн ниже 800 нм, то есть в видимой и УФ-областях спектра, энергии излучения достаточно, чтобы вступить во взаимодействие с электронами молекул. При этом возбуждаются только валентные электроны соединений, причем более слабо связанные  $\pi$ -электроны кратных связей и  $n$ -электроны гетероатомов поглощают в области более длинных волн, чем  $\sigma$ -электроны простых (одинарных) связей. Поскольку при этом возбуждается движение всех трех видов, то речь идет о вращательно-колебательно-электронных спектрах.

## 2.6. Измерительные системы спектроскопии

Спектр поглощения определяется двумя параметрами:

- местом поглощения, где свет обладает столь большой энергией, что происходит определенное взаимодействие между излучением и молекулой,
- интенсивностью поглощения, оцениваемой как мера этого взаимодействия в месте поглощения.

### 2.6.1. Место поглощения

Существует несколько возможных вариантов описания места поглощения. Так как электромагнитное излучение представляет собой колебательный процесс, то используют следующие три показателя:

- длина волны  $\lambda$ ,
- волновое число  $\nu'$  (величина, обратная длине волны),
- частота  $\nu$ .

Эти величины измерения следующим образом соотносятся друг с другом:

$$\nu' = 1/\lambda = \nu/c.$$