

В.С. ГОРЕЛИК.

## АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Методические указания к лабораторной работе О-2 по курсу общей физики

Под редакцией В.Н. Корчагина

МГТУ, 1992

Изложен метод измерения коэффициентов поглощения твердотельных материалов для различных длин волн. Для студентов 2-го курса всех специальностей МГТУ им. Н.Э.Баумана.

Цель работы - изучение методов абсорбционной спектроскопии твердых тел и закона Бугера.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При прохождении света через вещество часть световой энергии исходного светового пучка переходит в энергию рассеянного излучения или в тепловую энергию материальной среды. В соответствии с этим происходит ослабление светового пучка на выходе из материальной среды. Такое явление называют поглощением, или абсорбцией света в веществе, а раздел спектроскопии, связанный с анализом поглощения света в среде в зависимости от длины волны (или частоты) исходного излучения, называют абсорбционной спектроскопией.

Если толщина слоя вещества, поглощающего световое излучение, невелика, то можно полагать, что изменение интенсивности светового пучка на выходе из вещества пропорционально толщине поглощающего слоя (рис. 1), т.е.

$$dI = -\alpha I dx \quad (1)$$

Здесь  $I$  - интенсивность светового пучка, падающего на слой вещества толщиной  $dx$ ,  $\alpha$  - коэффициент, не зависящий от интенсивности  $I$ . Знак «минус» в (1) при  $\alpha > 0$  соответствует тому, что свет поглощается в среде.

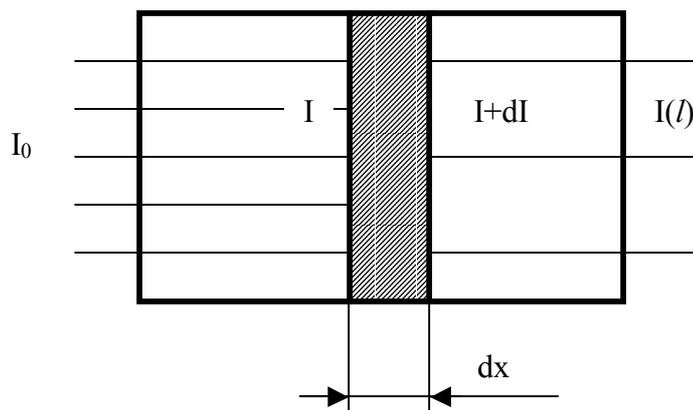


Рис. 1. Схема поглощения света в тонком слое

Интегрирование (1) приводит к **закону Бугера** (1729 г.) для интенсивности  $I(l)$  света на выходе из вещества:

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2)$$

где  $l$  - толщина поглощающего слоя.

Следует отметить, что при сравнении (2) с экспериментом необходимо учитывать потери света на границах материальной среды, связанные с отражением света из-за отличия показателя преломления среды от соответствующего показателя преломления в воздухе. В связи с этим для определения  $\alpha$  можно выполнить измерение для двух или большего числа плоскопараллельных пластинок из одного и того же вещества и проанализировать отношение

$$\frac{I(l_1)}{I(l_2)} = e^{-\alpha(l_2-l_1)} \quad (3)$$

При этом потери света на границах автоматически исключаются из расчетов.

Коэффициент  $\alpha$  называют **коэффициентом поглощения (абсорбции)**. В соответствии с (2) физический смысл этого коэффициента состоит в том, что величина  $1/\alpha$  численно равна такой толщине вещества, на которой интенсивность падающего света (без учета отражений на границах) уменьшается в  $e$  ( $\approx 2,72$ ) раз. Коэффициент  $\alpha$  может изменяться в зависимости от длины волны (или частоты) падающего излучения. Зависимость  $\alpha(\lambda)$  обычно изображают в виде графика (рис. 2) или таблицы. Такой график называют **спектром поглощения** рассматриваемого вещества.

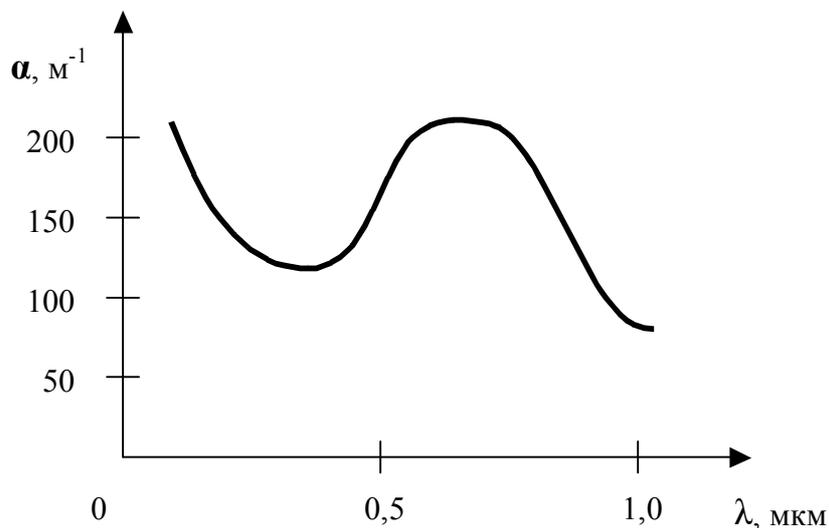


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения

Важно отметить, что закон Бугера ( $I = I_0 e^{-\alpha l}$ ) должен выполняться только в том случае, если  $\alpha$  не зависит от интенсивности падающего света. С.И. Вавилов проводил экспериментальную проверку - закона Бугера и показал, что этот закон выполняется в широких пределах изменения интенсивности падающего света (примерно в  $10^{20}$  раз). Однако если исследуемое вещество характеризуется большим временем жизни частиц вещества в возбужденном состоянии (рис. 3), то с течением времени коэффициент поглощения  $\alpha$  может изменяться.

Это происходит потому, что число частиц  $N_0$  в основном состоянии постепенно уменьшается. Таким образом, в этом случае коэффициент поглощения должен зависеть от интенсивности падающего на вещество излучения. Подбирая определенным образом вещества, характеризующиеся большим временем жизни возбужденного состояния, С. И. Вавилов наблюдал, что коэффициент поглощения начинает уменьшаться при некоторых значениях интенсивности падающего на вещество светового излучения. Как выяснилось в дальнейшем, такого рода эффект обнаруживается для широкого круга веществ, если использовать в качестве источников света лазеры, характеризующиеся большой интенсивностью светового излучения.

Примерами веществ, изучаемых в абсорбционной спектроскопии, являются различного рода растворы (жидкие или твердые). Для таких веществ, как правило, выполняется **закон Бера**

$$I = I_0 e^{-\alpha c l} \quad (4)$$

Здесь  $c$  - концентрация растворенного вещества, а коэффициент  $\alpha$  полагается не зависящим как от интенсивности падающего света, так и от концентрации поглощаемого вещества. Закон Бера не является достаточно строгим даже при малых интенсивностях света. Его нарушение может быть связано с влиянием растворителя на поглощающие способности молекул. Тем не менее, этот закон можно достаточно эффективно использовать для оценок концентрации компонентов смесей или растворов.

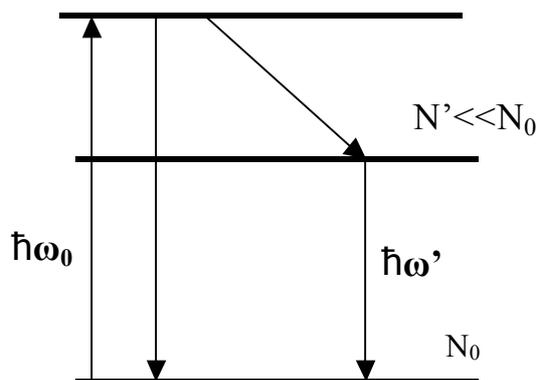


Рис. 3. Схема энергетических уровней частиц вещества.

Каждый вид молекул или атомов характеризуется определенными полосами поглощения в различных областях спектра. Такой факт является основой абсорбционного спектрального анализа, позволяющего установить химическую природу и количество веществ, содержащихся в анализируемой пробе. В частности, метод спектрального абсорбционного анализа находит широкое применение в технологии получения особо чистых веществ, в биологии, медицине и других областях.

Теоретическое обоснование закона Бугера может быть получено на основе простой модели затухающего гармонического осциллятора, соответствующего колебанию электронов атома вблизи положений их равновесия. Уравнение движения при этом записывается так:

$$m \ddot{z} = -bz - g \dot{z} + eE \quad (5)$$

Если искать решение (5) в виде  $z = z_0 e^{-i\omega t}$ , при  $E = E_0 e^{-i\omega t}$ , то мы приходим к соотношению

$$z_0 = \frac{(e/m)E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (6)$$

где  $\omega_0^2 = b/m$ ,  $\gamma = g/m$ .

Поляризация, т.е. дипольный момент единицы объема среды, возникающий под действием внешнего поля  $E$ , принимает вид

$$P_0 = ez_0 N_0 = \frac{e^2 N_0 E_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}, \quad (7)$$

где  $N_0$  - число поглощающих молекул или атомов в единице объема.

Учитывая, что  $P_0 = \hat{\epsilon} \epsilon_0 E_0 = (\epsilon - 1) \epsilon_0 E_0$ , получаем для комплексной диэлектрической проницаемости среды  $\hat{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$ :

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{e^2 N_0}{\epsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}. \quad (8)$$

Диэлектрическая проницаемость  $\hat{\epsilon}$  связана с комплексным показателем преломления

$$\hat{n} = n_1 + i n_2 = \sqrt{\hat{\epsilon}(\omega)}. \quad (9)$$

При этом  $n_1^2 - n_2^2 = \epsilon'(\omega)$ ,

$$2n_1 n_2 \epsilon''(\omega) = \frac{e^2 N_0 \gamma \omega}{\epsilon_0 m [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]}.$$

Для плоских световых волн, распространяющихся в поглощающей среде, амплитуда волны следующим образом изменяется с расстоянием:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{ikl} = \mathbf{E}_0 e^{i\frac{\omega}{c}\hat{n}l} = \mathbf{E}_0 e^{i\frac{\omega}{c}n_1 l} e^{-\frac{\omega}{c}n_2 l}$$

Соответственно, для интенсивности света, пропорциональной квадрату модуля амплитуды, получаем ( $I \sim |\mathbf{E}|^2$ ):

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 e^{-\alpha l}, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \alpha \left( \frac{2\pi c}{\lambda} \right) = \frac{2\omega}{c} n_2 = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 = \\ &= \frac{e^2 N_0 \gamma \omega}{\epsilon_0 m [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \cdot \frac{\omega}{c n_1}. \end{aligned} \quad (11)$$

В реальном веществе имеется несколько типов осцилляторов, и выражение для коэффициента  $\alpha(\omega)$  может принимать более сложный вид. При этом кривая поглощения является суперпозицией зависимостей типа (11) с различными весовыми коэффициентами  $F_i$ , т.е.

$$\alpha(\omega) = \sum_i \frac{e^2 F_i N_0 \gamma_i \omega^2}{\epsilon_0 m_i [(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2] c n_1}. \quad (12)$$

Как следует из (11) и (12), величина  $\alpha(\omega)$  не зависит от интенсивности падающего света, что и является теоретическим подтверждением закона Бугера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Содержание работы: а) экспериментальное определение коэффициента поглощения для нескольких значений длин волн и построение спектра поглощения абсорбционного светофильтра; б) экспериментальная проверка закона Бугера для абсорбционного светофильтра.

### Методика измерений и описание экспериментальной установки.

Принципиальная схема установки показана на рис. 4.

Она включает в себя: источник света - галогенную лампу накаливания; конденсоры (линзы)  $L_1$  и  $L_2$ ; абсорбционный светофильтр; монохроматор универсальный малогабаритный (МУМ); фотоприемник с устройством регистрации светового излучения.

Источник светового излучения  $S$  позволяет получить непрерывное световое излучение в широком спектральном диапазоне. Линза  $L_1$ , формирует световой пучок, близкий к параллельному и падающий на исследуемый абсорбционный светофильтр из набора цветного стекла. Такой све-

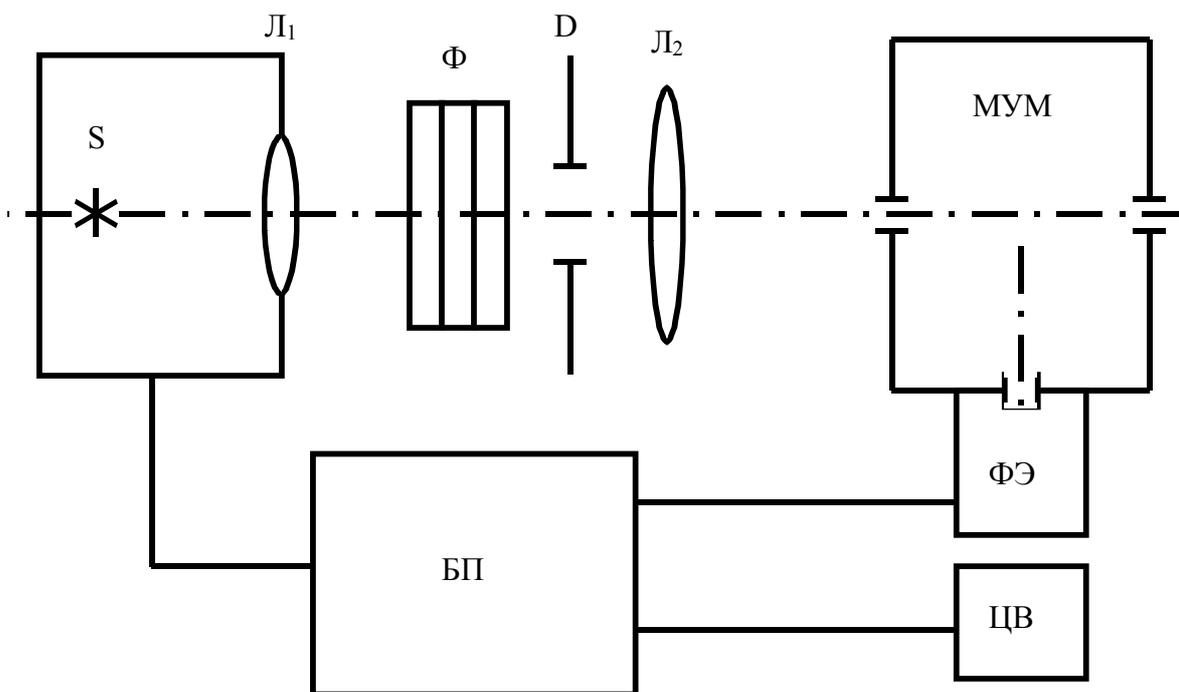


Рис. 4. Схема экспериментальной установки.

тофильтр состоит из стекла с внедренными в него химическими соединениями, поглощающими в различных областях спектра. Линза  $L_2$  - служит для сбора прошедшего через светофильтр излучения на щели спектрометра - монохроматора МУМ. Устанавливая указатель длины волны монохроматора на различных значениях, можно исследовать различные участки спектра. На входе монохроматора расположены блок питания БП, фотоприемник в виде фотоэлемента ФЭ и прибора цифрового вольтметра, регистрирующего напряжение, пропорциональное интенсивность светового излучения, попадающего на фотоэлемент.

Порядок выполнения эксперимента и обработки результатов измерений.

1. Ознакомиться с экспериментальной установкой.
2. Включить тумблер «сеть» блока питания.
3. На вольтметре В7-22 нажать кнопку V, соответствующую диапазону 0-2 В. Включить тумблер «сеть» вольтметра.
4. Включить фотоэлемент кнопкой блока питания (справа). Установить «нуль» фотоприемника.
5. Включить источник света в режиме меньшей интенсивности (нижнее положение переключателя).
6. Установить рычажок переключения монохроматора в положение «от себя». При этом изображение входной щели наблюдается через окуляр.
7. Произвести юстировку оптической схемы установки. При этом световое пятно источника совмещается с осветительной линзой  $L_2$ .
8. Установить указатель длин волн монохроматора в положение  $\lambda = 500$  нм. Наблюдать изображение выходной щели монохроматора в окуляр.
9. Установить в держатель светофильтров заданный тип светофильтра (желтый или голубой). Наблюдать ослабление интенсивности света на выходе монохроматора.
10. Перевести рычажок переключения монохроматора в положение «к себе». При этом свет источника попадает в фотоприемник.
11. Записать показание вольтметра, соответствующее интенсивности  $I(l)$ , в таблицу. Толщина фильтра  $l = 2$  мм.
12. Установить в держатель светофильтров последовательно два, три, четыре и пять светофильтров, записать показания вольтметра, соответствующие интенсивностям  $I_1(l)$ ,  $I_1(2l)$ ,

$I_1(3l), I_1(4l), I_1(5l)$ .

**Внимание!** Перед измерениями светофильтры протереть, не вносить загрязнений на оптическую поверхность фильтров.

13. Построить график зависимости логарифма интенсивности излучения от толщины светофильтра:  $\ln(I/I_0) = f(l)$ . При этом по экспериментальным точкам найти соответствующую линейную зависимость и определить коэффициент поглощения  $\alpha$  из этой зависимости.

14. Вычислить значение коэффициента поглощения  $\alpha$ , используя соотношение

$$\alpha = \frac{1}{l_2 - l_1} \ln \frac{I(l_1)}{I(l_2)}. \quad (13)$$

При этом полагать, что  $l_1=l$ , а  $l_2=2l; 3l; 4l; 5l$ .

15. Найти среднее значение коэффициента поглощения  $\alpha_{\text{СР}}$  для данной длины волны, а также абсолютную и относительную погрешности  $\Delta\alpha$  и  $\Delta\alpha/\alpha_{\text{СР}} \cdot 100\%$ . Сравнить полученное значение  $\alpha_{\text{СР}}$  со значением, полученным в п.13.

16. Вычислить аналогичным образом значение коэффициента поглощения  $\alpha$  для нескольких значений длин волн:  $\lambda=0,50; 0,52; 0,54; 0,56; 0,58$  мкм для желтого и  $\lambda= 0,45; 0,47; 0,49; 0,51; 0,53$  мкм для голубого светофильтров.

17. Построить график зависимости коэффициента поглощения от длины волны для данного светофильтра  $\alpha = \varphi(\lambda)$ . Установить области минимального и максимального поглощения.

16. Проверить выполнимость закона Бугера для нескольких значений интенсивности источника. Для этого провести измерения по п.14, устанавливая источник света в режиме большей интенсивности. Сравнить полученные значения  $\alpha$  с вычисленными по п.14.

19. Составить подробный отчет о выполненной работе с описанием наблюдавшихся закономерностей и количественных данных по исследованному типу светофильтров.

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. В чем состоит закон Бугера и каковы пределы его выполнимости?
2. В чем состоит закон Бера?
3. Рассказать о возможных применениях абсорбционной спектрометрии.
4. Как устроен монохроматор МУМ?
5. Дать теоретическое обоснование закона Бугера на основе модели затухающего осциллятора.
6. Вывести закон Бугера, исходя из постоянства коэффициента поглощения в среде.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: ГИИТП, 1978.
2. Трофимова Т.И. Курс физики. М.: Высш. школа, 1990.
3. Бутиков Е.И. Оптика. М.: Высш. школа, 1986.
4. Савельев И.В. Курс общей физики. Т. 2, М.: Наука, 1988.