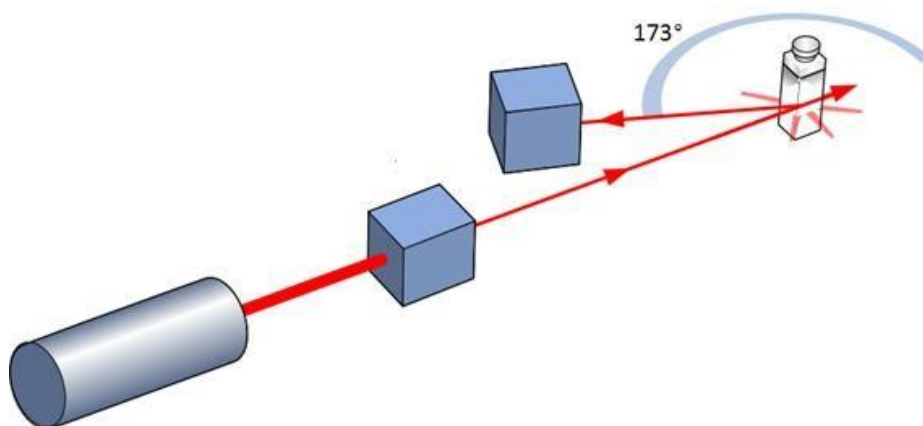


**К.И. Аннас, А.В. Вениаминов, А.К. Вишератина, Е.П. Колесова,
А.О. Орлова**

ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ НАНОСТРУКТУР



**Санкт-Петербург
2021**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**К.И. Аннас, А.В. Вениаминов, А.К. Вишератина, Е.П. Колесова,
А.О. Орлова**

ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ НАНОСТРУКТУР

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 12.03.03 Фотоника и оптоинформатика
в качестве Учебно-методического пособия для реализации основных
профессиональных образовательных программ высшего образования
бакалавриата

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург
2021

Аннас К.И., Вениаминов А.В., Вишератина А.К., Колесова Е.П., Орлова А.О., Введение в спектроскопию наноструктур– СПб: Университет ИТМО, 2021. – 73 с.

Рецензент(ы):

Вартанян Тигран Арменакович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник центра "Информационные оптические технологии", Университета ИТМО.

Учебно-методическое пособие предназначено 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». 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

© Аннас К.И., Вениаминов А.В., Вишератина А.К., Колесова Е.П., Орлова А.О., 2021

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторная работа №1	
Измерение ИК-спектров полимерных пленок	5
Лабораторная работа №2	
Измерение ИК-спектров наночастиц	17
Лабораторная работа №3	
Измерение спектров поглощения многокомпонентных растворов	20
Лабораторная работа №4	
Измерение люминесцентных характеристик растворов коллоидных полупроводниковых квантовых точек	28
Лабораторная работа №5	
Определение квантового выхода люминесценции квантовых точек	39
Лабораторная работа №6	
Оценка размеров наночастиц методом динамического рассеяния света	43
Лабораторная работа №7	
Измерение спектров кругового дихроизма органических соединений	65

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие к дисциплине «Фотофизика наноструктур» по программе «Физика наноструктур» разработан с учетом специфики подготовки бакалавров 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 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.

Данное пособие является доработанной и дополненной версией пособия 2016 года.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ИЗМЕРЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- Ознакомление с основными положениями инфракрасной спектроскопии;
- 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 ($0,74\div 2000$ мкм) 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 ближней ИК-области обусловлены изменением колебательной и вращательной энергии молекул, а спектры в дальней ИК-области вызваны изменениями только вращательной энергии молекул. Излучение при колебаниях ионов в кристаллической решетке также лежит в ИК-области спектра [1].

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») [1].

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 [2]. 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:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c/n} = \frac{1}{\lambda}, \quad (1.1)$$

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

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

$$E_p = h\nu, \quad (1.2)$$

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):

$$\Delta E = E_p = E_2 - E_1 = h\nu = hc\bar{\nu}. \quad (1.3)$$

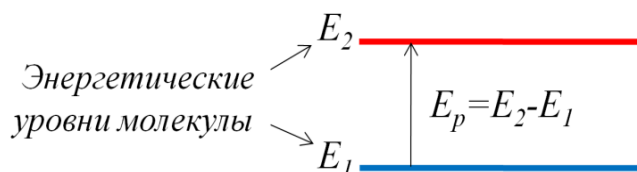


Рисунок 1.1 — Поглощение электромагнитного излучения молекулой

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 [2]. 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*). 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

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}. \quad (1.4)$$

Из выражения 1.4 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:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} KX^2. \quad (1.5)$$

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:

$$E_{n_i} = (n_i + \frac{1}{2}) h\nu, n_i = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.6)$$

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:

$$E_{n_i} = h\nu_e (n_i + \frac{1}{2}) - h\chi_e \nu_e (n_i + \frac{1}{2})^2, n_i = 0, 1, 2 \quad (1.7)$$

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, H₂, N₂, O₂, 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 [2].

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.

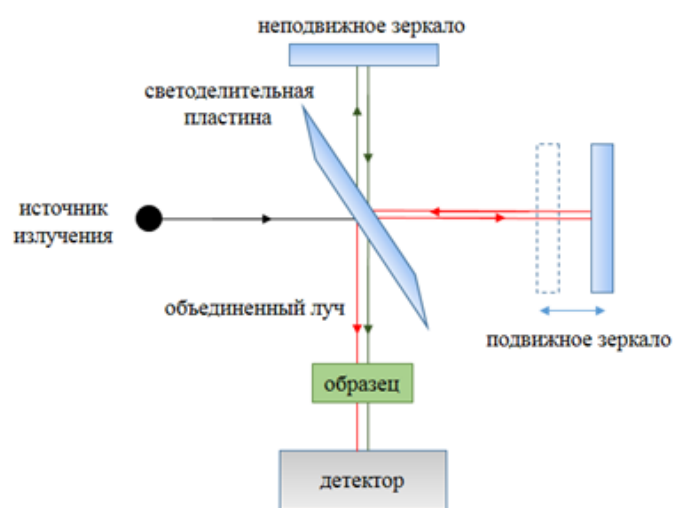


Рисунок 1.2 — Оптическая схема ИК Фурье-спектрометра

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 [2]. 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 [3]. 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 удается 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. Эффективная глубина проникновения светового луча в пробу является функцией длины волны, показателей преломления кристалла и исследуемого вещества и угла падения:

$$d = \frac{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{n_1}\right) \cdot \cos \alpha}{\pi \left\{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right\} \left\{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right\}^{1/2}} \quad (1.8)$$

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

Проникающее в среду излучение взаимодействует с поглощающими молекулами, что приводит к нарушению ПВО в соответствующих спектральных интервалах, причем отклонение коэффициента отражения от единицы пропорционально концентрации поглощающих молекул и глубине проникновения излучения. Эффективная глубина проникновения определяется как толщина образца, которую необходимо взять в спектре пропускания, чтобы получить оптическую плотность, равную оптической плотности измеренной по спектру НПВО того же образца.

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.

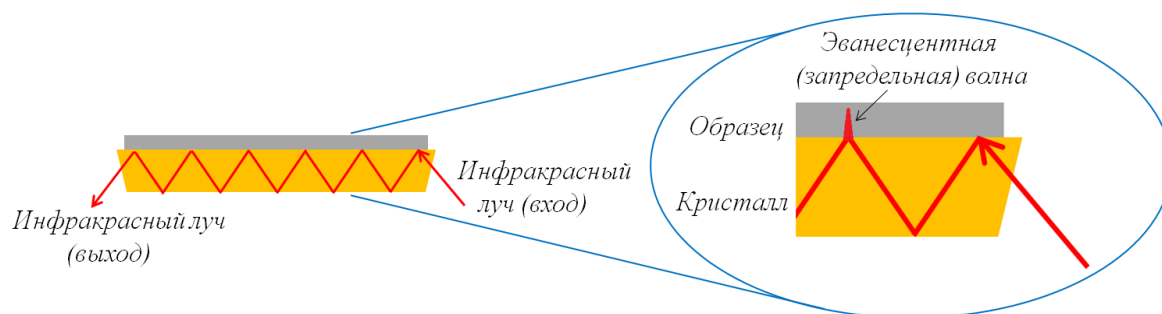


Рисунок 1.3 — Оптический путь ИК-излучения в кристалле НПВО

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.

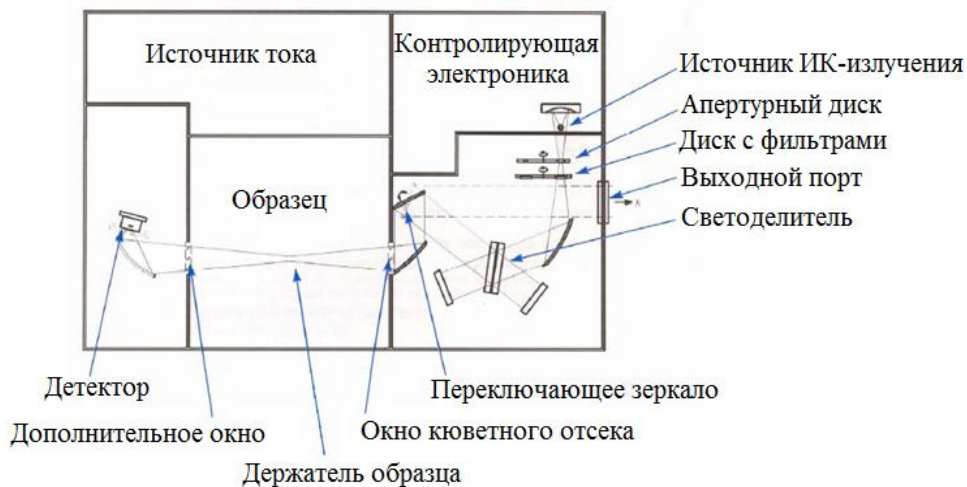


Рисунок 1.4 — Схема ИК-спектрометра "Tensor-27"

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 разъемом и устройством для идентификации (см. рисунок 1.5а). Уникальный механизм QuickLock™ обеспечивает быструю, легкую и воспроизводимую замену и идентификацию пробоотборных приставок: НПВО и приставки, измеряющей ИК-спектры на пропускание (см. рисунки 1.5б и 1.5в). 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.

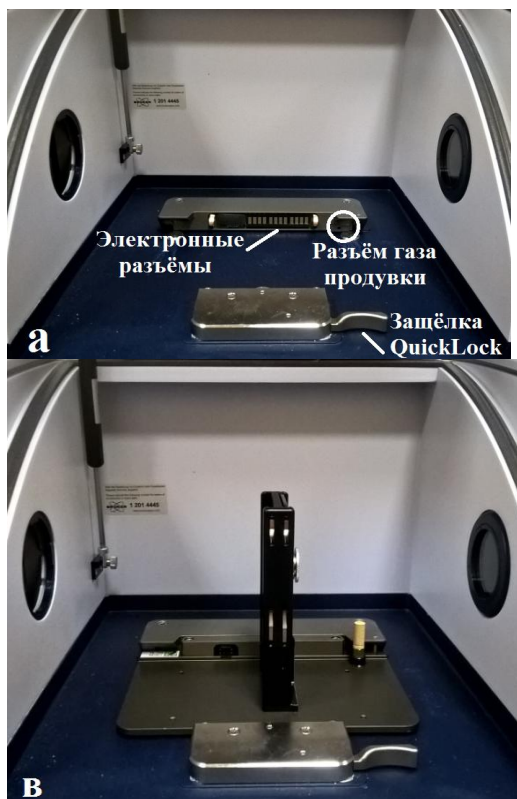


Рисунок 1.5 — (а) Кюветный отсек спектрометра "Tensor-27" с механизмом QuickLock™; (б) Приставка НПВО; (в) приставка, позволяющая измерять ИК-спектры в режиме пропускания

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 1.5а.
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 для последующей обработки.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. ИК-спектры 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.

Работа является доработанной версией работы из пособия [4].

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.
4. Вишератина А.К., Литвин А.П., Орлова А.О. Введение в спектроскопию наноструктур. Лабораторный практикум - Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2016. - 57 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

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 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 [1]. 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 (рисунок 2.1). 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.

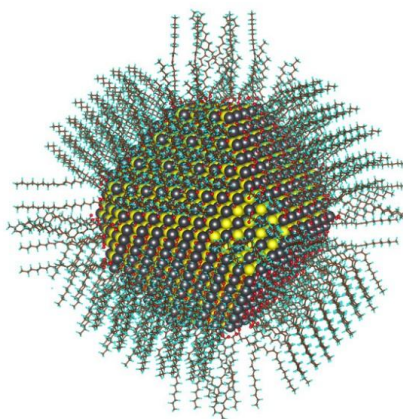


Рисунок 2.1 — Модельное изображение коллоидной полупроводниковой квантовой точки, поверхность которой стабилизирована органическими молекулами

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 [2-3]. Именно поэтому на сегодняшний день техника ИК-спектроскопии широко используется при характеристике коллоидных нанокристаллов [4].

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 № 1 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 корректируется 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.

Работа является доработанной версией работы из пособия [5].

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. Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J. G., Noh, H. J., Kim, J. Y., ... & Hyeon, T. (2004). Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature materials*, 3 (12), 891.
2. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
3. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.
4. Бёккер Ю. Спектроскопия. — М.: Техносфера, 2009. — 528 с.
5. Вишератина А.К., Литвин А.П., Орлова А.О. Введение в спектроскопию наноструктур. Лабораторный практикум - Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2016. - 57 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

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 3.1). Ослабление интенсивности света происходит в результате того, что какая-то часть квантов поглощается веществом, в результате чего оно переходит из основного в возбужденное состояние [1]. Поглощенная энергия света может переходить в другие виды энергии: энергию активизации, ионизации молекул, энергию теплового хаотического движения частиц в веществе и др.

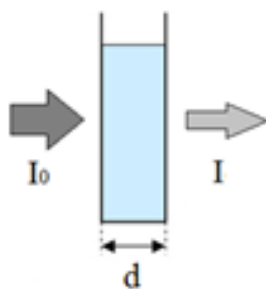


Рисунок 3.1 — Иллюстрация поглощения света веществом

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 3.2), 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 :

$$dI/dx = -I\sigma n. \quad (3.1)$$

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

$$\ln \frac{I_0}{I} = \sigma nd, \quad (3.2)$$

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

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon Cd, \quad (3.3)$$

где ε – коэффициент экстинкции ($M^{-1}cm^{-1}$); $D = \lg(I_0 / I)$ – оптическая плотность, I_0 – интенсивность падающего на образец излучения; I – интенсивность прошедшего через образец излучения; C – концентрация исследуемого вещества ($M = \text{моль/л}$),

d – длина оптического пути/толщина кюветы (см).

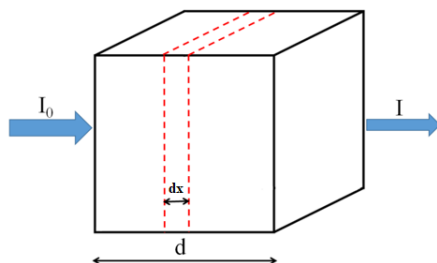


Рисунок 3.2 — К выводу закона поглощения света

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 $10^5 M^{-1}cm^{-1}$. 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/м^2) до 10^5 Вт/м^2 . 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 [2,3].

• **Неоднородные и рассеивающие среды**

Неоднородные среды. В общем случае имеется три составляющих светового потока, проходящего через образец: (1) поток, проходящий сквозь образец, прошедший через частицу и не изменивший направление; (2) поток, проходящий сквозь образец без изменения направления, не прошедший сквозь частицу; (3) поток, изменивший направление из-за многократных отражений от частиц (см. рисунок 3.3). 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, т. е. регистрируемая оптическая плотность оказывается меньше реальной [2].

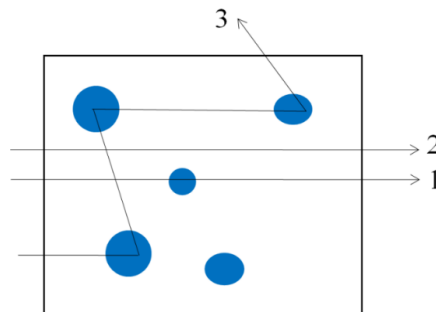


Рисунок 3.3 — Составляющие светового потока, проходящего через пространственно-неоднородный рассеивающий образец: 1-поток, проходящий сквозь образец, через частицу, не изменив направления; 2- поток, проходящий сквозь образец не прошедший сквозь частицу, не изменив направления; 3- поток, прошедший через образец и изменивший направление из-за многократных отражений от частиц

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 [3,4].

- **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 3.3.

- **Зависимость от интенсивности падающего света I**

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 закон Бугера-Ламберта-Бера не соблюдается, 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:

$$D_{\text{смеси}} = D_1 + D_2 + \dots + D_m = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l + \dots + \varepsilon_m \cdot c_m \cdot l = l \cdot \sum_{i=1}^m \varepsilon_i \cdot c_i, \quad (3.4)$$

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 3.4.

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 [5].

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 3.4 приведена оптическая схема спектрофотометра. Свет от дейтериевой лампы (D2) или галогенной лампы (W1) 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.).

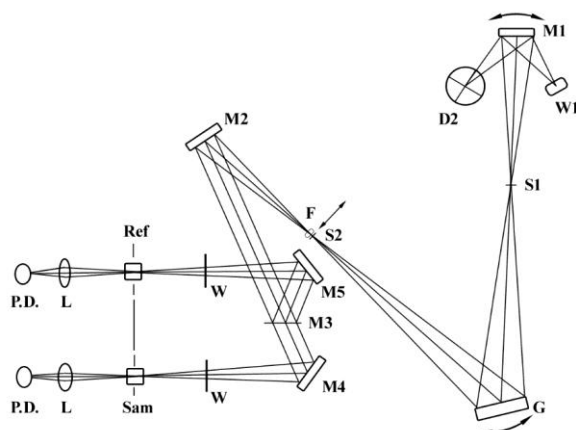


Рисунок 3.4 — Оптическая схема спектрофотометра: D2 - Дейтериевая лампа; W1 - Галогенная лампа; F – Фильтр; G - Дифракционные решетки; S1 - Входная щель; S2 - Выходная щель; W - Window пластины; M1-M5 - Зеркала (M3 - полу-зеркало); L – Объектив; Ref – Канал сравнения; Sam - Канал образца; PD – Фотодиоды

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 произвольный объем ($V_i \leq 100$ 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 3.3.
2. Спектры поглощения смешанных растворов в сравнении с расчетными спектрами.
3. Проверка принципа аддитивности оптических плотностей, подкрепленная расчетами согласно формуле 3.4.
4. Вывод о выполнении принципа аддитивности оптических плотностей в многокомпонентном растворе.

Работа является доработанной версией работы из пособия [6].

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. Борн М., Вольф Э., Основы оптики, М., 1973;
2. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Наука, 1967. С. 616.

3. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 510.
4. Лакович Дж. Принципы флуоресцентной спектроскопии, 1986.
5. Громова Ю.А., Мартыненко И.В., Орлова А.О. Практическое использование наноструктур. Санкт-Петербург: СПб: НИУ ИТМО, 2014.
6. Вишератина А.К., Литвин А.П., Орлова А.О. Введение в спектроскопию наноструктур. Лабораторный практикум - Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2016. - 57 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

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 4.1 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 4.1 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.

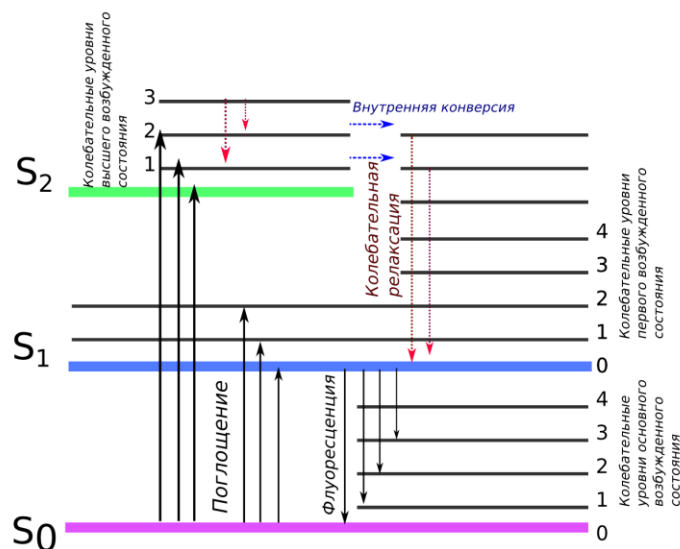


Рисунок 4.1 — Схема энергетических уровней органических молекул

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 [1].

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» [2].

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 4.1 позволяет объяснить эмпирические законы люминесценции, которые и послужили основой для создания самой схемы: правило Стокса-Ломмеля, правило Каша, правило Левшина и закон Вавилова [2-4].

Правило Стокса-Ломмеля

Спектром люминесценции называют зависимость

$$I=f(\lambda), \quad (4.1)$$

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 4.2.

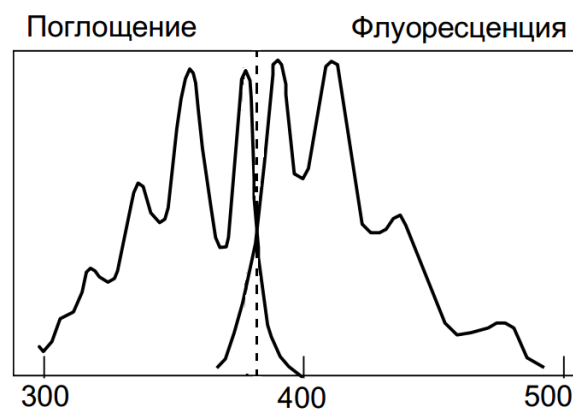


Рисунок 4.2 — Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции (правило Левшина)

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

$$I \approx K' \varphi \varepsilon I_0, \quad (4.2)$$

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.

$$\varphi = \frac{N_{\text{изл}}}{N_{\text{пол}}}. \quad (4.3)$$

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:

$$\varphi = \frac{I(\lambda_i)}{D_{\lambda_i}}, \quad (4.4)$$

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 4.1). 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 [1].

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 4.3).

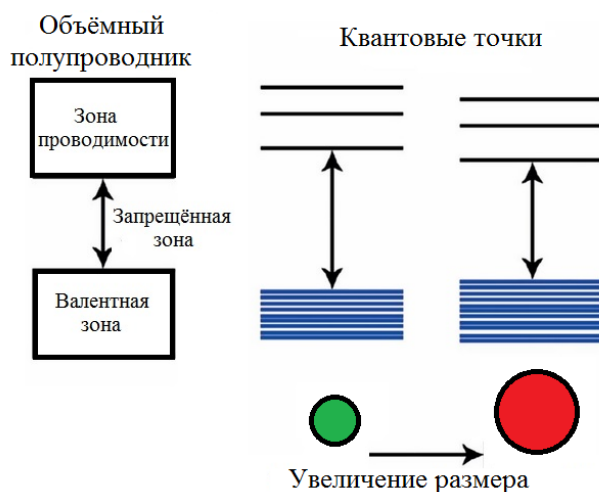


Рисунок 4.3 — Схематическое представление трансформации зонной структуры объёмного полупроводникового материала при его уменьшении до КТ разных размеров

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 фотон. 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.

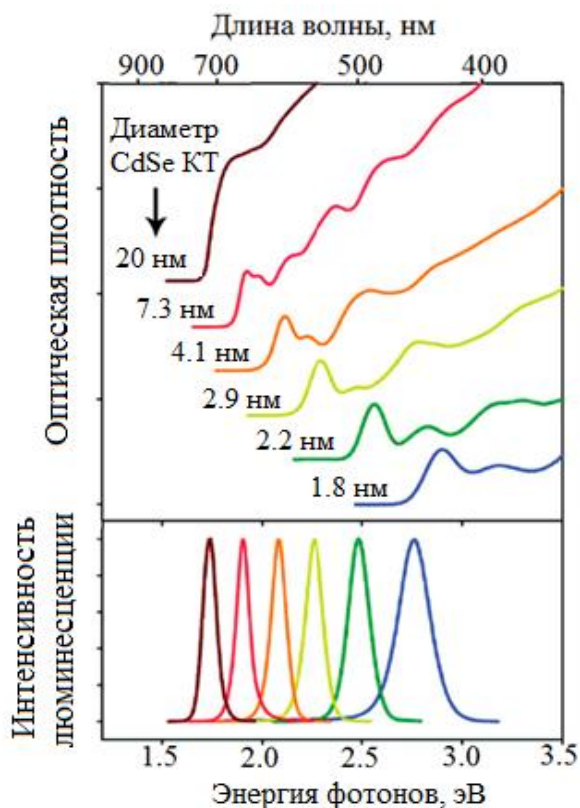


Рисунок 4.4 — Спектры поглощения и люминесценции CdSe КТ различных размеров

Интенсивность люминесценции при возбуждении светом с определенной длиной волны

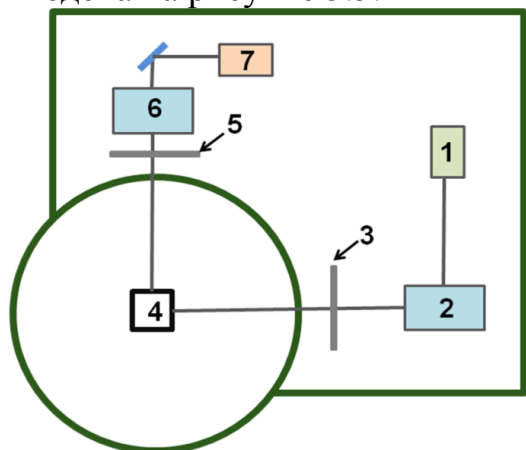
Энергетическая структура полупроводниковых квантовых точек схожа с атомарными уровнями энергии [1]. Наличие у КТ фононных степеней свободы приводит к тому, что квантовые точки с точки зрения их энергетической структуры оказываются ближе к молекулярным системам, чем к атомам. Это позволяет применять к 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) [5]. Принципиальная схема прибора приведена на рисунке 5.5.



- 1 – источник излучения
- 2, 6 – монохроматоры
- 3, 5 – система встроенных фильтров
- 4 – образец
- 7 – ФЭУ

Рисунок 4.5 — 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. Закрывать 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.

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.

Работа является доработанной версией работы из пособия [6].

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. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 510.
3. Лакович Дж. Принципы флуоресцентной спектроскопии, 1986.
4. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. Химия, 1971.
5. Громова Ю.А., Мартыненко И.В., Орлова А.О. Практическое использование наноструктур. Санкт-Петербург: СПб: НИУ ИТМО, 2014.
6. Вишератина А.К., Литвин А.П., Орлова А.О. Введение в спектроскопию наноструктур. Лабораторный практикум - Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2016. - 57 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

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 [1]. Под *квантовым выходом люминесценции* понимается отношение числа излучённых квантов к числу поглощённых:

$$\varphi = \frac{N_{\text{изл.}}}{N_{\text{погл.}}} \quad (5.1)$$

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 как

$$\varphi = \varphi_R \frac{I \cdot D_R \cdot n^2}{I_R \cdot D \cdot n_R^2}, \quad (5.2)$$

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 [2,3].

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 5.1.

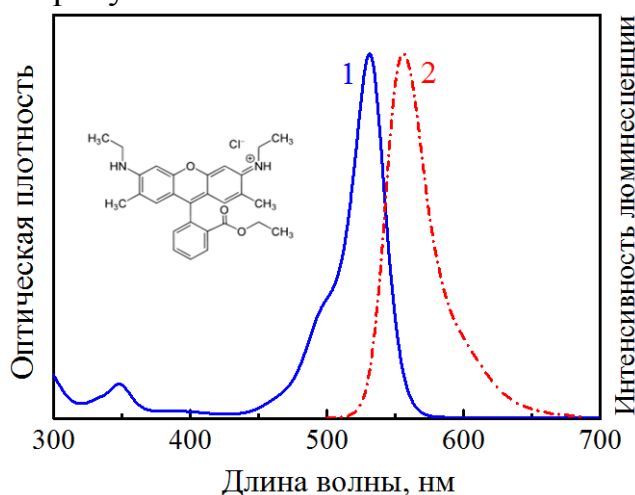


Рисунок 5.1 — Спектры (1) поглощения и (2) люминесценции раствора родамина 6Ж в этаноле. На вставке приведена структурная формула родамина 6Ж

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 [1]. 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:

$$k = \frac{D_{\text{конц}}^{531}}{D_{\text{конц}}^{350}} = \frac{D_{\text{разб}}^{531}}{D_{\text{разб}}^{350}}, \quad (5.3)$$

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 №3 и №4.

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 5.3.
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 5.2).

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 5.3.
3. Таблица с представленными результатами расчета квантового выхода люминесценции исследуемых КТ с использованием выражения 5.2.

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

Работа является доработанной версией работы из пособия [4].

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.
4. Вишератина А.К., Литвин А.П., Орлова А.О. Введение в спектроскопию наноструктур. Лабораторный практикум - Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2016. - 57 с

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

- Приобретение навыков оценки размера наночастиц методом динамического рассеяния света (Dynamic Light Scattering – DLS (ДРС))

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- Спектрофотометр UVProbe 3600 (Shimadzu, Japan);
- система Zetasizer nano ZS (Malvern, UK)
- растворы наночастиц различной концентрации;
- растворитель;
- шприцевые фильтры с размером пор 0,1 мкм.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1 Физические основы метода

Метод динамического рассеяния света (ДРС) — один из методов измерения размера частиц субмикронного диапазона. Другие названия метода: фотонная корреляционная спектроскопия, квазиупругое рассеяние света [1,2].

В растворе частицы в результате броуновского движения взаимодействуют с молекулами растворителя, что приводит к рассеянию электромагнитного излучения, падающего на образец. Чем больше размер частиц, тем меньше скорость броуновского движения. Характеристикой скорости броуновского движения является коэффициент поступательной диффузии. В тоже время, чем больше размер частицы, тем более интенсивно будет рассеиваться на ее поверхности падающее на образец излучение. Поэтому, проанализировав интенсивность рассеянного образцом света, можно оценить размер частиц.

В случае применения метода ДРС анализ интенсивности рассеянного света позволяет оценить гидродинамический диаметр частиц в предположении, что исследуемая частица имеет сферическую форму. Под гидродинамическим диаметром понимается диаметр сферической частицы, коэффициент поступательной диффузии которой удовлетворяет уравнению Стокса-Эйнштейна:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}, \quad (6.1)$$

где $d(H)$ — гидродинамический диаметр, м, D — коэффициент поступательной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$, K — константа Больцмана, $\text{дж}/\text{К}$, T — абсолютная температура, K , η — вязкость среды, $\text{Па}\cdot\text{с}$

Согласно формуле (6.1), гидродинамический диаметр частиц зависит от температуры и от вязкости среды. Поэтому во время измерения особое внимание нужно уделять стабильности температуры в образце.

Коэффициент поступательной диффузии, а значит, и гидродинамический диаметр, зависят не только от размера самих частиц, но и от структуры поверхности, от типа и концентрации присутствующих в среде ионов (ионной силы раствора) [3,4]. Влияние данных факторов на скорость диффузии рассмотрено ниже.

Ионная сила раствора

Концентрация ионов в растворе влияет на толщину двойного электрического слоя, возникающего на границе раздела твёрдой частицы и жидкости в виде слоя из катионов и анионов (дебаевская длина, имеет размерность K^{-1}), который, в свою очередь, влияет на скорость диффузии. Например, в среде с низкой проводимостью двойной электрический слой расширяется, что уменьшает коэффициент диффузии и увеличивает гидродинамический диаметр. В то время как в среде с высокой проводимостью двойной электрический слой, и измеряемый гидродинамический диаметр сжимаются.

Структура поверхности

В случае коллоидных частиц микронного и субмикронного размеров скорость диффузии будет зависеть от свойств поверхности частиц и конформации молекул стабилизатора, сорбированных на поверхности частиц. Влияние данных факторов может значительно сказываться на гидродинамическом диаметре и, как результат, снижать точность оценки размеров частиц методом ДРС.

Несферичные частицы

Все методы измерения размера частиц сталкиваются с проблемой несферичности частиц. Сфера — единственный трехмерный объект, чей размер может быть однозначно описан одним параметром. В данной работе размер частиц оценивается с использованием выражения (6.1) в предположении сферической формы частиц. В случае, когда форма частицы отличается от сферической, гидродинамический диаметр будет соответствовать сферической частице, характеризующейся такой же скоростью поступательной диффузии, как и у измеряемой частицы.

Следует помнить, что разные методы чувствительны к тем или иным характеристикам и свойствам частиц (площадь поверхности, плотность, рассеивающая способность). В общем случае оценки среднего размера и распределения частиц по размеру одного и того же образца будут отличаться в

зависимости от используемого метода. Даже размер, определяемый с помощью электронного микроскопа, будет зависеть от настроек прибора и свойств образца (например, от контрастности границы). Важно, что результат ни одного из методов, по сути, не является точным.

Релеевское рассеяние света

Согласно приближению Релея, частица рассеивает равномерно по всем направлениям (изотропное рассеяние) вертикально поляризованный свет, если ее размер мал по сравнению с длиной волны света (меньше, чем $d=\lambda/10$ или 60 нм для He-Ne лазера, используемого в Zetasizer nano). Исходя из него,

$$I \sim d^6, \quad (6.2)$$

где I — интенсивность рассеянного света, d — диаметр частицы и, одновременно,

$$I \sim \frac{1}{\lambda^4}, \quad (6.3)$$

где λ — длина волны лазера.

Согласно выражению (6.2), частица размером 50 нм будет рассеивать в миллион раз сильнее, чем частица размером 5 нм. Следовательно, велика вероятность, что интенсивность света, рассеянного маленькими частицами, окажется намного меньше интенсивности света, рассеянного большими частицами. Поэтому методом ДРС сложно измерить смесь частиц с размерами 1000 и 10 нм, так как вклад частиц размером 10 нм в общее количество рассеянного света будет очень малым.

2 Принцип оценки размеров частиц методом ДРС

Методом динамического рассеяния света оценивают скорость, с которой частицы диффундируют вследствие броуновского движения. Для этого измеряют динамику флуктуаций интенсивности рассеянного света. Но почему возникают эти флуктуации?

На рисунке 6.1.а приведено схематичное изображение световых волн, рассеянных частицами образца и попавших на детектор, а также прошедших через образец, не испытав рассеяния. Представим, что лазер освещает неподвижные частицы и формирует на экране спекл-структуру, приведенную на рисунке 6.1.б, которая получается при рассеянии света частицами. Так как частицы неподвижны, то картина на экране будет статичной. Черные области — места экрана, в которых волновые функции рассеянного света взаимно ослабляют друг друга. Если фаза волновых функций совпадает, то происходит усиление, ему соответствуют яркие области.

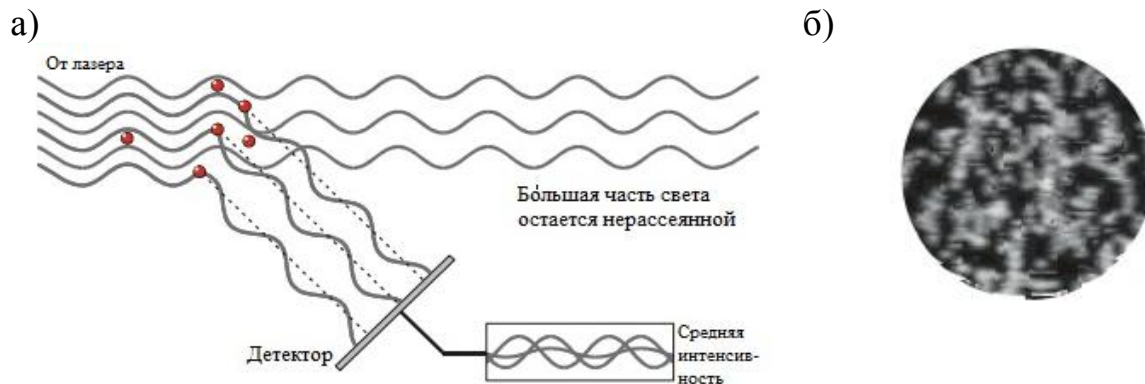


Рисунок 6.1 — (а) Схематичное изображение световых волн, рассеянных частицами образца и попавших на детектор, а также прошедших через образец, не испытав рассеяния; (б) спекл-структура, формируемая светом, рассеянным от частиц

Если частицы вступят в броуновское движение, то наблюдаемая спекл-структура начнёт изменяться. Изменения связаны с тем, что сумма волновых функций движущихся частиц постоянно меняются, равно как и наблюдаемая картина. Скорость, с которой происходят изменения (флуктуации интенсивности), зависят от размера частиц. Флуктуации интенсивности тем быстрее, чем меньше частицы.

Можно прямо измерять частотный спектр флуктуаций интенсивности, но такой подход неэффективен, поскольку при таком подходе частоты оказываются неупорядоченными во времени. Оптимально решает поставленную задачу электронный автокоррелятор.

3 Принцип работы автокоррелятора

Коррелятор – это устройство сравнения сигналов. Принцип действия основан на сравнении двух сигналов или на сравнении одного и того же сигнала через заданные интервалы времени.

Если происходит сравнение одного и того же сигнала через достаточно большой интервал времени, то для случайно флуктуирующего сигнала не будет взаимосвязи между значениями – корреляция будет отсутствовать. Другими словами, значение величины сигнала в нулевой момент времени не позволяет предсказать величину сигнала через интервал времени $t \rightarrow \infty$. Это верно для любых случайных процессов, к которым относится и диффузия.

Но, если сравнивать величину сигнала в момент времени t с величиной через очень малый промежуток времени — $(t + \delta t)$, то будет наблюдаться взаимосвязь между значениями. В общем случае говорят, что два сигнала коррелируют.

Если сигнал, природа которого — случайный процесс (например, броуновское движение), в момент времени t сравним с сигналом $(t+\delta t)$, то сигнал будет сравним и в момент времени $(t+2\delta t)$, но в *меньшей степени*. Корреляция уменьшается с течением времени. Интервал времени δt обычно очень мал (может исчисляться и наносекундами, и микросекундами) и называется временем задержки коррелятора. За бесконечно большое время $t=\infty$ в методе ДРС обычно принимают миллисекунды или десятки миллисекунд.

Сравнивая сигнал в момент t с самим собой в тот же момент времени t , получим полную корреляцию, так как величины сигнала равны. Полную (наилучшую) корреляцию обозначают единицей (1.00), а отсутствие корреляции — нулем (0.00).

Если сравнивать сигналы в моменты времени $t+3\delta t$, $t+4\delta t$ с сигналом в момент времени t , то корреляция случайного сигнала будет уменьшаться, пока в определенный момент времени (модельно при $t=\infty$) не станет равной нулю.

На рисунке 6.2 приведены временные зависимости корреляционной функции для частиц разного размера.

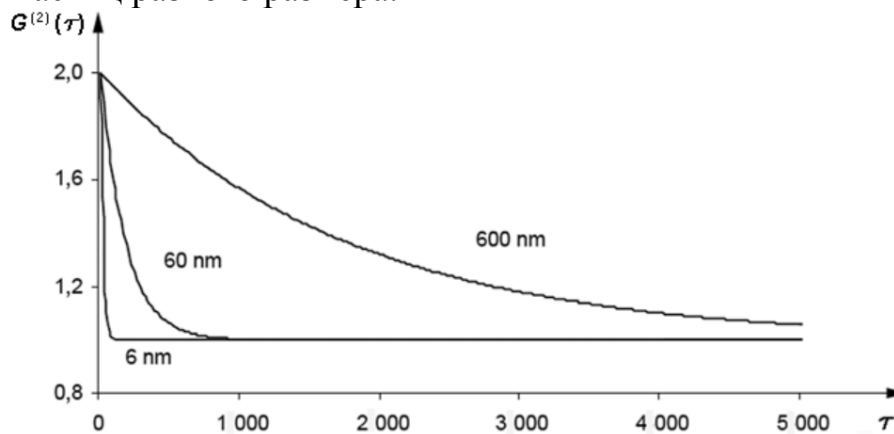


Рисунок 6.2 — Временная зависимость корреляционной функции для частиц разного размера

Из рисунка 6.2 видно, что увеличение диаметра частиц приводит к резкому увеличению времени, в течение которого корреляционная зависимость отлична от нуля.

Корреляционная функция

Частицы в дисперсии постоянно и хаотично двигаются (броуновское движение), что приводит к временным флуктуациям интенсивности рассеянного света. Коррелятор вычисляет корреляционную функцию $G(\tau)$ интенсивности рассеянного света:

$$G(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle, \quad (6.4)$$

где I — интенсивность рассеянного частицами света, t — время получения сигнала, τ — время задержки коррелятора

Для большинства монодисперсных образцов корреляционная функция экспоненциально затухает с увеличением времени τ :

$$G(\tau) = A[1 + B \exp(-2\Gamma\tau)], \quad (6.5)$$

где A — базовая линия корреляционной функции, B — отрезок, отсекаемый на оси ординат, Γ - скорость распада

$$\Gamma = Dq^2, \quad (6.6)$$

где D — коэффициент поступательной диффузии, а q — модуль вектора рассеяния

$$q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\vartheta/2), \quad (6.7)$$

где n — показатель преломления растворителя, λ_0 — длина волны лазера, ϑ — угол детектирования

Для полидисперсных образцов уравнение приобретает вид:

$$G(\tau) = A[1 + B g_1(\tau)^2], \quad (6.8)$$

где $g_1(\tau)$ — сумма экспонент, содержащихся в корреляционной функции.

Размер или распределение частиц по размеру — результат применения алгоритмов к корреляционной функции. Качественно существует два подхода: (1) кумулянтный анализ — аппроксимация корреляционной функции одной экспонентой и вычисление среднего размера (z -average) и меры ширины распределения (polydispersity index); (2) аппроксимация корреляционной функции и получения распределения частиц по размеру.

Время, за которое корреляция начинает заметно спадать — индикатор среднего размера частиц. Угол наклона спадающей части кривой зависит от полидисперсности образца: чем угол наклона меньше, тем больше коэффициент полидисперсности образца (см. рисунок 6.2).

Результирующее распределение размеров частиц по интенсивности рассеянного света — это доли интенсивности рассеянного света, приходящиеся на фракции частиц, характеризующихся разным размером. Поэтому оно называется распределением интенсивности по размеру частиц. После получения распределения размера частиц в зависимости от интенсивности рассеянного света есть возможность пересчитать его в распределение размера частиц по объёму и по числу частиц.

На рисунке 6.3 в качестве примера приведены распределения частиц в одном и том же образце, оцененные по интенсивности рассеянного света, объёму и числу частиц.

Чтобы понять разницу между распределениями размера частиц по интенсивности объёму и количеству, рассмотрим смесь частиц 5 и 50 нм в равных количествах. Количественное распределение представляет собой график с двумя пиками одинаковой высоты. Преобразование количественного распределения в объёмное сделает соотношение между пиками равным 1:1000, поскольку объём сферы равен

$$V = (4/3)\pi r^3, \quad (6.9)$$

где r — радиус сферы.

Преобразование в распределение размера частиц по интенсивности ещё сильнее изменит соотношение между пиками — сделает равным 1:1000000 исходя из приближения Рэля (см. формулу 6.2). Необходимо помнить, что распределение, получаемое методом ДРС, основано на интенсивности света, рассеянного частицами.

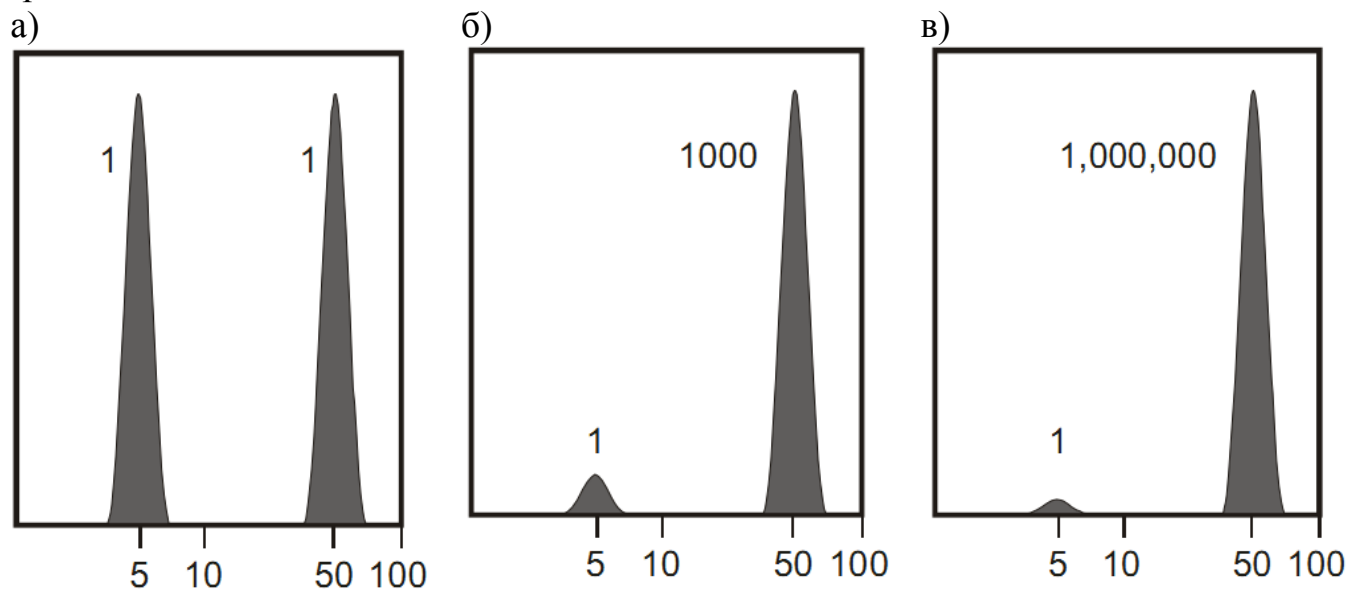


Рисунок 6.3 — Распределение частиц по числу (а), объёму (б) и интенсивности (в) рассеянного света, зарегистрированное для смеси частиц с размерами 5 и 50 нм

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

1 Оптическая схема анализатора частиц Malvern Zetasizer

Диапазон размеров частиц, которые можно получить методом ДРС на данном приборе, варьируется от 0,3 нм до 10 мкм.

На рисунке 6.4 приведена оптическая схема анализатора частиц Malvern Zetasizer. Анализатор состоит из шести основных компонент: лазера (1), аттенюатора (2), кюветного отделения (3), детектора (4). He-Ne лазер с длиной волны 632 нм освещает образец, находящийся в измерительной кювете. При низких концентрациях большая часть луча лазера проходит насквозь, а часть рассеивается на образце, причем во всех направлениях. Детектор измеряет интенсивность рассеянного света. Существует возможность выбора угла детектирования: 12° и 173° . Преимущество большого угла детектирования состоит в том, что луч лазера не проходит образец насквозь, что уменьшает эффект многократного рассеяния, при котором свет, рассеянный одной частицей, рассеивается другой частицей. Так как оптический путь внутри образца при таком угле короче, то могут быть проанализированы образцы с высокой концентрацией. Инеродные частицы в объеме растворителя, такие как частицы пыли, обычно большие по размеру, чем частицы образца, рассеивают

преимущественно в прямом направлении, выбор большого угла позволяет избегать влияния частиц пыли при регистрации света, рассеянного в обратном направлении.

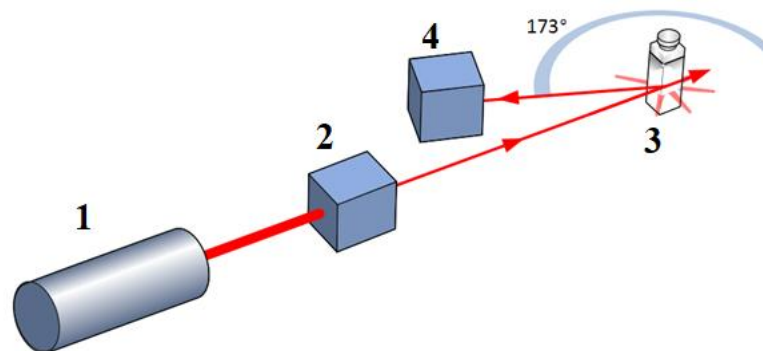


Рисунок 6.4 — Схема анализатора частиц Malvern Zetasizer: 1 — лазер, 2 — аттенюатор, 3 — образец, 4 — детектор

Для надежной работы детектора величина измеряемой интенсивности должна находиться в определенном интервале. Если света слишком много, то детектор перестает воспринимать полезный сигнал. Проблему решает аттенюатор, который уменьшает интенсивность луча лазера.

В случае большой интенсивности рассеянного образцом света (крупные частицы или высокая концентрация) необходимо снизить измеряемую интенсивность. ПО прибора автоматически выбирает положение аттенюатора, диапазон пропускания которого варьируется от 100% до 0,0003%.

Детектор передает измеренный сигнал на специальное устройство — коррелятор.

Коррелятор сравнивает величину сигнала через последовательные интервалы времени для получения скорости изменения интенсивности. Данные с коррелятора передаются на управляющий компьютер.

Позиция измерения внутри системы автоматически подстраивается, чтобы расширить диапазон концентрации образцов. По умолчанию позиция измерения устанавливается на расстоянии 4,65 мм от внешней стенки кюветы при использовании кюветы толщиной 12 мм. При высокой концентрации прибор сам устанавливает позицию измерения ближе к стенке кюветы (рисунок 6.5а).

Положение рассеивающего объёма внутри кюветы изменяет фокусирующая линза, а выбор её положения осуществляется автоматически (рис 6.5б). При анализе образцов с низкой концентрацией или с маленькими частицами необходимо увеличить количество рассеянного света. Рассеянный частицами свет может оказаться намного ниже по интенсивности света, рассеянного границей кюветы. Для того чтобы избавиться от этого эффекта, точку измерения перемещают ближе к центру кюветы.

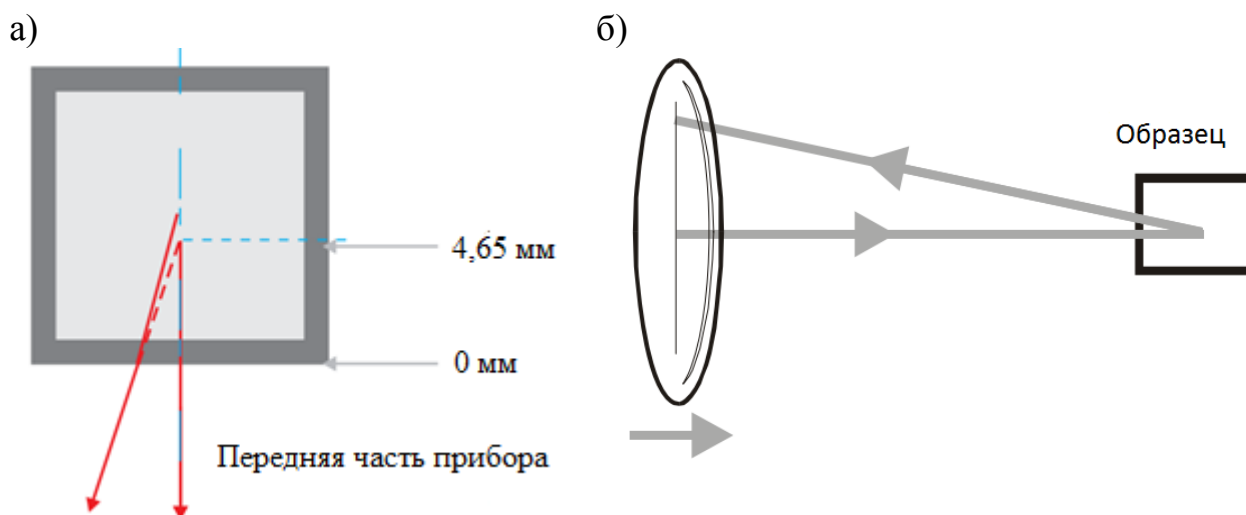


Рисунок 6.5 — (а) Положение точки, с которой регистрируется сигнал; (б) Взаимное расположение линзы и кюветного отделения с образцом в случае низкой концентрации или малого размера частиц образца

Для больших частиц или образцов с высокой концентрации рассеивается много света. В этом случае измерение из точки вблизи стенки кюветы уменьшит эффект множественного рассеяния, и «мерцание» стенки кюветы будет иметь меньший вклад. Любое мерцание будет подавлено пропорционально сигналу рассеянного света. Выбор рассеивающего объёма происходит автоматически исходя из значений инструментального фактора и интенсивности рассеянного света.

2 Порядок проведения измерений

Подготовка прибора к работе

Перед проведением измерений нужно включить прибор и подготовить к работе следующим образом:

1. Включить прибор в сеть, нажав кнопку на задней панели прибора.
2. Включить компьютер, с которым связан прибор.
3. Запустить на компьютере программу для проведения измерений «Malvern Zetasizer Software», с помощью которой осуществляется управление процессом работы прибора.

Общий вид окна управления программой (рисунок 6.6).



Рисунок 6.6 — Рабочее окно ПО прибора Malvern Zetasizer [5]

1. Стандартное меню управления программой.
2. Меню работы с файлом проекта.
3. Список проведенных измерений.
4. Меню переключения между видами представления данных.
5. Окно измерения. Корреляционная кривая, зависимость скорости счета от времени и кривая распределения интенсивности рассеянного света в зависимости от размеров частиц.

Подготовка программного обеспечения к обработке зарегистрированных данных.

Для начала работы необходимо создать новый проект измерения. Для этого необходимо:

1. В меню файл выбрать вкладку новый, а затем «файл измерения» (рис.7а)
2. Откроется окно 3 на рис.6.6, после чего можно приступить к вводу параметров для измерения.
3. Для этого необходимо выбрать меню «измерение» - «стандартное» (рисунок 6.7б).

а)

б)

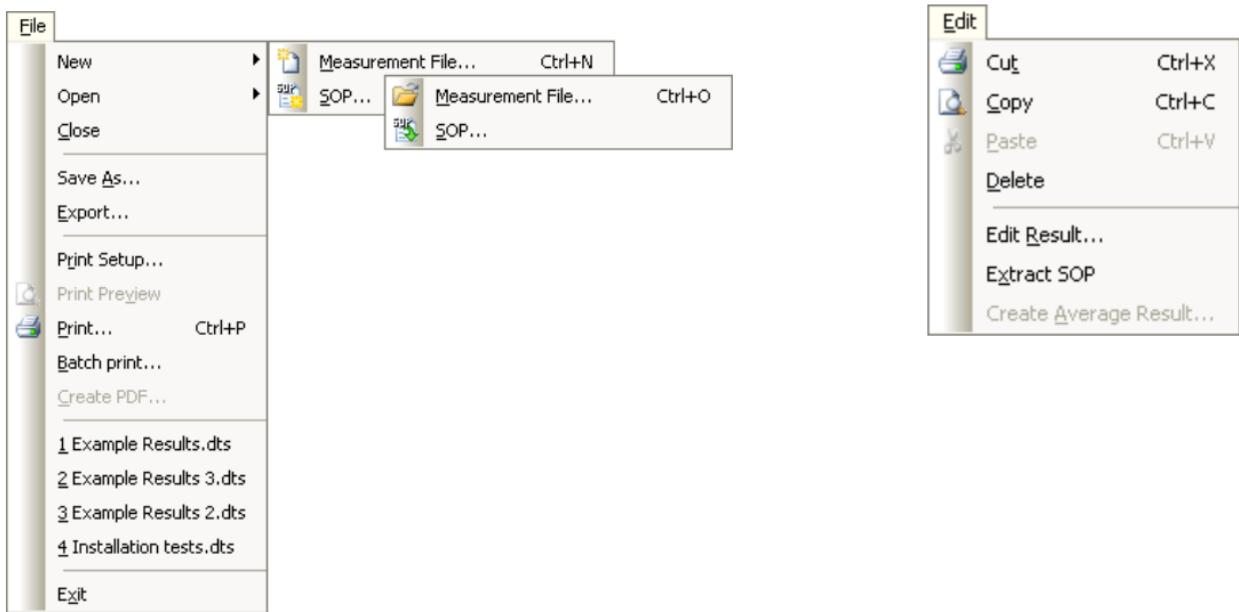


Рисунок 6.7 — (а) Окно выбора создания нового файла измерения; (б) Окно выбора типа измерения

4. Откроется окно измерений (рисунок 6.8). На вкладке «образец» необходимо ввести название исследуемого образца, которое во время измерений будет отображаться во втором столбце окна 3 на рисунке 6.6.

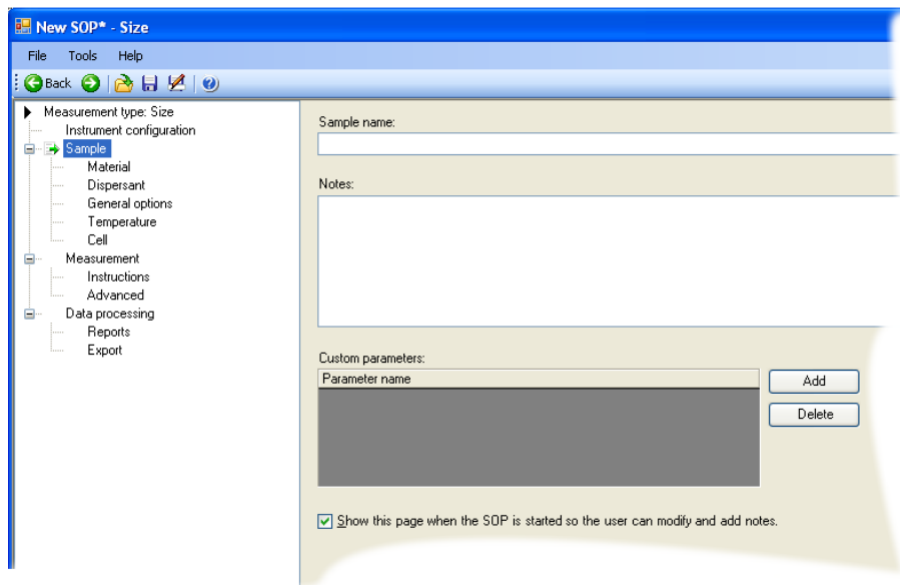


Рисунок 6.8 — Окно ввода названия исследуемого образца

5. Затем необходимо перейти на вкладку «материал» (Material) и выбрать материал частиц образца из выпадающего списка. Материал сообщает преподаватель (рисунок 6.9).

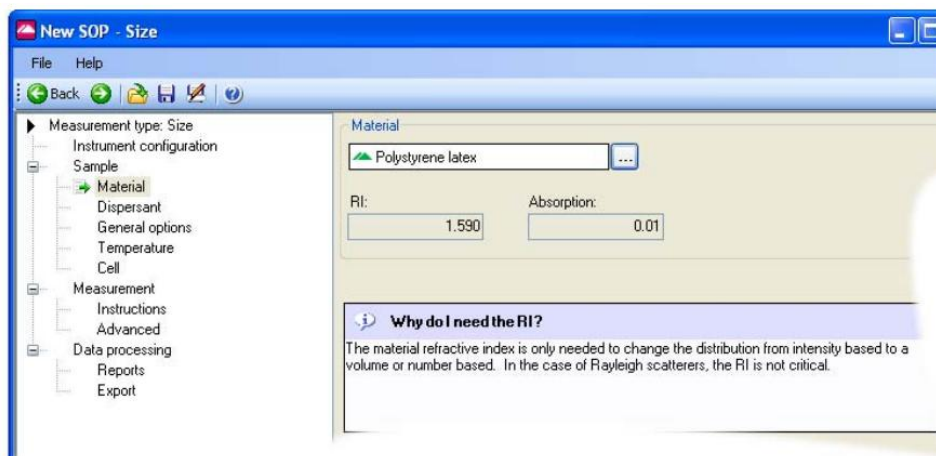


Рисунок 6.9 — Окно выбора материала исследуемого образца

6. Если материал отсутствует в списке, необходимо вручную ввести название, коэффициент отражения и поглощения, которые являются действительной и мнимой частями комплексного показателя преломления, соответственно (Рисунок 6.10). Эти параметры для образца сообщает преподаватель.

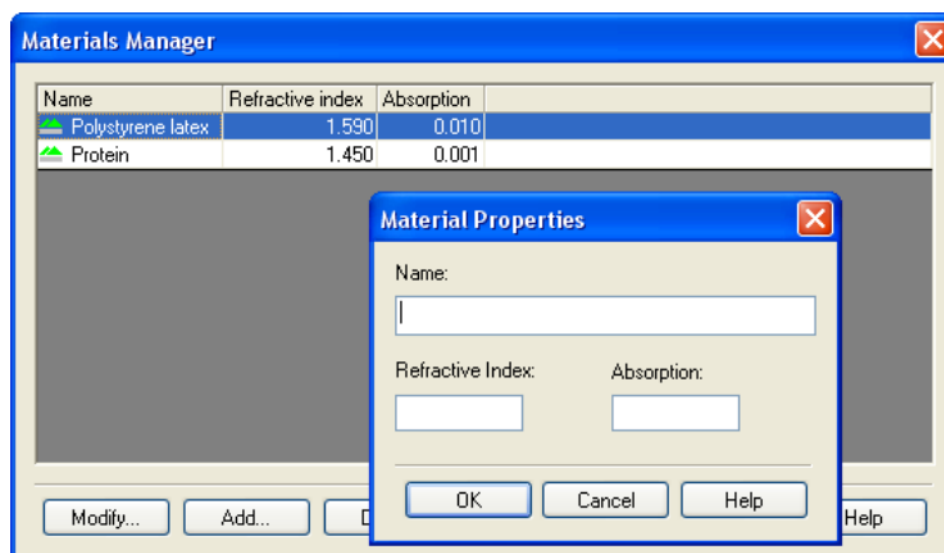


Рисунок 6.10 — Окно ввод наименования, показателя преломления и показателя поглощения исследуемого образца

7. В следующей вкладке программа предлагает выбрать растворитель из выпадающего списка (рисунок 6.11).

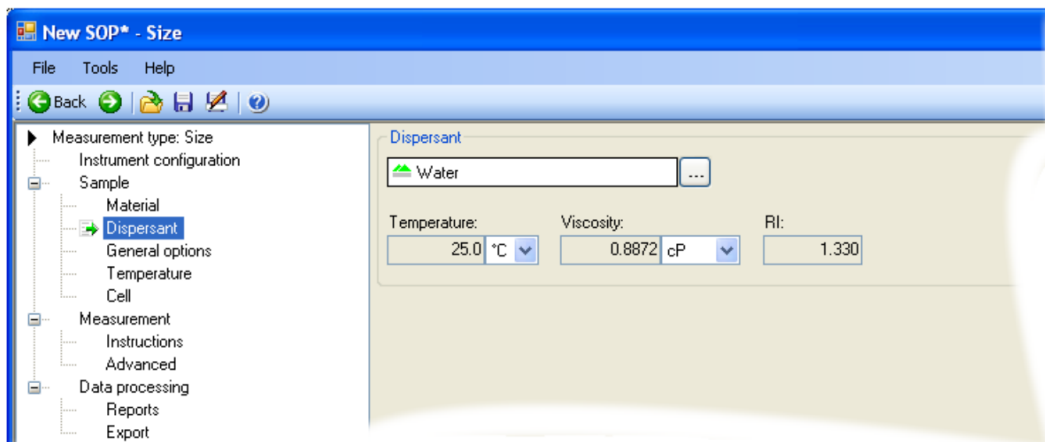


Рисунок 6.11 — Окно выбора растворителя

8. При отсутствии нужного растворителя в списке необходимо вручную ввести название, коэффициент отражения и вязкость при заданной температуре (рисунок 6.12). Параметры растворителя сообщает преподаватель.

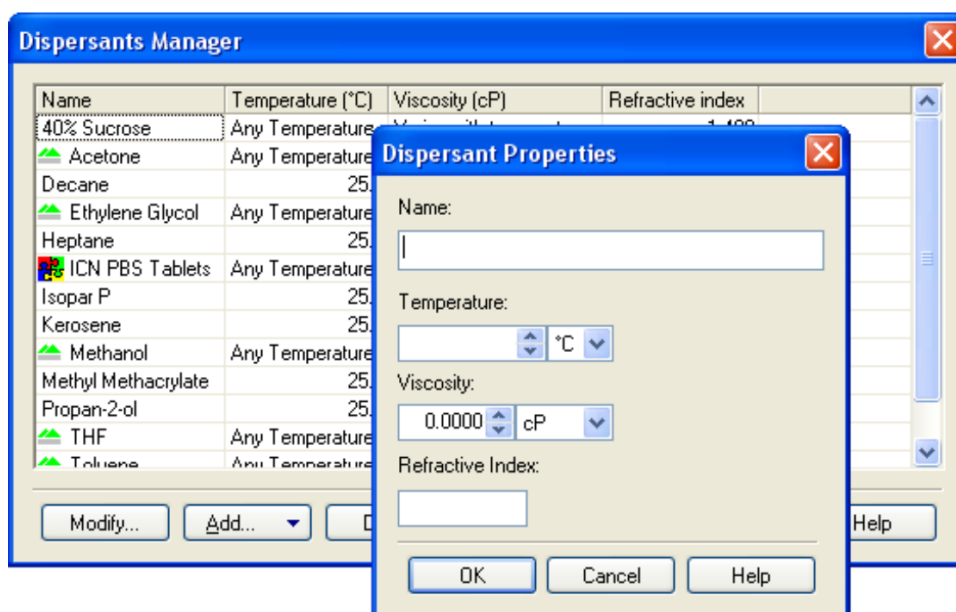


Рисунок 6.12 — Окно ввода названия растворителя

9. Далее следуют общие настройки, в которых ничего изменять не требуется (рисунок 6.13).

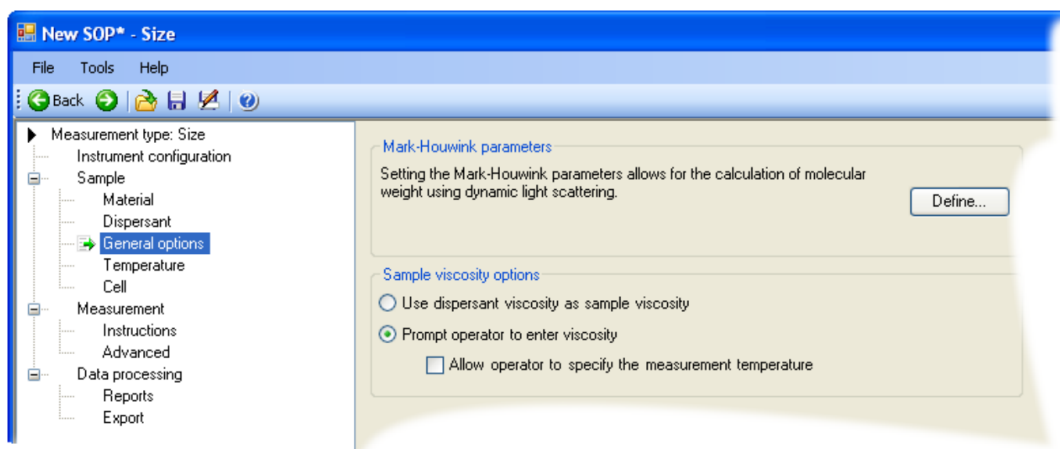


Рисунок 6.13 — Окно ввода дополнительных параметров

10. Следующее меню отображает настройки температуры, при которой проводится измерение. Необходимо ввести температуру, установившуюся в данный момент в помещении, и ввести время для её установления в образце, равное 1 минуте (рисунок 6.14).

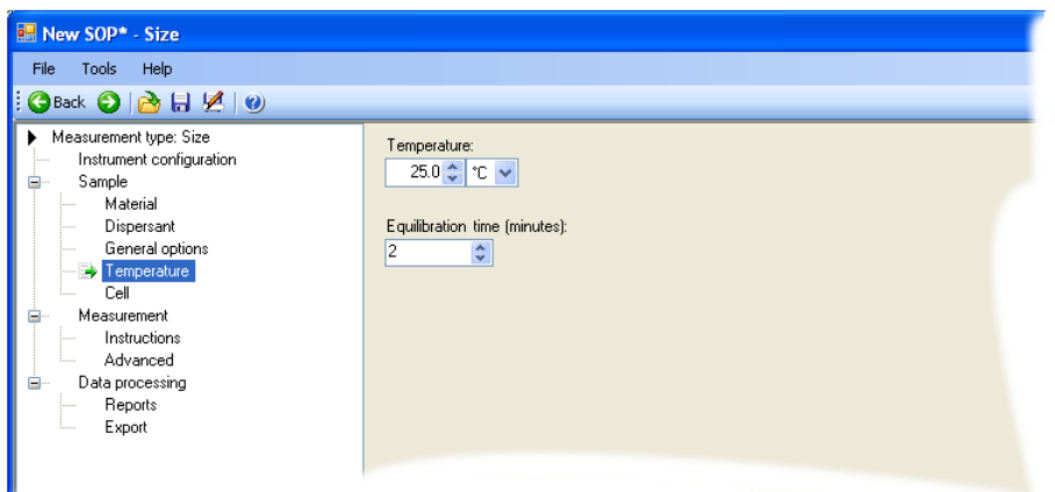


Рисунок 6.14 — Окно выбора температуры, при которой будет проходить измерение и продолжительность термостабилизации

11. Затем программа предлагает выбрать используемую кювету (рисунок 6.15). В выпадающем меню необходимо выбрать тип кюветы, а затем изображение кюветы. Необходимо отметить, что при использовании кварцевых кювет с длиной оптического пути 10 мм и объёмом 3 мл в программе необходимо выбирать стеклянную кювету, поскольку в программе не предусмотрено измерение в кварцевых кюветах с такими параметрами.

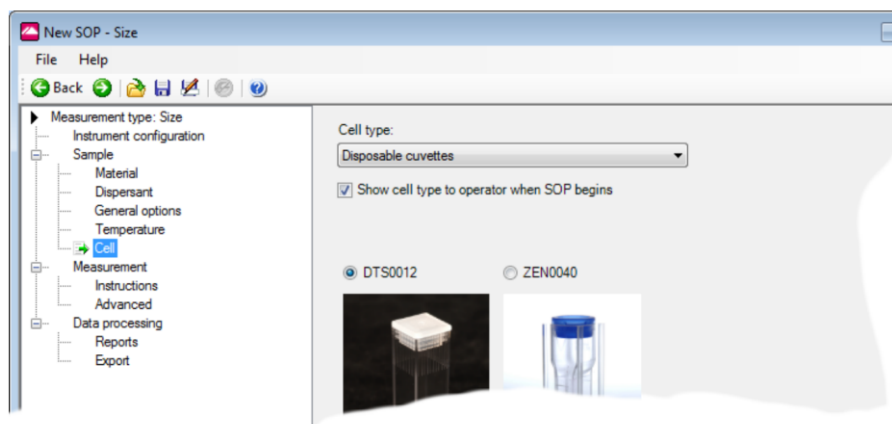


Рисунок 6.15 — Окно выбора типа кюветы

12. Теперь необходимо выбрать угол, под которым будет детектироваться рассеянный от образца свет. Необходимо выбрать значение 173° (рассеяние назад). Подробно о преимуществах такого детектирования по сравнению с измерением рассеяния под углом 12° указано в теоретических сведениях (рис. 6.16)
13. Также в этом окне необходимо выбрать «стандартную длительность измерения», число проходов в одном измерении, длительность одного прохода и число измерений. Эти параметры сообщает преподаватель.

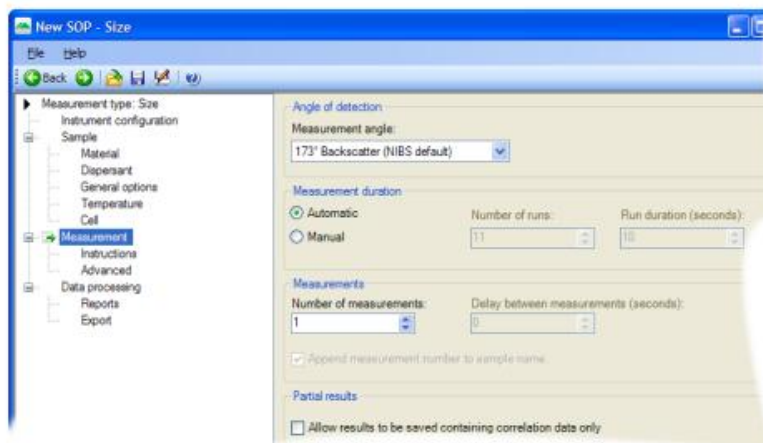


Рисунок 6.16 — Выбор угла рассеяния, числа проходов в каждом измерении, длительность прохода в секундах и общее число измерений

14. В следующем меню ничего изменять не требуется (рисунок 6.17).

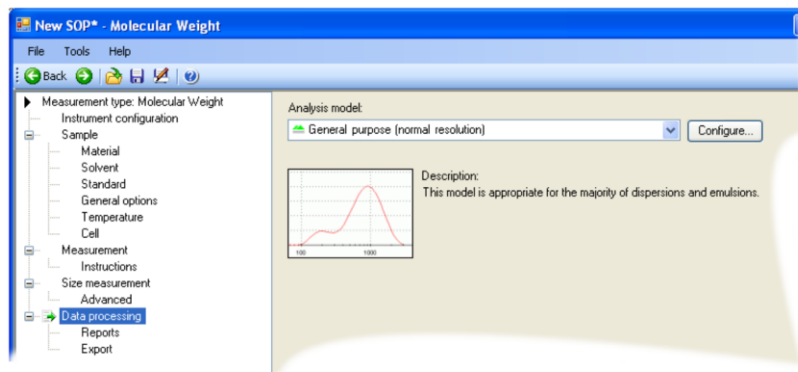


Рисунок 6.17 — Окно настроек анализа данных

15. Затем внизу следует нажать «ОК», и программа перейдет в окно измерения 5 (на рисунке 6.6, вкладка intensity PSD – распределение размеров частиц по интенсивности).
16. Теперь необходимо установить кювету в кюветное отделение надписью на себя, продавить её в кюветное отделение, надеть кюветную крышку, крышку термостабилизации кюветы и закрыть крышку кюветного отделения, нажать старт (рисунок 6.18).

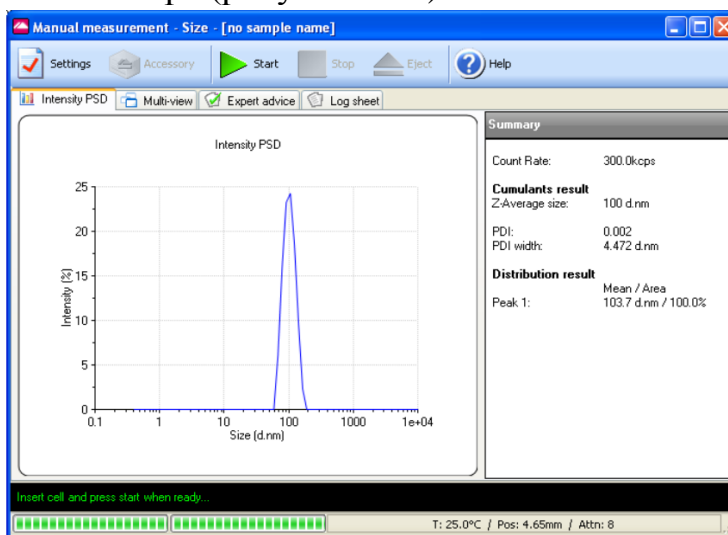


Рисунок 6.18 — Окно процесса измерения

Во время измерения во вкладке «Intensity PSD» в реальном времени можно будет наблюдать построение распределения размеров частиц по интенсивности. В другой вкладке «Multi-view» демонстрируются графики корреляционной функции и зависимости скорости счета фотонов от времени (окно 5 на рисунке 6.6). Они также будут доступны в соответствующей вкладке в окне результаты (окно 4 на рисунке 6.6). Корреляционная функция подробнее рассмотрена в разделе теоретические сведения. Вид корреляционной функции должен соответствовать кривой 1 на рисунке 6.19.

Под влиянием некоторых факторов вид корреляционной кривой может измениться. Возможные проблемы и методы их решения приведены в таблице 6.1.

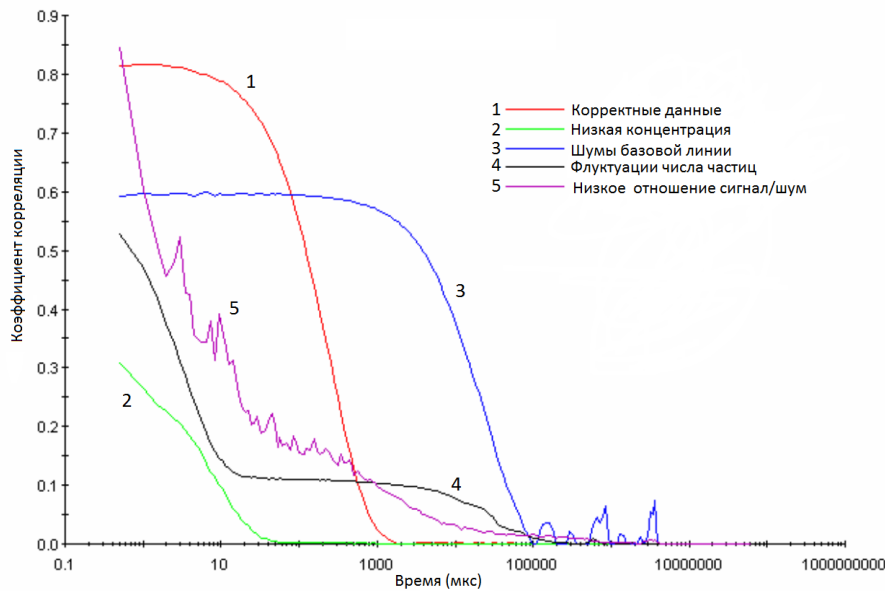


Рисунок 6.19 — Графики корреляционных функций в зависимости от времени

Таблица 6.1 - Проблемы и решения в случае некорректной корреляционной кривой

Номер кривой	Проблема	Обычно свидетельствует о	Решение
2	Низкое значение амплитуды	низкой концентрации	увеличить концентрацию и/или число проходов в измерении
3	Неустойчивая базовая линия	больших частицах, размер которых может выходить за пределы измерения прибора	Увеличить длительность прохода в измерении
4	Поднятая или двойная базовая линия	о флуктуациях числа частиц	Центрифугировать или отфильтровать образец для оседания или удаления крупных частиц примесей
5	Зашумленная корреляционная функция	Низкое отношение сигнал/шум	Увеличить длительность прохода или их количество в измерении

Детектор прибора регистрирует фотоны, рассеянные частицами образца. Вид зависимости скорости счета фотонов от времени должен соответствовать кривой 1 на рисунке 6.20. Если наблюдается такой вид кривой, можно перейти к сохранению файла измерения. Под влиянием некоторых факторов вид зависимости может измениться. Возможные проблемы и методы их решения приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 - Проблемы и решения в случае некорректной зависимости скорости счета фотонов от времени

Номер кривой на рисунке 6.20	Проблема	Обычно свидетельствует о	Решение
2	Систематическая погрешность	Температурной нестабильности образца или о плохо перемешанном растворе, или о текущей стабилизации лазера	Необходимо подождать около 30 минут и повторить измерение, перемешать раствор, проверить наличие крышки термостабилизации образца и температуру образца
3	Нарастание или спад	Наблюдаемом увеличении или уменьшении размеров частиц	полученные данные будет сложно интерпретировать, необходимо приготовить новый образец и повторить измерение

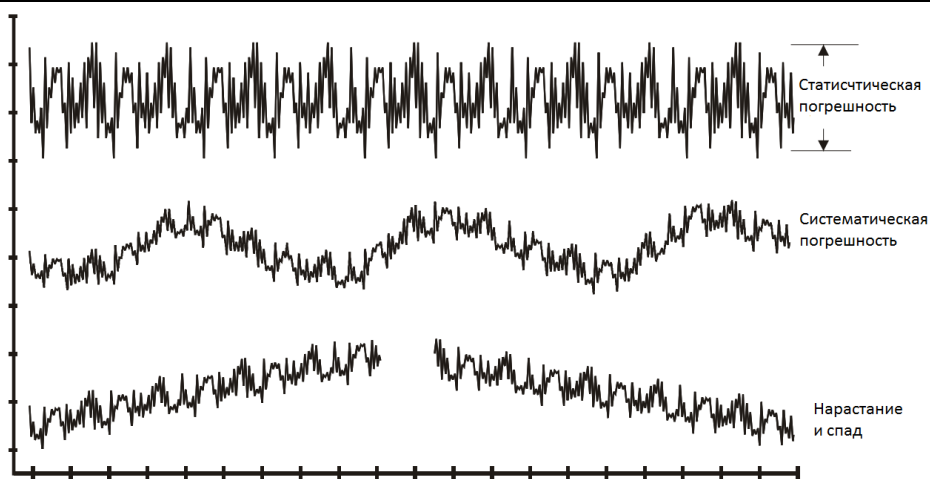


Рисунок 6.20 — Зависимости скорости счета фотонов от времени: статистическая погрешность (1), систематическая погрешность (2), нарастание и спад (3)

17. После окончания измерения название образца появляется в общей таблице (рисунок 6.21).

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T	Z-Ave	Pdl	Pk 1 Mean Int	Pk 2 Mean Int	Pk 3 Mean Int	Pk 1 Area Int	Pk 2 Area Int
				°C	d.nm		d.nm	d.nm	d.nm	Percent	Percent
1	Size Group	AIS_2020-01-20	20 января 2021 г. 11:24:33								
2	Size	AIS_2020-01-20 1	20 января 2021 г. 11:30:48	25,0	587,1	0,434	508,4	4399	23,60	63,5	24,6
3	Size	AIS_2020-01-20 2	20 января 2021 г. 11:36:03	25,0	1070	0,461	1026	0,000	0,000	100,0	0,0
4	Size	AIS_2020-01-20 3	20 января 2021 г. 11:41:12	25,0	613,4	0,434	573,7	4252	11,79	66,9	26,1
5	Size	AIS_2020-01-20 4	20 января 2021 г. 11:46:24	25,0	1271	0,768	1176	0,000	0,000	100,0	0,0
6	Size	AIS_2020-01-20 5	20 января 2021 г. 11:51:33	25,0	614,2	0,382	558,3	4162	0,7628	61,6	24,1
7	Size	AIS_2020-01-20 6	20 января 2021 г. 11:56:42	25,0	1295	1,000	1167	0,000	0,000	100,0	0,0
8	Size Group	AIS_2020-01-20	20 января 2021 г. 12:04:49								
9	Size	AIS_2020-01-20 1	20 января 2021 г. 12:10:59	25,1	42,92	0,649	298,4	1,020	0,000	94,0	6,0
10	Size	AIS_2020-01-20 2	20 января 2021 г. 12:12:07	25,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0

Рисунок 6.21 — Общая таблица измерений

18. Выбрав один или несколько наименований образцов, мы переходим во вкладку результатов — распределение размеров частиц по интенсивности (рисунок 6.22).

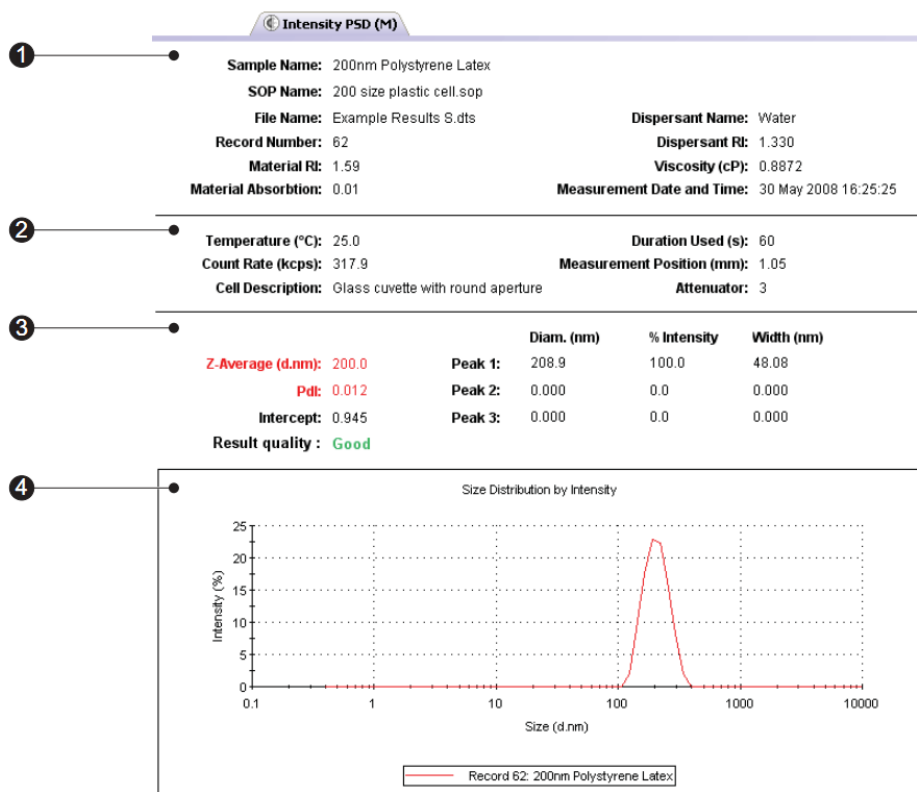


Рисунок 6.22 — Окно данных об измерении зависимости интенсивности рассеянного света от размера частиц

Стандартное представление (стандартный отчет) для результатов измерений размера - это, например, intensity PSD (M) — распределение частиц по размерам (в единицах интенсивности)

1. Информация об образце. В данном разделе приводится информация и параметры, касающиеся непосредственно используемого образца: название, имя файла, номер записи, дата и время измерения, RI — коэффициенты преломления образца и растворителя, вязкость и т.д. Как правило, это информация и значения параметров, которые были установлены пользователем в стандартном протоколе или в режиме ручного измерения.
2. Системные установки. Здесь приводятся настройки параметров прибора для данного измерения: среднее значение температуры в начале измерения, средняя скорость счета в процессе измерения, тип кюветы, использованной при измерении, продолжительность измерения, положение фокусировки луча.

Положение фокусировки луча в кювете устанавливается автоматически, что определяет возможность измерения образцов в широком диапазоне концентраций. Положение по умолчанию составляет 4,65 мм от стенки кюветы при использовании 12 мм кюветы. Значение менее данного означают, что фокусировка произведена в точке, расположенной ближе к стенке кюветы.

Аттенюатор. Показатель ослабления 11 соответствует нулевому ослаблению (полная мощность лазера), 0 означает полное ослабление (лазер блокируется).

3.

- Z-average size – средний гидродинамический диаметр. Этот показатель будет сравним со значениями размера, полученными с помощью других методик (XRD, TEM, SEM), только в том случае, если распределение по размерам строго мономодальное (в распределении присутствует только одна полоса), монодисперсное (распределение узкое) и частицы в образце имеют сферическую форму. Важно отметить, что получаемое значение для среднего гидродинамического размера есть интенсивное среднее, а не весовое или количественное среднее, так как рассчитывается на основании интенсивности сигнала
- Индекс полидисперсности, представляет собой меру ширины полосы распределения.
- Полосы распределения (Средние для полос). Отображаются размер и процент в единицах интенсивности, объема или количества для каждой из полос распределения.

Анализ дает качественное описание системы (размера частиц) только для сферических частиц с узким, мономодальным распределением, с индексом полидисперсности менее 0,1. Для образцов с индексом полидисперсности больше 0,5 не рекомендуется ориентироваться на значения среднего размера, а анализ следует проводить на основании оценки параметров и положений полос распределения.

4. График. Для увеличения нужной области необходимо установить курсор мыши в нужную точку и нажатием левой клавиши растянуть квадрат

Порядок сохранения данных

1. Для сохранения данных на рабочем столе нужно найти папку DLS, открыть её и выбрать папку Zetasizer export, в ней выбрать открыть файл export Intensities_v5+.xls (рисунок 6.23) и разрешить программе использовать макросы
2. В программе Malvern Zetasizer выбрать вкладку Intensities (PSD) в разделе «результаты»
3. В excel-файле нажать Run, после чего данные из приборной программы перенесутся в файл
4. Скопировать столбцы данных как текст или весь файл целиком









 Correlation Data Import v6.00.xls	28.01.2019 13:59	Лист Microsoft Ex...	46 КБ
 exportIntensities_v5+.xls	19.10.2019 3:00	Лист Microsoft Ex...	57 КБ
 exportNumbers_v5+.xls	28.01.2019 14:01	Лист Microsoft Ex...	57 КБ
 exportVolumes_v5+.xls	28.01.2019 14:01	Лист Microsoft Ex...	58 КБ
 exportZetaDistribution_v5.xlsm	28.01.2019 14:01	Лист Microsoft Ex...	37 КБ
 exportZetaMobility_v5.xlsm	28.01.2019 14:01	Лист Microsoft Ex...	37 КБ
 exportZetaPhasePLot_v5+.xls	28.01.2019 14:01	Лист Microsoft Ex...	210 КБ
 Size Trend Data Import_v5+.xls	28.01.2019 14:04	Лист Microsoft Ex...	52 КБ

Рисунок 6.23 — Папка с файлами для экспорта

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у преподавателя раствор наночастиц и чистый растворитель. Измерить спектр поглощения полученного раствора с использованием спектрофотометра.
2. По закону Бугера-Ламберта-Бера вычислить концентрацию раствора наночастиц. Коэффициент экстинкции наночастиц сообщает преподаватель.
3. Разбавить концентрированный раствор наночастиц и приготовить 3 раствора различной концентрации: 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-6} М.
4. Пропустить растворы через шприцевые фильтры с диаметром пор 0,1 мкм.
5. Получить зависимости интенсивности рассеянного наночастицами света, объёма наночастиц и числа наночастиц от размера наночастиц методом динамического светорассеяния для трёх концентраций наночастиц.
6. Сделать вывод о зависимости распределения ансамбля наночастиц по размерам от разных концентрации наночастиц.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Параметры частиц, используемые в работе.
2. Спектры поглощения наночастиц.
3. Зависимости распределения размера частиц по интенсивности рассеянного света, объему и числу частиц.
4. Вывод о зависимости распределения размера частиц от их концентрации.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Принципы метода динамического светорассеяния
2. На какие параметры при оценке размера наночастиц методом динамического светорассеяния нужно обращать особое внимание?

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 13321. (1996). ISO 13321: Particle size analysis—Photon correlation spectroscopy. Geneve: ISO
2. ISO 22412/FDIS. (2007). ISO 22412/FDIS: Particle size analysis—Dynamic light scattering (DLS). Geneve: ISO.
3. Welty J. R. et al. Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer. – John Wiley & Sons, 2009.
4. Skoog D. A. et al. Fundamentals of analytical chemistry. – Nelson Education, 2013.
5. Malvern Instruments Ltd U. Zetasizer Nano Series User Manual. – 2004.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЦЕЛИ РАБОТЫ

- Ознакомление с основными положениями спектроскопии кругового дихроизма;
- ознакомление с устройством и принципом работы спектрометра кругового дихроизма;
- приобретение навыков регистрации и расшифровки спектров кругового дихроизма органических соединений.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- Спектрометр кругового дихроизма J-1500 JASCO;
- образцы органических соединений;
- кварцевые фотометрические кюветы;
- дозаторы.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1. Хиральность и экспериментальные методы исследования хирооптических свойств

Хиральность - свойство объектов не совмещаться в пространстве со своим зеркальным отражением [1]. Данным свойством обладают объекты, в которых отсутствуют зеркально-поворотные оси симметрии, что эквивалентно наличию в молекуле элементов хиральности (центра, оси, плоскости хиральности и др.). Такие зеркально-симметричные формы химических соединений называются энантиомерами. Энантиомеры имеют одинаковые физические свойства и отличаются только направлением, в котором они вращают вектор поляризации циркулярно-поляризованного света [1]. Поэтому энантиомер может быть либо левовращающим (L), либо правовращающим (D).

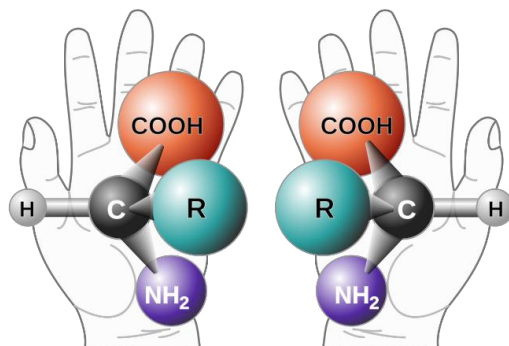


Рисунок 7.1 - Примеры хиральных объектов: кисти рук человека и аминокислоты.
Изображение заимствовано с <http://www.nai.arc.nasa.gov>

Биологическая и фармакологическая активность биомолекул и лекарственных препаратов часто определяется их хиральностью [2]. Например, один энантиомер может оказывать лечебное действие, другой – быть неактивным или даже токсичным [3]. Поэтому хиральность играет ключевую роль в химии, биологии и медицине.

Хиральные вещества обладают оптической активностью, т.е. способностью вращать плоскость поляризации света, и могут быть исследованы посредством спектроскопии кругового дихроизма (КД) [1], которая основана на разном поглощении веществом левого и правого циркулярно-поляризованного света. Данный метод активно используется для изучения структуры биологических систем и состояния химических соединений [4].

Количественной мерой оптической активности вещества является фактор диссимметрии (g -фактор):

$$g = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_R}{\varepsilon_L + \varepsilon_R}, \quad (7.1)$$

где ε_L и ε_R – молярные коэффициенты экстинкции левого и правого кругового поляризованного света соответственно.

Как видно из выражения 7.1, фактор диссимметрии позволяет избежать влияния концентрации и длины пути света на оптическую активность образца.

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

$$\Delta A = A_L - A_R = \Delta\varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (7.2)$$

где $(A_L - A_R)$ – разница в поглощении (оптической плотности) для левого и правого циркулярно-поляризованного света; C – молярная концентрация (моль/л); l – длина пути/размер кюветы (см).

Обычно сигнал КД измеряют в единицах эллиптичности Θ (в мград), что несколько необычно, так как круговой дихроизм связан именно с поглощением света веществом. Однако перевод из одних единиц в другие осуществляется довольно просто:

$$\Theta = 32980 \cdot \Delta A, \quad (7.3)$$

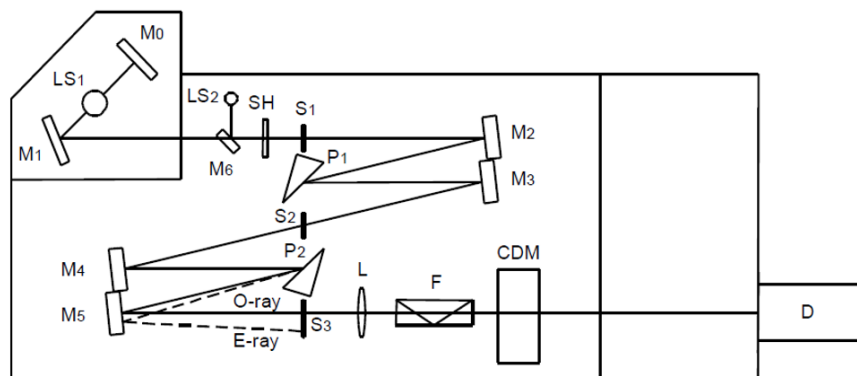
где ΔA в единицах оптической плотности, а Θ – эллиптичность в мград.

Таким образом, g -фактор может быть вычислен следующим образом:

$$g = \theta/32980 \cdot A. \quad (7.4)$$

2. Устройство и принцип действия спектрометра кругового дихроизма

Оптическая схема КД спектрометра J-1500, источником света в котором является ксеноновая лампа, приведена на рисунке 7.2.



- | | |
|--|----------------------------|
| $M_0 \sim M_6$: Зеркала | O-ray : Обыкновенный луч |
| LS1 : Ксеноновая лампа (для измерения образца) | E-ray : Необыкновенный луч |
| LS2 : Ртутная лампа (для проверки прибора) | L : Линза |
| SH : Диафрагма | F : Фильтр |
| $S_1 \sim S_3$: Щели | CDM : Модулятор |
| P1 : Первая призма (горизонтальная оптическая ось) | D : Фотоумножитель (ФЭУ) |
| P2 : Вторая призма (вертикальная оптическая ось) | |

Рисунок 7.2 - Оптическая схема КД спектрометра J-1500

Свет, излучаемый ксеноновой лампой, фокусируется зеркалом M_1 на входную щель S_1 . Оптическая система между входной щелью S_1 и промежуточной щелью S_2 называется первым монохроматором, а оптическая система между промежуточной щелью S_2 и выходной щелью S_3 называется вторым монохроматором. Такая оптическая система, состоящая из двух монохроматоров, называется двойным монохроматором. Способность двойного монохроматора уменьшать рассеянный свет делает его незаменимым инструментом для измерения кругового дихроизма.

В приборе используются кристаллические призмы (P_1 и P_2), которые имеют разные осевые ориентации, вследствие чего свет, который проходит через монохроматор, не только монохроматичен, но и линейно поляризован в горизонтальном направлении. Этот линейно-поляризованный свет модулируется модулятором в свет с правой и левой круговой поляризацией. Модулятор подвергает кристалл кварца механическим напряжениям, чтобы вызвать круговую поляризацию в кристалле кварца, основанную на принципе эффекта Пьезо. Когда образец, обладающий круговым дихроизмом, помещается в камеру для образца, интенсивность I проходящего света модулируется, как показано на рисунке 7.3.

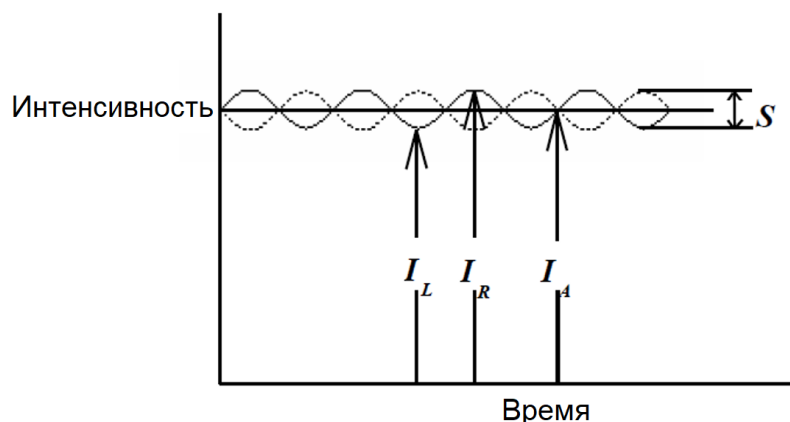


Рисунок 7.3 - Интенсивность проходящего света. I_R и I_L представляют собой интенсивности правого и левого циркулярно поляризованных пучков света после прохождения через вещество, $I_A = (I_R + I_L)/2$ и $S = I_R - I_L$

Соотношение между минимальной и максимальной интенсивностями и правым и левым циркулярно поляризованным светом зависит от того, является ли значение E_R меньшим или большим, чем значение E_L (E_R и E_L представляют выходные напряжения фотоумножителя, соответствующие интенсивностям света I_R и I_L соответственно) На рисунке 7.3 сплошная линия представляет случай, когда E_R больше E_L , а пунктирная линия представляет случай, когда E_R меньше E_L .

Более подробную информацию по устройству спектрометра J-1500 можно найти в руководстве пользователя (Hardware/Function Manual).

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

1. Общие сведения о спектрометре JASCO J-1500

JASCO J-1500 - это спектрометр КД исследовательского класса, который в базовой комплектации способен измерять величины кругового (CD) и линейного (LD) дихроизма, поглощение (Abs) и напряжение на фотоумножителе (HT). В сочетании со множеством приставок и аксессуаров прибор позволяет проводить исследования жидкостей, плёнок и твёрдых образцов, регистрируя до четырёх сигналов одновременно. Для контроля температуры в кюветном отделении может быть использована приставка Пельтье. Также можно использовать интегрирующую сферу для измерения рассеивающих образцов на отражение, дополнительным приёмником для измерения флуоресцентно детектируемого КД (Fluorescence Detected Circular Dichroism, FD CD), а также приставку для измерения магнитного кругового дихроизма, состоящую из кюветного отделения, помещённого внутрь переменного магнита, системы водного охлаждения и блока питания.

Широкий диапазон длин волн дает возможность проводить измерения от вакуумного ультрафиолета до ближней ИК области: 163 – 950 нм (PMT

детектор), дополнительно до 1600 нм (InGaAs детектор), а гибкость настроек позволяет оптимизировать параметры измерений с целью получения наилучших значений сигнал/шум и разрешения в специфичных задачах. Высокая чувствительность, совмещенная с максимальной скоростью сканирования 10000 нм/мин, позволяет J-1500 измерять образцы с большой скоростью.

Благодаря двойному поляризирующему призматическому монохроматору достигается исключительно низкий уровень рассеянного света (менее 0.0003%), что позволяет получать спектральные данные высокого качества даже в условиях сильного поглощения.

В таблице 7.1 приведены характеристики спектрометра J-1500.

Таблица 7.1. Спецификация спектрометра J-1500.



Источник света	150 Вт ксеноновая лампа с воздушным охлаждением
Детекторы	фотоумножитель (PMT) - стандартно, фотоумножитель расширенного диапазона (ExPMT), InGaAs детектор - дополнительно
Модулятор	пьезоупругий модулятор
Монохроматор	двойной поляризирующий призматический монохроматор
Диапазон длин волн	от 163 до 950 нм (стандартно) от 163 до 1600 нм (дополнительно)
Спектральная ширина щели	от 0.01 до 16 нм
Ширина щели	от 1 до 4000 мкм
Время АЦ интегрирования (D.I.T.)	от 0.1 мсек до 30 сек
Режимы измерения	Непрерывное сканирование (continuous scan) Ступенчатое сканирование (step-scan) Автосканирование (auto-scan)
Скорость сканирования	до 10000 нм/мин
Полная шкала КД	±8000 миллиградусов
Рассеянный свет	менее 0.0003%

2. Подготовка к проведению измерений

В комплект установки для измерения спектров КД входит спектрометр J-1500, компьютер с программным обеспечением "Spectra Manager" и генератор азота.

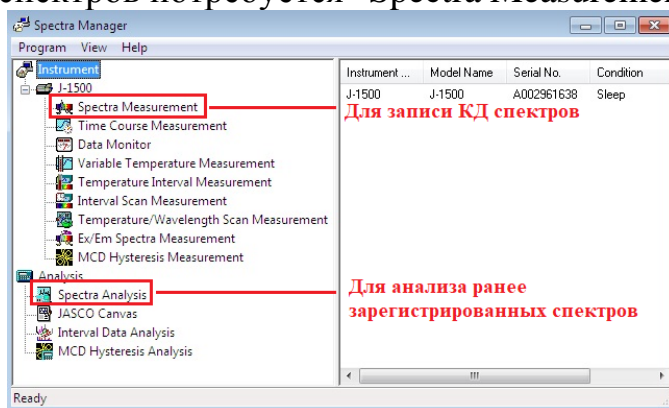
В приборе установлена лампа, при работе которой генерируется озон. Повышенная концентрация озона вредит здоровью, приводит к появлению в спектрах КД паразитного сигнала в УФ области и ближней ИК области, а также вызывает повреждение металлических частей прибора.

Внимание! Никогда не используйте прибор без включенного генератора азота.

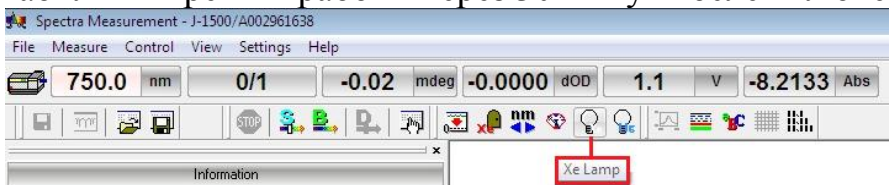
Перед включением прибора запустите генератор азота. Для этого необходимо нажать кнопку  на его передней панели. Время ожидания до выхода генератора на нужную чистоту составляет ~ 20 минут, если генератор был выключен менее 24 часов назад и 60 минут – если более 48 часов. Мощность генератора составляет 3 л/мин, что является достаточным для проведения измерений в диапазоне 190-900 нм. Выключение генератора также осуществляется нажатием кнопки , и осуществляется ~ 9 минут.

Для включения прибора необходимо:

1. Включить компьютер.
2. Включить прибор с помощью кнопки "Power" на левой боковой панели.
3. Запустить программу "Spectra Manager" и выбрать необходимый раздел. Для измерения КД спектров потребуется "Spectra Measurement".

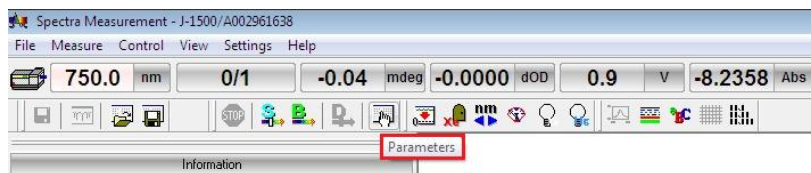


После запуска программы и выполнения внутренней диагностики появится окно с предупреждением о необходимости продувки азотом, после завершения, которой прозвучит звуковой сигнал, и включится ксеноновая лампа. Лампа выходит на стабильный режим работы через 30 минут после включения.



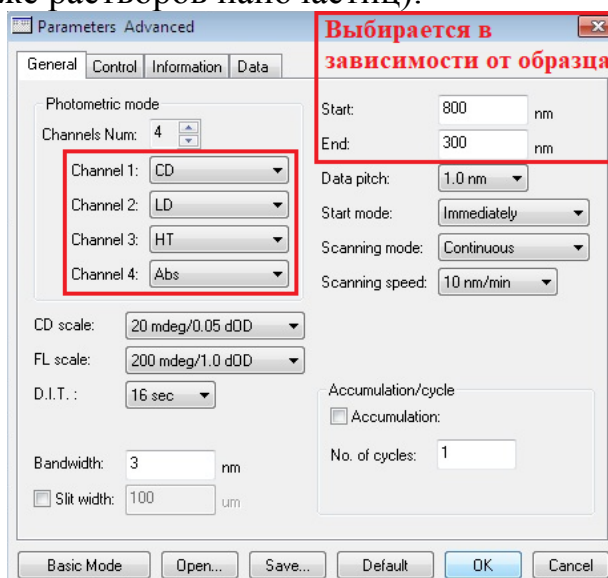
3. Измерение спектров КД

1. Перед началом записи спектров КД необходимо ввести оптимальные параметры для их регистрации во вкладке "Parameters".




При выборе параметров измерения руководствуйтесь следующими общими принципами:


- Для объектов, обладающих слабой оптической активностью (величина сигнала КД которых составляет несколько миллиградусов) целесообразно использовать концентрированные растворы с оптической плотностью вплоть до 2 (обычно 1.0-1.5).
 - Если зарегистрированный спектр сильно зашумлён, улучшить соотношение сигнал/шум можно, понизив температуру с помощью приставки Пельтье, а также снизив скорость измерения (Scanning speed) или увеличив количество усреднений (Number of Accumulations) во вкладке "Parameters".
 - Напряжение на фотоумножителе (НТ) прямо пропорционально количеству света, приходящему на приёмник, и оптимальным является значение в диапазоне 200-400 В. Значительное превышение данной величины приводит к недостоверности измерений.
 - Величина линейного дихроизма (LD) контролируется, чтобы оценить паразитный вклад линейной анизотропии образца. Устройство спектрометров КД таково, что в случае измерения образца, обладающего линейной анизотропией, в каждом спектре КД присутствует неустранимый паразитный вклад линейного дихроизма. Поэтому измерение может считаться достоверным, если этот вклад не превышает 0.005 (- 0.005) и допустимым при 0.01 (- 0.01).
2. Примерные параметры, пригодные для измерения спектров КД органических соединений (а также растворов наночастиц):



- FL scale: используется только при измерении FDCD, для чего необходимо подключение специального приёмника. По умолчанию 200 mdeg.
 - Scanning speed: 20 nm/min (чем медленнее, тем лучше качество спектров, для образцов с очень слабым сигналом можно использовать 10 nm/min).
 - Accumulation: существует следующая взаимосвязь между отношением сигнал/шум (S/N) и количеством накоплений N: $S/N \sim \sqrt{N}$.
3. Регистрация КД спектров обязательно требует измерения базовой линии, в качестве которой в случае жидких образцов обычно используют спектр кюветы с растворителем.

Внимание! Для проведения измерений на спектрометре КД пригодны только кварцевые кюветы.

Запись базовой линии запускается по нажатию кнопки . При этом должны быть выставлены те же параметры, что и для регистрации КД спектра исследуемого образца. Записанная базовая линия сохраняется как File → Save baseline. Открыть ранее сохранённую базовую линию можно следующим образом: File → Open baseline.

4. Для начала измерений необходимо поместить кювету с раствором в кюветное отделение. Следите за тем, чтобы количество раствора было достаточным и полностью перекрывало пучок света, выходящий из монохроматора. В держатель для кюветы может быть помещена резиновая прокладка, поднимающая кювету на 1 см, в этом случае для измерения обычно достаточно высоты жидкости в кювете, равной 1 см.
5. Запись КД спектра исследуемого образца запускается нажатием кнопки . Записанный файл автоматически экспортируется в программу "Spectra Analysis", где может быть сохранён и проанализирован.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Внимание! Работа за спектрометром КД осуществляется только в присутствии преподавателя.

6. Включить генератор азота, спектрометр КД J-1500 и запустить приложение "Spectra Manager". Во вкладке "Parameters" выбрать необходимые параметры для регистрации КД спектров.
7. В кюветное отделение прибора поместить кювету с растворителем и записать базовую линию. Сохранить базовую линию в памяти компьютера. Если предложенные преподавателем образцы для исследования находятся в разных растворителях, необходимо записать базовую линию для каждого растворителя.
8. Получить у преподавателя образцы исследования.

- Установить первый образец в кюветное отделение и записать его КД спектр. Полученный спектр необходимо сохранить в виде программного файла, а также в формате таблицы для последующей обработки. Повторить данный пункт для всех последующих образцов.
- Сохранить полученные данные на внешний носитель для последующей обработки.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

- КД спектры и спектры поглощения образцов органических соединений.
- Сравнение и анализ полученных спектров КД и спектров поглощения (обратить внимание на интенсивности полос и их расположение).

Заполненная таблица

Образец	Положение первой полосы поглощения λ , нм	Оптическая плотность в первой полосе поглощения	КД в первой полосе поглощения, мград	g -фактор

Примечание: расчёт g -фактора производится согласно выражению 7.4.

- Выводы об использовании спектроскопии КД для изучения оптической активности органических соединений.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

- Явление хиральности и понятие оптической активности.
- Какая величина является мерой оптической активности вещества? Каким образом она определяется на практике?
- Устройство и принцип действия КД спектрометра.

ЛИТЕРАТУРА

- Berova N., Nakanishi K. Circular dichroism: principles and applications. John Wiley & Sons, 2000.
- Zhang M., Qing G., Sun T. Chiral biointerface materials // Chemical Society Reviews. 2012.
- Nguyen L.A., He H., Pham-Huy C. Chiral drugs: an overview // Int. J. Biomed. Sci. 2006. Vol. 2, № 2. P. 85–100.
- Whitmore L., Wallace B.A. Protein secondary structure analyses from circular dichroism spectroscopy: Methods and reference databases // Biopolymers. 2008. Vol. 89, № 5. P. 392–400.

Аннас Кирилл Игоревич
Вениаминов Андрей Викторович
Вишератина Анастасия Константиновна
Колесова Екатерина Петровна
Орлова Анна Олеговна

Введение в спектроскопию наноструктур

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