

МЕТОДИКИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ



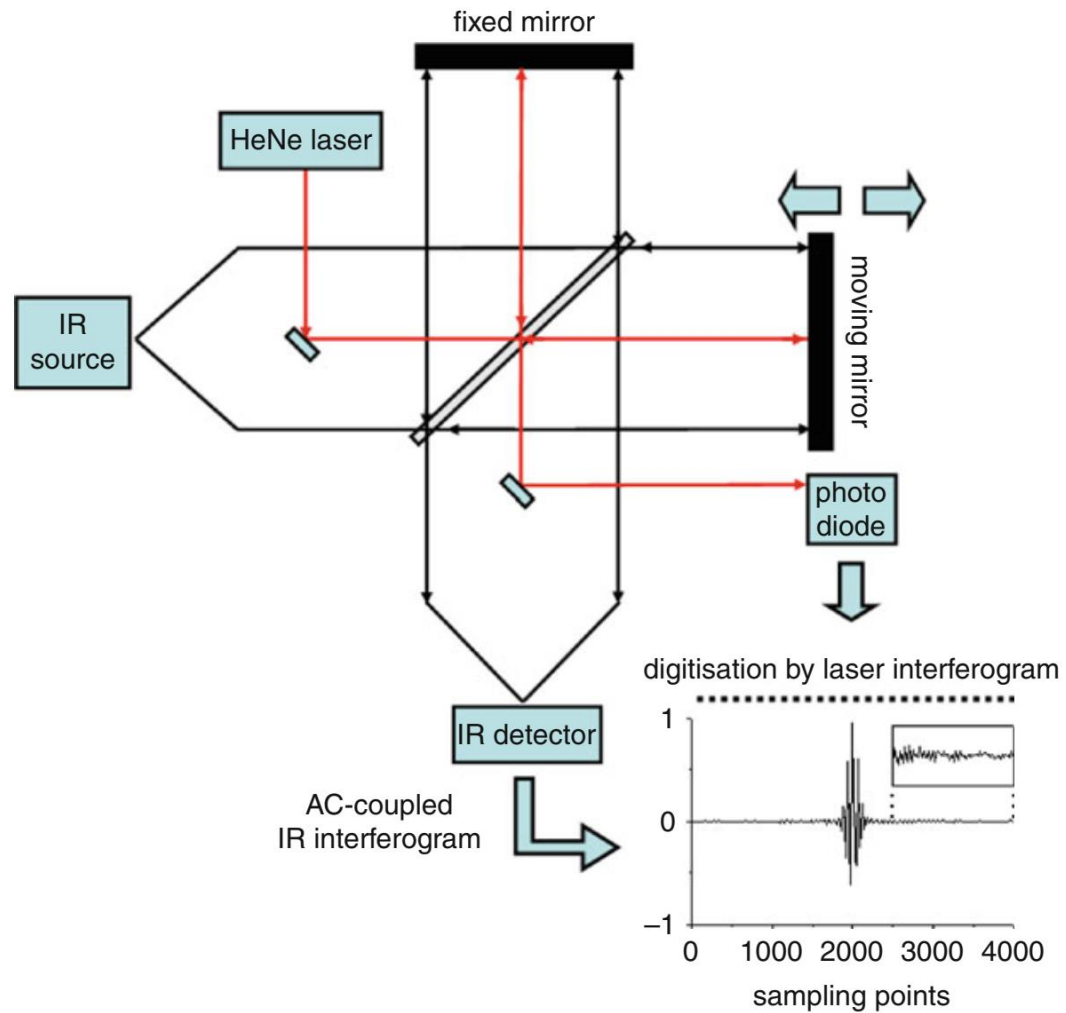
ВЛАДИМИР УТОЧКИН

ПЛАН

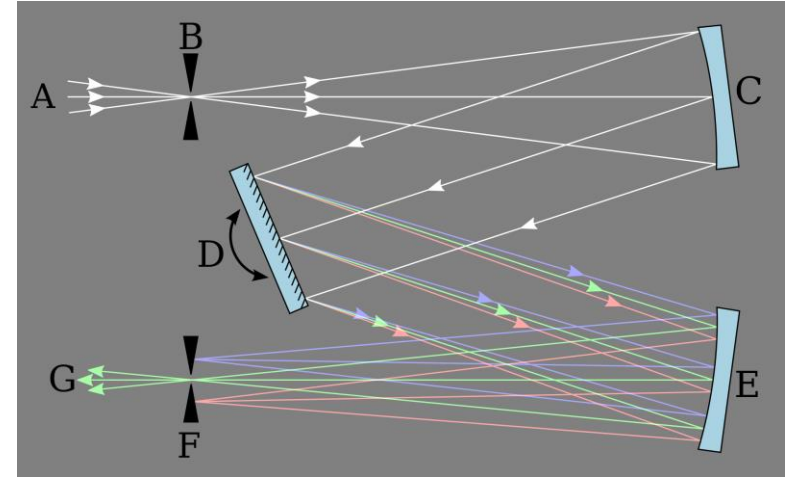
1. ВВЕДЕНИЕ
2. СПЕКТРОСКОПИЯ
ПОГЛОЩЕНИЯ
3. СПЕКТРОСКОПИЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
4. FTS – НОВЫЕ ПОДХОДЫ



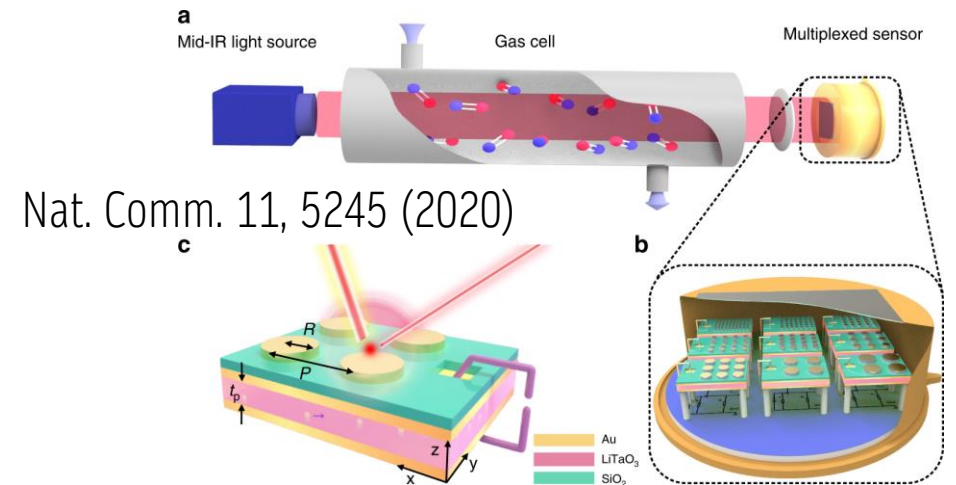
ВВЕДЕНИЕ



Фурье-спектроскопия (FTS)



Дисперсионная спектроскопия



Nat. Comm. 11, 5245 (2020)

NDIR (non-dispersive) spectroscopy

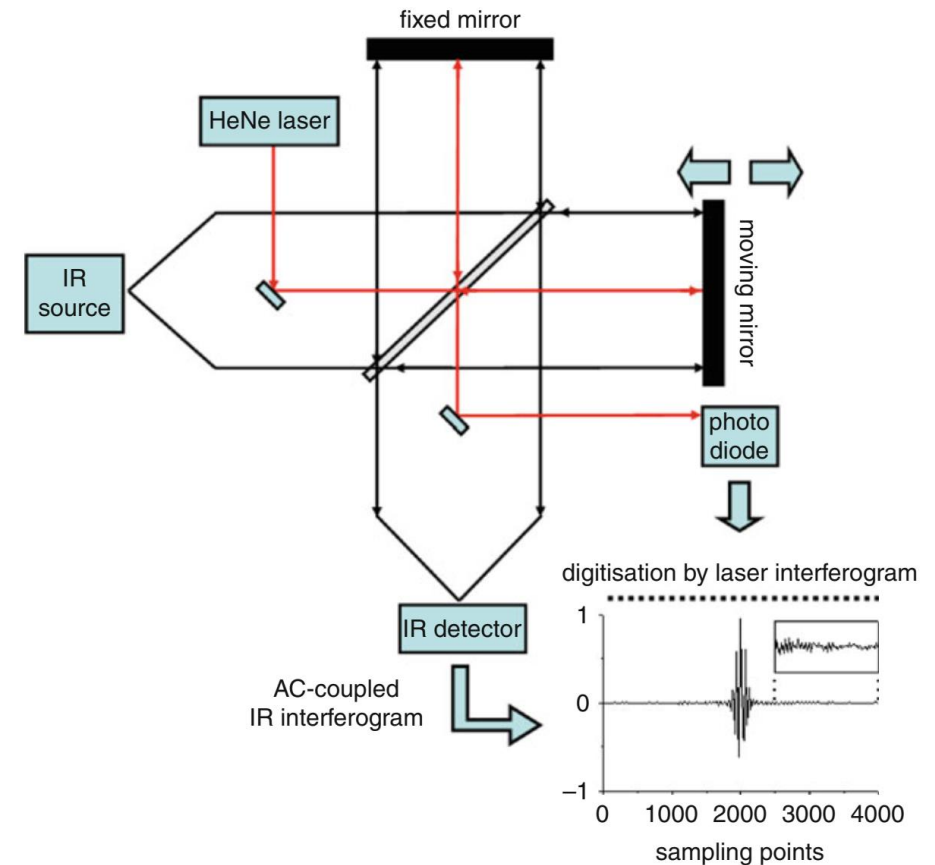
DISPERSIVE VS FTS

Table 4.4 Comparison of Dispersive IR and FTIR Instruments

Dispersive IR	FTIR
Many moving parts result in mechanical slippage	Only mirror moves during an experiment
Calibration against reference spectra required to measure frequency	Use of laser provides high frequency precision (to 0.01 cm^{-1}) (<i>Connes' advantage</i>)
Stray light within instrument causes spurious readings	Stray light does not affect detector, since all signals are modulated
In order to improve resolution, only small amount of IR beam is allowed to pass through the slits	Much larger beam aperture used; higher energy throughput (<i>Throughput or Jacquinot's advantage</i>)
Only narrow-frequency radiation falls on the detector at any one time	All frequencies of radiation fall on detector simultaneously; improved S/N ratio obtained quickly (<i>Multiplex or Fellgett's advantage</i>)
Slow scan speeds make dispersive instruments too slow for monitoring systems undergoing rapid change (e.g., GC effluents)	Rapid scan speeds permit monitoring samples undergoing rapid change
Sample subject to thermal effects from the source due to length of scan time	Short scan times, hence sample is not subject to thermal effects

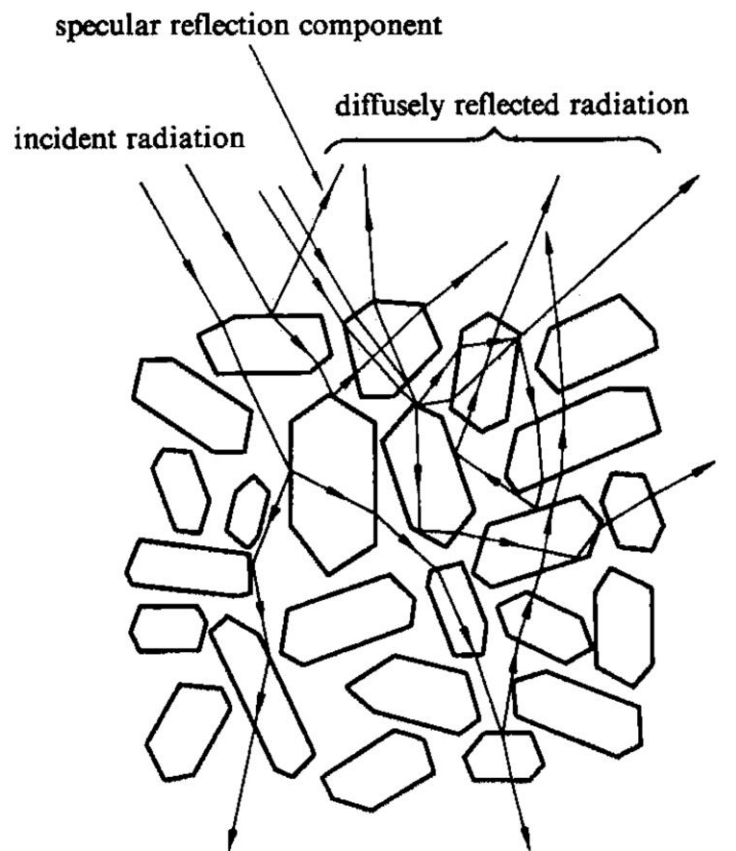
ОСОБЕННОСТИ FTS

- Фурье-спектрометр работает на явлении интерференции света между пучками, прошедшими через плечи интерферометра Майкельсона с неподвижным и подвижным зеркалами
- Функция сигнала на приёмнике от положения подвижного зеркала называется интерферограммой
- Фурье-образ аппаратно измеренной интерферограммы – спектр искомого излучения
- В фурье-спектроскопии используется дискретное преобразование Фурье (DFT), что может приводить к проблеме наложения спектров (aliasing)
- За счёт дискретности получаемого спектра возможно появление эффекта частотола (picket-fence)
- Диапазон возможного перемещения подвижного зеркала ограничен, что приводит к эффекту утечки (leakage) и ограничению спектрального разрешения



СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

DIFFUSE REFLECTION SPECTROSCOPY



Output = Specular Refl. + Multiple (Trans and Refl.)

Fig. 2.15 Schematic optical diagrams of diffuse reflection.

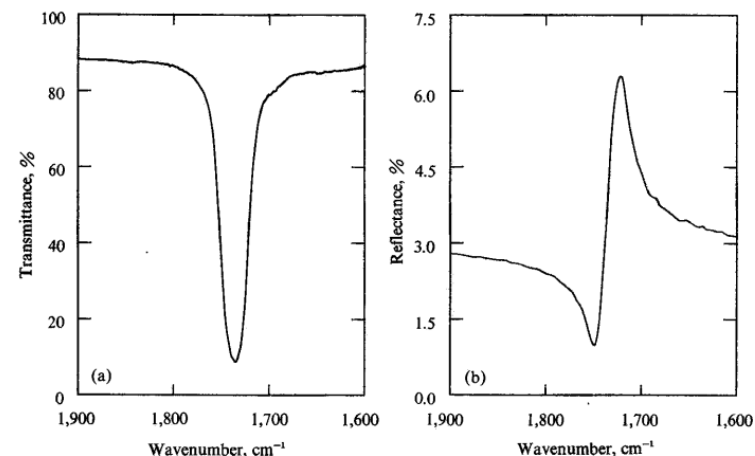
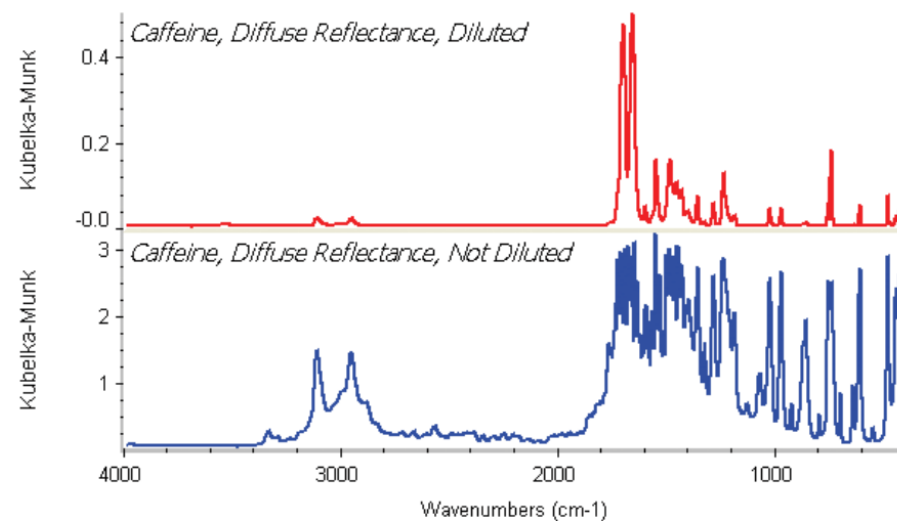


Fig. 2.16 Relationship between absorption and reflection spectra of an oscillator at 1736 cm^{-1} .



DIFFUSE REFLECTION SPECTROSCOPY

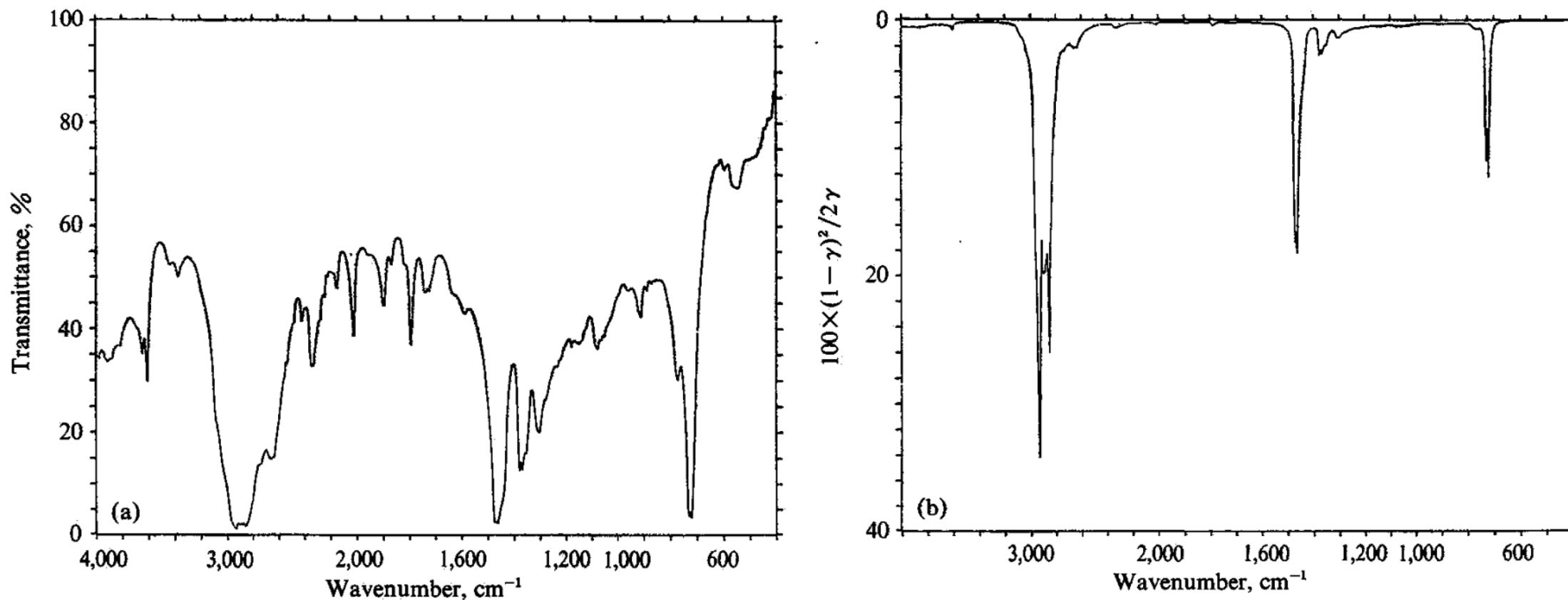
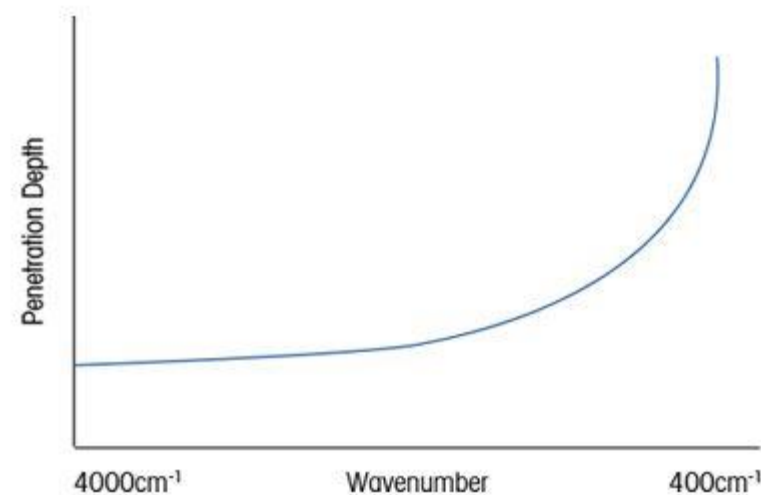
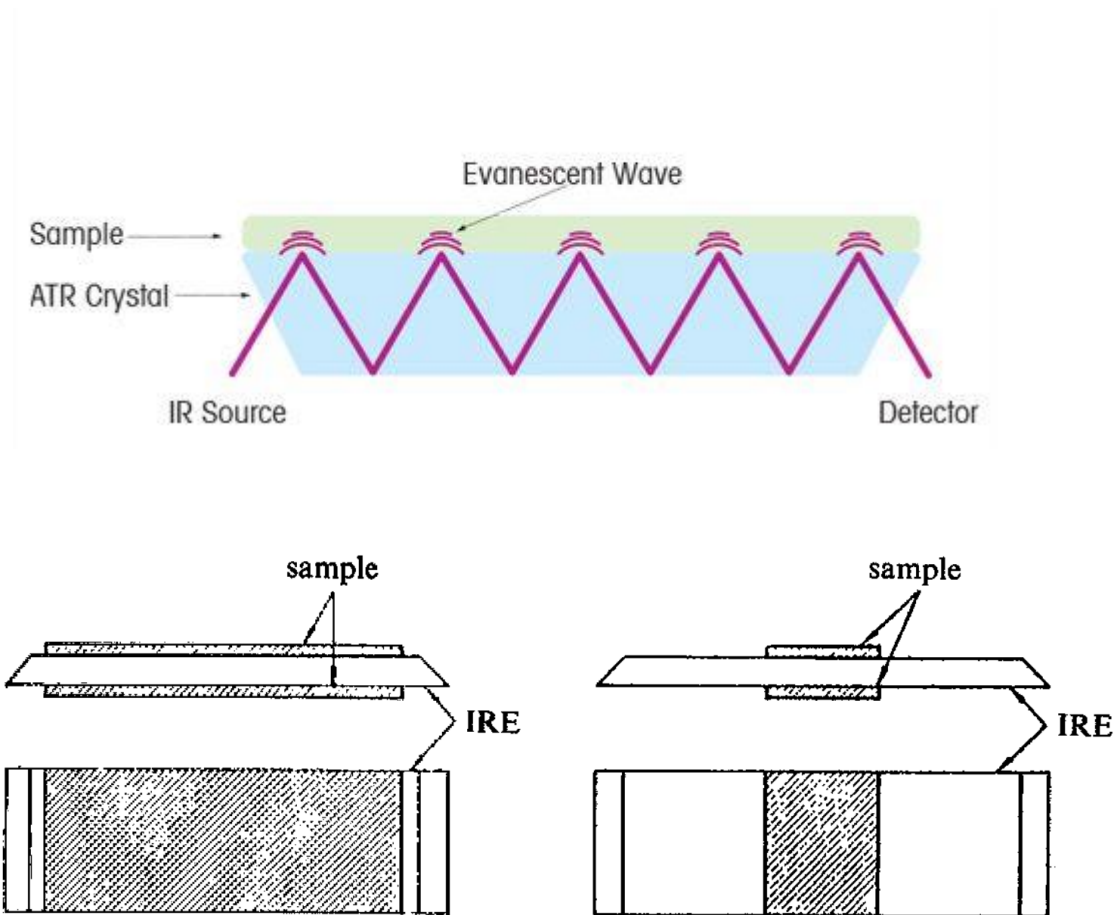


Fig. 2.17 Diffuse reflection spectrum of neat poly(ethylene) powder (a) and a Kubelka-Munk corrected spectrum (b).

ATTENUATED TOTAL REFLECTION (ATR)



$$E = E_0 e^{-z/d} \text{ with}$$

$$d = \lambda / \left[2\pi (n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2} \right]$$

ATTENUATED TOTAL REFLECTION (ATR)

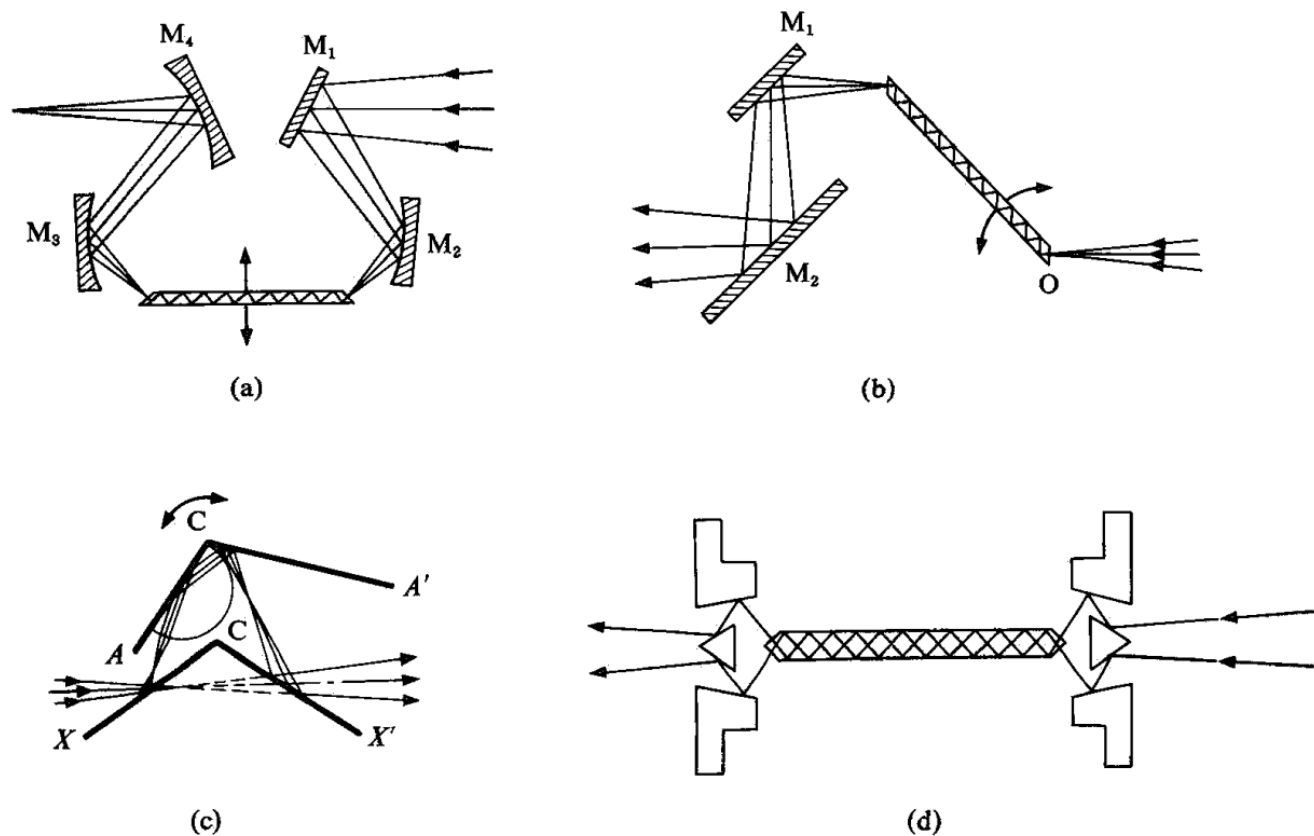
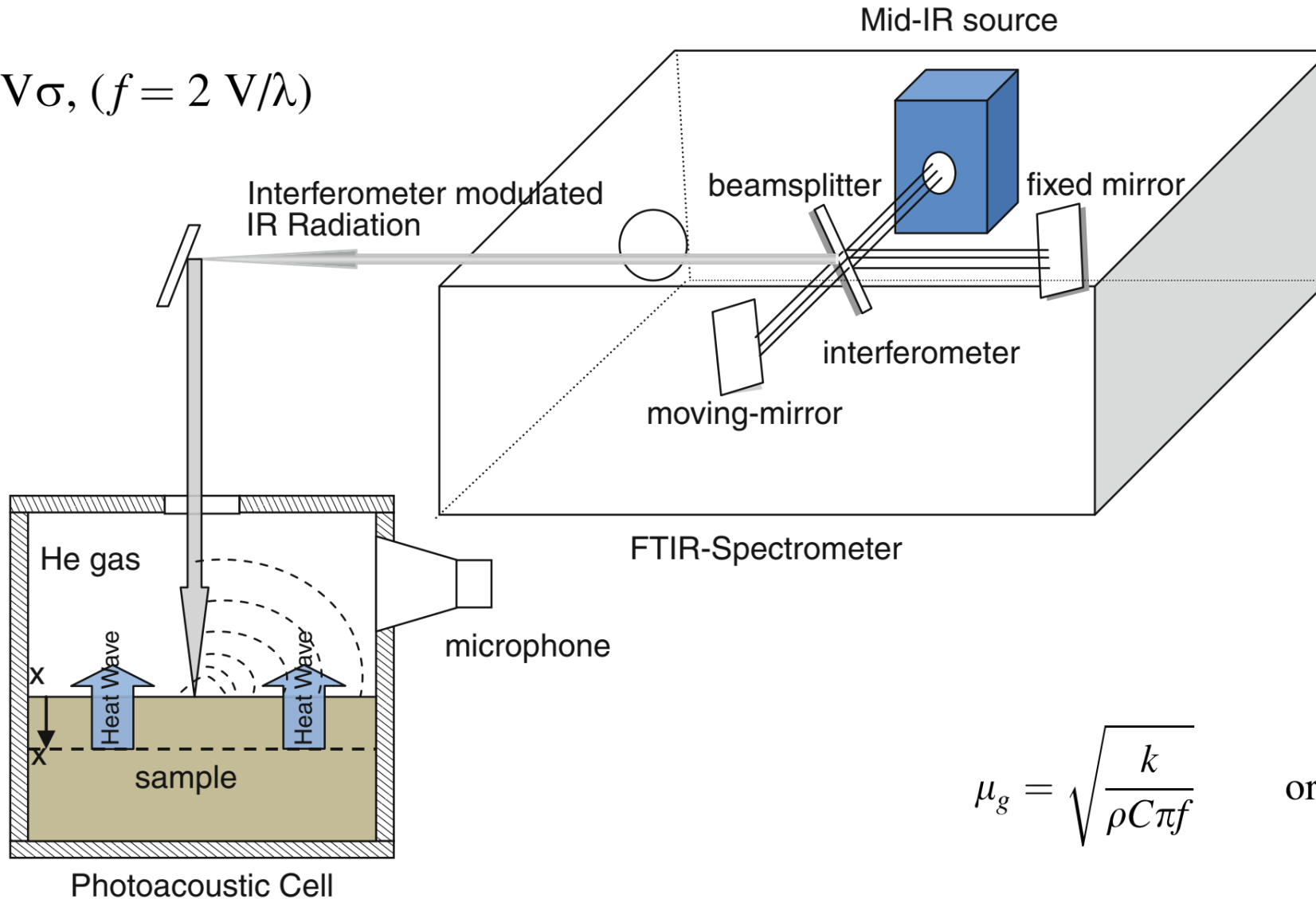


Fig. 2.9 Optical diagrams of Wilks type (a), Harrick type (b), (c) hemispherical IRE type, and (d) cylindrical IRE type ATR accessories.

PHOTO-ACOUSTIC SPECTROSCOPY

$$f = 2V\sigma, (f = 2 V/\lambda)$$



$$\mu_g = \sqrt{\frac{k}{\rho C \pi f}} \quad \text{or} \quad \mu_g = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$$

INFRARED MICROSCOPY (MICRO-FTIR)

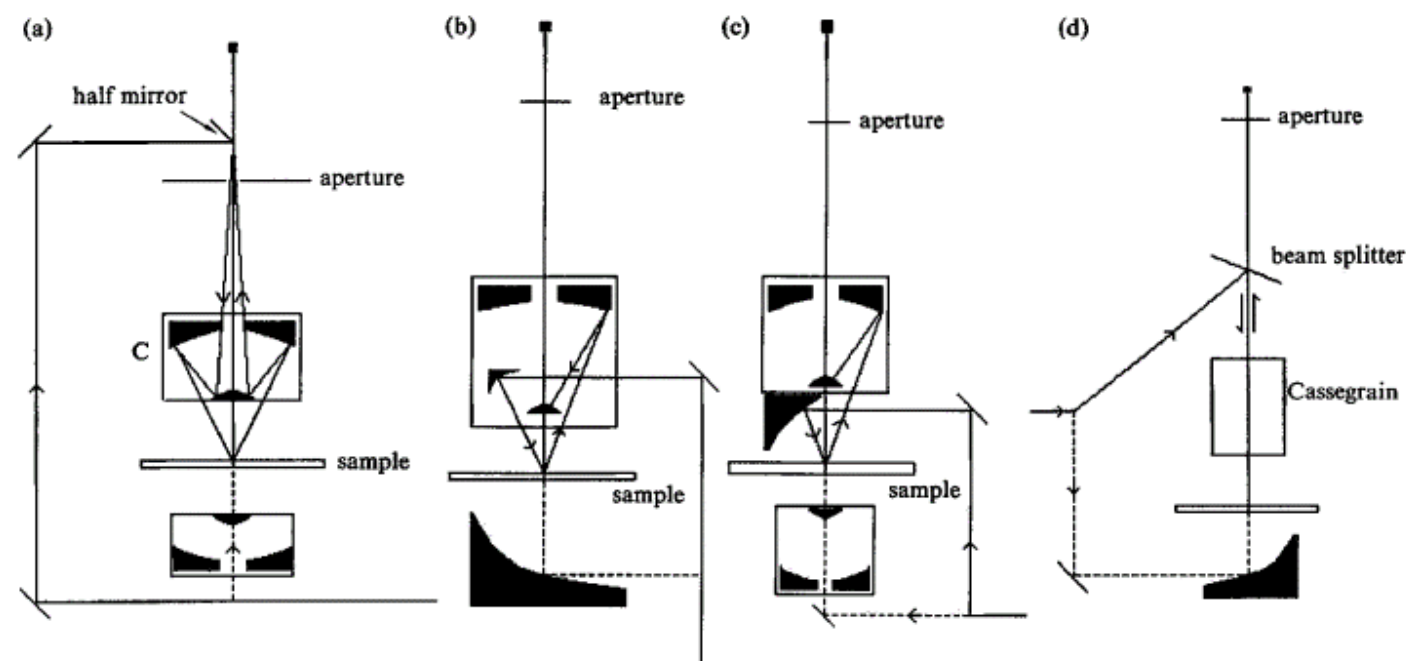
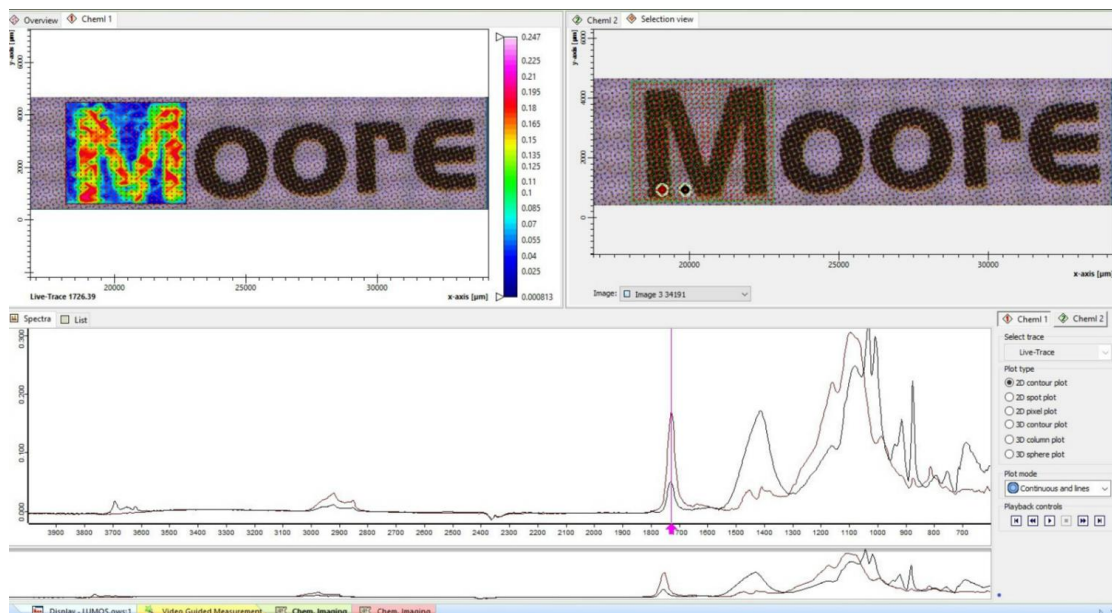


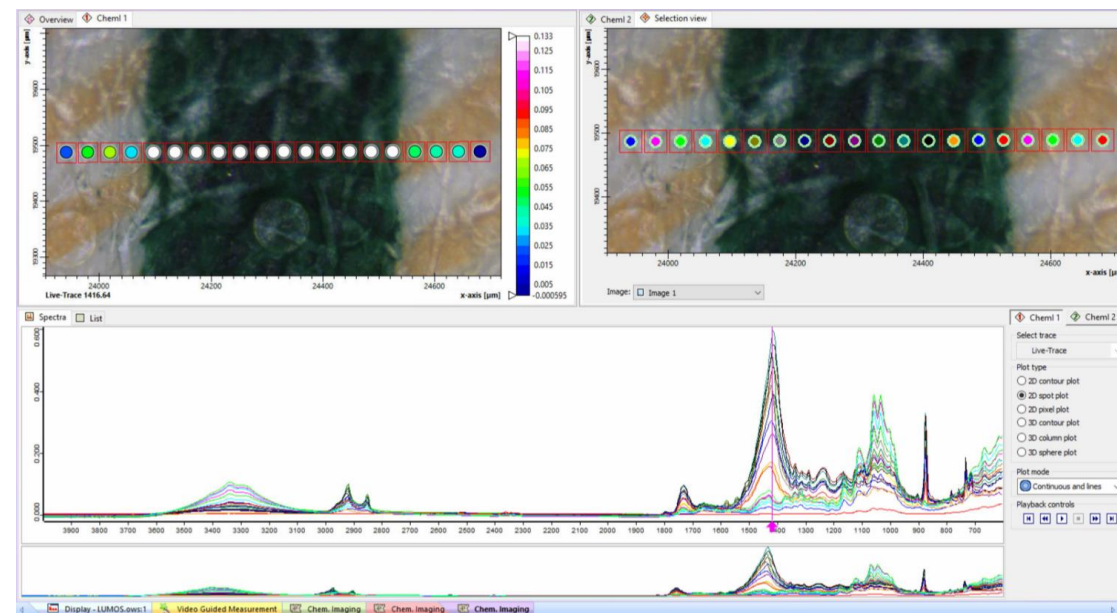
Fig. 2.2 Examples of reflection mode of infrared microscopes.
—: Path for reflection mode, ----: Path for transmission mode, ■: Detector

INFRARED MICROSCOPY (MICRO-FTIR)



Chemical Area Mapping

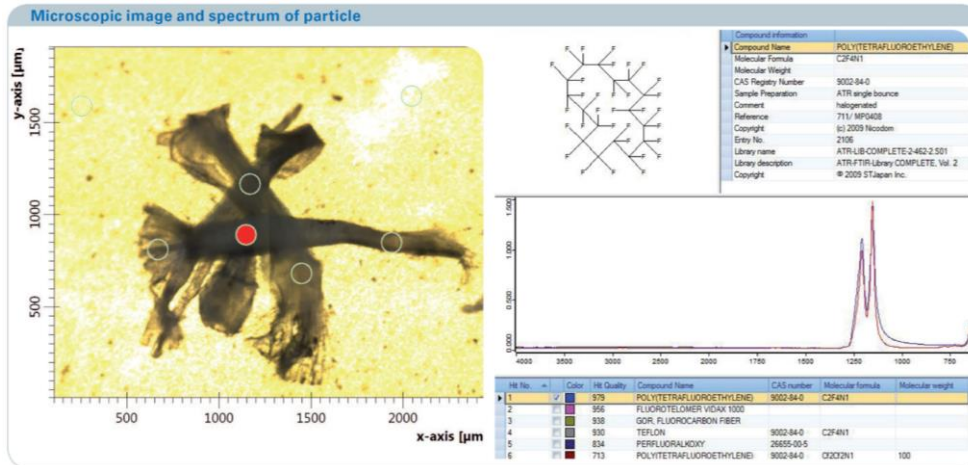
Large areas on a sample can be analyzed and chemically mapped. The resulting spectra can then be used to show the locations of important chemical differences on a material surface or a sample cross section.



Chemical Line Mapping

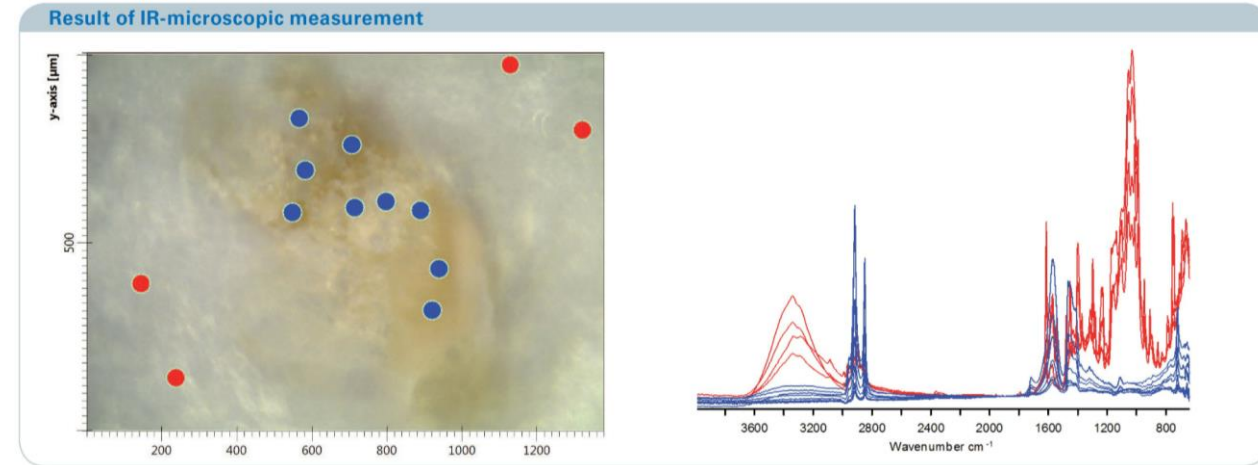
Chemical line mapping is a quick and useful method to show the chemical change in a product across a given distance. This is a very useful technique for polymer laminates and multi-layered coatings systems.

INFRARED MICROSCOPY (MICRO-FTIR)



Particle Analysis

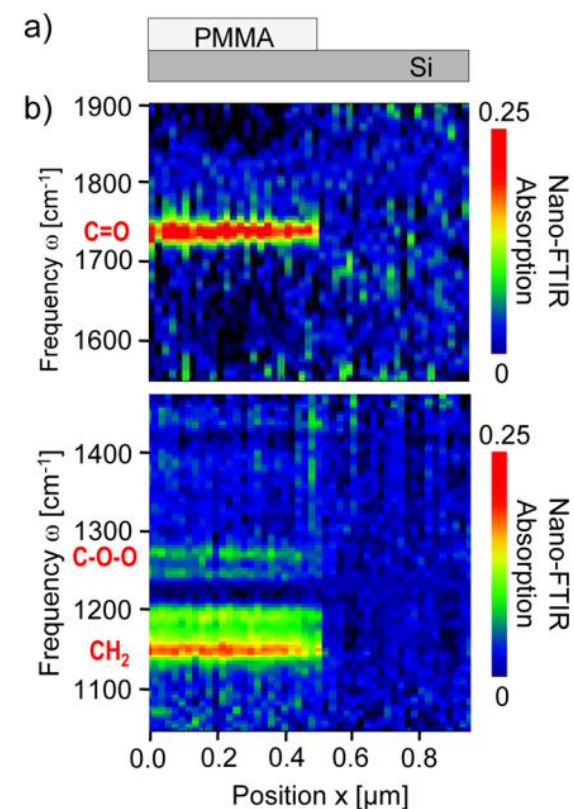
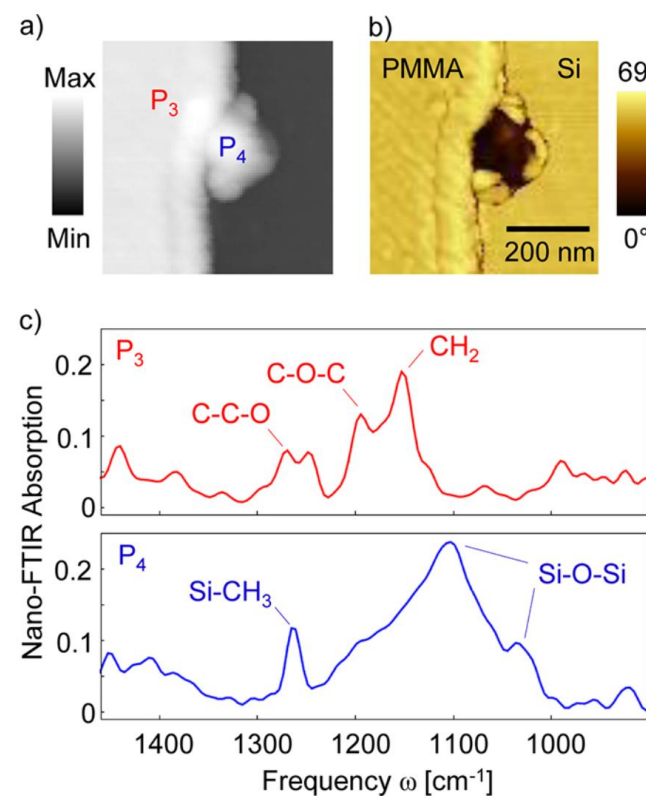
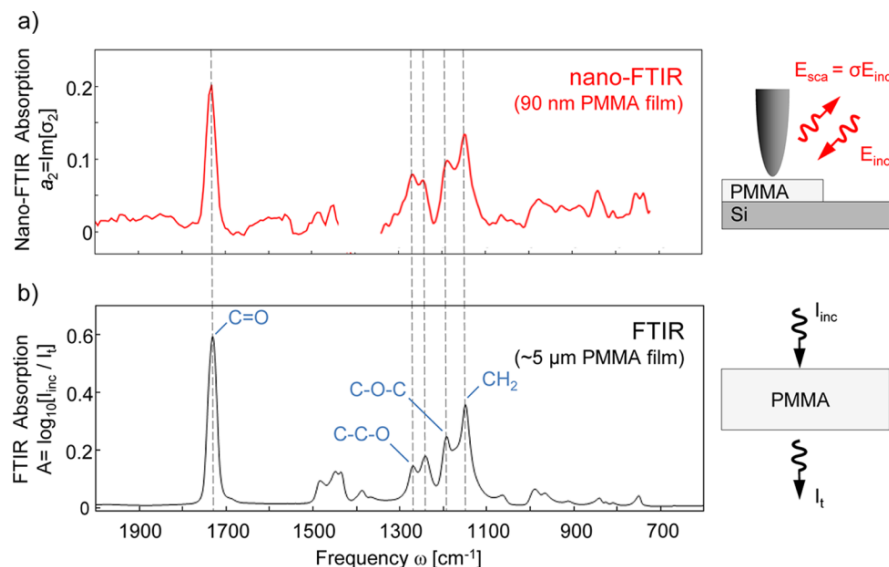
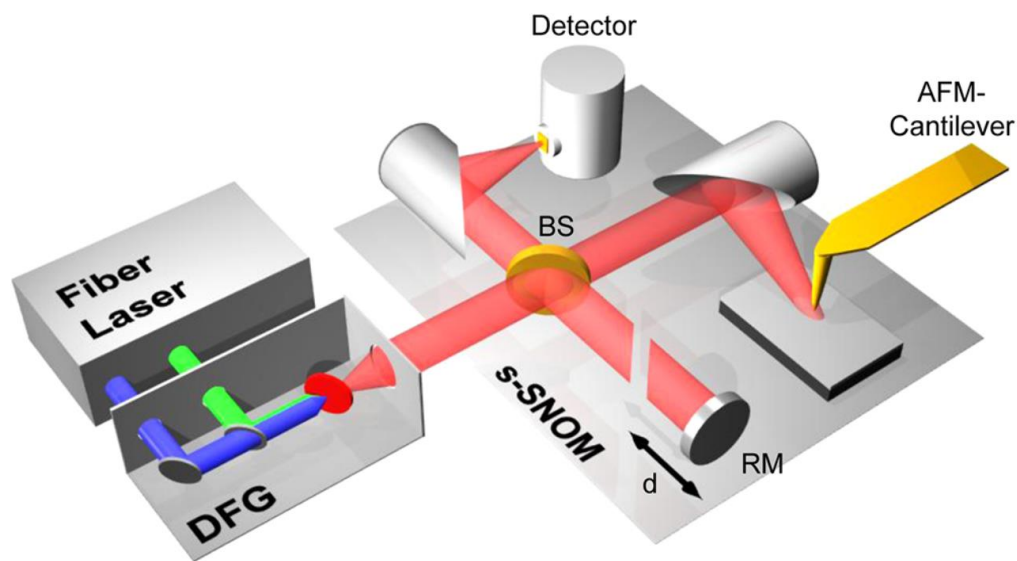
Particles as small as 5 microns can be removed from a surface, collected on a filter, or embedded in a product, can be analyzed and identified and matched a to the largest available commercial library.



Multi-Spot Testing

Multiple spots can be analyzed and the resulting spectra compared and identified.

“NANO-FTIR” SPECTROSCOPY



СПЕКТРОСКОПИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОМЕТРА VERTEX 80V

Спектроскопия высокого разрешения с разрешением до 0.07 см^{-1} ;

Разрешающая сила спектрометра (отношение волнового числа ν к разрешению $\Delta\nu$) $> 300\,000:1$ (VIS);

Спектральный диапазон от УФ/видимой ($50\,000 \text{ см}^{-1}$) до дальней ИК/ТГц области (5 см^{-1});

Быстрое, пошаговое сканирование и сканирование с высоким временным разрешением (Step Scan / Rapid Scan / Interleaved TRS);

Возможность вакуумирования оптического тракта спектрометра.



ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОМЕТРА VERTEX 80V

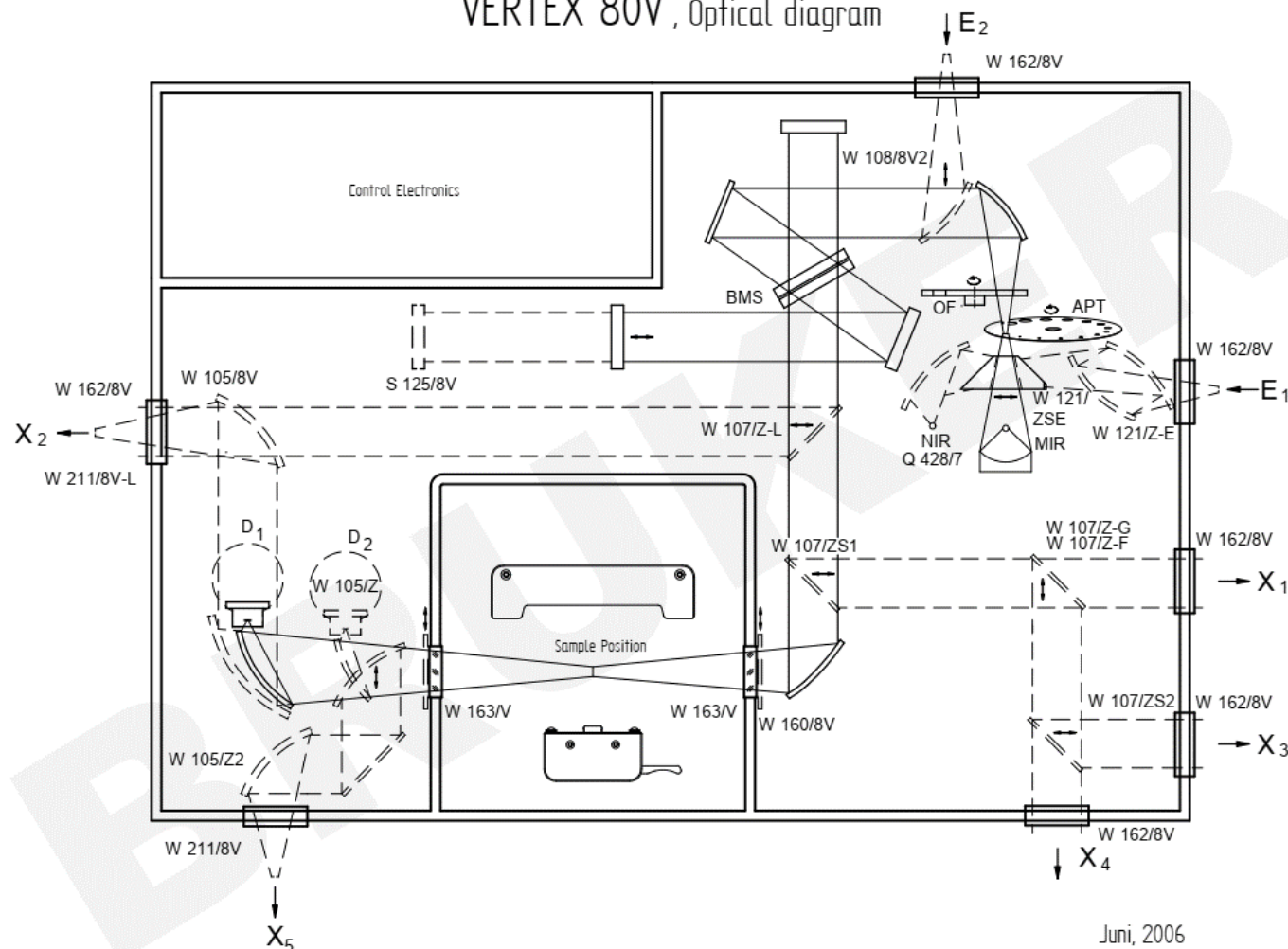
Приёмники:

- Photovoltaic MCT (BaF₂ window): 12000 – 850 cm⁻¹, $D^* > 3 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$;
- MCT mid band (ZnSe window): 12000 – 600 cm⁻¹, $D^* > 2 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$;
- MCT broad band (KRS-5 window): 12000 – 420 cm⁻¹, $D^* > 5 \times 10^9 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$;
- Silicon Bolometer: 600 – 8 cm⁻¹, $\text{NEP} < 10^{-13} \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$;
- DLaTGS: 12000 – 250 cm⁻¹, $D^* > 4 \times 10^8 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$;

Светодетекторы:

- KBr (standard): 8,000 – 350 cm⁻¹;
- Mylar Multilayer (far IR): 680 – 30 cm⁻¹;
- CaF₂ (NIR/VIS/UV): 50,000 – 4,000 cm⁻¹;
- + Mylars 25 – 125 μm: 120 – 5 cm⁻¹.

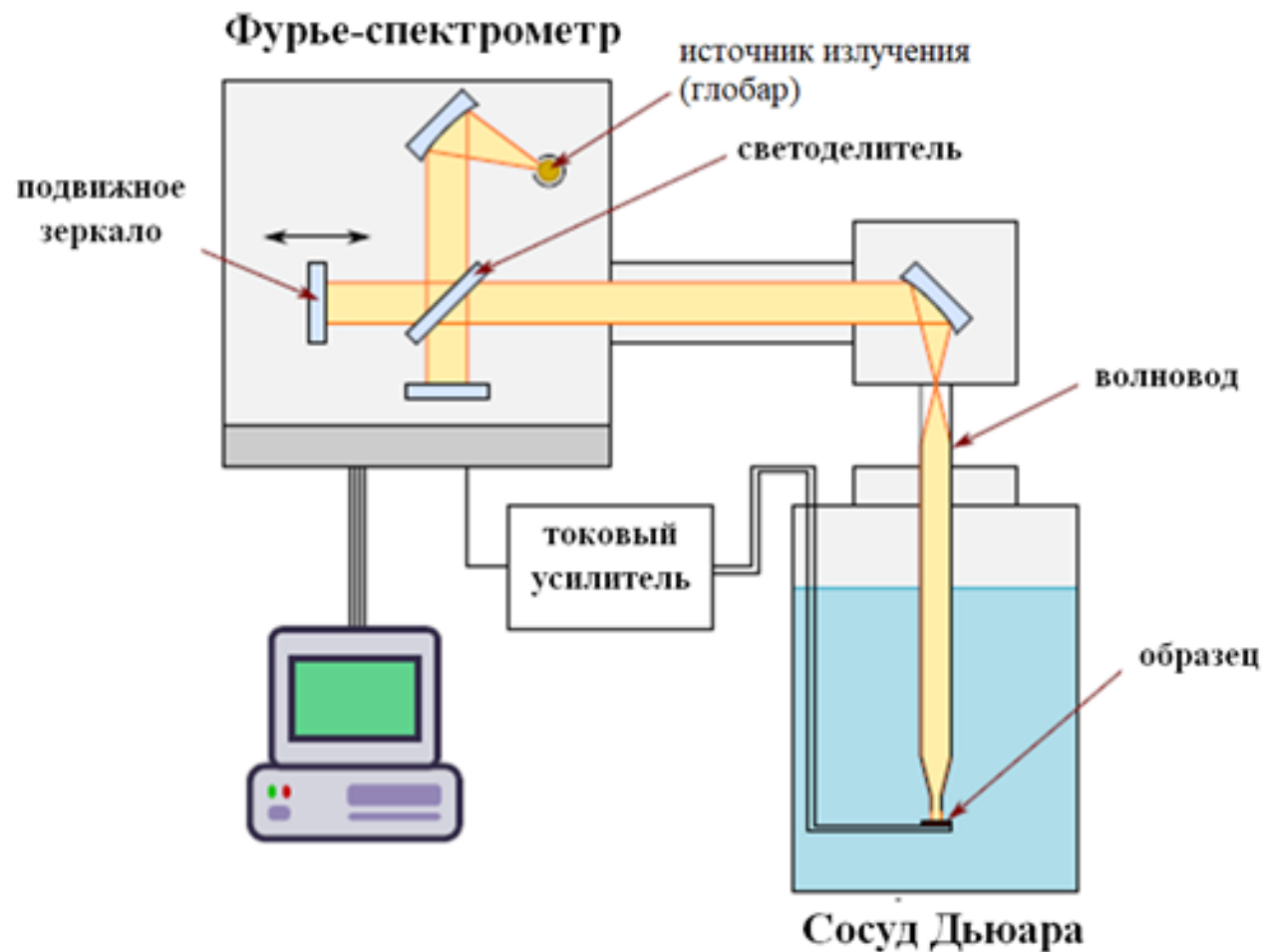
VERTEX 80V , Optical diagram



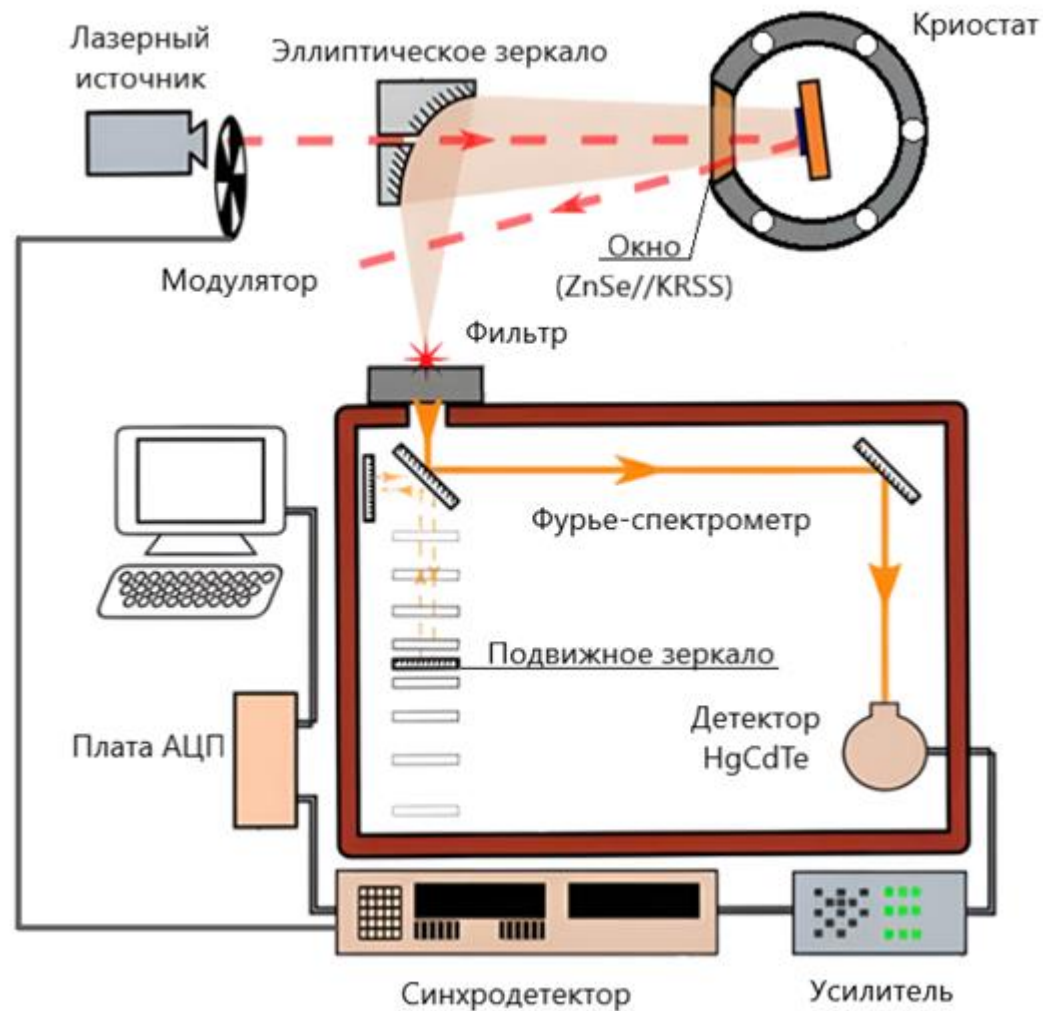
СРАВНЕНИЕ РЕЖИМОВ ИЗМЕРЕНИЯ

	Rapid Scan	Step Scan	Interleaved
Временное разрешение	низкое (10-100 мс)	высокое (до ~5 нс)	высокое (до ~5 нс)
Ограничения на временное разрешение	зависит от спектрального разрешения	нет	нет (но ограничено число временных срезов)
Эффективность использования времени эксперимента	высокая	низкая (stab delay)	высокая
Ограничения на исследуемый процесс	нет	воспроизводимость	воспроизводимость, требуется запуск по синхронизации
Гибкость эксперимента	минимальная	максимальная	промежуточная

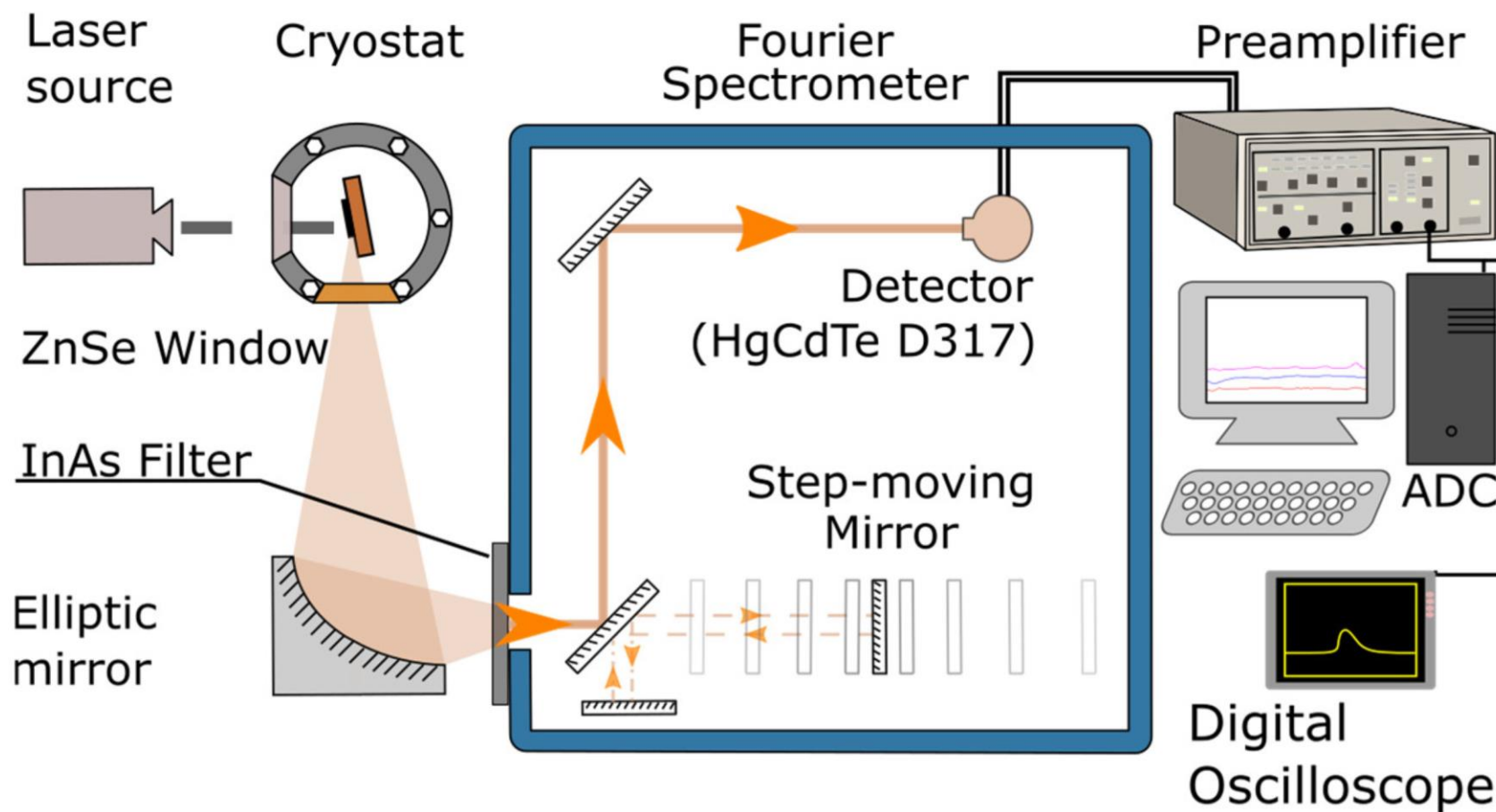
СПЕКТРОСКОПИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ



СПЕКТРОСКОПИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

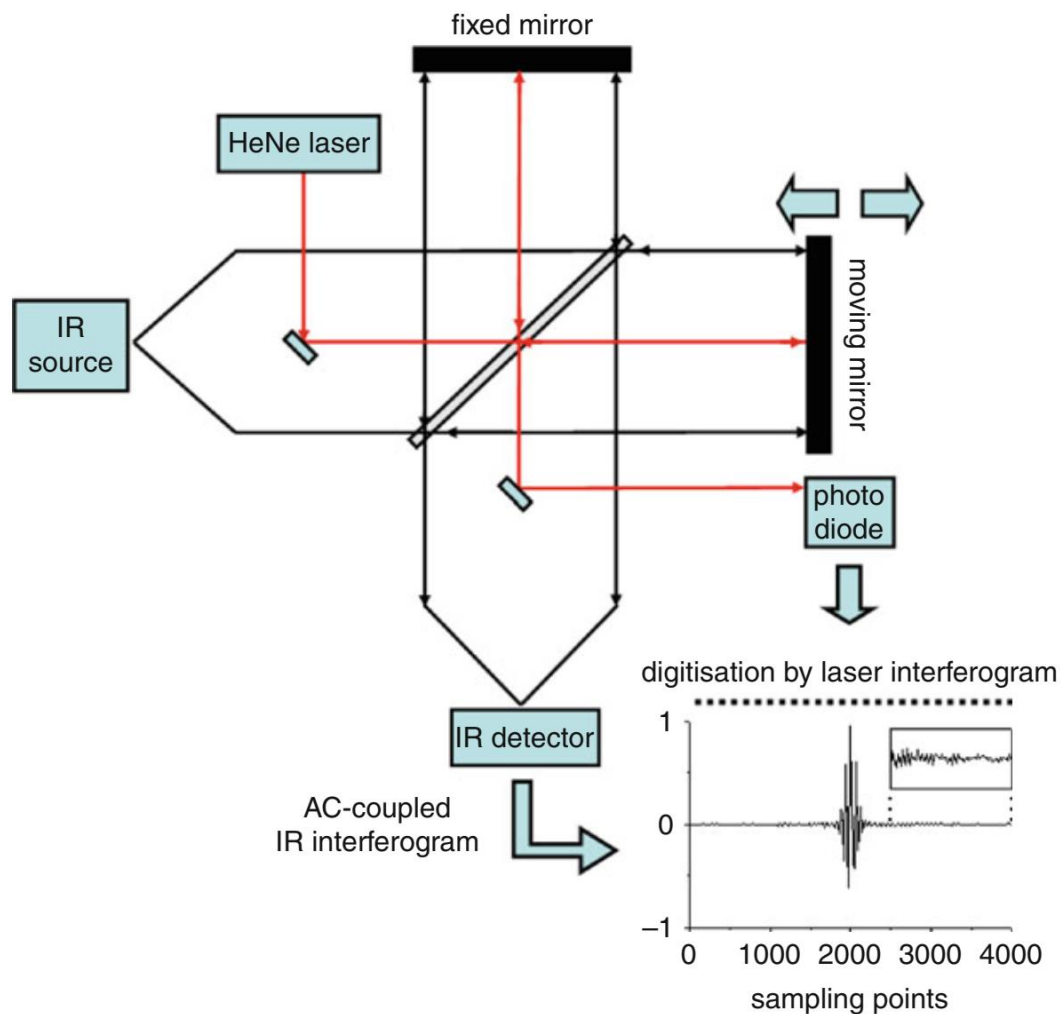


СПЕКТРОСКОПИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ



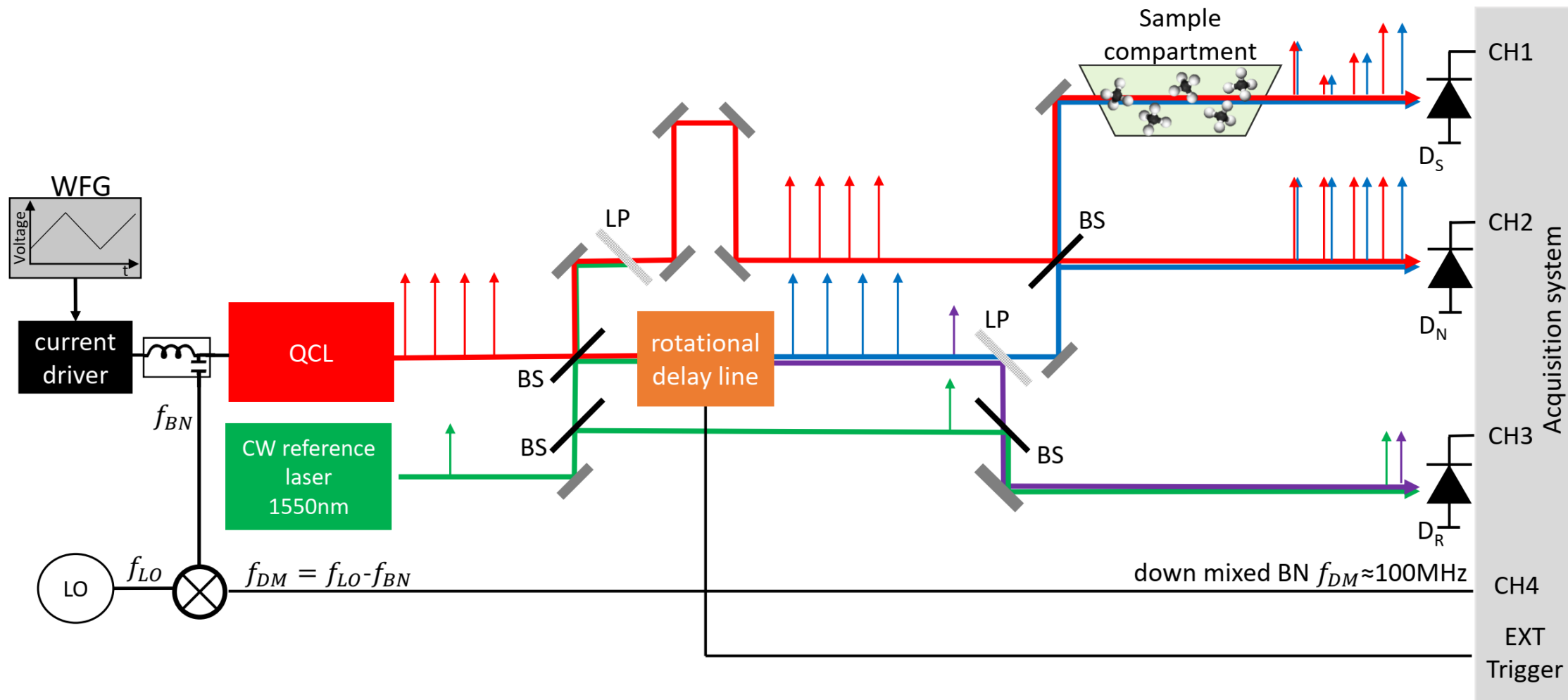
FTS – НОВЫЕ ПОДХОДЫ

ЧТО ОГРАНИЧИВАЕТ ВРЕМЕННОЕ РАЗРЕШЕНИЕ RAPID SCAN FTS?

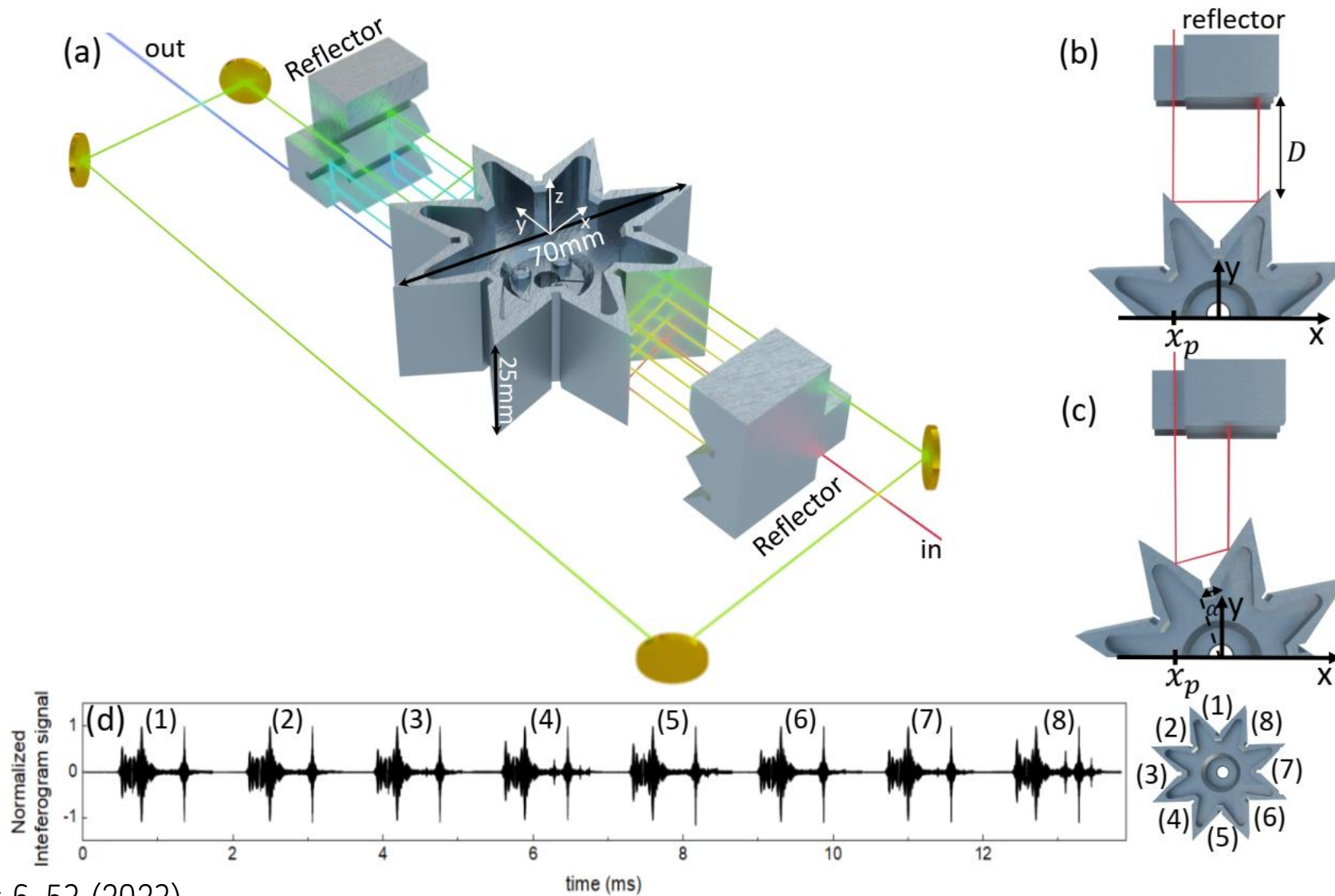


	Rapid Scan
Временное разрешение	низкое (10-100 мс)

ROTATIONAL DELAY LINE FTS

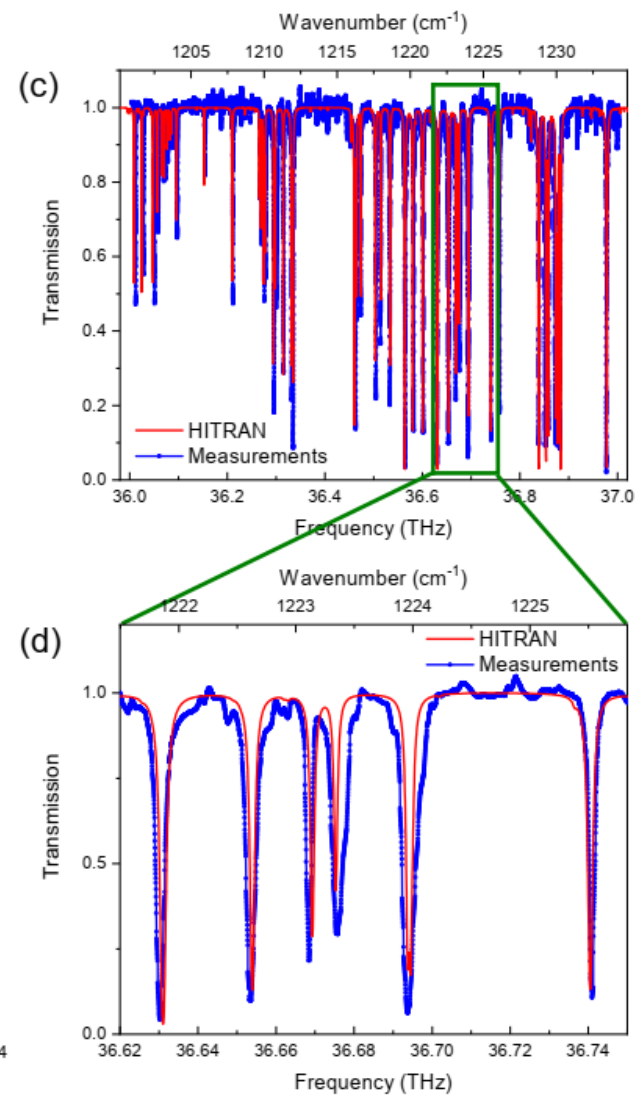
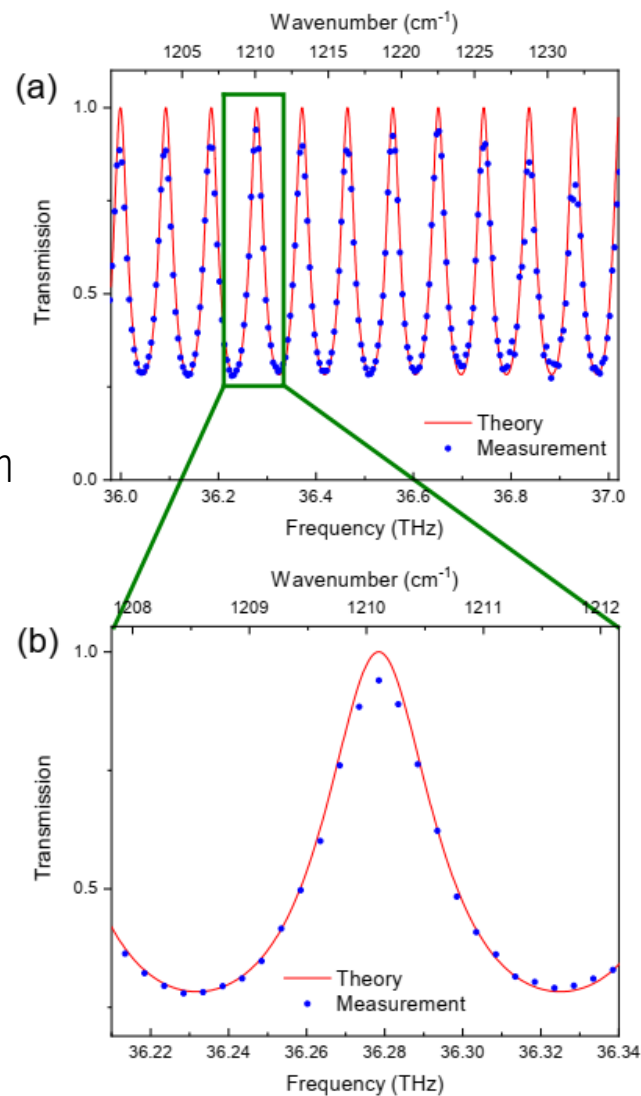


ROTATIONAL DELAY LINE FTS



ROTATIONAL DELAY LINE FTS

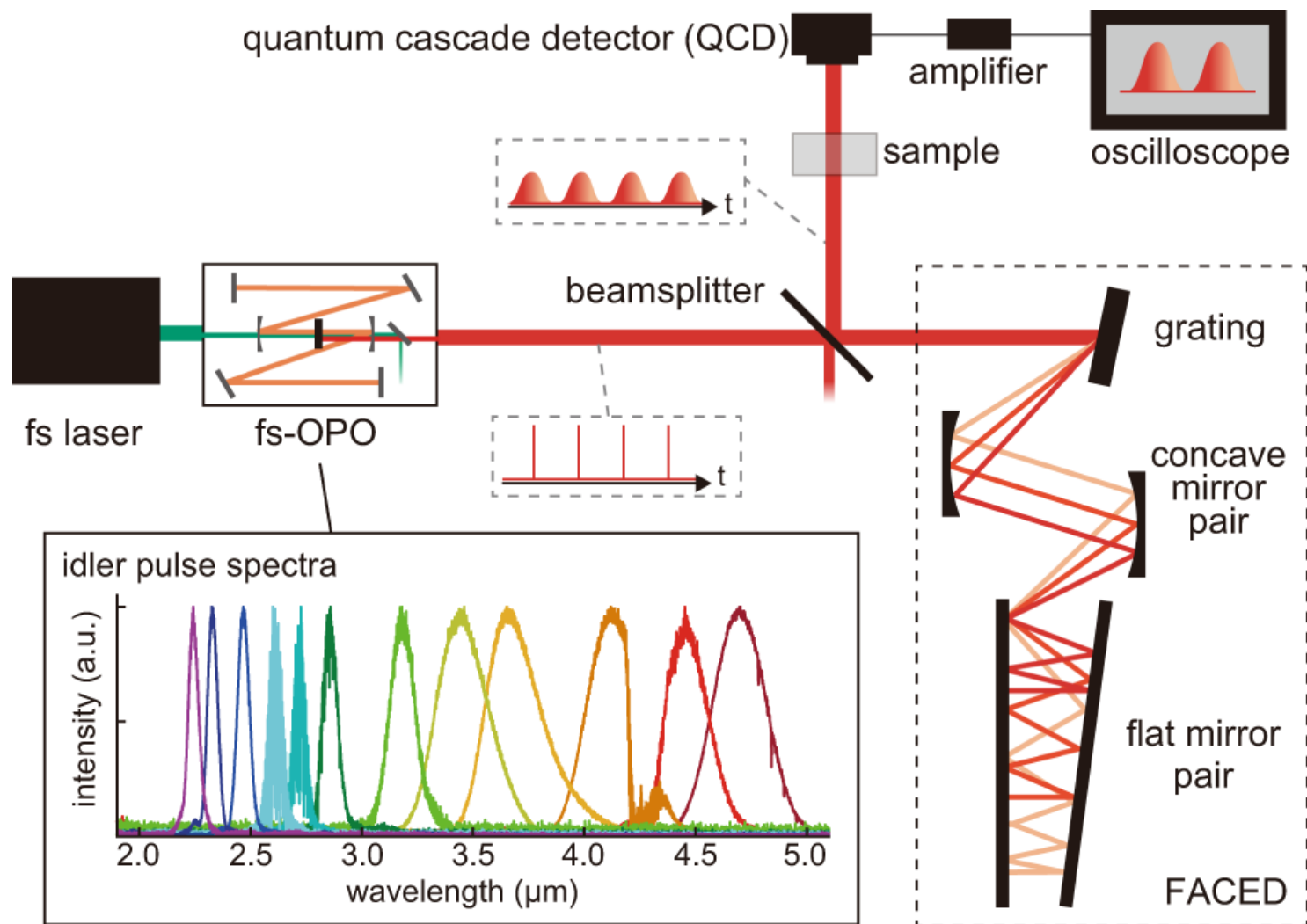
Interleaving spectrum
(blue) of $\approx 500\mu\text{m}$
thick silicon etalon



Doppler broaden
methane (CH_4)
spectrum

**СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ!**

TIME-STRETCH DISPERSIVE FTS



TIME-STRETCH DISPERSIVE FTS

