

## ТЕРМОСТАТИРОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ В СПЕКТРОМЕТРЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДИКИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

© 2013 г. А. В. Хахалин\*, \*\*, А. В. Королёва\*, Я. Н. Ширшов\*

\*Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова  
Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 2

\*\*Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН

Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 32А

E-mail: avkhakhalin@mail.ru, koroleva.phys@mail.ru, yns@bk.ru

Поступила в редакцию 25.02.2013 г.

Описана система внешнего термостатирования конденсированных образцов в ячейке инфракрасного (и.к.) фурье-спектрометра MIDAC M4000. Основным элементом системы является разработанный авторами термостатированный металлический брусок. Система предназначена для исследования и.к.-спектров образцов с помощью методики нарушенного полного внутреннего отражения (н.п.в.о. или ATR-спектроскопия). Штатный диапазон термостатирования образцов в данной модели спектрометра при использовании методики н.п.в.о. составляет от комнатной температуры до 100°C с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Изменение температуры в термостатированном бруске осуществляется с помощью хладагента внешнего термостата, а ее регистрация – двумя термометрами (контактный для ячейки и инфракрасный для образца). Предлагаемый подход позволяет термостатировать образец в диапазоне температур от  $-12$  до  $80^\circ\text{C}$  с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

DOI: 10.7868/S0032816213060219

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование температурной зависимости спектров поглощения важно при изучении структуры и свойств веществ в конденсированном состоянии [1–3]. Стандартный прибор для изменения температуры и термостатирования обычно содержит: устройство для измерения температуры объекта; термодатчик для регистрации отклонения температуры от ее требуемого значения; устройство для формирования и усиления сигнала рассогласования. С помощью последнего обеспечивается управление схемой включения и выключения устройства для изменения температуры объекта.

В качестве технического решения, которое позволяет поддерживать требуемую температуру исследуемого объекта, часто используют проточные системы с переносом (или отбором) тепла за счет прокачки хладагента от термостата [4]. Кроме того, применяются системы с электронагревателями или с элементами Пельтье [5].

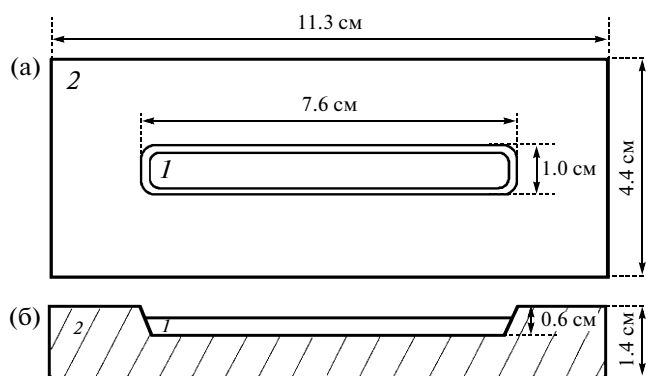
Нами разработано устройство для и.к.-фурье-спектрометра MIDAC M4000 (далее спектрометр) компании “MIDAC Corporation” (США), позволяющее с помощью методики нарушенного полного внутреннего отражения (н.п.в.о.) регистрировать спектры (ATR-спектры) поглощения веществ в конденсированном состоянии в диапазоне как

положительных ( $0-80^\circ\text{C}$ ), так и отрицательных температур (от  $0$  до  $-12^\circ\text{C}$ ) с точностью установки и измерения температуры образца  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . (Стандартный диапазон исследуемых температур образца для спектрометра данной модели, реализуемый с помощью штатного термостата, составляет от комнатной до  $100^\circ\text{C}$ .) В настоящее время производители спектрометра MIDAC M4000 не предоставляют технического решения по расширению диапазона исследуемых температур до отрицательных значений [6]. Компания “PIKE Technologies” (США) предлагает к HATR-устройству, используемому в спектрометре MIDAC M4000, модуль, позволяющий охлаждать образец, но лишь до  $0^\circ\text{C}$  [7].

Одним из возможных вариантов решения проблемы охлаждения образца до отрицательных температур могло быть устройство, основанное на эффекте Пельтье. Однако в нашем случае оно не применимо, так как отсек для образцов в спектрометре по своим размерам мал для размещения в нем системы термоэлектрического охлаждения.

### ОПИСАНИЕ ТЕРМОСТАТИРУЮЩЕГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ СПЕКТРОМЕТРА

В исходный комплект спектрометра MIDAC M4000 входит штатный термостат “Auto Pro Temperature Controller (Series 988)” производства компании “PIKE Technologies”, позволяющий изме-



**Рис. 1.** Ячейка для получения спектров конденсированных образцов: **а** – вид сверху; **б** – вид сбоку. **1** – кристалл ячейки из ZnSe или Ge; **2** – металлическая часть ячейки.

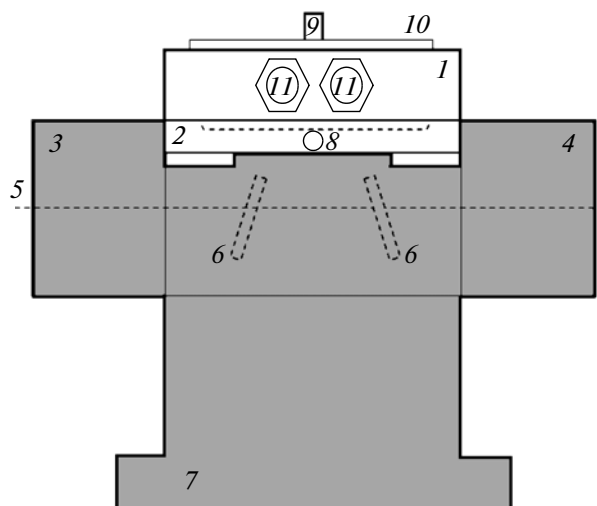
нять температуру от комнатной до 100°C с точностью ±1°C. Температура определяется по табло термостата, непосредственно температура образца в ячейке спектрометра не измеряется. Для изменения температуры образца применяется специальная нагреваемая ячейка производства компании “PIKE Technologies”, соединяемая со штатным термостатом. Помимо нагреваемой ячейки, в нашем распоряжении также имелись ненагреваемые ячейки без возможности соединения со штатным термостатом, но с различными спектральными характеристиками (рис. 1).

Основной элемент ячейки – кристалл селенида цинка (ZnSe) или германия (Ge), верхняя поверхность которого образует дно объема, вырезанного в металлической форме с размерами, указанными на рис. 1. В этот объем помещают исследуемое вещество. Для предотвращения растрескивания кристалла его температура не должна отличаться от температуры образца более чем на 30°C.

Для получения спектров использовался метод н.п.в.о., достоинством которого является многократное отражение излучения от образца (в нашем случае 10 раз) с проникновением в него на глубину ~10<sup>-4</sup>–10<sup>-3</sup> см, что повышает точность спектра.

В данной установке ATR-оборудование представлено в горизонтальном исполнении в виде стандартного NATR-устройства производства компании “PIKE Technologies” (США). NATR-устройство предназначено для крепления ячейки и содержит внутренние зеркала, основание и защитные кожухи. Расположение элементов в NATR-устройстве показано на рис. 2.

Для расширения диапазона исследуемых температур до отрицательных значений и улучшения точности определения температуры образца была создана система внешнего термостатирования ячейки спектрометра на основе разработанного нами и изготовленного механиками физического



**Рис. 2.** Схема расположения элементов в NATR-устройстве. **1** – термостатирующий брусок; **2** – ячейка; **3** – левый защитный кожух; **4** – правый защитный кожух; **5** – оптическая ось спектрометра; **6** – внутренние зеркала; **7** – основание; **8** – место съема температуры контактным термометром; **9** – и.к.-термометр; **10** – крышка из оргстекла; **11** – латунные оливки.

факультета МГУ термостатирующего бруска из латуни (марки ЛС 59) (рис. 3), жидкостного низкотемпературного термостата KRIO-VT-01 (“Термэкс”, Россия) и двух термометров (контактного и инфракрасного). Термостатирующий брусок представляет собой параллелепипед с выфрезерованной внутренней центральной сквозной выемкой, предназначенной для контроля температуры образца. Для уменьшения теплотерь в ходе эксперимента выемка может быть закрыта крышкой, в нашем случае – из оргстекла. Выбор в качестве материала бруска латуни марки ЛС 59 обоснован тем, что при более низком коэффициенте теплопроводности латунь легче обрабатывается и меньше окисляется, чем медь, а в отличие от алюминия – паяется.

Термостатирующий брусок укладывается на поверхность ненагреваемой ячейки так, чтобы не контактировать с ее кристаллом. Металл ячейки с хорошей теплопроводностью обеспечивает постепенное выравнивание температур. Контактная поверхность бруска подвергнута токарной обработке для уменьшения ее шероховатости. Для циркуляции хладагента в бруске вокруг внутренней центральной сквозной выемки высверливалась система каналов Ø1 см. Отверстия каналов на поверхности запаивались латунными заглушками, которые обеспечивали точную и хорошую фиксацию охлаждающего бруска на ячейке (см. рис. 3). Размеры и симметрия бруска подбирались в соответствии с геометрическими параметрами ячейки. Масса охлаждающего бруска 500 ± 50 г обеспечи-

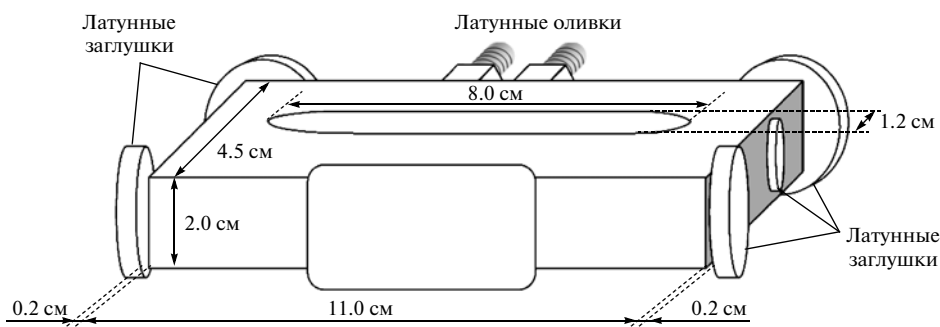


Рис. 3. Конструкция термостатирующего бруска.

вала достаточную прижимную силу и, следовательно, хороший теплообмен с ячейкой.

Изменение температуры в бруске осуществлялось с помощью хладагента низкотемпературного жидкостного термостата КРИО-VT-01 (далее термостат), позволяющего изменять температуру хладагента от  $-30$  до  $100^{\circ}\text{C}$ . Хладагент в термостате представляет собой смесь дистиллированной воды и глицерина в объемном соотношении 1:1, что обеспечивает хорошее перемешивание жидкостей хладагента в термостатируемой ванне. Хладагент замерзает при температурах ниже  $-25^{\circ}\text{C}$ , является безвредным и свободно циркулирует по шлангам.

Для соединения входов и выходов охлаждающего бруска с ПВХ-шлангами термостата были выточены и припаяны к бруску латунные оливки с внутренним диаметром 1 см (см. рис. 3). Шланги дополнительно не теплоизолировались в процессе работы термостата. Их длина составляла 150 см.

Теплопотери в шлангах и охлаждающем бруске вследствие их контакта с окружающей воздушной средой ограничивали минимально и максимально достижимые на поверхности ячейки температуры ( $-11$  и  $80^{\circ}\text{C}$  соответственно). Перед снятием спектра образца снимался спектр фона (образец не помещен в ячейку), который впоследствии автоматическими штатной программой управления спектрометром вычитался из спектра образца с фоном.

Спектр фона необходимо измерять при одинаковой с образцом температуре, поэтому сначала ячейка без образца нагревалась (или охлаждалась) до требуемой температуры. Температура ячейки определялась путем измерения температуры ее поверхности контактным термометром (зонд Testo AG102 высокоточного эталонного измерительного прибора Testo 950 производства Германии) с использованием в месте контакта с ячейкой теплопроводной пасты АлСил-3. Термометр позволяет измерять температуру от  $-50$  до  $400^{\circ}\text{C}$  с точностью до  $0.1^{\circ}\text{C}$ . Разница температур поверхности ячейки и устанавливаемой на табло термостата в среднем составляла  $3.2 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$  и в нашем случае зависела

от температур хладагента в термостате и воздуха в лаборатории.

Для измерения температуры образца нами использовался бесконтактный и.к.-термометр «Кельвин-ИКС с индикатором» (далее и.к.-термометр) производства российской компании ЗАО ЕВРО-МИКС. Термометр позволяет измерять непосредственно температуру поверхности образца в диапазоне от  $-40$  до  $350^{\circ}\text{C}$  с точностью  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Поле зрения термометра составляет  $5^{\circ}$ . Коэффициент излучательной способности для дистиллированной воды принимался равным 0.93. Инфракрасный термометр вмонтирован в крышку из оргстекла, которая закрывает в процессе эксперимента внутреннюю центральную сквозную выемку в бруске. Прозрачность оргстекла позволяет контролировать фазовое состояние образца в ячейке.

По результатам калибровочных измерений температуры поверхности ячейки и образца отличались в среднем на  $1^{\circ}\text{C}$  (в качестве образца мы использовали дистиллированную воду). Температура образца, полученная по данным и.к.-термометра, была в среднем на  $1^{\circ}\text{C}$  ниже температуры поверхности ячейки, измеренной контактным термометром.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

С помощью реализованного термостатирующего устройства был проведен ряд экспериментальных работ по исследованию и.к.-спектров переохлажденной дистиллированной воды и полученного из нее льда (исследования проводились на приборе MIDAC M4000) (рис. 4). Полученные спектры хорошо согласуются с литературными данными [8].

Эксперимент по снятию и.к.-спектра образца при определенной температуре был разделен на несколько этапов. Первоначально выдерживалось время для установления в термостате требуемой температуры. При охлаждении термостата от  $0^{\circ}\text{C}$  до необходимой отрицательной температуры это время составляло от 4 до 35 мин (в зависимости от требуемой температуры). Затем измерялась

температура поверхности ячейки, что занимало ~2 мин. Следующий этап – снятие спектра фона. Длительность этого этапа зависела от установленного разрешения спектрометра и числа сканов. При выбранном нами разрешении  $8\text{ см}^{-1}$  и числе сканов, равном 200, снятие фона занимало ~3 мин. При разрешении  $0.5\text{ см}^{-1}$  и числе сканов 60 – около 10 мин. На заполнение дистиллированной водой ячейки и измерение температуры образца и.к.-термометром уходило ~2 мин. Следующий этап – снятие спектра образца. Длительность этого этапа также зависела от разрешения и числа сканов. В случае установленного разрешения  $8\text{ см}^{-1}$  при числе сканов, равном 50, длительность снятия спектра образца составляла ~50 с, при разрешении  $0.5\text{ см}^{-1}$  и числе сканов 30 – примерно 5 мин. Таким образом, время между завершением снятия спектра фона и спектра образца в нашем случае занимало от 2 мин 50 с до 7 мин. Общее время эксперимента составляло от 11 мин 50 с до 54 мин.

В процессе эксперимента при отрицательных температурах на бруске замерзает вода, образуемая за счет конденсации. Уменьшается влажность в отсеке для размещения исследуемого образца, что, в свою очередь, вместе с более высокой температурой НАТР-устройства по сравнению с температурой бруска препятствует образованию конденсата на зеркалах НАТР-устройства. При понижении температуры образца с 0 до  $-11^\circ\text{C}$  влажность в отсеке уменьшалась от 15.8 до 13.6% (по измерениям, проведенным с помощью зонда измерительного прибора Testo 950).

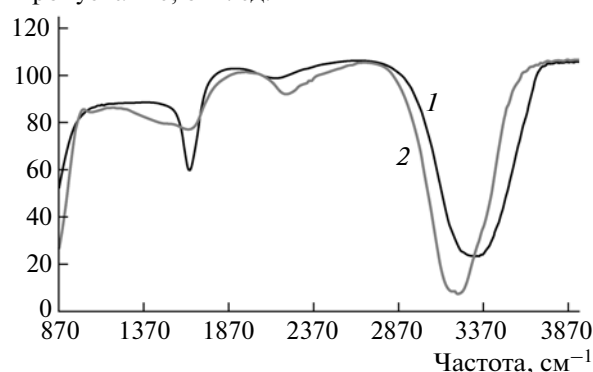
### ВЫВОДЫ

Реализованная с использованием внешнего термостатирующего бруска система охлаждения образца обладает следующими достоинствами:

- высокой точностью термостатирования образца и измерения его температуры ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ );
- большой продолжительностью термостатирования (время непрерывной работы термостата не ограничено производителем);
- отсутствием конденсата в процессе эксперимента при отрицательных температурах на зеркалах НАТР-устройства и ячейки;
- безопасностью для здоровья используемого хладагента.

В штатном исполнении функция термостатирования в и.к.-фурье-спектрометре MIDAC M4000 привязана к конкретной ячейке. Предложенное решение, помимо расширения температурного диапазона, позволяет работать с различными име-

Пропускание, отн. ед.



**Рис. 4.** Инфракрасные спектры переохлажденной до  $-6^\circ\text{C}$  воды (1) и льда при температуре  $-12^\circ\text{C}$  (2), полученные на спектрометре MIDAC M4000 с помощью разработанного термостатирующего устройства (использовалась ячейка с кристаллом германия (Ge), разрешение спектрометра  $8\text{ см}^{-1}$ ).

ющимися в наличии и поставляемыми производителем ненагреваемыми ячейками (с кристаллом из ZnSe или Ge). Необходимая ячейка выбирается, исходя из ее оптических параметров, в зависимости от решаемых задач.

Стоимость нагреваемой (штатными устройствами) ячейки составляет ~100 тыс. рублей, а ненагреваемой – около 50 тыс. рублей. Использование предложенной нами системы внешнего термостатирования конденсированных образцов, помимо реализации вышеприведенных достоинств, позволяет более экономично, чем ранее, использовать расходные материалы спектрометра.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freda M., Piluso A., Santucci A., Sassi P. // Appl. Spectrosc. 2005. V. 59. № 9. P. 1155.
2. Maréchal Y. // J. Mol. Struct. 2011. V. 1004. P. 146.
3. Libnau F.O., Kvalheim O.M., Christy A.A., Toft J. // Vib. Spectrosc. 1994. V. 7. P. 243.
4. Langford V.S., McKinley A.J., Quickenden T.I. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 8916.
5. Баклагин А.С., Шмелёв О.Я. // ПТЭ. 1983. № 5. С. 156.
6. Сайт компании производителя спектрометра MIDAC M4000. [www.midac.com](http://www.midac.com)
7. Сайт компании "PIKE Technologies". [www.piketech.com](http://www.piketech.com)
8. Wagner R., Benz S., Möhler O. et al. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 7099.