

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 681:785.5

ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-КАСКАДНОГО ЛАЗЕРА
КАК СРЕДСТВО ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ

© 2022 г. Д. Р. Анфимов^{1*}, Иг. С. Голяк¹, О. А. Небритова¹, И. Л. Фуфурин¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: diman_anfimov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2022;

после доработки 06.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Рассмотрена математическая модель затухающих гармонических осцилляторов на основе уравнений Лоренца для расчета оптических характеристик среды. С использованием экспериментальной установки, созданной на базе инфракрасного квантово-каскадного лазера в диапазоне длин волн 5.3–12.8 мкм с пиковой мощностью до 150 мВт, зарегистрированы спектры диффузного рассеяния отдельных кристаллов перхлората калия. С помощью соотношений Крамерса–Кронига и зарегистрированных спектров рассеяния вычислены спектры пропускания. Получены параметры модели на основе уравнений Лоренца для спектров рассеяния перхлората калия, что позволило вычислить спектры пропускания. Последние могут быть использованы для детектирования веществ, в том числе в следовых количествах на различных поверхностях.

Ключевые слова: диффузное рассеяние, квантово-каскадный лазер, инфракрасная спектроскопия, дисперсионная модель Лоренца.

DOI: 10.31857/S0207401X22100028

ВВЕДЕНИЕ

Задача исследования веществ в различных агрегатных состояниях является актуальной на сегодняшний день и решается широким кругом научных коллективов как в России [1–3], так и за рубежом [4, 5]. Инфракрасная спектроскопия — общепринятый в отечественной и мировой практике оптический метод исследования состава и структуры химических соединений [6]. Как правило, в рутинных лабораторных исследованиях для исследования веществ в различных агрегатных состояниях применяется метод инфракрасной фурье-спектроскопии [7, 8]. Особенное распространение этот метод получил для анализа химических соединений в газообразной фазе, в том числе для идентификации веществ в открытой атмосфере пассивным способом (инфракрасная фурье-спектрометрия) [9].

Универсальным методом исследования поверхности Земли [10] является дистанционное зондирование. Для исследования веществ в твердой и жидкой фазе в настоящее время, как правило, применяют метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (раман-спектроскопия) [11–13]. Лазерная инфракрасная спектроскопия [14] позволяет существенно повысить чувстви-

тельность метода и, как следствие, детектировать существенно малые количества вещества [15].

Квантово-каскадные лазеры (ККЛ) позволяют генерировать инфракрасное излучение в широком диапазоне спектра (до 1000 см⁻¹) и выходной оптической мощностью до 500 мВт [16]. Квантово-каскадные лазеры успешно применяются для исследования как газообразных веществ методами лазерной абсорбционной спектроскопии [17], так и твердых веществ методом спектроскопии диффузного рассеяния света [18, 19].

Абсорбционная инфракрасная спектроскопия твердых и жидких веществ требует пробоподготовки [20], что вносит существенное ограничение на возможности метода исследования. В спектроскопии комбинационного рассеяния света, как правило, применяются лазеры мощностью 1 Вт и более, что накладывает ограничения на вероятность разрушения или детонации исследуемого вещества. Перестраиваемые инфракрасные ККЛ, как правило, имеют среднюю выходную оптическую мощность не более 0.1 Вт и с учетом перестройки в широком диапазоне спектра позволяют регистрировать спектры диффузного рассеяния исследуемых веществ. Однако спектры рассеяния химических соединений обладают низкой селективностью. Моделирование спектров поглоще-

ния или пропускания с помощью дисперсионной модели позволяет использовать для спектрального анализа более селективные характеристики вещества. Другим способом получения спектров поглощения может быть квантовомеханический расчет, например методом Хартри–Фока или методом, основанным на теории функционала плотности [21, 22]. В данной работе моделирование спектров рассеяния проводится на основе экспериментального спектра с помощью дисперсионной модели Лоренца [23]. Зная параметры модели, можно построить мнимую и действительную части диэлектрической проницаемости, что позволит безэталонно провести идентификацию вещества по спектрам пропускания [24]. Преобразования Крамерса–Кронига [25, 26], связывающие действительную и мнимую части комплексной функции, позволяют с применением уравнений Френеля [19] преобразовать экспериментально зарегистрированный спектр рассеяния света в спектр пропускания.

В настоящей работе построена дисперсионная модель Лоренца для кристалла перхлората калия, на основе которой рассчитан коэффициент экстинкции. С помощью преобразований Крамерса–Кронига проведено преобразование экспериментально зарегистрированных спектров рассеяния в спектры пропускания. Полученные результаты могут быть использованы для решения задач идентификации веществ на различных поверхностях.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Дисперсионный анализ спектра

Для моделирования спектров рассеяния широко используется дисперсионный анализ [27]. С помощью дисперсионной модели комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывается модельный спектр рассеяния, а затем происходит подбор параметров затухающих гармонических осцилляторов вида [28]:

$$\varepsilon' = n_0^2 + \sum_j \frac{B_j (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 - \lambda_j^2 \omega^2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \sum_j \frac{B_j \lambda_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 - \lambda_j^2 \omega^2}, \quad (2)$$

где ω_j – резонансная частота осциллятора; B_j – сила осциллятора; λ_j – коэффициент затухания; j – номер осциллятора; n_0 – поправочный коэффициент, описывающий влияние других осцилляторов, не учитываемых при суммировании.

Спектральные коэффициенты преломления, n , экстинкции, k и рассеяния, R , могут быть получены из следующих уравнений:

$$n = \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2 \right)^{1/2} + \varepsilon' \right] \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

$$k = \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2 \right)^{1/2} - \varepsilon' \right] \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (5)$$

где ε' , ε'' – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости.

Расчет коэффициентов затухающих гармонических осцилляторов в модели Лоренца проводился с помощью нелинейного метода наименьших квадратов.

Преобразования Крамерса–Кронига

Соотношения Крамерса–Кронига – это интегральная связь между действительной и мнимой частями любой комплексной функции, аналитичной в верхней полуплоскости. В классической электродинамике соотношения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости некоторой среды могут быть записаны в следующем виде [29]:

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \text{v.p.} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(x)}{x - \omega} dx, \quad (6)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{v.p.} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon'(x) - 1}{x - \omega} dx. \quad (7)$$

Для спектров рассеяния данные соотношения могут быть переписаны следующим образом:

$$R(\nu) = \left| \frac{E_{refl}}{E_{incid}} \right| = \eta^2(\nu), \quad (8)$$

$$\ln[r(\nu)] = \ln[\eta(\nu)] + i\phi(\nu), \quad (9)$$

$$\ln[r(\nu)] = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\phi(\nu') d\nu'}{\nu' - \nu}, \quad (10)$$

$$(\nu) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\ln[r(\nu')] d\nu'}{\nu' - \nu}, \quad (11)$$

где $R(\nu)$ – измеренный спектр рассеяния, $r(\nu)$ – комплексный спектр рассеяния, E_{refl} – энергия рассеянного излучения, E_{incid} – энергия падающего излучения, $\phi(\nu)$ – фаза рассеянного излучения, $\eta(\nu)$ – амплитуда рассеянного излучения. Фаза рассеянного излучения изменяется в зависимости от показателя пропускания, поэтому для пол-

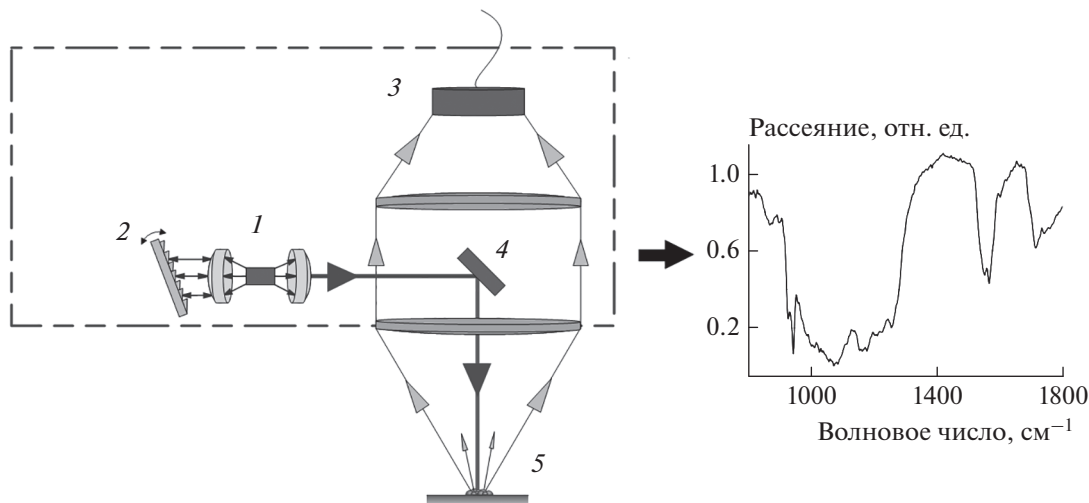


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения спектров диффузно рассеянного ИК-излучения веществ в твердой и жидкой фазах: 1 – чип квантово-каскадного лазера, 2 – дифракционная решетка, 3 – фотоприемное устройство, 4 – светоделительная пластинка, 5 – исследуемое вещество; справа – спектр рассеяния.

ной характеристики рассеянного излучения необходимо знать его фазу [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальная установка [30] измерения диффузно рассеянного инфракрасного излучения твердых тел и жидкостей на различных поверхностях состоит из ККЛ и кадмий-ртуть-теллурического фотоприемного устройства (ФПУ). Охлаждается система с помощью каскада элементов Пельтье.

На рис. 1 представлена экспериментальная установка, используемая для регистрации спектров диффузного рассеяния. Принцип работы установки заключается в следующем: инфракрасное излучение от ККЛ падает по нормали на неотражающую подложку, на которой расположен исследуемый образец. Для твердых частиц размер частиц составляет от 0.1 до 1.0 мм; для жидкостей размеры капель составляют от 2 до 5 мм.

Квантово-каскадный лазер работает в импульсном режиме с пиковой мощностью до 150 мВт и средней мощностью около 20 мВт. Длительность импульса составляет около 50 нс, а частота повторения – около 1 МГц. Излучение находится в спектральном диапазоне от 5.3 до 12.8 мкм с шагом перестройки 2 см⁻¹. Поперечное сечение лазерного луча составляет около 2 × 4 мм², расходимость не превышает 5 мрад.

Исследуемый образец расположен на подложке на расстоянии около 50 см от лазера. Инфракрасное излучение падает на образец и отражается диффузно или зеркально. Оптика ФПУ собирает рассеянное излучение под определенным углом в пределах телесного угла 40° на чувстви-

тельной области фотоприемника. Фотоприемное устройство представляет собой термоэлектрически охлаждаемый кадмий-ртуть-теллурический фотоприемник (тип Vigo PVM1-4TE) с обнаружительной способностью $D^* \sim (6 \div 8) \cdot 10^9$ см Гц^{1/2}/Вт и временным разрешением не менее 4 нс.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На описанной экспериментальной установке зарегистрированы спектры рассеяния кристаллов КСЮ₄. На рис. 2 представлен полученный спектр в диапазоне волновых чисел от 900 до 1500 см⁻¹. Спектр получен в результате усреднения по 100 спектрам.

Модельный спектр рассеяния построен с помощью модели гармонических осцилляторов Ло-

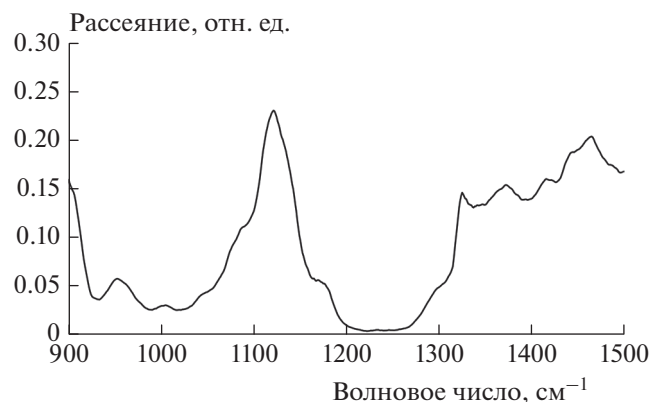


Рис. 2. Экспериментальный спектр рассеяния КСЮ₄ в диапазоне волновых чисел от 900 до 1500 см⁻¹, полученный на экспериментальной установке с ККЛ.

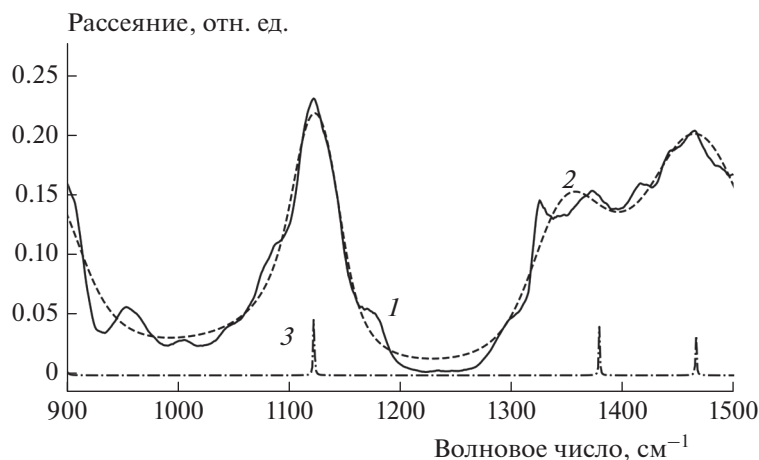


Рис. 3. Модель спектра рассеяния KClO_4 в диапазоне волновых чисел от 900 до 1500 см^{-1} : 1 – экспериментальный спектр, 2 – модель, 3 – начальная модель.

ренца, которые позволяют построить приближенный экспериментальный спектр рассеяния KClO_4 . На рис. 3 представлен результат численного эксперимента. В диапазоне волновых чисел от 900 до 1500 см^{-1} с высокой точностью оказалось достаточным ограничиться четырьмя осцилляторами. Параметры предложенной модели приведены в табл. 1. Коэффициент корреляции Пирсона между модельным и экспериментальным спектрами составил $r_p = 0.98$.

Спектр экстинкции пересчитан по формуле $T = e^{-k}$ в спектр пропускания с применением полученных коэффициентов. В качестве эталонного спектра был взят спектр пропускания KClO_4 из базы данных NIST [31]. Сравнительные результаты представлены на рис. 4. Коэффициент корреляции

Пирсона между моделью и спектром из базы NIST составил $r_p = 0.85$.

Далее экспериментальный спектр рассеяния, зарегистрированный на описанной установке, был преобразован в спектр пропускания с помощью преобразований Крамерса–Кронига методом Маклорена [32] с экстраполяцией и фазовой коррекцией [19]. Результат приведен на рис. 5. Коэффициент корреляции составил $r_p = 0.79$.

Полученные спектры пропускания могут быть использованы для исследования химического состава химических соединений, а также для обнаружения и идентификации веществ. Для идентификации можно использовать как классические методы, так и методы машинного и глубокого обучения [33, 34]. Основным преимуществом разработанной модели является возможность по-

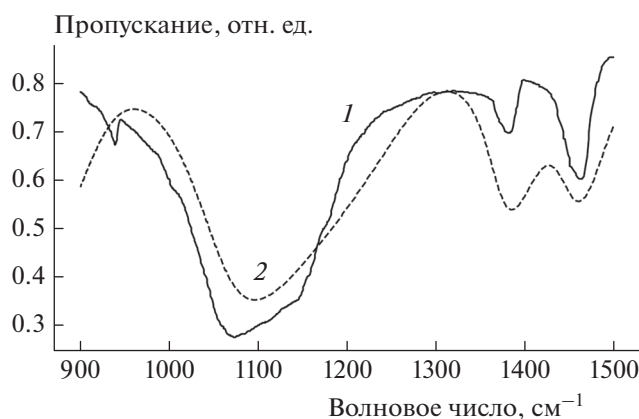


Рис. 4. Модель спектра пропускания KClO_4 в диапазоне волновых чисел от 900 до 1500 см^{-1} : 1 – спектр пропускания из базы данных спектров NIST, 2 – модель затухающих гармонических осцилляторов.

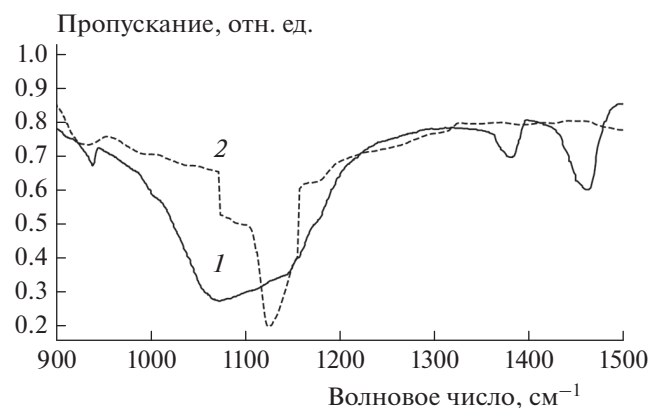


Рис. 5. Спектр пропускания KClO_4 в диапазоне волновых чисел от 900 до 1500 см^{-1} : 1 – спектр пропускания из базы данных спектров NIST, 2 – спектр после преобразования Крамерса–Кронига.

Таблица 1. Параметры затухающих гармонических осцилляторов

Номер осциллятора	$\omega_j, \text{см}^{-1}$	$B_j, 10^4 \text{см}^{-2}$	$\lambda_j, \text{см}^{-1}$	n_0
1	859.11	14.06	70.42	1.18
2	1074.72	56.30	97.03	1.11
3	1374.67	8.60	50.52	0.80
4	1453.78	10.89	55.91	1.00

лучения спектров пропускания исследуемого вещества *in situ* без предварительной пробоподготовки. С другой стороны, дисперсионная модель Лоренца связывает феноменологическую теорию Максвелла с теорией атомного строения вещества. Определение молекулярной структуры вещества по оптическим инфракрасным спектрам является нетривиальной задачей и выходит за рамки настоящей работы, однако предложенные математические модели могут быть применены в области решения обратной задачи спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложена математическая модель затухающих гармонических осцилляторов на основе уравнений Лоренца для расчета оптических характеристик среды. С помощью соотношений Крамерса–Кронига и зарегистрированных спектров рассеяния вычислены спектры пропускания перхлората калия. Оба приведенных метода позволяют вычислять спектр пропускания среды с высокой корреляцией: не хуже 0.7 соответствующей эталонным спектрам пропускания.

Показано, что спектры пропускания, полученные с помощью дисперсионной модели, имеют более высокую корреляцию Пирсона со спектрами из базы NIST, чем в результате преобразования Крамерса–Кронига. Также показано, что при расчете коэффициентов преломления и экстинкции Крамерса–Кронига требуются экстраполяция и коррекция фазы. Приведенные математические модели и методы могут быть использованы для исследования химического состава соединений по диффузному рассеянию инфракрасного излучения, а также для обнаружения и идентификации веществ на различных подложках.

Работа выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”, утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 13 мая 2021 г. № 729.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винтайкин И.Б., Голяк И.С., Королев П.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 9; <https://doi.org/10.1134/S1990793121030131>
2. Майоров В.Д., Волошенко Г.И., Кислина И.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S1990793118020197>
3. Trofimov V.A., Varentsova S.A. // Appl. Optics. 2016. V. 55. № 33. P. 9605; <https://doi.org/10.1364/AO.55.009605>
4. Yasuura M., Fujimaki M. // Scientific reports. 2016. V. 6. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1038/srep39241>
5. Kevadiya B.D., Machhi J., Herskovitz J. et al. // Nature Mater. 2021. V. 20. № 5. P. 593; <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00906-z>
6. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1980.
7. Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы Фурье-спектрометри. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 2014.
8. Фуфурин И.Л., Шлыгин П.Е., Позвонков А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 68; <https://doi.org/10.1134/S1990793121050146>
9. Кочиков И.В., Морозов А.Н., Фуфурин И.Л. // Компьютерная оптика. 2012. Т. 36. № 4. С. 554.
10. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030055>
11. Portnov A., Rosenwaks S., Bar I. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. № 4. P. 41115; <https://doi.org/10.1063/1.2963981>
12. Павликов А.В., Константинова Е.А., Калинина И.Г. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 22; <https://doi.org/10.1134/S1990793119050208>
13. Винтайкин И.Б., Голяк И.С., Голяк И.С. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 20; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20100118>
14. Набиев Ш.Ш., Иванов С.В., Лагутин А.С. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19100078>
15. Matthews D.E., Hayes J.M. // Anal. Chem. 1978. V. 50. № 11. P. 1465; <https://doi.org/10.1021/ac50033a022>
16. Castro-Suarez J.R., Hidalgo-Santiago M., Hernández-Rivera S.P. // Appl. Spectrosc. 2015. V. 69. № 9. P. 1023; <https://doi.org/10.1366/14-07626>
17. Reyes-Reyes A., Horsten R.C., Urbach H.P. et al. // Anal. Chem. 2015. V. 87. № 1. P. 507; <https://doi.org/10.1021/ac504235e>
18. Голяк И.С., Морозов А.Н., Светличный С.И. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S1990793119040055>
19. Fufurin I.L., Tabalina A.S., Morozov A.N. et al. // Opt. Eng. 2020. V. 59. № 6. P. 061621; <https://doi.org/10.1117/1.OE.59.6.061621>
20. Chalmers J.M., Griffiths P.R. Handbook of vibrational spectroscopy. N.Y.: John Wiley & Sons, 2006.

21. *Yuan X., Luo K., Liu N. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 32. P. 20779;
<https://doi.org/10.1039/C8CP01550C>
22. *Карпова А.А., Шерстобитова А.С.* // Науч.-техн. вестн. информац. технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17. № 5. С. 820;
<https://doi.org/10.17586/2226-1494-2017-17-5-820-825>
23. *Wu C.K., Andermann G.* // JOSA. 1968. V. 58. № 4. P. 519;
<https://doi.org/10.1364/JOSA.58.000519>
24. *Hansen W.N., Abdou W.A.* // JOSA. 1977. V. 67. № 11. P. 1537;
<https://doi.org/10.1364/JOSA.67.001537>
25. *Young R.H.* // JOSA. 1977. V. 67. № 4. P. 520;
<https://doi.org/10.1364/JOSA.67.000520>
26. *Robinson T.S.* // Proc. Phys. Soc. Section B. 1952. V. 65. № 11. P. 910.
27. *Andermann G., Caron A., Dows D.A.* // JOSA. 1965. V. 55. № 10. P. 1210;
<https://doi.org/10.1364/JOSA.55.001210>
28. *Ефимов А.М.* Оптические свойства материалов и механизмы их формирования. СПб.: ИТМО, 2008.
29. *Агранович В.М., Гинзбург В.Л.* Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов. М.: Наука, 1979.
30. *Samsonov D.A., Tabalina A.S., Fufurin I.L.* // J. Phys.: Conf. Series. 2017. V. 918. № 1. P. 012034;
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/918/1/012034>
31. NIST Chemistry WebBook; <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
32. *Ohta K., Ishida H.* // Appl. Spectrosc. 1988. V. 42. № 6. P. 952;
<https://doi.org/10.1366/0003702884430380>
33. *Fufurin I.L., Anfimov D.R., Kareva E.R. et al.* // Opt. Eng. 2021. V. 60. № 8. P. 082016;
<https://doi.org/10.1117/1.OE.60.8.082016>
34. *Fufurin I.L., Berezanskiy P.V., Golyak I.S. et al.* // Materials. 2022. V. 15. № 9. P. 2984;
<https://doi.org/10.3390/ma15092984>