

А.Г.ЛАЗАРЕНКО, канд. физ.-мат. наук, А.Н.АНДРЕЕВ

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ СВЕТОВОДОВ В СПЕКТРОСКОПИИ

В статті наведено огляд різних застосувань капілярних світловодів у спектроскопічних дослідженнях. Розглянуто основні характеристики та засоби використання новітніх капілярів, що мають світловедучі якості при заповненні водяними розчинами. Показано теоретичні можливості застосування капілярних світловодів при вимірюванні розмірів частинок за допомогою кореляційної спектроскопії.

The review of different capillary light guides applications in spectroscopy. Newly developed capillaries with light guiding properties with water solutions fillings main features and applications methods are discussed. Theoretical possibilities of capillary light guides application in correlation spectroscopy particles sizes determination are shown.

Для улучшения чувствительности оптических измерений используют различные методы, позволяющие увеличивать интенсивность рассеянного сигнала. Один из способов увеличения интенсивности рассеянного света состоит в том, чтобы увеличить длину взаимодействия лазерного луча с исследуемой жидкостью. Этот способ реализуется с помощью капиллярных световодов (КСВ) - т.е. световодов в которых свет распространяется в жидкой сердцевине внутри отражающей оболочки. Свет удерживается в сердцевине за счет явления полного внутреннего отражения [1].

Капиллярный световод может быть двух типов:

1 тип: световод с поверхностью полного внутреннего отражения на границе раздела исследуемой жидкости и внутренней границей оболочки, которая имеет более низкий показатель преломления, чем исследуемая жидкость.

2 тип: световод с поверхностью полного внутреннего отражения на границе раздела внешней поверхности оболочки и окружающей среды, которая имеет, показатель преломления меньше, чем у сердцевины и у оболочки.

Надо сказать, что пропускание света в капиллярном световоде 2 типа сильно зависит от оптической чистоты внешней поверхности световода. Внешняя ячеистая поверхность и окружающая среда могут легко изменить пропускание света в КСВ, и значит, могут воздействовать на результаты спектральных измерений. Поэтому капилляры данного типа не получили значительного развития, а если и используются то в виде кварцевых капиллярных световодов, покрытых Тefлоном – AF. Последний материал имеет показатель преломления от 1.29 до 1.31 для длин волн от 200 до 2000 нм и его создание существенно расширило сферу применения КСВ на жидкости с низкими показателями преломления, в частности, на слабые водные и органические растворы [2].

Применяя капиллярные световоды можно увеличить чувствительность определения люминесценции, особенно при низкой концентрации люминофора.

Это очень важно, так как не всегда удаётся получить необходимое количество исследуемого вещества. Уменьшение порога определения люминесценции достигается за счет взаимодействия лазерного излучения со всем объемом исследуемого вещества в КСВ, а это значит, что все молекулы, которые способны люминесцировать, излучают что и приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции. Экспериментально было установлено, что концентрация флуоресцирующего вещества в растворе, при котором еще можно обнаружить люминесценцию в КСВ, составляет 150 пмоль, что значительно меньше, чем для традиционных методик измерений [6].

В спектроскопии комбинационного рассеяния полная интенсивность излучения полезного сигнала чрезвычайно низка и использование КСВ за счет увеличения длины взаимодействия лазерного излучения с исследуемой средой позволяет увеличить число центров комбинационного рассеяния, что приводит к увеличению интенсивности сигнала комбинационного рассеяния, которая определяется формулой:

$$P_R = \frac{P_L \cdot K}{2 \cdot \alpha} \cdot (1 - e^{-2\alpha x}) \quad (1)$$

где P_R — мощность комбинационного рассеяния, P_L — мощность лазера, α — коэффициент потерь КСВ, x — длина капиллярного световода и K — константа, которая зависит от конфигурации КСВ.

Такое увеличение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния было подтверждено экспериментально [1]. Измерения, выполненные с использованием капиллярных световодов показали, что с помощью КСВ длиной 1 метр можно получить коэффициент увеличения сигнала комбинационного рассеяния в 20 раз для водных растворов и в 120 раз для органических растворов ($\lambda=785$ нм). Такое различие в коэффициентах усиления объясняется различными коэффициентами поглощения органических и водных растворов.

Следует сказать, что для увеличения интенсивности рассеянного сигнала в капиллярных световодах с водными и органическими растворами необходимо правильно выбирать длину волны возбуждения. Длина волны будет зависеть от комбинации в водном растворе поглотительных, флуоресцентных спектров и квантовых переходов. Другим параметром, от которого будет зависеть интенсивность, является длина капиллярного световода: чем больше длина КСВ, тем выше интенсивность сигнала, но в тоже время увеличиваются потери при распространении света в световоде. Например, экспериментальные измерения для КСВ с внутренним диаметром 150 мкм и внешним 400 мкм, заполненным метанолом, показали, что максимальная целесообразная длина световода равна 3 м, так как при дальнейшем увеличении длины потери возрастают до 14 дБ, а интенсивность рассеянного света уменьшается [4]. Кроме того, было установлено, что потери капиллярных световодов существенно зависят от внутреннего диаметра и толщины стенок КСВ, а так же, что коэффициент передачи капиллярного световода не зависит от показателя преломления

исследуемой жидкости, когда ее показатель преломления выше, чем показатель преломления материала световода [5].

Экспериментальные исследования показали, что кроме рассеянного света содержащего излучения дискретных частот, больших и меньших исходной в спектре комбинационного рассеяния присутствует излучение от флуоресцентных примесей (флуоресцентный фон), которое ухудшает чувствительность спектральных измерений. В твердых телах движение этих примесей ограничено, поэтому, применяя фотообесцвечивание (photobleaching) можно значительно уменьшить их влияние. Фотообесцвечивание заключается в том что, облучая лазерным излучением флуоресцентные примеси их вынуждают люминесцировать, а затем измеряют спектр комбинационного рассеяния во время релаксации, тем самым, уменьшая интенсивность шума [3].

Но в жидкости флуоресцентные примеси непрерывно диффундируют из освещенного объема исследуемого образца в неосвещенный объем и излучают поглощенные фотоны, становясь при этом источником шума. Уменьшить этот шум можно двумя способами: либо увеличением плотности лазерного излучения, для того чтобы скорость фотообесцвечивания молекул примеси стала больше скорости восстановления либо освещением всего объема исследуемого образца, чтобы добиться фотообесцвечивания всех молекул примеси. Второй способ реализуется с помощью КСВ, поскольку лазерное излучение распространяется через исследуемый образец и, кроме того, малый внутренний диаметр световода приводит к значительной плотности лазерного излучения, а это приводит к более быстрому фотообесцвечиванию. Проведенные эксперименты показали, что, променяв КСВ в спектроскопии комбинационного рассеяния можно добиться уменьшения величины флуоресцентного фона на два порядка [3].

Использование корреляционной спектроскопии позволяет определять не только динамические свойства рассеивающей системы, но и дает возможность измерения размеров частиц во время их роста [7]. Для этого следует измерять автокорреляционную функцию (АКФ) рассеянного на частицах света. Но часто возникает задача производить измерение при наличии турбулентности в исследуемой среде (например в химических реакторах), а это приводит к тому, что возникают проблемы с точным измерением АКФ. Исключить этот недостаток можно, если использовать капиллярные световоды [8]. Применение КСВ позволяет ограничить исследуемый объем и добиться ламинарности течения жидкости в световоде, что приводит не только к устранению влияния турбулентности, но и гауссовой статистики рассеянного излучения. Это означает, что автокорреляционная функция принимает самый простой вид:

$$R(\tau) = e^{-2 \cdot D \cdot q^2 \cdot \tau} \quad (2)$$

где q называется переданным волновым вектором, или вектором рассеяния, а D - коэффициент диффузии. Измеряя время, за которое корреляционная функция уменьшается в e -раз, можно получить значение времени корреляции $\tau_{\text{корр}}$, а затем найти коэффициент трансляционной диффузии, зная который можно определить

радиус частиц. Необходимо сказать, что под радиусом частицы следует понимать эффективный гидродинамический радиус и для сферических рассеивателей он обычно несколько больше, чем геометрический размер частицы, вследствие возникновения оболочки из молекул растворителя, увлекаемых рассеивающей частицей [7]. Следует отметить, что корреляционная спектроскопия обладает важными преимуществами по сравнению с другими методами, а именно большим диапазоном доступных измерению размеров [8], а также меньшим временем необходимым для обработки результатов измерений.

Список литературы: 1. *Song L., Liu S., et al.* Application of liquid waveguide to Raman Spectroscopy in aqueous solution // *Applied Spectroscopy* №10 1998. 2. *Schelle B., Klein K.F. et al.* Physical characterization of lightguide capillary cells // *Applied Phys.* №32 1999. 3. *Pelletier M.J., Altkorn R, et al.* Efficient elimination of Fluorescence background from Raman spectra collected in a liquid core optical fiber // *Applied Spectroscopy* №12 2000. 4. *Altkorn R., Koev I., et al.* Raman performance characteristics of Teflon – AF 2400 liquid – core optical fiber sample cells // *Applied Spectroscopy* №10 1999. 5. *Altkorn R., Koev I., et al.* Low –loss liquid – core optical fibers for low – refractive – index liquids: fabrication, characterization and application in Raman spectroscopy // *Applied Optics* №34 1997. 6. *Dasgupta.K.P., Genfa Z., et al.* Luminescence Detection with a Liquid Core Waveguide // *Analytical Chemistry* №7 1999. 7. *Лебедев А. Д., Левчук Ю.Н., и др.* Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии // Киев: Наук. Думка. 1987. 256 с. 8. *Rivallin M., Andreev A., Lazarenko A, et. al.* Dynamical light scattering method for particle size determination using optical fibers // *European Congress on Chemical Engineering – 4, Granada, Spain, September 2003.*

Поступила в редколлегию 21.05.03