

Mjerenje optičkih konstanti u srednjem infracrvenom području metodom prigušene totalne refleksije

KUI – 2/2010
Prispjelo 6. travnja 2009.
Prihvaćeno 17. rujna 2009.

N. Biliškov

Institut "Ruđer Bošković", Laboratorij za molekulska spektroskopiju
Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb
e-mail: nbilis@irb.hr

Kvantitativna infracrvena spektroskopija sustava koji u svom sastavu uključuju tekuću vodu danas se provodi bez poteškoća upotrebom tehnike prigušene totalne refleksije (ATR). Mjerenje intenziteta spektralnih vrpca podrazumijeva prevođenje spektara dobivenih ATR-om, $pATR(\tilde{\nu})$, u spektre optičkih konstanti, tj. indeksa loma $n(\tilde{\nu})$ [realnog dijela kompleksnog indeksa loma $\hat{n}(\tilde{\nu})$] i apsorpcijskog indeksa $k(\tilde{\nu})$ (imaginarnog dijela kompleksnog indeksa loma). Iz tih spektara daljnjom se obradom dobivaju spektri molarnog apsorpcijskog koeficijenta $\epsilon_m(\tilde{\nu})$ te veličine koje su u neposrednoj vezi s molekulskim svojstvima sustava, kao što su kompleksne dielektrične konstante $\hat{\epsilon}(\tilde{\nu})$ i molarna polarizabilnost $\hat{\alpha}_m(\tilde{\nu})$. Taj pristup otvara niz mogućnosti pri proučavanju strukturnih i dinamičkih aspekata tekućeg stanja. Ovdje je detaljno opisana metoda mjerenja optičkih konstanti tekućina u srednjem infracrvenom dijelu spektra. Na primjeru spektra tekuće vode ilustrirana je njezina primjena.

Ključne riječi: *Infracrvena spektroskopija, prigušena totalna refleksija, optičke konstante, voda, tekućine*

Uvod

Infracrvena spektroskopija jedna je od najosjetljivijih eksperimentalnih metoda pri istraživanju vodikovih veza. Zbog toga se nameće kao najpogodnija metoda ako želimo istraživati strukturu i dinamiku vodikovih veza u tekućem stanju. Voda je vrlo važna kapljevinna, koja se sastoji od guste mreže vodikovih veza. Isto su tako važni i sustavi koji u svom sastavu uključuju tekuću vodu. Međutim, problem s kojim se susreo svatko tko je pokušao snimiti kvalitetan infracrveni spektar vode, primjenom tradicionalne transmisijske metode, jest činjenica da voda vrlo jako apsorbira zračenje u srednjem infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Molarni apsorpcijski koeficijent vrpce koja potječe od istezanja skupine OH u maksimumu ($\tilde{\nu} = 3413 \text{ cm}^{-1}$) iznosi $\epsilon_m(\tilde{\nu}) = 104,9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,¹ što znači da bi, za dobivanje upotrebljivog IR spektra, debljina transmisijske ćelije trebala iznositi najviše $3,5 \mu\text{m}$. Tako tanke ćelije su, međutim, vrlo nereproducibilne. O kvantitativnoj IR spektroskopiji sustava koji jako apsorbiraju, dakle, ne možemo govoriti radimo li transmisijskom metodom. Drugim riječima, nametnula se potreba za nekom metodom koja bi elegantno zaobilazila spomenute probleme.

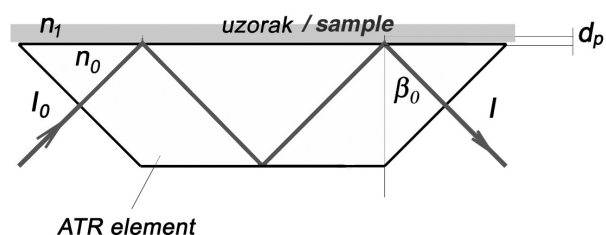
Fahrenport je pokazao² da se spomenute poteškoće učinkovito mogu zaobići primjenom prigušene totalne refleksije (ATR). Ta tehnika je omogućila mjerenje visokokvalitetnih spektara tvari koje jako apsorbiraju u srednjem infracrvenom području, što je dovelo do prave revolucije u području infracrvene spektrometrije vodenih otopina i tekućih smjesa koje sadrže vodu. U posljednje vrijeme nižu se radovi s područja izučavanja strukture i dinamike sustava koji uključuju tekuću vodu, u kojima se kao eksperimentalna metoda

primjenjuje upravo infracrvena spektroskopija uz prigušenu totalnu refleksiju, npr.^{1,3–7}

Svrha je ovoga rada dati prikaz metode snimanja infracrvenih spektara metodom prigušene totalne refleksije, uz osvrt na teorijske temelje te metode. Zatim će biti prikazan način dobivanja spektara optičkih konstanti iz $ATR(\tilde{\nu})$ spektara, koji su razvili Bertie i Lan⁸ za osobitu eksperimentalnu geometriju. Ovdje neće biti dana dublja rasprava o prirodi optičkih konstanti i njihovoj vezi s mikroskopskim svojstvima, jer je to detaljno obrađeno u literaturi.^{9–11} Na kraju će biti provjerena primjenjivost te metode na spektre dobivene uz drukčiju geometriju eksperimenta.

Prigušena totalna refleksija

Uređaj za prigušenu totalnu refleksiju sastoji se od precizno izbrušenog kristala velikog indeksa loma (slika 1). Optički sustav usmjerava upadno zračenje tako da pod željenim ku-



Slika 1 – Eksperiment spektroskopije prigušene totalne refleksije

Fig. 1 – An attenuated total reflection spectroscopy experiment

tem upada u kristal. Ovisno o izvedbi uređaja za ATR, kristal se dovodi u kontakt s uzorkom uranjanjem ili nanošenjem uzorka na njegovu površinu.¹²

Iz Fresnelovih jednadžbi za totalnu refleksiju na granici sredstava, u slučaju optički rjeđeg sredstva koje ne apsorbira zračenje, slijedi:

$$\hat{r}_s = \frac{\cos \beta_0 - i\sqrt{\sin^2 \beta_0 - n_{10}^2}}{\cos \beta_0 + i\sqrt{\sin^2 \beta_0 - n_{10}^2}} \quad (1)$$

$$\hat{r}_p = \frac{i \frac{n_{10}^2 \cos \beta_0 - i\sqrt{\sin^2 \beta_0 - n_{10}^2}}{n_{10}^2 \cos \beta_0 + i\sqrt{\sin^2 \beta_0 - n_{10}^2}}}{n_{10}^2 \cos \beta_0 + i\sqrt{\sin^2 \beta_0 - n_{10}^2}} \quad (2)$$

gdje su \hat{r}_s i \hat{r}_p (kompleksne) amplitude paralelno, odnosno okomito polariziranog reflektiranog zračenja, β_0 je kut refleksije, a n_{10} omjer indeksa loma optički rjeđeg, odnosno gušćeg sredstva $n_{10} = n_1/n_0$ (slika 1). Druga važna veličina, od ključnog značenja za ATR, jest reflektancija R . Fresnelove jednadžbe daju sljedeće izraze za reflektanciju paralelno, odnosno okomito polariziranog zračenja:

$$R_s = \left[\frac{n_0 \cos \beta_0 - n_1 \sqrt{1 - (n_0/n_1 \sin \beta_0)^2}}{n_0 \cos \beta_0 + n_1 \sqrt{1 - (n_0/n_1 \sin \beta_0)^2}} \right]^2 \quad (3)$$

$$R_p = \left[\frac{n_0 \sqrt{1 - (n_0/n_1 \sin \beta_0)^2} - n_1 \cos \beta_0}{n_0 \sqrt{1 - (n_0/n_1 \sin \beta_0)^2} + n_1 \cos \beta_0} \right]^2$$

Na slici 2 vidimo ponašanje reflektancija R_s i R_p u odnosu na kut refleksije β_0 , u slučaju totalne refleksije svjetlosti valne duljine $\lambda = 589,29$ nm (natrijeva D linija) na granici dijamanta ($n_0 = 2,4175$) i vode ($n_1 = 1,333$). Vidimo da reflektancija okomito polarizirane komponente monotono raste sve dok upadna zraka ne dostigne kritični kut $\beta_0 = \arcsin n_{10}$. Za kutove $\beta_0 \geq \beta_c$ je $R_p = 1$. Reflektancija paralelno polarizirane komponente opada sve do Brewsterovog kuta $\beta_B = \arctan n_{01}$, gdje dostiže vrijednost $R_s = 0$, nakon čega u intervalu $\beta_B < \beta_0 < \beta_c$ vrlo strmo raste do $R_s = 1$.

Bit prigušene totalne refleksije jest da optički rjeđe sredstvo apsorbira dio reflektiranog zračenja i prigušuje ga. Drugim riječima, reflektancija R će odstupati od vrijednosti 1:

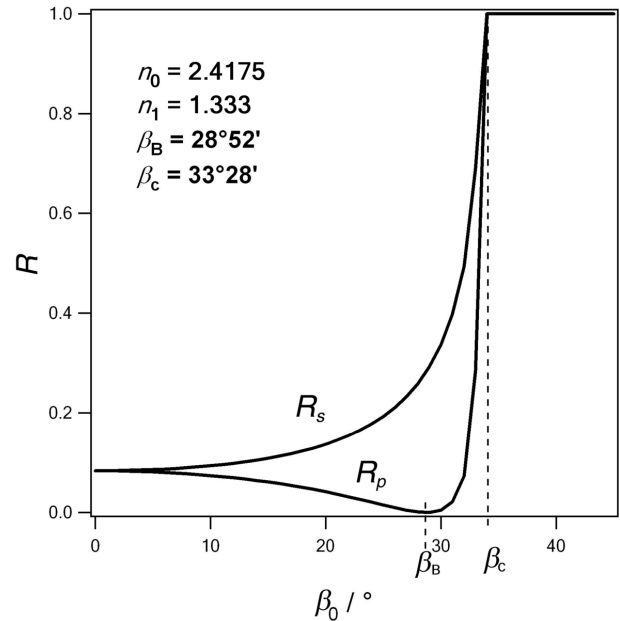
$$R = (1 - a)^{N_R}, \quad (4)$$

gdje je a parametar apsorpcije, a N_R efektivni broj refleksija. Efektivan broj refleksija je uvijek različit od broja refleksija koje se dobivaju samo na temelju geometrijskih razmatranja jer tome treba dodati i eksperimentalne efekte, kao što je raspršenje paralelno polarizirane komponente zračenja i konvergencija snopa.¹² Zato se za mjerenje preciznih vrijednosti efektivnog broja refleksija primjenjuju sekundarni standardi za kalibraciju infracrvenih mjerenja.¹³ U tom slučaju reflektancija se računa iz jednadžbi (1) i (2), s time da indeks loma n_1 zamijenjujemo kompleksnim indeksom loma \hat{n}_1 :

$$\hat{n}_1 = n(1 - i\kappa) \quad (5)$$

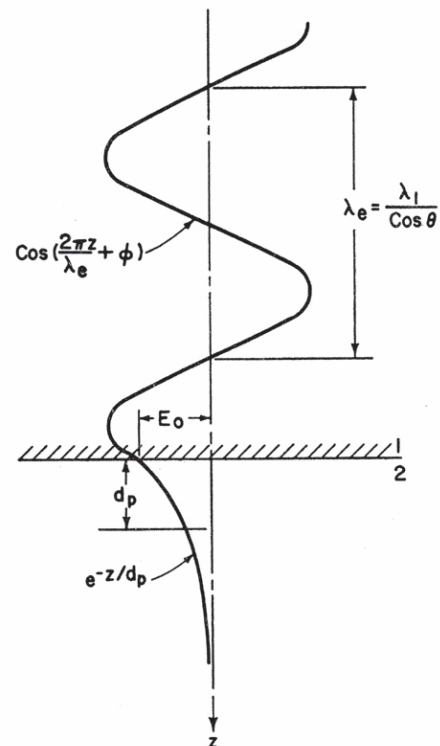
Indeks prigušenja κ u vezi je s apsorpcijskim koeficijentom k :

$$n\kappa = \frac{kc}{4\pi\nu} \quad (6)$$



Slika 2 – Reflektancija paralelno R_s odnosno okomito polarizirane komponente zračenja R_p u ovisnosti o kutu refleksije β_0 u slučaju totalne refleksije svjetlosti valne duljine $\lambda = 589,29$ nm na granici dijamanta ($n_0 = 2,4175$) i vode ($n_1 = 1,333$)

Fig. 2 – Reflection angle dependence of the reflectance of parallel R_s and perpendicularly polarised component of light R_p in the case of total reflection of $\lambda = 589,29$ nm light on the diamond ($n_0 = 2,4175$) – water ($n_1 = 1,333$) interface



Slika 3 – Ponašanje vala elektromagnetskog zračenja u okolici granice optički rjeđeg (n_1) i optički gušćeg (n_0) sredstva. Ovdje je d_p dubina prodiranja, λ_0 valna duljina zračenja u optički gušćem sredstvu, β_0 je kut refleksije, a θ je fazni kut. Preuzeto iz¹²

Fig. 3 – Electromagnetic wave on the interface between optically denser (n_1) and optically rarer (n_0) medium. Here, λ_0 is wavelength of the radiation in optically denser medium, β_0 is reflection angle, and θ phase angle. Taken from¹²

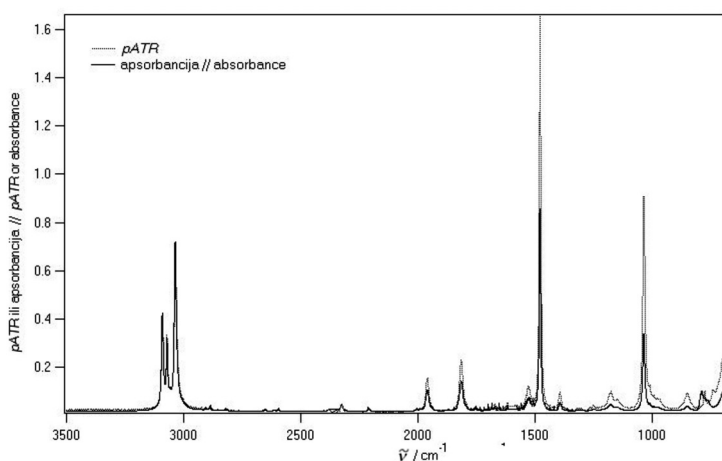
Uvid u mehanizam interakcije zračenja s uzorkom na granici optičkih sredstava daju Maxwellove jednadžbe, koje opisuju širenje elektromagnetskog poremećaja kroz rjeđe sredstvo. Pritom zračenje zadržava frekvenciju, ali amplituda eksponencijalno opada s udaljenošću od površine:

$$E = E_0 e^{-z/d_p}, \quad (7)$$

gdje je z udaljenost od površine, a d_p dubina prodiranja, koju definiramo kao dubinu pri kojoj amplituda električnog polja poprima vrijednost $E = E_0 e^{-1}$, a dana je izrazom:

$$d_p = \frac{\lambda_0}{2\pi \sqrt{\sin^2 \beta_0 - (n_1/n_0)^2}} \quad (8)$$

gdje je $\lambda_0 = \lambda/n_0$ valna duljina zračenja u optički gušćem sredstvu, a β_0 upadni kut zračenja. Prodiruće električno polje vezano je na sinusoidno polje na granici sredstava, kao što je prikazano na slici 3. U ovoj jednadžbi važno je uočiti da je dubina prodiranja direktno proporcionalna valnoj duljini upadnog zračenja. Zračenje veće valne duljine dublje će prodirati od zračenja manje valne duljine. Iz toga proizlazi bitna razlika između pATR($\tilde{\nu}$) i transmisijskih spektara $A(\tilde{\nu})$. Usporede li se dva spektra istog uzorka snimljena ATR, odnosno transmisijskom tehnikom, bit će uočena razlika u relativnim intenzitetima među vrpčama, što je ilustrirano na slici 4.



Slika 4 – Razlika spektra linearnih apsorpcijskih koeficijenata $K(a)$ i prigušene totalne refleksije pATR(a) benzena. Spektri su priređeni tako da vrijednost K , odnosno pATR vrpce na $a \approx 3100 \text{ cm}^{-1}$ bude jednaka

Fig. 4 – Difference between linear absorption coefficient $K(a)$ and attenuated total reflection spectrum pATR(a) of benzene. Spectra were prepared normalising the absorption at $a \approx 3100 \text{ cm}^{-1}$

Određivanje optičkih konstanti iz pATR spektara

U našem eksperimentu upadno zračenje nije polarizirano, tako da je omjer intenziteta komponente zračenja u smjeru polarizacije paralelno, odnosno okomito u odnosu na ravninu granice optičkih sredstava $I_s : I_p = 1 : 1$. Ako je geometrija instrumenta za ATR takva da je kut refleksije $\beta_0 = 45^\circ$, reflektancije se, prema jed. (3) odnose kao $R_p = R_s^2$. Zato je

dovoljno imati na umu samo vezu (kompleksne) amplitude reflektiranog zračenja $\hat{r}_s(\tilde{\nu})$ s reflektancijom za paralelno polariziranu komponentu zračenja $R_s(\tilde{\nu})$ na granici optički gušćeg i optički rjeđeg apsorbirajućeg sredstva:

$$\hat{r}_s(\tilde{\nu}) = \sqrt{R_s(\tilde{\nu})} e^{i\theta_s(\tilde{\nu})}.$$

U nastavku teksta zbog preglednosti nećemo naglašavati da su reflektancija, fazni kut i ostale veličine ovisne o valnom broju zračenja, tj. $R_s(\tilde{\nu})$ ćemo pisati kao R_s i sl.

U slučaju ($\beta_0 = 45^\circ$) za intenzitet vrijedi:

$$I = 1/2(R_s^{N_k} + R_s^{2N_k})I_0. \quad (9)$$

To je temelj vrlo precizne metode određivanja optičkih konstanti iz pATR($\tilde{\nu}$) spektara putem transformacije reflektancije R_s u fazni pomak θ_s .^{14,15} Reflektancija na granici optički gušćeg sredstva indeksa loma $n_0(\tilde{\nu})$ i optički rjeđeg uzorka, koji apsorpira zračenje i čiji je indeks loma $n_1(\tilde{\nu})$ je dan izrazom⁸:

$$R_s = \frac{(-n_0^2 \cos^2 \beta_0 + A^2 + B^2)^2 + 4B^2 n_0^2 \cos^2 \beta_0}{[(A + n_0 \cos^2 \beta_0)^2 + B^2]^2} \quad (10)$$

gdje je

$$A = \frac{\sqrt{a^2 + b^2} + a}{\sqrt{2}}$$

$$B = \frac{i \sqrt{a^2 + b^2} - a}{\sqrt{2}}$$

pri čemu su

$$a = n_1^2 - k_1^2 - n_0^2 \sin^2 \beta_0$$

$$b = 2n_1 k_1.$$

Spektar reflektancije $R_s(\tilde{\nu})$ je u sljedećoj vezi sa spektrom pATR($\tilde{\nu}$):

$$R_s^{N_k} = \frac{1}{2}(\sqrt{1 + 8 \cdot 10^{-pATR}} - 1). \quad (11)$$

Modificirana Kramers-Krönigova transformacija, koju su uveli Bertie i Lan⁸, prevodi spektar $R_s(\tilde{\nu})$ u spektar faznog pomaka $\theta_s(\tilde{\nu})$:

$$\theta(\tilde{\nu}_a) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\tilde{\nu} \ln \sqrt{|R(\tilde{\nu})|}}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_a^2} d\tilde{\nu} + \theta(\infty), \quad (12)$$

gdje je $\tilde{\nu}$ varijabla integracije, a $\tilde{\nu}_a$ varijabla funkcije $\theta = f(\tilde{\nu}_a)$.¹⁶ Korekcija θ_∞ određuje se kao:

$$\theta_\infty = \theta_0(\tilde{\nu}) - \theta'(\tilde{\nu}_u)$$

$\theta'(\tilde{\nu}_u)$ je fazni pomak pri najvećem valnom broju spektra. $\theta_0(\tilde{\nu})$ je određen izrazom:

$$\theta_0(\tilde{\nu}) = \pi - 2 \arctan \frac{\sqrt{n_0^2(\tilde{\nu}) \sin^2 \beta_0 - n_1^2(\tilde{\nu}_u)}}{n_0(\tilde{\nu}) \cos \beta_0}$$

$\theta'(\tilde{\nu}_u)$ određuje se Kramers-Krönigovom transformacijom:

$$\theta'(\tilde{\nu}_a) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\tilde{\nu}_u} \frac{\tilde{\nu} \ln \sqrt{|R(\tilde{\nu})|}}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_a^2} d\tilde{\nu}.$$

Na kraju se određuje korigirani spektar:

$$\theta(\tilde{\nu}) = \theta(\tilde{\nu}) + \Delta\theta(\tilde{\nu}).$$

Kad se dobije spektar faznih pomaka $\theta(\tilde{\nu})$, iz njega i spektra reflektancije $R(\tilde{\nu})$ se putem realne i imaginarne dielektrične konstante računaju optičke konstante. Spektar realnih dielektričnih konstanti dan je izrazom:

$$\frac{\varepsilon'}{n_0} = \sin^2 \beta_0 + \cos^2 \beta_0 \frac{(1 - R^2 - 4R \sin^2 \theta)}{[1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta]^2} \quad (13)$$

a imaginarni dio:

$$\frac{\varepsilon''}{n_0} = \frac{4 \cos^2 \beta_0 \sin \theta [1 - R] \sqrt{R}}{[1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta]^2} \quad (14)$$

Iz toga se konačno računaju optičke konstante. Realni dio ili indeks loma dan je izrazom:

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon'}{2}} \quad (15)$$

a imaginarni dio ili apsorpcijski indeks je:

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon'}{2}} \quad (16)$$

Dobiveni spektri $k(\tilde{\nu})$ apsorpcijski su spektri oslobođeni doprinosa koji proizlaze iz loma svjetlosti na uzorku. Spektri optičkih konstanti $k(\tilde{\nu})$ i $n(\tilde{\nu})$ temelj su za dobivanje spektra dielektričnih konstanti i molarne polarizabilnosti.¹⁷ Ti spektri su korigirani na sve eksperimentalne, ali i dielektričke efekte pa zato najbolje odražavaju molekulska svojstva sustava.

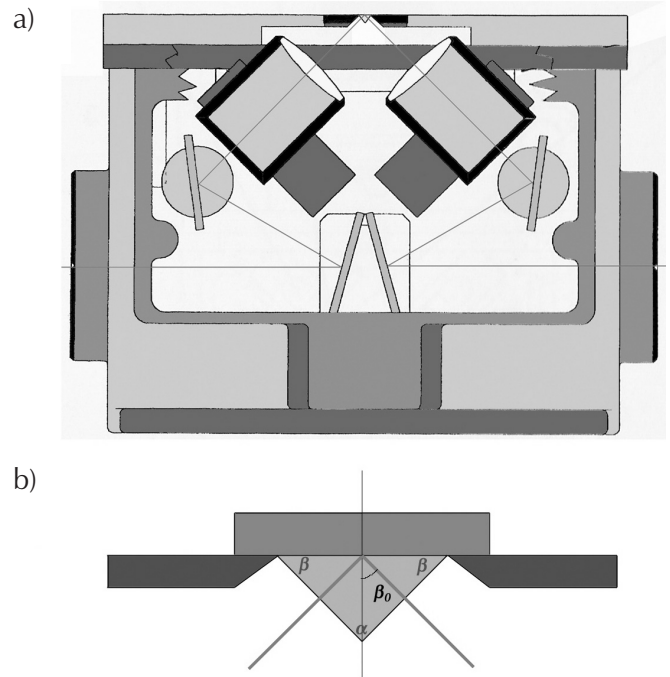
Najvažnija je komparativna prednost opisane metode uzimanje u obzir činjenice da je i indeks loma ATR elementa ovisan o valnom broju zračenja, dakle $n_0(\tilde{\nu})$. Sve ranije metode su zanemarivale tu nekonstantnost indeksa loma, zbog čega su i rezultati bili neusporedivo manje precizni.

Primjer – spektar optičkih konstanti vode

Opis eksperimenta

Za snimanje spektra upotrijebljen je infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom proizvođača ABB Bomem, model MB102. U tom instrumentu kao izvor infracrvenog zračenja upotrebljava se štapić od silicijevog karbida (Globar), a detektor je od deuteriranog triglicinskog sulfata (DTGS). Optika spektrometra izrađena je od cezijeveog jodida. Spektralni opseg instrumenta je $\tilde{\nu} = 5500 - 200 \text{ cm}^{-1}$. Mjerenje brzine i kontrola pomicanja pomičnog zrcala u Michelsonovom interferometru vrši helij-neonski laser.

Sva mjerenja vršena su primjenom tehnike prigušene potpune refleksije (ATR). U tu je svrhu primijenjen jednorefleksijski sustav za ATR proizvođača Specac, model MKII Golden Gate (slika 5). Taj sustav sastoji se od dijamantne prizme, montirane na nosač od volframovog karbida. Ostatak optičkog sustava izrađen je od cinkovog selenida. Takav sustav daje upadni kut zračenja $\beta_0 = 45^\circ$, a spektralni opseg je $\tilde{\nu} = 5500 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Hlapljenje uzorka se sprječava njegovim prekrivanjem poklopcem s brtvom, koji se dodatno pričvršćuje nakovnjem montiranim na most.



Slika 5 – a) Uređaj za jednorefleksijsku prigušenu totalnu refleksiju Golden Gate, b) Geometrija eksperimenta

Fig. 5 – a) Golden Gate single-reflection ATR accessory, b) Geometry of the experiment

S obzirom na to da se radi o spektrometru s jednim snopom, procedura dobivanja konačnog spektra uključuje snimanje spektra praznog ATR elementa (pozadinski spektar) i spektra ATR elementa s uzorkom. Pozadinski spektar snima se neposredno prije snimanja svakog pojedinačnog spektra uzorka. Konačni spektar je omjer ta dva spektra i analogan je transmisijskim spektrima:

$$ATR(\tilde{\nu}) = \frac{\text{spektar uzorka}}{\text{pozadinski spektar}} \cdot 100\% \quad (17)$$

$$ATR(\tilde{\nu}) = \frac{\text{sample spectrum}}{\text{background spectrum}} \cdot 100\%$$

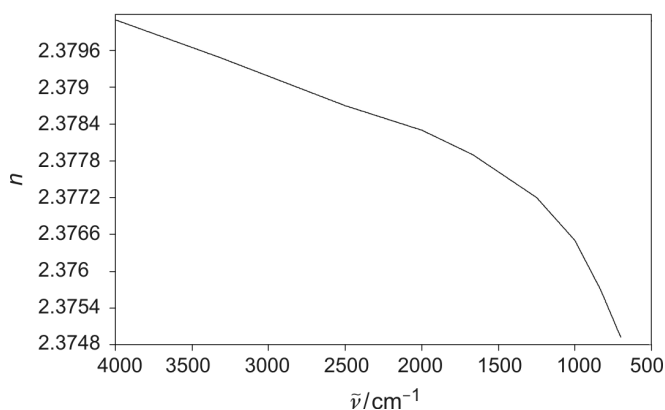
Iz tog spektra, koji sliči na transmisijski, jednostavno se dobiva $pATR(\tilde{\nu})$:

$$pATR(\tilde{\nu}) = -\log [ATR(\tilde{\nu})].$$

Taj spektar sliči na apsorpcijski i u tom je obliku pogodniji za daljnju obradu.

Spektar, nadalje, nastaje akumulacijom 100 interferograma pri nominalnom razlučenju od 2 cm^{-1} (interval uzorkovanja je $\Delta\tilde{\nu} = 1 \text{ cm}^{-1}$). Spektar je snimljen tri puta, a u obradi je uzeta prosječna vrijednost.

Kalibracija ATR elementa podrazumijeva određivanje efektivnog broja internih refleksija. Efektivni broj internih refleksija N_R određen je iz spektra sekundarnih standarda, name diklormetana i benzena, i iznosi 0,78. Vrijednosti indeksa loma dijamanta u području srednjeg infracrvenog zračenja uzete su iz literature¹⁸ i prikazani su na slici 6.



Slika 6 – Interpolirani spektar indeksa loma $n_0(\tilde{\nu})$ dijamenta u srednjem infracrvenom dijelu spektra, dobiven iz¹⁸

Fig. 6 – Interpolated refractive index spectrum $n_0(\tilde{\nu})$ of diamond in the mid-infrared part of the spectrum, taken from¹⁸

Sva mjerenja izvršena su pri temperaturi od 25 °C. Ovdje treba naglasiti razliku u preciznosti temperature. Naime, pri snimanju infracrvenih spektara, zbog karakteristika instrumenta, temperatura je bila sobna, tj. $\vartheta = (25 \pm 2)$ °C.

Kao uzorak upotrijebljena je tripot redistirana voda.

Geometrija eksperimenta

Procedura određivanja optičkih konstanti iz pATR($\tilde{\nu}$) spektara pomoću programa PKREF^{8,19} razvijena je za ćeliju CIRCLE za ATR. S obzirom na to da ovdje nije upotrijebljena ta ćelija, ali je za određivanje optičkih konstanti primijenjen program PKREF, na ovom je mjestu to potrebno opravdati. Najvažniji preduvjet koji treba biti zadovoljen kako bi se primijenila opisana procedura jest da je upadno zračenje nepolarizirano.

Ćeliju CIRCLE, kakvu je koristio Bertie,²⁰ čini cilindrični štapić, čiji su krajevi stožastog oblika. Uzdužni presjek tih stožaca je jednakokrani trokut s kutovima $\alpha = 90^\circ$ i $\beta = 45^\circ$. Time se postiže normalna incidencija zračenja pri ulasku u element ATR, a upadni kut s obzirom na totalnu refleksiju je $\beta_0 = 45^\circ$.

Element ATR uređaja Golden Gate, kakav je upotrijebljen u ovom radu, čini dijamantna trostrana prizma. Presjek te prizme je jednakokrani trokut s kutovima $\alpha = 90^\circ$ i $\beta = 45^\circ$ (slika 5). Sustav zrcala i leća usmjerava snop zračenja tako da i upadno i izlazno zračenje bude normalno s obzirom na stranice prizme.

Bez obzira na međusobne razlike u geometriji eksperimenta, obje ćelije zadovoljavaju isti uvjet. Drugim riječima, u oba je eksperimenta upadno zračenje nepolarizirano. Prema tome, vrijedi:

$$\hat{R} = \frac{1}{2}(R_s^{N_R} + R_p^{N_R}), \quad (18)$$

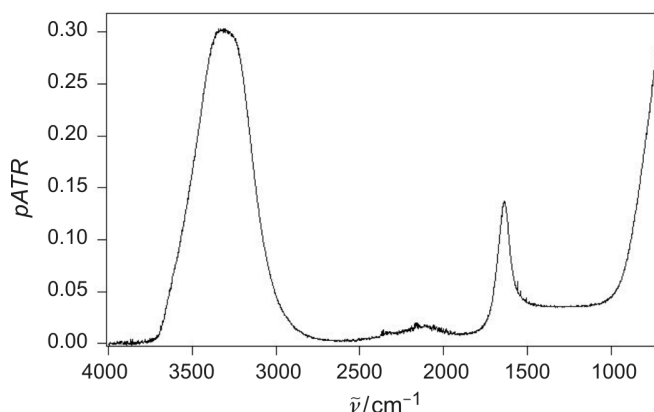
gdje je \hat{R} reflektancija za prirodno, tj. nepolarizirano zračenje, a R_s i R_p su reflektancije za linearno polarizirano svjetlo, paralelno, odnosno okomito polarizirano s obzirom na ravninu upada. Geometrija eksperimenta s upadnim kutem zračenja od $\beta_0 = 45^\circ$ daje, prema jed. (9):

$$\hat{R} = \frac{1}{2}(R_s^{N_R} + R_s^{2N_R}). \quad (19)$$

U našem slučaju je $N_R = 0,78$. U našem slučaju zadovoljeni su svi preduvjeti za primjenu jed. (19). S obzirom na to da ta jednadžba omogućuje korektnu obradu spektara dobivenih pomoću nepolariziranog zračenja, to znatno pojednostavljuje proceduru određivanja optičkih konstanti. Isto tako, ta procedura se može iskoristiti u bilo kojem eksperimentu ATR ako geometrija dotičnog eksperimenta zadovoljava gore navedene uvjete te ako je upadno zračenje nepolarizirano, a optička sredstva su homogena i izotropna.

Rezultati i rasprava

Na slici 7 prikazan je spektar pATR($\tilde{\nu}$) vode snimljen u našem laboratoriju, a na slici 6 spektar indeksa loma dijamenta u srednjem infracrvenom području, dobiven interpolacijom iz 31 vrijednosti preuzete iz literature¹⁸. Relativno velika razina šuma u spektru vode proizlazi iz činjenice da je put zrake infracrvenog zračenja kroz uzorak vrlo mali, pa je zato utjecaj atmosfere vrlo izražen. Nažalost, instrument se ne može kvalitetno propuhavati dušikom, što bi znatno smanjilo šum. Ipak, i ovakvi spektri su vrlo upotrebljivi.



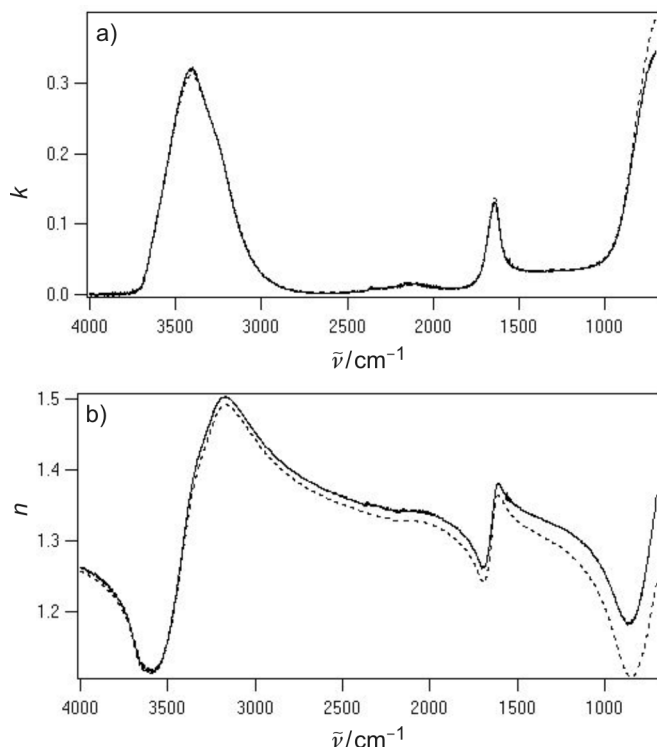
Slika 7 – Spektar pATR($\tilde{\nu}$) vode snimljen dijamantnim elementom ATR pri 25 °C i s efektivnim brojem refleksija $N_R = 0,78$

Fig. 7 – pATR($\tilde{\nu}$) spectrum of water as recorded by diamond ATR element at 25 °C and with effective number of reflections $N_R = 0.78$

Slika 8 prikazuje spektre $k(\tilde{\nu})$ i $n(\tilde{\nu})$ vode izmjerene u našem laboratoriju, u usporedbi s Bertievim spektrima, koji se smatraju "najboljim dosadašnjim spektrima optičkih konstanti vode".¹ Kako bismo procijenili vlastite pogreške e u odnosu na Bertiev spektar, oduzeli smo ga od našeg spektra:

$$e(\tilde{\nu}) = k(\tilde{\nu}) - k(\tilde{\nu})_{\text{Bertie}}.$$

Dobiveni spektar pogrešaka prikazan je na slici 9. Vidimo da se najveće pogreške javljaju na kratkovalnom kraju spektra. To proizlazi iz činjenice da je Bertie svoj spektar dobio spajanjem više različitih dijelova, tako da je uspio snimiti i kvalitetan spektar ispod $\tilde{\nu} = 700$ cm⁻¹. Mi to nismo mogli učiniti jer raspoložemo samo elementom ATR od dijamenta i ZnSe. Oba elementa su nepropusna za infracrveno zračenje u dijelu spektra ispod $\tilde{\nu} < 800$ cm⁻¹. Zbog toga doda-



Slika 8 – a) Spektar apsorpcijskih indeksa $k(\tilde{\nu})$ i b) indeksa loma $n(\tilde{\nu})$ vode. Punom crtom prikazani su spektri dobiveni u našem laboratoriju, a točkastom spektri optičkih konstanti iz ¹

Fig. 8 – a) Absorption index spectrum $k(\tilde{\nu})$; b) refraction index spectrum $n(\tilde{\nu})$. Solid lines represent spectra obtained in our laboratory, while the dotted lines represent spectra taken from ¹

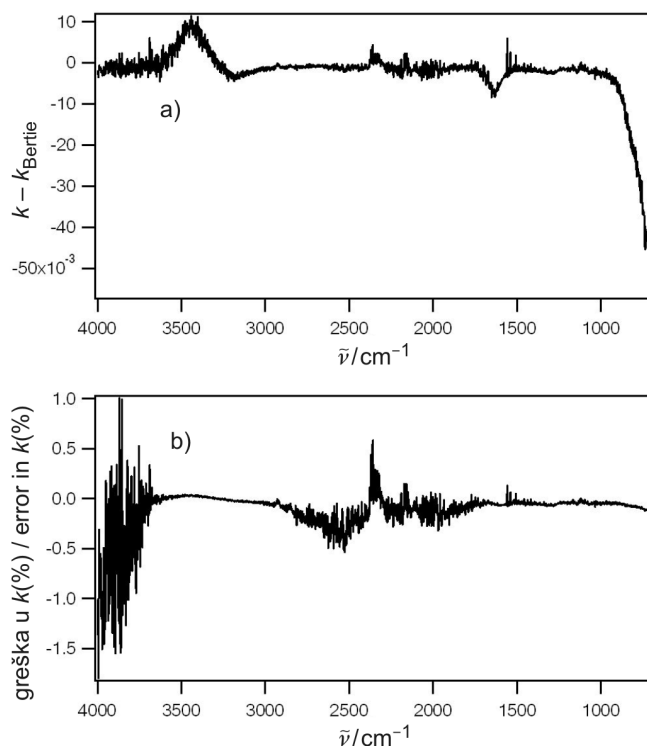
vanjem točaka do $\tilde{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}$ nije reproducirano ponašanje vode u tom dijelu spektra. Ovaj problem bi se mogao riješiti upotrebom elementa ATR od nekog drugog materijala, npr. KRS-5, koji je propusan za IR do 250 cm^{-1} .¹²

Pogreške također postižu ekstremne vrijednosti pri valnim brojevima maksimuma vrpce u spektru vode. Ipak, pogreška nigdje ne prelazi vrijednost $\pm 1 \%$, što znači da je $\pm 3 \%$ u odnosu na vrpce. Zaključak $\tilde{\nu}$ je da se na taj način dobiveni apsorpcijski indeksi čiste vode razlikuju od standarda unutar eksperimentalne pogreške (slika 9). Zaključak je da se procedura određivanja optičkih konstanti iz pATR($\tilde{\nu}$) spektara, razvijena za ćeliju⁸ CIRCLE može primijeniti u našem eksperimentu, gdje upotrebljavamo trostranu prizmu kao element ATR.

Zaključak

Uz pomoć metode prigušene totalne refleksije danas je moguće relativno jednostavno mjeriti intenzitete spektralnih vrpce u srednjem infracrvenom dijelu spektra sustava koji uključuju vodu. To je vrlo važno, jer je time omogućen čitav niz istraživanja, koja donedavno nisu bila moguća zbog vrlo jake apsorpcije vode.

Ovdje je pri obradi spektara primijenjena metoda koju su razvili Bertie i Lan⁸ uz pretpostavku geometrije ćelije CIRCLE ATR. Na temelju usporedbe spektara optičkih konstanti vode pokazano je da je metoda primjenjiva i na spektre dobivene uz geometriju trostrane dijamentne prizme, uz poštivanje nužnog uvjeta da je kut refleksije $\beta_0 = 45^\circ$.



Slika 9 – Spektar pogrešaka mjerenja u odnosu na Bertiev spektar apsorpcijskih indeksa vode.¹ a) Razlika $k - k_{\text{Bertie}}$; b) pogreška izražena u postocima $(k - k_{\text{Bertie}})/k_{\text{Bertie}}$

Fig. 9 – Spectrum of errors relative to Bertie's¹ absorption index spectrum of water. a) Difference $k - k_{\text{Bertie}}$; b) errors given as percentages $(k - k_{\text{Bertie}})/k_{\text{Bertie}}$

ZAHVALA

Ovaj rad je nastao u okviru projekta "Makrociklički ligandi, strukturne promjene otopina i molekularne spektroskopije", (br. projekta 098-0982904-2927), zahvaljujući potpori Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa. Isto tako, rad je nastao u sklopu francusko-hrvatskog bilateralnog projekta unutar programa integriranih akcija "Cogito" 2006.–2008. Voditelj oba projekta je dr. sc. Goran Baranović.

Popis simbola

List of symbols

- s – zračenje polarizirano paralelno u odnosu na graničnu ravninu optičkih sredstava
– parallelly polarised radiation with respect to optical interface
- p – zračenje polarizirano okomito u odnosu na graničnu ravninu optičkih sredstava
– perpendicularly polarised radiation with respect to optical interface
- r – amplituda reflektiranog zračenja, 1
– amplitude of reflected radiation, 1
- R – reflektancija, 1
– reflectance, 1
- $\alpha(\tilde{\nu})$ – molarna polarizabilnost, $\text{F m}^2 \text{ mol}^{-1}$
– molar polarisability, $\text{F m}^2 \text{ mol}^{-1}$

β_0	– kut refleksije, ° – angle of reflection, °
n_0	– indeks loma optički gušćeg sredstva, 1 – refraction index of optically denser medium, 1
n_1	– indeks loma optički rjeđeg sredstva, 1 – refraction index of optically rarer medium, 1
N_R	– efektivni broj refleksija, 1 – effective number of reflections, 1
λ	– valna duljina, nm – wavelength, nm
$\tilde{\nu}$	– valni broj, cm^{-1} – wavenumber, cm^{-1}
θ	– fazni kut, ° – phase angle, °
\hat{n}	– kompleksni indeks loma, 1 – complex refractive index, 1
n	– realni dio kompleksnog indeksa loma, 1 – real part of the complex refractive index, 1
κ	– indeks prigušenja, 1 – attenuation index, 1
k	– imaginarni dio kompleksnog indeksa loma (apsorpcijski indeks), 1 – imaginary part of the complex refractive index (index of absorption), 1
E	– električno polje, V m^{-1} – electric field, V m^{-1}
d_p	– dubina prodiranja zračenja, μm – penetration depth of radiation, μm
$K(\tilde{\nu})$	– spektar linearnih apsorpcijskih koeficijenata, cm^{-1} – linear absorption index spectrum, cm^{-1}
$A(\tilde{\nu})$	– spektar dekadске apsorbcije, 1 – decadic absorbance spectrum, 1
$\text{ATR}(\tilde{\nu})$	– spektar prigušenja pri totalnoj refleksiji, 1 – attenuated total reflection spectrum, 1
$\rho\text{ATR}(\tilde{\nu})$	– spektar negativnih dekadskih logaritama prigušenja pri totalnoj refleksiji, 1 – spectrum of negative decadic logarithm of attenuated total reflection, 1
I	– intenzitet, mW cm^{-2} – intensity, mW cm^{-2}
$\epsilon_m(\tilde{\nu})$	– molarni apsorpcijski koeficijent, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ – molar absorption coefficient, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\epsilon'(\tilde{\nu})$	– spektar realnih dielektričkih konstanti, F m^{-1} – real dielectric constant spectrum, F m^{-1}
$\epsilon''(\tilde{\nu})$	– spektar imaginarnih dielektričkih konstanti, F m^{-1} – imaginary dielectric constant spectrum, F m^{-1}

$\hat{\alpha}_m(\tilde{\nu})$	– spektar molarne polarizabilnosti, $\text{F m}^2 \text{mol}^{-1}$ – molar polarisability spectrum, $\text{F m}^2 \text{mol}^{-1}$
ϑ	– temperatura, °C – temperature, °C
z	– udaljenost, nm – distance, nm
e	– pogreška, u ovom radu jedinica je 1 – error, in this paper the unit is 1

Literatura:**References:**

1. J. E. Bertie, M. K. Ahmed, H. H. Eysel, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2210.
2. J. Fahrénport, *Spectrochim. Acta* **17** (1961) 698.
3. N. Biliškov, G. Baranović, *J. Mol. Liquids* **144** (2009) 155.
4. J. J. Max, C. Chapados, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 4626.
5. J. E. Bertie, Z. Lan, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 4111.
6. J. J. Max, C. Chapados, *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **47** (2002) 72.
7. J. J. Max, C. Chapados, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 5632.
8. J. E. Bertie, Z. Lan, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 8502.
9. N. Biliškov, *Struktura i dinamika binarnih tekućih smjesa vode s formamidom, N-metilformamidom i N, N-dimetilformamidom*. Doktorska disertacija, Prirodoslovno – matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2009.
10. A. A. Clifford, B. Crawford *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 1536.
11. C. J. F. Böttcher, *Polarisation at Optical Frequencies*, u *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, Amsterdam, 1952, str. 228–291.
12. N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Interscience, New York, 1967.
13. J. E. Bertie, C. D. Keefe, R. N. Jones, *Tables of Intensities for the Calibration of Infrared Spectroscopic Measurements in the Liquid Phase*, IUPAC Chemical Data Series No. 40, Blackwell Science, Oxford, 1995.
14. J. S. Plaskett, P. N. Schatz, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 612.
15. J. A. Bardwell, M. J. Dignam, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 5468.
16. I. N. Bronštejn, K. A. Semendžajev, *Matematički priručnik za Inženjere i studente*. Tehnička knjiga, Zagreb, 1991.
17. J. E. Bertie, S. L. Zhang, C. D. Keefe, *J. Mol. Struct.* **324** (1994) 157.
18. D. E. Edwards, H. R. Philipp, *Cubic Carbon (Diamond)*, u E. D. Palik (ur.) *Handbook of Optical Constants of Solids*, Vol. 1. Academic Press, New York, 1985.
19. <http://www.ualberta.ca/~jbertie/JBDownload.HTM>
20. J. E. Bertie, H. Clarke, M. Khalique Ahmed, H. H. Eysel, *Croat. Chem. Acta* **61** (1988) 391.

SUMMARY

**Determination of Optical Constants in the Mid-Infrared Spectral Range
by use of the Attenuated Total Reflection Method***N. Biliškov*

Infrared (IR) spectroscopy is one of the most useful experimental methods in the investigation of hydrogen-bonded systems. However, application of transmission IR spectroscopy to aqueous systems is only of limited value due to the very strong water absorption. The necessity of very short pathlengths to obtain quantitative spectra is accompanied by very low reproducibility of the spectra obtained in such a way. However, in the last two decades, a reliable procedure which allows the calculation of optical constants [real $n(\tilde{\nu})$ and imaginary $k(\tilde{\nu})$ part of the complex refraction index $\hat{n}(\tilde{\nu})$] from the spectra obtained by use of the attenuated total reflection (ATR) technique p ATR($\tilde{\nu}$), has enabled a very accurate quantitative IR spectroscopy of liquid systems containing water.

The use of calibrated infrared attenuated total reflection spectroscopy is discussed in the present work. The paper is organised as follows. After a short introduction, a theoretical clarification of processes corresponding to the attenuated total reflection is given. Here, an analysis of the process through Fresnel equations is followed by the discussion of the specific terms, such as effective number of reflections and penetration depth. In these terms, the difference between spectra obtained by transmission $A(\tilde{\nu})$ and by ATR p ATR($\tilde{\nu}$) was explained, specifying also the relation, through optical constants $n(\tilde{\nu})$ and $k(\tilde{\nu})$, between these two forms of the IR spectra of the same system.

The next section discusses the most reliable and up-to-date method for determining the optical constants of the ATR spectra, provided by Bertie and Lan (*J. E. Bertie, Z. Lan, J. Chem. Phys.* **105** (1996) 8502). This method calculates optical constants from s -polarised ATR spectra by a modified Kramers-Krönig transform of the reflectance $R_s(\tilde{\nu})$ to the phase shift on reflection $\theta_s(\tilde{\nu})$. However, the method is developed only for the specific conditions of the ATR experiment, i. e. for CIRCLE cell, with a 45° incident angle and with equal intensities of s - and p -polarised light.

Due to the different geometry of the ATR cell which is used in our laboratory (trigonal prism with an incident angle of 45°), the use of the method by Bertie and Lan to calculate optical constants from the ATR spectra obtained here is examined. From a calibrated single reflection spectra of water at 25°C , obtained through a single-reflection Golden Gate ATR accessory, optical constants of water were calculated. The results are then compared by standard refraction and absorption index spectrum of water (*J. E. Bertie, M. K. Ahmed, H. H. Eysel, J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2210). The difference between absorption index spectra $k(a)$ was shown to be within the experimental error.

*Ruder Bošković Institute, Laboratory
of Molecular Spectroscopy
Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia*

*Received April 6, 2009
Accepted September 17, 2009*