

УДК 535–1

doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-2-193-199

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЯНТАРЯ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Я.И. Верховская^{a,b}, В.Т. Прокопенко^a

^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

^b Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, 190005, Российская Федерация

Адрес для переписки: yana_rus@inbox.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 31.01.20, принята к печати 07.03.20

Язык статьи — русский

Ссылка для цитирования: Верховская Я.И., Прокопенко В.Т. Идентификация янтаря по спектрам комбинационного рассеяния // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2020. Т. 20. № 2. С. 193–199. doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-2-193-199

Аннотация

Предмет исследования. Представлено решение проблемы идентификации природного полимерного материала органического происхождения по спектрам комбинационного рассеяния на примере янтаря (сукцинита). Предложенный способ позволяет получить элементный состав материалов, а также регистрировать наличие инклюдов. **Метод.** Для исследования спектров сукцинита применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния (Fourier Transform–Raman spectroscopy) и использовано оборудование Renishaw InVia Reflex с микроскопом Leica DMLM. В качестве объектов исследования выбраны образцы янтаря Пальмникенского месторождения города Калининграда Российской Федерации различной степени прозрачности. **Основные результаты.** По спектрам комбинационного рассеяния установлено, что янтарь является органическим ненасыщенным карбоцепным гомополимером с различными валентными колебаниями алифатических CH_2 - и CH_3 -групп, содержащим гетероатомы $\text{C}=\text{C}$ и CH в основной цепи с валентными в $\text{RHC}=\text{CH}_2$ и деформационными в $\text{trans RHC}=\text{CHR}'$ колебаниями с химическими боковыми цепями до восьми подгрупп. На полученных спектрах эмпирически выделены три основные связи, которые могут быть представлены как характерные признаки для идентификации и диагностики сукцинита. **Практическая значимость.** Предложенный способ может представлять интерес для исследований процессов идентификации, обработки, изготовления продукции из янтаря. Выполненные исследования могут найти применение при синтезе высокомолекулярных соединений, при исследовании свойств материалов органического происхождения, в том числе, сукцинита.

Ключевые слова

спектры комбинационного рассеяния, янтарь, сукцинит, рамановская спектроскопия

Благодарности

Авторы выражают благодарность за привнесенный вклад и всестороннюю поддержку при подготовке и проведении настоящего исследования: директору Института декоративно-прикладного искусства Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, д.т.н., профессору Л.Т. Жуковой; заведующему кафедрой минералогии, кристаллографии и петрографии Санкт-Петербургского горного университета, д.г.-м.н., профессору М.А. Иванову; ведущему инженеру кафедры минералогии, кристаллографии и петрографии Санкт-Петербургского горного университета, к.г.-м.н. Е.А. Васильеву; заведующему кафедрой приборостроения Санкт-Петербургского горного университета, д.т.н., профессору А.И. Потапову.

doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-2-193-199

AMBER IDENTIFICATION BY FOURIER TRANSFORM–RAMAN SPECTROSCOPY

Ia.I. Verkhovskaia^{a,b}, V.T. Prokopenko^a

^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^b Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPbGASU), Saint Petersburg, 190005, Russian Federation

Corresponding author: yana_rus@inbox.ru

Article info

Received 31.01.20, accepted 07.03.20

Article in Russian

For citation: Verkhovskaia Ia.I., Prokopenko V.T. Amber identification by Fourier Transform –Raman spectroscopy. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 193–199 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-2-193-199

Abstract

Subject of Research. We present a solution to the problem of amber (succinite) identification as an example of natural polymer material of organic origin. The solution is based on the obtained Raman spectra. The proposed method makes it possible to obtain both real and elemental compositions. **Method.** The study of succinite spectra was performed by the method of Raman spectroscopy (Fourier Transform–Raman spectroscopy). Renishaw InVia Reflex equipment with a Leica DMLM microscope was used for the study. Samples of amber from the Palmniken Deposit from Kaliningrad in the Russian Federation were used as the objects under study. Samples of various degrees of transparency were selected. **Main Results.** The Raman spectroscopy data for the Raman scattering spectra of succinite are obtained and presented in comparison. It was found that succinite (amber) of the Palmniken Deposit from Kaliningrad is an organic unsaturated carbon–chain homopolymer with various valence oscillations of aliphatic CH_2 - and CH_3 -groups, containing heteroatoms C=C and CH in the main chain with valence in $\text{RNS}=\text{CH}_2$ and deformation in $\text{trans RHC}=\text{CHR}'$ oscillations with chemical side chains of up to 8 subgroups. Three main connections are experimentally identified on the obtained Raman spectra, which can be used as characteristic features for identification and diagnostics of the Palmniken Deposit succinite. **Practical Relevance.** The proposed method can be of interest in the field of the theory of science materials knowledge, research related to the identification processes, processing of production of amber products. The performed research is applicable in the synthesis of high–molecular compounds, in issues related to the development and spread of various applications of organic materials, in particular, succinite.

Keywords

Raman spectra, Fourier Transform–Raman spectroscopy, amber, succinite

Acknowledgements

The authors are grateful for the contribution and comprehensive support in the preparing and carrying out of this study: Zhukova L.T., Professor, Director of Decorative and Applied Arts Institute, Ivanov M.A., Professor, Head of Mineralogy, Crystallography and Petrography Department of Mining University, Vasilyev E.A., PhD, Leading Engineer of Mineralogy, Crystallography and Petrography Department of Mining University, Potapov A.I., Professor, Head of Instrument Engineering Department of Mining University.

Введение

Современный прогресс техники и технологии предопределил развитие исследований органических полимеров как перспективных материалов в различных областях науки с особыми оптическими и физико-механическими свойствами [1, 2]. Синтезирование органических полимерных материалов является перспективным направлением не только экономическим и технологическим обоснованным, но и имеет неограниченные возможности практического применения. В качестве компонентов оптической связи в ближайшем будущем современные тонкие и дорогие оптические волокна в перспективе заменят менее дорогими и более доступными органическими материалами [3]. Поиск путей развития применения органических материалов в оптике началось с 1960 года при открытии электролюминесценции кристаллов антрацена [4] и нашло широкое применение в органических светоизлучающих диодах [5] в качестве излучающих слоев (OLED) [6]. При этом появились работы в области фотофизики, где осуществлена генерация света из хромофоров с различной энергией возбуждения в сопряженных органических полимерах [7]. Тем не менее, технологии обработки материалов из полимерных оптических структур еще не достигли полного развития и находятся на этапе поиска новых возможностей и технологий.

При этом если рассматривать органические полимерные материалы как элемент оптоволокна, то для оптических материалов и их структур одними из наиболее важных являются не только физико-механические и химические свойства, но и качество поверхности. Шероховатость волноводов приводит к рассеянию световых потоков и, соответственно, до трети потерь при

взаимодействии передаваемых мод происходит в границах от самых волноводов [8, 9]. Следующим этапом изучения применения органических полимерных материалов является решение проблемы механического и химического сопротивления, а также устойчивости при взаимодействии с окружающей средой [10].

Получение вышеуказанных совокупных свойств органических полимеров, а также их адаптация к заданным оптическим или механическим параметрам достигается за счет процесса синтеза [11, 12]. В этом контексте важно изучить структуру природных полимерных материалов, в частности физико-механические, химические и оптические свойства янтаря как перспективного материала с широкой областью применения.

Янтарь обладает рядом характерных особенностей, например, изотропными оптическими свойствами, двулучепреломлением, флуоресценцией, механической и химической стойкостью [13, 14]. При этом янтарь имеет высокие технологические свойства, а именно, высокую плавкость, гибкость и возможность механической обработки.

Анализ развития научных направлений обработки, переработки и применения янтаря выявил, что основными тенденциями в данной области являются исследования наноструктурных свойств, разработка технологий производства композитных (композиционных) материалов и изделий в художественной, электротехнической, лакокрасочной, фармацевтической, парфюмерной промышленности, а также исследования воздействия на биологические объекты и человека в медицине.

Стоит отметить, что современное развитие науки позволяет получить материалы с заданными оптическими характеристиками путем синтеза, модификации, переработки имеющихся материалов и является при-

ритетным направлением современного развития науки и техники.

Высокий интерес к сырью янтарной промышленности, истощение запасов, высокий спрос, высокая стоимость натуральных материалов и недостаточное развитие средств идентификации подлинности способствуют развитию рынка имитации янтаря разного качества. Данный аспект важно учесть, так как появляются риски экономических, технологических и репутационных потерь на производствах от контрафактных, некачественных материалов и изделий.

Представленные вызовы определяют актуальность настоящего исследования, соответственно, решение данной проблемы составляет цель — получение спектров комбинационного рассеяния (далее КР-спектров) сукцинита Пальмникенского месторождения методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (далее КР-спектроскопия) и выявление отличительных характеристик оптических свойств. Особенностью предложенного метода является применение оптических методов неразрушающего контроля органических материалов.

В ходе работы решались следующие задачи: получение КР-спектров янтаря разной степени прозрачности; проведение качественного и количественного анализа полученных КР-спектров янтаря; систематизация полученных данных; выделение отдельных участков спектров, позволяющих идентифицировать подлинность образцов (как существенный признак). Таким образом, исследована возможность идентификации янтаря методом комбинационного рассеяния.

Первыми результатами по идентификации янтаря стали работы профессоров С.W. Beck [15, 16], E.K. Tratman [17], Dr. H.J. Plenderleith и Dr. M.H. Neu [18]. Впервые выделены инфракрасные спектры (далее ИК-спектры), характеризующие структуру янтаря методами инфракрасной спектроскопии (далее ИК-спектроскопии). В представленных работах материал янтаря растворялся в различных органических растворителях [19], а затем проводился анализ полученного раствора и/или остаточного нерастворимого материала.

Также в работе А.В. Алексеевой, Л.А. Самариной [20] проведено изучение ИК-спектров поглощения молекулярной и надмолекулярной структур прозрачного, полупрозрачного, непрозрачного и костного янтаря, как ископаемых смол из Северной Евразии. На основании полученных данных ИК-спектроскопии янтаря выделены типы ископаемых смол (сукцинит, руманит, ретинит и др.) с характерным спектром, для группы СООНА, в диапазоне $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ и полосой с четкими границами при 1016 см^{-1} , которая может быть отнесена к колебаниям растяжения С–О в кислотах, спиртах, эфирах и сложных эфирах. Однако при дальнейшем изучении этих же образцов, растворимых в спирте и петролейном эфире, установлена необходимость дополнительного исследования ИК-спектров янтаря, так как вышеупомянутая методика недостаточна информативна из-за высокой степени люминесценции материала янтаря, который давал высокий шум в полученных данных.

В настоящее время известен ряд работ о проведенных исследованиях генезиса янтаря и копалов по

КР-спектрам. Определены некоторые характерные черты и особенности на различных этапах созревания янтаря [21] по строению лабдановой тритерпеноидной матрицы. Исследования проводились на различных образцах, но без соотношения по географическому местоположению.

В работе [22] в результате анализа ИК-спектров янтаря и смол копала, выделена особенность — наличие «балтийского плеча» в диапазоне $1250\text{--}1175\text{ см}^{-1}$. Данный факт был предложен при определении европейского месторождения, таких как Сицилия, Польша и Литва. Существование этой функциональной группы в нескольких североамериканских янтарях ограничивает полезность этого результата для географической диагностики.

При обобщении полученных данных, а также с учетом существующих работ [23, 24] стоит отметить, что представление того, что янтарь является ископаемой формой окаменения исходных органических соединений с терпеноидной и лабданоидной решеткой — является не верным, так как процесс окаменелости подразумевает замещение оригинального органического материала минеральными соединениями или водорастворимыми солями. Однако эти элементы скорее будут присутствовать в исходном материале и сохранены в дальнейшем. Сам процесс фоссилизации янтарной смолы подразумевает диагенез — перегруппировку и преобразование химических связей в различных соединениях по принципу свободно-радикального механизма [25] с сохранением элементного состава, который может быть выделен как существенный признак подлинности.

Основываясь на более ранних исследованиях, можно заключить, что янтарь — это результат процесса полимеризации смолы с макромолекулярной структурой и включает нерастворимый компонент, макромолекулярную полимерную сеть и растворимый элемент с ароматической единицей — кольцо — низкой молекулярной массы [26].

Стоит отметить, что в настоящее время никаких исследований структур на «объемных» образцах янтаря в субмикрометрическом масштабе для получения представления о его макромолекулярной сети не проводилось, таким образом необходима разработка методического комплекса по неразрушающему способу исследования материалов янтаря.

Методические, теоретические и практические положения





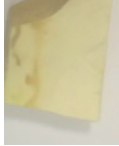


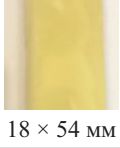
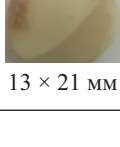

В настоящее время в мире отмечено более 100 видов ископаемых смол, однако степень их изученности при помощи ИК- и КР-спектроскопии недостаточна.

Материальной базой экспериментального исследования выбраны образцы янтаря (сукцинита) Пальмникенского месторождения, представленные в таблице.

Методика и описание эксперимента

При проведении исследования образцов янтаря методом КР-спектроскопии, применялись технологии микроспектроскопии на оборудовании Renishaw InVia

Таблица. Исследуемые образцы сукцинита Пальмникенского месторождения

Номер образца	Описание	Фото образцов	Номер образца	Описание	Фото образцов
1	Равномерно прозрачный янтарь, светло-желтого цвета, с полированной поверхностью; блеск на корке стеклянный	 7 × 10 мм	6	Непрозрачный янтарь, неровного белого, светло-желтого цвета с неравномерной структурой, с глубокими трещинами, с хрупкой, полированной поверхностью; блеск на сколе костяной	 18 × 54 мм
2	Непрозрачный, мутный янтарь, поверхность полированная, местами имеется корка деструкции, медово-желтого цвета с облачной структурой; блеск на сколе стеклянный	 43 × 37 мм	7	Непрозрачный янтарь, светло-желтого медового цвета, с облачной структурой; блеск на сколе	 18 × 58 мм
3	Обработанный янтарь, костяной, с элементами корочки, скол матовый, пористый; блеск на сколе белого цвета	 19 × 27 мм	8	Прозрачный янтарь с характерными корочками, частично полированный, желтого цвета, прозрачный; блеск на сколе стеклянный	 38 × 56 мм
4	Частично обработанный янтарь, с непрозрачной текстурой, облачный, медово-желтого цвета; блеск на сколе	 37 × 42 мм	9	Светло-желтый цвета непрозрачный янтарь с белыми прожилками, с кристаллическими элементами; блеск на сколе	 18 × 54 мм
5	Янтарь непрозрачный, костяной, поверхность полированная, белый цвета бастард; блеск на сколе	 13 × 21 мм	10	Непрозрачный янтарь, светло-желтого цвета с глубокой трещиной, бастард; блеск на сколе	 19 × 27 мм

Reflex с микроскопом Leica DMLM (рис. 1), в котором inVia поддерживает длины волн возбуждения от ближней ИК-области до глубокого ультрафиолета, с автоматическим переключением компонентов, с возможностью выбора необходимого лазера. Исследовательский микроскоп Leica, установленный на inVia, поддерживает широкий спектр различных типов образцов и приставок (низко- и высокотемпературные, приставки высокого давления, переменной влажности и т. д.).

Лабораторное оборудование представляет собой комплекс, состоящий из спектрометра и конфокального микроскопа с разрешением меньше 1 мкм, работа на котором проводится с освещением в отраженном свете с объективами 5[×], 20[×], 50[×] и 100[×], длиннофокусными 20[×] и 50[×], ультрафиолетовыми (УФ) объективами 15[×] и 40[×], а также тринокулярным тубусом с двумя окулярами и видеокамерой. Спектрометр inVia Reflex с фокусным расстоянием 250 мм, размером пятна лазера от 1 до 300 мкм, оснащен EDGE-фильтром для съемки спектров, начиная с 100 см⁻¹ на каждой длине волны (λ), NeXT-фильтром для съемки спектров начиная с 10 см⁻¹ для возбуждений 514 и 633 нм, дифракционным монохроматором 3600, 3000, 2400 и 1200 лин/мм, CCD-детектором 576 × 384 пикселей с Пельтье-охлаждением (до -70 °С), CCD-детектором 1024 × 768 пикселей с Пельтье-охлаждением (до -70 °С). Оптическая установка авто-

матизирована и включает Чейнджер с 16 ND-фильтрами для контроля мощности в диапазоне 0,00005–100 %, подстройку мощности набора лазеров для возбуждения на длинах волн 785, 633, 514 и 244 нм. Сопроводительное оснащение включает автоматизированный XYZ-стол, позволяющий работать в режиме «картирования», комплект поляризаторов и анализаторов для каждой длины волны и видимого света, систему линейной фокусировки Line Focus для работы в УФ, видимом и близких диапазонах, высокотемпературный предметный столик (до 1500 °С), криостат MicrostatHe для работы с образцами в диапазоне 2,2–500 К и систему прямого отображения КР-сигнала — Global Raman Imaging.

Получены данные КР-спектров янтаря высокого разрешения с помощью спектрометра Renishaw InVia Reflex при возбуждении лазером на длине волны 785 нм. При картировании фоновых спектров, интенсивности и положения полос с использованием системы быстрого картирования образцов в области 244–900 нм проведено сопоставление полученных спектров янтаря и янтареподобных смол с имеющейся базой данных органических соединений и полимеров, однако с существующими базами данных органических веществ и материалов совпадений не обнаружено.

Измерения проводились в спектральном диапазоне 7500–370 см⁻¹ (1,3–25 мкм), 25000–8500 см⁻¹ (400–

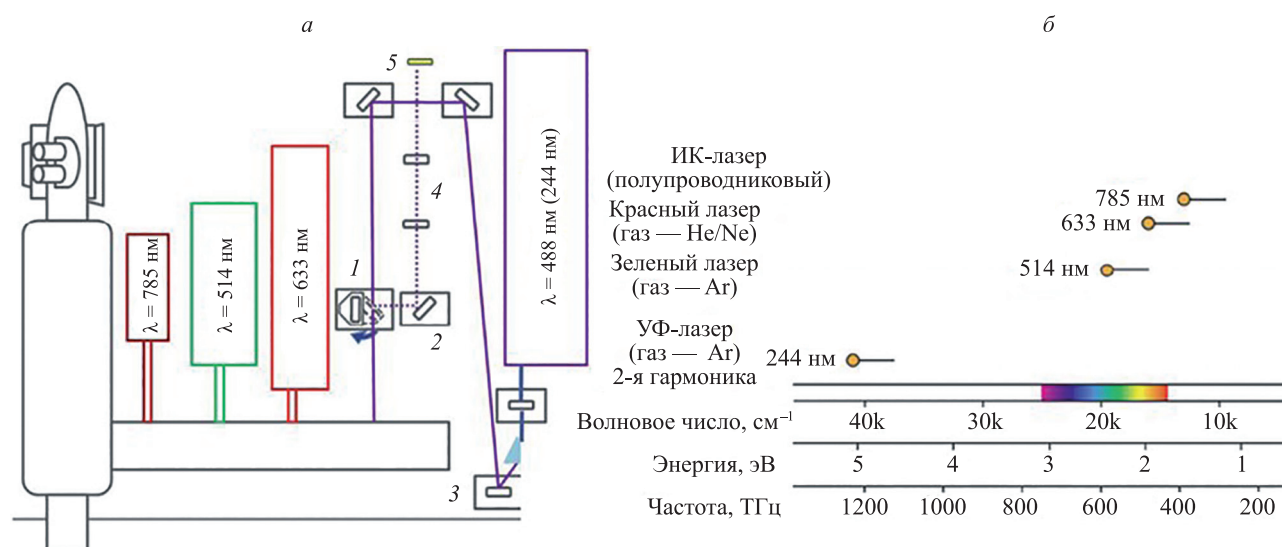


Рис. 1. Оптическая схема (а) и лазеры (б), применяемые в спектрометре Renishaw InVia Reflex¹

1 — рэлеевские режекторные фильтры; 2 — система фокусировки комбинационного рассеяния света на регулируемой щели; 3 — система преобразования направления лазерного пучка; 4 — система оптического коллиматора фокусировки комбинационного рассеяния света; 5 — детектор

1200 нм) с спектральным разрешением измерений 0,4–32 см⁻¹. Скорость сканирования составила – 10 сканов в секунду при разрешении 8 см⁻¹. Фотометрическая точность 0,1 % Т, а отношение сигнал/шум (от пика до пика). При регистрации спектров поглощения время накопления составляло 5 с, (разрешение 4 см⁻¹), не менее 7000:1. Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерений по шкале волновых чисел (по парам воды в атмосфере на длине волны — 1554,353 см⁻¹) ±0,5 см⁻¹.

Обработка полученных эмпирических данных проведена при помощи статистического, регрессионного математического анализа в среде OriginLab, идентификация элементного состава янтаря по спектрам комбинационного рассеяния проведена в международной базе данных биологических свойств веществ и медицинской химии Reaxys Medicinal Chemistry.

Основные результаты

В результате получены спектры комбинационного рассеяния и выделены характерные участки для янтаря Пальмникенского месторождения (рис. 2).

Анализ полученных данных позволяет сделать выводы о том, что исследуемые образцы обладают следующими особенностями и характеристиками: янтарь — это органические ненасыщенные карбоцепные гомополимеры (насыщенные углеводороды) с валентными асимметричными (2920–2935 см⁻¹), симметричными (2840–2860 см⁻¹), деформационными (1450–1470 см⁻¹) колебаниями алифатических СН₂-групп, а также валентными симметричными (2860–2880 см⁻¹), деформационными (1450–1470 см⁻¹, около 380 см⁻¹)

колебаниями алифатических СН₃-групп, содержащие гетероатомы С=C и СН в основной цепи с валентными в RHC=CH₂ (1640–1648 см⁻¹) и деформационными в trans RHC=CHR' (968–972 см⁻¹) колебаниями, а также до 8 подгрупп в боковых химических цепях.

Стоит отметить, что в областях около 3400 см⁻¹, около 1650 см⁻¹ — О–Н валентные колебания, деформационные колебания в виниловом спирте; около 1735 см⁻¹, около 1380 см⁻¹ — С=О валентные колебания, СН₃ деформационные колебания в СН₃C(O)OR; около 1020 см⁻¹ С–О валентные колебания в СН₃C(O)O–R; 830–940 см⁻¹, 1080–1150 см⁻¹ — симметричные и ассиметричные С–О–С валентные колебания в алифатических простых эфирах; 800–900 см⁻¹ преиму-

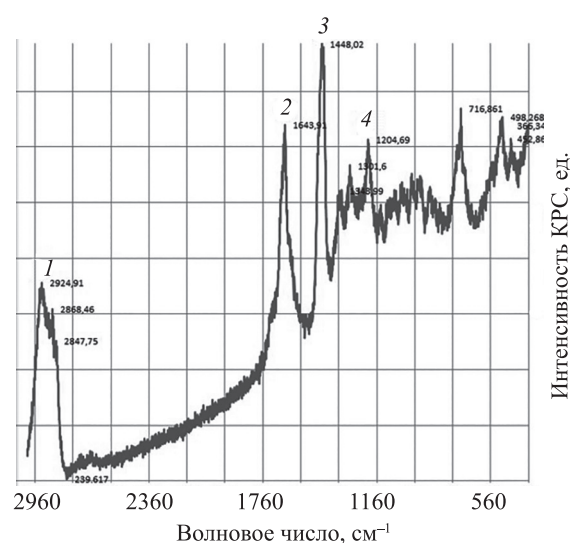


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния янтаря Пальмникенского месторождения.

Характерные участки спектров для янтаря:
 1 — 2920–2935 см⁻¹; 2 — 1640–1648 см⁻¹; 3 — 1450–1470 см⁻¹;
 4 — 1250–1175 см⁻¹

щественно валентные колебания С–С; 1735–1770 см⁻¹ С=О валентные колебания в алифатических сложных эфирах.

Следующим этапом исследования спектров комбинационного рассеяния янтаря стал анализ полученных данных для образцов с разной степенью прозрачности для выявления различий в химическом составе.

Для этого этапа исследования проведен регрессионный и корреляционный анализ данных десяти образцов (таблица) условно разделенных по степени прозрачности на четыре группы: от 85 % до 1 % (рис. 3). Для каждой группы вычислены интенсивности разницы спектров комбинационного рассеяния и соответствующие им длины волн.

Полученные данные областей и интенсивности различия спектров комбинационного рассеяния янтаря разной степени прозрачности (рис. 3) позволили выявить три группы различий в диапазонах: 2924,91 см⁻¹, 1643,9–1629,91 см⁻¹, 1448,02 см⁻¹, что свидетельствует о количественной разнице химических элементов в составе янтаря при уменьшении степени прозрачности янтаря.

Далее проведен корреляционный анализ данных связи для проверки предложенной гипотезы. Полученные результаты коэффициента корреляции $r = -0,78$ (с вероятностью 95 %) свидетельствуют о высокой обратной связи, т. е. при уменьшении степени прозрачности янтаря увеличивается количественная разница элементного состава в диапазонах 2924,91 см⁻¹, 1643,9–1629,91 см⁻¹, 1448,02 см⁻¹, соответствующие валентным асимметричным и симметричным колебаниям алифатических СН₂-групп, содержащие гетероатомы С=C и СН в основной цепи с валентными в РНС=СН₂.

Таким образом, выявленные данные различий интенсивностей в КР-спектрах (рис. 3) соответствуют ранее выделенным характерным участкам (рис. 2), которые позволяют подтвердить гипотезу о наличии существенного признака для идентификации янтаря по спектрам комбинационного рассеяния в диапазонах 2929,72–2924,91 см⁻¹, 1737,77–1643,91 см⁻¹, 1448,02–1456,18 см⁻¹ и 1157,23–1204,69 см⁻¹. Также стоит отметить, что имеющийся существенный признак «балтийское плечо» в ИК-спектрах янтаря выделяется и в КР-спектрах в диапазоне 1250–1175 см⁻¹, но не имеет ярко выраженного характера.

Литература

- Hornak L. *Polymers for Lightwave and Integrated Optics*. New York: Marcel Dekker Inc, 1991.
- Naritomi M. CYTOP amorphous fluoropolymers for low loss POF // *Proc. Asia-Pacific Forum*. Tokyo, Japan, 1996.
- Kuzyk M.G. *Polymer Fiber Optics. Materials, Physics, and Applications*. CRC Press, 2018.
- Pope M., Kallmann H.P., Magnante P.J. Electroluminescence in organic crystals // *The Journal of Chemical Physics*. 1963. V. 38. N 8. P. 2042–2043. doi: 10.1063/1.1733929
- Padmanaban G., Ramakrishnan S. Segmented conjugated polymers // *Pramana*. 2003. V. 61. N 2. P. 425–434. doi: 10.1007/BF02708322
- Tang C.W., VanSlyke S.A. Organic electroluminescent diodes // *Applied Physics Letters*. 1987. V. 51. N 12. P. 913–915. doi: 10.1063/1.98799
- Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B. Light-emitting

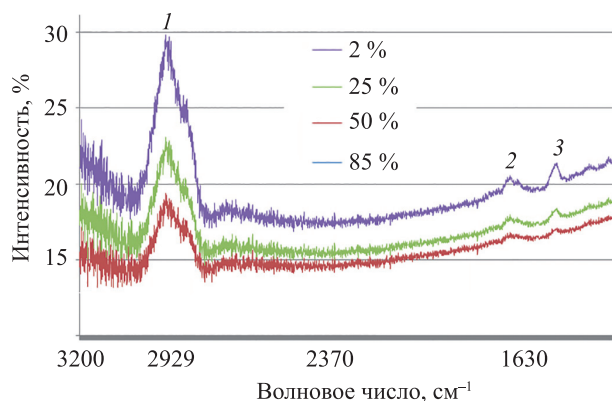


Рис. 3. Сравнительный анализ спектров комбинационного рассеяния по степени прозрачности балтийского янтаря (облачный (50 %), бастард (25 %) и костяной (2 %) относительно прозрачного (85 %)).

Характерные участки различия интенсивности в спектрах янтаря: 1 — 2929,72–2924,91 см⁻¹; 2 — 1629,91 см⁻¹; 3 — 1448,02–1456,18 см⁻¹

Экспериментально выделены три основных группы связей на полученных КР-спектрах, которые могут быть использованы как характерные признаки для идентификации и диагностики янтаря Пальмникенского месторождения по химическому составу.

Заключение

Результаты исследования могут представлять особый интерес для научно-методического руководства процессов переработки, обработки и изготовления янтарной продукции, каталогизации янтарных материалов, методов и способов их хранения, идентификации изделий из янтаря.

Особый интерес данное исследование представляет в развитии новых направлений использования оптических материалов органического происхождения, которые открывают и новые возможности применения макромoleкулярных материалов при изготовлении изделий и деталей для более широких областей использования.

Представленные данные свидетельствуют о сложности полимерных органических соединениях и о необходимости проведения дальнейших исследований в данной области.

References

- Hornak L. *Polymers for Lightwave and Integrated Optics*. New York, Marcel Dekker Inc, 1991.
- Naritomi M. CYTOP amorphous fluoropolymers for low loss POF. *Proc. Asia-Pacific Forum*, Tokyo, Japan, 1996.
- Kuzyk M.G. *Polymer Fiber Optics. Materials, Physics, and Applications*. CRC Press, 2018.
- Pope M., Kallmann H.P., Magnante P.J. Electroluminescence in organic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 1963, vol. 38, no. 8, pp. 2042–2043. doi: 10.1063/1.1733929
- Padmanaban G., Ramakrishnan S. Segmented conjugated polymers. *Pramana*, 2003, vol. 61, no. 2, pp. 425–434. doi: 10.1007/BF02708322
- Tang C.W., VanSlyke S.A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 1987, vol. 51, no. 12, pp. 913–915. doi: 10.1063/1.98799
- Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B. Light-emitting

- diodes based on conjugated polymers // *Nature*. 1990. V. 347. N 6293. P. 539–541. doi: 10.1038/347539a0
8. Hornak L.A. *Polymers for Lightwave and Integrated Optics: Technology and Applications*. Taylor & Francis, 1992.
 9. Mentzer M.A. *Applied Optics Fundamentals and Device Applications: Nano, MOEMS, and Biotechnology*. CRC Press, 2017. 368 p.
 10. Borrelli N.F. *Microoptics Technology: Fabrication and Applications of Lens Arrays and Devices*. Boca Raton: CRC Press, 2005. 544 p.
 11. Rottwitt K., Tidemand-Lichtenberg P. *Nonlinear Optics: Principles and Applications*. CRC Press, 2014. 394 p.
 12. Mishra M., Yagci Y. *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.
 13. Shedrinsky A.M., Wampler T.P., Chugunov K.V. The examination of amber beads from the collection of the state hermitage museum found in Arzhan-2 burial memorial site // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004. V. 71. N 1. P. 69–81. doi: 10.1016/S0165-2370(03)00099-8
 14. Chugunov K.V., Parzinger H., Nagler A. An elite burial of the period of early nomads in Tyva // *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*. 2002. V. 10. N 2. P. 115–124.
 15. Beck C.W., Wilbur E., Meret S. Infra-red spectra and the origin of amber // *Nature*. 1964. V. 201. N 4916. P. 256–257. doi: 10.1038/201256a0
 16. Beck C.W. The origin of the amber found at Gough's Cave, Cheddar, Somerset // *Proceedings of the University of Bristol Spelaeological Society*. 1965. V. 10. N 3. P. 272–276.
 17. Tratman E.K. Amber from the Palaeolithic deposits at Gough's Cave, Cheddar // *Proceedings of the University of Bristol Spelaeological Society*. 1953. V. 6. N 3. P. 223–227.
 18. Hey M.H., Embrey P.G. A second appendix to the second edition of an index of mineral species and varieties arranged chemically. London: British Mus. [Natur. Hist.], 1974. 168 p. // *Mineralogical Magazine*. 1975. V. 40. N 312. P. 424. doi: 10.1180/minmag.1975.040.312.17
 19. Wert C.A., Weller M., Schlee D., Ledbetter H. The macromolecular character of amber // *Journal of Applied Physics*. 1989. V. 65. N 6. P. 2493–2499. doi: 10.1063/1.342795
 20. Alekseeva I.A., Samarina L.A. The question of the chemical structure of amber // *Chemistry of Natural Compounds*. 1966. V. 2. N 6. P. 351–356. doi: 10.1007/BF00564222
 21. Edwards H.G.M., Farwell D.W., Daffner L. Fourier–transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. I // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1996. V. 52. N 12. P. 1639–1648. doi: 10.1016/0584-8539(96)01730-8
 22. Beck C.W. Spectroscopic investigation of amber // *Applied Spectroscopy Reviews*. 1986. V. 22. N 1. P. 57–110. doi: 10.1080/05704928608060438
 23. Anderson K.B. The nature and fate of natural resins in the geosphere–VII. A radiocarbon (¹⁴C) age scale for description of immature natural resins: an invitation to scientific debate // *Organic Geochemistry*. 1996. V. 25. N 3-4. P. 251–253. doi: 10.1016/S0146-6380(96)00137-4
 24. Grimaldi D. *Amber: Window to the Past*. New York: Harry N. Abrams, 2003. 216 p.
 25. Cunningham A., Gay I.D., Oehlschlager A.C., Langenheim J.H. ¹³C NMR and IR analyses of structure, aging and botanical origin of Dominican and Mexican ambers // *Phytochemistry*. 1983. V. 22. N 4. P. 965–968. doi: 10.1016/0031-9422(83)85031-6
 26. Van Aarssen B.G.K., de Leeuw J.W. High-molecular-mass substances in resinates as possible precursors of specific hydrocarbons in fossil fuels // *Organic Geochemistry*. 1992. V. 19. N 4-6. P. 315–326. doi: 10.1016/0146-6380(92)90002-F

Авторы

Верховская Яна Ивановна — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; начальник управления научной работой, Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, 190005, Российская Федерация. Scopus ID: 57212552994, ORCID ID: 0000-0002-6521-8196, yana_rus@inbox.ru

Прокопенко Виктор Трофимович — доктор технических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация. Scopus ID: 7102390810, ORCID ID: 0000-0001-5037-4252, prokopenko@mail.ifmo.ru

Authors

Iana I. Verkhovskaia — Postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation; Head of Scientific Work Department, Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPbGASU), Saint Petersburg, 190005, Russian Federation, Scopus ID: 57212552994, ORCID ID: 0000-0002-6521-8196, yana_rus@inbox.ru

Victor T. Prokopenko — D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7102390810, ORCID ID: 0000-0001-5037-4252, prokopenko@mail.ifmo.ru