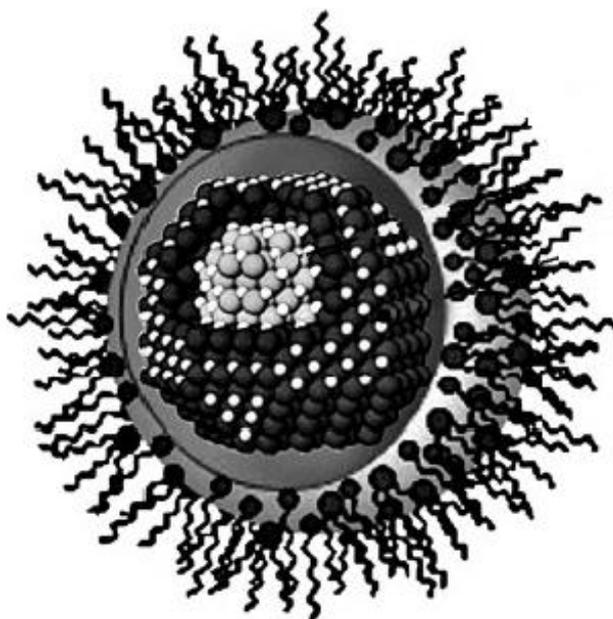


 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.К. Вишератина, А.П. Литвин, А.О. Орлова

**ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ
НАНОСТРУКТУР**

Лабораторный практикум



**Санкт-Петербург
2016**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.К. Вишератина, А.П. Литвин, А.О. Орлова

**ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ
НАНОСТРУКТУР**

Лабораторный практикум

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2016

Вишератина А.К., Литвин А.П., Орлова А.О. Введение в спектроскопию наноструктур. Лабораторный практикум. – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 57 с.

Лабораторный практикум предназначен для бакалавров факультета фотоники и оптоинформатики, обучающихся по профилю «Физика наноструктур» по направлению подготовки 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика» и содержит описание лабораторных работ к дисциплине «Фотофизика наноструктур». Практикум также может быть рекомендован студентам старших курсов физико-технических специальностей, а также магистрантам, специализирующимся в области применения оптических методов в нанотехнологии.

Рекомендовано к изданию Ученым советом факультета фотоники и оптоинформатики. Протокол Совета № 6 от 25.05.2016 г.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2016

© А.К. Вишератина, А.П. Литвин, А.О. Орлова, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторная работа №1	
Ознакомление с устройством и принципом работы спектральной установки	5
Лабораторная работа №2	
Измерение ИК-спектров полимерных пленок	19
Лабораторная работа №3	
Измерение ИК-спектров наночастиц	31
Лабораторная работа №4	
Измерение спектров поглощения многокомпонентных растворов	34
Лабораторная работа №5	
Измерение люминесцентных характеристик растворов коллоидных полупроводниковых квантовых точек	42
Лабораторная работа №6	
Определение квантового выхода люминесценции квантовых точек	54

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум к дисциплине «Фотофизика наноструктур» по программе «Физика наноструктур» разработан с учетом специфики подготовки бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

Основная цель настоящего лабораторного практикума: привить студентам навыки научно-исследовательской работы в области физики наноструктур и продемонстрировать широкие возможности использования методов молекулярной спектроскопии при исследовании наноструктурированных материалов. Практикум позволяет приобрести навыки работы на современном спектральном оборудовании и освоить пробоподготовку образцов коллоидных наночастиц.

Описания лабораторных работ содержат краткие теоретические сведения о взаимодействии света с веществом, методах регистрации спектров излучения в УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОЗНАКОМЛЕНИЕ С УСТРОЙСТВОМ И ПРИНЦИПОМ РАБОТЫ СПЕКТРАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- приобретение навыков работы со спектральными приборами;
- ознакомление с принципами работы монохроматоров и оптическими схемами Черни-Тернера и Роуланда;
- регистрация спектра ртутной лампы и спектра He-Ne лазера в спектральном диапазоне 1000–2000 нм.

ОБОРУДОВАНИЕ

- дифракционный ИК-монохроматор;
- дифракционный монохроматор Acton-2558;
- He-Ne лазер;
- лампа накаливания;
- люминесцентная лампа.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Методы спектрального анализа поглощенного, испущенного, отраженного или рассеянного оптического излучения позволяют получить информацию о физических и химических свойствах объектов. Оптическое излучение различных источников, за исключением лазеров, состоит из набора длин волн, и для выделения излучения в узком спектральном диапазоне необходимо использовать специальные оптические приборы. Такие спектральные приборы осуществляют разложение проходящего света на монохроматические составляющие. В спектральных установках они могут использоваться для выделения излучения заданного спектрального состава как до взаимодействия с образцом (спектроскопия возбуждения фотолюминесценции, спектроскопия рэлеевского рассеяния), так и после (фотолюминесцентная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния). Зачастую большой интерес представляет анализ спектрального состава используемого или генерируемого оптического излучения. Например, в широкополосной спектроскопии накачка-зондирование (возбуждение системы относительно мощным импульсом «накачки» и анализ изменений, произошедших в системе, слабым импульсом «зондирования») в качестве зондирующего излучения зачастую используется суперконтинуум, т.е. когерентное излучение со сверхшироким спектром. Однако для получения информации о его взаимодействии с веществом необходимо изначально точно знать

спектральный состав самого суперконтинуума, что и требует его анализа с использованием спектральных приборов.

Наиболее распространенным спектральным прибором является монохроматор (от греч. *mono-*, один, *chroma*, цвет, и лат. суффикс *-ator*, посредник). Монохроматор раскладывает излучение на составляющие, используя различные физические явления – дисперсию (призмные монохроматоры), дифракцию (монохроматоры с дифракционной решеткой) или интерференцию (интерференционные монохроматоры). Приборы, позволяющие наблюдать широкие области спектра, называют спектрографами, а одновременно выделяющими несколько узких спектральных полос – полихроматорами. Основными узлами монохроматора являются входная и выходная спектральные щели и диспергирующий элемент, связанные посредством фокусирующих излучение элементов. Возможность сканирования спектра обеспечивается путем поворота диспергирующего элемента.

Дифракционные монохроматоры обладают рядом преимуществ – они могут быть использованы в различных спектральных областях (от глубокого ультрафиолета (УФ) до инфракрасной (ИК) области), а их дисперсия, и, следовательно, светосила, практически не меняется в пределах рабочего спектрального диапазона, поэтому они имеют наибольшее распространение. Дифракционная решетка представляет собой систему параллельных штрихов – нарезанных на определенном расстоянии канавок – которые вызывают взаимную интерференцию излучения. Решетки работают, как правило, на отражение. Угол между отражающей гранью и плоскостью решетки называется углом блеска. Традиционно в дифракционных монохроматорах применяются плоские дифракционные решетки в качестве диспергирующего элемента и сферические или параболические зеркала в качестве фокусирующей оптики. В монохроматорах с не слишком большим фокусным расстоянием наиболее часто используется схема Черни-Тернера с двумя зеркалами, приведенная на рисунке 1.1. Эта схема используется и в рассматриваемом в лабораторной работе монохроматоре Acton-2558.

Основное уравнение плоской дифракционной решетки выглядит следующим образом:

$$d(\sin \varphi - \sin \psi) = m\lambda, \quad (1.1)$$

где d – постоянная решетки, φ – угол дифракции, ψ – угол падения, λ – длина волны, m – целое число (порядок).

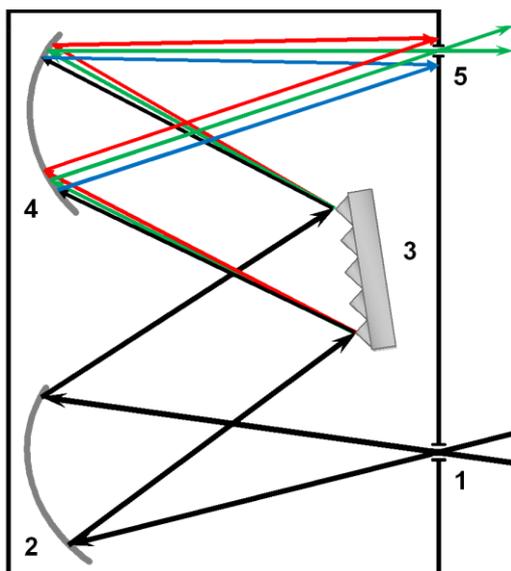


Рисунок 1.1 - Схема Черни-Тернера для дифракционного монохроматора. 1, 5 – входная и выходная щели; 2, 4 – фокусирующие вогнутые зеркала; 3 – плоская дифракционная решетка

На рисунке 1.2 схематично изображено разложение падающего на плоскую дифракционную решетку излучения.

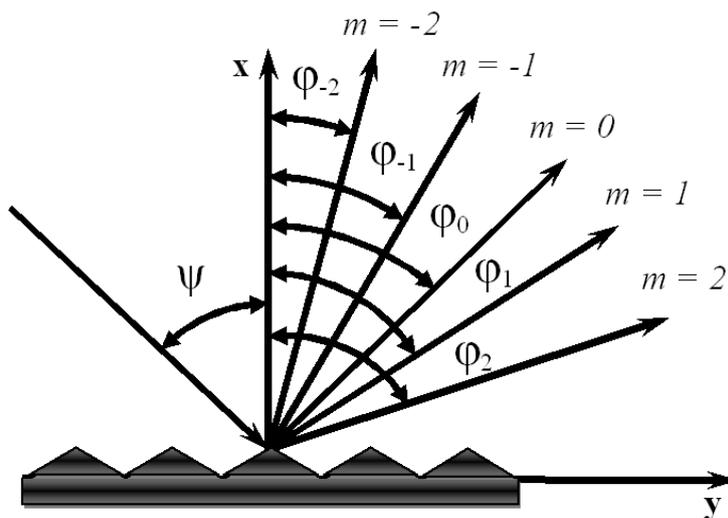


Рисунок 1.2 - Разложение плоской дифракционной решеткой падающего под углом ψ света на $m=-2 \dots m=2$ порядки, наблюдаемые под углами $\varphi_{-2} \dots \varphi_2$

При $m = 0$ (выражение 1.1) имеем спектр нулевого порядка – зеркальное отражение. Чтобы решетка давала спектр хотя бы первого порядка, должно выполняться условие $d > \lambda/2$ (поэтому для работы в области больших длин волн используются решетки с более редким расположением штрихов), это условие и максимизация разрешающей способности определяют выбор решетки. Из основного уравнения плоской

дифракционной решетки также видно, что угол дифракции зависит от длины волны излучения, при этом уравнение выполняется при множестве значений m . Это приводит к наложению линий различных порядков (т.е. соответствующих разным m). Спектральный интервал, в пределах которого можно работать без переналожения спектров соседних порядков, называется *областью свободной дисперсии* или *спектральной постоянной решетки*. Этот интервал численно равен длине волны одной из налагающихся спектральных линий, деленной на порядок спектра другой налагающейся линии. При необходимости работы в спектральном диапазоне, большем этого интервала, налагающиеся спектры устраняют введением светофильтров или установкой дополнительного призматического монохроматора.

Интенсивность главных интерференционных максимумов на дифракционной картине равна:

$$I = I_0 \frac{\sin^2 u}{u^2}, \quad (1.2)$$

где $u = \frac{\pi\alpha(\sin \varphi + \sin \psi)}{\lambda}$,

а I_0 – интенсивность падающего на дифракционную решетку излучения.

Достаточно часто также применяют вогнутую дифракционную решетку, схематичное изображение которой приведено на рисунке 1.3.

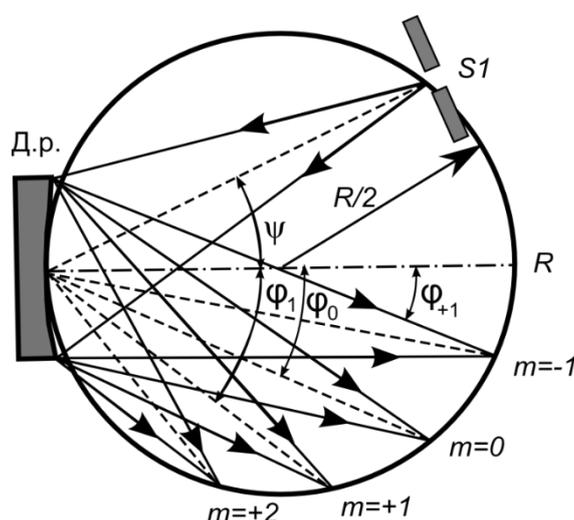


Рисунок 1.3 - Принцип действия вогнутой дифракционной решетки. Входная щель S1 и спектры разных порядков находятся на круге Роуланда с радиусом R

Вогнутые дифракционные решетки сочетают диспергирующие свойства плоской решетки и фокусирующие свойства вогнутого зеркала, что позволяет освободить оптическую схему от специальной фокусирующей оптики. Поэтому такая схема дифракционного

монохроматора позволяет работать в области вакуумного ультрафиолета. Таким образом, для получения спектра достаточно использовать вогнутую дифракционную решетку и щель. Фокусное расстояние, а следовательно, геометрические размеры прибора с вогнутой дифракционной решеткой определяются только радиусом кривизны решетки. При этом изображение на входной щели и спектр на выходной щели оказываются расположенными на окружности, касательной к решетке в ее вершине, диаметр окружности равен радиусу кривизны R сферической поверхности дифракционной решетки. Этот круг называется кругом Роуланда (см. рисунок 1.3). Такая схема применяется в ИК-монохроматоре, используемом в данной лабораторной работе. Серьезным недостатком вогнутых дифракционных решеток является наличие астигматизма, который проявляется в том, что каждая точка изображения представляется решеткой не в виде точки, а в виде отрезка, перпендикулярного к кругу Роуланда (к линии дисперсии). Это обстоятельство значительно осложняет сбор света с выходной щели монохроматора.

Важными параметрами монохроматора являются разрешающая способность, светосила, угловая и линейная дисперсия, ширина спектрального интервала (спектральная ширина щели). Разрешающая способность монохроматора (R) с дифракционной решеткой равна произведению общего числа штрихов (m) на порядок спектра:

$$R = km. \quad (1.3)$$

Таким образом, работа в более высоких порядках позволяет добиться более высокой разрешающей способности, однако возможно наложение различных порядков. Угловая дисперсия D_φ определяет угол φ , на который диспергирующая система разделяет свет близких длин волн λ :

$$D_\varphi = \frac{d\varphi}{d\lambda}. \quad (1.4)$$

Линейная дисперсия D_l соответствует расстоянию Δl между центрами монохроматических изображений щели, отстоящих на интервал $\Delta\lambda$ и определяется как:

$$D_l = \frac{dl}{d\lambda}. \quad (1.5)$$

Полуширина наблюдаемого спектрального интервала $\delta\lambda_s$ определяется произведением обратной линейной дисперсии на ширину щели S (максимальную среди входной и выходной):

$$\delta\lambda_s = S \frac{d\lambda}{dl}. \quad (1.6)$$

Выбор ширины щелей определяется характером исследуемого спектра. Максимальный поток излучения пропускается при равенстве ширин входной и выходной щелей, поэтому такой режим работы

предпочтителен для случая сплошного спектра. Светосила пропорциональна геометрическим размерам щели и телесному углу, под которым свет попадает в прибор. Таким образом, для получения максимальной светосилы необходимо использовать диспергирующие элементы наибольшего размера, а также обеспечивать наибольшее возможное отношение высоты щели к фокусному расстоянию.

Помимо геометрических факторов, на светосилу влияет пропускание прибора. Потери в пропускании обусловлены процессами отражения и поглощения света оптическими элементами прибора. Они пропорциональны количеству оптических элементов, задействованных в схеме монохроматора, и возможны как на их поверхности, так и в толще материала, что обусловлено присутствием в них мелких дефектов. Отраженное и рассеянное от оптических элементов прибора излучение зачастую становится источником помех и ошибок измерения. Полностью устранить паразитный сигнал от отражения и рассеяния удастся лишь с помощью двойного или тройного (в спектроскопии комбинационного рассеяния) монохроматора. При работе в среднем ИК диапазоне следует дополнительно учитывать поглощение молекулами H_2O и CO_2 , поэтому ИК-монохроматоры следует вакуумировать или продувать осушенным азотом. На рисунке 1.4 показано, как селективное поглощение парами воды, углекислым газом, кислородом и озоном меняет спектр солнечного излучения при прохождении света через атмосферу Земли. Аналогично, потери, вызванные поглощением этими молекулами при прохождении света через оптическую систему, будут искажать спектр исследуемого вещества или источника света.

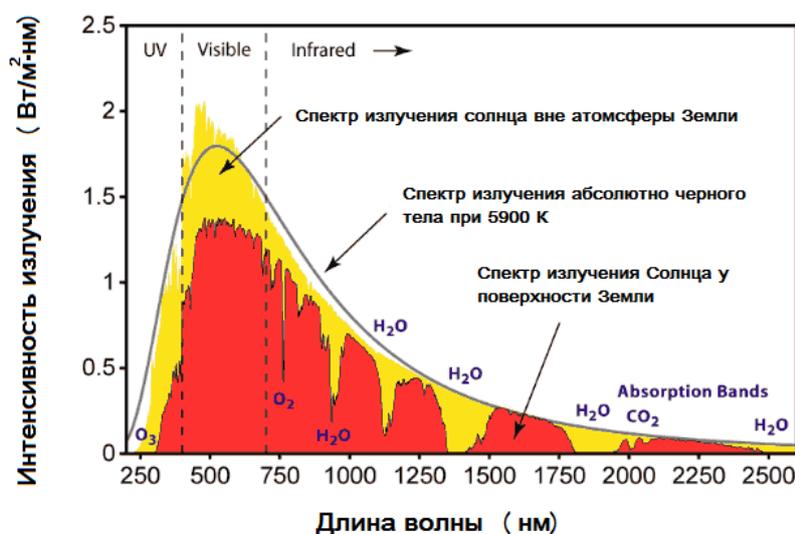


Рисунок 1.4 - Энергетический спектр Солнца и потери солнечного излучения в атмосфере Земли, вызванные поглощением молекулами O_2 , O_3 , H_2O , CO_2 [1]

Для правильной работы монохроматора требуется градуировка прибора. Она осуществляется по известным спектральным линиям, например, по спектру ртути. Для работы в широких спектральных диапазонах требуется калибровка спектральной чувствительности, поскольку в оптическую схему входят элементы, отклик которых зависит от длины волны излучения. В случае монохроматоров с дифракционными решетками это, в первую очередь, спектральные зависимости коэффициентов отражения решеток и зеркал, представленные на рисунке 1.5.

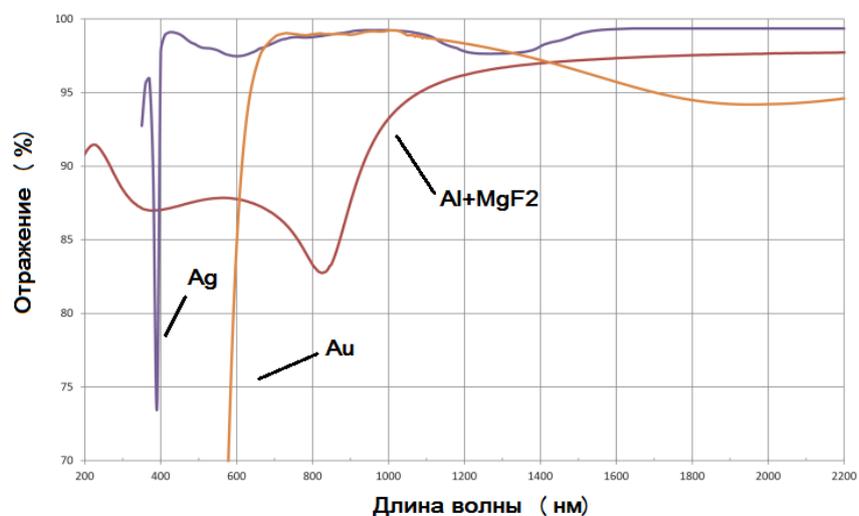


Рисунок 1.5 - Отражательная способность зеркал в монохроматорах Astom, покрытых алюминием (Al+MgF₂), золотом (Au) и серебром (Ag)

Спектр может регистрироваться и отображаться в шкале нескольких единиц измерения, приведенные в таблице 1.1. Это может быть длина волны, выраженная в ангстремах Å, нанометрах или микрометрах. Иногда пользуются шкалой частот (в герцах), которая характеризует внутриатомные процессы. Также единицей измерения может быть волновое число, которое показывает, сколько раз длина волны укладывается на 1 см длины (см⁻¹).

Таблица 1.1. Перевод единиц из шкал длин волн, частоты и волновых чисел.

Длина волны, см (м, Å, мкм)	Частота, Гц	Волновое число, см ⁻¹
$\lambda \text{ (см)} = \frac{1}{k \text{ (см}^{-1}\text{)}}$	$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda \text{ (см)}}$	$k \text{ (см}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda \text{ (см)}}$
$\lambda \text{ (см)} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\nu \text{ (Гц)}}$	$\nu \text{ (Гц)} = 3 \cdot 10^{10} \cdot k \text{ (см}^{-1}\text{)}$	$k \text{ (см}^{-1}\text{)} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-10} \cdot \nu \text{ (Гц)}$

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

В лабораторной работе используются два дифракционных монохроматора: монохроматор Acton SP2558 и дифракционный ИК-монохроматор. Дифракционный ИК-монохроматор, схема которого представлена на рисунке 1.6, предназначен для работы в ближней ИК области спектра (0.7–2.2 мкм) в качестве перестраиваемого светофильтра. Для минимизации потерь и получения максимальной светосилы монохроматор построен по схеме с минимальным количеством элементов – вогнутая дифракционная решетка одновременно фокусирует излучение, а зеркало отклоняет его на выходную щель. Перестроение длин волн производится вручную. Ширина щелей регулируется микрометрическим винтом с шагом 0.01 мм.

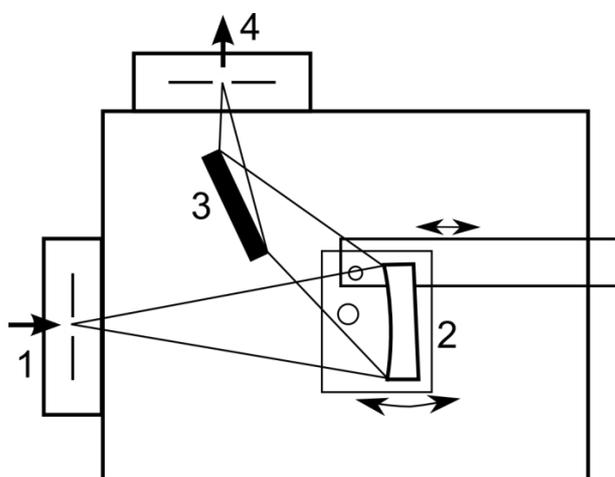


Рисунок 1.6 - Схема ИК-монохроматора. 1 – входная щель, 2 – вогнутая дифракционная решетка, 3 – зеркало, 4 – выходная щель

Монохроматор Acton SP2558, схема которого изображена на рисунке 1.7, предназначен для работы в широком диапазоне длин волн (определяется только установленной решеткой), оснащен турелью на три решетки для их смены во время работы. Фокусирование производится вогнутыми зеркалами, отклонение на выходные щели – моторизированными зеркалами, позволяющими направлять излучение на нужный детектор. Изменение длин волн, переключение щелей и смена решеток – программное. Ширина щелей также регулируется вручную микрометрическим винтом с шагом 0.01 мм. Сводные параметры обоих монохроматоров приведены в таблице 1.2.

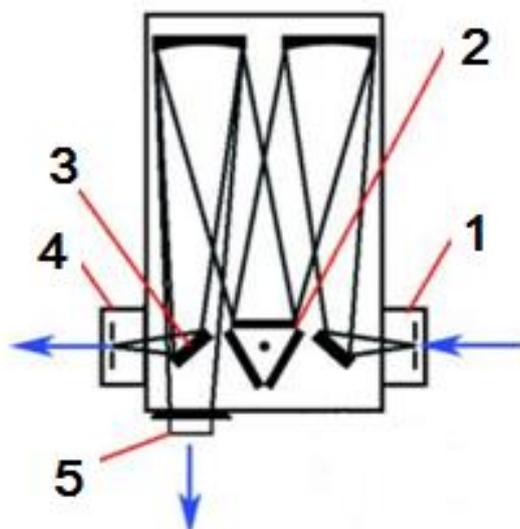


Рисунок 1.7 - Схема дифракционного монохроматора Acton SP2558. 1 – входная щель, 2 – турель с дифракционными решетками, 3 – моторизированное откидывающееся зеркало, 4 – выходная щель, 5 – CCD-камера

Таблица 1.2. Параметры монохроматоров.

Параметр	ИК-монохроматор	Acton SP2558
Фокальная длина, мм	120	500
Спектральный диапазон работы, нм	700–2200	0–11200 (150 мм ⁻¹) 0–1400 (1200 мм ⁻¹) 0–700 (2400 мм ⁻¹)
Решетка, штр/мм (или мм ⁻¹)	300	150, 1200 и 2400
Тип решетки	Вогнутая, 36×36 мм	Плоская, 68×68 мм
Дисперсия (нм/мм) на определенной длине волны (нм)	11.4 нм/мм (750 нм) 9.2 нм/мм (1400 нм) 7.4 нм/мм (1800 нм) 5.8 нм/мм (2200 нм)	13 нм/мм (435 нм (150 мм ⁻¹)) 1.52 нм/мм (435 нм (1200 мм ⁻¹)) 0.75 нм/мм (435 нм (2400 мм ⁻¹))
Ширина щели, мм	0.01–4	0.01–3
Управление	Механическое	Программное

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В ходе выполнения лабораторной работы необходимо ознакомиться с принципами и особенностями работы дифракционных монохроматоров, провести измерения спектра ртутной лампы и спектра лазера, определить влияние ширины щели на результаты измерения спектров.

Подготовка к измерениям

1. Включить для прогрева (время не менее 15 минут) He-Ne лазер и блок охлаждения фотодиода «Б5-43».
2. Включить источник белого света (лампа накаливания).
3. Включить монохроматор Acton тумблером на импульсном блоке питания.
4. Ознакомиться с порядком включения индикатора ИК монохроматор: включение кнопкой «on/off», разблокировка стопорного винта, и только после этого – изменение длины волны. Необходимо заблокировать стопорный винт после каждого изменения длины волны.
5. Включить интерфейсный блок «SpectraHub», блок питания предусилителя «Б5-45» и блок питания монохроматора «PUP30-25-H1-S».
6. На входной и выходной щелях обоих монохроматоров вращением микрометрических винтов установить ширину щелей равной 1 мм.
7. Включить компьютер, запустить программу «SpectraSense» (разработчик Princeton Instruments). Ярлык запуска находится на рабочем столе и в меню «Пуск». Интерфейс программы показан на рисунке 1.8. На вкладке «Hardware Config» («Конфигурация оборудования») перейти на закладку «Detection» («Детектор») и убедиться, что в пункте «Channel 1» («Канал 1») выбран параметр «PreAmp Voltage» («Предусилитель по напряжению (+/-)»), а в пункте «Location» («Расположение») выбраны параметры «Docked to Mono1» («Монохроматор 1») и «Side Exit» («Боковой выход»).
8. На вкладке «Survey Mode» («Режим наблюдения») нажатием кнопки «Optimize» («Оптимизировать») запустить измерение выходного сигнала и убедиться, что при отсутствии исследуемого образца «темновой» сигнал стабилен во времени. Остановить измерение нажатием кнопки «Stop» («Остановка»).
9. Перейти на вкладку «Acquisition» («Получение спектра»), в раскрывающемся списке «Scan Type» («Вид сканирования») выбрать режим «Single Point Scan Mono1» («Однократное сканирование монохроматором») установить следующие параметры измерения:
 - «From» («Начало сканирования», п. 1) — 400 нм
 - «To» («Конец сканирования», п. 2) — 1400 нм.
 - «Step» («Шаг сканирования», п. 3) — 2 нм.
 - «ITime» («Время интегрирования», п. 4) — 200 мс, нажать кнопку «Set» («Установить»).
 - «Reads per point» («Отсчетов в точке», п. 5) — 1, нажать кнопку «Set» («Установить»).
 - «Cycles» («Число циклов», п. 6) — 1.
 - «Dark Subtract» («Вычитание темнового тока», п. 7) — отметить «галочкой».

Проведение измерений

1. Сфокусировать поток белого света (от лампы накаливания) на входную щель ИК монохроматора. Рассмотреть, как раскладывается свет в спектр, для чего снять корпус с монохроматора. Оценить дисперсию монохроматора, измерив ширину (в миллиметрах) видимой части спектра.
2. Направить на входную щель ИК монохроматора излучение лазера. Найти нулевой порядок дифракции, провести наблюдение высших порядков дифракции, оценить точность настройки монохроматора, измерив длину волны лазерного излучения.
3. С помощью монохроматора Acton и программы SpectraSense получить спектр излучения люминесцентной лампы при ширине щели 1 мм. Для этого с помощью зеркала направить излучение лампы на вход монохроматора, а в программе SpectraSense выполнить следующие действия:
 - На вкладке Hardware Config – Mono1 выбрать решетку 1200 штр/мм
 - На вкладке «Acquisition» («Получение спектра») в пункте «Save data as» («Сохранить данные как») нажать кнопку «Change» («Изменить», п. 9) и указать имя и путь сохраняемого файла.
 - Запустить измерение нажатием кнопки «Acquire» («Получить», п. 8). После появления всплывающего окна «Please Close Baffles/Shutters and Turn Off Light sources to Take Dark Reading» («Закройте затвор и выключите источник освещения, чтобы записать темновой ток») перекрыть входную щель монохроматора и нажать «ОК». После появления всплывающего окна «Dark Readings Taken, Please ReOpen Baffles/Shutters and Turn On Light sources» («Темновой ток получен, откройте затвор и включите источник») открыть входную щель и нажать «ОК».
 - Повторить предыдущие пункты для решетки 150 штр/мм.
4. Записать спектры излучения лазера в первом порядке дифракции при разной ширине щели (0.3, 1 и 3 мм, использовать решетку 2400 штр/мм), оценить точность настройки монохроматора. При необходимости ослабления сигнала использовать нейтральные стеклянные светофильтры, поглощающие часть излучения лазера (набор светофильтров должен оставаться постоянным, т.к. в противном случае данные будут несравнимыми из-за изменения условий эксперимента).

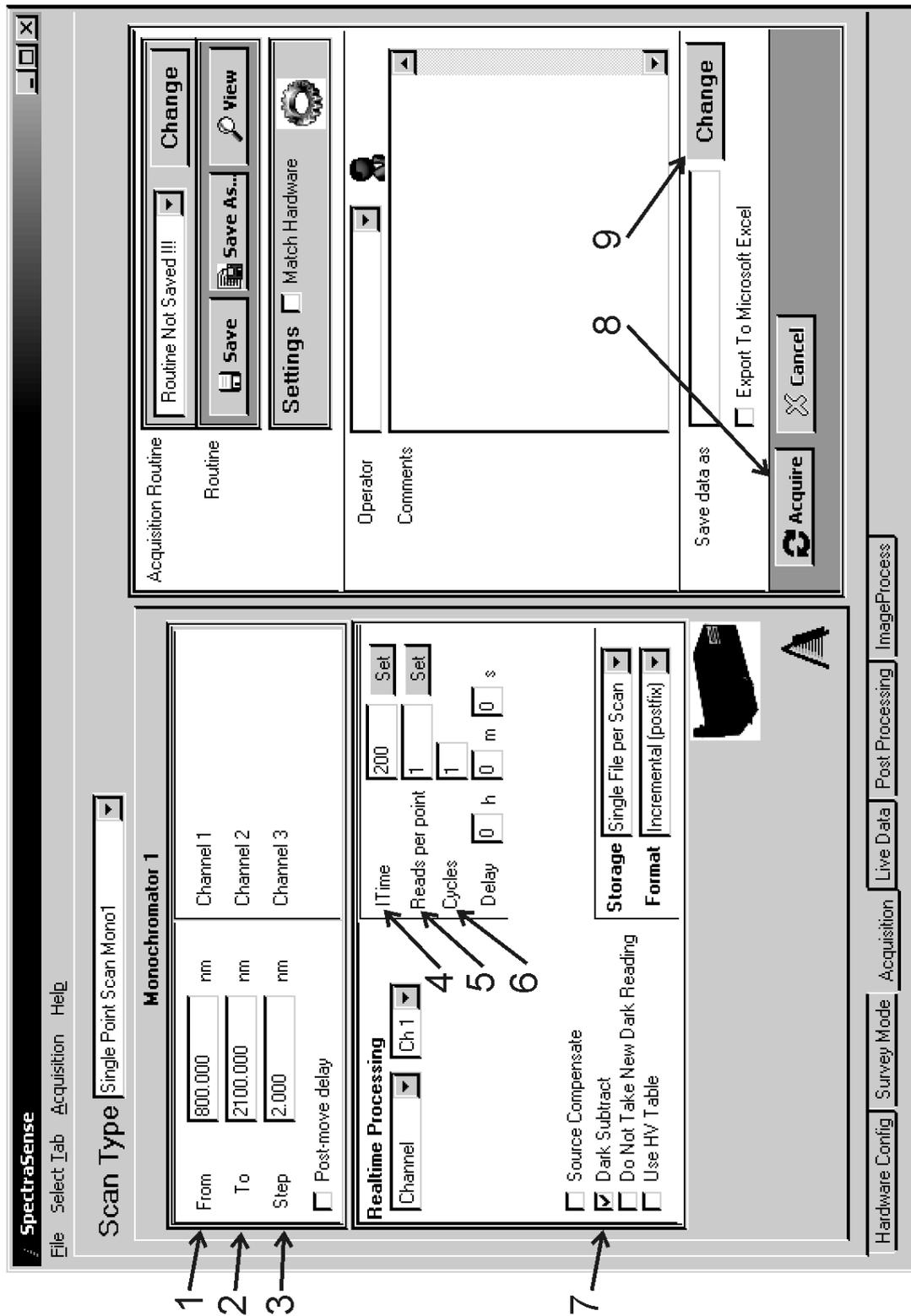


Рисунок 1.8 - Расположение элементов управления в программе SpectraSense (пояснения в тексте)

Анализ результатов

1. Оценить соответствие экспериментально зарегистрированных ртутных линий в спектре люминесцентной лампы справочным данным (см. Приложение I).
2. Сравнить спектры He-Ne лазера, полученные с использованием разных решеток.
3. Проанализировать влияние ширины щели на результаты измерения спектра лазера.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Теоретическая часть (краткие сведения о дифракционных решетках и монохроматорах).
2. Схема экспериментальной установки с монохроматором Acton, схема дифракционного монохроматора Acton, а также их описание.
3. Зарегистрированные спектры.
4. Выводы по работе (результаты измерений, выводы о влиянии ширины щели на результаты измерений, оценка соответствия экспериментальных данных справочным).

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Почему в решетчатых монохроматорах важно предусматривать блокировку коротковолновой части излучения?
2. На каких длинах волн будет регистрироваться излучение гелий-неонового лазера с длиной волны излучения 633 нм при использовании решетчатого монохроматора?
3. В чем преимущества и недостатки призмного монохроматора в сравнении с решетчатым?
4. Как влияет ширина входной и выходной щелей монохроматора на результаты измерений?
5. Как связана ширина щели и спектральное разрешение монохроматора?

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнечная радиация. [Электронный ресурс] / Википедия – Электрон. дан. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Солнечная_радиация, свободный. – Загл. с экрана.
2. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. М.: «Энергия», 1975, 248 с.
3. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: «Наука», 1972, 376 с.
4. Демтрёдер В. Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента. М.: Наука.1985, 608 с.
5. К.И. Тарасов. Спектральные приборы. Л.: «Машиностроение», 1968. 388 с.

6. И.М. Нагибина, В.К. Прокофьев. Спектральные приборы и техника спектроскопии. Л.: Машиностроение, 1967. 324 с.
7. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек / А. Федоров, И. Рухленко, А. Баранов, С. Кручинин. — СПб.: Наука, 2011. — 188 с.
8. Lakowicz, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 4th Printing. / J. R. Lakowicz. — Springer, 2006. — 954 pp.
9. Strong Lines of Mercury (Hg) [Электронный ресурс] / Сайт NIST Physical Measurement Laboratory – Электрон. дан. – 2010. – Режим доступа: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/mercurytable2.htm>, свободный. – Загл. сэкрана.
10. Christopher Palmer. Diffraction Grating Handbook, Fifth Edition. – USA: Thermo RGL. 2002. – 196 p. Режим доступа: <http://capem.buffalo.edu/lab-manuals/dgh.pdf>, свободный. – Загл. сэкрана.
11. Operating Instructions. Acton Series SP-2500i. [Электронный ресурс] / Princeton Instruments – Электрон. дан. – 2003. – Режим доступа: <ftp://ftp.piacton.com/Public/Manuals/Acton/SP-2500i.pdf>, свободный. – Загл. сэкрана.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Таблица 1.3. Спектральные линии ртути (видимый и ближний ИК диапазон).

Цвет линии	Длина волны, нм	Интенсивность, отн.ед.
Фиолетовая с	404.6561	400
Синяя	435.8343	1000
Зеленая	546.0740	500
Желтая 2	576.9596	50
Желтая 1	579.0654	60
ИК	708.190	25
ИК	1013.976	200
ИК	1357.021	50
ИК	1367.351	40
ИК	1529.582	50
ИК	1707.279	50
ИК	2325.307	25

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ИЗМЕРЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- ознакомление с основными положениями инфракрасной спектроскопии;
- ознакомление с устройством и принципом работы ИК Фурье-спектрометра;
- приобретение навыков регистрации и расшифровки инфракрасных спектров образцов полимерных пленок с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и в режиме пропускания.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- ИК Фурье-спектрометр "Tensor-27" (Bruker);
- приставка НПВО однократного отражения;
- приставка для измерения ИК спектров в режиме пропускания;
- образцы полимерных пленок.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия, колебательная спектроскопия) – раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения ($0.74 \div 1-2$ мм) с веществом.

Инфракрасная область играет важную роль для спектроскопии, так как в данной области спектра расположены линейчатые спектры, соответствующие определенным электронным переходам в атоме. Например, линии спектральных серий Пашена, Брэкетта и Фунда в спектре атома водорода. Полосатые спектры в близкой ИК-области обусловлены изменением колебательной и вращательной энергии молекул, а спектры в далекой ИК-области вызваны изменениями только вращательной энергии молекул. Излучение при колебаниях ионов в кристаллической решетке также лежит в ИК-области спектра.

В ИК-области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. В таких случаях поглощение ИК-лучей носит селективный характер, что приводит к образованию полос в спектре поглощения. Предметом изучения в таком случае является ИК-спектр – функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. По ИК-спектру определяется число полос поглощения, их положение в спектре, а также форма полос и их интенсивность. Все эти параметры зависят от природы поглощаемого вещества. Изучение колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров методами ИК-спектроскопии позволяет определять структуру молекул, их

химический состав, моменты инерции молекул, внутримолекулярные силы и др. Вследствие однозначности связи между строением молекулы и ее молекулярным спектром ИК-спектры широко используются для качественного и количественного анализа молекулярных смесей (ИК-спектр иногда называют даже «визитной карточкой молекулы»).

Наряду с традиционным использованием в различных областях химии для установления строения и идентификации химических соединений, ИК-спектроскопия также нашла применение в других специальных областях (исследование памятников искусства, медицина, судебная экспертиза).

1. Основные характеристики ИК-излучения

ИК-спектроскопия основана на явлении поглощения веществом инфракрасного излучения с одновременным возбуждением колебаний молекул. Инфракрасное излучение представляет собой электромагнитную волну и характеризуется длиной волны λ [м], частотой ν [Гц = с⁻¹] и волновым числом $\bar{\nu}$ [м⁻¹], которые связаны следующей зависимостью:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c/n} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

где c – скорость света, n – показатель преломления среды.

Молекулы поглощают фотоны определенной энергии, которая связана с частотой электромагнитной волны ν через постоянную Планка h :

$$E_p = h\nu \quad (2.2)$$

где $h = 6.6256 \cdot 10^{-27}$ эрг·с.

При поглощении фотона энергия молекулы увеличивается, и она переходит из основного колебательного состояния E_1 в некоторое возбужденное колебательное состояние E_2 так, что энергетическая разница между этими уровнями равна энергии фотона (см. рисунок 2.1):

$$\Delta E = E_p = E_2 - E_1 = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (2.3)$$

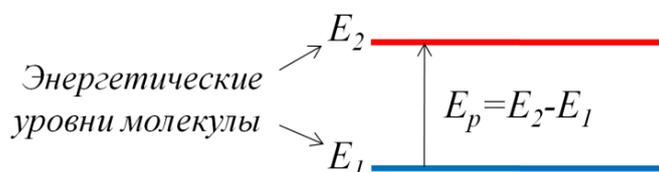


Рисунок 2.1 - Поглощение электромагнитного излучения молекулой

Энергия поглощенного инфракрасного излучения расходуется на возбуждение колебательных переходов для веществ в конденсированном

состоянии. Для газов поглощение кванта ИК-излучения приводит к колебательным и вращательным переходам.

2. Виды и энергия колебаний молекул

Колебательные движения молекул определяются их внутренними, или колебательными, степенями свободы. Число колебательных степеней свободы и соответствующих им нормальных колебаний равно $(3n-5)$ для линейных молекул и $(3n-6)$ для нелинейных молекул, где n – число атомов в молекуле. Данные выражения получаются из того факта, что каждый из n атомов молекулы имеет 3 степени свободы в трехмерном пространстве, значит суммарно молекула имеет $3n$ степеней свободы. Из них три – это поступательные степени свободы, связанные с перемещением целой молекулы в пространстве, еще две или три – вращательные степени свободы (для линейной молекулы одна из степеней свободы вырождается, поскольку не приводит к изменению энергии). Соответственно, остальные степени свободы являются колебательными. Например, нелинейная молекула воды H_2O имеет три колебательные степени свободы, а линейная молекула водорода H_2 – одну.

Под колебаниями молекул понимаются изменения длин связей (*валентные колебания, ν*) или углов между связями (*деформационные колебания, δ*). Валентные колебания делятся на *симметричные* и *антисимметричные*, а деформационные колебания – на *ножничные*, *маятниковые*, *веерные* и *крутильные*. Колебания, заключающиеся в одновременном изменении нескольких длин связей или валентных углов, называются *скелетными*.

Колебания молекул могут быть описаны при помощи моделей *гармонического* и *ангармонического осциллятора*. С точки зрения модели гармонического осциллятора, двухатомная молекула представляет собой два атома с массами m_1 и m_2 , соединенные упругой пружиной. Полагается, что пружина невесома и характеризуется силовой постоянной K , которая связана с энергией связи между двумя атомами. В таком случае частота колебания атомов такой молекулы вдоль линии, проходящей через центры их масс, равна:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (2.4)$$

Из выражения 2.4 следует, что наблюдаемая частота колебаний двухатомного осциллятора зависит от силовой постоянной K и от массы атомов, участвующих в колебании. Для многоатомных молекул колебания носят более сложный характер и приближение гармонического осциллятора неприменимо.

Потенциальная энергия гармонического осциллятора связана с изменением расстояния между атомами X следующим образом:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} KX^2 \quad (2.5)$$

График потенциальной энергии представляет собой параболу, симметричную относительно начального положения атомов в состоянии покоя (X_e). Согласно квантовой механике, энергетические состояния молекулы квантованы, то есть являются дискретными. Подобные квантованные состояния называют колебательными уровнями. Колебательные уровни отстоят друг от друга на одинаковом расстоянии, и их энергия может быть вычислена следующим образом:

$$E_{n_i} = (n_i + \frac{1}{2}) h\nu, n_i = 0, 1, 2... \quad (2.6)$$

где n – квантовое число.

При $n_i = 0$ молекула находится на самом низком колебательном уровне, и колебательная энергия в таком состоянии равна $E = \frac{1}{2} h\nu$. Данная энергия всегда присуща молекуле и не может быть отобрана. В приближении гармонического осциллятора разрешены лишь переходы с $\Delta n = \pm 1$, то есть лишь на соседние уровни (правило отбора).

Более точной является модель ангармонического осциллятора. Ангармоничность проявляется, если величина дипольного момента изменяется не пропорционально смещению атомов. Отличие данной модели состоит в том, что расстояние между колебательными уровнями уменьшается с увеличением номера уровня. Отклонение от гармоничности также увеличивается снизу вверх. Энергия уровня в случае ангармонического осциллятора выражается следующим образом:

$$E_n = h\nu_e (n + \frac{1}{2}) - h\chi_e \nu_e (n + \frac{1}{2})^2 \quad (2.7)$$

где $\chi_e \nu_e$ определяет степень ангармоничности.

Ангармоничность колебаний приводит к уменьшению строгости правила отбора, вследствие чего в спектрах могут наблюдаться переходы с $\Delta n = \pm 2$ (обертон). Возможно также возникновение комбинационных, или составных, полос, имеющих частоту $\nu_1 + \nu_2$, где ν_1 и ν_2 — частоты каких-либо фундаментальных колебаний молекулы. Комбинационная полоса появляется при колебательных переходах из возбужденных состояний. Обычно для конденсированного состояния интенсивность обертонов и комбинационных полос в 10 – 100 раз ниже, чем основных, хотя могут встречаться и исключения.

Если обертон или комбинационная полоса совпадают по частоте с каким-либо фундаментальным колебанием, проявляется резонанс Ферми, который приводит к появлению двух полос поглощения примерно одинаковой интенсивности, в то время как ожидается наличие лишь одной фундаментальной полосы. Иногда также происходит смешивание колебаний с примерно одинаковой частотой: при этом число колебаний

остается таким же, но они проявляются при других частотах и уже не могут быть отнесены только к одной связи.

3. Характеристические колебания

Многоатомные молекулы имеют $3n-6(5)$ нормальных колебаний, и в каждом таком колебании участвуют не пары атомов при одной связи, а в той или иной степени все n атомов молекулы. Однако было экспериментально установлено, что для колебаний некоторых функциональных групп вклад «посторонних» атомов и связей достаточно мал, поэтому вне зависимости от окружения эти функциональные группы поглощают в ограниченном интервале частот. Этот факт позволил путем сравнения многочисленных спектров соотнести наличие в молекуле характерных фрагментов с наблюдаемыми полосами поглощения. Такие полосы получили название *групповых*, или *характеристических*. По ним можно быстро и однозначно подтвердить присутствие или отсутствие в молекуле соответствующих фрагментов.

Возникновение характеристических колебаний может происходить по двум причинам:

1. Если характеристическое колебание относится к легкому атому, связанному с тяжелым атомом, то практически все движение сосредоточено именно на нем, и влияние остальной части молекулы на него весьма слабое.
2. Колебания, относящиеся к атомам очень близкой массы (например, C=O, C≡N), слабо взаимодействуют с колебаниями остальных частей молекулы.

4. Поглощение излучения

Поглощение излучения веществом количественно описывается законом Бугера-Ламберта-Бера, а спектр получается при построении зависимости пропускания (T , англ. *transmittance*, %) или оптической плотности (D , англ. *optical density*) от длины волны (частоты, волнового числа).

Для того чтобы поглощение излучения произошло, необходимо выполнение двух условий. Во-первых, поглощаются лишь волны такой частоты, которая совпадает с частотой того или иного колебания молекулы. Во-вторых, колебание должно вызывать изменение дипольного момента молекулы. По этой причине молекулы, не имеющие дипольного момента (например, H_2 , N_2 , O_2 , а также соли без ковалентных связей и металлы), не поглощают инфракрасное излучение. Интенсивность полос в ИК-спектре пропорциональна квадрату изменения дипольного момента.

5. Устройство и принцип действия ИК Фурье-спектрометров

Инфракрасный спектрометр – прибор для регистрации инфракрасных спектров поглощения, пропускания или отражения веществ. Термин "ИК Фурье-спектроскопия" возник с появлением нового поколения приборов, в основе оптической схемы которых используются различного типа интерферометры.

Оптическая схема ИК Фурье-спектрометра приведена на рисунке 2.2. Основным элементом инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье является интерферометр Майкельсона, который работает следующим образом. Луч когерентного света падает на светоделитель, в результате чего получаются два луча примерно одинаковой интенсивности. Далее каждый из этих лучей отражается от своего зеркала и возвращается на светоделитель, где лучи объединяются, интерферируют и попадают на детектор. Одно из зеркал в интерферометре является подвижным: его положение постоянно изменяется, за счет чего возникает меняющаяся разность хода. В зависимости от величины разности хода лучи соединяются в фазе или противофазе, что приводит к положительной или отрицательной интерференции. В ИК Фурье-спектрометре исследуемый образец располагается между интерферометром и детектором.

При прохождении через интерферометр монохроматического излучения сигнал имеет вид синусоиды, частота которой пропорциональна волновому числу. Однако в ИК-спектрометрах используется полихроматическое инфракрасное излучение, поэтому синусоиды разных частот накладываются, образуя сложную картину, называемую интерферограммой. Интерферограмму можно превратить в инфракрасный спектр при помощи преобразования Фурье.

ИК Фурье-спектрометры обычно работают в однолучевом режиме: поочередно записываются два спектра (с образцом и без него), а их разность и даёт спектр поглощения образца.

Преимущества ИК-спектрометров с преобразованием Фурье:

- одновременно регистрируются все длины волн;
- на детектор попадает более интенсивный поток света за счет отсутствия щелей;
- в качестве внутреннего эталона длины волны используется гелий-неоновый лазер;
- возможна запись спектров в режиме накопления. Под режимом накопления подразумевается многократное снятие спектра одного и того же образца и последующее их математическое суммирование, в результате чего интенсивность шума, имеющего случайный характер, снижается в сравнении с единичным спектром, а интенсивность сигналов увеличивается.

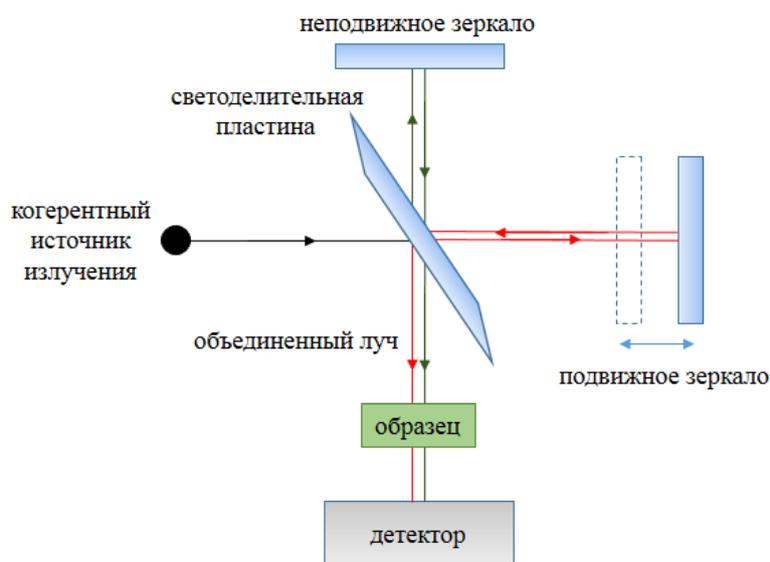


Рисунок 2.2 - Оптическая схема ИК Фурье-спектрометра

Спектрометры с преобразованием Фурье дают возможность записать до 50 спектров за секунду, в то время как дисперсионный прибор требует около 20 минут для записи одного спектра. Также улучшается качество спектров и чувствительность анализа (на 2-3 порядка) за счет использования режима накопления. ИК Фурье-спектрометры обычно однолучевые, что делает невозможным запись спектра с образцом сравнения. По этой причине также не удастся компенсировать «атмосферные» помехи (наличие углекислого газа и воды). Обычно этот недостаток устраняется путем записи двух последовательных спектров с вычитанием спектра образца сравнения из спектра анализируемого образца, однако в последнее время также приобретают популярность двухлучевые приборы.

6. ИК-спектроскопия высокомолекулярных соединений

В отличие от низкомолекулярных соединений, полимеры состоят из длинных цепей. Это приводит к тому, что для них можно наблюдать дополнительные полосы поглощения, которые относятся к колебаниям целых цепей.

Получение ИК-спектров для высокомолекулярных соединений затруднено тем, что они сильно поглощают ИК-излучение. Для регистрации ИК-спектров полимеров необходимо, чтобы их толщина составляла порядка 5 мкм. Получить материал такой толщины можно в лабораторных условиях, однако обычно образцы полимерных материалов, как правило, характеризуются большей толщиной. Поэтому, для регистрации ИК-спектров полимерных образцов применяют методы нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и спектроскопию

внешнего отражения. Эффективный оптический путь в этих методах гораздо меньше: 1 мкм и менее.

Если образец представляет собой тонкий однородный материал, регистрируют спектр пропускания образца, предварительно закрепив образец в специальном держателе. Он представляет собой пластинку с прямоугольным отверстием, к которому прижимается образец, накрываемый сверху магнитной пластинкой с отверстием в центре.

7. ИК-спектроскопия отражения. Спектроскопия НПВО

В традиционной инфракрасной спектроскопии исследуется спектр излучения, прошедшего через образец. Существуют также методы исследования инфракрасного излучения, отраженного от поверхности образца:

- нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО);
- зеркального отражения;
- скользящего отражения;
- диффузного отражения.

Существенным преимуществом таких методов является то, что удастся анализировать колебательные спектры образцов, которые практически не пропускают ИК-излучение.

Метод НПВО основан на физических явлениях, которые возникают при отражении света на границе раздела двух сред с разной оптической плотностью. Когда свет, проходя через среду с относительно высоким показателем преломления (кристалл НПВО) падает на границу раздела со средой с меньшим показателем преломления (образец) под углом падения больше критического (предельный угол полного отражения), то излучение от этой граничной поверхности отражается почти полностью. Однако даже при полном отражении излучение все же проникает в граничащую с кристаллом среду на небольшую глубину. Глубина проникновения светового луча в пробу является функцией длины волны, показателей преломления кристалла и исследуемого вещества и угла падения:

$$d = \frac{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{n_1}\right) \cdot \cos \alpha}{\pi \left\{ 1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \right\} \left\{ \sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \right\}^{1/2}}, \quad (2.8)$$

где d – глубина проникновения излучения в образец, n_1 – коэффициент преломления пробы, n_2 – коэффициент преломления кристалла, α – угол падения луча.

При следующем отражении повторяется тот же процесс (см. рисунок 2.3). В зависимости от того, поглощает или не поглощает излучение образец, изменяется интенсивность отраженного света. В результате получается спектр отражения, подобный спектру пропускания.

В этом спектре волновые числа, при которых происходит специфичное для данного вещества поглощение, будут такими же, как при измерении в проходящем свете. В спектре НПВО сильно отличаются только интенсивности полос. Так как глубина проникновения зависит от длины волны излучения, то полосы с увеличивающейся длиной волны становятся все интенсивнее по сравнению с теми же полосами в спектре пропускания.

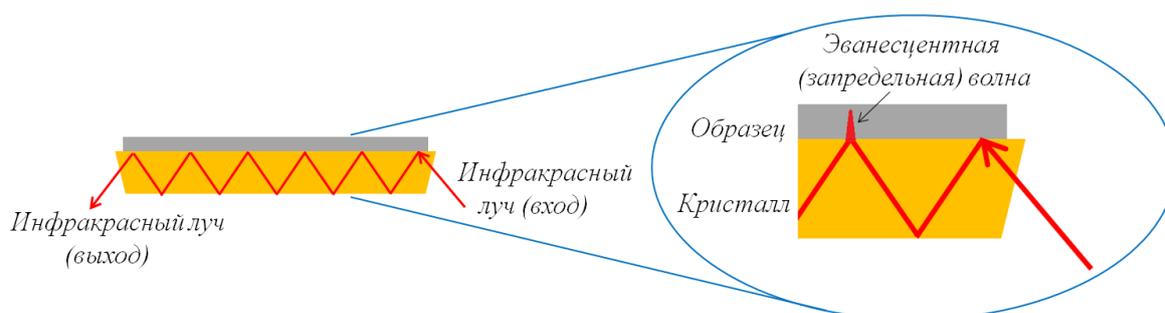


Рисунок 2.3 - Оптический путь ИК-излучения в кристалле НПВО

Для регистрации спектров НПВО инфракрасные спектрометры оборудуются специальной приставкой. В ней анализируемый образец приводится в непосредственный контакт с кристаллом и фиксируется при помощи прижимного устройства. Далее через кристалл под специально подобранным углом подается инфракрасное излучение, интенсивность которого фиксируется на выходе из кристалла. Обычно в дисперсионных приборах осуществляется примерно 25 отражений от граничной поверхности "кристалл-образец", а в спектрометрах с преобразованием Фурье – около шести.

Спектроскопия НПВО позволяет анализировать как обычные жидкие образцы, так и сложные, например, водные растворы, пасты и гели. Поскольку кристалл НПВО легко извлекается из кюветы, нанесение и удаление образца не представляет особой трудности. Также анализу поддаются порошки и полимеры, которые прижимаются к кристаллу специальным устройством.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

"Tensor-27" фирмы Bruker является настольным ИК Фурье-спектрометром, позволяющим регистрировать спектры в средней ИК-области ($4000-400 \text{ см}^{-1}$). Автоматически юстируемый интерферометр ROCKSOLID™ обеспечивает высокое пропускание энергии при невысоких поляризационных эффектах. Камера образца снабжена платой QuickLock™, которая обеспечивает быструю и воспроизводимую замену приставок и их автоматическое распознавание. Камера образца отделена окнами от отсека интерферометра и отсека детектора. На рисунке 2.4

приведена оптическая схема данного прибора. В зависимости от положения переключающего зеркала, луч направляется либо в кюветный отсек, либо в выходной порт.

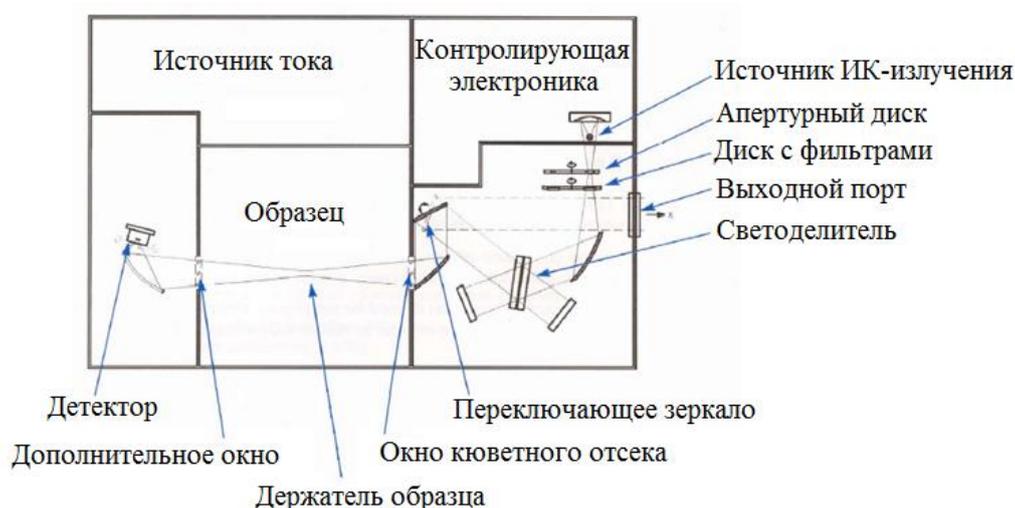


Рисунок 2.4 - Схема ИК-спектрометра "Tensor-27"

Спектрометр включается и выключается сетевым выключателем, расположенным на задней панели прибора. После включения на спектрометре автоматически запускается цикл самотестирования, которому для завершения требуется около 30 секунд. Лампа состояния, расположенная в правом верхнем углу прибора на его лицевой панели и обозначенная значком «STATUS», переключится с красного на зеленый свет, когда этот тест завершится успешно. Подождите минимум 10 минут после включения спектрометра, прежде чем начинать измерения. Это позволит стабилизироваться электронике и ИК источнику.

Кюветный отсек прибора оборудован механизмом QuickLock™, связанным с разъемами и устройством для идентификации (см. рисунок 2.5а). Уникальный механизм QuickLock™ обеспечивает быструю, легкую и воспроизводимую замену и идентификацию пробоотборных приставок: НПВО и приставки, измеряющей ИК-спектры на пропускание (см. рисунки 2.5б и 2.5в). При вводе приставки сразу устанавливаются все механические, пневматические и электрические связи и приставка идентифицируется с помощью программного обеспечения OPUS™ с целью точной настройки параметров измерений. Механизм QuickLock™ обеспечивает жесткую фиксацию даже для тяжелых и больших приставок.



Рисунок 2.5 - (а) Кюветный отсек спектрометра "Tensor-27" с механизмом QuickLock™; (б) Приставка НПВО; (в) приставка, позволяющая измерять ИК-спектры в режиме пропускания

Порядок установки приставки в плату QuickLock™

1. Чтобы вставить опорную плату, держите плату наклонно вверх к себе, и мягко вставьте плату так, чтобы электрические разъемы платы вошли в соответствующие гнезда держателя. Убедитесь, что плата выровнена горизонтально относительно держателя.
2. Мягко нажимайте на переднюю грань базовой платы, пока эта плата не зафиксируется в правильном положении.

Порядок демонтажа приставки из платы QuickLock™

1. Нажмите на защелку QuickLock™, показанную на рисунке 2.5а.
2. Нажимая на эту защелку, поднимите передний край базовой платы, пока эта плата не освободится из фиксатора.
3. Осторожно выньте держатель QuickLock™. Будьте осторожны, чтобы не повредить электрические разъемы на задней стороне базовой платы.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Под руководством преподавателя включить ИК-спектрометр "Tensor-27" и запустить приложение OPUS. В кюветное отделение прибора вставить приставку НПВО и записать фон. Сохранить фон в памяти компьютера.
2. Получить у преподавателя образец полимерной пленки.
3. Установить образец в кюветное отделение. Записать спектр поглощения, который автоматически корректируется на фон приложением OPUS. Полученный спектр необходимо сохранить в виде программного файла, а также в формате таблицы для последующей обработки.
4. С помощью преподавателя заменить приставку НПВО приставкой, позволяющей измерять ИК-спектры на пропускание. Прописать фон и далее повторить п. 3.
5. Сохранить полученные данные на внешний носитель для последующей обработки.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. ИК-спектры образца полимерной пленки, зарегистрированные двумя способами.
2. Сравнение и анализ полученных ИК-спектров, зарегистрированных двумя способами (обратить внимание на интенсивности полос и их расположение).
3. Идентификация образца (используются данные о ИК-спектрах полимеров, выданные преподавателем в виде таблицы с указанием основных колебательных полос пяти полимерных материалов).
4. Выводы об использовании ИК-спектроскопии для изучения полимерных пленок и о сходствах/различиях ИК-спектров одного материала, зарегистрированного с помощью разных приставок.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. В каких областях спектра проявляются переходы между вращательными, колебательными и электронными состояниями молекулы?
2. Устройство и принцип действия Фурье-ИК-спектрометра.
3. Принцип метода НПВО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.
3. Бёккер Ю. Спектроскопия. — М.: Техносфера, 2009. — 528 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ИЗМЕРЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ НАНОЧАСТИЦ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

- приобретение навыков регистрации инфракрасных спектров поглощения наноструктур с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и их интерпретации.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- ИК Фурье-спектрометр "Tensor-27" (Bruker);
- приставка НПВО однократного отражения;
- раствор наночастиц;
- раствор молекул, которыми стабилизированы наночастицы.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Влияние молекул стабилизатора поверхности на люминесцентные свойства нанокристаллов

На сегодняшний день разработан достаточно широкий спектр различных методов синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов (НК) и, в частности, квантовых точек (КТ), которые предусматривают использование различных растворителей, температурных режимов и химических реактивов. Общим свойством всех нанокристаллов, полученных в результате коллоидного синтеза, является присутствие на их поверхности органических молекул. Это означает, что в отличие от теоретического представления КТ в виде частицы определенного размера из полупроводникового материала с оболочкой из полупроводникового материала с большей шириной запрещенной зоны или без оболочки, реально существующие коллоидные КТ всегда предполагают наличие комплекса КТ с органическими молекулами-стабилизаторами поверхности (см. рисунок 3.1). Данные молекулы обеспечивают растворимость КТ в определенных средах, препятствуют агрегации нанокристаллов, выполняют функцию молекулярных "мостиков" при формировании различных комплексов с участием других органических молекул или наночастиц, а также могут существенным образом влиять на электронную структуру КТ и на их оптические и люминесцентные свойства. Изменение спектрально-люминесцентных свойств КТ в результате сорбции на их поверхность органических молекул стабилизаторов обусловлено тем, что данные молекулы могут выступать либо в качестве пассиватора поверхности, координируясь на поверхностные атомы нанокристаллов, и, тем самым, уменьшая число оборванных химических связей, либо являться центрами формирования

поверхностных дефектных состояний. На люминесцентные свойства нанокристаллов может влиять не только тип молекулы стабилизатора поверхности, но и его относительная концентрация на поверхности КТ.

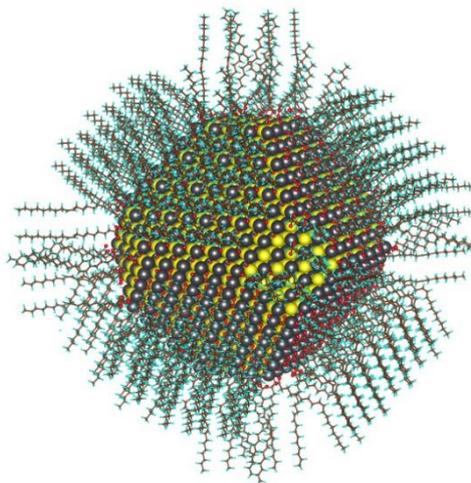


Рисунок 3.1 – Модельное изображение коллоидной полупроводниковой квантовой точки, поверхность которой стабилизирована органическими молекулами

На практике требуется тщательно отслеживать сорбцию молекул-стабилизаторов на поверхность КТ. При этом важно не только убедиться в том, что молекулы действительно присоединились к поверхности нанокристалла, но и установить, в результате формирования каких химических связей это произошло. ИК Фурье-спектроскопия является простым и надежным методом исследования поверхности КТ, предоставляющим информацию о структуре лигандов и химическом типе связывания их с поверхностью нанокристалла. Именно поэтому на сегодняшний день техника ИК-спектроскопии широко используется при характеристике коллоидных нанокристаллов.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Работа выполняется на ИК Фурье-спектрометре "Tensor-27", оснащенным приставкой НПВО однократного отражения. Описание лабораторной установки подробно изложено в тексте лабораторной работы № 2 настоящего лабораторного практикума.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Под руководством преподавателя включить ИК Фурье-спектрометр "Tensor-27" и запустить приложение OPUS. В кюветное отделение прибора вставить приставку НПВО и записать фон. Сохранить фон в памяти компьютера.

2. Получить у преподавателя образцы исследования: концентрированные растворы КТ и растворы молекул стабилизаторов поверхности КТ.
3. Под руководством преподавателя поочередно записать спектр поглощения образцов. Регистрируемые спектры автоматически корректируются на фон приложением OPUS. Полученные спектры необходимо сохранить в виде программного файла, а также в формате таблицы для последующей обработки.
4. Сохранить полученные данные на внешний носитель для последующей обработки.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. ИК-спектры поглощения КТ и молекул стабилизаторов поверхности КТ.
2. Сравнительный анализ полученных ИК-спектров образцов (обратить внимание на интенсивности полос и их расположение).
3. Выводы об использовании ИК-спектроскопии для характеристики наночастиц.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Перечислите основные функции молекул стабилизаторов поверхности коллоидных квантовых точек.
2. Какое влияние могут оказывать молекулы стабилизаторы поверхности на люминесцентные свойства квантовых точек?
3. Какую информацию можно извлечь из ИК-спектров квантовых точек?

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.
3. Бёккер Ю. Спектроскопия. — М.: Техносфера, 2009. — 528 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- приобретение навыков формирования многокомпонентных растворов;
- приобретение навыков регистрации спектров поглощения;
- ознакомление с принципом аддитивности оптических плотностей.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- спектрофотометр UV Probe 3600 (Shimadzu, Japan);
- растворы двух веществ, поглощающих в видимом диапазоне и не вступающих в химическое взаимодействие между собой;
- фотометрические кюветы;
- растворитель.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1. Поглощение света веществом

Поглощение света – это явление ослабления интенсивности света при прохождении его через вещество (см. рисунок 4.1). Ослабление интенсивности света происходит в результате того, что какая-то часть квантов поглощается веществом, в результате чего оно переходит из основного в возбужденное состояние. Поглощенная энергия света может переходить в другие виды энергии: энергию активизации, ионизации молекул, энергию теплового хаотического движения частиц в веществе и др.

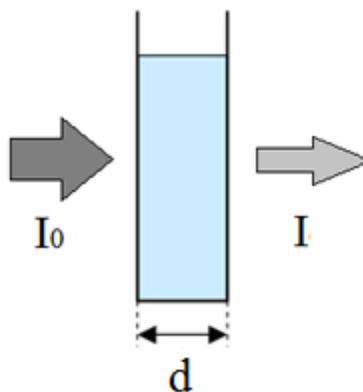


Рисунок 4.1 - Иллюстрация поглощения света веществом

Основной закон поглощения света в однородном материале может быть выведен независимо от модельных представлений о деталях взаимодействия света с веществом на основе энергетических соображений.

Рассмотрим тонкий слой раствора толщиной dx , содержащий n молекул/см³ (см. рисунок 4.2), и предположим, что σ (см²) – эффективное сечение поглощения. Число фотонов dI , поглощенных в слое dx , пропорционально интенсивности падающего света I , а также σ и n :

$$dI/dx = -I\sigma n \quad (4.1)$$

После перегруппировки, интегрирования и подстановки граничных условий $I=I_0$ при $x=0$ получаем:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \sigma n d, \quad (4.2)$$

где d – толщина образца. Это и есть уравнение Бугера-Ламберта-Бера, обычно используемое в несколько иной форме:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon C d, \quad (4.3)$$

где ε – коэффициент экстинкции (М⁻¹см⁻¹); $D = \lg(I_0/I)$ – оптическая плотность, I_0 – интенсивность падающего на образец излучения; I – интенсивность прошедшего через образец излучения; C – концентрация исследуемого вещества (М = моль/л), d – длина оптического пути/толщина кюветы (см).

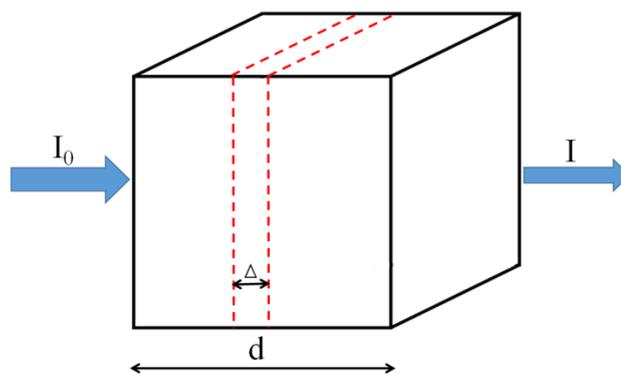


Рисунок 4.2 - К выводу закона поглощения света

Интенсивность полосы поглощения или, другими словами, поглощательную способность вещества на определенной длине волны, характеризует молярный коэффициент экстинкции ε , который для органических молекул обычно лежит в пределах от 10^3 до 10^5 М⁻¹см⁻¹. Таким образом, спектры поглощения вещества представляют собой зависимость коэффициента экстинкции ε от длины волны падающего на образец излучения λ .

Тщательную экспериментальную проверку справедливости предположений, лежащих в основе закона Бугера-Ламберта (каждый

тонкий слой внутри однородной окрашенной среды поглощает определенную долю входящего в него потока мощности), произвел академик С.И. Вавилов. Оказалось, что закон выполняется в большом интервале интенсивностей: от порога зрительного ощущения человеческого глаза (порядка 10^{-14} Вт/м²) до 10^5 Вт/м². Этот закон был экспериментально установлен для поглощения видимого света, но ему подчиняется ослабление потока энергии, который несет однородная радиация любого вида.

Закон Бера (поглощение тонким слоем пропорционально числу окрашенных молекул, в нем содержащихся, то есть их концентрации) имеет гораздо более узкие границы применимости, чем закон Бугера-Ламберта, так как наблюдаются многочисленные отступления от него. Отклонения от закона Бера могут быть связаны как с природой исследуемых веществ, так и с прибором.

• **Неоднородные и рассеивающие среды**

Неоднородные среды. В общем случае имеется три составляющих светового потока, проходящего через образец: (1) поток, проходящий сквозь образец без изменения направления, не прошедший сквозь частицу; (2) поток, прошедший сквозь образец, прошедший через частицу и не изменивший направление; (3) поток, изменивший направление из-за многократных отражений от частиц (см. рисунок 4.3). Одним из характерных проявлений неоднородности среды является "эффект сита": при малых плотностях поглощение уменьшается в определенное число раз, а при больших – происходит запределивание измеряемой оптической плотности на определенной величине.

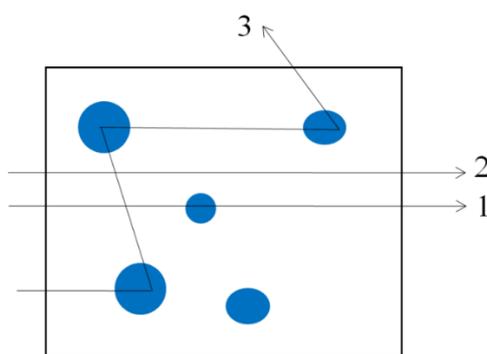


Рисунок 4.3 - Составляющие светового потока, проходящего через пространственно-неоднородный рассеивающий образец

Рассеивающие среды. Биологические образцы часто мутны из-за наличия макромолекул или других больших агрегатов, рассеивающих свет. Оптическая плотность, вызванная рассеянием, пропорциональна $1/\lambda^4$ (рэлеевское рассеяние), и таким образом, ее легко можно определить как

некое фоновое поглощение, быстро увеличивающееся при уменьшении длины волны.

- **Люминесценция**

Если поглощающие частицы обладают высоким квантовым выходом люминесценции, испускаемое ими излучение может попасть на детектор, что вызовет отклонения от закона Бера. Но поскольку побочная люминесценция направлена во все стороны, тогда как падающий свет сосредоточен вдоль оси, ее влияние можно уменьшить, располагая детектор на определенном расстоянии от образца.

- **Ассоциация**

По ряду причин частицы могут ассоциировать в растворе. В этом случае раствор представляет собой многокомпонентную смесь, в которую входят мономеры и агрегаты разных порядков, характеризующиеся разными спектрами поглощения. Таким образом, агрегация приводит к тому, что зависимость оптической плотности становится отличной от значений, полученных из выражения 4.3.

- **Зависимость от интенсивности падающего света I**

Молекулярный коэффициент поглощения по своему физическому смыслу является молекулярным сечением поглощения. Реально имеются переходы как прямые (с поглощением кванта света), так и обратные. Если интенсивность падающего излучения такова, что число переходов в возбужденное состояние соизмеримо с константой скорости обратных переходов, то будет несоблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера, так как в растворе имеется какой-то процент молекул в возбужденном состоянии, которое характеризуется другим значением коэффициента экстинкции.

2. Принцип аддитивности

Важным дополнением к закону поглощения Бугера-Ламберта-Бера является *принцип аддитивности* оптических плотностей, который был сформулирован и экспериментально подтвержден более 100 лет назад К. Фиррордом на примере двух поглощающих веществ.

Согласно принципу аддитивности, оптическая плотность m подчиняющихся закону поглощения Бугера-Ламберта-Бера и не вступающих в химическое взаимодействие между собой веществ равна сумме парциальных оптических плотностей, соответствующих поглощению света каждым из компонентов:

$$D_{\text{смеси}} = D_1 + D_2 + \dots + D_m = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l + \dots + \varepsilon_m \cdot c_m \cdot l = l \cdot \sum_{i=1}^m \varepsilon_i \cdot c_i \quad (4.4)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$ и c_1, c_2, \dots, c_m – коэффициенты экстинкции и концентрации компонентов смеси, l – длина оптического пути (толщина кюветы).

Следовательно, поглощение света веществом не зависит от присутствия других веществ в смеси. При этом наличие взаимодействия между компонентами смеси, которое приводит к изменению их спектров поглощения, ведет к нарушению аддитивности спектра поглощения.

На применении принципа аддитивности основаны практически все методы спектрофотометрического анализа многокомпонентных жидкостей. Проверка выполнимости принципа аддитивности может быть проведена путем сравнения экспериментально найденных оптических плотностей для ряда однокомпонентных растворов со значениями оптических плотностей компонентов в смеси, вычисленными согласно выражению 4.4.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Для измерений спектров поглощения в лабораторной работе используется спектрофотометр UV-probe 3600, предназначенный для проведения спектральных исследований в широком спектральном диапазоне от 185 нм в УФ области до 3300 нм в ближней ИК области.

Спектрофотометр серии UV3600 имеет предварительный монохроматор с двумя решетками и основной монохроматор также с двумя решетками. Таким образом, данный прибор оснащен двойным монохроматором с четырьмя решетками.

На рисунке 4.4 приведена оптическая схема спектрофотометра. Свет от дейтериевой лампы (D2) или галогенной лампы (WI) собирается зеркалом M1 и проектируется на входную щель S1 (ширина и высота щели фиксированы). Переключение источников света полностью автоматическое – источник света выбирается в соответствии с длиной волны. После включения прибора и установки связи с программой «UVProbe» происходит инициализация прибора, при которой зеркало поворачивается к источнику так, чтобы получить максимальный световой поток. Белый свет, проходя через щель S1, попадает в предварительный монохроматор, который состоит из зеркала и двух вогнутых дифракционных решеток, которые используются в зависимости от длины волны. Белый свет после щели S1 отражается и разлагается решеткой в спектр в плоскости промежуточной щели. Монохроматический свет через щель попадает в основной монохроматор типа Черни-Тернера, который содержит две плоских дифракционных решетки и два зеркала. Дифракционные решетки используются в зависимости от длины волны. Свет, разложенный основным монохроматором, собирается на выходной щели S2. Щели S2 и промежуточная работают вместе и могут переключаться в 11 положений. Свет, проходящий через выходную щель (S2), фильтруется от дифракционных максимумов более высокого порядка

на фильтре F. Затем свет отражается на зеркале M2 и попадает на светоделитель, который состоит из зеркал (M3-5) и модулятора. Здесь свет делится модулятором на луч канала образца и канала сравнения.

В спектрофотометре UV-3600 используются три детектора: ФЭУ и полупроводниковые на InGaAs и PbS. Высокая чувствительность схемы измерения и крайне низкий уровень рассеянного света позволяют решать новые технологические задачи. Программное обеспечение «UV-Probe» позволяет работать в следующих режимах:

- *спектральный* - регистрация поглощения, пропускания или отражения, сканирование по длине волны с возможностью последующей обработки спектра (определение положения максимумов и минимумов, арифметические операции, расчет площади, сглаживание, обратные величины, логарифмирование, производная с 1 до 4 порядка);
- *фотометрический* (количественный) - измерение на одной или нескольких (до 3) выбранных длинах волн, построение градуировочной кривой методом К-фактора, одноточечным или многоточечным;
- *кинетический* - регистрация изменения измеряемой величины во времени;
- *генератор отчетов* - свободное или по шаблону размещение материала (спектры, таблицы, комментарии и др.).

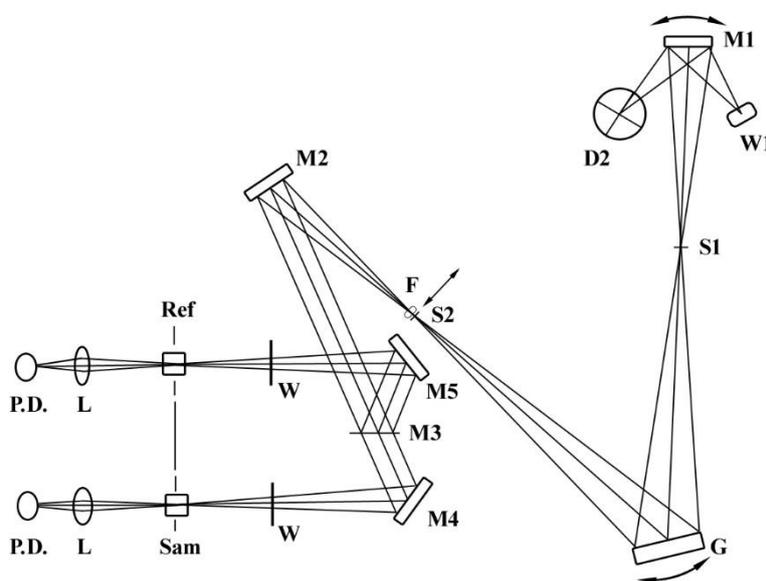


Рисунок 4.4 - Оптическая схема спектрофотометра: D2 - Дейтериевая лампа; W1 - Галогенная лампа; F – Фильтр; G - Дифракционные решетки; S1 - Входная щель; S2 - Выходная щель; W - Window пластины; M1-M5 - Зеркала (M3 - полу-зеркало); L – Объектив; Ref – Канал сравнения; Sam - Канал образца; PD – Фотодиоды

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у преподавателя концентрированные (стоковые) растворы двух веществ, поглощающих в видимом диапазоне, фотометрические кюветы, бюксы и растворитель.
2. В отдельных бюксах приготовить рабочие растворы двух веществ. Для этого к объему растворителя (10 мл) добавить произвольные объемы ($V_i \leq 100$ мкл) стокового раствора и тщательно перемешать. Подобрать концентрации растворов таким образом, чтобы оптическая плотность в длинноволновой полосе поглощения была порядка 0.5.
3. Зарегистрировать спектры поглощения приготовленных растворов. Для этого необходимо запустить на компьютере программу для проведения измерений «UV-Probe», с помощью которой осуществляется полное управление процессом работы прибора. Для измерения спектральных характеристик образца необходимо установить в кюветное отделение прибора кювету с образцом. Кюветное отделение должно плотно закрываться крышкой до щелчка. После того, как образец установлен, произведена подготовка прибора и установлены нужные параметры, для начала измерения нужно нажать кнопку «Start» в программе «UV-Probe». Будет записан некоторый спектр, который необходимо сохранить в собственном формате программы и в формате таблицы (*.txt) для последующей обработки.
4. В отдельном бюксе приготовить смешанный раствор №1. Для этого смешать в равном соотношении растворы отдельных компонентов (по 3 мл каждый). Зарегистрировать спектр поглощения смешанного раствора №1.
5. В отдельном бюксе приготовить смешанный раствор №2. Для этого смешать в соотношении 1:2 растворы отдельных компонентов (2 мл раствора первого компонента и 4 мл раствора второго компонента). Зарегистрировать спектр поглощения смешанного раствора №2.
6. Используя спектры поглощения отдельных компонентов и выражение 4.4, рассчитать спектры поглощения смешанных растворов №1 и №2.
7. На отдельных рисунках привести зарегистрированные и рассчитанные спектры поглощения смешанных растворов и сделать вывод о выполнимости или нарушении принципа аддитивности для исследуемых в работе веществ.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Спектры поглощения разбавленных растворов двух веществ и сведения об их концентрации, рассчитанные с использованием выражения 4.3.
2. Спектры поглощения смешанных растворов в сравнении с расчетными спектрами.

3. Проверка принципа аддитивности оптических плотностей, подкрепленная расчетами согласно формуле 4.4.
4. Вывод о выполнении принципа аддитивности оптических плотностей в многокомпонентном растворе.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. В чем заключается закон поглощения света Бугера-Ламберта-Бера?
2. Какие ограничения имеет закон Бугера-Ламберта-Бера?
3. Что представляет собой спектр поглощения вещества?
4. Каким условиям должны отвечать компоненты смешанного раствора, чтобы для них выполнялся принцип аддитивности оптических плотностей?

ЛИТЕРАТУРА

1. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 510.
2. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Наука, 1967. С. 616.
3. Лакович Дж. Принципы флуоресцентной спектроскопии, 1986.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ИЗМЕРЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- ознакомление с основными принципами спектрально-люминесцентного анализа веществ;
- приобретение навыков регистрации спектров поглощения и люминесценции полупроводниковых квантовых точек;

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- спектрофотометр UV Probe 3600 (Shimadzu, Japan);
- спектрофлуориметр Cary Eclipse (Varian, Australia);
- раствор коллоидных полупроводниковых квантовых точек.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1. Явление люминесценции

Электронные спектры – это молекулярные спектры, обусловленные квантовыми переходами молекулы из одного электронного состояния в другое.

На рисунке 5.1 приведена упрощенная схема энергетических уровней органической молекулы (диаграмма Яблонского). Основное электронное состояние обозначается как S_0 , возбужденные синглетные состояния как S_1 , S_2 и т.д. Каждому из этих состояний соответствует набор колебательных состояний, изображенных на рисунке 5.1 тонкими линиями. Они, в свою очередь, расщепляются на тесно расположенные вращательные уровни (не показаны на рисунке).

При нормальных условиях большинство молекул находятся в основном электронном состоянии S_0 и при поглощении света переходят в одно из высших возбужденных состояний.

В электронных спектрах поглощения проявляются переходы из основного (S_0) в возбужденные состояний S_1 , S_2 , ..., S_n , но также могут проявляться полосы, соответствующие переходам на колебательные уровни возбужденных состояний.

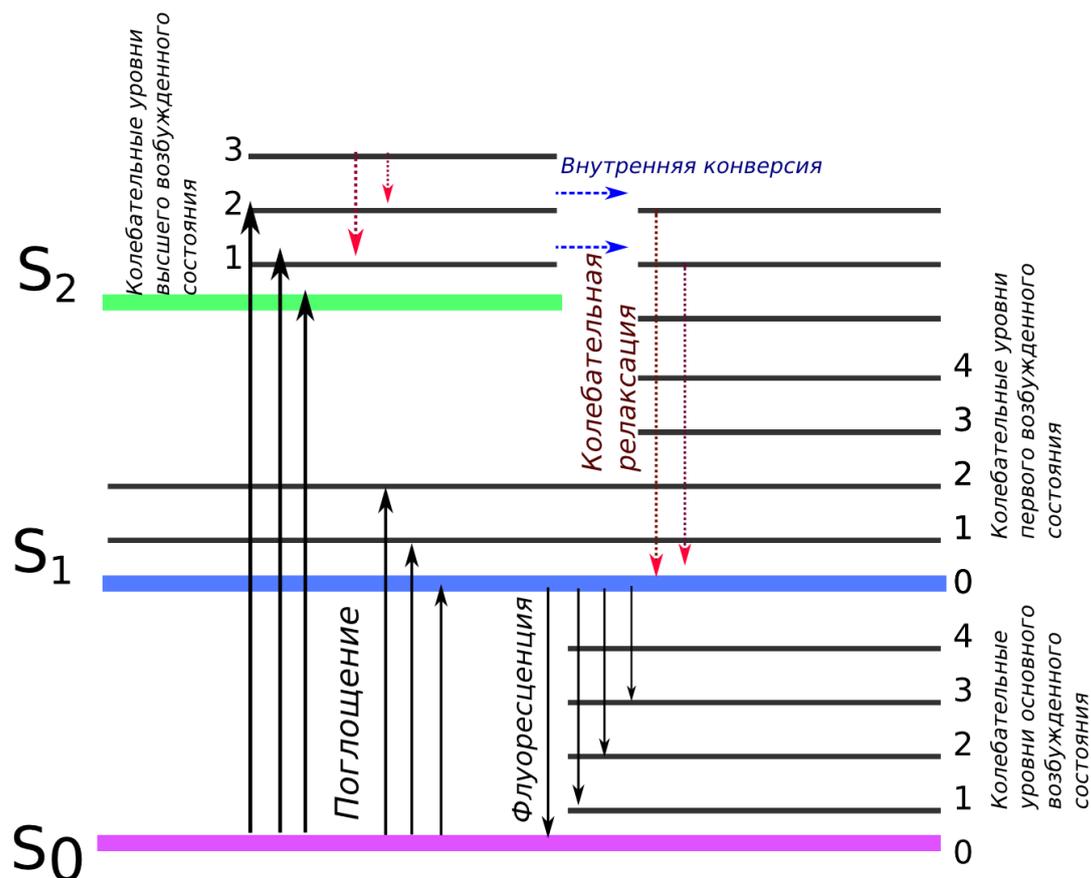


Рисунок 5.1 - Схема энергетических уровней органических молекул

При поглощении фотона электрон переходит на одну из свободных орбиталей (т.е. на новый энергетический уровень) и молекула оказывается в возбужденном состоянии. В зависимости от длины волны поглощенного излучения, молекула может оказаться в любом из возможных возбужденных состояний.

Молекула, попавшая на верхние колебательные уровни любого возбужденного состояния, быстро теряет избыток колебательной энергии при столкновениях с окружающими молекулами (этот процесс, называемый колебательной релаксацией, показан вертикальными пунктирными стрелками). В возбужденных состояниях выше первого возможна внутренняя конверсия – переход электрона с нижних колебательных уровней верхнего возбужденного состояния на равные по энергии верхние колебательные уровни низшего возбужденного состояния. Как только происходит внутренняя конверсия, молекула теряет избыток колебательной энергии в результате колебательной релаксации. В результате этих процессов, имеющих высокие константы скоростей, молекула, находящаяся в любом из высших возбужденных состояний, быстро оказывается на нижнем колебательном уровне первого электронно-

возбужденного состояния. Однако внутренняя конверсия из этого уровня в основное состояние – значительно более медленный процесс. Молекула испускает флуоресценцию при переходе с уровня 0 состояния S_1 на любой колебательный уровень основного состояния.

Общее определение люминесценции было дано выдающимся советским ученым, академиком Сергеем Ивановичем Вавиловым: «Люминесценцией тела в данной спектральной области называют избыток излучения над температурным при условии, что это избыточное излучение обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний».

В зависимости от источника энергии при возбуждении молекул говорят о разных типах люминесценции. Люминесценцию, возникшую в результате освещения молекул, называют фотолюминесценцией. Свечение, сопровождающее химические реакции, называется хемилюминесценцией (слабая хемилюминесценция сопровождается, например, свободно радикальное цепное окисление органических соединений, включая липиды). Многие живые организмы, например светляки, бактерии, некоторые морские организмы, способны испускать интенсивный свет в результате реакций, катализируемых специфическими ферментами; такое свечение называют биолюминесценцией. В физике известны явления термолюминесценции, электролюминесценции, сонолюминесценции, триболюминесценции. Эти термины указывают на то, что причиной образования электронно-возбужденных молекул в этих случаях является нагревание образцов, пропускание электрического тока, воздействие ультразвуком, трение поверхностей.

2. Законы люминесценции

Схема на рисунке 5.1 позволяет объяснить эмпирические законы люминесценции, которые и послужили основой для создания самой схемы: правило Стокса-Ломмеля, правило Каша, правило Левшина и закон Вавилова.

Правило Стокса-Ломмеля

Спектром люминесценции называют зависимость:

$$I=f(\lambda) \quad (5.1)$$

где I – интенсивность люминесценции в относительных единицах, измеренная на длине волны λ . Согласно правилу Стокса-Ломмеля, максимум спектра люминесценции лежит в более длинноволновой области по сравнению с длинноволновой полосой поглощения того же соединения. Это означает, что средняя энергия квантов люминесценции меньше средней энергии поглощенных квантов. Причина такого явления уже была отчасти рассмотрена выше – это превращение части энергии поглощенного фотона в тепловую энергию окружающих молекул. При комнатной

температуре поглощение происходит с нулевого уровня основного с основного уровня основного состояния, а испускание – с нулевого уровня первого возбужденного состояния. Поэтому только один переход, называемый 0-0 переход, имеет одинаковые значения энергии для поглощения и люминесценции, а остальным переходам соответствуют большие или меньшие энергии. Пересечение спектров поглощения и люминесценции соответствует длине волны 0-0 перехода.

Правило Каша

Правило Каша относится к форме спектра люминесценции при возбуждении объекта светом разных длин волн. Как было рассмотрено выше, испускание кванта люминесценции всегда происходит с первого возбужденного состояния, что определяется соотношением констант скоростей внутренней конверсии и колебательной релаксации с верхних состояний, и скоростей испускания. Это означает, что какой бы длиной волны ни была возбуждена молекула, излучение будет происходить из одного и того же состояния молекулы, и спектр люминесценции во всех случаях будет одинаковым. Следовательно, спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения.

Правило Левшина

Правило Левшина, называемое также законом зеркальной симметрии, утверждает, что спектры люминесценции по форме зеркально симметричны длинноволновой полосе спектра поглощения, если они построены в шкале частот (энергий). Иллюстрацией этого правила могут служить спектры поглощения и люминесценции антрацена, приведенные на рисунке 5.2.

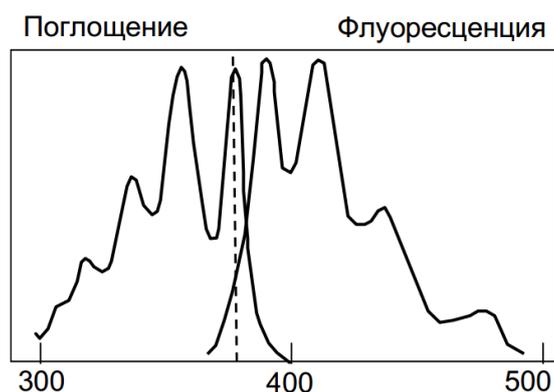


Рисунок 5.2 - Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции (правило Левшина)

Форма полос поглощения и люминесценции определяется распределением колебательных уровней состояний S_0 и S_1 по энергиям и вероятности переходов на них. Это распределение часто одинаково для

основного и первого возбужденного состояния и геометрия молекул в электронно-возбужденном состоянии мало изменяется по сравнению с основным состоянием.

Закон Вавилова

При низких концентрациях интенсивность люминесценции определяется выражением:

$$I \approx K' \varphi \varepsilon I_0, \quad (5.2)$$

где K' – геометрический фактор, зависящий от конфигурации регистрирующей установки, φ – квантовый выход люминесценции.

Данное уравнение помогает понять, как изменяется интенсивность люминесценции в зависимости от длины волны возбуждающего света. Если с изменением длины волны возбуждающего света его интенсивность остается постоянной, интенсивность люминесценции однокомпонентного раствора определенной концентрации будет пропорциональна произведению $I \approx \varphi \varepsilon$.

Квантовым выходом люминесценции φ называют отношение числа квантов, высвеченных в виде люминесценции, к числу поглощенных образцом квантов. Очевидно, что эта величина может принимать значения от 0 до 1.

$$\varphi = \frac{N_{\text{изл}}}{N_{\text{погл}}} \quad (5.3)$$

Закон Вавилова заключается в том, что квантовый выход люминесценции не зависит от длины волны возбуждения люминесценции.

Для сравнения квантовых выходов люминесценции двух веществ, при условии неизменности конфигурации и настроек регистрирующих установок, можно использовать отношение интенсивности люминесценции к оптической плотности на длине волны возбуждения люминесценции:

$$\varphi = \frac{I(\lambda_i)}{D_{\lambda_i}}, \quad (5.4)$$

Где $I(\lambda_i)$ - интенсивность люминесценции вещества при возбуждении светом с длиной волны λ_i , D_{λ_i} – оптическая плотность в спектре поглощения вещества на длине волны λ_i .

От чего зависит квантовый выход люминесценции? Независимо от того, какому электронному переходу в молекуле соответствует энергия падающего на образец кванта света, молекула всегда достаточно быстро оказывается в состоянии S_1 (см. рисунок 5.1). Излучательный переход молекулы с нижнего подуровня возбужденного состояния происходит с вероятностью η , меньшей единицы, и сопровождается высвечиванием кванта люминесценции. Очевидно, что η и есть квантовый выход люминесценции. Он меньше единицы, поскольку есть некоторая

вероятность $(1-\eta)$ безызлучательных переходов в основное состояние непосредственно или через триплетное состояние, а также других способов растраты энергии.

Сущность закона Вавилова состоит в том, что на каком бы уровне возбужденного состояния ни оказалась молекула при поглощении фотона (а это зависит от длины волны возбуждающего света), вопрос о том, быть ли переходу излучательным или нет, решается только после того как молекула растратила часть энергии возбуждения в тепло (разную в разных случаях) и оказалась на нижнем колебательном подуровне нижнего уровня возбужденного состояния (где она находится дольше всего).

3. Общие сведения о полупроводниковых квантовых точках

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) представляют собой люминесцирующие нанокристаллы с размерами от единиц до десятков нанометров.

В таких нанокристаллах, вследствие малых размеров, существенны *квантово-размерные эффекты*, которые играют ключевую роль в оптоэлектронных свойствах КТ. Энергетический спектр квантовой точки существенно отличается от спектра объёмного полупроводника. В квантовой точке движение носителей заряда пространственно ограничено по всем трём измерениям, поэтому электрон в таком нанокристалле ведёт себя как в трёхмерной потенциальной "яме". Это приводит к тому, что энергетический спектр кристалла из непрерывного превращается в дискретный, и возникает эффект размерного квантования (см. рисунок 5.3).

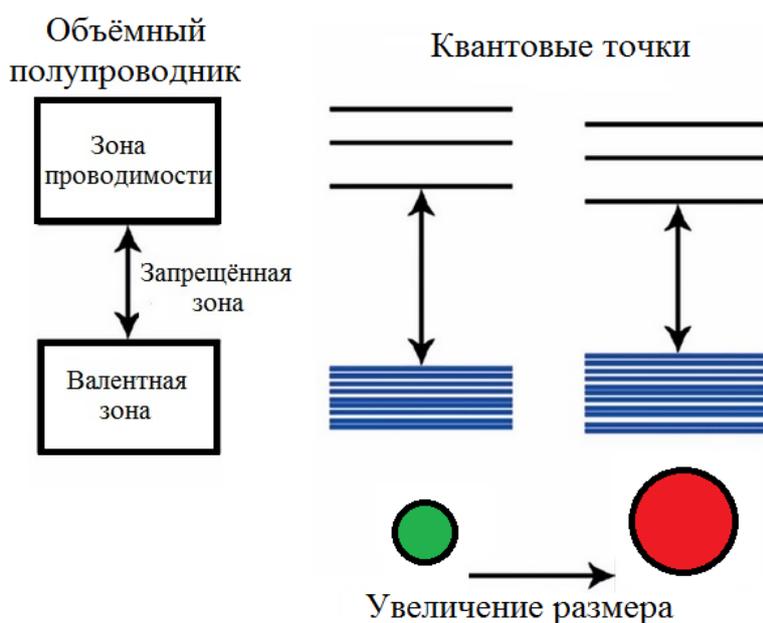


Рисунок 5.3 - Схематическое представление трансформации зонной структуры объёмного полупроводникового материала при его уменьшении до КТ разных размеров

Имеется несколько стационарных уровней энергии для электрона и дырки с характерным расстоянием между ними: $\frac{\hbar^2}{2md^2}$, где d – это диаметр квантовой точки.

Таким образом, энергетический спектр квантовой точки зависит от её размера. Как и в случае перехода между уровнями энергии в атоме, при переходе носителей заряда между энергетическими уровнями в квантовой точке может излучиться либо поглотиться фонон. Частотами переходов, т.е. длиной волны поглощения или флуоресценции, легко управлять, меняя размеры квантовой точки. Поэтому квантовые точки ещё часто называют "искусственными атомами". В терминах полупроводниковых материалов это можно назвать возможностью контроля эффективной ширины запрещенной зоны.

Спектры поглощения и люминесценции растворов КТ

Коллоидные квантовые точки являются хорошей альтернативой традиционным органическим люминофорам. В КТ сочетается высокий молярный коэффициент экстинкции ($10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), поглощение в широком спектральном диапазоне, высокий квантовый выход люминесценции (до 100%) и хорошая фото- и химическая стабильность. Это открывает широкие возможности для эффективного применения КТ в качестве люминесцентных меток и сенсоров и позволяет им успешно конкурировать с традиционными органическими красителями для детектирования и диагностики в биологии и медицине. КТ также применяются в оптоэлектронных устройствах, таких как: светоизлучающие диоды и плоские светоизлучающие панели, лазеры, ячейки солнечных батарей и фотоэлектрических преобразователей.

Дискретная структура энергетических уровней квантовых точек проявляется в первую очередь в спектрах поглощения. На рисунке 5.4 представлены спектры поглощения и люминесценции растворов CdSe КТ разных размеров. Благодаря узкому распределению КТ по размерам на спектрах хорошо различаются полосы поглощения, соответствующие межзонным оптическим переходам между различными электронными и дырочными квантовыми состояниями.

В оптических свойствах КТ квантово-размерный эффект проявляется и в спектрах люминесценции, которая соответствует энергии рекомбинации электрон-дырочной пары, приводя к изменению положения полосы люминесценции в зависимости от размера КТ.

Как и в случае органических молекул, спектры люминесценции всегда сдвинуты относительно полосы поглощения, что обусловлено тем, что в нанокристаллах с гексагональной структурой в переходах поглощения и излучения участвуют разные дырочные подзоны, а также потерей энергии возбуждения на фононные колебания.

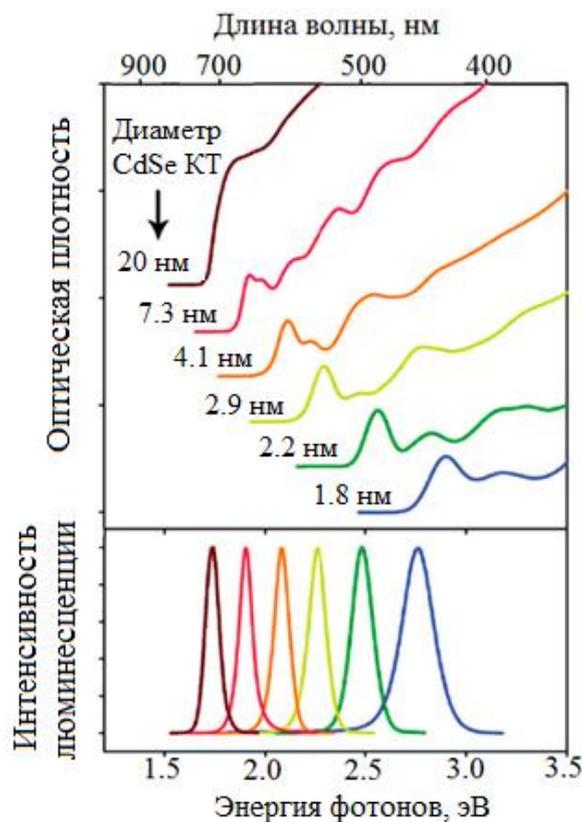


Рисунок 5.4 - Спектры поглощения и люминесценции CdSe КТ различных размеров

Интенсивность люминесценции при возбуждении светом с определенной длиной волны

Энергетическая структура полупроводниковых квантовых точек схожа с атомарными уровнями энергии. Наличие у КТ фононных степеней свободы приводит к тому, что квантовые точки с точки зрения их энергетической структуры оказываются ближе к молекулярным системам, чем к атомам. Это позволяет применять к данным наночастицам теорию поглощения и испускания света, разработанную для органических молекул. Для квантовых точек одного размера также должен выполняться закон Каша – независимость спектра люминесценции от длины волны возбуждающего излучения. Однако даже в пределах одного синтеза формируются нанокристаллы с дисперсией по размерам в 5-15%. Вследствие этого нанокристаллы характеризуются средним размером ядра. Наличие эффекта размерного квантования приводит к тому, что спектр поглощения коллоидного раствора полупроводниковых квантовых точек одного среднего размера представляет собой суперпозицию спектров поглощения нанокристаллов разного размера, входящих в ансамбль. Вследствие этого при возбуждении люминесценции квантовых точек в области длинноволновой полосы поглощения (положение этой полосы для КТ одного размера соответствует разнице энергий между верхним

энергетическим уровнем в валентной зоне и самым нижним энергетическим уровнем в зоне проводимости полупроводниковой наночастицы) спектр люминесценции ансамбля нанокристаллов одного среднего размера зависит от длины волны возбуждающего света. В то же время при возбуждении квантами света с большей энергией в силу сильного перекрытия энергетических уровней наночастиц квантовые точки разного размера из ансамбля возбуждаются практически с одинаковой вероятностью. Из этого следует, что зависимость спектра люминесценции коллоидного раствора полупроводниковых квантовых точек одного среднего размера от длины волны возбуждающего излучения начинает проявляться только в длинноволновой полосе поглощения. Поэтому можно считать, что при возбуждении люминесценции КТ за пределами данной полосы для раствора квантовых точек, как и в случае органических молекул, спектр люминесценции ансамбля квантовых точек одного среднего размера не зависит от длины волны возбуждающего света.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Работа выполняется на спектрофотометре и спектрофлуориметре. Подробное описание спектрофотометра приведено в описании лабораторной работы №4.

Спектрофлуориметр

В работе регистрация спектров люминесценции образцов производится на спектрофлуориметре CaryEclipse (Varian). Принципиальная схема прибора приведена на рисунке 5.5.

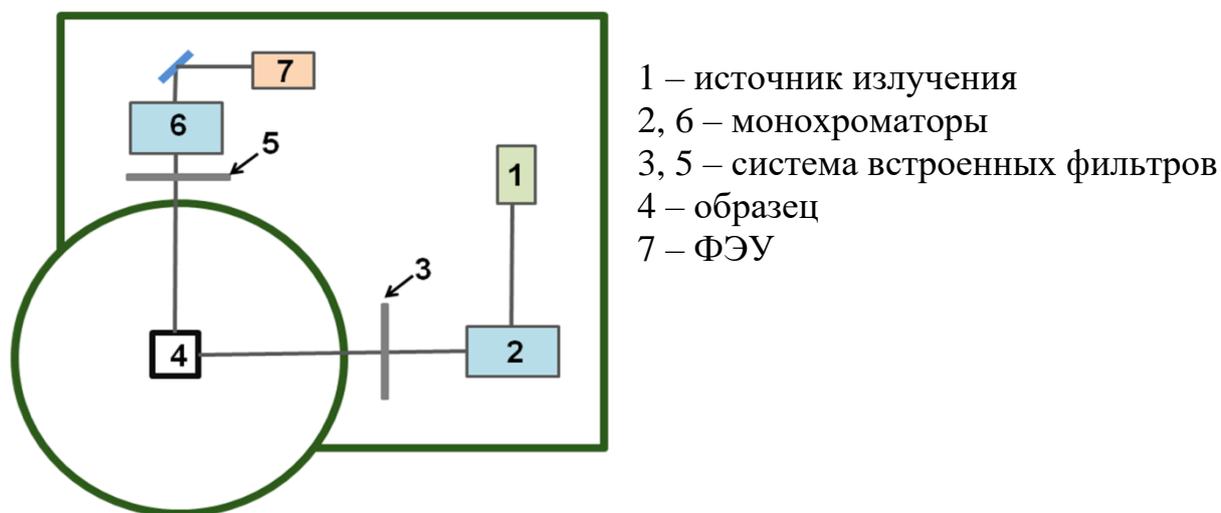


Рисунок 5.5 - Принципиальная схема спектрофлуориметра CaryEclipse (Varian)

В качестве источника излучения используется ксеноновая импульсная лампа, свет от которой попадает на монохроматор Черни-Тернера, представляющей собой дифракционную решетку. В приборе реализована схема регистрации люминесценции под углом в 90 градусов. Излученный образцом свет так же проходит через монохроматор и подается на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ).

Подготовка спектрофлуориметра к работе

1. Включить компьютер и прибор.
2. Запустить программу «Scan».
3. В меню настройки («Setup») выбрать регистрацию спектров люминесценции, используя спектры поглощения исследуемых веществ, полученные в ходе выполнения первой части работы или предоставленные преподавателем перед началом работы, выбрать длину волны возбуждения люминесценции образцов и спектральный диапазон регистрации спектра люминесценции. Диапазон регистрации люминесценции выбрать таким образом, чтобы зарегистрировать весь спектр люминесценции. Для растворов люминофоров длина волны возбуждения люминесценции выбирается исходя из следующих условий: (1) поглощение люминофора на данной длине волны отлично от нуля; (2) возбуждение люминесценции на данной длине волны позволяет полностью зарегистрировать спектр люминесценции.
4. Во вкладке «Options» поставить галочку перед «Overlay traces», в этом случае все регистрируемые спектры будут отображаться в одном окне. Для фильтров выбрать режим «Auto». В этой же вкладке, если при записи спектра произойдет переполнение ФЭУ и максимумы полос люминесценции окажутся срезаны, можно снизить напряжение на ФЭУ. Во вкладке «Auto-store» можно выбрать сохранение спектра после записи и автоматическое создание файла с расширением .csv.
5. Для регистрации спектра люминесценции необходимо установить образец в кюветное отделение, убедиться, что кювета установлена прозрачной стороной к возбуждающему свету и детектору. Закрыть крышку прибора и нажать кнопку «Start» в основном окне программы «Scan». Сохранить зарегистрированный спектр.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у преподавателя раствор КТ и измерить его спектр поглощения.
2. Зарегистрировать спектр люминесценции исследуемых КТ при нескольких длинах волн возбуждающего света. Длины волн возбуждения люминесценции определяются из анализа зарегистрированного спектра поглощения образца под руководством преподавателя.

3. Проанализировать зарегистрированные спектры люминесценции КТ. Определить спектральные диапазоны возбуждающего света для исследуемого образца КТ, в которых выполняется и не выполняется закон Каша.
4. По зарегистрированному спектру поглощения КТ определить положение максимума длинноволновой полосы поглощения (экситонного перехода) КТ (λ_1). Определить положение максимума полосы люминесценции КТ (λ_2), зарегистрированной при возбуждении светом, при котором выполняется закон Каша для исследуемого образца КТ (см. п.3). Рассчитать разницу между положениями максимумов спектра люминесценции и длинноволновой полосы поглощения КТ ($\lambda_2 - \lambda_1$) – Стоксов сдвиг.
5. Рассчитать условный квантовый выход люминесценции исследуемых КТ, используя выражение 5. 4. Аналогично п. 4, использовать только те длины волн возбуждения люминесценции, при которых выполняется закон Каша.
6. Построить спектры поглощения и люминесценции КТ в шкале энергий. Для этого необходимо у зарегистрированных спектров перевести значения шкалы абсцисс из нанометров и электрон вольты, учитывая, что фотон с длиной волны 1 нм имеет энергию 1240 эВ. Проверить выполнимость принципа Левшина для КТ.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Вставить в отчет пп. 3-6 (см. выше), проиллюстрированные необходимыми для каждого пункта графиками (спектры поглощения и люминесценции КТ).
2. Заполненная таблица.

Положение максимума длинноволновой полосы поглощения λ_1 , нм	Положение максимума полосы люминесценции λ_2 , нм	Стоксов сдвиг $\lambda_2 - \lambda_1$, нм	Условный квантовый выход люминесценции КТ, отн.ед. (привести значения для каждой длины волны возбуждения КТ)

3. Выводы о применимости основных законов люминесценции для КТ.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Перечислите основные законы люминесценции.
2. Перечислите преимущества КТ перед органическими люминофорами.
3. При каких условиях выполняются/нарушаются основные законы люминесценции для КТ?

ЛИТЕРАТУРА

1. Фёдоров А.В., Баранов А.В. Оптика квантовых точек. В кн.: *Оптика наноструктур*. Под ред. А.В. Фёдорова. – СПб. Недра, 2005. С. 216.
2. Лакович Дж. Принципы флуоресцентной спектроскопии, 1986.
3. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. Химия, 1971.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

- приобретение навыков оценки квантового выхода люминесценции полупроводниковых квантовых точек.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- спектрофотометр UV Probe 3600 (Shimadzu, Japan);
- спектрофлуориметр Cary Eclipse (Varian, Australia);
- раствор полупроводниковых коллоидных квантовых точек;
- родамин 6Ж;
- этанол.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Квантовый выход люминесценции является основополагающей оптической характеристикой люминесцирующих объектов наряду со спектрами поглощения, люминесценции и кинетикой затухания люминесценции. Под *квантовым выходом люминесценции* понимается отношение числа излучённых квантов к числу поглощённых:

$$\varphi = \frac{N_{\text{изл}}}{N_{\text{погл}}} \quad (6.1)$$

Наиболее простым способом определения квантового выхода люминесценции люминофора является метод сравнения, который предполагает использование образца с известным квантовым выходом люминесценции в качестве эталона. Таким образом, квантовый выход люминесценции исследуемого вещества может быть определен следующим образом:

$$\varphi = \varphi_R \frac{I \cdot D_R \cdot n^2}{I_R \cdot D \cdot n_R^2}, \quad (6.2)$$

где I – интегральная интенсивность люминесценции; D – оптическая плотность на длине волны возбуждения люминесценции; n – показатель преломления растворителя (для учета влияния растворителя на оптические свойства люминофора). Индекс R относится к параметрам референтного образца (эталона).

При регистрации спектров поглощения и люминесценции исследуемого и референтного образцов должен быть выполнен ряд требований. Спектры поглощения одного и того же образца, измеренные на разных спектрофотометрах, совпадают с точностью до рассеянного света. При этом каждый спектрофлуориметр характеризуется своей

зависимостью чувствительности приемников от длины волны и своим распределением интенсивности излучения источника света по длинам волн. Поэтому спектры люминесценции эталона и образца исследования необходимо регистрировать на одном и том же приборе при одинаковых настройках. Также желательно, чтобы эталон и образец люминесцировали в одной и той же спектральной области.

Чаще всего референтным образцом выступает родамин 6Ж, квантовый выход люминесценции которого в этаноле составляет 96% (φ_R). Спектры поглощения и люминесценции родамина 6Ж в этаноле, а также его структурная формула, приведены на рисунке 6.1.

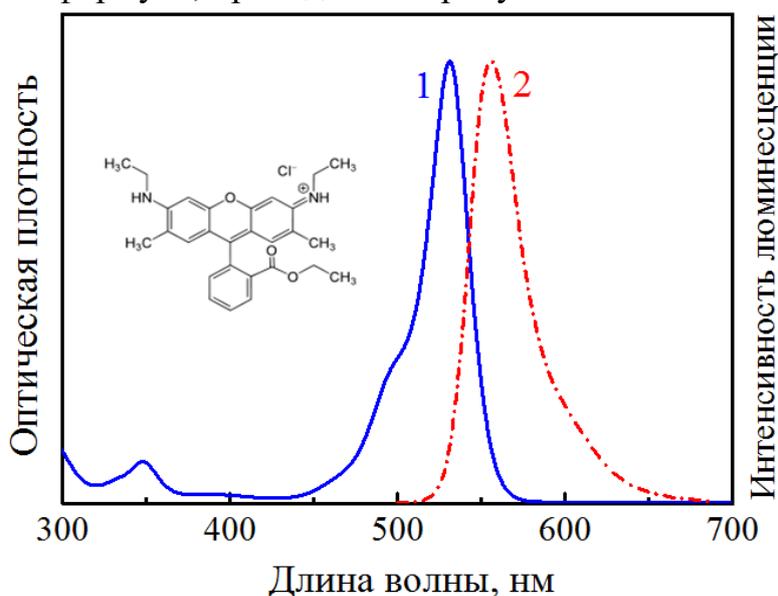


Рисунок 6.1 - Спектры (1) поглощения и (2) люминесценции раствора родамина 6Ж в этаноле. На вставке приведена структурная формула родамина 6Ж

В случае возбуждения люминесценции родамина 6Ж в его первой полосе поглощения (максимум на длине волны 531 нм), спектр люминесценции не может быть полностью зарегистрирован из-за высокого уровня рассеянного света, обусловленного маленьким стоксовым сдвигом между полосами поглощения и люминесценции родамина 6Ж. Эффективное возбуждение люминесценции родамина 6Ж возможно на длине волны его второго электронного перехода (максимум на длине волны 350 нм). Однако коэффициент экстинкции родамина 6Ж на данной длине волны на порядок меньше, чем в первом электронном переходе. При высоких оптических плотностях могут наблюдаться эффекты внутреннего фильтра, которые будут приводить к искажению спектров поглощения и люминесценции исследуемого вещества. В случае родамина 6Ж перепоглощение света на длине волны люминесценции будет приводить к искажению формы полосы люминесценции. Поэтому для исключения эффектов внутреннего фильтра и корректной оценки оптической

плотности в полосе поглощения второго электронного перехода необходимо регистрировать спектры поглощения двух растворов родамина 6Ж, принципиально отличающихся концентрациями. Вначале необходимо зарегистрировать спектр поглощения концентрированного раствора родамина 6Ж, все полосы которого четко прописаны (оптическая плотность в первой полосе поглощения должна составлять порядка 1). После этого необходимо разбавить раствор так, чтобы в первой полосе поглощения родамина 6Ж оптическая плотность была порядка 0.1. Именно для данного разбавленного раствора и измеряется спектр люминесценции. Для снижения погрешности, связанной с соотношением "сигнал-шум", оптическую плотность разбавленного раствора родамина 6Ж на длине волны 350 нм необходимо пересчитать из оптической плотности концентрированного раствора:

$$k = \frac{D_{\text{конц}}^{531}}{D_{\text{конц}}^{350}} = \frac{D_{\text{разб}}^{531}}{D_{\text{разб}}^{350}}, \quad (6.3)$$

где $D_{\text{конц}}^{531}$ и $D_{\text{конц}}^{350}$ – оптические плотности концентрированного раствора родамина 6Ж на длинах волн 531 нм и 350 нм соответственно; $D_{\text{разб}}^{531}$ и $D_{\text{разб}}^{350}$ – оптические плотности разбавленного раствора родамина 6Ж на длинах волн 531 нм и 350 нм соответственно. $D_{\text{конц}}^{531}$, $D_{\text{конц}}^{350}$ и $D_{\text{разб}}^{531}$ определяются из зарегистрированных спектров.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Работа выполняется на спектрофотометре и спектрофлуориметре. Подробное описание приборов см. в лабораторных работах №4 и №5.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у преподавателя родамин 6Ж и этанол. Приготовить концентрированный раствор родамина 6Ж в этаноле. Измерить спектр поглощения полученного раствора. Убедиться, что оптическая плотность раствора родамина 6Ж в первой полосе поглощения составляет ~ 1 , и все полосы родамина 6Ж хорошо прописаны. Определить точные значения оптических плотностей концентрированного раствора родамина 6Ж на длинах волн 531 нм и 350 нм: $D_{\text{конц}}^{531}$ и $D_{\text{конц}}^{350}$.
2. Разбавить концентрированный раствор родамина 6Ж так, чтобы в первой полосе поглощения родамина 6Ж оптическая плотность была порядка 0.1. Измерить спектр поглощения разбавленного раствора. По зарегистрированному спектру определить значение оптической плотности раствора родамина 6Ж на длине волны 531 нм: $D_{\text{разб}}^{531}$. Рассчитать значение оптической плотности раствора родамина 6Ж на длине волны 350 нм с учетом выражения 6.3.

3. Зарегистрировать спектр люминесценции родамина 6Ж при возбуждении светом длиной волны 350 нм. Определить его интегральную интенсивность.
 4. Получить у преподавателя раствор исследуемых квантовых точек и зарегистрировать их спектр поглощения. Убедиться, что на длине волны возбуждения люминесценции (350 нм) оптическая плотность не превышает 0.1-0.15 и зарегистрировать люминесценции квантовых точек. По зарегистрированным спектрам определить оптическую плотность квантовых точек на длине возбуждения и их интегральную интенсивность люминесценции. Показатель преломления растворителя квантовых точек сообщает преподаватель.
- Важно:** Измерение спектров поглощения и люминесценции квантовых точек осуществляется при тех же настройках, что и для спектров родамина 6Ж.
5. Рассчитать квантовый выход люминесценции образца исследуемых квантовых точек (выражение 6.2).

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Спектры поглощения и люминесценции КТ и родамина 6Ж.
2. Результат расчета оптической плотности разбавленного раствора родамина 6Ж на длине волны 350 нм с учетом выражения 6.3.
3. Таблица с представленными результатами расчета квантового выхода люминесценции исследуемых КТ с использованием выражения 6.2.

Образец	Интегральная интенсивность люминесценции	Оптическая плотность на длине волны возбуждения	Показатель преломления растворителя	Квантовый выход люминесценции
Родамин 6Ж				
КТ				

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Перечислите основные оптические характеристики люминесцирующих объектов.
2. Квантовый выход люминесценции люминофоров и экспериментальный метод его определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 510.
2. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Наука, 1967. С. 616.
3. Лакович Дж. Принципы флуоресцентной спектроскопии, 1986.

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Кафедра основана в 2002 году под названием «Оптическая физика и современное естествознание» в составе факультета «Фотоники и оптоинформатики». Первым заведующим кафедрой был избран М.Н. Либенсон, возглавлявший лабораторию «Фотофизика поверхности» в Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И. Вавилова. С 2006 года ею руководит доктор физ.-мат. наук, профессор А.В. Федоров.

Образовательные программы бакалавриата и магистратуры кафедры ОФиСЕ сориентированы на актуальные потребности предприятий и организации высокотехнологичных направлений экономики в специалистах, а также учитывают новейшие достижения и тенденции развития нанотехнологий, фотоники и оптоинформатики.

В настоящее время на кафедре преподают профессора А.В. Баранов, Т.А. Вартамян, Е.А. Коншина, В.Г. Маслов, Е.Ю. Перлин, А.В. Федоров; доценты Л.П. Амосова, Г.Н. Виноградова, В.Л. Комолов, М.Ю. Леонов, А.О. Орлова, П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова.

Авторы данного учебного пособия – доцент кафедры кандидат техн. наук Орлова Анна Олеговна, кандидат физ.-мат. наук Литвин Александр Петрович, а также аспирант кафедры Вишератина Анастасия Константиновна – специалисты в области экспериментальных исследований и диагностики наноструктур различными методами микроскопии и оптической спектроскопии.

Анастасия Константиновна Вишератина
Александр Петрович Литвин
Анна Олеговна Орлова

ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ НАНОСТРУКТУР

Лабораторный практикум для профиля «Физика наноструктур»

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49