

Infrared Spectrometry

ATR光谱的
取向效应

Spectrum™ Two

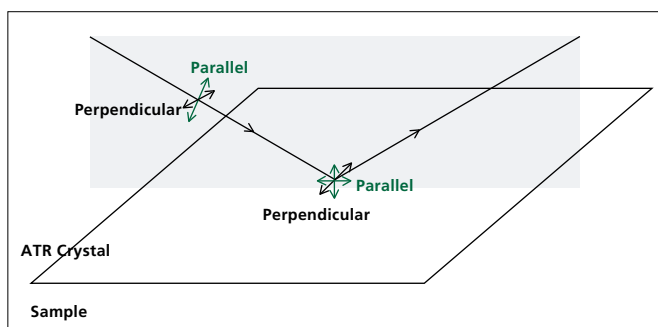


图1 ATR实验中的偏振现象。

ATR光谱的取向效应

在ATR测试过程中，发生全反射的红外光在晶体表面之外产生消逝电场。该消逝电场在空间各个方向均存在分量，但是强度不一，使得ATR光谱容易受到样品中各向异性因素的影响。因此，样品红外谱带的相对强度可能随其放置方式而改变。此效应已经被用于测试表面膜和聚合物的取向程度。然而，如果没有考虑到各向异性的可能性，上述因素可能导致意外的光谱变化。

入射光的电场包含平行和垂直于入射平面的分量（如图1所示）。对于硒化锌或金刚石晶体，ATR测试中平行于入射平面的分量具有更长的有效光程。因此，相对于偶极矩变化垂直于入射平面的振动模式，该因素增强了偶极矩变化平行于入射平面的振动模式的吸光度。¹

制造产品的取向

通过铸模和挤压等过程制造的产品，其高分子链经常具有优势取向，从而可能导致ATR光谱的显著变化。图2中两张光谱来自同一个聚乳酸杯子，差别仅仅在于两次测试之间将样品旋转了90度。两张光谱的吸收谱带相对强度有很大不同，例如 1750 cm^{-1} 处的C=O谱带与 1200 cm^{-1} 附近的谱带。谱带重叠处的谱峰位移也很明显。这些差异足以影响材料的鉴别。在鉴别过程中，经常会用到相似度算法。上述两张光谱之间的相似度为0.903，而相同材料的相似度典型阈值一般为0.985。这个杯子是铸模产品，其制造过程导致了高分子链具有优势取向。ATR方法可以用于定量测试取向程度，而取向程度可能是确定样品机械性质——例如碳酸饮料包装瓶的抗圆周应力性质——的重要参数。

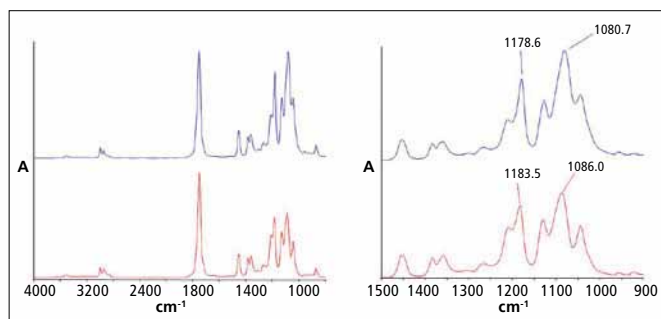


图2 聚乳酸杯子的光谱，两次测试之间样品旋转了90度。

图3所示为另外一个样品。该样品为涂覆了聚丙烯的蜡光纸，两次测试之间将样品旋转了90度。 $1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱带相对强度的变化，与拉伸聚丙烯膜的偏振透射光谱强度变化相似。



Spectrum Two光谱仪与UATR附件

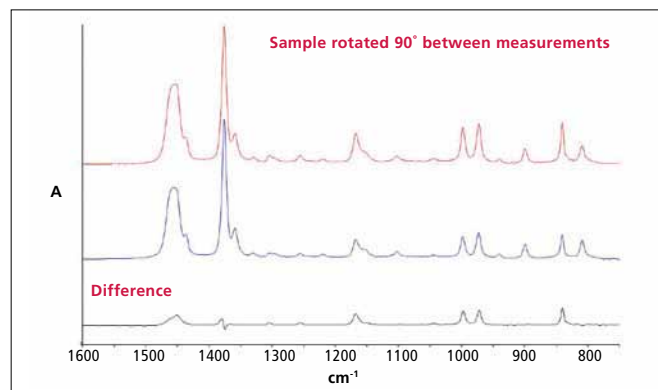


图3涂覆了聚丙烯的纸张的光谱，两次测试之间样品旋转了90度（在 1370 cm^{-1} 处归一化）。

使用偏振光

使用偏振器时，ATR光谱的取向效应更加明显。渐逝电场包含平行和垂直于界面的分量。偏振器的透过方向垂直于入射平面时，渐逝电场与晶体表面平行，在垂直于晶体表面的方向上没有分量。如果样品相对于晶体表面具有一定程度的取向，入射光的偏振方向改变会导致吸收谱带强度的变化。上述原理已经被用于研究表面薄层和薄膜的取向效应。²含有高岭石（陶土）的纸张的光谱就是一个例子。这种纸张中存在片状晶体，其方向趋于与表面平行。一些振动模式的偶极矩变化排列于晶体平面内，而另外一些振动模式的偶极矩变化垂直于晶体平面。使用非偏振光的ATR光谱和KBr压片法透射光谱中羟基吸收峰的相对强度类似。设置偏振器使入射光方向垂直于入射平面时， 3694 和 3653 cm^{-1} 处的羟基吸收峰强度显著降低，说明其偶极矩变化大部分垂直于样品表面，而 3670 和 3620 cm^{-1} 处的吸收峰基本不变（如图4所示）。 1100 cm^{-1} 附近的Si-O键吸收区域也能看到显著的取向效应。

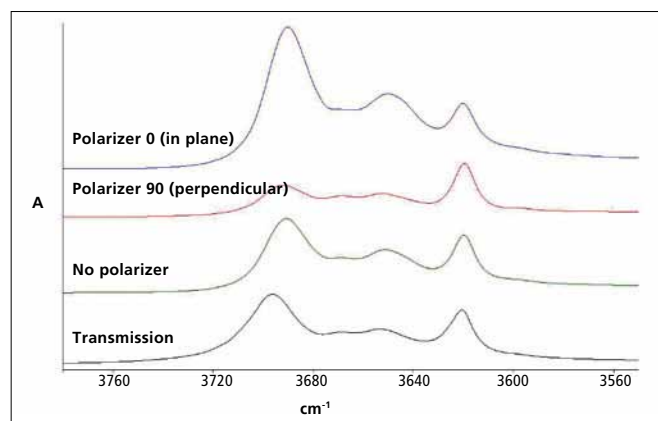


图4 含有高岭石的纸张的OH吸收峰。

晶体粉末的偏振光谱

即使体相材料没有各向异性，很多晶体粉末的ATR光谱也表现出类似的取向效应。如果晶体粉末在ATR晶体表面有一定程度的优势取向，就会出现上述取向效应。抗惊厥药卡马西平（氨甲酰苯）的光谱就是一个显著的例子（如图5所示）。虽然使用不同偏振光得到的光谱看起来非常相似，但是通过光谱差减可以看到明显的差异。3000 cm^{-1} 以上的区域包含3465和3160 cm^{-1} 处的 NH_2 伸缩振动峰，以及C-H键伸缩振动峰。将偏振角从0度变到90度时，相对于NH反对称伸缩振动峰和酰胺I带，3160 cm^{-1} 处的NH对称伸缩振动峰和CH伸缩振动峰减弱更显著。通过光谱差减消除C-H伸缩振动峰，差谱表明3465 cm^{-1} 处吸收峰的偏振性质与这一区域的其他吸收峰不同，但是与1675 cm^{-1} 处的酰胺I带相似。上述结果明确包含了这些振动模式相关的偶极矩变化相对取向信息。该方法可以帮助指认振动吸收峰，也可以用于研究分子几何结构。

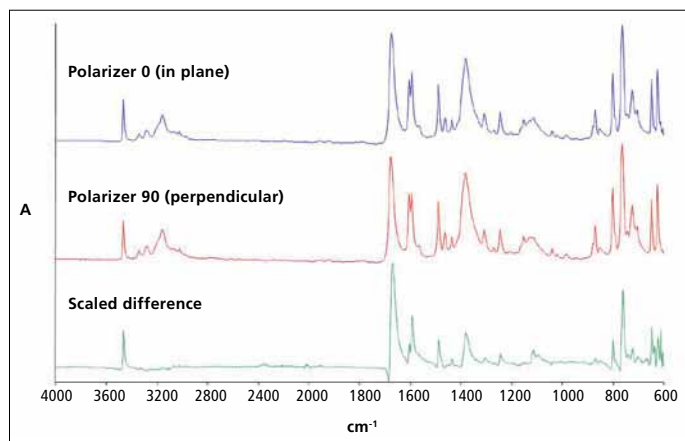


图5 卡马西平的偏振ATR光谱。

总结

在测量可能存在各向异性的样品ATR光谱时一定要小心谨慎。特别是在测试通过铸模和挤压等过程制造的产品时，样品放置方式可能导致光谱的显著变化。这种光谱差异可能足以影响材料的鉴别。使用偏振光测试时，粉末的光谱可能表现出明显的取向效应。然而，使用非偏振光测试时，粉末光谱的取向效应基本可以忽略。

参考文献

1. Harrick, N.J. *Internal Reflection Spectroscopy*. John Wiley & Sons Inc. (1967).
2. F. Friedrich and P.G. Weidler, *App. Spectry.*, 64(5) 500-506 (2010).

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：800 820 5046 或 021-38769510

传真：021-50791316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。