

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА ПРИЧИННОСТИ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ

доц. Фуфурин И.Л., студ. Табалина А.С., доц. Голяк Иг.С.,
проф. Морозов А.Н., ст. преп. Башкин С.В.

Кафедра «Физика» Московского государственного технического университета
им. Н.Э. Баумана, Москва
igfil@mail.ru

Работа посвящена анализу возможности применения соотношений Крамерса-Кронига для численного преобразования оптических спектральных характеристик веществ в твердом и жидком агрегатом состоянии. Для численного преобразования экспериментально регистрируемых спектров рассеяния в ограниченном спектральном диапазоне разработаны методы экстраполяции и фазовой коррекции. Приведена оценка чувствительности метода идентификации веществ на основе рассмотренных численных преобразований его оптических характеристик.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия, идентификация веществ, квантово-каскадный лазер, соотношение Крамерса-Кронига

Введение

Идентификация химических соединений является актуальной задачей для многих прикладных и фундаментальных направлений исследования. Физико-химические характеристики исследуемого объекта, а также условия измерения, во многом определяют метод исследования химического состава вещества [1-3]. Оптическая спектроскопия широко применяется для анализа состава и структуры веществ в лабораторных и полевых исследованиях [4]. Наиболее распространёнными методами оптической спектроскопии являются Фурье-спектроскопия FTIR [5], дифференциальная абсорбционная спектроскопия NDIR, спектроскопия комбинационного рассеяния. Также существуют методы анализа веществ при помощи терагерцового излучения [6] и методов фотолюминесценции [7, 8].

Начиная с середины XX века анализ упруго рассеянного излучения применялся для изучения химического состава веществ [9], для чего применялись широкополосные источники инфракрасного излучения и монохроматоры, а позднее Фурье-спектроскопии.

В последнее время существенное развитие произошло в развитии лазерных технологий в связи с появлением квантово-каскадных лазеров (ККЛ). Применяя ККЛ и чувствительные фотоприемники инфракрасного излучения возможно создавать портативные спектрометры, позволяющие регистрировать упруго рассеянное инфракрасное излучения в широком диапазоне спектра [10]. Описанный метод позволит проводить беспроботборную идентификацию веществ, в том числе в жидком и твердом состояниях, как в лабораторных, так и во и вне лабораторных условиях.

Для лабораторных условий данный метод может дополнять ATR и DRIFTS методы, а для вне лабораторного анализа, может дополнять и конкурировать с Raman спектроскопией.

1. Принцип работы установки

Инфракрасное излучение от квантово-каскадного лазера падает нормально на нерассеивающую подложку, на которой находится исследуемое вещество. Лазер излучает в импульсном режиме с пиковой мощностью до 150 мВт, средней мощностью порядка 20 мВт, длительностью импульса порядка 50 нс и частотой повторений порядка 1 МГц. Излучение происходит в спектральном диапазоне 5,3–12,8 мкм с шагом перестройки лазера 2 см⁻¹. Размер лазерного луча в поперечном срезе 2 x 4 мм², расходимость не более 5 мрад и нестабильность по мощности порядка 5 %.

Исследуемый образец находится на подложке на расстоянии порядка 50 см от лазера. Инфракрасное излучение попадает на исследуемый образец и частично отражается или диффузно рассеивается. Под некоторым углом к нормали в телесном угле порядка 40° объектив фотоприемника собирает рассеянное излучение на чувствительную площадку КРТ фотоприемника. Фотоприемник типа Vigo PVM1-4TE обладает обнаружительной способностью $D^* \sim 7 \cdot 10^9$ см²/Гц/Вт и электрически соединен по внешнему триггеру обратной связью с лазером, тем самым последовательно регистрируя рассеянное излучение на известной длине волны излучения.

Уменьшить влияние флуктуации мощности лазера можно путем введения референтного инфракрасного канала измерения мощности падающего излучения. Однако для ряда веществ селективность спектров рассеяния достаточно слабая, что приводит к невысокой вероятности правильного обнаружения веществ по инфракрасным спектрам. Одним из методов повышения надежности идентификации веществ, является численное преобразование спектра рассеяния в спектр поглощения или экстинкции

2. Анализ экспериментальных данных

В случае нормального падения электромагнитной волны на границу раздела двух сред, согласно уравнениям Френеля, имеет место алгебраические соотношения для коэффициентов отражения, преломления и поглощения. Коэффициент отражения $\hat{r}(\nu)$ можно представить в виде комплексной функции вида

$$\hat{r}(\nu) = \frac{(n-1) + ik}{(n+1) + ik} = \eta e^{i\varphi}, \quad (1)$$

где n – коэффициент преломления исследуемого вещества, k – его экстинкция, η – амплитуда отраженной волны, а φ – фаза отраженной волны. Логарифмируя (1) выражение преобразуется к следующему виду $\ln[\hat{r}(\nu)] = \ln[\eta(\nu)] + i\varphi(\nu)$. Поскольку $\eta(\nu)$ и $\varphi(\nu)$ представляют собой действительную и мнимую часть комплексной функции, то согласно принципу причинности, они должны удовлетворять соотношениям Крамерса-Кронига вида

$$\ln[\eta(\nu)] = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\nu' \varphi(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', \quad \varphi(\nu) = -\frac{2\nu}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln[\eta(\nu')]}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', \quad (2)$$

где символ P означает, что интегралы берутся в смысле главного значения.

Используя уравнения Френеля вида (1), преобразование Крамерса-Кронига (2) можно получить связь спектральных коэффициентов поглощения, преломления и квадрата амплитуды отраженной волны

$$n(\nu) = \frac{1 - R(\nu)}{1 + R(\nu) + 2\sqrt{R(\nu)} \cos \varphi(\nu)}, \quad k(\nu) = \frac{2\sqrt{R(\nu)} \sin \varphi(\nu)}{1 + R(\nu) - 2\sqrt{R(\nu)} \cos \varphi(\nu)}. \quad (3)$$

Таким образом, экспериментально измерив спектр отраженного (рассеянного) излучения можно с использованием зависимостей (3) – (5) получить спектр экстинкции (поглощения) бесконтактно и без предварительной пробоподготовки исследуемого образца.

Поскольку спектр $R(\nu)$ регистрируется в диапазоне 5,3 – 12,8 мкм для преобразований вида (2), (3) необходимо проведение экстраполяции экспериментального спектра. Экстраполяцию проводят полиномом невысокой степени.

Интегральное преобразование (2) можно представить в следующем виде

$$\varphi(\nu) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\nu + \nu_0}{\nu - \nu_0} \right| \frac{d \ln[\eta(\nu')]}{d\nu'} d\nu', \quad (4)$$

что означает при восстановлении спектра фазы, существенное отличие от нуля в спектре $\varphi(\nu)$ должно наблюдаться только в участках спектра, где есть фундаментальная полоса поглощения (рассеяния) исследуемого вещества. Метод фазовой коррекции состоит в построении базовой линии спектра фазы, что позволяет убирать линии, не соответствующие полосам поглощения (рассеяния) исследуемого вещества. На рис. 1 приведены экспериментальный спектр поглощения диэтилфталата (кривая 3), спектр поглощения, полученный расчетным методом из экспериментального спектра рассеяния без фазовой коррекции (кривая 2) и расчетный спектр пропускания с исправленной фазой (кривая 1). Экстраполяция спектра рассеяния вида проводилась в обоих случаях. Значение корреляция Пирсона экспериментального спектра пропускания и расчетного, вычисленного без коррекции фазы составляет 0,78. Проведение фазовой коррекции позволяет повысить корреляцию экспериментального и расчетного спектров до 0,89.

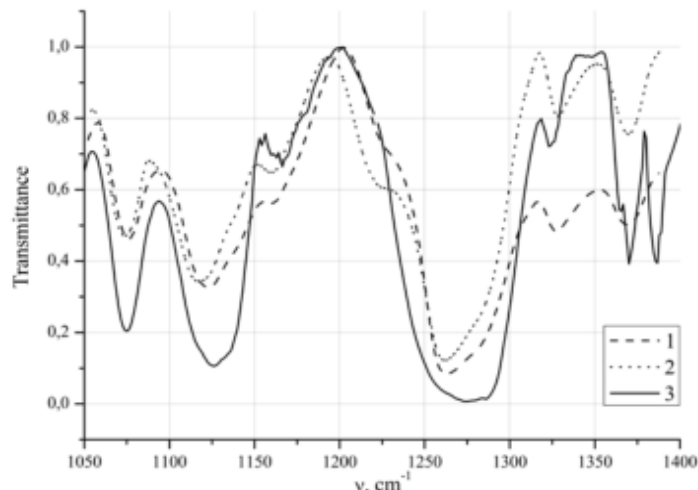


Рис. 1 Спектры пропускания диэтилфталата. 1 – расчетный спектр с исправленной фазой; 2 – расчетный спектр с не исправленной фазой; 3 – экспериментальный спектр.

3. Чувствительность предлагаемого метода идентификации веществ

С использованием описанной экспериментальной установки и метода вычисления спектра поглощения из экспериментального спектра рассеяния проведен эксперимент по определению минимального обнаружимого количества вещества. В таблице 1 приведены минимально идентифицируемые пороговые значения количества тестовых веществ.

Данные в табл. 1 получены при условии полного заполнения пятна возбуждающего излучения размером $2 \times 4 \text{ мм}^2$ исследуемым веществом.

Таблица 1. Чувствительность метода идентификации

Вещество	По спектру диффузного отражения		По спектру пропускания (К-К преобразования)	
	Порог обнаружения, мг	Коэффициент корреляции	Порог обнаружения, мг	Коэффициент корреляции
Хлорат калия	2,5	0,6	1,6	0,8
L-Тирозин	0,75	0,9	0,04	0,6
Ацетилсалициловая кислота	6,38	0,9	0,03	0,5

Из таблицы 1 видно, что применение соотношений Крамерса-Кронига позволяет существенно повысить чувствительность метода. Лимитирующим фактором точности расчета спектров пропускания является нестабильность по мощности лазерного источника излучения. Введение референтного инфракрасного фотоприемника должно повысить чувствительность метода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта №18-29-02024, а также грантом DAAD и Министерством науки и высшего образования РФ № 3.13439.2019/13.2.

Список литературы

1. Кочиков И.В., Морозов А.Н., Фуфурин И.Л. Численные процедуры идентификации и восстановления концентраций веществ в открытой атмосфере при обработке единичного измерения фурье-спектрометра // Компьютерная оптика. 2012. Т. 36. № 4. С. 554-561
2. Морозов А.Н., Светличный С.И., Фуфурин И.Л. Коррекция волновых чисел в панорамном фурье-спектрометре // Доклады Академии наук. 2015. Т. 464. № 2. С. 156-159.
3. Васильев, Н.С., Винтайкин И.Б., Голяк Иг.С., Голяк Ил.С., Кочиков И.В., Фуфурин И.Л. Восстановление и анализ спектров комбинационного рассеяния света, получаемых со статического Фурье-спектрометра // Компьютерная оптика. 2017. Т. 41. № 5. С. 626-635.
4. Samsonov D.A., Tabalina A.S., Fufurin I.L. QCL spectroscopy combined with the least squares method for substance analysis // Journal of Physics: Conference Series 9. 9th Russian National Conference on Irreversible Processes in Nature and Technics, RNC-IPNT. 2017. P. 012034.
5. А.Н. Морозов, С.И. Светличный, С.Е. Табалин, И.Л. Фуфурин Физические основы расчета интерферометра с вращающейся пластинкой // Оптический журнал, Т. 80. № 8, 2013. – С. 37-41.
6. Lavrukhin D.V. [et al.]. Plasmonic Photoconductive Antennas for Terahertz Pulsed Spectroscopy and Imaging Systems // Optics and Spectroscopy. 2019. № 5 (126). С. 580–586.
7. Bunkin N.F. [et. Al.]. Time dependence of the luminescence from a polymer membrane swollen in water: Concentration and isotopic effects // Physics of Wave Phenomena. 2017. № 4 (25). С. 259–271.
8. Лазерная фотолуминесцентная спектроскопия приповерхностной микроструктуры полимерной мембраны «Нафион» в дейтерированной воде. Бункин Н.Ф., Голяк Иг.С. Голяк Ил.С., Козлов В.А., Применко А.Е., Фуфурин И.Л. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2019. № 1. С. 48–65. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-1-48-65.
9. T.S. Robinson T.S. and Price W.C. Determination of Infrared Absorption Spectra from Reflection Measurements // Proc. Phys. Soc. (London) 66B, P. 969, 1953.
10. Идентификация химических соединений по спектрам рассеянного излучения в диапазоне длин волн 5.3–12.8 мкм с применением перестраиваемого квантово-каскадного лазера И. С. Голяк, А. Н. Морозов, С. И. Светличный, А. С. Табалина, И. Л. Фуфурин // Химическая физика, 2019, том 38, № 7, С. 3–10.