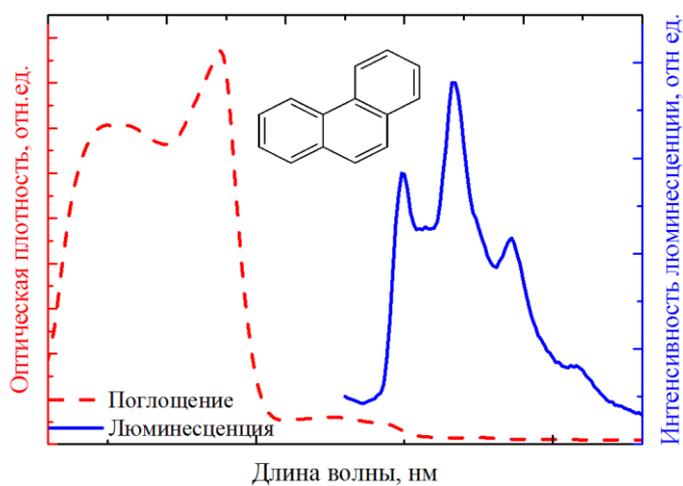


Е.П. Колесова, В.Г. Маслов, А.О. Орлова
ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МНОГОАТОМНЫХ
СИСТЕМ



Санкт-Петербург
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Е.П. Колесова, В.Г. Маслов, А.О. Орлова
ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МНОГОАТОМНЫХ
СИСТЕМ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ
ИТМО

по направлению подготовки 12.04.03 Фотоника и оптоинформатика
в качестве Учебно-методического пособия для реализации основных
профессиональных образовательных программ высшего образования
магистратуры

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург
2021

Колесова Е.П., Маслов В.Г., Орлова А.О., Оптическая спектроскопия и люминесценция многоатомных систем– СПб: Университет ИТМО, 2021. – 26 с.

Рецензент(ы):

Баранов Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор факультета фотоники и оптоинформатики, Университета ИТМО.

Учебно-методическое пособие "Оптическая спектроскопия и люминесценция многоатомных систем" предназначено для магистрантов факультета фотоники и оптоинформатики, обучающихся по профилю «Физика наноструктур» по направлению подготовки 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика» и содержит описание лабораторных работ к дисциплине «Оптическая спектроскопия и люминесценция многоатомных систем». Пособие также может быть рекомендовано студентам старших курсов физико-технических специальностей, а также магистрантам, специализирующимся в области применения оптических методов в нанотехнологии.



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, 2021
© Колесова Е.П., Маслов В.Г., Орлова А.О., 2021

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторная работа №1	
Измерение спектра поглощения антрацена	5
Лабораторная работа №2	
Классификация органических соединений по их спектрам поглощения	9
Лабораторная работа №3	
Спектры поглощения ароматических углеводородов	13
Лабораторная работа №4	
Анализ качественного состава смеси веществ по спектрам люминесценции	17
Лабораторная работа №5	
Определение размеров квантовых точек и их коэффициентов экстинкции по спектрам поглощения	20
Лабораторная работа №6	
Определение размерной дисперсии квантовых точек по спектрам возбуждения люминесценции	23
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	26

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие к дисциплине «Оптическая спектроскопия и люминесценция многоатомных систем» по программе «Физика и технология наноструктур» разработано с учетом специфики подготовки магистров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

Основная цель настоящего пособия: привить студентам навыки научно-исследовательской работы в области физики наноструктур и продемонстрировать широкие возможности использования методов молекулярной спектроскопии при исследовании многоатомных систем. Пособие позволяет приобрести навыки работы на современном спектральном оборудовании и анализа спектров поглощения и люминесценции многоатомных систем.

Описания лабораторных работ содержат краткие рекомендации для первичного анализа спектров поглощения и люминесценции многоатомных систем.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ АТРАЦЕНА

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Получить и проанализировать спектр поглощения раствора антрацена.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- Спектрофотометр UV Probe 3600 (Shimadzu, Japan);
- раствор антрацена;
- растворитель;
- фотометрическая кювета;
- дозаторы.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить кювету с исследуемым раствором.
2. Включить спектрофотометр согласно документации прибора, если он не был включен заранее.
3. Поместить в кюветное отделение прибора кювету с исследуемым раствором.
4. Провести измерение спектра поглощения исследуемого раствора антрацена в области от 300 до 400 нм.
5. Построить графически измеренный спектр поглощения.
6. Определить концентрацию антрацена, задавшись следующим значением молярного коэффициента экстинкции в максимуме поглощения полосы 375 нм: $\epsilon=8500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
7. Определить коэффициенты экстинкции в максимумах всех полос поглощения, попадающих в область измерения.
8. Дать характеристику электронно-колебательных переходов, попадающих в область измерения:
 - (1) Сколько электронных переходов можно различить в этой области?
 - (2) Определить положение 0-0-перехода.
 - (3) Определить частоту наиболее активного колебания, образующего

прогрессию. Сколько колебательных подуровней, составляющих прогрессию, видно в спектре? Привести разности между всеми различимыми колебательными подуровнями (в см^{-1}).

(4) Охарактеризовать точность, с которой выполняется прогрессия.

(5) Различимы ли в спектре еще какие-либо колебания?

УКАЗАНИЯ ПО ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Во всех случаях, особенно если измерение проводится “против воздуха”, следует вводить поправку на поглощение (отражение) кюветы (т.е. осуществить “вычитание нулевого поглощения”). Это проще всего сделать, если известно, что в некоторой спектральной области поглощение исследуемого вещества отсутствует. В этом случае по измеренному спектру следует взять значение оптической плотности в этой области (D_0) и вычесть по всему спектру: $D_{испр.}(\lambda) = D(\lambda) - D_0$. Это указание относится ко всем лабораторным работам. В работе 1 можно считать отсутствующим поглощение в области ≥ 400 нм. В большинстве случаев “вычитание нулевого поглощения” осуществляется по точке, которая указана как длинноволновая граница диапазона измерений (в данном случае 400 нм).

2. Концентрация раствора может быть определена по обычной формуле:

$$C = D / (\epsilon l) \quad (1)$$

где D – значение оптической плотности, измеренное на той длине волны, на которой известно значение коэффициента экстинкции, ϵ – коэффициент экстинкции, l – длина оптического пути (здесь 1 см).

3. Коэффициент экстинкции на длине волны λ может быть легко определен по формуле:

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon(\lambda_0) \cdot D(\lambda) / D(\lambda_0) \quad (2)$$

где $\epsilon(\lambda_0)$ – известное (табличное) значение коэффициента экстинкции на длине волны λ_0 , $D(\lambda_0)$ – значение оптической плотности, измеренное в спектре на этой длине волны, $D(\lambda)$ – значение оптической плотности, измеренное в спектре на длине волны λ .

4. Число электронных переходов часто можно определить как число групп полос поглощения, внутри каждой из которых видна колебательная структура – серия максимумов поглощения, отстоящих друг от друга на приблизительно одинаковые расстояния (не более 1600 см^{-1}), т.е.

образующих прогрессии [1-10].

5. Положение 0-0-перехода для каждого электронного перехода обычно можно определить как положение максимума наиболее длинноволновой полосы в прогрессии.

6. Частота наиболее активного колебания в данном электронном переходе может быть определена как расстояние (в см^{-1}) между образующими прогрессию полосами поглощения колебательной структуры этого перехода. Если эти расстояния не точно равны между собой, то в качестве частоты колебания следует взять расстояние между самой длинноволновой полосой (0-0) прогрессии и следующей полосой (0-1).

7. Для определения точности, с которой соблюдается прогрессия, нужно определить расстояния (в см^{-1}) между всеми соседними полосами, образующими прогрессию, и определить, насколько они отличаются от частоты, определенной в п.6.

8. Помимо основного колебания, образующего прогрессию в данном электронном переходе, некоторые дополнительные колебания могут быть видны в виде дополнительных максимумов или перегибов в спектре. Иногда можно даже увидеть дополнительную(ые) прогрессию из более слабых полос и определить частоту (частоты) этих дополнительных колебаний.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Спектр поглощения, т.е. график зависимости $D(\lambda)$, в виде рисунка с подписью к нему.

1. Расчет концентрации раствора антрацена.
2. Расчет коэффициентов экстинкции во всех максимумах поглощения.
3. Характеристика электронно-колебательных переходов согласно п. 8 (1-б) в разделе «ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ»

Отчет должен содержать титульный лист, на котором должны быть указаны фамилия студента и номер группы. Каждый рисунок или таблица должны быть пронумерованы и обязательно сопровождаться подписями к рисункам (таблицам), выполненными по правилам, принятым для журнальных публикаций. Для построения графиков следует использовать программу Origin 7.5, 8.0 или 8.5. При выполнении расчета каких-либо численных значений в отчете должна быть приведена формула, по которой

производился расчет, и должно быть указано, какие значения каких величин подставлялись в эту формулу. Отчет должен быть представлен в виде Word-овского doc- или docx-файла. К отчету следует приложить все текстовые файлы, выданные спектрофотометром и использованные при построении спектров, если они не были представлены ранее.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. О чем свидетельствует неточность выполнения прогрессии в электронно-колебательных спектрах молекул?
2. В случае симметричных молекул что можно сказать о симметрии колебаний, активизируемых в электронно-колебательных спектрах по принципу Франка-Кондона?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИХ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Измерить спектры поглощения трех образцов и определить, каким группам соединений они могут принадлежать.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- Спектрофотометр UVProbe 3600 (Shimadzu, Japan);
- образцы: “Раствор №1”, “Раствор №2”, “Раствор №3”;
- фотометрические кюветы.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить исследуемые образцы. Получить дополнительную информацию: область измерения, концентрацию и толщину для каждого образца. Эта информация должна содержаться в документе “Параметры” и сообщаться в день выполнения работы.
2. Включить спектрофотометр согласно документации прибора, если он не был включен заранее.
3. Подготовить прибор к измерению.
4. Поместить в кюветное отделение прибора образец “Раствор №1”.
5. Произвести измерение спектра поглощения раствора в заданной области. Область измерения спектров задается для каждого из образцов в документе "Параметры" и сообщается в день выполнения работы.
6. Выполнить то же самое для образца “Раствор №2”.
7. Выполнить то же самое для образца “Раствор №3”.
8. Построить спектры поглощения для всех трех образцов. Определить положения максимумов поглощения всех полос, обнаруженных в измеренных спектрах. Для каждой полосы поглощения каждого образца определить коэффициент экстинкции, пользуясь заданными значениями концентрации и толщины образца ($\varepsilon = D_{max}/cl$).

9. Проанализировать полученные спектры образцов и попытаться ответить на следующие вопросы.

- (1) Какой (или какие) из спектров не принадлежит соединению с циклической структурой? Соединению какого класса он может принадлежать?
- (2) Имеется ли среди полученных спектров такой, который содержит признаки порфиринового спектра [11]? Похож ли он на спектр металлопорфирина или свободного основания порфирина?
- (3) К какому классу соединений может относиться третий из полученных спектров?

10. Дать характеристику каждого из электронных переходов в каждом из измеренных спектров, учитывая сделанные предположения о принадлежности исследуемых соединений [1-7]:

- (1) Сколько электронных переходов можно различить в области измерения?
- (2) Определить положение 0-0-переходов для каждого из электронных переходов.
- (3) Определить частоты наиболее активных колебаний, проявляющихся в каждом из электронных переходов.
- (4) Если для какого-то электронного перехода колебания образуют прогрессии, то сколько электронно-колебательных полос, составляющих прогрессию, видно в спектре?

УКАЗАНИЯ ПО ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. При анализе спектров следует учитывать полученные величины коэффициентов экстинкции. Характерной особенностью циклических соединений является наличие нескольких электронных переходов с последовательно спадающей интенсивностью от коротких волн к длинным [6-10]. Для ароматических соединений характерно наличие полос поглощения в ультрафиолетовой или синей области с хорошо выраженной колебательной структурой. Если длинноволновая полоса поглощения доминирует в спектре ($\epsilon \approx 100000$), то принадлежность спектра циклическому соединению маловероятна. Если при этом спектр характеризуется широкой полосой со слабо выраженной колебательной структурой, то он может принадлежать соединению из группы красителей.

Если же структура выражена более отчетливо, то это соединение может принадлежать к длинным линейным полиенам, либо к какой-то другой группе нециклических соединений. При построении спектров не забыть выполнить «вычитание нулевого поглощения», как это описано в п.1 УКАЗАНИЙ ПО ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ Работы 1.

2. Для спектров металлопорфиринов характерны следующие отличительные особенности: исключительно интенсивная В-полоса ($\epsilon \approx 100000-600000$) с максимумом у 390-420 нм и пара сопоставимых по интенсивности Q-полос в области 500-600 нм, соответствующих одному электронному переходу с хорошо выраженной колебательной структурой [11]. Спектры безметалльных порфиринов отличаются от спектров металлопорфиринов тем, что на месте пары Q-полос в области 500-600 нм у них имеются 4 полосы, занимающие область от ~ 470 до ~ 650 нм, находящиеся на приблизительно равных расстояниях друг от друга. Этим четырем полосам соответствуют 2 электронных перехода, 0-0-полосами которых являются 1-я и 3-я полосы, считая с длинноволновой стороны.

3. Частота наиболее активного колебания в каком-либо электронном переходе может быть определена как расстояние (в см^{-1}) между образующими прогрессию полосами поглощения колебательной структуры этого перехода. Если эти расстояния не точно равны между собой (или если различима только одна колебательная полоса), то следует взять расстояние между самой длинноволновой полосой (0-0) прогрессии и следующей полосой (0-1). Можно говорить о наличии прогрессии, только если в спектре имеется не менее 3 электронно-колебательных полос, считая 0-0-полосу.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Спектры поглощения трех образцов в виде одного или нескольких рисунков с подписью (подписями) к рисунку.
2. Положения максимумов всех полос поглощения и значения коэффициентов экстинкции для каждого из трех образцов (можно в виде одной или нескольких таблиц).
3. Результаты анализа спектров согласно п.9 (1-3) раздела ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.
4. Для каждого из образцов - результаты анализа характеристик каждого

из электронных переходов согласно п.10 (1-4) раздела ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Отчет должен содержать титульный лист, на котором должны быть указаны фамилия студента и номер группы. Каждый рисунок или таблица должны быть пронумерованы и обязательно сопровождаться подписями к рисункам (таблицам), выполненными по правилам, принятым для журнальных публикаций. Для построения графика следует использовать программу Origin 7.5, 8.0 или 8.5. Отчет должен быть представлен в виде Word-овского doc- или docx-файла. При выполнении расчета каких-либо численных значений в отчете должна быть приведена формула, по которой производился расчет, и должно быть указано, какие значения каких величин подставлялись в эту формулу. К отчету следует приложить все текстовые файлы, выданные спектрофотометром и использованные при построении спектров, если они не были представлены ранее.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. На каком основании делается вывод о том, что четыре Q-полосы в спектрах безметалльных порфиринов относятся не к одному, а к двум разным электронным переходам?
2. С чем связана слабая выраженность колебательной структуры в спектрах нециклических соединений?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Измерить спектры поглощения и люминесценции раствора одного из заданных ароматических углеводородов и определить положения α , β и ρ -полос поглощения.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- Спектрофотометр UVProbe 3600 (Shimadzu, Japan);
- спектрофлуориметр Cary Eclipse (Varian, Australia);
- раствор (вещество и растворитель могут быть указаны в день выполнения работы);
- фотометрическая кювета.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить исследуемый образец. Получить дополнительную информацию: значение концентрации исходного раствора, спектральную область измерения поглощения и люминесценции. Эта информация должна содержаться в документе “Параметры”.
2. Включить спектрофотометр и спектрофлуориметр согласно документации приборов, если они не были включены заранее.
3. Подготовить прибор к измерению.
4. Поместить в кюветное отделение прибора кювету с выданным раствором. Произвести измерение спектра поглощения раствора в заданной области.
5. Построить измеренный спектр поглощения.
6. Если оптическая плотность в длинноволновом максимуме поглощения невелика ($\sim 0.1-0.2$), то измерить спектр люминесценции раствора в заданной области. Рекомендуемая длина волны возбуждения: 270 нм (может быть уточнена при выполнении работы). Если же

оптическая плотность в длинноволновом максимуме поглощения велика, то измерение спектра люминесценции провести после разбавления раствора (п.8) [9].

7. В случае, если максимумы не всех полос поглощения раствора достоверно прописываются из-за слишком высокого значения оптической плотности образца, разбавить раствор и произвести измерение спектра поглощения разбавленного раствора. Если разбавление раствора окажется недостаточным, еще раз разбавить раствор и еще раз произвести измерение спектра поглощения. По полученному спектру поглощения определить концентрацию разбавленного раствора (путем сопоставления со спектром концентрированного раствора, зная концентрацию последнего).

8. Измерить спектр люминесценции разбавленного раствора, если он не был измерен в п.6. Длина волны возбуждения и область измерения – согласно п.6.

9. Построить спектры поглощения концентрированного и разбавленного(ых) раствора(ов). (Если в спектре концентрированного раствора все максимумы поглощения достоверно прописываются, то достаточно одного спектра поглощения.) Для каждого спектра указать, в какой спектральной области его можно считать достоверным. Определить положения максимумов поглощения всех полос, обнаруженных в измеренных спектрах.

10. Построить спектр люминесценции раствора. Определить положения максимумов полос в нем.

11. На основании анализа полученных спектров поглощения и спектра люминесценции дать характеристику электронно-колебательных переходов, проявляющихся в спектре поглощения [1-8]:

(1) Какие группы полос поглощения можно считать относящимися к различным электронным переходам? Сколько электронных переходов можно различить в области измерения? Какие группы полос соответствуют α , β и ρ -переходам?

(2) Определить положение 0-0-переходов для каждого из электронных переходов.

(3) Определить значения коэффициентов экстинкции в 0-0-полосе каждого из электронных переходов.

(4) Сколько колебательных подуровней видно в каждом из электронных переходов? Определить частоты наиболее активных

колебаний. В каких электронных переходах наблюдаются прогрессии?

12. Сколько колебательных подуровней, составляющих прогрессию, видно в спектре люминесценции? Определить частоту колебания, образующего прогрессию. Сравнить с результатами анализа наиболее длинноволнового перехода в спектре поглощения (п.11). Сколь хорошо выполняется правило зеркальной симметрии для колебательной структуры длинноволнового электронного перехода данного соединения?

УКАЗАНИЯ ПО ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Характерной особенностью циклических соединений является наличие нескольких электронных переходов с последовательно спадающей интенсивностью от коротких волн к длинным. Можно различить α , β и ρ -переходы. Наиболее длинноволновым обычно является α -переход, имеющий наименьшую интенсивность. Несколько коротковолновее располагается более интенсивный ρ -переход и, наконец, наиболее коротковолновый β -переход, имеющий наибольшую интенсивность из трех. У некоторых соединений α и ρ -переходы могут поменяться местами.

2. Для выявления группы полос, относящихся к наиболее длинноволновому электронному переходу, использовать измеренный спектр люминесценции и правило зеркальной симметрии.

3. Анализ колебательной структуры проводить согласно п.3 “Указаний по обработке результатов” работы №2.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Спектры поглощения концентрированного и разбавленного(ых) раствора(ов). Спектр люминесценции раствора. Все спектры приводить в виде рисунков с подписями к ним. Значение(я) концентрации разбавленного раствора. Для каждого спектра поглощения должна быть указана область, в которой значения оптической плотности могут считаться достоверными.

2. Положения максимумов и значения коэффициентов экстинкции в 0-0-полосах поглощения переходов α , β и ρ .

3. Результаты анализа характеристик электронно-колебательных переходов в спектрах поглощения и люминесценции согласно п.11 (1-4) и

п.12 раздела “Порядок выполнения работы”. Результаты можно представить в виде таблицы.

Отчет должен содержать титульный лист, на котором должны быть указаны фамилия студента и номер группы. Каждый рисунок или таблица должны быть пронумерованы и обязательно сопровождаться подписями к рисункам (таблицам), выполненными по правилам, принятым для журнальных публикаций. Для построения графика следует использовать программу Origin 7.5, 8.0 или 8.5. Отчет должен быть представлен в виде Word-овского doc- или docx-файла. При выполнении расчета каких-либо численных значений в отчете должна быть приведена формула, по которой производился расчет, и должно быть указано, какие значения каких величин подставлялись в эту формулу. К отчету следует приложить все текстовые файлы, выданные спектрофотометром/спектрофлуориметром и использованные при построении спектров, если они не были представлены ранее.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Каково взаимное расположение альфа-, бета- и π -переходов в спектрах поглощения ароматических углеводородов?
2. Сколько электронных переходов наблюдается в спектрах люминесценции ароматических углеводородов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

АНАЛИЗ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА СМЕСИ ВЕЩЕСТВ ПО СПЕКТРАМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Измерить спектры люминесценции заданного раствора смеси веществ при различных длинах волн возбуждения. По полученным спектрам определить число компонент смеси и для каждой компоненты определить положения максимумов люминесценции и возбуждения.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- Спектрофлуориметр «Флюорат 02 Панорама» (Люмэкс, Россия);
- раствор смеси веществ;
- фотометрическая кювета.

В документе "Параметры" должны быть заданы: (а) область длин волн регистрации спектров люминесценции, (б) область ($\lambda_{\text{мин.}}$ и $\lambda_{\text{макс.}}$) и шаг $\Delta\lambda$ длин волн возбуждения.

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

1. Включить спектрофлуориметр согласно документации прибора, если он не был включен заранее.
2. Измерить нужное число спектров люминесценции образца, устанавливая всякий раз в качестве длины волны возбуждения: $\lambda_{\text{мин.}} + i \cdot \Delta\lambda$ ($i = 0, 1, 2, 3, \dots$). Сохранить полученные спектры люминесценции в виде файлов.
3. Построить полученные спектры люминесценции. Проанализировать построенные спектры на предмет того, линейными комбинациями какого числа спектральных компонент они могут быть представлены (см. п.1 раздела "Указания по обработке результатов") [9, 10].
4. Для каждой из люминесцирующих компонент определить положение максимума полосы люминесценции (или максимумов, если полос несколько), а также максимума (или максимумов) возбуждения

(ориентировочно).

УКАЗАНИЯ ПО ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Семейство спектров люминесценции смеси, состоящей из n люминесцирующих компонент, при различных длинах волн возбуждения выражается следующим образом:

$$I(\lambda_{\text{возб}}, \lambda_{\text{рег}}) = \sum_{i=1}^n W_i(\lambda_{\text{возб}}) \cdot V_i(\lambda_{\text{рег}}) \quad (1)$$

где $W_i(\lambda_{\text{возб}})$ и $V_i(\lambda_{\text{рег}})$ - соответственно, спектры возбуждения и люминесценции i -й компоненты. Если число компонент n не слишком велико, то визуальный анализ семейства спектров позволяет определить, линейными комбинациями какого числа спектральных компонент описываются зарегистрированные спектры люминесценции. Такой анализ существенно облегчается, если имеются области возбуждения, в которых преимущественно возбуждается только одна индивидуальная компонента. В любом случае следует помнить, что если две полосы люминесценции при изменении длины волны возбуждения изменяются синхронно по интенсивности, то они, возможно, принадлежат одной и той же компоненте, если только это не опровергается в ходе дальнейшего анализа. Если же имеется явная несинхронность в их изменении (например, одна увеличивается, другая уменьшается), то они определенно принадлежат разным компонентам.

2. Анализ полученных спектров следует начинать с составления общего списка полос люминесценции, которые обнаруживаются в полученных спектрах люминесценции. При этом для каждой из полученных спектральных кривых необходимо исключить из рассмотрения ложные максимумы люминесценции на длинах волн (приблизительно): $l_{\text{возб}}$, $2l_{\text{возб}}$, $3l_{\text{возб}}$ и т.п., появление которых обусловлено рассеянным светом. Проводя соотнесение истинных (не ложных) полос люминесценции, следует учитывать точность определения длин волн и возможность смещения максимумов при переналожении полос.

3. На основании визуального анализа полученного семейства спектров люминесценции определить, каково минимальное число компонент, которым оно может быть представлено, согласно (1).

4. Для каждой из компонент перечислить, какие полосы люминесценции из

числа выявленных в п. 2 к ней относятся.

5. Для каждой из компонент выяснить, в каком из зарегистрированных спектров она возбуждается максимальным образом, т.е. ориентировочно определить положение максимума (или максимумов) возбуждения люминесценции.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Полное семейство измеренных спектров люминесценции образца в виде рисунка с достаточно информативной подписью к нему.
2. Для каждой спектральной кривой перечислить ложные максимумы в спектрах люминесценции, если таковые имеются.
3. Привести общий список (или таблицу) “истинных” максимумов в спектрах люминесценции, указав, на каких из полученных спектральных кривых каждый из этих максимумов виден.
4. Какое число спектральных компонент может быть выявлено в данной смеси?
5. Для каждой спектральной компоненты перечислить принадлежащие ей максимумы люминесценции, а также указать ориентировочное положение максимума (или максимумов) возбуждения согласно п.5 раздела “Указания по обработке результатов”.

Отчет должен содержать титульный лист, на котором должны быть указаны фамилия студента и номер группы. Каждый рисунок или таблица должны быть пронумерованы и обязательно сопровождаться подписями к рисункам (таблицам), выполненными по правилам, принятым для журнальных публикаций. Для построения графика следует использовать программу Origin 7.5, 8.0 или 8.5. Отчет должен быть представлен в виде Word-овского doc- или docx-файла. К отчету следует приложить все текстовые файлы, выданные спектрофлуориметром и использованные при построении спектров, если они не были представлены ранее.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. По какому критерию выявляются ложные максимумы в спектрах люминесценции?
2. По какому критерию можно судить о принадлежности полос люминесценции к одному люминесцирующему компоненту?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭКСТИНКЦИИ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить размер и коэффициент экстинкции квантовых точек (КТ) в растворе по спектру поглощения.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- Спектрофотометр UVProbe 3600 (Shimadzu, Japan);
- раствор квантовых точек;
- фотометрическая кювета.

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

1. Включить спектрофотометр согласно документации прибора, если он не был включен заранее. Подготовить прибор к работе.
2. Измерить спектр поглощения образца в области 400-750 нм. Сохранить полученный спектр в виде файла.
3. Построить полученный спектр поглощения с помощью программы Origin.
4. Определить из спектра поглощения следующие величины:
 - (1) положение максимума длинноволновой полосы поглощения (λ_{\max}),
 - (2) полуширину длинноволновой полосы поглощения ($\Delta\lambda$) на уровне $\frac{1}{2}$ (точнее, полуширину длинноволнового спада полосы, т.е. FWHM) и
 - (3) оптическую плотность на длине волны максимума поглощения $D(\lambda_{\max})$.

УКАЗАНИЯ ПО ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Определить размер КТ (диаметр ядра КТ) по положению максимума длинноволновой полосы поглощения по формуле Пенга для CdSe КТ[11, 12]:

$$d = 1.6122 \times 10^{-9} \cdot \lambda^4 - 2.6575 \times 10^{-6} \cdot \lambda^3 + 1.6242 \times 10^{-3} \cdot \lambda^2 - 0.4277 \cdot \lambda + 41.57 \quad (1)$$

2. Определить коэффициент экстинкции данных КТ по формуле Пенга для CdSe КТ:

$$\varepsilon = 5857 \cdot d^{2.65} \quad (2)$$

3. Определить значение коэффициента экстинкции данных КТ с поправкой на полуширину длинноволновой полосы поглощения:

$$\varepsilon_{\text{corr}} = \varepsilon \cdot (\Delta\lambda_{\text{stand}}/\Delta\lambda), \quad (3)$$

где в качестве стандартного значения полуширины берется значение $\Delta\lambda_{\text{stand}}=14$ нм.

4. Определить концентрацию образца по обычной формуле:

$$D(\lambda_{\text{max}}) = \varepsilon_{\text{corr}} Cl \quad (4)$$

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Спектр поглощения образца в виде рисунка с подписью.
2. Полученные из спектра поглощения величины λ_{max} , $\Delta\lambda$ и $D(\lambda_{\text{max}})$
3. Полученные по формулам (1-3) величины d , ε , $\varepsilon_{\text{corr}}$ и значение C .

Отчет должен содержать титульный лист, на котором должны быть указаны фамилия студента и номер группы. Каждый рисунок или таблица должны быть пронумерованы и обязательно сопровождаться подписями к рисункам (таблицам), выполненными по правилам, принятым для журнальных публикаций. Для построения графика следует использовать программу Origin 7.5, 8.0 или 8.5. При выполнении расчета каких-либо численных значений в отчете должна быть приведена формула, по которой производился расчет, и должно быть указано, какие значения каких величин подставлялись в эту формулу. Отчет должен быть представлен в виде Word-овского doc- или docx-файла. Кроме этого, к отчету следует

приложить все текстовые файлы, выданные спектрофотометром и использованные при построении спектров, если они не были представлены ранее.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Связь между какими величинами описывается формулами Пенга?
2. По какой причине при определении коэффициента экстинкции квантовых точек вносится поправка на полуширину?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРНОЙ ДИСПЕРСИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПО СПЕКТРАМ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить степень дисперсии по размерам квантовых точек (КТ), содержащихся в заданном растворе, по спектрам возбуждения люминесценции, измеренным для различных длин волн регистрации.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- Спектрофлуориметр «Флюорат 02 Панорама» (Люмэкс, Россия);
- Спектрофотометр UVProbe 3600 (Shimadzu, Japan);
- раствор КТ;
- фотометрическая кювета.

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

1. Включить спектрофотометр согласно документации прибора, если он не был включен заранее.
2. Измерить спектр поглощения образца КТ в диапазоне, заданном в файле "Параметры" (обычно 400-700 нм). Этот спектр требуется только для контроля качества образца, для получения каких-либо величин не используется.
3. Включить спектрофлуориметр согласно документации прибора, если он не был включен заранее.
4. Измерить спектр люминесценции образца при возбуждении 360 нм.
5. По полученному спектру люминесценции выбрать диапазон длин волн регистрации $\lambda_{\text{мин.}}$, $\lambda_{\text{макс.}}$ и величину шага $\Delta\lambda$ (задается в день выполнения работы, обычно, 2 нм или 5 нм). Выбрать диапазон измерения спектров возбуждения (задается в день выполнения работы, обычно от 400 нм до длинноволнового края полосы поглощения КТ).

6. Измерить нужное число спектров возбуждения люминесценции образца, устанавливая всякий раз в качестве длины волны регистрации: $\lambda_{\text{мин.}} + i \cdot \Delta\lambda$ ($i = 0, 1, 2, 3, \dots$).
7. Построить полученные спектры люминесценции с помощью программы Origin. Выявить на спектрах возбуждения пики рассеянного света.
8. Из полученного семейства спектров возбуждения определить:
 - (1) минимальное значение длины волны длинноволнового максимума возбуждения $\lambda_{\text{ex.мин.}}$ (когда этот максимум еще различим),
 - (2) максимальное значение длины волны длинноволнового максимума возбуждения $\lambda_{\text{ex.макс.}}$ (когда он еще различим)
 - (3) значение длины волны длинноволнового максимума возбуждения $\lambda_{\text{ex.0}}$ в спектре, полученном при регистрации в максимуме люминесценции КТ.

УКАЗАНИЯ ПО ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По полученным величинам $\lambda_{\text{ex.мин.}}$, $\lambda_{\text{ex.макс.}}$ и $\lambda_{\text{ex.0}}$ определить соответствующие: минимальный ($d_{\text{мин.}}$), максимальный ($d_{\text{макс.}}$) и наиболее вероятный (d_0) размеры КТ. Для этого использовать формулу Пенга [11]:

$$d = 1.6122 \times 10^{-9} \cdot \lambda^4 - 2.6575 \times 10^{-6} \cdot \lambda^3 + 1.6242 \times 10^{-3} \cdot \lambda^2 - 0.4277 \cdot \lambda + 41.57$$

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Спектр поглощения КТ.
2. Спектр люминесценции КТ, измеренный при возбуждении 360 нм.
3. Полное семейство измеренных спектров возбуждения люминесценции образца.
4. Величины $\lambda_{\text{ex.мин.}}$, $\lambda_{\text{ex.макс.}}$ и $\lambda_{\text{ex.0}}$, полученные из семейства спектров возбуждения.
5. Размеры КТ: ($d_{\text{мин.}}$, $d_{\text{макс.}}$ и d_0), рассчитанные из $\lambda_{\text{ex.мин.}}$, $\lambda_{\text{ex.макс.}}$ и $\lambda_{\text{ex.0}}$.

Отчет должен содержать титульный лист, на котором должны быть указаны фамилия студента и номер группы. Каждый рисунок или таблица должны быть пронумерованы и обязательно сопровождаться подписями к

рисункам (таблицам), выполненными по правилам, принятым для журнальных публикаций. Для построения графика следует использовать программу Origin 7.5, 8.0 или 8.5. При выполнении расчета каких-либо численных значений в отчете должна быть приведена формула, по которой производился расчет, и должно быть указано, какие значения каких величин подставлялись в эту формулу. Отчет должен быть представлен в виде Word-овского doc- или docx-файла. Кроме этого, к отчету следует приложить все текстовые файлы, выданные спектрофотометром/спектрофлуориметром и использованные при построении спектров, если они не были представлены ранее.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Что такое спектр возбуждения люминесценции?
2. По какой причине в работе 6 измеряются спектры возбуждения, а не спектры люминесценции квантовых точек?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пивоваров С.С. Физические основы теории оптической и рентгеновской спектроскопии : учебное пособие. СПб.:СПбГУ, 2016, 64 с.
2. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: «Наука», 1967, 616 с.
3. Титова Т.Ю., Морозова Ю.П., Черепанов В.Н. Электронные спектры органических молекул в изучении сольватофлуорохромии: учебно-методическое пособие. Томск : ТГУ, 2019, 40 с.
4. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: «Мир», 1977, 592с.
5. Дункан А.Б. ред. В. ВестПрименение спектроскопии в химии. М.: «Изд- во иностранной литературы», 1959, 660 с.
6. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: «Мир», 1974, 296с.
7. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: «Химия», 1971, 216с.
8. Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений, СПб.:, СПбГЛТА, 2011, 44с.
9. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 510
10. Лакович Дж. Принципы флуоресцентной спектроскопии, 1986.
11. Федоров А.В., Баранов А.В., Орлова А.О., Маслов В.Г. Основы физики гибридных наноструктур. Учебное пособие. СПб: Университет ИТМО, 2014, 122 с.
12. Федоров А.В., Баранов А.В., Маслов В.Г., Орлова А.О., Ушакова Е.В., Леонов М.Ю., Голубев В.Г. Физика наноструктур. Учебное пособие. СПб: Университет ИТМО, 2014, 130 с.

Колесова Екатерина Петровна
Орлова Анна Олеговна
Маслов Владимир Григорьевич

**Оптическая спектроскопия и люминесценция
многоатомных систем**

Учебно-методическое пособие

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, литер А