ЭНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В.А. Асеев, А.Н. Бабкина, Л.Ю. Миронов, Р.К. Нурыев

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ФОТОНИКИ



Санкт-Петербург 2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В.А. Асеев, А.Н. Бабкина, Л.Ю. Миронов, Р.К. Нурыев

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ФОТОНИКИ

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



Санкт-Петербург 2021 В.А. Асеев, А.Н. Бабкина, Л.Ю. Миронов, Р.К. Нурыев, Спектроскопические методы исследования материалов фотоники. – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 97 с.

Рецензент(ы):

Колобкова Елена Вячеславовна, д.х.н., доцент, профессор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет);

Учебно-методическое пособие представляет собой конспект лекций по курсу методы и техника физического эксперимента в оптоинформатике. В пособии изложены основы спектроскопии материалов фотоники, включая рентгенофлуоресцентный анализ, дисперсионную спектроскопию поглощения, Фурье-спектроскопию поглощения, спектроскопию комбинационного рассеяния и люминесцентную спектроскопию. При формулируются рассмотрении каждого метода кратко физические закономерности, необходимые для понимания принципа измерений. В пособии приведены и рассмотрены схемы приборов, описаны их основные узлы, характеристики и принцип работы.

университет итмо

Университет области ИТМО ведущий BV3 России В 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 предпринимательского уровня, ПО типу, ориентированного интернационализацию направлений на всех деятельности.

© Университет ИТМО, 2021

© Асеев В.А., Бабкина А.Н., Миронов Л.Ю., Нурыев Р.К., 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ
ВВЕДЕНИЕ5
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ6
Источник рентгеновского излучения 10
Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом 12
Рентгеноспектральный анализ14
Количественный рентгеноспектральный анализ 18
Некоторые особенности рентгенофлуоресцентного анализа 19
Литература к главе 1
ДИСПЕРСИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ 22
Устройство спектрофотометра, измерение спектров поглощения
Основные ошибки при измерении спектров поглощения
Литература к главе 2
ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ 30
Основные закономерности люминесценции
Экспериментальные методы люминесцентной спектроскопии
Литература к главе 3
ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ47
Формирование спектров инфракрасного поглощения
Устройство Фурье-спектрометра50
Литература к главе 4

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ	58
Теория комбинационного рассеяния	65
Симметрия молекул: ИК- и КР-активные колебания	74
Вращательные и колебательные спектры комбинационного рассеяния	78
Спектрометры для регистрации спектров КР	85
Рамановские микроскопы	93
Литература к главе 5	97

введение

Спектроскопические методы исследования материалов представляют собой группу методов, связанных с воздействием электромагнитного излучения на вещество. Вообще, спектроскопия позволяет получать разнообразную информацию об исследуемом образце. В зависимости от используемого диапазона излучения, механизма взаимодействия излучения с образцом, схемы измерения и т.д., можно определять элементный состав образца, исследовать изменения в его структуре, определять наличие примесей и рабочие характеристики. Несмотря на наличие некоторых регистрации обших принципов В интерпретации спектров, И спектроскопические методы могут значительно отличаться по механизму взаимодействия электромагнитного излучения с образцом, устройству приборов и методик измерения. В данном пособии кратко изложены основы рентгенофлуоресцентной спектроскопии, спектроскопии оптического поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния И спектроскопии. Изложение люминесцентной отдельных разделов начинается с формулирования основных физических закономерностей и представлений, необходимых для понимания сути измерения. При рассмотрении методов измерения основное внимание уделяется общей построения приборов, функциональному логике назначению И характеристикам отдельных узлов. Таким образом, отдельные главы могут читаться независимо друг от друга и не требует линейной проработки их содержания. Пособие предназначено для студентов бакалавриата в качестве введения в экспериментальную спектроскопию.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ это высокоскоростной, неразрушающий и высокоточный метод исследования материалов широкого класса: от горных пород и сплавов до оптических наноматериалов. Данный метод позволяет проводить комплексный качественный и количественный элементный анализ твердых, жидких и порошкообразных образцов. Причем определять элементный состав можно от бериллия до плутония с минимальной концентрацией от 0,0001 мас.%, безотносительно от формы их нахождения в веществе. Более того использование особых способов позволяет, в ряде случаев, понизить предел определения еще на два порядка. В русскоязычной литературе существует некоторая неоднозначность в выборе аббревиатуры для (рентгеноспектральный анализ), данного метода: PCA PΦA (рентгенофлуоресцентный анализ), РСФА (рентгеноспектральный флуоресцентный анализ). В английском языке такой неоднозначности нет: XRF – X-ray fluorescence. По большому счету, данный метод основан на воздействии электронов или высокоэнергетических квантов на образец с регистрацией рентгеновской флуоресценции. Для каждого химического элемента будут наблюдаться характерные энергии рентгеновской флуоресценции, что позволяет определить элементный состав пробы. По интенсивности рентгеновской флуоресценции можно при определенных условиях провести количественный анализ. Для понимания данных процессов следует обратиться к теории.

Рентгеновские лучи, открытые в 1895 г. Вильгельмом Рентгеном – это электромагнитные колебания весьма малой длины волны, сравнимой с атомными размерами, возникающие при воздействии на вещество электронами с большой энергией. Их волновая природа была в полной мере раскрыта в 1912 г. немецкими физиками М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом, открывшими явление дифракции рентгеновских лучей на атомной решётке кристаллов. Направив узкий пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, они зарегистрировали дифракционную картину кристалла, которая состояла ИЗ большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно представляет собой рентгеновский фотон, рассеянный решеткой кристалла. А каждый атом кристаллической решетки становится при этом источником сферических волн той же частоты, что и падающие волны. Рентгенограмма, полученная таким методом, носит название лауэграммы (рисунок 1.1). Это открытие явилось основой рентгеноструктурного анализа (XRD).

Обнаружение рентгеновских лучей открыло множество возможностей для исследований в самых различных областях. В основе наиболее интересных применений лежат явление дифракции рентгеновских лучей и явление рентгеновской флуоресценции. Длины волн рентгеновских лучей, используемых в практических целях, лежат в

6

пределах от нескольких ангстрем до долей ангстрема (Å). Такой диапазон длин волн соответствует энергии электронов, вызывающих рентгеновское излучение, в диапазоне от 100 эВ до 10 МэВ.



Рисунок 1.1 – Дифракция рентгеновских лучей по методу Лауэ. Источник *S* монохроматического рентгеновского излучения с длиной волны λ облучает поликристаллический образец *O* с беспорядочной ориентацией кристаллических плоскостей. В результате для различных направлений возникают соответствующие конусы $D_1, D_2, D_3, ...$ для которых выполняется условие Вульфа-Брэггов ($2dsin\theta = n\lambda$). В результате рефлексы (светлые точки на фотопластинке) от разных кристаллов образуют концентрические окружности $D_1, D_2, D_3, ... – дебаевские кольца.$

Самым распространенным источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка, В которой сильно ускоренные электрическим полем электроны бомбардируют анод, испытывая на нем резкое торможение. При этом возникает рентгеновское излучение, представляющее собой электромагнитные волны с длиной волны примерно 10-8 – 10-12 м. Спектральный состав рентгеновского излучения имеет сложную структуру. Он представляет собой наложение сплошного и линейчатого спектров. Линейчатый спектр представляет собой совокупность отдельных линий, появляющихся на фоне сплошного спектра.

Характер сплошного спектра не зависит от материала анода, а определяется только энергий бомбардирующих анод электронов (рисунок 1.2). Электрон пролетает мимо ядра и теряет лишь часть своей энергии, а остальную передает попадающимся на его пути атомам. Каждый акт потери энергии ведет к излучению фотона с какой-то энергией. Возникает непрерывный рентгеновский спектр, верхняя граница которого соответствует энергии самого быстрого электрона λ_{min} (1.1). Сплошной рентгеновский спектр имеет форму гало и называется тормозным спектром.



Рисунок 1.2 – Спектр рентгеновского излучения.

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU}.\tag{1.1}$$

Суть механизма возникновения рентгеновских серий представлена на рисунке 1.3. При достаточно большой энергии электроны могут с некоторой вероятностью преодолеть кулоновские силы отталкивания от наружных электронных оболочек атомов вещества анода. В этом случае они могут провзаимодействовать с электронами, заполняющими внутренние оболочки. Под действием внешнего ускоренного электрона ИЛИ высокоэнергетического фотона (аналогично фотоэффекту) вырывается один из двух электронов К-оболочки атома, тогда на его место может с некоторой вероятностью перейти электрон с дальних от ядра оболочек L, M, *N*, ...



Рисунок 1.3 – Механизм возникновения рентгеновских серий.

В результате на фоне тормозного спектра появляются отдельные резкие линии – линейчатый спектр. Он определяется материалом анода и является характеристическим рентгеновским спектром. Характеристические рентгеновские спектры атомов всегда одинаковы, не зависят от «окружения», типов химических связей или их отсутствия и состоят из нескольких серий (K, L, M, N, O). Каждая серия содержит совокупность отдельных линий, обозначаемых в порядке убывания длины волны индексами α , β , γ , ... (K_{α} , K_{β} , K_{γ} , ..., L_{α}). Например, для спектральных линий *К*-серии переходы будут обозначаться так: $K_{\alpha}(L \rightarrow K), K_{\beta}(M \rightarrow K), K_{\gamma}$ $(N \rightarrow K)$ и т.д. Длина волны или частота спектральных линий описывается законом Мозли (рисунок 1.4). Он связывает частоты спектральных линий характеристического рентгеновского излучения атомов с атомным номером (зарядовым числом). Закон сформулирован следующим образом:

$$\nu = \frac{cR_{\infty}}{1 + \frac{m_e}{M}} (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right),$$
(1.2)

где c – скорость света; R_{∞} – постоянная Ридберга для тяжелых ядер; m_e – масса электрона; M – масса ядра; Z – зарядовое число (атомный номер); σ – постоянная экранирования заряда ядра внутренними оболочками (до рассматриваемого электрона); n_1 – главное квантовое число внутренней

оболочки; n_2 – главное квантовое число внешней оболочки. Для основного перехода со второй оболочки на первую $K_{\alpha}(L \to K)$ формула принимает вид

$$\nu K_{\alpha} = \frac{cR_{\infty}}{1 + \frac{m_e}{M}} (Z - 1)^2 \left(\frac{3}{4}\right)$$
(1.3)

Стоит отметить, что поскольку на K-оболочке два электрона, то K_{α} линия расщепляется на две с различной интенсивностью.



Рисунок 1.4 – Характерные энергии рентгеновского излучения для различных элементов.

Источник рентгеновского излучения

Для получения рентгеновского излучения требуются источник быстрых электронов и мишень (анод), способная выдерживать электронную бомбардировку, подходящая система охлаждения анода. Таким источником является рентгеновская трубка. В результате бомбардировки анода получается рентгеновское излучение нужной интенсивности и определенной длины волны.

В современной рентгеновской трубке источником электронов обычно является вольфрамовый катод. Электроны ускоряются до больших скоростей высокой разностью потенциалов между анодом и катодом (явление термоэлектронной эмиссии). Эта разность потенциалов может достигать десятков тысяч вольт. Поскольку электроны должны достичь анода без столкновений с атомами, необходим очень высокий вакуум, поскольку ионизация атомов газа приводит к появлению побочных токов. Рентгеновская трубка – электровакуумный прибор (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Рентгеновская трубка состоит из следующих элементов: 1 – электронный пучок; 2 – катод с фокусирующим электродом; 3 – стеклянная оболочка (трубка); 4 – вольфрамовая мишень (антикатод); 5 – нить накала катода; 6 – реально облучаемая площадь; 7 – эффективное фокальное пятно; 8 – металлический анод; 9 – окно; 10 – рассеянное рентгеновское излучение.

Таблица 1.1 – Свойства материалов, используемых для изготовления анодов рентгеновских трубок.

Материал анода	$\lambda(K_{\alpha}),$ Å	$\lambda(K_{\alpha 1}),$ Å	$\lambda(K_{\alpha 2}),$ Å	$\lambda(K_{eta}), \mathrm{\AA}$
Cr	2,29092	2,28620	2,29531	2,08480
Fe	1,93728	1,93527	1,93991	1,75653
Со	1,79021	1,78892	1,79728	1,62075
Ni	1,62912	1,65784	1,66169	1,50010
Си	1,54178	1,54051	1,54433	1,39217
Мо	0,71069	0,70926	0,71354	0,63255
Ag	0,56083	0,55936	0,56378	0,49701

Анод для аналитических приборов изготавливают либо из тяжелых тугоплавких металлов, либо из металлов с высоким коэффициентом теплопроводности (таблица 1.1). Лишь несколько процентов энергии электронов в итоге преобразуется в рентгеновское излучение, большая часть выделяется на аноде в виде тепла, поэтому аноды требуют соответствующего охлаждения. Выбор материала анода определяет длину волны характеристического рентгеновского излучения и выбирается исходя из исследовательской задачи.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

Взаимодействие квантов рентгеновского излучения с атомами и молекулами вещества, вообще говоря, – вероятностный процесс, в котором все зависит от энергии кванта. Если энергия рентгеновских фотонов меньше энергии ионизации атома ($hv < E_i$), тогда на атомах вещества происходит когерентное рассеяние рентгеновского излучения с изменением фазы на π от фазы первичного пучка (рисунок 1.6а). Если энергия падающего излучения порядка или несколько больше энергии ионизации ($hv \ge E_i$), то электрон оболочки отрывается от атома и приобретает некоторую кинетическую энергию, то есть происходит фотоэффект (рисунок 1.6б). Если энергия рентгеновского кванта много больше энергии ионизации (hv >> E_i), то часть энергии падающего кванта идет на вырывание электрона из электронной оболочки атома вещества, а другая – на образование фотона другого направления распространения и меньшей энергии hv', а также на сообщение выбитому или свободному электрону кинетической энергии (E_k): $hv = E_i + hv' + E_k$. Это явление называется эффектом Комптона. В результате рентгеновское излучение рассеивается некогерентно (рисунок 1.6в). Кроме того, возможен случай, когда избыточная энергия передается внешнему электрону. Это явление называется автоионизацией или эффектом Оже. В случае если энергии рентгеновского кванта достаточно, чтобы, преодолев кулоновские силы, выбить электрон из внутренней оболочки, происходит испускание характерного для данного атома (иона) кванта излучения с энергией, равной энергетическому зазору между уровнями (рисунок 1.6г). Этот квант с энергией hv" возникает в результате перехода электронов с более высоких энергетических уровней (оболочек атома). Два последних случая (рисунок 1.6в и 1.6г) приводят к появлению рентгеновской флуоресценции.



Рисунок 1.6 – Схема взаимодействия рентгеновского излучения с веществом.

Поскольку спектр рентгеновского излучения состоит из отдельных характерных линий, то в результате взаимодействия рентгеновских фотонов с атомами вещества каждая линия приводит к появлению своего спектра. Оба спектра накладываются друг на друга. Наиболее интенсивными и соответственно заметными будут К_а и К_β линии. Определить конкретный элементный состав можно по любой линии, однако, поскольку К_α-линии более интенсивные, то использовать их удобнее. Выше уже говорилось о том, что все эти процессы носят вероятностный характер, соответственно вероятность процессов, приводящих к появлению K_{α} -линий спектра выше, а значит выше и их интенсивность. В этом случае все другие линии будут являться паразитными, так как на спектре образца сложного состава K_{α} и K_{β} линии будут накладываться друг на друга и тем самым затруднять интерпретацию элементного состава. Также наложение линий будет изменению будут приводить К интенсивности, так как линии суммироваться, что затруднит количественный анализ. Паразитные линии (к которым можно отнести К_в-линии) обычно гасят с помощью фильтра. Обычно это тонкая пластина, сделанная из металла на один порядковый номер меньше, чем металл анода. Такой фильтр полностью гасит К_в излучение (рисунок 1.7). В обычных условиях линии $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ сливаются, однако при определенных условиях дублет α_1 и α_2 может разрешиться. В первом случае при расчете используют средневзвешенное значение длины волны (1.4), которое обозначают просто K_{α} , что обусловлено соотношением (1.5). Все остальные линии слабы и сливаются с общим фоном.

$$\lambda_{\alpha cp} = \frac{2\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2}}{3}, \qquad (1.4)$$

$$I(K_{\alpha 1}) = 2I(K_{\alpha 2}).$$
 (1.5)



Рисунок 1.7 — Типичные положения линий рентгенофлуоресценции для различных химических элементов. K_{α} и K_{β} линии различных элементов накладываются, тем самым меняя итоговую интенсивность флуоресценции.

Рентгеноспектральный анализ

Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия представляет собой метод неразрушающего контроля, используемый для анализа элементного состава материалов. Область применения метода крайне широка - от производства цемента, стекла, добычи полезных ископаемых, металлургической отрасли, нефтяной и полимерной промышленности до криминалистики, фармацевтики и медицины. Данный метод основан на анализе характеристического спектра, полученного после возбуждения рентгеновским излучением. Атомы разных элементов испускают фотоны со строго определёнными энергиями, измерив которые, можно определить качественный Интенсивность элементный состав. излучения определенной энергией определяет количество Метод элемента.

рентгеноспектрального анализа, по сути, входит в число методов атомной эмиссии (атомно-эмиссионная спектроскопия) и аналогичен методам оптикоэмиссионной спектрометрии (OES), спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) и методу импульсной быстрой активации тепловыми нейтронами (гамма-спектроскопия). Вообще говоря, существует три большие группы методов исследования материалов с помощью рентгеновского излучения, которые, в свою очередь, также разделяются на отдельные группы: методы рентгеновской дифракции, метолы рентгеновской спектроскопии и методы прямой визуализации. В рентгеноспектральный анализ входят методы рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и методы изучения тонкой структуры спектров поглощения (абсорбционной спектроскопии XAFS). Метод XRF включает в себя волнодисперсионную рентгеновскую флуоресценцию (WDXRF/WDX) и энергодисперсионную рентгеновскую флуоресценцию (EDXRF/EDX). Метод XAFS объединяет обозначения нескольких участков спектра поглощения рентгеновского излучения вблизи скачка поглощения, фотоэффектом. Околопороговая тонкая структура вызванного рентгеновского спектра поглощения, ограниченная энергетическим интервалом ±(30-50) эВ относительно энергии порога возбуждения (скачка), называется XANES (или NEXAFS, от англ. near edge X-ray absorption fine structure). Протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения, расположенная выше скачка поглощения и охватывающая примерный диапазон от 30 эВ до 2 кэВ относительно порога возбуждения, называется EXAFS – от англ. extended X-ray absorption fine structure. Подобное деление спектра на две области связано с использованием в данных областях разных физических приближений для их описания.

Абсорбционная рентгеновская спектроскопия *XAFS* является смежным и дополняющим методом к рентгеноструктурному анализу (XRD). *ХАFS* позволяет получить информацию об элементном составе, количестве и расположении соседних атомов по отношению к исследуемому атому как в первой, так и в более далеких координационных сферах. Таким образом можно исследовать специфические особенности элементарной ячейки и кластеров (если понимать под кластерами совокупность из некоторого числа слабо связанных атомов или молекул, например, металлических частиц). К достоинствам данного метода можно отнести возможность исследования образцов в любом агрегатном состоянии, анализ соединений сложного химического состава, анализ образцов с низкой концентрацией исследуемых атомов, а также возможность исследовать кинетику превращений. XAFS-метода Для реализации необходимы источники синхротронного излучения, поскольку требуются интервалы энергий рентгеновского излучения от 1 до 100 кэВ. Они довольно

15

громоздкие и невероятно дорогие, поэтому их крайне мало, а подобные исследования представляют известный интерес.

Наиболее ранними и самыми распространенными являются волнодисперсионные и энергодисперсионные методы исследования, WDXRF и EDXRF соответственно. Основой для таких систем является состоящая из источника излучения, набора оптических установка, фильтров и детектора. В энергодисперсионных элементов, щелей, спектрометрах рентгеновская трубка, действующая как источник, облучает непосредственно образец, а детектор энергии измеряет флуоресценцию образца (рисунок 1.8). Детектор способен разделять излучение образца на излучение различных элементов, присутствующих в образце, и тем самым определить элементный состав. Интенсивность линий рентгеновской флуоресценции дает информацию о количественной характеристике каждого элемента. Главной особенностью метода является использование рентгенооптической схемы по Иоганссону. Расположение рентгеновской максимально близко образцу. Высокая трубки К фокусирующая способность данной рентгенооптической схемы позволяет использовать источники рентгеновского без маломощные излучения потери чувствительности. В качестве приемника используется кремниевый дрейфовый детектор.



Рисунок 1.8 – Типичная схема получения рентгенофлуоресцентного спектра в энергодисперсионных спектрометрах.

В волнодисперсионных рентгеновских флуориметрах общий принцип тот же, но характеристическое излучение, исходящее от каждого отдельного элемента, анализируется с помощью кристаллов-анализаторов, которые разделяют рентгеновские лучи в зависимости от длины волны (рисунок 1.9). Такой анализ можно выполнить путем последовательного или одновременного (в фиксированных положениях) измерения интенсивности рентгеновских лучей на разных длинах волн. Детекторы бывают различной конструкции. Основным является сцинтилляционный счетчик фотонов. Скорость счёта электрических импульсов датчика (имп/с) пропорциональна потоку квантов (квант/с) рентгеновского излучения, попадающего на датчик. В *WDXRF*-методе основным преимуществом является экспрессность относительно других рентгеновских методов качественного и количественного анализа. Недостаток же – прямое следствие достоинств: такой прибор ориентирован на поиск и анализ строго определенных элементов.





Рентгенофлуоресцентный метод обладает рядом значительных преимуществ по сравнению с другими методами определения элементного состава. РФА позволяет проводить экспрессный неразрушающий анализ как твердых веществ, так и жидкостей. Интерпретация рентгеновского спектра однозначна. Для получения наилучших результатов твердые пробы измельчают до состояния порошка и затем прессуют в таблетки. Размер зерна имеет некоторое влияние на итоговый спектр, поскольку есть ограничения на глубину проникновения рентгеновского излучения в образец. Также влияет концентрация исследуемого элемента и его атомное число. Для разных веществ пределы количественного определения элементов будут разными. Также большую роль играет атомный номер элемента и средний атомный номер материала пробы. При прочих равных условиях, легкие элементы определяются хуже, чем тяжелые, а один и тот же элемент лучше определяется в легкой матрице, нежели в тяжелой. Для жидких проб существуют специальные кюветы.

Количественный рентгеноспектральный анализ

Интенсивность линии с некоторыми оговорками можно считать пропорциональной концентрации исследуемого элемента. Для примерной количественной оценки используется аналитическая линия флуоресценции (часто характеристическая K_{α} -линия спектра). Однако есть несколько важных нюансов. В самом общем виде зависимость между интенсивностью I_i выбранной аналитической линии *i*-го элемента и его массовой долей C_i записывается в виде

$$I_i = \left(\frac{I_0}{4\pi R^2}\right) s\eta \left(1 - \frac{1}{S_k}\right) P_k t_m \frac{C_i}{\frac{\mu_i}{\sin \phi} + \frac{\mu_0}{\sin \psi}},\tag{1.6}$$

где I_i – поток характеристического излучения; I_0 – поток первичного излучения; R – расстояние от поверхности пробы до детектора; s – площадь пробы; η – коэффициент выхода флуоресценции; P_k – вероятность испускания *i*-той линии; *S_k* – величина *k*-скачка поглощения анализируемого элемента; t_m – массовый коэффициент фотоэлектронного поглощения определенного элемента для первичного излучения; μ_i и μ_0 , – массовые коэффициенты поглощения характеристического и первичного излучений; ϕ и ψ – углы скольжения к поверхности пробы характеристического и первичного пучков; С – массовая концентрация искомого элемента. Проще говоря, между интенсивностью и массовой долей искомого элемента есть коэффициент пропорциональности, представляющий собой сложную функцию, зависящую ОТ большого числа параметров. итоге В интенсивность искомого элемента также зависит от содержания всех остальных элементов в образце.

Для облегчения сопоставления интенсивности и концентрации используется метод построения градуировочной кривой на основе стандартных образцов. Стандартные образцы с известными концентрациями искомых элементов обычно схожи по составу с теми образцами, информации о которых нет. Это необходимо, чтобы нивелировать часть факторов из уравнения (1.6). На основе данных от аналитических линий, полученных от стандартных образцов, строится зависимость $C_i(I_i)$ согласно уравнению

$$C_i = a_0 + a_1 I_i \pm a_2 I_i^2 - a_3 I_j \pm a_4 I_i I_j \pm a_5 I_j^2, \qquad (1.7)$$

где $\pm I_i^2$ – нелинейность градуировочной зависимости; $-I_j$ – наложение линии *j*-го элемента на линию *i*-го, искомого, элемента; $\pm I_i I_j$ – избирательное возбуждение или избирательное поглощение излучения атомов *i*-го элемента атомами *j*-го элемента; $\pm I_j^2$ – наложение линий высокого порядка отражения или линий *j*-го элемента на линию *i*-го элемента.

Таким образом, для достаточно точной градуировки требуется некоторое минимальное количество стандартных образцов. Чем более комплексным является соединение, тем больше требуется стандартных образцов для приемлемой градуировочной кривой. Для линейной зависимости достаточно 5 точек, в противном случае необходимо порядка 10 точек. В результате, при наличии известной градуировки по стандартным образцам можно подставить значения сигнала искомого образца и таким образом определить его содержание в пробе.

Другим, однако более грубым, способом оценки количественного состава образца является прямое решение системы уравнений, включающих основное уравнение (1.6) с учетом фундаментальных параметров, где интенсивность I_i преобразуется в поток квантов N_i ; m – число элементов, составляющих пробу. Причем сумма содержаний всех определенных элементов должна равняться 100%.

$$\begin{cases} N_{i} = \left(\frac{N_{0}}{4\pi R^{2}}\right) s \eta \left(1 - \frac{1}{S_{k}}\right) P_{k} t_{m} \frac{C_{i}}{\frac{\mu_{i}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{0}}{\sin \psi}} \qquad 0 < i < m \\ \sum_{i}^{m} C_{i} = 1 \end{cases}$$
(1.8)

Поскольку число элементов прямо влияет на поглощение и, соответственно, на интенсивность спектральных линий, то анализировать этим способом многокомпонентные образцы, где содержится большое количество неопределяемых или плохо определяемых РФА элементов, крайне затруднительно. Такие образцы предсказуемо анализируется со значительной погрешностью. С другой стороны, анализ способом фундаментальных параметров прекрасно работает для сплавов и некоторых материалов с тривиальным компонентным составом.

Некоторые особенности рентгенофлуоресцентного анализа

При анализе комплексных образцов следует учитывать факторы, влияющие на погрешность РФА, или минимизировать их влияние. Особое внимание следует обратить на толщину слоя образца, с которого выходит излучение исследуемого элемента, состав этого слоя и величина энергии излучения определяемого элемента. Чем больше средний атомный номер исследуемого образца (тяжелее матрица), тем меньше глубина, с которой может выйти излучение исследуемого элемента. С другой стороны, чем большей энергией обладает излучение определяемого элемента, тем с большей глубины образца оно выйдет.

На практике обычно для избегания подобных эффектов следует ответственно отнестись к пробоподготовке. Например, при использовании коротковолновых аналитических линий (определении тяжелых элементов) исходный образец измельчают в планетарной мешалке или агатовой ступке до крупности зерен порядка 70 мкм. При определении легких элементов размер зерен должен быть тем меньше, чем меньше атомный номер определяемого элемента. Например, для натрия в алюмосиликатных пробах необходимо добиваться микронного размера зерен, что практически недостижимо. По этой же причине невозможно определять с приемлемой погрешностью содержания B, C, N, O, F в порошковых пробах. Определение перечисленных элементов рентгенофлуоресцентным методом возможно только в твердых образцах с идеально гладкой поверхностью (стекла, сплавы) и однородным распределением указанных элементов по поверхности образца.

Те же требования применяются при анализе стекол и сплавов, однако критическое значение будет иметь качество поверхности. К эффектам неоднородности также относят обволакивание твердых частиц пробы более мягкими частицами. При измельчении пробы, состоящей из разных по минералов, мягкие минералы быстро измельчаются твердости обволакивают частицы твердых минералов, которые не достигают той же благодаря искажается степени измельчения, этому зависимость измеряемого аналитического сигнала от содержания элемента. Существует также влияние состава проб на результат анализа. При прессовании пробы может проявиться эффект текстурирования.

Принципиальное решение указанных проблем возможно только при формировании образца в виде стекла. При сплавлении пробы с боратным флюсом разрушаются все минералы и частицы, и образуется однородное аморфное стекло. Этот способ пробоподготовки широко применяется для определения концентрации таких элементов, как Mg, Al, Si, K, Ca. Есть только один существенный недостаток при подготовке проб сплавлением: проба разбавляется минимум в два раза, а чаще в пять и более раз, соответственно ухудшается пределы количественного определения микроэлементов. В остальном сплавление — превосходный способ подготовки проб, широко применяющийся в РФА.

20

Контрольные вопросы к главе 1

- 1. Каким образом материал анода влияет на спектр излучения рентгеновской трубки?
- 2. Что собой представляет тормозное излучение рентгеновской трубки?
- 3. На какой закономерности основывается идентификация химических элементов в исследуемом образце?
- 4. В чем отличия WDXRF и EDXRF методов исследований?
- 5. Какие химические элементы принципиально невозможно детектировать с помощью рентгенофлуоресцентного анализа?

Литература к главе 1

- 1. Ширкин Л.А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды: учебное пособие / авт.-сост.: Л.А. Ширкин; Владим. гос. ун-т. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. 65 с. ISBN 978-5-89368-919-8
- 2. Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ: Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета / Е.Н. Дулов, Н.Г. Ивойлов. Казань: Издательство Казанского государственного университета, 2008. 50 с.: 15 илл.
- Абрамов, А. В. Рентгенофлуоресцентный анализ : учеб.-метод. пособие / А. В. Абрамов, А. А. Пупышев ; под общ. ред. канд. хим. наук, доц. А. В. Абрамова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 96 с. ISBN 978-5-7996-2166-7
- 4. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Электронное учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 57 с.
- Ананьев М. В. Физические методы исследования в химии: учебнометодическое пособие / М. В. Ананьев. — Екатеринбург: УрФУ, 2014. — 93 с.
- Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. А.В. Пирогов, Н. В. Малехонова, А.И. Бобров, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов Электронное учебно-методическое пособие / под редакцией Павлова Д.А. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 73 с.
- Г.А. Кузнецова Качественный рентгенофазовый анализ: Методические указания / Иркутский государственный университет, Иркутск 2005 г. – 28 с.
- Косьянов, П. М. Рентгенофизический анализ неорганических веществ сложного химического состава : монография / П. М. Косьянов. – Тюмень : ТИУ, 2016. – 195 с. ISBN 978-5-9961-1419-1

ДИСПЕРСИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

Распространение световых волн в материальной среде приводит к уменьшению их интенсивности (то есть среднего значение плотности потока световой энергии). К такому изменению интенсивности приводят различные процессы взаимодействия электрического и магнитного полей волны с атомами и молекулами среды. К основным процессам можно отнести рассеяние, отражение и поглощение. Если при прохождении света через материальную среду можно пренебречь процессами фотохимических реакций и рассеянием, то снижение интенсивности прошедшего света и будет являться поглощением света.

В простейшем случае взаимодействие света с веществом можно представить как возбуждение электронов, входящих в состав атомов и молекул, электромагнитной волной. Можно представить, что вещество состоит из одинаковых атомов с одним электроном, который удерживается в состоянии равновесия некой упругой силой. В таком случае распространение электромагнитной волны внутри материальной среды взаимодействию приводит электронов поля. К И eë To есть будет вынуждать электромагнитное поле электрон совершать колебательные движения. Электрон стремится вернуться к своему положению равновесия и, соответственно, на возбуждение его колебаний расходуется энергия электромагнитной волны. Чем ближе частота колебаний электромагнитного поля к частоте собственных колебаний электрона, тем большая часть энергии будет расходоваться.

Закон поглощения света может быть представлен следующим образом: пусть наблюдается нормальное падение монохроматической волны с частотой v, и начальная интенсивность равна I_0 на плоский слой однородного и изотропного вещества. Тогда изменение интенсивности такой волны будет равно

$$I = I_0 e^{-kl}, (2.1)$$

здесь k – показатель поглощения, l – толщина образца, а минус соответствует уменьшению интенсивности. Начальная I_0 и конечная Iинтенсивности в выражении измеряются с учетом отражения света от границ слоя вещества. Данное выражение носит название закона Бугера. Показатель поглощения в оптике обычно имеет размерность обратных сантиметров (см⁻¹). Показатель поглощения обратно пропорционален слою вещества, при прохождении которого интенсивность излучения ослабляется в *е* раз. Значение показателя поглощения зависит от частоты падающего излучения, концентрации и типа поглощающих центров.

Также А. Бером в 1852 году было показано, что уменьшение интенсивности света прямо пропорционально числу содержащихся в

образце поглощающих частиц, следовательно, числу их в единице объема среды, то есть их концентрации (закон Бера)

$$k = \chi_{\nu} C, \qquad (2.2)$$

где C – концентрация, а χ_v – коэффициент пропорциональности, зависящий от частоты света и от свойств поглощающих частиц. В настоящее время стандартной записью закона Бера является

$$k = \sigma N, \tag{2.3}$$

где N – это концентрация поглощающих частиц, выраженная в см⁻³, а σ – сечение поглощения, выражаемое в см². Физический смысл сечения поглощения состоит в характеризации поглощающей способности отдельной частицы. Подставляя выражение (2.3) в выражение (2.1), можно получить закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 e^{-\sigma N l} \tag{2.4}$$

Под спектром поглощения обычно понимают зависимость показателя поглощения от длины волны или частоты. Форма спектра и его интенсивность зависят от свойств поглощающих центров и их концентрации. Как видно из уравнения (2.4), измерение спектров поглощения может дать информацию о концентрации поглощающего вещества, а также о природе поглощающих центров (по характерному положению и форме полос).

Устройство спектрофотометра, измерение спектров поглощения

На экспериментальных спектрах поглощения различным веществам соответствуют различные формы и положение полос поглощения. Для газов характерны узкие линии в спектрах поглощения, так как взаимодействие света происходит с ансамблем изолированных атомов, имеющих одинаковое строение электронных уровней. За счет однородного и неоднородного уширения спектры молекул и твердых тел имеют более широкие полосы поглощения.

При нормальных условиях большинство атомов находится в основном энергетическом состоянии, которое характеризуется минимумом энергии. При падении на атом кванта с энергией, равной величине энергетического зазора между основным и возбужденным уровнем, происходит поглощение данного фотона. При этом электрон переходит на возбужденный уровень, на котором он находится ограниченное время, и потом релаксирует обратно на основной.

Принцип измерения поглощения следующий: излучение OT широкополосного источника света попадает на диспергирующий элемент, который разлагает излучение в спектр, и при помощи щелей выделяется длина волны. Спектральная ширина щели определенная (spectral bandwidth/SBW) определяет спектральное разрешение. То есть чем шире щель - тем большей спектральной шириной обладает выходящий из монохроматора пучок света и ниже получаемое спектральное разрешение. Далее этот монохроматический пучок проходит через образец и регистрируется приемником. Прибор, предназначенный для измерения поглощения, называется спектрофотометром.

Существуют два типа спектрофотометров: одно- и двухлучевые. На рисунке 2.1 приведена простейшая схема однолучевого спектрофотометра. После прохождения монохроматора свет от источника с интенсивность I_0 падает на образец и достигает приемника, на котором регистрируется интенсивность прошедшего света *I*. По соотношению *I* к I_0 определяется пропускание образца. Такая схема проста и относительна дешева, однако подвержена погрешностям из-за непостоянства источника излучения и требует каждый раз проводить дополнительное измерение без образца для определения I_0 .



Рисунок 2.1 – Схема однолучевого спектрофотометра.

В двухлучевой конфигурации спектрофотометра (рисунок 2.2) монохроматический пучок света разделяется на два канала с помощью обтюратора, один из каналов является измерительным, а второй – каналом сравнения, также называемым опорным. Пучок в канале сравнения проходит либо через воздух, либо через эталонный образец, чистый растворитель в кювете и т.д. С помощью канала сравнения устраняют погрешности, связанные с колебанием излучения от источника света. Обтюратор по своей сути представляет вращающийся диск, разделенный на несколько секций. Минимальное количество секций составляет две, одна из которых будет пропускать свет без взаимодействия, а вторая с помощью зеркала менять путь прохождения света в приборе. Вращение обтюраторов согласуется таким образом, чтобы свет проходил либо через измерительный канал, либо через канал сравнения. Таким образом, на приемнике излучения

будут попеременно регистрироваться сигналы *I* и *I*₀. Зачастую в обтюратор добавляют непрозрачную секцию для записи темнового тока на приемнике.



Рисунок 2.2 – Схема двухлучевого спектрофотометра.

Как было описано выше, одной из основных частей спектрофотометра является источник широкополосного излучения. При работе в ИК и видимой области спектра используют галогеновую лампу, по сути представляющую собой лампу накаливания. Для УФ области необходимо добавлять дейтериевую лампу. Коротковолновое излучение может воздействовать на образцы (например, фотообесцветить краситель), поэтому обычно излучение УФ блокируется, если оно не используется для измерения в данный момент. Дейтериевая лампа используется для УФдиапазона ~190-350 нм, а галогенная лампа охватывает гораздо более широкий спектральный диапазон ~350-3500 нм. Решетка в монохроматоре является диспергирующим элементом, который отклоняет различные длины волн на разный угол. Поворот решетки на определенный угол и ограничение пучка при помощи щелей позволяет выбирать требуемую длину волны. К основным характеристикам решетки относится угловая дисперсия, которая определяется периодом решетки (число штрихов на мм), и длина волны блеска. Длина волны блеска определяет максимальное отражение и в общем случае влияет на диапазон работы решетки. Увеличение количества штрихов приводит к уменьшению количества отраженного света, но увеличивает разрешение, поэтому в зависимости от диапазона используют решетки с различным числом штрихов на мм. Для видимой и УФ области используют решетки с числом штрихов 3600-1200 шт/мм, для ближней ИК области ~600 шт/мм, в среднем ИК 300-150 шт/мм. Строго говоря, выделяемая монохроматором длина волны не является строго монохроматичной, а содержит некий диапазон длин волн. распеределение Спектральное энергии излучения на выходе ИЗ монохроматора приведено на рисунке 2.3. Для того чтобы охарактеризовать ширину этого распределения – используют величину под названием спектральная ширина щели, которая определяется как ширина спектра на половине максимальной интенсивности. В принципе, можно грубо аппроксимировать распределение энергии после монохроматора с помощью равнобедренного треугольника.



Рисунок 2.3 – Спектральное распределение энергии в излучении, прошедшем через монохроматор.

Спектральная ширина щели связана с параметрами монохроматора и может быть рассчитана следующим образом:

$$\Gamma \cong \frac{a \cdot d}{f},\tag{2.5}$$

где d - период дифракционной решетки, a – физическая ширина выходной щели, f - фокусное расстояние объектива. Необходимо оговориться, что данное приближение корректно только для дифракционных приборов, работающих в первом дифракционном порядке при небольших углах дифракции.

Чтобы различать отдельные пики в спектре, необходимо корректно выбирать ширину щели. Чем уже спектральная полоса пропускания и, следовательно, щели - тем лучше разрешение. Однако через более узкие щели будет проходить меньше света, что приведет к увеличению интенсивности шума в спектре. Точно так же более широкие щели и полоса пропускания увеличивают пропускную способность монохроматора и, следовательно, сигнал, но дают более низкое разрешение. Цель состоит в том, чтобы найти баланс между требуемым разрешением и желаемым соотношением сигнал/шум. Также важно отметить, что от исследуемой области длин волн зависит полоса пропускания. В ИК области пропускная способность меньше, чем видимой область. Поэтому в ближней инфракрасной области спектральная ширина щели может быть увеличена, чтобы позволить большему количеству света достичь приемника. Часто при снятии спектра используется переменная ширина щели, то есть щель динамически меняется в зависимости от длины волны измерения. Свет, через образец, достигает приемника излучения, прошедший где преобразуется в электрический сигнал. Тип и материал приемника определяют чувствительность и диапазон длин волн, которые могут быть детектированы. Фотоэлектронные умножители (ФЭУ) и кремниевые фотодиоды чувствительны в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн, фотосопротивление PbS и фотодиоды InGaAs используются для измерения в ближней инфракрасной области спектра. Как правило, спектрофотометры используются для измерений в широком спектральном диапазоне и содержат несколько источников и приемников излучения, меняющихся в зависимости от исследуемой области спектра.

Обычно спектрофотометры измеряют зависимость пропускания от длины волны, данная зависимость называется спектр пропускания. Под пропусканием (T) понимают отношение интенсивности прошедшего через образец света (I) к начальной интенсивности (I_0):

$$T = \frac{I}{I_0}.$$
 (2.6)

Размерность пропускания - это доли или проценты. Наряду с пропусканием часто используют оптическую плотность (D), то есть на сколько порядков ослабился прошедший через образец свет. Связь между пропусканием и оптической плотность приведена ниже:

$$D = \lg \frac{1}{T}.$$
(2.7)

Как величина пропускания, так и оптическая плотность зависят от толщины образца, то есть для сравнения поглощения разных образцов необходимо использовать показатель поглощения, входящий в закон Бугера, то есть провести нормировку на толщину образца. При известной концентрации поглощающих центров целесообразно перейти к сравнению сечений поглощения. Показатель поглощения связан с оптической плотностью простым соотношением:

$$k = 2.3 \frac{D}{l},\tag{2.8}$$

где *l* – толщина образца в см, а 2.3 – коэффициент пропорциональности между десятичным логарифмом и натуральным. Такой показатель поглощения еще называется натуральным.

Основные ошибки при измерении спектров поглощения

спектрофотометр измеряет Как было показано, изменение интенсивности прошедшего света через образец. Однако уменьшение интенсивности может происходить не только за счет поглощения. Свой вклад дают рассеяние (от поверхности и объемное), а также отражение на границах раздела сред. Наибольшим вкладом обладает рэлеевское рассеяние, то есть упругое рассеяние на частицах, чьи размеры существенно меньше длины волны. Величина рассеяния зависит от длины волны и обратно пропорциональна четвёртой степени длины волны рассеиваемого света. То есть с уменьшением длины волны величина рассеяния резко возрастает. При измерении поглощения рэлеевское рассеяние будет проявляться как дополнительная подставка, возрастающая к УФ области, см. рисунок 2.4.



Рисунок 2.4 – Спектры поглощения прозрачного и рассеивающего образцов. (1) стеклокерамика (2) стекло.

Также на спектрах проявляет себя и отражение от границы раздела сред (френелевское отражение). Величина отражения зависит от разницы показателей преломления и также возрастает с уменьшением длин волн изза дисперсии показателя преломления. Зная показатель преломления образца и его дисперсию – можно рассчитать погрешность, вносимую отражением от граней образца. При нормальном падении света на образец коэффициент отражения можно легко оценить по формуле

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2,\tag{2.9}$$

где n_1 и n_2 – это показатели преломления сред. В случае сред с сильным поглощением возможна ситуация, когда весь свет поглощается на малой толщине и не попадает на приемник.

Контрольные вопросы к главе 2

- 1. Какими величинами характеризуется поглощение оптических материалов?
- 2. Что собой представляет спектр поглощения оптического материала?
- 3. Чем обусловлена область прозрачности оптического материала?
- 4. В чем состоит физический смысл закона Бугера-Ламберта-Бера?
- 5. В чем состоит смысл сечения поглощения?
- 6. В чем состоит ключевое отличие однолучевой и двухлучевой схем спектрофотометров?
- 7. Какие требования предъявляются к источникам оптического излучения для спектрофотометров?
- 8. Как определяется параметр спектральной ширины щели?
- 9. Какое влияние оказывает рэлеевское рассеяние на измеряемые спектры поглощения?

Литература к главе 2

- 1. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер; пер с нем. Л.Н. Казанцевой, ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. М.: Техносфера, 2009. 528 с.
- 2. Тарасов, К.И. Спектральные приборы / К.И. Тарасов. Л.: Машиностроение, 1977. 368 с.
- 3. Прикладная физическая оптика / ред. В.А. Москалева. СПб.: Политехника, 1995. 527 с.
- 4. Тарасов, Л.В. Введение в квантовую оптику / Л.В. Тарасов. М.: Издательство ЛКИ, 2008. 304 с.
- 5. Зайдель, А.Н. Техника и практика спектроскопии / А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский. М.: Издательство Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1972. 376 с.
- 6. Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов / П. Герлих, Х. Каррас, Г. Кётитц, Р. Леман. М.: Наука, 1966. 208 с.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Основные закономерности люминесценции

Согласно классическому определению С.И. Вавилова, люминесценция — это излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего порядок периода световых колебаний. Первая часть определения отделяет люминесценцию от теплового излучения тел, в то время как вторая часть необходима для отделения люминесценции от отраженного и рассеянного света. С учетом современных представлений о происходящих при люминесценции, характере процессов, можно люминесценцию спонтанное испускание определить как фотона, происходящее после окончания процессов промежуточной релаксации и установления теплового квазиравновесия в возбужденном электронном состоянии. Люминесценция наблюдается для широкого круга объектов; в общем, по отношению к любому люминесцирующему веществу можно Наиболее употреблять термин люминофор. распространенными неорганическими люминофорами являются кристаллические или аморфные вещества, активированные ионами переходных и редкоземельных металлов. В качестве примера органических люминофоров можно привести многочисленные органические красители, люминесцирующие в жидких растворах.

Поскольку для возбуждения люминесценции необходимо сообщить веществу избыток энергии, естественным представляется использовать классификацию люминесценции по источнику энергии возбуждения. При этом используются приставки к термину люминесценция, например, фотолюминесценцией обозначают излучение при облучении вещества светом. Электролюминесценция происходит при пропускании через вещество электрического тока. Хемилюминесценция и биолюминесценция являются следствием протекания химических реакций, во втором случае химические реакции происходят в живом организме. Важными случаями люминесценции рентгенолюминесценция являются И катодолюминесценция, происходящие под действием ионизирующего излучения и воздействия пучка электронов соответственно. На основе данных явлений создаются методы регистрации высокоэнергетических квантов и частиц.

Люминесцентное излучение можно охарактеризовать рядом параметров:

- Спектр излучения и спектр возбуждения люминесценции;
- Время жизни люминесценции;
- Квантовый и энергетический выход люминесценции;
- Поляризация люминесценции.

Спектр люминесценции представляет распределение энергии излучения по частотам или длинам волн и может быть выражен любой

энергетической величиной, например, мощностью W(v) или W(λ). На практике измерение абсолютных энергетических величин представляет собой трудную задачу, поэтому зачастую спектры люминесценции представляются в виде интенсивности излучения I(v) или $I(\lambda)$, измеряемой в относительных единицах. Интенсивность в данном случае следует пропорциональную величину, энергетическим как понимать характеристикам излучения, таким как мощность, поток и т.д. При этом стоит учитывать, что на измеряемую интенсивность люминесценции значительное влияние оказывают условия эксперимента. Сравнение интенсивности излучения различных образцов допустимо только при тщательном воспроизведении всех условий измерения. Существенным является тот факт, что спектр люминесценции имеет характер спектральной плотности. Отсюда следует, что спектр люминесценции не одинаков при представлении в частотах и длинах волн. Действительно, мощность излучения, приходящаяся на одинаковый интервал длин волн и частот, должна быть одинакова:

$$W(v)dv = W(\lambda)d\lambda.$$
(3.1)

Учитывая, что $dv = 1/\lambda - 1/(\lambda + d\lambda)$, легко получить:

$$W(v) \propto \lambda^2 W(\lambda). \tag{3.2}$$

Стоит отметить, что спектры поглощения не требуют аналогичной коррекции при переходе от длин волн к частотам, поскольку при определении поглощения производится деление интенсивности прошедшего света на интенсивность падающего.

Существует несколько явлений, приводящих к искажению экспериментально наблюдаемых спектров излучения. Важным является тот факт, что линии в спектрах излучения претерпевают уширение, которое можно разделить на однородное и неоднородное уширение. Однородное уширение одинаково для всех излучателей в исследуемой системе. такого уширения является радиационное Классическим примером уширение спектральной линии, связанное с конечной длительностью излучения элементарного излучателя. Неоднородное уширение является следствием того, что отдельные излучатели в системе обладают различными свойствами. Примером может быть доплеровское уширение спектральных линий вещества в газовой фазе. За счет различной скорости движения излучателей происходит сдвиг их частот излучения, приводящий к наблюдению суммарного уширенного контура спектральных линий. Применительно к материалам фотоники можно выделить важный случай штарковского расщепления спектральных линий. Эффект Штарка заключается в расщеплении спектральных линий при воздействии внешнего

31

электрического поля. Для примесных ионов-активаторов внешним полем являются электрические поля окружающих атомов материала-матрицы. В кристаллах уровни всех примесных ионов будут расщеплены одинаковы и уширены однородно, что является следствием упорядоченной структуры кристаллического вещества. Напротив, для стекол характерно отсутствие трансляционной симметрии, что приводит к различному окружению ионов-активаторов и неоднородному уширению их спектров. На рисунке 3.1 приведено сравнение спектров люминесценции ионов Nd³⁺ в кристалле и стекле. Видно, что в кристаллическом окружении ярко проявляется штарковская структура полосы люминесценции, тогда как в стекле для того же электронного перехода наблюдается сплошной контур. Для спектров поглощения будут наблюдаться аналогичные закономерности.



Рисунок 3.1 – Спектры люминесценции ионов Nd³⁺ в стекле ГЛС-22П (1) и кристалле алюмо-иттриевого граната (2).

Зачастую спектр люминесценции перекрывается co спектром поглощения, что приводит к частичному поглощению излучения люминесценции самим образцом. Такое явление называется реабсорбцией или перепоглощением. Присутствие реабсорбции в системе приводит к длинноволновому смещению максимума спектра люминесценции. На рисунке 3.2 приведены нормированные спектры поглощения И люминесценции раствора родамина 6G. Видно, что при увеличении концентрации красителя наблюдается сдвиг максимума полосы люминесценции.



Рисунок 3.2 – Нормированные спектры поглощения (1) и люминесценции (2), (3) раствора родамина 6Ж. Разница в положении спектров (2) и (3) связана с увеличением концентрации красителя и усилением реабсорбции.

В случае сильного перекрытия спектров люминесценции И поглощения влияние реабсорбции на спектр люминесценции может быть очень велико. На рисунке 3.3 приведены спектры поглощения и люминесценции стекла, активированного ионами Yb³⁺, для которых наблюдается сильное перекрытие спектров. Спектр 3 получен для объемного образца, видно, что реабсорбция изучения приводит к коротковолновой уменьшению интенсивности части В полосы люминесценции и появлению провала, соответствующего максимуму полосы поглощения. Для спектра 2 влияние реабсорбции было сведено к минимуму с помощью измельчения образца стекла и помещению его в глицерин для минимизации рассеяния света.



Рисунок 3.3 – Нормированные спектры поглощения (1) и люминесценции (2), (3) стекла, активированного ионами Yb³⁺.

Спектр возбуждения люминесценции, как и спектр излучения люминесценции, представлен в виде зависимости I(v) или $I(\lambda)$, однако в данном случае измеряется зависимость интенсивности от длины волны или частоты возбуждающего излучения. Таким образом, спектр возбуждения люминесценции эффективность характеризует возбуждения люминесценции исследуемого образца разными длинами волн. Для возбуждения малой оптической плотностью образцов с спектр люминесценции, как правило, совпадает со спектром поглощения при учете распределения энергии в спектре возбуждающего источника излучения. При сравнении спектров возбуждения люминесценции и спектров поглощения необходимо учитывать, что в исследуемом образце может наблюдаться поглощение света за счет примесей или собственного поглощения материала. В таком случае могут наблюдаться значительные различия между данными спектрами.

Время жизни люминесценции можно определить как время, в течение которого интенсивность люминесценции уменьшается в *е* раз после импульсного возбуждения. В простейшем случае изменение населенности возбужденного энергетического уровня после импульсного возбуждения можно описать следующим уравнением:

$$\frac{dN}{dt} = -(k_r + k_{nr})N, \qquad (3.3)$$

где $k_{\rm r}$ - константа скорости излучательных переходов, $k_{\rm nr}$ - константа скорости безызлучательных переходов. После интегрирования выражения (3.3) получается:

$$N = N_0 e^{-(k_r + k_{nr})t} = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$
(3.4)

где N_0 - это населенность энергетического уровня в начальный момент времени, а τ - время жизни люминесценции. Поскольку можно принять, что $I(t) \sim N(t)$, выражение (3.4) описывает затухание люминесценции в простейшем случае. При отсутствии безызлучательных потерь энергии электронного возбуждения время жизни определяется исключительно k_r . В таком случае можно ввести понятие радиационного времени жизни τ_r . Радиационное время жизни можно вычислить при известном спектре сечения поглощения излучательных центров.

Зачастую при исследовании сложных систем кинетика затухания люминесценции может быть представлена в виде суммы нескольких экспоненциальных функций:

$$I = \sum \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}},\tag{3.5}$$

где α_i - амплитуда *i*-ой компоненты люминесценции, τ_i - время жизни *i*-ой компоненты люминесценции. Поскольку интерпретация физического смысла отдельных компонент часто затруднительна, исследователи могут использовать среднее время жизни для характеризации затухания люминесценции:

$$\tau_{\rm av} = \sum f_i \tau_i, \tag{3.6}$$

где f_i - доля *i*-ой компоненты люминесценции, которая определяется как

$$f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum \alpha_i \tau_i}.$$
(3.7)

Наиболее простым и наглядным методом анализа кинетики затухания люминесценции на наличие нескольких компонент является представление кинетики в полулогарифмическом масштабе. Действительно, при логарифмировании уравнения (3.4) получается линейное уравнение. Таким образом, в случае если кинетика затухания люминесценции действительно описывается экспоненциальной функцией, после логарифмирования данные о затухании люминесценции будут представлены прямой, см. рисунок 3.4.



Рисунок 3.4 — Сравнение кинетики затухания люминесценции ионов европия в виде 1 - I(t) и 2 - $\ln(I(t))$.

При экспериментальном исследовании люминесценции, как правило используют возбуждающие импульсы, которые значительно короче измеряемого времени жизни люминесценции. Вместе с тем наблюдаемая экспериментальная кинетика представляет собой свертку функции импульса возбуждения и функции, описывающей затухание люминесценции:
$$R(t) = E(t) * I(t) = \int_{-\infty}^{t} E(t')I(t-t') dt'.$$
 (3.8)

С точки зрения обработки экспериментальных данных это значит, что для корректного измерения кинетики затухания люминесценции необходимо записать отклик установки на возбуждающий импульс, то есть аппаратную функцию установки, и провести операцию обратной свертки. При использовании возбуждающего импульса, длительность которого много меньше времени жизни люминесценции, его можно представить в виде дельта-функции. В таком случае можно считать, что R(t) = I(t).

Время жизни люминесценции может принимать значения в широком диапазоне от нескольких секунд до пикосекунд. С временем жизни люминесценции связано историческое разделение явлений люминесценции на флуоресценцию и фосфоресценцию. К флуоресценции относят излучение с коротким временем жизни порядка наносекунд или короче, к фосфоресценции относят излучение с более длинным временем жизни порядка микросекунд или длиннее. Иногда данные термины используются для обозначения переходов в органических молекулах между состояниями одной мультиплетности для флуоресценции и состояниями разной мультиплетности для фосфоресценции.

Следует отметить, что наличие реабсорбции приводит к затягиванию кинетики затухания люминесценции, однако экспоненциальный характер затухания остается неизменным. Увеличение времени жизни люминесценции из-за реабсорбции можно приближенно оценить следующим образом:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 - Q\Phi_0},\tag{3.9}$$

где Q - доля реабсорбируемой люминесценции, Φ_0 - квантовый выход люминесценции при отсутствии реабсорбции. Здесь следует особенно отметить, что конкретный характер затягивания времени люминесценции сильно зависит от геометрических параметров постановки эксперимента, свойств образца и т.д., так что уравнение (3.9) подходит только для грубых оценок. Для минимизации эффекта реабсорбции на наблюдаемую люминесценцию проводят измерения для образцов с низкой концентрацией, либо уменьшают толщину образца вплоть до его измельчения в ступке.

Эффективность люминесценции определяется квантовым выходом Φ . Квантовый выход представляет собой отношение излученных веществом фотонов $N_{\rm em}$ к количеству поглощенных фотонов $N_{\rm abs}$ и связан с константами скорости излучательных и безызлучательных процессов:

$$\Phi = \frac{N_{\rm em}}{N_{\rm abs}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}.$$
(3.10)

Чтобы учесть потери энергии при релаксационных процессах, сопутствующих люминесценции, используется энергетический выход люминесценции:

$$\beta = \frac{N_{\rm em}E_{\rm em}}{N_{\rm abs}E_{\rm abs}} = \Phi \frac{E_{\rm em}}{E_{\rm abs}},\tag{3.11}$$

где $E_{\rm em}$ и $E_{\rm abs}$ – это энергии излученного и поглощенного фотонов соответственно.

Поскольку положение спектра люминесценции не зависит от длины волны возбуждения, очевидно, что энергетический выход люминесценции использовании при будет уменьшаться более коротковолнового возбуждения. Также известно, что квантовый выход люминесценции не зависит от длины волны возбуждения. Данный факт был впервые экспериментально установлен С.И. Вавиловым и известен как закон Вавилова. Уменьшение квантового выхода люминесценции в силу различных причин называется тушением люминесценции. Отдельно выделяют концентрационное тушение, проявляющееся в снижении квантового выхода люминесценции при увеличении концентрации люминофора. Стоит кратко рассмотреть влияние реабсорбции на квантовый выход люминесценции. Понятно, что при квантовом выходе менее единицы реабсорбция будет квантовый снижать выход люминесценции. Приближенно квантовый выход люминесценции при наличии реабсорбции можно выразить следующим образом:

$$\Phi = \frac{\Phi_0 (1 - Q)}{1 - Q \Phi_0},\tag{3.12}$$

где Φ_0 - это квантовый выход люминесценции без реабсорбции, а Q - это реабсорбируемая часть спектра люминесценции, которая выражает перекрытие спектров излучения и поглощения. При единичном квантовом выходе $\Phi = \Phi_0$, увеличение параметра Q приводит к снижению Φ . Выражение (3.12) можно использовать при условии Q < 0,5 и больших значениях Φ_0 .

В периодической литературе часто применяются термины internal quantum efficiency (внутренняя квантовая эффективность) и external quantum efficiency (внешняя квантовая эффективность). Первый термин по сути совпадает с величиной квантового выхода, выраженной через вероятности излучательных и безызлучательных процессов. Второй термин имеет

важное значение для прикладных разработок в области люминофоров. При наличии постороннего поглощения в системе на длине волны возбуждения люминофора или в области люминесценции наблюдается снижение переизлучения эффективности света без изменения собственного квантового выхода люминесценции отдельного излучателя. Для этих случаев используется общий термин эффект внутреннего фильтра. При характеризации такого рода случаев пользуются внешней квантовой эффективностью, включающей потери света на посторонних примесях. Еще характеризация эффективности случаем одним является сенсибилизованной люминесценции. При сенсибилизации люминесценции происходит возбуждение донора энергии с последующей передачей энергии электронного возбуждения акцептору энергии, люминесценция которого наблюдается в эксперименте. В таком случае эффективность переизлучения будет определяться как квантовым света системой выходом люминесценции акцептора, так и эффективностью переноса энергии от донора к акцептору.

При возбуждении люминесценции поляризованным светом возможно наблюдение поляризации и в излучении. При исследовании поляризованной люминесценции используется схема с двумя поляризаторами. Первый поляризатор служит для возбуждения люминесценции линейно поляризованным излучением, второй находится перед приемником излучения и выполняет функцию анализатора. Спектры излучения при этом записываются при параллельных и скрещенных поляризаторах. Для того чтобы охарактеризовать поляризацию люминесценции, используется либо степень поляризации:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}},\tag{3.13}$$

либо анизотропия испускания:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}},\tag{3.14}$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} – это интенсивность люминесценции при параллельных и скрещенных поляризаторах соответственно.

Для люминесценции в целом характерен длинноволновый сдвиг спектра излучения относительно спектра поглощения. Разница между максимумами спектров поглощения и излучения называется стоксовым сдвигом и может быть выражена в любой энергетической величине. При выражении стоксова сдвига в единицах длин волн надо помнить, что одинаковые величины для стоксова сдвига в разных областях спектра будут соответствовать различным потерям энергии.

Экспериментальные методы люминесцентной спектроскопии

Для измерения люминесценции доступен большой набор экспериментальных методов и приборов. Общими узлами различных приборов являются источник света для возбуждения люминесценции и приемник излучения для регистрации люминесценции. Для выделения длины волны возбуждения из спектра источника излучения и отделения люминесценции от рассеянного света используются светофильтры и монохроматоры. Рассмотрим схему спектрофлуориметра, изображенную на рисунке 3.5.



Рисунок 3.5 – Схема спектрофлуориметра.

В качестве источника излучения в спектрофлуориметрах часто используются ксеноновые лампы, обладающие сплошным спектром излучения в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазоне с резкими спектральными линиями в области ~450 нм и ~800 нм. Излучение от источника света проходит через монохроматор #1 и фокусируется на исследуемом образце. Монохроматор #2 устанавливается на длину волны, соответствующую люминесценции. За монохроматором #2 устанавливают фотоприемник. Как правило, в качестве фотоприемника применяются фотоэлектронные умножители (ФЭУ), которые обладают высокой чувствительностью, однако ограничены спектральным диапазоном. Для большинства ФЭУ максимум спектральной чувствительности приходится на сине-зеленую область спектра и резко падает в длинноволновой области спектра. Длинноволновая граница чувствительности ФЭУ определяется границей фотоэффекта материала фотокатода и обычно красной располагается в области 700-900 нм. В настоящее время существуют ФЭУ с областью чувствительности до 1700 нм, однако для их работы требуется дополнительное охлаждение. В основном для наблюдения люминесценции

в инфракрасной области спектра используются полупроводниковые приемники на внутреннем фотоэффекте. С помощью спектрофлуориметра можно записать спектр излучения люминесценции и спектр возбуждения люминесценции. При записи спектра излучения люминесценции образец облучается возбуждающим излучением фиксированной длины волны с монохроматора #1, в то время как монохроматор #2 помошью последовательно выделяет различные длины волн люминесценции. При записи спектра возбуждения люминесценции наоборот монохроматор #2 устанавливается на фиксированную длину волны, а монохроматор #1 последовательно облучает образец различными длинами волн. В общем случае спектр возбуждения люминесценции должен совпадать со спектром поглощения, однако на практике это наблюдается только для образцов с оптической плотностью. Наблюдаемая интенсивность низкой люминесценции пропорциональна сечению поглощения молекул или ионов, их концентрации, квантовому выходу люминесценции, а также интенсивности возбуждающего света. По сравнению с поглощением, люминесцентными методами можно детектировать намного меньшие концентрации вещества, вплоть до одиночных молекул. Необходимо отметить, что зачастую для измерения люминесценции недостаточно использовать готовые приборы и необходимо собирать экспериментальные установки, включающие в себя требуемую комбинацию источников и приемников излучения, монохроматоров, объективов, фильтров и любых других дополнительных компонентов. Вместе с тем все принципы регистрации спектров излучения и возбуждения люминесценции остаются неизменными.

Наблюдаемые спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции искажаются из-за конструктивных особенностей отдельных элементов приборов. Наиболее очевидные причины искажения экспериментальных данных – это неравномерное распределение энергии в спектре источника излучения и спектральная чувствительность приемника излучения. При отсутствии коррекции на распределение энергии в спектре источника излучения в спектрах возбуждения люминесценции будут наблюдаться выбросы, соответствующие полосам излучения ксенона.

Для коррекции на спектр излучения лампы обычно применяют высококонцентрированные растворы красителей, которые поглощают практически все излучение в широком спектре и сохраняют при этом достаточный квантовый выход люминесценции. При записи спектра возбуждения такого образца наблюдаемый сигнал будет пропорционален только энергии возбуждающего излучения, за счет полного поглощения света и постоянства квантового выхода. Наиболее распространенным красителем для калибровки возбуждающего источника света является родамин Б, который поглощает в области 200 - 600 нм при достаточной концентрации. При измерении спектров люминесценции наблюдаемый сигнал может быть представлен в виде

$$I_{\mathcal{H}(\lambda)} = I_{ucm}(\lambda)k(\lambda), \qquad (3.15)$$

где $I_{3\kappa cn}(\lambda)$ - экспериментально измеренный спектр люминесценции, $I_{ucm}(\lambda)$ - истинный спектр люминесценции, $k(\lambda)$ - спектральная чувствительность прибора. Очевидно, что для восстановления истинного спектра люминесценции необходимо определить $k(\lambda)$. Наиболее распространенным методом определения спектральной чувствительности установки является использование эталонных источников света с известным характером распределения энергии в спектре. Как правило, используют лампы накаливания с известной цветовой температурой, спектр излучения которых можно рассчитать с помощью законов теплового излучения.

Реже применяется методика определения спектральной чувствительности с помощью люминесцентных стандартов. В основном люминесцентные стандарты представляют собой растворы молекул с известными спектрами люминесценции. По сравнению с эталонными источниками излучения такой метод проще в реализации, однако стоит учитывать, что относительно узкая линия люминесценции молекул приводит к необходимости использовать несколько стандартов, чтобы провести корректировку прибора. В настоящий момент коммерчески доступны наборы стандартов спектральной для определения чувствительности установки в диапазоне ~300-750 нм.

Для измерения кинетики люминесценции, как правило, применяют импульсные источники излучения. Это могут быть как импульсные лазеры, так и светодиоды или газоразрядные лампы. Ключевым вопросом в данном случае являются временные параметры импульса возбуждающего излучения, который должен быть значительно короче, чем измеряемое время жизни люминесценции. Схема типичной установки для измерения времени жизни люминесценции изображена на рисунке 3.6.



Рисунок 3.6 – Схема установки для измерения времени жизни люминесценции.

Возбуждающий импульс от источника света фокусируется на образце, после чего люминесценция выделяется с помощью фильтров или регистрируется приемнике излучения. монохроматора И на При необходимости записать аппаратную функцию установки вместо образца помещают рассеивающий объект. Для временной развертки сигнала люминесценции используют осциллограф. Диапазон доступных для измерения времен жизни люминесценции определяется длиной импульса временными параметрами фотоприемника и полосой возбуждения, осциллографа. Полоса пропускания пропускания осциллографа определяется частотой, при которой амплитуда синусоидального сигнала уменьшается на 3 дБ по сравнению с амплитудой сигнала, измеренной на Наиболее временной опорной частоте. важной характеристикой приемников излучения является время нарастания сигнала (rise time), определяемое как время, за которое интенсивность сигнала увеличивается 90%. Характерные времена нарастания сигнала от 10% ЛО лля фотоумножителей составляют ~1-10 нс. Для фотодиодов время нарастания сигнала меняется в очень широком диапазоне: от мкс до пс, в зависимости от конкретного приемника излучения.

Зачастую для измерения времени жизни в диапазоне наносекунд или пикосекунд применяют метод время-коррелированного счета одиночных фотонов (time-correlated single photon counting - TCSPC). Данный метод облучении образца последовательностью основан на коротких возбуждающих импульсов малой интенсивности с частотой ~10 МГц. После возбуждения люминесцирующего центра коротким импульсом можно измерить время задержки, через которое излученный фотон люминесценции будет зарегистрирован приемником. При множественном повторении эксперимента можно построить распределение количества такого регистрируемых фотонов по времени задержки, которое будет представлять собой кинетику затухания люминесценции. На рисунке 3.7 представлена схема основных узлов установки для TCSPC.

Импульсное излучение от источника света попадает на светоделитель и далее используется для запуска измерения с помощью фотоприемника #1 и перевода образца в возбужденное состояние. Люминесценция от образца попадает на фотоприемник #2 и дает сигнал для окончания измерения. Роль дискриминатора заключается в точном отсчете времени начала или окончания измерения. выходных Из-за флуктуации сигналов фотоэлектронных умножителей одиночных ОТ фотонов активация измерения при достижении заданного уровня сигнала будет вносить значительную временную погрешность. Отсчет времени производится с времени в амплитуду (time-to-amplitude преобразователя помощью converter), который поступают управляющие на сигналы OT дискриминаторов. Данный компонент по сути представляет собой конденсатор, напряжение на котором линейно возрастает в зависимости от

времени. При достижении максимального напряжения происходит его сброс и считается, что в данной итерации процесса возбуждения не было зарегистрировано ни одного фотона. В случае если от фотоприемника #2 окончании измерения, аналогово-цифровой поступил сигнал об преобразователь записывает в память компьютера величину накопленного напряжения, которая линейно связана с временем задержки. Стоит отметить, что В случае если после возбуждающего импульса на фотоприемник #2 попадает более одного фотона, электроника зарегистрирует только приход первого кванта. Для того чтобы избежать искажения данных вследствие потери информации о части фотонов, возбуждающего уменьшается настолько, интенсивность света что регистрация фотона происходит только в одном возбуждающем импульсе из нескольких десятков.



Рисунок 3.7 – Схема установки время-коррелированного счета одиночных фотонов.

Существует несколько методов измерения квантового выхода люминесценции. Относительный квантовый выход определяется путем сравнения люминесценции неизвестного образца с люминесценцией эталона в одинаковых условиях. В качестве эталона, как правило, используют раствор родамина 6Ж или хинин сульфата, однако в периодической литературе можно найти примеры и других эталонов квантового выхода люминесценции. Для определения относительного квантового выхода необходимо измерить спектры поглощения и спектры люминесценции образцов. Тогда квантовый выход можно рассчитать по формуле

$$\Phi_x = \Phi_{st} \frac{1 - 10^{D_{st}}}{1 - 10^{D_x}} \frac{\int I_x d\lambda}{\int I_{st} d\lambda} \frac{n_x^2}{n_{st}^2},$$
(3.16)

где Φ - квантовый выход, D - оптическая плотность, n - показатель преломления среды, *Id* - интегральная интенсивность люминесценции. Индексы st соответствуют эталону люминесценции, индексы x неизвестному образцу. Для снижения погрешности желательно выбирать эталон с близкими спектральными характеристиками к исследуемому образцу. Необходимо обязательно выполнить коррекцию измеряемых спектров люминесценции на чувствительность приемника излучения и распределение энергии в спектре источника возбуждающего света. При измерении квантового выхода необходимо учитывать, что наблюдаемая интенсивность сигнала пропорциональна энергии падающего излучения, а не количеству квантов. Для того чтобы перевести спектр излучения из энергетической величины в квантовую, необходимо разделить каждую точку на значение энергии фотона соответствующей частоты. Поскольку спектры люминесценции обычно записываются в относительных единицах, данная операция эквивалентна умножению на λ. Зачастую в приборах предусмотрена коррекция спектров на чувствительность приемника или представление спектров в относительных единицах, пропорциональных количеству квантов, что необходимо учитывать при выполнении расчетов. Показатели преломления среды введены в выражение (3.16) для учета различного преломления света люминесценции при выходе из среды. Рекомендуется не использовать образцы с большой оптической плотностью, чтобы избежать реабсорбции люминесценции.

Для измерения *абсолютного квантового выхода* применяются установки с интегрирующей сферой. Установки с интегрирующей сферой используют такие же узлы, как и любые другие установки для измерения люминесценции, однако образец при измерении помещается в полую сферу, покрытую изнутри материалом, обеспечивающим высокое отражение как возбуждающего излучения, так и люминесценции. Как правило, в видимой области спектра используют интегрирующие сферы, покрытые сульфатом бария. Подобная геометрия эксперимента позволяет собирать практически все излучение от образца, за исключением входного порта сферы и незначительных потерь на поглощение света на стенках сферы. На рисунке 3.8 изображены типичные результаты при измерении абсолютного квантового выхода люминесценции. Количество поглощенного света можно определить как разницу между кривыми 1 и 2 в области 380-400 нм, количество излучаемого света определяется площадью под пиками люминесценции образца.



Рисунок 3.8 – Пример спектров, полученных при измерении абсолютного квантового выхода люминесценции при возбуждении 393 нм. 1 - спектр, зарегистрированный без образца. 2 - спектр, зарегистрированный с образцом кристаллического порошка, активированного ионами Eu³⁺, длинноволновая часть спектра приведена в увеличенном масштабе.

Для ионов лантаноидов часто применяют метод определения квантового выхода, который можно назвать косвенным. Из спектра сечения поглощения можно рассчитать радиационное время жизни τ_r для переходов с первого возбужденного уровня в основное состояние. Тогда квантовый выход можно определить как

$$\Phi = \frac{\tau}{\tau_r},\tag{3.17}$$

где *т* это экспериментально измеряемое время жизни. Для расчета радиационного времени жизни более высоких возбужденным состояний применяется теория Джадда-Офельта.

Техническое применение люминесценции очень обширно. Наиболее массово люминесценция используется в бытовых источниках света, где люминофор на поверхности лампы возбуждается либо за счет протекания разряда в парах ртути, либо за счет синего светодиода. Световая отдача люминесцентных источников света значительно выше, чем у ламп накаливания, что обеспечивает их лучшую энергоэффективность. Другим распространенным применением люминесцентных материалов является нанесение скрытых меток, предназначенных для защиты объектов от подделок. Чаще всего таким способом защищают от подделки денежные знаки, однако схожие метки могут применяться и для документов или предметов искусства. Также практически любые экраны в настоящее время содержат электролюминесцентные компоненты. Люминесценция

45

применяется для визуализации и регистрации невидимого излучения, включая ультрафиолет, инфракрасное излучение, ионизирующее излучение. Среди других областей использования люминесценции можно выделить разнообразные датчики и аналитическое применение люминесценции в биологии и медицине.

Контрольные вопросы к главе 3

- 1. Какие параметры используются для характеризации излучения люминесценции?
- 2. В каких единицах можно представить спектр люминесценции?
- 3. Как классифицируется люминесценция по времени жизни?
- 4. В чем отличие квантового и энергетического выходов люминесценции?
- 5. Какое влияние оказывает реабсорбция излучения на спектр люминесценции?
- 6. Какие источники и приемники излучения характерны для экспериментов по регистрации спектров люминесценции?
- 7. Какие источники излучения применяются для измерения времени жизни люминесценции?
- 8. Перечислите методы измерения квантового выхода люминесценции.

Литература к главе 3

- 1. Галанин, М.Д. Люминесценция молекул и кристаллов / М.Д. Галанин. М.: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 1999. 200 с.
- 2. Lakowicz, J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. Third edition / J.R. Lakowicz. Springer, 2006. 954 c.
- 3. Valeur, B. Molecular fluorescence. Second edition / B. Valeur, M.N. Berberan-Santos. Wiley-VCH, 2012. 569 c.
- 4. Лебедева, В.В. Экспериментальная оптика. 4-е изд. / В.В. Лебедева. М.: Физический факультет МГУ им М.В. Ломоносова, 2005. – 282 с.
- 5. Арбузов, В.И. Основы практической спектроскопии оптических материалов / В.И. Арбузов. СПб.: Национальный исследовательский университет ИТМО, 2014. 186 с.
- 6. Würth, C. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples / C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger // Nature Protocols. 2013. №8. 1535-1550.
- 7. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер; пер с нем. Л.Н. Казанцевой, ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. М.: Техносфера, 2009. 528 с.
- Зайдель, А.Н. Техника и практика спектроскопии / А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский. – М.: Издательство Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1972. – 376 с.

ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Формирование спектров инфракрасного поглощения

Фурье-спектроскопия является разновидностью спектроскопии поглощения и, как правило, применяется в диапазоне 400 - 4000 см⁻¹ (2,5 -25 мкм). В отличие от дисперсионной спектроскопии, Фурье-спектрометры не содержат диспергирующих элементов и используют другой принцип регистрации спектров. Поглощение света в среднем ИК диапазоне обусловлено возбуждением колебаний в веществе. Для описания колебательного движения двухатомных молекул используют модели гармонического и ангармонического осциллятора. Поскольку колебания молекул носят ангармонический характер, далее мы не будет рассматривать случай гармонических колебаний. Энергию ангармонического осциллятора можно приближенно описать функцией Морзе:

$$E = D_e \left(1 - e^{a(r_e - r)} \right)^2, \tag{4.1}$$

где D_e - энергия диссоциации молекулы, a - постоянная, характерная для выбранной молекулы, $(r_e - r)$ - смещение молекулы из состояния равновесия. Данная функция учитывает, что при растяжении связи наступает диссоциация молекулы, а при сжатии молекулы энергия начинает резко возрастать. На рисунке 4.1 изображена кривая, описываемая функцией Морзе с разрешенными уровнями колебательной энергии.



Рисунок 4.1 – Ангармонический потенциал двухатомной молекулы, описываемый функцией Морзе.

Решая уравнение Шрёдингера с ангармоническим потенциалом, можно получить выражение, определяющее энергию колебательных состояний молекулы:

$$E_{\upsilon} = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_{\text{кол}} - \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)^2 \chi_e \tilde{\nu}_{\text{кол}} + \dots, \qquad (4.2)$$

где v – колебательное квантовое число, χ_e – постоянная ангармоничности, величина которой составляет ~0.01, $\tilde{\nu}_{\text{кол}}$ – частота колебания, выраженная в волновых числах. В принципе выражение (4.2) является приближенным. При точной записи в него необходимо ввести члены высшего порядка, которые не оказывают значительного влияния на положение уровней колебательной энергии в первом приближении. Для ангармонического осциллятора разрешены энергетические переходы с изменением квантового колебательного числа $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ и т.д. Таким образом, в спектре поглощения ангармонического осциллятора присутствуют частоты. соответствующие обертонам основной частоты колебания. Также можно увеличении колебательного что при квантового заметить. числа энергетические зазоры между уровнями уменьшаются, то есть при возбуждении обертонов больших порядков должен наблюдаться сплошной спектр поглощения. На практике возможно наблюдение обертонов только с малыми значениями колебательного квантового числа, так как сечение поглощения уменьшается экспоненциально с увеличением номера обертона.

Стоит отметить, что для молекул в газовой фазе колебательные полосы могут обладать тонкой структурой, связанной с вращением молекул. В таком случае говорят о колебательно-вращательных спектрах поглощения, поскольку при переходе молекул из одного состояния в другое меняется как колебательная энергия, так и вращательная энергия. Для вещества в конденсированной фазе такого рода структуры полос поглощения наблюдаться не может. В качестве примера полосы поглощения с вращательной структурой на рисунке 4.2 изображена одна из полос поглощения водяного пара.

Количество возможных колебания определяется числом атомов молекуле и может быть выражено следующим образом для нелинейной молекулы: 3N-6, где N – число атомов. Для линейных молекул число колебаний записывается выражением: 3N-5. Поскольку для неароматических молекул число связей будет N-1, понятно, что N-1 колебаний будут валентными, то есть направленными вдоль химических связей. Остальные же колебания будут изменять углы между связями, такие колебания называются деформационными.



Рисунок 4.2 – Спектр поглощения водяного пара с вращательной структурой.

Понятно, что у двухатомных молекул, которые с необходимостью являются линейными, будет существовать только одно колебание (3N-5=1). Однако без рассмотрения конкретной молекулы ничего нельзя сказать про активность этого колебания в спектре поглощения, его интенсивность и интенсивность его обертонов. Рассмотрим нелинейную трехатомную молекулу H₂O. На рисунке 4.3 показаны возможные колебания молекулы H₂O, такие колебания называются нормальными, так как все атомы движутся с одной фазой и частотой. Как видно из подписи на рисунке 4.3, колебания дополнительно классифицируются на симметричные и асимметричные.



Не все возможные колебания молекулы можно возбудить с помощью поглощения ИК излучения. Необходимым условием для поглощения света является изменение дипольного момента молекулы в процессе колебания. Рассмотрим молекулу CO₂, для которой возможны три различных колебания, изображенные на рисунке 4.4. Два из этих колебаний относятся к валентным колебаниям, то есть сопровождаются изменением длины химических связей. Поскольку молекула CO₂ симметрична, легко понять,

что при колебании 1 дипольный момент молекулы равен нулю и не может изменяться, то есть такое колебание не проявляется в ИК спектре. Изучение колебаний возможно при исследовании такого рода спектров комбинационного рассеяния света. Колебание 2 на рисунке 4.4 относится к асимметричным валентным колебаниям, так как в этом случае электронная плотность молекулы распределена неравномерно - такое колебание будет проявляться в спектре ИК поглощения. Такая же логика рассуждений справедлива для деформационного колебания 3. Поскольку СО₂ является линейной молекулой, в отличие от H_2O , мы можем ожидать 3N-5 = 4различных колебания. Однако деформационное колебание может происходить в двух взаимоперпендикулярных плоскостях, то есть данное колебание двукратно вырождено. Вообще говоря, колебания реальной молекулы нельзя считать полностью независимыми друг от друга. По этой причине наряду с обертонами в спектрах поглощения могут наблюдаться комбинированные колебания с составными или разностными частотами основных колебаний. Иными словами, частоты таких колебаний будут представлять собой сумму или разность двух отдельных колебаний или их обертонов. Как правило, интенсивность таких колебаний невелика.



Устройство Фурье-спектрометра

спектры инфракрасной Исторически поглощения В области измерялись дисперсионными приборами, аналогичными рассмотренным во второй главе. Основное отличие от приборов для ультрафиолетовой и видимой области спектра состоит в использовании других источников и приемников излучения, а также оптических материалов. В настоящее время дисперсионные приборы для инфракрасной области спектра полностью вытеснены Фурье-спектрометрами. Общая схема Фурье-спектрометра изображена на рисунке 4.5. Основой оптической схемы Фурье-спектрометра является интерферометр Майкельсона. Пучок света от источника падает на светоделитель и после прохождения двух ветвей интерферометра попадает на приемник излучения. В зависимости от разности хода между пучками света, отраженными от подвижного и неподвижного зеркал, сигнал на фотоприемнике будет менять свою интенсивность.



Рисунок 4.5 – Схема Фурье-спектрометра.

Рассмотрим подробнее формирование сигнала на фотоприемнике в процессе измерений. Пусть в интерферометр попадает монохроматическая волна, тогда интенсивность сигнала на фотоприемнике будет описываться следующим уравнением:

$$I(\delta) = 0.5I(\tilde{\nu}_0)(1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}_0\delta), \qquad (4.3)$$

где δ – разность хода между двумя ветвями интерферометра, $\tilde{\nu}_0$ – волновое число, соответствующее длине волны входного излучения. Важно отметить, что волновые числа в спектроскопии обычно выражаются в см⁻¹ и определяются соотношением

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}.\tag{4.4}$$

Очевидно, что в уравнении (4.3) присутствуют постоянная и переменная части. В Фурье-спектрометрии переменную часть уравнения (4.3) называют интерферограммой, для идеального прибора она задается уравнением

$$I(\delta) = 0.5I(\tilde{\nu}_0) \cos 2\pi \tilde{\nu}_0 \delta. \tag{4.5}$$

В реальном приборе необходимо учесть спектральную чувствительность приемника излучения *G*. Далее, реальные светоделители разбивают световой пучок на два пучка, интенсивность которых несколько отличается. Для того чтобы учесть параметры светоделителя, вводится

дополнительный множитель *H*. Тогда сигнал на приемнике, формирующий реальную интерферограмму, будет задаваться уравнением

$$S(\delta) = 0.5H(\tilde{\nu}_0)G(\tilde{\nu}_0)I(\tilde{\nu}_0)\cos 2\pi\tilde{\nu}_0\delta = B(\tilde{\nu}_0)\cos 2\pi\tilde{\nu}_0\delta.$$
(4.6)

Переходя к источнику широкого спектра, можно записать интерферограмму как

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta \, d\tilde{\nu}.$$
(4.7)

Тогда, имея экспериментально измеренную интерферограмму, с помощью Фурье-преобразования можно восстановить спектр источника:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta \, d\delta.$$
(4.8)

Поскольку $S(\delta)$ является четной функцией, уравнение (4.8) можно переписать в виде

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_{0}^{+\infty} S(\delta) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta \, d\delta.$$
(4.9)

Таким образом, можно измерить полный спектр излучения с бесконечным разрешением при изменении разности хода от 0 до +∞. Очевидно, что для реального прибора это невозможно. Разрешение Фурьеспектрометра связано с максимальной разностью хода между плечами монохроматора следующим образом:

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{1}{\delta_{\max}}.$$
(4.10)

При измерении монохроматического излучения интерферограмма будет представлять собой бесконечную периодическую функцию. На рисунке 4.6 представлен пример реальной спектральной линии и соответствующей ему интерферограммы.



Рисунок 4.6 – Спектральная линия и соответствующая интерферограмма.

Идеальным источником излучения для измерения спектров поглощения в инфракрасном диапазоне является абсолютно черное тело, спектральная плотность излучения которого описывается формулой Планка. Для реальных источников теплового излучения необходимо учитывать зависимость их излучательной способности от частоты излучения. Поскольку интенсивность теплового излучения увеличивается с повышением температуры, желательно использовать источники излучения, которые функционируют при максимально возможной температуре. Стоит отметить, что обыкновенные лампы накаливания с вольфрамовой спиралью не подходят для среднего ИК диапазона из-за непрозрачности стеклянной колбы. Таким образом, тепловые источники излучения среднего ИК диапазона должны быть достаточно устойчивыми для работы при непосредственном контакте с атмосферой. Наиболее используемым источником излучения является стержень из карбида кремния, известный под коммерческим названием глобар. Типичная температура работы глобара составляет около 1300 К. Альтернативными источниками излучения являются штифт Нернста или нихромовая спираль. Нихромовая спираль имеет меньшую рабочую температуру, чем глобар, что приводит к меньшей световой отдаче. Штифт Нернста изготавливается из смеси оксидов циркония и иттрия, за счет большой химической устойчивости этих соединений рабочая температура штифта Нернста составляет около 2100 К. К недостаткам такого источника относится отсутствие проводимости при комнатной температуре, что приводит к необходимости предварительного нагрева излучателя. С точки зрения спектральных свойств, штифт Нернста слабо излучает в диапазоне спектра выше 2000 см-1 из-за излучательной способности материала, что дополнительно ограничивает его применение. Также в любом Фурье-спектрометре присутствует лазер для точного измерения разности хода между зеркалами. Часто используется гелийнеоновый лазер из-за большой длины когерентности.

Существует несколько стандартных приемников ИК излучения. Такие приемники, как термопары или болометры, реагируют на изменение

температуры, при этом измеряемый электрический сигнал может быть различен. Болометр, по сути, представляет собой сопротивление с большим температурным коэффициентом, тогда как для термопары наблюдается изменение контактного потенциала. Время отклика этих приемников составляет несколько миллисекунд, что недостаточно для скорости сканирования современных Фурье-спектрометров. На данный момент приемниками Фурье-спектрометрах стандартными В являются изменении пироэлектрические приемники. При температуры пироэлектрика возникает электрическое поле, которое может быть зарегистрировано. Наиболее распространенными материалами лля дейтерированный пироэлектрических приемников являются триглицинсульфат и дейтерированный триглицинсульфат с примесью аланина.

У Фурье-спектроскопии существует несколько преимуществ по сравнению с дисперсионной спектроскопией поглощения, которые обеспечили доминирование данной методики в среднем ИК диапазоне. В Фурье-спектрометре все длины волн от источника света измеряются одновременно, то есть на каждый спектральный отрезок приходится одинаковое время *T*. При аналогичном времени измерения в дисперсионном спектрофотометре на каждый спектральный отрезок приходится время *T/M*, где M – это количество спектральных отрезков. M можно выразить как ($\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{min}$)/ $\Delta \tilde{\nu}$. Учитывая, что уровень шума пропорционален $T^{1/2}$, легко получить, что при одинаковом времени измерения соотношение сигнал/шум будет в $M^{1/2}$ раз лучше для Фурье-спектрометра. Данное преимущество называется выигрышем Фэлжетта и позволяет значительно сократить время измерения.

Вторым важным преимуществом Фурье-спектрометра по сравнению дисперсионным спектром является большее светопропускание. Геометрический фактор Фурье-спектрометра задается выражением

$$\Theta_I = \frac{2\pi A_M \Delta \tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{max}},\tag{4.11}$$

где $A_{\rm M}$ – используемая площадь зеркал. В то же время геометрический фактор дисперсионного спектрометра можно выразить как

$$\Theta_G = \frac{hA_G\Delta\tilde{\nu}}{fa\tilde{\nu}^2},\tag{4.12}$$

где *h* это высота щели, *A*_G – используемая площадь дифракционной решетки, *f* – фокусное расстояние, *a* – постоянная дифракционной решетки.

Отношение выражений (4.11) и (4.12) задает величину выигрыша Жакино, определяющего преимущество Фурье-спектрометров по

сравнению с дисперсионными приборами. Величина выигрыша Жакино для двух коммерчески доступных инфракрасных спектрофотометров приведена на рисунке 4.7. Разрывы на 2000 см⁻¹ и 667 см⁻¹ связаны со сменой дифракционной решетки в дисперсионном приборе. Можно заметить, что выигрыш Жакино имеет наибольшее влияние с коротковолновой области инфракрасного спектра и уменьшается при увеличении длины волны.



Рисунок 4.7 – Расчетный выигрыш Жакино для Фурье-спектрометра и дисперсионного спектрометра. Источник: [5].

спектров Для измерения инфракрасных поглощения можно использовать объемные образцы, однако интенсивность поглощения зачастую настолько велика, что получить таким образом спектр не представляется возможным. Жидкие образцы помещают в кюветы с толщиной слоев вплоть до ~10 мкм. Если твердый образец представлен пленкой, то при ее толщине порядка ~10-100 мкм, как правило, можно записать спектр поглощения. При невозможности измерения тонкого образца применяется стандартная методика, при которой исследуемое вещество мелко перетирается вместе с КВг и далее прессуется в виде таблетки. КВг прозрачен в инфракрасной области вплоть до 400 см⁻¹ и при достаточном измельчении обеспечивает приемлемое светорассеяние. Таким образом, KBr формирует прозрачную для инфракрасного излучения матрицу, в которой распределен исследуемый образец. Основная трудность при данном методе измерений состоит в получении KBr достаточной чистоты, так как кристалл KBr является гигроскопичным и легко адсорбирует примеси из атмосферы. При измерении спектров следует атмосферы есть что области сильного помнить, y поглощения инфракрасного излучения, связанные с полосами поглощения паров воды и углекислого газа. Устранить влияние поглощения атмосферы на спектр можно путем записи спектра без образца, однако остаточные проявления полос поглощения атмосферных газов могут проявляться в полученных данных. Кроме того, сильное поглощение атмосферы приводит к тому, что приемника достигает меньше света, то есть наблюдаемый сигнал имеет меньшую интенсивность.

распространенным Другим методом является метод НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), англ. ATR (attenuated total reflectance). Методика основана на частичном проникновении света через границу раздела сред при полном внутреннем отражении. При этом поле отражаемой волны локализовано вблизи поверхности в пределах величин, сравнимых с длиной волны. На поверхность призмы наносят исследуемый образец (рисунок 4.8), и при множественном отражении на границе раздела двух сред происходит формирование спектра поглощения. В качестве материала для призм используют селенид цинка, германий, алмаз. Стоит отметить, что в реальной установке свет испытывает несколько десятков отражений для увеличения полезного сигнала.



Рисунок 4.8 – Измерение ИК поглощения с помощью метода НПВО.

При интерпретации ИК спектров поглощения полезно иметь некоторые представления об областях ИК диапазона с точки зрения проявления колебательных переходов. Область спектра с волновыми числами больше 4000 см⁻¹ иногда называют областью обертонов, так как частоты основных колебаний имеют меньшие значения. Вообще говоря, интенсивность обертонов тем больше, чем выше ангармоничность колебания. Наиболее часто проявляются обертона О-Н, С-Н, N-Н групп. Область 4000-400 см⁻¹ можно условно разделить на две. В области ~1000-400 см⁻¹ находится так называемый диапазон молекулярных отпечатков пальцев, англ. fingerprint region. Полосы поглощения в этой области выбранной молекулы специфичны для И помогают производить идентификацию веществ с помощью инфракрасной спектроскопии. Полосы поглощения в области 4000-1000 см⁻¹, как правило, можно приписать конкретному колебанию. Основная частота колебания прямо пропорциональна силе связи между атомами и обратно пропорциональна приведенной массе колеблющихся атомов. То есть группы с тройными связями будут иметь большую частоту колебания, чем группы с двойными связями. Также для более тяжелых атомов будет наблюдаться уменьшение

частоты колебаний. Частоты колебаний некоторых распространенных функциональных групп приведены в таблице 4.1. Необходимо понимать, что частоты колебаний могут смещаться в различных молекулах. Приведенное разделение среднего ИК спектра на две части наиболее актуально при исследовании органических веществ. Основные частоты поглощения неорганических веществ часто имеют низкие частоты за счет большой массы атомов.

Таблица 4.1 – Частоты колебаний некоторых функциональных групп в ИК области спектра.

Структурный	Частота колебания, см-1	Тип колебания
фрагмент		
–OH	3200-3600	Валентное
–CH	2700-3000	Валентное
CH2	~1500	Деформационное
–C≡N	2100-2200	Валентное
-C=O	1600-1800	Валентное

Контрольные вопросы к главе 4

- 1. Сформулируйте отличия Фурье-спектроскопии и дисперсионной спектроскопии поглощения.
- 2. По каким признакам классифицируют колебания молекул?
- 3. В каком случае проявляется вращательная структура в инфракрасных спектрах поглощения?
- 4. Что называется интерферограммой в Фурье-спектрометрии?
- 5. Какие преимущества существуют у Фурье-спектрометров по сравнению с дисперсионными спектрометрами?
- 6. В чем состоит сущность метода нарушенного полного внутреннего отражения для измерения спектров инфракрасного поглощения?

Литература к главе 4

- 1. Бенуэлл, К.Н. Основы молекулярной спектроскопии / К.Н. Бенуэлл. М.: Мир, 1985. 384 с.
- 2. Griffiths, P.R. Fourier transform infrared spectrometry / P.R. Griffiths, J.A. de Haseth. Wiley, 2007. 529 c.
- 3. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер; пер с нем. Л.Н. Казанцевой, ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. М.: Техносфера, 2009. 528 с.
- 4. Левшин, Л.В. Оптические методы исследования молекулярных систем / Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. М.: Издательство МГУ, 1994. 320 с.
- 5. Griffiths, P.R. Interferometers vs monochromators: separating the optical and digital advantages / P.R. Griffiths, H.J. Sloane, R.W. Hannah // Applied spectroscopy. 1977. №6. 485-495.

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Колебательная спектроскопия включает в себя несколько методов, которых важными ИЗ являются ИК спектроскопия наиболее И спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Как ИК-спектроскопия, так и КР спектроскопия выявляют характерные фундаментальные которые используются определения молекулярной колебания, для структуры вещества. Колебательная спектроскопия используется для изучения очень широкого диапазона типов образцов и может быть реализована как в виде простого идентификационного теста, так и в виде углубленного качественного И количественного анализа. Можно исследовать как большие образцы, так и вещества в микроскопических количествах в широком диапазоне температур и физических состояний (например, газы, жидкости, порошки, пленки или волокна). В силу исторических причин в англоязычной литературе спектроскопия КР называется Рамановской спектроскопией (Raman spectroscopy).

КР спектроскопия и ИК-спектроскопия являются дополняющими друг друга методами. Хотя некоторые колебания могут быть активными как в комбинационном, так и в ИК-диапазоне, эти две формы спектроскопии возникают в результате разных процессов и разных правил отбора. В общем, спектроскопия комбинационного рассеяния света лучше всего подходит для симметричных колебаний неполярных групп, в то время как ИКспектроскопия лучше всего подходит для асимметричных колебаний полярных групп. В таблице 5.1 кратко описаны некоторые различия между методами.

Параметр	КР	ИК
Сложность пробоподготовки	Очень просто	Зависит от образца
Жидкости	Очень просто	Очень просто
Порошки	Очень просто	Просто
Полимеры	Очень просто	Просто
Газы	Очень просто	Очень просто
Идентификация веществ	Отлично	Отлично
Сильные колебания	Симметричные	Асимметричные
Групповые колебания	Отлично	Отлично
Водные растворы	Очень хорошо	Очень сложно
Количественный анализ	Хорошо	Хорошо
Низкочастотные колебания	Отлично	Сложно

Таблица 5.1 – Сравнение комбинационной и ИК-спектроскопии [1].

Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света включают изучение взаимодействия излучения с молекулярными колебаниями, но отличаются способом передачи энергии фотона молекуле за счет изменения ее колебательного состояния. ИКспектроскопия исследует переходы между колебательными энергетическими уровнями молекул в результате поглощения излучения среднего ИК-диапазона. Это взаимодействие между светом и веществом является резонансным, включающим электрический дипольный переход между колебательными уровнями энергии. КР спектроскопия — это двухфотонное неупругое рассеяние света. Здесь падающий фотон имеет гораздо большую энергию, чем энергия колебательного кванта, и теряет часть своей энергии из-за молекулярных колебаний, а оставшаяся энергия рассеивается в виде фотона с пониженной частотой. В случае КР спектроскопии взаимодействие между светом и веществом является нерезонансным и определяется поляризуемостью молекулы.

Колебательные переходы в ИК и КР характеризуются частотой (энергией), интенсивностью и формой полосы (окружение химических связей). Поскольку уровни колебательной энергии уникальны для каждой молекулы, ИК- и КР- спектры обеспечивают точную идентификацию конкретной молекулы. Частоты молекулярных колебаний зависят от масс атомов, их геометрического расположения и прочности их химических связей. Спектры предоставляют информацию о молекулярной структуре, динамике и окружающей среде.

Для интерпретации колебательной спектроскопии и выяснения молекулярной структуры используются два разных подхода.

1) Использование теории групп с математическими расчетами форм и частот молекулярных колебаний.

2) Использование эмпирических характеристических частот для химических функциональных групп.

В целом многие проблемы идентификации решаются с помощью эмпирического подхода. Определенные функциональные группы имеют характерные колебания, в которых смещаются только атомы этой конкретной группы. Поскольку эти колебания механически независимы от остальной молекулы, групповые колебания будут иметь характеристическую частоту, которая остается практически неизменной независимо от того, в какой молекуле находится группа.

Колебательный спектр можно разделить на характерные области, которые соответствуют следующим колебаниям:

• Х-Н валентное колебания на высоких частотах (3700-2500 см⁻¹);

• Х≡Ү валентное и Х=Ү=Z асимметричное валентное колебание (2500-2000 см⁻¹);

• X=Y валентное колебание (2000-1500 см⁻¹);

• H–Х–Н деформационное колебание (1500-1000 см⁻¹);

• X-Y валентное колебание (1300-600 см⁻¹).

Здесь представлены колебания как простые несвязанные осцилляторы (за исключением асимметричных валентных колебаний). Реальные колебания молекул часто более сложны.

С классической точки зрения свет представляет собой электромагнитную волну с переменными электрическими и магнитными

компонентами. Обычно для ИК- и КР- спектроскопии рассматривается только электрическое поле, а компонентой магнитного поля пренебрегают. Важными параметрами э/м излучения являются длина волны (λ), частота (ν , количество циклов в единицу времени) и волновое число ($\tilde{\nu}$, количество волн на единицу длины), которые связаны друг с другом известным выражением:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{(c/n)} = \frac{1}{\lambda},\tag{5.1}$$

где *c* - скорость света, а *n* - показатель преломления среды, через которую он проходит. В квантовой теории излучение испускается в виде фотонов, где частота фотона *v* и энергия фотона E_p связаны соотношением $E_p = hv$, где *h* – постоянная Планка. При поглощении фотона молекулой ее энергия увеличивается на: $\Delta E = E_p$. В первом приближении вращательная, колебательная и электронная энергия молекулы складываются:

$$E_{\rm T} = E_{\rm el} + E_{\rm vib} + E_{\rm rot}.$$
 (5.2)

Свет с более высокой энергией приводит к переходам между электронными уровнями, а свет с более низкой энергией приводит к переходам между колебательными и вращательными уровнями. Для газовой фазы ИК-, и КР- спектры будут включать переходы как между колебательными, так и вращательными уровнями.

Колебания молекул определяются внутренними степенями свободы, которые описываются практическим правилом 3n-6 и 3n-5 для колебаний нелинейных и линейных молекул соответственно. На рисунке 5.1 показаны основные колебания простых молекул воды (нелинейная молекула) и углекислого газа (линейная молекула).

При описании внутренних степеней свободы молекулы *n* определяется как количество атомов в молекуле, каждый из которых имеет 3 степени свободы движения в направлениях X, Y и Z, что приводит к 3*n* степеням свободы движения молекулы в целом. Три из этих степеней являются трансляционными, а три - вращательными. Оставшиеся 3n-6 степеней (в нелинейной молекуле) — это колебания, которые меняют расстояние между атомами или угол между связями. Простым примером нелинейной молекулы является вода (H₂O), которая имеет 3(3) - 6 = 3 степеней свободы. Эти три колебания включают симметричное и асимметричное валентное, а также деформационное колебания. Простыми примерами линейных молекул являются H₂, N₂ и O₂, которые все имеют 3(2) - 5 = 1 степень свободы. Единственное колебание для этих простых молекул – простое валентное колебание. Более сложная молекула CO₂ имеет 3(3) - 5 = 4 степени свободы и, следовательно, четыре колебания. Эти колебания.

включают симметричное и асимметричное валентные колебания и два взаимно перпендикулярных деформационных колебания.



Рисунок 5.1 – Молекулярные колебания, которые изменяют расстояние между атомами воды и CO₂ [1].

Молекулярные колебания для воды и углекислого газа, показанные на рис. 5.1, имеют классическую форму. Для этих колебаний декартовы смещения каждого атома в молекуле периодически меняются с одной и той же частотой и одновременно проходят через положения равновесия. Центр масс при этом не смещается, и молекула не вращается. Таким образом, в случае гармонического осциллятора смещения декартовых координат каждого атома, нанесенные на график как функция времени, представляют собой синусоидальную волну. Относительные амплитуды колебаний могут различаться по величине или направлению. На рис. 5.2 показан нормальный режим колебаний для простого двухатомного соединения, такого как HCl, и более сложного симметричного CH фрагмента бензола.

Для классического гармонического осциллятора двухатомного молекулы потенциальная энергия (PE) определяется выражением

$$PE = \frac{1}{2}KX^2,\tag{5.3}$$

График потенциальной энергии этой двухатомной системы как функции расстояния X между центрами масс представляет собой параболу, симметричную относительно равновесного межъядерного расстояния X_e . Здесь X_e находится в минимуме энергии, а K является мерой кривизны потенциальной ямы вблизи X_e .



Рисунок 5.2 – Нормальные колебания простого двухатомного соединения, такого как HCl (а), и более сложного соединения, такого как бензол (б). Смещение во времени является синусоидальным с одинаковой частотой для всех атомов. Типичные декартовы векторы смещения показаны для более сложного полностью симметричного участка CH бензола.

Из квантовой механики известно, что молекулы могут существовать только в квантованных состояниях энергии. Таким образом, колебательная энергия не может непрерывно изменяться, а может иметь только определенные дискретные значения. При определенных условиях молекула может переходить из одного энергетического состояния в другое ($\Delta n = \pm 1$), что и определяется спектроскопией.

На рисунке 5.3 показаны колебательные уровни на диаграмме потенциальной энергии квантовомеханического гармонического осциллятора. В случае гармонического потенциала эти состояния эквидистантны и имеют уровни энергии *E*, определяемые выражением

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right) h\nu, \ n_i = 0, \ 1, \ 2, \ \dots,$$
(5.4)

где *v* - классическая частота колебаний осциллятора, а *n* - квантовое число, которое может иметь только целые значения. Так называемая энергия нулевой точки возникает, когда n=0, где $E=\frac{1}{2}hv$, эта колебательная энергия всегда присутствует в молекуле. Также на рисунке 5.3 показаны функции

вероятности для межъядерного расстояния X в пределах каждого энергетического уровня. Они определяют вероятность нахождения частицы в заданном положении, поскольку с помощью квантовой механики мы не можем быть уверены в положении центра массы во время колебания (следствие принципа неопределенности Гейзенберга).



 $E = (n_i = 1/2) h c k_0 \Delta n = \pm 1$

Рисунок 5.3 – Зависимость потенциальной энергии *E* от межъядерного расстояния *X* для двухатомного гармонического осциллятора.

Хотя мы рассмотрели только гармонический осциллятор, более реалистичным подходом является введение ангармонизма. Ангармонизм возникает, если изменение дипольного момента не линейно пропорционально координате смещения ядра. На рис. 5.4 показана диаграмма уровней потенциальной энергии для двухатомного гармонического и ангармонического осцилляторов.

Ангармонический осциллятор является более реалистичной моделью, в которой отклонение от гармонического колебания становится больше по мере увеличения колебательного квантового числа. Расстояние между соседними уровнями становится меньше на более высоких колебательных уровнях, пока, наконец, не будет достигнут предел диссоциации. В случае гармонического осциллятора разрешены только переходы на соседние уровни или так называемые фундаментальные переходы (т.е. $\Delta n = \pm 1$), в то время как для ангармонического осциллятора также могут возникать обертоны ($\Delta n = \pm 2, 3, ...$) и комбинированные полосы. Переходы в более колебательные состояния гораздо высокие менее вероятны, чем фундаментальные. Энергия колебательных состояний с поправкой на ангармонизм равна

$$E_n = h\nu_e \left(n + \frac{1}{2}\right) - h\chi_e \nu_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2, \tag{5.5}$$

где $\chi_e \nu_e$ определяет величину ангармонизма.



Рисунок 5.4 – Сравнение диаграмм потенциальной энергии ангармонического и гармонического осцилляторов. Переходы происходят с уровня у *n*=0, а *D_o* - энергия, необходимая для разрыва связи [2].

Свет, попадая на порождает вещество, несколько видов взаимодействий и связанных с ними оптических феноменов: пропускание, поглощение, люминесценция, рассеяние и отражение. Различным видам спектроскопии поглощения и люминесценции посвящены предыдущие главы этого пособия. При прохождении пучка монохроматического света через прозрачное вещество часть излучения всегда рассеивается. Если рассеянное излучение имеет ту же частоту, что и падающее излучение, то наблюдается эффект рассеяния Рэлея. Если же рассеянное излучение содержит набор дискретных частот, больших и меньших исходной, то этот вид рассеяния называется комбинационным рассеянием (или Рамановским рассеянием).

Рэлеевское рассеяние является упругим и подчиняется формуле

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \varphi}{r^2 \lambda^4},\tag{5.6}$$

где I_s - интенсивность прошедшего сквозь прозрачную среду света, I_0 - интенсивность падающего света, α - поляризуемость молекулы, φ - угол рассеяния света по отношению к электрическому диполю молекулы, r - расстояние (путь), пройденный рассеянным светом, λ - длина волны света. Как видно из формулы (5.6), интенсивность рассеянного излучения I_s

обратно пропорциональна четвертой степени длины волны излучения, поэтому интенсивность рассеянного света с короткими длинами волн (например, в «синей» области видимого спектра) значительно больше, чем с большими длинами волн (красного света). Из-за упругого рассеяния солнечных лучей в атмосфере мы воспринимает цвет неба как голубой, однако на закате небо становится красным. Это происходит из-за того, что интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна расстоянию, пройденному светом сквозь неоднородную среду. На закате угол падения солнечных лучей уменьшается, а путь света через атмосферу увеличивается, таким образом, до поверхности в точке наблюдения коротковолновые «синие» лучи не доходят, рассеиваясь в другие стороны. Остаются только длинноволновые.

Теория комбинационного рассеяния

Вскоре после экспериментального открытия комбинационного рассеяния были разработаны теоретические подходы для его описания (классические, полуклассические и квантово-механические). Мы не будем представлять здесь полную выкладку квантово-механических функций. Теория рассматривает возмущение волновых функций рассеивающей молекулы электрическим полем падающего света (частота, v_0) и приводит к выражению для матричного элемента индуцированного электрического момента P_{nm} (также известного как индуцированный момент перехода), связанного с переходом между начальным состоянием (обозначенного m)

$$P_{nm} = \int \psi_m * \psi_n d\tau, \qquad (5.7)$$

где P - индуцированный дипольный момент, ψ_m и ψ_n - не зависящие от времени волновые функции состояний, а интеграл распространяется на весь диапазон координат.

Квантовомеханический подход имеет вид

$$P_{nm} = \frac{1}{h} \sum_{r} \left(\frac{M_{nr} M_{rm}}{\nu_{rn} - \nu_0} + \frac{M_{nr} M_{rm}}{\nu_{rm} + \nu_0} \right) E,$$
 (5.8)

где h - постоянная Планка, r обозначает любой уровень полного набора, принадлежащий невозмущенной молекуле, v_{rn} и v_{rm} - частоты, соответствующие разностям между состояниями, обозначенными нижними индексами, M_{nr} и M_{rm} - соответствующие моменты перехода, а E - электрический вектор падающего света.

Именно квадрат *P_{nm}* определяет интенсивность линии рассеяния индуцированного перехода *n* →*m* согласно уравнению

$$I_{nm} = C(\nu_0 + \nu_{nm})^4 P_{nm}^2, \tag{5.9}$$

в котором *C* - универсальная постоянная, равная $64\pi^2/(3c^2)$, где *c* - скорость света. Чтобы получить полную интенсивность от системы, содержащей N_n молекул в начальном состоянии *n*, мы должны умножить выражение на множитель N_n . Частота $v_0 + v_{nm}$ – это частота рассеянного излучения.

Когда n = m и, следовательно, $v_{nm} = 0$, состояние рассеивающей молекулы остается неизменным, и мы имеем дело с рассеянием Рэлея. Когда $n \neq m$, проявляется комбинационное рассеяние света. Если переход осуществляется на уровень с более низкой энергией, то величина $v_{nm} = (E_n - E_m)/h$ будет положительной (в этом случае наблюдается антистоксовская линия комбинационного рассеяния); если переход осуществляется на уровень с более высокой энергией, то v_{nm} отрицательна (случай появления стоксовской линии).

Коэффициент P_{nm}^2 включает в себя E^2 (уравнение (5.8)), которое показывает ожидаемую пропорциональность интенсивности падающего света. В остальном P_{nm} включает в себя сумму моментов перехода от начального состояния *n* ко всем состояниям *r* невозбужденной молекулы и моментов перехода от всех состояний r к конечному состоянию m. Однако это не означает, что такие переходы действительно происходят при рассеянии. Суммирование возникает исключительно как следствие математического выражения для возбуждения молекулы, в которой волновая функция возбужденной молекулы выражается через полный набор ее волновых функций. В этой связи важно отметить, что выражение для *Р_{nm}* включает в себя произведения моментов перехода с индексом r, а не сами отдельные моменты перехода. Поскольку эти величины могут быть как положительными, так и отрицательными, члены, принадлежащие разным состояниям r, могут либо усиливать друг друга, либо наоборот. Они действительно могут полностью нейтрализовать друг друга и, таким образом, привести к исчезновению P_{nm}. Тогда линия комбинационного рассеяния будет запрещена.

Состояния r иногда называют «промежуточными уровнями» или «третьими общими уровнями» акта рассеяния; однако, принимая такую номенклатуру, следует иметь в виду, что их роль чисто «виртуальная». Единственное необходимое условие для комбинационного рассеяния состоит в том, что энергия hv_0 падающего фотона должна быть больше, чем разность энергий $E_m - E_n$ между конечным и начальным состояниями фактического перехода. Поскольку фактического перехода в какое-либо состояние r не происходит, v_0 не согласуется с какой-либо частотой поглощения рассеивающей молекулы. Действительно, в общем случае обсуждаемое суммирование должно включать не только состояния r, которые лежат выше начального состояния n, но также состояния r (если они есть), которые лежат ниже него. В таких случаях идея достижения состояния *r* путем поглощения падающего света явно абсурдна.

На рисунке 5.5 фактический переход, вызывающий стоксовскую линию, обозначен сплошной линией со стрелкой, а некоторые типичные виртуальные переходы обозначены пунктирными линиями.



Рисунок 5.5 – Возбуждение комбинационной стоксовой линии. Фактический переход $n \rightarrow m$ показан сплошной линией со стрелкой. Виртуальные переходы, включающие два «третьих общих уровня» (r_1 выше n и r_2 ниже n), показаны пунктирными линиями [3].

Из уравнений (5.8) и (5.9) мы видим, что зависимость интенсивности линии КР от частоты v_0 возбуждающего света определяется не только множителем $(v_0 + v_{nm})^4$, но и знаменателями при суммировании по состояниям *r*. В случаях бесцветных образцов v_0 выбирается в видимой области, поэтому он мал по сравнению с v_{rn} и v_{rm} частотами электронного поглощения в УФ области. В этих условиях ($v_0 \ll v_{rn}$ или v_{rm}) интенсивность КР линии I_{nm} становится пропорциональной четвертой степени частоты КР линии.

Если, однако, v_0 выбрано так, чтобы оно находилось вблизи определенной частоты поглощения v_{rn} , то член, содержащий множитель $1/(v_{rn} - v_0)$, будет становиться более весомым при определении интенсивности. Фактически I_{nm} будет заметно расти по мере приближения v_0 к частоте поглощения. Это так называемое резонансное комбинационное рассеяние.

Уравнения (5.8) и (5.9), хотя и имеют фундаментальное теоретическое значение, на практике мало пригодны для фактического расчета интенсивностей, потому что необходимое знание электронных уровней и

связанных с ними моментов перехода в большинстве случаев почти полностью отсутствует. Однако расчет возможен с помощью теоретических подходов, которые используют величину поляризуемости молекулы.

При помещении молекулы в постоянное электрическое поле она будет деформироваться в силу того, что положительно заряженное ядро будет притягиваться к одному полюсу, а наименее связанные внешние электроны— к другому. Эта деформация приводит к образованию наведенного электрического дипольного момента μ . Величина μ зависит от напряженности приложенного электрического поля *E* и от поляризуемости молекулы α :



Рисунок 5.6 – Наведенный дипольный момент в гомоядерной двухатомной молекуле, возникающий из-за колеблющегося электрического поля падающего излучения. Поле смещает электронный центр относительно центра протона. Заряженные пластины конденсатора, который индуцирует дипольный момент в поляризуемом электронном облаке, представляют электрическое поле.

Рассматривая простую двухатомную молекулу водорода H₂, очевидно, что она имеет ось. В связи с этим ее поляризуемость будет анизотропна, так как электроны будут легче смещаться в поле, направленном вдоль оси молекулы, нежели поперек. Поляризуемость молекулы в случае ее анизотропии легче всего представить в виде эллипсоида - трехмерной поверхности, оси которой пропорциональны $1/\sqrt{\alpha_i}$, где α_i - поляризуемость вдоль направления, проходящего через некоторую точку *i* на поверхности. В направлении наибольшей поляризуемости размер эллипсоида будет наименьшим. Все двухатомные молекулы имеют эллипсоид поляризуемости одинаковой формы (отличаясь только размерами).

68



Рисунок 5.7 – Молекула водорода (а) и ее эллипсоид поляризуемости (б) в двух взаимно перпендикулярных направлениях [4].

Молекула попадает в электрическое поле излучения с частотой *v*, которое изменяется по гармоническому закону:

$$E = E_0 \sin 2\pi \nu t, \tag{5.11}$$

и в ней образуется наведенный дипольный момент:

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi \nu t. \tag{5.12}$$

Из уравнения (5.12) видно, что частота колебания диполя молекулы совпадает с частотой колебания внешнего электрического поля, чем и объясняется рэлеевское рассеяние. Однако в молекулах обычно происходят некоторые внутренние колебания частотой $v_{\text{кол}}$, оказывающие периодическое влияние на поляризуемость:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta sin 2\pi \nu_{\text{кол}} t, \qquad (5.13)$$

где α_0 – равновесная поляризуемость, а β характеризует скорость изменения поляризуемости при колебаниях. Тогда дипольный момент будет изменяться согласно уравнению

$$\mu = \alpha E = (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{\kappa 0\pi} t) E_0 \sin 2\pi \nu t, \qquad (5.14)$$

и с учетом тригонометрических соотношений можно переписать уравнение в виде

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \beta E_0 [\cos 2\pi (\nu - \nu_{\text{кол}})t - \cos 2\pi (\nu + \nu_{\text{кол}})t].$$
(5.15)

Видно, что у осциллирующего диполя всего три компоненты с тремя разными частотами: основная с наибольшей интенсивностью и частотой v, две дополнительные с меньшей интенсивностью и частотами $\nu \pm \nu_{\text{кол}}$. Если колебания молекулы не влияют на её поляризуемость, коэффициент $\beta=0$ и диполь осциллирует только с одной частотой, соответствующей частоте падающего излучения.

Из этих рассуждений можно сделать главный вывод: для проявления комбинационного рассеяния колебание должно вызвать изменение поляризуемости молекулы, то есть изменение как величины, так и направления осей эллипсоида поляризуемости.

Если рассматривать форму эллипсоидов поляризуемости нелинейной трехатомной молекулы H₂O, то следует ожидать, что ее поверхность поляризуемости должна состоять из двух эллипсоидов, по одному для каждой связи. Но это слишком тонкий подход. Следует иметь в виду, что излучение, вызывающее комбинационное рассеяние, соответствует излучению в видимой и УФ области (с длиной волны 1 мкм – 100 нм), а молекулярные связи имеют размеры порядка 0,1 нм. Следовательно, используемое излучение не будет чувствительно к поляризуемости каждой связи. Таким образом на излучение влияет лишь усредненная на данному направлению в молекуле поляризуемость и эллипсоид поляризуемости всегда является истинным эллипсоидом, т. е. поверхностью, все сечения эллиптическими. случае которой являются молекула В воды, поляризуемость различна для всех трех главных осей молекулы (первая – биссектриса угла Н–О–Н, вторая лежит в плоскости молекулы под прямым углом к первой. Третья перпендикулярна плоскости молекулы). Поэтому все три оси эллипсоида H₂O, показанного на рисунке 5.8, различны.



Рисунок 5.8 – Вид молекулы воды и ее эллипсоида поляризуемости в трех взаимно перпендикулярных направлениях [4].

Эллипсоиды поляризуемости молекул типа симметричного волчка, обладающих аксиальной симметрией, схожи с эллипсоидами линейных молекул, т. е. имеют круговое сечение в плоскостях, перпендикулярных оси симметрии. Однако сечения в других плоскостях являются чисто эллиптическими. На рисунке 5.9 показан эллипсоид поляризуемости хлороформа CHCl₃. Видно, что поскольку поляризуемость поперек оси

симметрии больше, то в этом направлении расположена меньшая ось эллипсоида. Подобная картина наблюдается и для молекул типа NH₃.

Молекулы типа сферического волчка, такие как CH₄, CCl₄, SiH₄, имеют сферические поверхности поляризуемости, поскольку по отношению к падающему изучению они совершенно изотропны.



Рисунок 5.9 – Вид молекулы хлороформа CHCl₃ и ее эллипсоида поляризуемости в направлениях, перпендикулярных и параллельных оси симметрии [4].

комбинационного типичной спектроскопии рассеяния В лазер используется облучения образца В качестве источника для монохроматическим излучением. На данный момент доступны лазерные источники для возбуждения в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра. Таким образом, если используется видимое возбуждение, комбинационное рассеяние света также будет в видимой области. Процессы рэлеевского и комбинационного рассеяния изображены на рисунке 5.10. Никакая энергия не теряется для упруго рассеянного рэлеевского света, в то время как неупруго рассеянные фотоны теряют некоторую энергию по сравнению с возбуждающей энергией. Для того чтобы наблюдались полосы комбинационного рассеяния, колебание молекулы должно вызывать изменение поляризуемости.


Рисунок 5.10 – Схематическое изображение рэлеевского рассеяния, а также стоксова и антистоксова комбинационного рассеяния света. Частота лазерного возбуждения (k_L) представлена стрелками, направленными вверх, и по энергии она намного выше, чем у молекулярных колебаний. Частота рассеянного фотона (стрелки вниз) не изменяется при рэлеевском рассеянии, но имеет либо более низкую, либо более высокую частоту при рамановском рассеянии. Пунктирные линии обозначают «виртуальное состояние».

Оба эффекта представляют собой двухфотонные процессы, связанные с рассеянием падающего света из «виртуального состояния». Падающий фотон на мгновение поглощается с переходом молекулы из основного состояния в виртуальное, а новый фотон создается и рассеивается при переходе из этого виртуального состояния. Рэлеевское рассеяние является

наиболее вероятным событием, и его интенсивность составляет примерно на 10⁻³ меньше, чем у исходного падающего излучения. Этот рассеянный фотон возникает в результате перехода из виртуального состояния обратно в основное состояние и представляет собой упругое рассеяние фотона, не приводящее к изменению энергии (т.е. происходит на частоте лазера).

Комбинационное рассеяние гораздо менее вероятно, чем рэлеевское рассеяние, с наблюдаемой интенсивностью около 10^{-6} от падающего света. Этот рассеянный фотон возникает в результате перехода из виртуального состояния в первое возбужденное состояние молекулярного колебания. Это описывается как неупругое столкновение между фотоном и молекулой, поскольку молекула приобретает другую колебательную энергию (k_m), а рассеянный фотон теперь имеет другую энергию и частоту.

Как показано на рис. 5.10, существует два типа комбинационного рассеяния света: стоксово и антистоксово. Молекулы, изначально находящиеся в основном колебательном состоянии, вызывают стоксово комбинационное рассеяние света $hc(k_L - k_m)$, в то время как молекулы, первоначально находящиеся в колебательно возбужденном состоянии, вызывают антистоксово комбинационное рассеяние света $hc(k_L + k_m)$. стоксовых антистоксовых полос Отношение интенсивностей И комбинационного рассеяния определяется абсолютной температурой образца и разностью энергий между основным и возбужденным колебательными состояниями. При тепловом равновесии это соотношение описывает закон Больцмана. Линии стоксова комбинационного рассеяния намного более интенсивны, чем антистоксовы, поскольку при температуре окружающей среды большинство молекул находится в основном состоянии.

Интенсивность комбинационно рассеянного излучения в ИКдиапазоне определяется выражением

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)^2, \tag{5.16}$$

где I_0 - интенсивность падающего лазера, N - количество рассеивающих молекул в данном состоянии, ν - частота возбуждающего лазера, α - поляризуемость молекул, Q- амплитуда колебаний.

Выражение (5.16) указывает на то, что сигнал комбинационного рассеяния имеет несколько важных параметров для спектроскопии КР. Вопервых, поскольку сигнал зависит от концентрации, возможен количественный анализ. Во-вторых, использование возбуждения с более короткой длиной волны или увеличение плотности мощности лазерного потока может увеличить интенсивность комбинационного рассеяния. Наконец, комбинационно-активными являются только молекулярные колебания, вызывающие изменение поляризуемости. Здесь изменение поляризуемости относительно изменения амплитуды колебаний Q больше нуля (($\partial \alpha / \partial Q$) $\neq 0$). Интенсивность КР линии пропорциональна квадрату указанной выше величины.

В уравнении (5.10) величины Е и α могут меняться со временем. Электрическое поле излучения колеблется как функция времени с частотой v_0 , что может вызвать колебание дипольного момента μ молекулы с той же частотой (рисунок 5.11а). Поляризуемость молекулы *α* имеет определенную величину, значение которой может незначительно изменяться со временем на гораздо более маленькой частоте колебаний молекулы v_m (рис. 5.11б). На рисунке 5.11в изображена амплитудная модуляция колебаний дипольного момента молекулы. Этот тип модулированной волны может быть математически разделен на три устойчивые амплитудные составляющие с частотами v_0 , $v_0 + v_m$ и $v_0 - v_m$, как показано на рис. 5.11г. Эти колебания дипольного момента молекулы могут испускать рассеянное излучение с частотами, которые относятся к частотам рэлеевского, теми же комбинационного антистоксова и стоксова рассеяния соответственно. Если бы колебания молекулы не вызывали изменения поляризуемости, то не было бы амплитудной модуляции колебаний дипольного момента и не было бы комбинационного стоксова или антистоксова излучения.



Рисунок 5.11 – Схема, представляющая рэлеевское и комбинационное рассеяние света. В (а) падающее излучение заставляет наведенный дипольный момент молекулы колебаться с частотой фотона. В (б) колебание молекулы может изменять поляризуемость, что изменяет амплитуду колебаний дипольного момента. Результат, как показано в (в), представляет собой колебание дипольного момента с амплитудной модуляцией. На изображении (г) показаны компоненты с постоянной амплитудой, которые могут испускать электромагнитное излучение.

Симметрия молекул: ИК- и КР-активные колебания

Симметрия молекулы или ее отсутствие будет определять, какие колебания являются комбинационными и ИК-активными. В общем случае симметричные или синфазные колебания и неполярные группы легче всего изучать с помощью комбинационного рассеяния, в то время как асимметричные или противофазные колебания и полярные группы легче всего изучать с помощью ИК-спектроскопии. Классификация молекулы по ее симметрии позволяет понять взаимосвязь между молекулярной структурой и колебательным спектром. Элементы симметрии включают плоскости симметрии, оси симметрии и центр симметрии.

Теория групп — это математическая дисциплина, которая применяет концепции симметрии к колебательной спектроскопии и предсказывает, какие колебания будут активными в ИК-диапазоне и комбинационном спектре. Элементы симметрии, которыми обладает молекула, позволяют классифицировать ее по точечной группе и применять колебательный анализ к отдельным молекулам.

Для небольших молекул наличие активных линий в ИК и КР спектре часто может быть определено простым исследованием формы колебаний. Для молекул, имеющих центр симметрии, правило взаимного исключения гласит, что никакие колебания не могут быть активными как в ИК, так и в КР-спектрах одновременно. Для таких высокосимметричных молекул колебания, которые являются комбинационно-активными, неактивны в ИКдиапазоне, и наоборот, и некоторые колебания могут быть неактивными как в ИК, так и в КР-диапазоне.

На рис. 5.12 показаны некоторые примеры молекул с важным элементом симметрии - центром симметрии. Чтобы определить центр симметрии, начните с любого атома, пройдите по прямой через центр и на такое же расстояние дальше, чтобы найти другой идентичный атом. В таких случаях молекула не имеет постоянного дипольного момента. Примеры, показанные ниже, включают H₂, CO₂ и бензол, в которых соблюдается правило взаимного исключения.



Рисунок 5.12 – Центр симметрии H₂, CO₂ и бензола. КР-активные симметричные валентные колебания симметричны относительно центра симметрии. Также показаны некоторые ИК-активные асимметричные валентные колебания [1].

В молекуле с центром симметрии колебания, сохраняющие центр симметрии, неактивны в ИК-диапазоне и могут быть активны в КР. Такие колебания, как показаны на рис. 5.12, вызывают изменение поляризуемости во время колебания, но не изменяют дипольный момент. И наоборот, колебания, которые не сохраняют центр симметрии, являются комбинационно-неактивными, но могут быть ИК-активными, поскольку может произойти изменение дипольного момента. Для молекул без центра симметрии некоторые колебания могут быть активными как в ИК-спектрах, так и в спектрах комбинационного рассеяния.

Молекулы, не имеющие центра симметрии, могут иметь другие подходящие элементы симметрии, так что некоторые колебания будут активны только в КР режиме или только в инфракрасном диапазоне. Хорошими примерами этого являются синфазные участки неорганических нитратов и сульфатов, показанные на рис. 5.13. Это КР активные и ИКнеактивные колебания. Здесь ни одна молекула не имеет центра симметрии, но отрицательные ионы кислорода движутся одновременно радиально, что не приводит к изменению дипольного момента. Другим примером является 1,3,5-тризамещенный бензол, в котором синфазный участок С-радиального диапазона является КР-активным, а ИК-неактивным.



Рисунок 5.13 – Три разные молекулы: молекулы неорганических нитрата (а), сульфата (б) и 1,3,5-тризамещенного бензола (в), которые не имеют центра симметрии. Синфазные валентные колебания всех трех приводят к КР-активным, но неактивным ИК-колебаниям.

На рис. 5.14 показаны некоторые дополнительные операции симметрии, отличные от центра симметрии молекул типа XY₂, таких как вода. К ним относятся плоскости симметрии, оси симметрии второго порядка и операции тождества (необходимые для теории групп). Если молекула имеет один из этих элементов симметрии, операция симметрии не приведет к заметным изменениям исходной конфигурации. Как показано на

рис. 5.14, такие операции симметрии эквивалентны перенумерации симметрично связанных атомов водорода (Y).



Рисунок 5.14 – Операции симметрии для XY₂ деформированной молекулы, такой как вода, в равновесной конфигурации [1].

На рисунке 5.15 показаны декартовы векторы смещения (стрелки) колебательных мод Q₁, Q₂ и Q₃ изогнутой трехатомной молекулы XY₂ (такой как вода) и показано, как они модифицируются операциями симметрии C_2 , σ_v и σ'_v . Для невырожденных колебаний, таких как эти, векторы смещения в первом столбце (столбец I) умножаются либо на (+1), либо на (-1), как показано, чтобы получить формы в трех других столбцах. Умножение на (+1) не меняет исходную форму, поэтому результирующая форма называется симметричной относительно этой операции симметрии. Умножение на (-1) меняет местами все векторы исходной формы, и результирующая форма называется антисимметричной по отношению к этому элементу симметрии. Как видно на рис. 5.15, Q₁ и Q₂ являются полностью симметричными модами (т. е. симметричными по отношению ко всем операциям симметрии), тогда как Q₃ симметрична по отношению к операции σ'_v , но антисимметрична по отношению к операциям C_2 и σ_v . Числа трансформации (+1 и -1) используются в теории групп для характеристики симметрии невырожденных колебательных мод. Из этих симметрий можно сделать вывод, что Q1, Q2 и Q3 активны как в ИКспектрах, так и в спектрах комбинационного рассеяния. Кроме того, изменение дипольного момента в Q₁ и Q₂ параллельно оси C₂, а в Q₃ перпендикулярно оси C_2 и плоскости σ_n .

Дважды вырожденные моды возникают, когда две разные колебательные моды имеют одинаковую частоту колебаний вследствие симметрии. Простым примером является деформационное колебание С–Н в

молекуле Cl₃C–H, где связь C–H может изгибаться с одинаковой частотой в двух взаимно перпендикулярных направлениях.



Рисунок 5.15 – Деформированная симметричная молекула XY₂ и три ее основные моды Q₁, Q₂ и Q₃. Векторы в первом столбце (*I*) преобразуются операциями C_2 , σ_v и σ'_v в формы в остальных столбцах, где векторы аналогичны векторам в первом столбце, умноженным на (+1) симметрично или (-1) антисимметрично.

Вращательные и колебательные спектры комбинационного рассеяния

Выражение для вращательных уровней энергии линейных молекул имеет следующий вид:

$$\varepsilon_I = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 c M^{-1}, \quad (J=0, 1, 2, ...). \quad (5.17)$$

Однако точность спектроскопии КР такова, что нет необходимости учитывать член, содержащий постоянную центробежного растяжения D. И для описания уровней энергий выражение будет содержать только первую часть.

Переходы между вращательными уровнями подчиняются правилам отбора: $\Delta J = 0$ или ± 2 , которые можно сопоставить с правилами отбора в ИК спектроскопии. Изменение вращательного квантовоого числа (J) сразу на две единицы в КР связано с симметрией эллипсоида поляризуемости молекул. При вращении линейной молекулы (рисунок 5.7) относительно поперечной оси очевидно, что в данном направлении молекула имеет ось симметрии второго порядка. А вращение вокруг межъядерной оси не

вызывает изменений поляризуемости, следовательно, нас интересует только поперечное вращение.

Если представить, что $\Delta J = J_{\text{верх.сост.}} - J_{\text{нижн.сост.}}$, то правило отбора $\Delta J = -2$ пропадает, так как при вращательном переходе квантовое число верхнего состояния всегда больше, чем у нижнего. При переходе $\Delta J = 0$ не происходит изменения энергии молекулы и имеет место только рэлеевское рассеяние. Из этого получаем, что активными остаются только переходы с $\Delta J = +2$, и

$$\Delta \varepsilon = B(4J+6) \quad c \mathcal{M}^{-1}. \tag{5.18}$$

Таким образом, если при столкновении с фотоном молекула получает вращательную энергию, то возникает ряд линий со стороны меньших волновых чисел относительно возбуждающей линии (стоксовы линии), а если молекула передает энергию фотону, то эти линии появляются в антистоксовой области. Разрешенные переходы и соответствующие им линии КР представлены на рисунке 5.16, на котором видно, что стоксовы и антистоксовы линии имеют одинаковые интенсивности. Это следует из того, что в данных условиях населено достаточно большое количество уровней и переходы вверх и вниз имеют равную вероятность.



Рисунок 5.16 – Вращательные уровни энергии двухатомной молекулы и вращательный спектр КР, образующийся при переходах между ними. Номера у линий соответствуют значениям J нижнего уровня [4].

Для двухатомных и легких трехатомных молекул спектр КР обычно разрешается, на основании чего можно рассчитать значение *B*, момент инерции и длину связей таких молекул. Гомоядерные двухатомные молекулы не имеют линий в ИК спектре, поскольку не облают дипольным моментом, однако они дают вращательные спектры КР, что делает этот метод незаменимым. Если у молекулы имеется центр симметрии, то на спектры КР будет влиять ядерный спин. Например, в случае с O₂ отсутствуют уровни с четными J. У линейных молекул с более чем тремя тяжелыми атомами моменты инерции столь велики, что их вращательная структура не может быть разрешена на спектрах КР.

При изучении эллипсоида поляризуемости молекул типа симметричного волчка видно, что вращение вокруг оси молекулы не вызывает изменения поляризуемости, в то время как вращение поперёк оси поляризуемость изменяет. Типичный вращательный спектр КР таких молекул представлен на рисунке 5.17.



Рисунок 5.17 – Вращательный спектр КР молекулы типа симметричного волчка: а – линии R-ветви, б – линии S-ветви, в – суммарный спектр.

Если молекула имеет низкую симметрию или вовсе ее не имеет, то все ее колебания считаются активными. Однако симметричные молекулы требуют отдельного рассмотрения. Три типа нормальных колебаний молекулы типа асимметричного волчка (воды) показаны на рисунке 5.18. При симметричном валентном колебании (а) молекула увеличивается или уменьшается как целое: при растяжении связи электроны несколько слабее будут связаны с ядрами, что приводит к появлению поляризуемости. При деформационном колебании (б) сильнее всего изменится именно форма эллипсоида поляризуемости. При антисимметричном колебании (в), в процессе которого остаются практически неизменными размер и форма эллипсоида поляризуемости, направление его главной оси значительно изменяется. Получается, что все три вида колебания будут КР активны.



в Антисимметричное валентное колебание из

Рисунок 5.18 – Изменение размера, формы и направления эллипсоида поляризуемости молекулы воды при трех различных типах колебаний. В центре изображено равновесное состояние молекулы, справа и слева – крайние положения в каждом из типов колебаний [4].

Линейная трехатомная молекула CO₂ тоже имеет три вида колебаний. Первое из которых, симметричное валентное, безусловно является КР активным (рисунок 5.19а). Два других же (рисунок 5.19б,в), согласно экспериментальным данным, являются неактивными для комбинационного рассеяния.



в Антисимметричное валентное колебание V3

Рисунок 5.19 — Изменение формы эллипсоида поляризуемости молекулы диоксида углерода в процессе колебаний [4].

Для изучения колебательных спектров КР можно описать каждый вид колебаний выражением типа

$$\varepsilon = \overline{\omega}_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \overline{\omega}_e \chi_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 c M^{-l}, \ n = 0, \ l, \ 2, \ \dots,$$
(5.19)

где $\overline{\omega}_e$ – равновесная частота колебаний, χ_e – постоянная ангармоничности. Это выражение справедливо для молекул любой формы и любых типов колебаний. А правило отбора $\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, ...$ является общим и для КР, и для ИК спектров, причем в обоих случаях вероятность переходов с увеличением *n* быстро убывает.

Применяя правило отбора для выражения (5.19), получаем энергии переходов:

$$n = 0 \rightarrow n = 1: \Delta \varepsilon_{\text{основн}} = \overline{\omega}_e (1 - 2\chi_e) c M^{-1};$$

$$n = 0 \rightarrow n = 2: \Delta \varepsilon_{\text{обертон}} = 2\overline{\omega}_e (1 - 3\chi_e) c M^{-1};$$

$$n = 0 \rightarrow n = 2: \Delta \varepsilon_{\text{горяч}} = \overline{\omega}_e (1 - 4\chi_e) c M^{-1}.$$
(5.20)

Поскольку вероятность комбинационного рассеяния очень мала, можно пренебречь слабыми обертонными и «горячими» линиями и ограничиться только основными колебаниями. Линии спектра КР будут отстоять от возбуждающей линии на расстояние, соответствующее волновому числу данного активного колебания:

$$\bar{\nu}_{\text{основн}} = \bar{\nu}_{\text{возб}} \pm \Delta \varepsilon_{\text{основн}} \ c M^{-l}, \tag{5.21}$$

где знак «минус» относится к стоксовым линиям, а знак «плюс» к антистоксовым. Интенсивность антистоксовых линий обычно настолько мала, что находится за пределами чувствительности детекторов, так как при нормальных условиях в возбужденном состоянии обычно находится очень мало молекул. По этой причине спектр КР молекулы обычно состоит из серии интенсивных линий с низкочастотной стороны от возбуждающей линии. Иногда заметна зеркально-симметричная серия намного более слабых линий с высокочастотной стороны.



Рисунок 5.20 – Сравнение КР (а) и ИК (б) спектра поглощения хлороформа, иллюстрирующее совпадение полос [4].

На рисунке 5.20 представлены спектры комбинационного рассеяния и ИК спектр молекулы хлороформа CHCl₃ типа симметричного волчка. В качестве возбуждения была использована линия ртути 435,8 нм, от которой

отсчитываются волновые числа. У этой молекулы, состоящей из пяти атомов, должно быть девять нормальных колебаний (3N-6). Так как молекула хлороформа высокосимметрична, то три из этих колебаний дважды вырождены, поэтому из девяти колебаний остается шесть. Все шесть колебаний мы видим как на спектре КР, так и на спектре ИК. Отсюда следует, что данная молекула не имеет центра симметрии.



Рисунок 5.21 – Инфракрасный и комбинационный спектры бензойной кислоты. Верхний график представляет собой поглощение инфракрасного излучения, выраженное в % пропускания (% Т), так что чем ниже значение пропускания, тем больше поглощение. Нижняя кривая представляет собой комбинационное рассеяние, а чем выше пик, тем больше рассеяние [5].

На рисунке 5.21 показано сравнение инфракрасного и КР спектров бензойной кислоты. Ось абсцисс дана в волновых числах, для которых единица измерения - см⁻¹. Волновые числа не являются рекомендованными единицами СИ, однако широко используются в спектроскопии. Для инфракрасного поглощения каждый пик представляет энергию излучения, поглощенного молекулой. Ось ординат показывает количество поглощенного света и обычно отображается с максимальным поглощением как самой низкой точкой на графике. Как это часто бывает, комбинационное рассеяние представлено на рисунке только в виде стоксова спектра, а по оси абсцисс каждое колебание представлено как сдвиг энергии относительно энергии лазерного луча. Таким образом, в спектре отображается разница в энергии между основным и возбужденным колебательными состояниями для каждого колебания.

Строго говоря, поскольку комбинационное рассеяние выражается как сдвиг энергии по сравнению с энергией возбуждающего излучения, его следует обозначать как $\Delta c M^{-1}$, но часто его выражают просто как с M^{-1} . Информация, представляющая интерес для большинства пользователей, находится в диапазоне 3600–400 см⁻¹ (2,8–12 мкм), обычно используемом в инфракрасной спектроскопии, поскольку он включает большинство колебаний, характерных для молекулы. В некоторых приложениях гораздо большие или меньшие изменения изучаются энергии, И современное КР оборудование может справиться с гораздо более широкими диапазонами. Одно из особых преимуществ комбинационного рассеяния света состоит в том, что смещения вплоть до примерно 100–200 см⁻¹ могут быть легко зарегистрированы, а с помощью правильного оборудования можно измерить гораздо меньшие сдвиги, чтобы можно было изучить такие особенности, как колебания решетки.

Интенсивность полос в КР спектре зависит от природы изучаемых колебаний, а также от приборов и способа подготовки образцов. Современные инструменты в любом случае нуждаются в калибровке для уменьшения приборной погрешности, а отбор образцов может иметь большое влияние на абсолютную интенсивность, ширину наблюдаемых полос и их положение. Эти факторы мы обсудим ниже.

Спектрометры для регистрации спектров КР

показано, В предыдущих разделах что интенсивность комбинационного рассеяния связана с мощностью излучения, используемого для возбуждения рассеяния, квадратом поляризуемости анализируемой молекулы и четвертой степенью частоты, выбранной для возбуждающего излучения. Таким образом, существует одно молекулярное свойство, поляризуемость, из которого будет извлекаться молекулярная информация, и два параметра прибора, которые могут быть выбраны спектроскопистом. Зачастую данный выбор затруднителен. Например, поскольку рассеяние зависит от частоты в четвертой степени, очевидным способом повышения чувствительности комбинационного рассеяния является использование максимально возможной частоты, что означает работу в УФ-диапазоне. Однако это может быть не самым оптимальным решением. Многие соединения поглощают УФ-излучение, а высокая энергия фотонов в этой области означает, что существует высокий риск деградации образца из-за фоторазложения. Ультрафиолетовое возбуждение также очень часто стимулирует появление флуоресценция, сигнал которой интенсивность превышает рассеяния. значительно Кроме того, используемые УФ лазеры могут быть довольно дорогими, так как качество оптики, требуемой для УФ-излучения, выше, чем для видимого и инфракрасного излучения. Однако быстрое развитие оптических устройств, включая лазерные диоды, которые работают в синем или УФ-диапазоне, уникальная информация, которая может быть получена в этой области, и улучшенные методы выборки, доступные в настоящее время, означают, что УФ-комбинационное рассеяние становится все более широко используемым.

На рис. 5.22 показана схема основных частей дисперсионного КР спектрометра, каждая часть которого играет ключевую роль в работе прибора. Зеленые стрелки указывают направление лазерного луча и рассеянного света до точки, где рамановский рассеянный свет отделяется от более сильного рэлеевского рассеянного света. Падающий лазерный луч направляется на интерференционный фильтр под углом, который отражает его от поверхности и через фокусирующую оптику на образец. Рассеянное излучение над образцом собирается под как можно более широким углом и отправляется обратно в фильтр. Рассеянный свет попадает на фильтр под другим углом к падающему лазерному лучу и проходит через него. Фильтр предназначен для удаления излучения с частотой лазерного излучения и позволяет проходить только свету со смещенной частотой. Затем излучение фокусируется в монохроматор, где решетка разделяет его на разные частоты, которые регистрируются на ПЗС-устройстве и отправляются в компьютер для обработки.



Рисунок 5.22 – Простая схема, описывающая основные компоненты дисперсионного спектрометра КР.

Выбор лазера во многом зависит от конкретной ситуации. Использование УФ-источников менее распространено по уже указанным причинам, но теперь доступны более дешевые и надежные УФ-источники, а УФ-рассеяние может дать уникальную информацию, поэтому для конкретных применений будет появляться больше таких систем. Для наиболее часто выбираемых инфракрасных и видимых областей основными критериями являются стабильность мощности и частоты, большой срок службы и узкая полоса эмиссии. Раньше предпочтение отдавалось лазерам видимого диапазона, таким как газовые лазеры на аргоне или криптоне. Однако сейчас более распространены дешевые, стабильные диодные лазеры и твердотельные лазеры, изготовленные из таких материалов, как иттриевый алюминиевый гранат, легированный неодимом (Nd:YAG).

Основная проблема лазеров видимого диапазона заключается в том, что многие соединения флуоресцируют в видимой области. Поскольку комбинационное рассеяние является относительно слабым по сравнению с флуоресценцией, в ее присутствии происходит насыщение приемника излучения. По этой причине лазеры ближнего ИК-диапазона на таких длинах волн, как 795 или 785 нм, где меньше соединений будет флуоресцировать и которые могут использовать аналогичные детекторы, являются наиболее распространенным выбором. Можно пойти дальше в инфракрасный диапазон и, таким образом, еще больше уменьшить влияние флуоресценции. Лазеры Nd:YAG дают очень стабильное излучение на длине волны 1064 нм. В настоящее время все более распространенным становится 1280 нм, и используются даже источники с длиной волны 1550 нм. Одним из больших преимуществ является то, что для некоторых образцов в этой области низок уровень поглощения и, следовательно, излучение проникает на большую глубину. Однако, поскольку рассеяние уменьшается в четвертой степени частоты, необходимо использовать гораздо более высокие мощности, что может привести к нагреву образца за счет используемого лазерного излучения.

На рисунке 5.22 показан один фильтр, удаляющий все излучение без сдвига частоты. Конечно, это не на 100% эффективно, и для повышения эффективности многие коммерческие инструменты на этом этапе используют набор фильтров. Существует два основных типа: узкополосные фильтры, которые удаляют излучение на частоте лазера и в области по обе стороны от него (обычно около 200 см-1 с обеих сторон, но может быть меньше - рисунок 5.23) и отрезающие фильтры, которые удаляют весь свет с частотой выше определенной, так что передается только стоксово рассеяние и любой другой свет с более низкой энергией (например, флуоресценция). Очевидно, ЭТО предотвращает регистрацию что антистоксова рассеяния, но отрезающие фильтры имеют то преимущество, что они дешевле при длительном сроке службы. Как показано на рисунке 5.23, можно было бы измерить спектр комбинационного рассеяния без установленного фильтра, но в этих обстоятельствах в монохроматоре присутствует большое количество света без сдвига частоты, и некоторое количество улавливается детектором, что снижает его эффективность.



_ Рисунок 5.23 Спектры комбинационного рассеяния света, полученные по возбуждающей линии. На спектре А интенсивность полосы комбинационного рассеяния при 520 см⁻¹ намного слабее, чем у света без сдвига частоты. Второй спектр В получен от плохого рамановского рассеивателя с узкополосным фильтром. Полосы комбинационного рассеяния не наблюдаются, но присутствует некоторое неспецифическое излучение, возможно, слабая флуоресценция. Вблизи возбуждающей линии это излучение удаляется узкополосным фильтром с некоторым прорывом на лазерной линии. Особенности на краю области, покрытой фильтром, являются артефактами, вызванными фильтром, пиками a не комбинационного рассеяния [5].

Недостатком этих фильтров является то, что они ограничивают пользователя одной длиной волны возбуждения, и, если образец поглощает или флуоресцирует на этой длине волны, результаты могут быть плохими. По этой причине в некоторых приборах есть устройства, позволяющие менять фильтры на разные длины волны возбуждения. Однако фильтры - не единственный способ отделить комбинационное рассеяние от рэлеевского. В большинстве старых спектрометров использовались два или даже три монохроматора, соединенных вместе, и этот подход используется в некоторых современных системах для обеспечения гибкости. По сути, основная функция первого монохроматора состоит в том, чтобы удалить сдвинутого по частоте. большую часть света, не В некоторых исследованиях, где важно влияние частоты возбуждения на длину волны, лучше всего подойдет перестраиваемый лазер с настраиваемым фильтром и одиночным монохроматором или двойным монохроматором, поскольку подавляемая частота будет изменяться в зависимости от частоты возбуждения. Однако, по сравнению с системой с двойным монохроматором, узкополосные и отрезающие фильтры уменьшают размер инструментов, делая их более простыми и эффективными.

Большинство приборов имеют также и другие фильтры, такие как нейтральные фильтры для контроля мощности лазера и фильтры для удаления боковых полос лазера.

На рисунке 5.22 показана схема монохроматора Черни-Тернера, используемого для разделения излучения на разные частоты, и ПЗСустройства для обнаружения каждой частоты. Дифракционная решетка в монохроматоре используется для дисперсии излучения, которое затем фокусируется для формирования четкого изображения на ПЗС-матрице. Детектор CCD — это секционная кремниевая матрица, в котором каждый сектор отдельно адресован компьютеру. Таким образом, можно различать каждую частоту рассеянного света. В прошлом монохроматоры, используемые для удаления флуоресценции, могли быть довольно большими и достигать метра в длину, чтобы дать необходимое разрешение. Однако использование оптики, которая работает с маленьким диаметром излучения и дает небольшое изображение, диодных лазеров, фильтров и небольших детекторов, означает, что рамановский спектрометр может быть довольно компактным. В настоящее время широко используются более компактные устройства, пример которых показан на рисунке 5.24. Показанное устройство небольшое, потому что, как и конструкция монохроматора, изображение на входе имеет небольшой размер, что позволяет использовать небольшую решетку и детектор. Олнако существует предел разрешения таких устройств, который может быть получен из-за короткого пути между решеткой и детектором.

Выбор дифракционной решетки будет зависеть от длины волны блеска, т. е. длины волны, при которой рассеяние наиболее эффективно, и от количества линий на сантиметр. Чем больше линий, тем больше дисперсия. Детектор обычно представляет собой CCD или CMOS микрочип. Это секционная кремниевая матрица, и излучение решетки должно быть точно сфокусировано на поверхность каждой секции, иначе чувствительность детектора значительно Узкий характер будет снижена. полос комбинационного рассеяния означает, что предпочтительнее использовать решетку с множеством линий, чтобы получить более широкую дисперсию и, следовательно, более высокое разрешение, необходимое для их определения. Однако, поскольку детектируется только излучение, падающее на ПЗС-матрицу, необходимо согласовать выбор решетки и ПЗСматрицы. Более широкий диапазон частот может быть обнаружен ПЗСматрицей, если используется решетка с более низкой дисперсией, но разрешение полос тогда ухудшается. Чтобы преодолеть эту проблему, некоторые инструменты используют решетку с высоким разрешением и узкий спектральный диапазон и перемещают решетку для детектирования различных диапазонов, которые могут быть объединены программным обеспечением для получения полного спектра.



Рисунок 5.24 – Компактный монохроматор, используемый в портативной рамановской системе: 1–3 - входная щель, 4 - зеркала, 5 - дифракционные решетки, 6 - фокусирующие зеркала и 7–10 – детектор [6].

На рисунке 5.25 показан спектральный диапазон отклика двух решеток и ПЗС-матрицы, подходящих для системы с видимым возбуждением. Очевидно, что эффективность системы будет изменяться с длиной волны. Инструмент будет откалиброван, чтобы компенсировать это, поэтому пользователю обычно не нужно об этом беспокоиться. Однако, если работа происходит в краевой части диапазонов чувствительности, как это часто бывает при использовании ПЗС-детектора с ближним ИК-источником, высокочастотные полосы в образцах будут либо иметь маленькую интенсивность, либо будут сильно зашумлены. Решетки и фильтры могут быть изменены для дальнейшего перехода в инфракрасный диапазон, но детекторы ПЗС ограничены в этом отношении, поэтому наиболее длинноволновое возбуждение, которое обычно используется, это 830 нм. Чтобы снизить флуоресценцию до абсолютного минимума, лучше всего подходят длины волн возбуждения, такие как 1064 и 1280 нм или более. Однако из-за закона четвертой степени эффективность рассеяния постепенно снижается при движении в ИК диапазон. Это приводит к тому, что требуются более высокие мощности, что может вызвать нагрев образца, поэтому решение о частоте возбуждения зависит от области применения.



Рисунок 5.25 – Спектральный отклик ПЗС-матрицы (синий), пригодной для комбинационного рассеяния света, и двух дифракционных решеток (красные) с разной длиной волны блеска [5].

В диспергирующих приборах с возбуждением в диапазоне от 830 до 1550 нм используются детекторы на основе InGaAs аналогично детекторам ССД в видимой области. Однако благодаря технологии, аналогичной той, что используется в ИК спектрометрах, можно создавать эффективные системы с использованием интерферометра вместо монохроматора (рис. 5.26). В такой системе все рассеянное излучение без частотной селекции разделяется светоделителем на два луча, которые отражаются обратно, один неподвижного, другой от движущегося зеркала, ОТ а a затем рекомбинируют. Детектор измеряет общую интенсивность, поскольку длина пути луча, отраженного от движущегося зеркала, изменяется, создавая интерференционную картину. Затем общая интенсивность и разность хода преобразуются с использованием Фурье преобразования для получения стандартного спектра. Первоначально эти системы, работающие дальше в инфракрасном диапазоне, показывали более эффективное подавление флуоресценции, чем дисперсионная система с возбуждением 785 нм и детектором ССД. Однако теперь, когда доступны дисперсионные системы с хорошими ИК-детекторами, выбор не так очевиден.



Рисунок 5.26 – Спектрометр КР на основе интерферометра. Обычно используются две геометрии. На рисунке реализовано рассеяние на 180°. Зеркало М1 направляет луч на небольшое зеркало или призму М3, которая направляет свет на образец. Рассеянный свет собирается из области вокруг М3 более крупной линзой. Чтобы получить рассеяние на 90°, М1 убирают, так что М2 отражает луч на образец [7].



Рисунок 5.27 – Две разные оптические системы для рамановской спектроскопии. На (а) простая геометрия под 90° с использованием преломляющей оптики в более старых диспергирующих приборах. На (б) геометрия под 180° с использованием отражающей оптики, типичной для Фурье-рамановских приборов.

Хотя комбинационно-рассеянный свет распространяется во всех направлениях, две наиболее распространенные экспериментальные конфигурации для сбора рамановского рассеянного излучения, которые обычно встречаются, — это геометрия обратного рассеяния под углом 90°

и 180°. На рисунке 5.27 показаны геометрии сбора излучения под углом 90° и 180° с использованием преломляющей и отражающей оптики соответственно. Собирающая оптика на 180° обычно используется в Фурье рамановских спектрометрах и в рамановских микроскопах. Она же считается оптимальной с точки зрения расположения образца из-за узкополосного самопоглощения в ближней ИК-области.

Рамановские микроскопы

Многие современные рамановские спектрометры встроены в микроскоп. Обычно это делается путем направления возбуждающего луча в верхнюю часть микроскопа, где используется зеркало или светоделитель, чтобы направить луч через оптику микроскопа на образец, а затем рассеянное излучение обратно в спектрометр. Схема, показанная ранее на рис. 5.22, хорошо иллюстрирует этот подход, поскольку возбуждающее излучение и рассеяние уже коллинеарны. Преимущество светоделителя состоит в том, что часть света, рассеянного от поверхности, может быть направлена в сторону окуляра, что позволяет определить положение луча.

Рамановская микроскопия представляет собой очень мощный инструмент для анализа веществ, сочетающий в себе возможности точного определения местоположения образца и возможности рамановской спектроскопии для идентификации соединений в режиме реального времени. Современные системы являются довольно компактными и обеспечивают высокую плотность мощности от относительно маломощного Для исследования твердых тел это также означает, лазера. что комбинационное рассеяние света может быть высокочувствительным методом. Например, с помощью КР можно обнаружить монокристалл взрывчатого вещества на отпечатке пальца. Менее очевиден тот факт, что очень маленький объем образца позволяет использовать небольшие монохроматоры, что уменьшает эффективный размер и вес системы в целом. Многие из этих систем оснащены библиотеками и мощным программным обеспечением для картирования и визуализации в двух или трех измерениях с помощью цветных и псевдоцветных дисплеев. Предел разрешения обычно составляет половину длины волны света, и это означает, что чем дальше к красному цвету частота возбуждения, тем ниже разрешение.

Микроскопы могут быть использованы в конфокальном режиме. В схеме, показанной на рис. 5.28, микроскоп имеет точечное отверстие в фокальной плоскости, что позволяет эффективно собирать рассеяние только от света, сфокусированного на определенной глубине, в середине объема образца в растворе или поверхности, на которую направлен луч. Точечный фильтр (в виде конфокальной апертуры на рис. 5.286) уменьшает рассеяние от излучения, собираемого на других расстояниях, поскольку свет не сфокусирован в плоскости диафрагмы и большая часть его попадает в область, окружающую. Ha некоторых приборах реализована ee альтернативная схема. В них щель расположена в фокальной плоскости микроскопа под прямым углом к щели спектрометра. Таким образом, излучение от двух щелей, расположенных далеко друг от друга в приборе, пересекается, образуя, по существу, точечный источник света. В любом случае цель состоит в том, чтобы разделить свет, который может исходить из объема, от того, которые отражается от плоскости, в которой пятно сфокусировано. Однако во многих коммерческих приборах используются объективы с коррекцией на бесконечность, поэтому они создают коллимированные лучи от точечного источника с дополнительной промежуточной линзой, фокусирующей свет на конфокальную апертуру.



Рисунок 5.28 – Схема, иллюстрирующая принципы конфокальной рамановской микроскопии. (а) Лазерный луч фокусируется в ограниченный дифракцией фокусный объем в образце с использованием объектива с высокой числовой апертурой (NA). Конфокальная апертура, (б) фокальной ослабляет расположенная на задней плоскости, расфокусированные сигналы, блокируя лучи от А и В, в то время как лучи от С свободно проходят через апертуру к детектору [8].

Конфокальное расположение позволяет получать спектры на разной глубине в материале, создавая таким образом профиль глубины. Зная увеличение используемого объектива микроскопа, можно определить объем образца и, следовательно, положение детектируемых молекул в образце, из которого были получены спектры. Однако существует значительная проблема, связанная с преломлением в образце, когда луч входит в другой материал, который, как правило, будет иметь диэлектрическую проницаемость, отличную от диэлектрической проницаемости воздуха. Это можно в некоторой степени уменьшить, используя иммерсионные водяные и масляные объективы, но, как правило, необходимо соблюдать особую осторожность при оценке истинной глубины в пробе.

ПЗС-устройства, широко используемые в качестве детекторов в рамановских спектрометрах, по существу, аналогичны микросхемам, цифровых фотоаппаратах И видеокамерах. используемым В Они расположены в виде массива пикселей, каждый из которых может быть индивидуально по направлениям х и адресован y. Разница В комбинационном рассеянии света состоит в том, что, поскольку сигнал слабый и, по сравнению с камерой, обычно используются более длинные экспозиции, критически важен фоновый шум, и, следовательно, в большинстве приборов образец охлаждается с помощью двух- или трехступенчатого Пельтье-модуля или даже жидким азотом. В некоторых менее дорогих спектрометрах используются микрочипы, которые могут быть без охлаждения, либо с одноступенчатым охлаждением. В этом случае рассеянный свет от точечного источника разделяется решеткой на отдельные частоты и фокусируется в виде линии на ПЗС-линейку, так что каждая отдельная частота может быть детектирована одним пикселем линейки.

Альтернативный способ сбора комбинационного рассеяния состоит в том, что вместо использования монохроматора для разделения различных частот можно использовать набор фильтров аналогично тому, как это было использовано Раманом в первоначальном эксперименте. В таком устройстве только свет определенного частотного диапазона, выбранного заранее, может проходить к детектору. Детектор работает как камера, записывающая интенсивность определенного колебания из сфокусированной области. Это называется визуализацией. Если образец достаточно мал, визуализация выполняется быстро и может быть напрямую сравнено с фотографией предоставляют Однако фильтры только ограниченные образца. спектроскопические данные. Они покрывают широкие диапазоны частот относительно естественной ширины линии полосы комбинационного рассеяния, так что детектор всегда будет регистрировать не одну КР линию, а набор соседних линий, что усложняет обработку и анализ полученных данных.

Альтернативный, более простой метод - картирование поверхности. Образец устанавливается на моторизованном хуz-столике, подключенном к программному обеспечению спектрометра. Так можно собирать спектры по точкам на заданной области образца, но обычно этот процесс занимает много времени. На рис. 5.29 показана типичная простая карта, которая представляет собой черно-белое изображение поверхности, где каждый пиксель является точкой, в которой был снят спектр. Чем светлее пиксель, тем интенсивнее было зарегистрированное комбинационное рассеяние света. Другая карта показывает трехмерное распределение интенсивности. Эти карты были получены с поверхности, на которой было осаждено несколько мелких частиц, которые дают чрезвычайно сильные сигналы комбинационного рассеяния. Положение частиц четко видно по пикам, показанным на карте. Во всех этих методах на образец может попадать значительное количество излучения от источника. В частности, если происходит какое-либо поглощение излучения, это может привести к нагреву и даже разрушению образца. В зависимости от природы исследуемых проб время экспозиции и мощность лазера должны быть установлены таким образом, чтобы предотвратить необратимое изменение поверхности образца.



Рисунок 5.29 – Рамановские карты - пиксельная карта (вверху); 3D-карта (внизу) [9].

Контрольные вопросы к главе 5

- 1. В чем различия методов спектроскопии комбинационного рассеяния света и спектроскопии инфракрасного поглощения?
- 2. Что такое эллипсоид поляризуемости молекулы?
- 3. Какую роль играет поляризуемость молекулы при формировании спектров комбинационного рассеяния света?
- 4. Какие источники оптического излучения предпочтительны для регистрации спектров комбинационного рассеяния света?
- 5. Какими преимуществами обладает методика регистрации спектров комбинационного рассеяния с помощью микроскопа?
- 6. Какие приемники излучения используются для регистрации спектров комбинационного рассеяния света?

Литература к главе 5

- 1. Larkin, Peter. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier Inc. 2011. 228 c.
- Vandenabeele, Peter. Practical Raman spectroscopy. New York: John Wiley & Sons, Ltd. 2013. 161 c.
- 3. Szymanski, Herman A. Raman spectroscopy. Theory and Practice. New York: Plenum Press, 1967. 255 c.
- 4. Бенуэлл, К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир., 1985. 384 с.
- 5. Smith, Ewen, Dent, Geoffrey. Title: Modern Raman spectroscopy: a practical approach. New York: John Wiley & Sons, Ltd. 2019. 241 c.
- 6. <u>http://researchstore1.blogspot.com/2018/02/global-fiber-optical-</u> <u>spectrometer.html</u>
- McCreery, R.L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2000. – 452 c.
- 8. Everall, N.J. Confocal Raman microscopy: common errors and artefacts // Analyst 2010. 135. №32. c. 2512-2522.
- 9. McCabe, A., Smith, W.E., Thomson, G., и др. Remote Detection using surface enhanced resonance Raman scattering // Applied Spectroscopy 2002. 56. №38. с. 820-826.

Асеев Владимир Анатольевич Бабкина Анастасия Николаевна Миронов Леонид Юрьевич Нурыев Рустам Какабаевич

Спектроскопические методы исследования материалов фотоники

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