

## ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ ВТОРИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. С. Горелик<sup>1</sup>, А. О. Литвинова<sup>1</sup>, М. Ф. Умаров<sup>2</sup>

*Развита методика волоконно-оптической регистрации спектров комбинационного рассеяния и фотолюминесценции, основанная на использовании волоконно-оптических кювет – фотонных ловушек, малогабаритного спектрометра и системы обработки данных, позволяющей провести сравнение анализируемого спектра со спектром эталонного вещества. Возбуждение спектров вторичного излучения осуществлялось с использованием твердотельного лазера с длиной волны генерации 532 нм. Установлено, что при добавлении в исследуемое вещество нанопорошка  $Al_2O_3$  интенсивность спектра вторичного излучения существенно возрастала. Были исследованы спектры вторичного излучения ряда молекулярных соединений, фармацевтических препаратов и минералов.*

**Ключевые слова:** вторичное излучение, комбинационное рассеяние, люминесценция, фотолюминесценция, спектр, идентификация веществ.

Вторичное излучение возникает в диэлектрических средах при их освещении интенсивным возбуждающим излучением. Примерами вторичного излучения, возникающего в материальных средах под действием лазерного (первичного) излучения, являются комбинационное рассеяние света и фотолюминесценция. Для многих молекулярных соединений оба эти процесса могут проявляться аддитивным образом. В последнее время спектроскопия комбинационного рассеяния становится эффективным средством изучения состава и строения веществ [1–4]. Успех применения методов комбинационного

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru.

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО “Вологодский государственный университет”, 160001 Россия, г. Вологда, ул. Ленина, 15.

рассеяния и фотолюминесценции обусловлен совершенствованием лазерной техники и спектральной аппаратуры [5–8].

В представленной работе развита методика, основанная на использовании волоконно-оптической схемы возбуждения и регистрации спектров вторичного излучения при сравнении наблюдаемого спектра с эталонным.

На рис. 1((а), (б)) представлены схемы экспериментальных установок ((а) – схема установки “на просвет”; (б) – схема установки “на отражение”). При этом в качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер с диодной накачкой DPSS (1), генерирующий излучение в видимой области с длиной волны 532 нм. Мощность лазера составляла 500 мВт. В качестве спектрального прибора использовался миниспектрометр FSD-8. Как видно из рис. 1((а), (б)) возбуждающее излучение лазера (1) с помощью световода O.f. направлялось внутрь кюветы с образцом исследуемого вещества (2). Световод представлял собой оптическое волокно диаметром  $\sim 100$  мкм. Вторичное излучение после кюветы (см. рис. 1(а)) подводилось к рефокусатору (3) с абсорбционным фильтром. Абсорбционный светофильтр был необходим для ослабления возбуждающего излучения. Отфильтрованное излучение направлялось ко входной щели миниспектрометра FSD – 8 (4). Число абсорбционных фильтров устанавливалось в зависимости от интенсивности возбуждающего излучения, регистрируемого спектрометром. От спектрометра цифровая информация поступала на компьютер (5).

В схеме “на отражение” (см. рис. 1(б)) сигнал вторичного излучения от поверхности исследуемого образца направлялся на рефокусатор (3) и далее в спектрометр (4).

В качестве объектов исследования были выбраны ароматические соединения (стильбен, РОРОР, РРО), фармацевтические препараты (анальгин двух производителей) и минералы (алмаз и алмазоподобные камни). Кроме того, были исследованы спектры вторичного излучения вышеприведенных образцов с добавлением нанопорошка  $Al_2O_3$ .

На рис. 2(а) представлены зарегистрированные спектры комбинационного рассеяния органических соединений РОРОР и стильбена, полученные при экспозиции 512 мс. Как видно из рис. 2(а), наблюдаемые спектры носят континуальный характер с присутствием резких, интенсивных пиков. Таким образом, можно заключить, что в данном случае вторичное излучение аддитивным образом формируется из спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света. В спектре каждого соединения ярко выражены характерные пики: 952.1; 1167.1; 1580.3; 2942.1 и 4391.7  $cm^{-1}$  для стильбена и 566 и 579  $cm^{-1}$  для РОРОР.

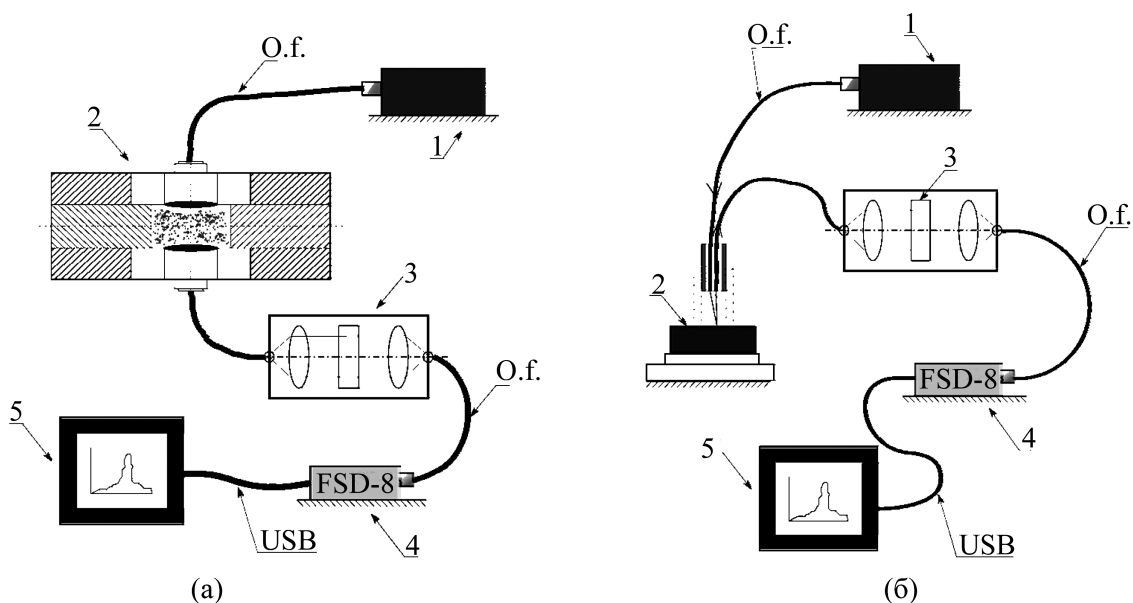


Рис. 1: Схемы экспериментальных установок: 1 – источник излучения (лазер, 532 нм), 2(а) – кювета с образцом, 2(б) – щуп для образца, 3 – рефокусатор с абсорбционным фильтром, 4 – миниспектрометр, 5 – персональный компьютер; (а) схема установки “на просвет”; (б) схема установки “на отражение”.

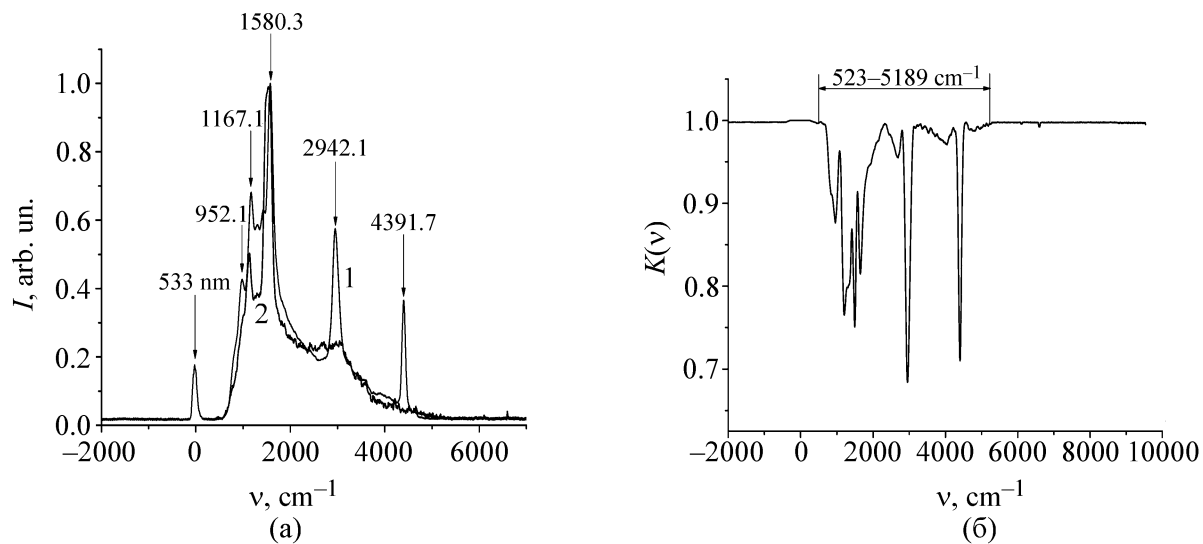


Рис. 2: Исследование стильбена (1) и PPOP (2) с экспозицией 512 мс; (а) спектры вторичного излучения стильбена (1) и PPOP (2); (б) разностная функция спектров вторичного излучения стильбена и PPOP. Коэффициент соответствия  $K = 0.93$ .

При обработке результатов эксперимента была использована разностная методика [9]. Для установления количественного отличия спектров вторичного излучения, полученных от различных исследуемых веществ, нами были построены разностные функции с использованием следующего соотношения:

$$K(\lambda) = 1 - |I_x(\lambda) - I_B(\lambda)|. \quad (1)$$

Здесь  $I_x(\lambda)$ ,  $I_B(\lambda)$  – нормированные на максимум спектры вторичного излучения анализируемого вещества (X) и эталонного или базового (B). Разностные спектры строились в диапазоне длин волн  $\Delta\lambda = 523 - 5189 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2(б)). Кроме того, были вычислены соответствующие коэффициенты соответствия анализируемых веществ по отношению к эталонному по формуле:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^N (1 - |I_x(\lambda) - I_B(\lambda)|)_i}{N}, \quad (2)$$

где  $N$  – число точек оцифрованного спектра. Вычисленное значение коэффициента соответствия в заданном диапазоне для сравнения стильбена с РОРОР равнялось  $K = 0.93$ .

Таким образом, мы получили результаты для анализа и определения идентичности исследуемых веществ.

В представленной работе предложен метод увеличения интенсивности спектров комбинационного рассеяния путем добавления нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исследуемое вещество, например, стильбен [10].

На рис. 3 приведены спектры, зарегистрированные по схеме “на просвет” для стильбена (1) и стильбена в смеси с нанопорошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2), полученные при экспозиции 512 мс. Как видно из рис. 3, с использованием добавления нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вид спектра вторичного излучения изменяется несущественно. В то же время интенсивность спектра вторичного излучения в смеси существенно повышается. Такой результат можно объяснить существенным увеличением длины пути света в смеси вследствие возрастания локальных оптических неоднородностей в среде.

На рис. 4(а) представлен результат вторичного излучения алмаза (1) и алмазоподобного камня (2). Съемка происходила с экспозицией 8 с. Как видно из этого рисунка, у алмазоподобного минерала отсутствует резкий пик на частоте, соответствующей алмазу, а спектр имеет вид широкой многокомпонентной полосы. Это свидетельствует об отличии анализируемого минерала от кристаллов алмаза.

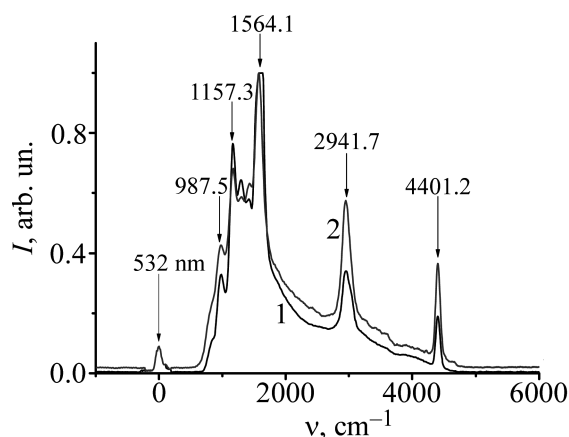


Рис. 3: Спектры вторичного излучения стильбена (1) и стильбена с нанопорошком  $Al_2O_3$  (2), снятые при экспозиции 512 мс.

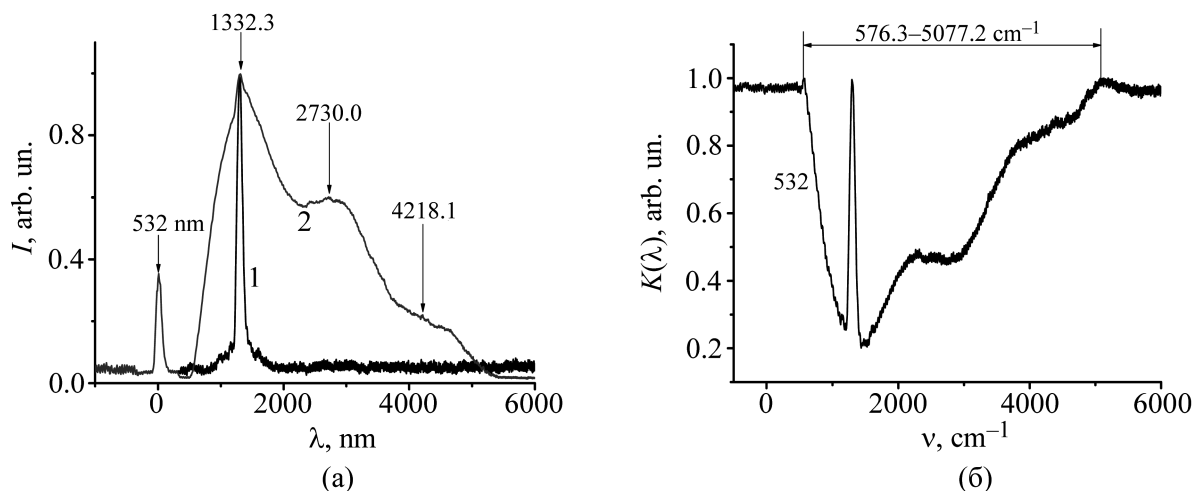


Рис. 4: (а) спектры, полученные на установке “на отражение” для алмаза (1) и алмазоподобного камня (2); (б) разностный спектр для алмаза и алмазоподобного камня ( $K = 0.71$ ).

На рис. 4(б) приведен разностный спектр для двух обсуждаемых минералов. Коэффициент соответствия рассчитывался на интервале  $576\text{--}5077.2\text{ см}^{-1}$ . Полученный коэффициент соответствия был равен:  $K = 0.71$ . Это свидетельствует о том, что исследуемые вещества имеют существенные различия.

На рис. 5(а) приведены спектры вторичного излучения для образцов анальгинов двух разных производителей (1) и (2). Эксперименты проводились с экспозицией 32 с. На рис. 5(б) приведен разностный спектр для выявления соответствия этих образцов.

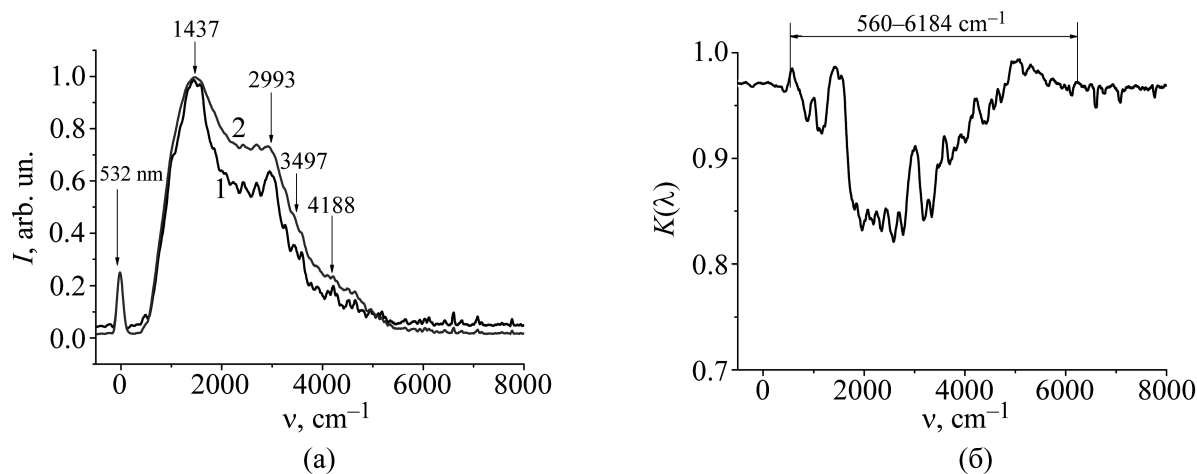


Рис. 5: Спектры вторичного излучения для двух образцов анальгина разного производителя (1) и (2): (а) сопоставление спектров вторичного излучения для исследуемых образцов; (б) разностный спектр для образцов анальгина:  $K = 0.92$ .

Как видно из этого рисунка, для образцов двух анальгинов наблюдаются существенные различия в интервале частот  $560\text{--}6184\text{ см}^{-1}$ . При этом значение коэффициента соответствия равнялось  $K = 0.92$ . Отметим, что для установления соответствия анализируемого соединения эталонному необходимо учитывать как интегральный коэффициент соответствия  $K$ , так и вид разностного спектра, а именно присутствие в нем резких полос.

Таким образом, показано, что анализ спектров вторичного излучения с использованием разностного метода их сравнения позволяет устанавливать соответствие анализируемого спектра с эталонным. Это открывает возможность для контроля качества фармацевтических препаратов (аспирина, анальгина и др.), токсических и биоактивных препаратов, минералов (алмаза, флюорита), воды и водных сред, пищевых продуктов и т.д.

Предложенная волоконно-оптическая методика комбинационного рассеяния света с применением малогабаритного спектрометра в сочетании с разностным методом сравнения анализируемых спектров со спектрами эталонных образцов представляется весьма эффективной для распознавания молекулярных соединений и установления степени их соответствия эталонным образцам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты №№ 12-02-00491, 13-02-00449, 13-02-90420, 14-02-00190, 14-02-90406.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Я. С. Бобович, Успехи физических наук **37**(97), 108 (1969).
- [2] С. Паркер, *Фотолюминесценция растворов* (М., Мир, 1972).
- [3] A. Downes and A. Elfick, Sensors, MDPI, Basel, Switzerland **10**, 1871 (2010).
- [4] X. Bao and L. Chen, Sensors, MDPI, Basel, Switzerland **12**, 8601 (2012).
- [5] К. С. Бортников, В.С. Горелик, А. А. Есаков, Неорганические материалы **43**(12),1458 (2007).
- [6] V. S. Gorelik, Yu. P. Voinov, V. D. Zvorykin, et al., Journal of Russian Laser Research **31**(1), 80 (2010).
- [7] В. С. Горелик, Л. И. Злобина, О. А. Троицкий, Р. И. Чаниева, Неорганические материалы **44**(1), 64 (2008).
- [8] В. В. Грязнов, В. С. Горелик, Н. И. Юрасов, Краткие сообщения по физике ФИАН **37**(5), 22 (2010).
- [9] Ю. П. Войнов, В. С. Горелик, С. В. Морозова, М. Ф. Умаров, Краткие сообщения по физике ФИАН **38**(11),13 (2011).
- [10] А. П. Гончаров, В. С. Горелик, А. В. Кравцов, Журнал технической физики **7**(11), 78 (2007).

Поступила в редакцию 29 мая 2014 г.