ЭНИВЕРСИТЕТ ИТМО

# В.А. Асеев, В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ ФОТОНИКИ



Санкт-Петербург

2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В.А. Асеев, В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров

## ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ ФОТОНИКИ Учебное пособие

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург

2015

УДК 681.7, 539.2, 538.9

### В.А. Асеев, В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров

Приборы и методы исследования наноматериалов фотоники. Учеб. пособие. СПб: Изд-во Университета ИТМО, 2015. -130 с.

Описаны основные методики исследования материалов фотоники. Приведены описания микроскопических, рентгеновских и оптических методов исследования структуры и свойств материалов. Описаны принципы работы и различные схематические решения установок для изучения свойств материалов.

Рекомендовано Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области приборостроения и оптотехники для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавриата 12.03.03 (200700) – Фотоника и оптоинформатика.

Составлено в рамках выполнении проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию №11.1227.2014/К (Минобрнауки РФ).

## университет итмо

Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 ИТМО Университет \_ участник года программы повышения университетов конкурентоспособности российских среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного интернационализацию направлений на всех деятельности.

> © Университет ИТМО, 2015 © В.А. Асеев, В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров, 2015

## Оглавление

Глава 1 Микроскопические методы исследования наноматериалов 5
1.1. Методы сканирующей электронной микроскопии
1.1.1. Туннельная электронная микроскопия
1.1.2. Атомно-силовая микроскопия
1.1.3. Ближнепольная оптическая микроскопия 15
Литература к разделам 1.1-1.3 26
Глава 2. Рентгеновские методы исследования структуры наноматериалов
2.1. Метод малоуглового светорассеяния
Литература к разделу 2.1
2.2. Рентгенофазовый анализ
2.3. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния
Литература к разделам 2.2 и 2.3 50
2.4 Рентгеновская спектроскопия
Литература к разделу 2.4
Глава 3. Оптические методы исследования наноматериалов 63
3.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния 66
Литература к разделу 3.1
3.2. Фотолюминесцентная спектроскопия
Литература к разделу 3.2 104
3.3. Основы дисперсионной спектрофотометрии 105
3.4. Основы Фурье-спектрометрии114
Литература к разделу 3.3 и 3.4 128

#### Глава 1 Микроскопические методы исследования наноматериалов

#### 1.1. Методы сканирующей электронной микроскопии

#### 1.1.1. Туннельная электронная микроскопия

Разработка сканирующего туннельного микроскопа была сделана в 1981 году Гердом Бинингом и Генрихом Рорером из лаборатории IBM в Цюрихе За это изобретение были удостоены Нобелевской премии по физике за 1986 год, которая была разделена между ними и изобретателем просвечивающего электронного микроскопа Эрнстом Руской. Сканирующий тунельный микроскоп (СТМ) — прибор, предназначенный измерения рельефа проводящих поверхностей с высоким ЛЛЯ пространственным разрешением. В СТМ острая металлическая игла подводится к образцу на расстояние нескольких ангстрем. При подаче на иглу относительно образца небольшого потенциала возникает туннельный ток. Туннелирование – это квантовомеханический эффект заключающийся в том, что возникает ток при пересечении электроном барьера через который он по классическим законам не должен проникать. Те по классическому представлению если частица не обладает достаточной энергией для преодоления барьера, то она через него не проникает. Однако в квантово-механическом представлении электрон имеет волновые свойства. То есть волна не резко обрывается на препятствии, а достаточно быстро затухает (рис 1.1.1 верхний). Если барьер достаточно тонкий, то электрон имеет возможность проникнуть за него (рис 1.1.1 нижний).



Рис 1.1.1 Взаимодействие волны с барьерами различной толщины.

Поскольку кривая затухания достаточно резко экспоненциальная, только часть электронов будет проникать за него. Этот эффект зависит от толщины барьера. Этот эффект используется в туннельной электронной микроскопии следующем образом: в зазоре между острием и поверхностью образца создается электрическое поле. Число электронов, вытягиваемых полем из острия в единицу времени (ток туннелирования), зависит от расстояния между острием и поверхностью образца (на практике это расстояние меньше 1 нм). Высокую точность обеспечивают пьезоэлектрические материалы, которые удлиняются и сокращаются под действием внешнего электрического поля. Типичные значения тока 1-1000 <u>пА</u> при расстояниях около 1 <u>Å</u>. В процессе сканирования игла движется вдоль образца, туннельный ток поддерживается стабильным за счет действия обратной связи, и удлинение следящей системы меняется в зависимости от топографии поверхности. Такие изменения фиксируются, и на их основе строится карта высот.

На рисунке рис 1.1.2 показан принцип работы сканирующего туннельного микроскопа. Сканирующая тонкая металлическая игла, закрепленная в трехкоординатном приводе, располагается перпендикулярно исследуемой поверхности.



Рис 1.1.2 Устройство СТМ.

С помощью пьезопривода игла подводится к поверхности образца до возникновения туннельного тока, который определяется величиной зазора между иглой и поверхностью. При постоянном напряжении на зазоре игла перемещается вдоль поверхности, причем с помощью системы обратной связи, воздействующей на пьезоэлемент, туннельный ток поддерживается постоянным. Если величина барьера постоянна вдоль исследуемой поверхности (материал поверхности однороден), то величина туннельного тока будет изменяться пропорционально величине зазора между иглой и поверхностью и график изменения этого тока будет описывать профиль рельефа поверхности. Набор таких профилей даст непосредственную информацию топографии поверхности 0 [1]. Ограничения на использование метода накладываются, во-первых, условием проводимости образца (поверхностное сопротивление должно быть не больше 20 МОм/см<sup>2</sup>), во-вторых, условием «глубина канавки должна быть меньше её противном случае ширины», потому что В может наблюдаться туннелирование с боковых поверхностей. Но это только основные ограничения. На самом деле их намного больше. Например, технология заточки иглы не может гарантировать одного острия на конце иглы, а это может приводить к параллельному сканированию двух разновысотных участков. Кроме ситуации глубокого вакуума, во всех остальных случаях мы имеем на поверхности осажденные из воздуха частицы, газы и т.д. Технология грубого сближения также оказывает колоссальное влияние на действительность полученных результатов. Если при подводе иглы к образцу мы не смогли избежать удара иглы о поверхность, то считать иглу состоящей из одного атома на кончике пирамиды будет большим преувеличением.

Несмотря большие успехи Сканирующей Туннельной на Микроскопии было понятно, что СТМ обладает фундаментальным недостатком - с помощью СТМ можно исследовать только проводящие или покрытые проводящими пленками образцы. Этот недостаток был преодолен с изобретением атомно-силового микроскопа. Он был первым, что при взаимодействии с поверхностью образца кто догадался, макроскопическая гибкая консоль (кантилевер) с острой иглой под действием атомных сил может быть изогнута на достаточно большую величину, чтобы быть измеренной с помощью обычных средств. В первом варианте для измерения изгиба кантилевера использовался СТМ (см. Рис. 1.1.3).



Рис. 1.1.3 Схема работы СТМ в режиме постоянного тока. 1 - проводящей иглой, 2 - проводящей образец, 3 - график расстояния иглы от поверхности, 4 - график тока от перемещения иглы. Справа дана на атомном уровне схема тока электронов (е) от иглы - 1 к поверхности объекта - 2. Значение тока в текущем положении иглы - 3.

*Контактная атомно-силовая микроскопия* – измерение топографии поверхности в контактном методе.

*Бесконтактная атомно-силовая микроскопия* – измерение топографии поверхности в бесконтактном методе, основанном на использовании вибрационной методики.

Полуконтактная атомно-силовая микроскопия (или прерывистоконтактная атомно-силовая микроскопия) – в данном случае используется вибрационная методика, при которой колеблющееся острие слегка стучит по поверхности образца.

Экспериментальные методики, основанные на различных методах ACM, будут рассмотрены ниже. Работа прибора в контактной ACM и "полуконтактной" ACM является основой для других методик ACM. Грамотное комбинирование измерений тремя методами позволяет получать новые интересные результаты.

В СТМ напряжение смещения прикладывается между остроконечной проводящей иглой и проводящим образцом. В результате, когда образец приближается к острию на расстояние порядка нескольких ангстрем, между ними начинает протекать туннельный ток, что с очень большой указывает на близость острия зонда к образцу. точностью При использовании Метода Постоянной Высоты  $(M\Pi B)$ сканер СТМ перемещает зонд только в плоскости, так что изменения тока между острием зонда и поверхностью образца отражают рельеф поверхности. Поскольку по этому методу нет необходимости отслеживать зондом расстояние до поверхности образца, скорости сканирования могут быть более высокими. МПВ может быть применен, таким образом, к образцам с очень ровной поверхностью, поскольку неоднородности поверхности выше 5-10 А будут приводить к разрушению кончика зонда.

Для исключения этого на практике все-таки используется слабая обратная связь, поддерживающая некоторое усредненное расстояние зонд-поверхность. При использовании МПВ таким образом информация о структуре поверхности получается посредством токовых измерений, так что прямое измерение вариаций высоты невозможно.

СТМ позволяет получать истинное атомарное разрешение даже в обычных атмосферных условиях (см. Рис. 1.1.4). Сканирующая Микроскопия Туннельная быть применена изучения может для проводящих поверхностей непроводящих или тонких пленок И малоразмерных объектов на проводящих поверхностях.

Характерные величины туннельных токов, регистрируемых В процессе измерений, являются достаточно малыми – вплоть до 0.03нм (а со специальными измерительными СТМ головками – до 0.01нм), что позволяет также исследовать плохо проводящие поверхности, в частности, биологические объекты. Среди недостатков СТМ можно упомянуть сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, поскольку СТМ изображение определяется не только рельефом поверхности, но также и плотностью состояний, величиной и

8

знаком напряжения смещения, величиной тока. Например, на поверхности высокоориентированного пиролитического графита можно видеть обычно только каждый второй атом. Это связано со спецификой распределения плотности состояний.



Рис. 1.1.4. Атомная решетка пирографита (ВОПГ). Работа СТМ в режиме постоянного тока

#### 1.1.2. Атомно-силовая микроскопия

Сканирующей Туннельной Несмотря большие успехи на Микроскопии было понятно, что СТМ обладает фундаментальным недостатком - с помощью СТМ можно исследовать только проводящие или покрытые проводящими пленками образцы. Этот недостаток был преодолен с изобретением Биннигом атомно-силового микроскопа. Он был первым, кто догадался, что при взаимодействии с поверхностью образца макроскопическая гибкая консоль (кантилевер) с острой иглой под действием атомных сил может быть изогнута на достаточно большую величину, чтобы быть измеренной с помощью обычных средств. В первом варианте для измерения изгиба кантилевера использовался СТМ (см. Рис. 1.1.5).

Атомно-силовой микроскоп (ACM) — сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основан на взаимодействии зонда кантилевера с поверхностью исследуемого образца. Под взаимодействием понимается притяжение или отталкивание зонда кантилевера, вызванное силами Ван-дер-Ваальса. При использовании специальных кантилеверов можно изучать электрические и магнитные свойства поверхности.

В отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью АСМ можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от радиуса кривизны кончика зонда. Разрешение достигает атомарного по вертикали и существенно превышает его по горизонтали. Кантилевер в сканирующем электронном микроскопе (увеличение 1000×).



Рис. 1.1.5. Принципиальная схема работы атомного силового микроскопа

Атомно-силовой микроскоп представляет собой систему образец + игла (кантилевер). На малых расстояниях между двумя атомами, один на подложке, другой на острие, при расстоянии около одного ангстрема действуют силы отталкивания, а на больших — силы притяжения.

Величина этого усилия экспоненциально зависит от расстояния образец- игла. Отклонения зонда при действии близко расположенных атомов регистрируются при помощи измерителя наноперемещений, в частности, используют оптические, емкостные или туннельные сенсоры.

Добавив к этой системе устройство развертки по осям X и Y, получают сканирующий ACM (рис 1.1.6).



Рис. 1.1.6. Схема снятия сигнала с кантилевера в АСМ

Основные технические сложности при создании микроскопа:

• Создание иглы, заостренной действительно до атомных размеров. Обеспечение механической (в том числе тепловой и вибрационной) стабильности на уровне лучше 0,1 ангстрема.

• Создание детектора, способного надежно фиксировать столь малые

перемещения.

• Создание системы развертки с шагом в доли ангстрема. Обеспечение плавного сближения иглы с поверхностью.

В сравнении с растровым электронным микроскопом (РЭМ) атомносиловой микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от РЭМ, который даѐт псевдо трѐхмерное изображение поверхности образца, АСМ позволяет получить истинно трѐхмерный рельеф поверхности. Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы РЭМ требуется вакуум, в то время как большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости. Данное обстоятельство открывает возможность изучения биомакромолекул и живых клеток. В принципе, АСМ способен дать более высокое разрешение чем РЭМ. Так было показано, что АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума. Сверхвысоковакуумный АСМ по разрешению сравним со сканирующим туннельным микроскопом и просвечивающим электронным микроскопом.

К недостатку АСМ при его сравнении с РЭМ также следует отнести небольшой размер поля сканирования. РЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 микрон<sup>2</sup>. Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.



Рис. 1.1.7. Слева. Показано влияние параметров зонда кантилевера на форму представления результатов. Справа. Топография наночастиц Al2O3 на слюде, и гистограмма распределения этих частиц по размерам.

Обычный АСМ не в состоянии сканировать поверхность также быстро, как это делает РЭМ. Для получения АСМ-изображения, как правило, требуется несколько минут, в то время как РЭМ после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством. Из-за низкой скорости развертки АСМ, получаемые изображения оказываются искаженными тепловым дрейфом, что уменьшает точность измерения элементов сканируемого рельефа. для увеличения быстродействия АСМ было предложено несколько конструкций, среди которых можно выделить зондовый микроскоп, названный видео-АСМ.

Видео-АСМ обеспечивает получение удовлетворительного качества изображений поверхности с частотой телевизионной развертки, что даже быстрее, чем на обычном РЭМ. Для коррекции вносимых термодрейфом искажений было предложено несколько методов.



Рис. 1.1.8. Топография тесно упакованных частиц диаметром: 10нм, 30нм, 90нм,0,5мкм, 3мкм и 5мкм.

Кроме термодрейфа ACM-изображения могут также быть искажены гистерезисом пьезокерамического материала сканера и перекрестными паразитными связями, действующими между Х, Ү, Z-элементами сканера. Для исправления искажений в реальном масштабе времени современные ACM используют программное обеспечение (например, особенностьориентированное сканирование) либо сканеры, снабженные замкнутыми следящими системами, в состав которых входят линейные датчики положения. Некоторые ACM вместо сканера в виде пьезотрубки используют XY и Z-элементы, механически несвязанные друг с другом, что позволяет исключить часть паразитных связей.

АСМ можно использовать для определения типа атома в кристаллической решетке. Манипулятор АСМ и СТМ позволяет при габаритах в несколько сантиметров передвигать иглу с разрешением лучше 0,1<u>Å</u>. Если бы промышленный робот обладал подобной точностью



Рис. 1.1.9. Типы пробников АСМ. 1 - стеклянные пробники для получения видеообраза поверхности с наноразрешением и параметрами лучше чем у пробника на основе Si, 2 - Наноручка для анализа газов и химии. Открывает новые возможности применения сканирующей микроскопии в химии, находится вблизи поверхности на расстоянии менее 20нм. 3 - электрический пробник АСМ с вершиной покрытой точечным шариком из Au.

перемещений при габаритах около метра, то иголкой, зажатой в манипуляторах, он мог бы нарисовать окружность диаметром в несколько нанометров.

Температурный коэффициент линейного расширения большинства материалов около 10-6. При размерах манипулятора в несколько сантиметров изменение температуры на 0,01° приводит к перемещению иглы вследствие теплового дрейфа на 1 Å.

Исследование образца возможно благодаря силам, возникающим между кантилевером и поверхностью. Они довольно разнообразны. При разных расстояниях преобладают те или иные силы.

Во время контакта при деформации поверхности образца кантилевером преобладает сила упругого отталкивания.

На расстояниях кантилевер-образец порядка нескольких десятков ангстрем главным является межмолекулярное взаимодействие, называемое силой Ван-дер-Ваальса.

На таких же масштабах в присутствии жидких пленок большое влияние могут оказывать капиллярные силы и адгезия.

При дальнейшем удалении от поверхности преобладающим становится электростатическое взаимодействие. На масштабах порядка тысячи ангстрем преобладают магнитные силы.



Рис. 1.1.10. Слева. Схема работы атомного силового микроскопа. Режим постоянной высоты. 1 - кантилевер, 2 - образец, 3 - подложка, 4 - вертикальное смещение вершины иглы, 5 - реакция кантилевера. Справа. Атомная решетка кристалла МоТе<sub>2</sub>. Режимы работы сканирующего атомно-силового микроскопа. Потенциал взаимодействия зонда с образцом.

#### Методы работы атомно-силового микроскопа

В зависимости от расстояния зонд-образец при сканировании различают три метода работы атомно-силового микроскопа (Рис. 1.1.11): 1) контактный, 2) бесконтактный, 3) полуконтактный, который является промежуточным между контактным и бесконтактным.



Рис. 1.1.11. Потенциал взаимодействия зонда с образцом

В контактном методе острие зонда непосредственно соприкасается с поверхностью образца в процессе сканирования. В бесконтактном методе зонд находится достаточно далеко И не касается поверхности. Полуконтактный метод подразумевает частичный контакт, т.н. режим обстукивания. Последние два метода работы АСМ необходимы для реализации модуляционных (или колебательных) методик. Каждый метод предназначается для решения определенного ряда задач. Причем некоторые исследования можно проводить различными методиками в разных методах. Это дает исследователю широкие возможности и позволяет работать в том методе, который наиболее уместен и эффективен в условиях эксперимента.

Например, существует три метода измерения рельефа с помощью АСМ: контактная атомно-силовая микроскопия – измерение топографии методе, контактном бесконтактная поверхности В атомно-силовая микроскопия – измерение топографии поверхности В бесконтактном использовании вибрационной методики, методе, основанном на полуконтактная атомно-силовая микроскопия (или прерывистоконтактная атомно-силовая микроскопия) – в данном случае используется вибрационная методика, при которой колеблющееся острие слегка стучит по поверхности образца.

Работа прибора в контактной ACM и полуконтактной ACM является основой для других методик ACM. Выбор режимов измерений разными методами позволяет получать новые интересные результаты.

#### 1.1.3. Ближнепольная оптическая микроскопия

Еще в 1870 г. Аббе сформулировал жесткий критерий разрешения двух близко расположенных объектов с помощью оптического микроскопа

$$d > \lambda/(2\sin\theta)$$

где d - расстояние между объектами,  $\lambda$  - длина волны и 20 - угол под которым собирается свет.

В соответствии с этим уравнением лучшее разрешение, которое может быть достигнуто с помощью оптического микроскопа составляет около 200 нм. Традиционные методы получения оптических изображений объектов имеют существенные ограничения, связанные с дифракцией Олним ИЗ основополагающих законов оптики света. является существование так называемого дифракционного предела, который устанавливает минимальный размер R объекта, изображение которого может быть построено оптической системой при использовании света с длиной волны λ:

$$R = \frac{\lambda}{2n}$$

где п – показатель преломления среды.

Для оптического диапазона длин волн предельный размер составляет величину порядка 200 - 300HM. С появлением сканирующей микроскопии ближнепольной оптической быть достигнуто может разрешение около 50 нм. Для получения данных о химическом строении объекта, можно использовать аналитические длины волн в ИК области спектра. Естественно, пространственное разрешение при этом снизится пропорционально λ. Это еще одно из перспективных направлений развития ближнепольной оптической микроскопии.

В ближнепольной оптической микроскопии используются другие принципы построения изображения объекта, которые позволяют преодолеть трудности, связанные с дифракцией света, и реализовать пространственное разрешение на уровне 10 нм и лучше. Ближнепольный оптический микроскоп (БОМ) был изобретен в 1982 году сразу вслед за изобретением туннельного микроскопа. В основе работы данного прибора используется явление прохождения света через субволновые апертуры (отверстия с диаметром много меньше длины волны падающего излучения) (рис. 1.1.12).

При прохождении света через субволновое отверстие наблюдается ряд особенностей. Электромагнитное поле в области диафрагмы имеет сложную структуру. Непосредственно за отверстием на расстояниях Z < 100Å располагается так называемая ближняя зона, в которой электромагнитное поле существует, в основном, в виде затухающих (не распространяющихся) мод, локализованных вблизи поверхности диафрагмы (рис 1.1.13).

В области расстояний Z > 100Å располагается дальняя зона, в которой наблюдаются лишь излучательные моды. Мощность излучения за субволновой диафрагмой в дальней зоне может быть оценена по следующей формуле:

$$P = \frac{128}{47\pi} k_4 a^6 W_0$$

где *k* – волновой вектор, *W*<sub>0</sub>– плотность мощности падающего излучения.

Оценки показывают, что для излучения с длиной волны порядка 500 нм и диафрагмы с отверстием ~5 нм мощность излучения в дальней зоне составляет по порядку величин 10<sup>-10</sup> от мощности падающего излучения. Поэтому, на первый взгляд, кажется, что использование малых отверстий для построения растровых оптических изображений исследуемых образцов практически невозможно. Однако, если поместить исследуемый объект непосредственно отверстием В ближней зоне. за то вследствие взаимодействия затухающих образцом мод с часть энергии электромагнитного поля переходит в излучательные моды, интенсивность которых может быть зарегистрирована оптическим фотоприемником.



Рис. 1.1.12. Схема работы ближнепольного оптического микроскопа

Таким образом, ближнепольное изображение формируется при сканировании исследуемого образца диафрагмой с субволновым отверстием и регистрируется в виде распределения интенсивности оптического излучения в зависимости от положения диафрагмы *I* (*x*, *y*). Контраст на БОМ изображениях определяется процессами отражения, преломления, поглощения и рассеяния света, которые, в свою очередь, зависят от локальных оптических свойств образца. Работа микроскопа в режиме сканирования обычно обозначается аббревиатурой СБОМ (Scanning Near-field Optical Microscope –SNOM/NSOM).



Рис. 1.1.13 а. Прохождение света Рис. 1.1.13 б. Линии постоянной через отверстие в экране с интенсивности оптического излучения в субволновой апертурой. области субволнового отверстия.

Для работы СБОМ необходим, как следует из Рис. 1.1.12, практически точечный источник света (с субволновым отверстием), это можно реализовать разными способами:

Можно использовать тонкое, перетянутое у конца световолокно,

металлизированное на выходе светового пучка (с апертурным диаметром 50 нм или более). Также можно использовать стандартный <u>кантилевер</u> полый внутри, оканчивающийся коническим отверстием с субволновым диаметром, в которое направляется свет от лазера. Наконец, это может быть и пипетка, у которой конец сужается на конус, по которому направляется свет.

Типичное разрешение для СБОМ определяется размером точечного источника света и составляет 50—100 нм.

Расстояние между точечным источником света и поверхностью образца контролируется с помощью обратной связи, входной сигнал поступает от устройств, которые напрямую не связаны с СБОМ. На практике по преимуществу используются два типа обратной связи:

Типовое устройство обратной связи от атомного силового микроскопа

(ACM), которое соединяется на общей платформе с точечным источником СБОМ. Имеются разные технические решения подсоединения механизма обратной связи к элементам ACM.



Рис. 1.1.14. Пробник с двумя разно функциональными отростками.

Спаренное устройство в виде вилки с двумя отростками, см. Рис. 1.1.14 один из которых служит световодом для СБОМ, а другой является резонатором на определенной частоте. Сила колебаний резонатора зависит от его расстояния от поверхности, контролируя это расстояние по какомулибо параметру можно осуществлять обратную связь и тем самым управлять перемещением точечного источника по координате Z.

Имеются четыре способа освещения при работе СБОМ:

Работа в режиме пропускания. Свет попадает на образец через диафрагму ближнепольного зонда («пробника») в виде точечного источника (изображено на рисунке в виде конуса), проходит через образец и регистрируется приемником.



Рис. 1.1.15 Способы освещения при работе СБОМ

Режим отражения. Свет попадает на образец через диафрагму ближнепольного зонда, отражается от образца и собирается приемником.

Режим фокусировки (концентрирования). Освещение выполняется с помощью макроскопического источника сверху (или снизу) и отраженный от поверхности свет собирается ближнепольным зондом.

Режим осветительно-концентрированый. Ближнепольный зонд используется одновременно для освещения и для сбора отраженного света.



Рис. 1.1.16. Схема работы СБОМ в режиме пропускания.



Рис. 1.1.17. Схема работы СБОМ в сканирующем режиме отражения. 1 лазер, 2 - фокусирующий объектив, 3 - светопровод, 4 - ближнепольный зонд, 5 - резонансный пьезодатчик, 6 - исследуемый образец, 7 - подложка, 8 - отраженный оптический сигнал, 9 - фокусирующая линза, 10 - приемник.

B качестве приемника можно использовать фотодиоды, фотоумножители, матричные приемники или подавать на вход затем спектрометра. Эти сигналы используются построения ДЛЯ изображений объекта в разных режимах 2D и 3D.

Ниже схемно показаны режимы работы СБОМ с элементами и узлами, которые необходимы для этих режимов.

Имеется несколько особенностей, характеризующих образец, которые можно представить в виде 2D- и 3D- изображений.

• Изменение показателя преломления оптического материала (стекла, кристаллы)

• Изменение величины пропускания оптического материала в локальных участках объема

• Изменение величины отражения оптического материала в локальных участках поверхности или объема

• Изменение поляризации в локальных участках поверхности или объема

• Напряжения в локальных участках объема или поверхности, которые изменяют оптические свойства

• Магнитные свойства, которые изменяют оптические свойства в локальных участках объема или поверхности

• Люминесцирующие молекулы

• Молекулы высвечивающие при их возбуждении лазером при работах с комбинационным рассеянием

• Изменения других свойств (например, реологические свойства) оптического материала в локальных участках объема или поверхности.

Все это многообразие возможностей для исследования различных объектов обеспечивается за счет широкого ассортимента разнообразных принадлежностей и, в первую очередь, за счет модификаций ближнепольного зонда - «пробника» (изображено на рисунке в виде конуса соединенного с кантилевером от АСМ), см. Рис. 1.1.18 - 1.1.20.

Рис. 1.1.18. Модификации

ближнепольного зонда «пробника»: 1 - основной тип пробника, реализующий основные режимы работы СБОМ, 2-тип активного пробника. 3 - безапертурный пробник для КР с металлическим покрытием оптического волокна, нанопипетки с внедренными наночастицами и вершиной с закругленным краем, 4 - пробник с выемкой получения СБОМ для изображения. Представляет собой полированные нанопипетки импульсных для мощных лазеров и используется в ИК и далекой УФ области.

Рис.. 1.1.19 Нанопроволочки в стеклянной изоляции для ACM: 1 - разнообразные нанопроволочки в стеклянной изоляции для СЭМ исследований, 2 - коаксиальный пробник для СТЭМ, 3 - 2-х проволочный наноэлектрод, корреляционных служит для совместных измерений рельефа и электрических свойств, **4** - 2-x проволочный терморезистивный Служит корреляционных пробник. для совместных измерений рельефа и температуры, 5-совмещенный электрохимический и СЭМ пробник, 6 - термопарный пробник. Служит для локальных тепловых измерений путем измерения напряжения между поверхностью и наноэлектродом. 7 - нанодатчик для контроля напряжения. Состоит из 2-х изолированных, близко расположенных нанопроволочек.



Рис. 1.1.20.Слева. Ближнепольный зонд безапертурного пробника с диафрагмой 2-3 нм, метод ТЕМ. Справа. Доля ИК - излучения, выходящая из пробника. Измерения выполнены в NIST.

Объединение ACM и CБОМ на одной платформе дает ряд важных преимуществ, позволяя интегрировать эти системы со спектрометром КР (комбинационного рассеяния):

• Интенсивности линий в спектре КР могут быть прямо сопоставлены с 2D-или 3D-КР изображением,

• Значительно улучшается разрешение элементов объекта, что достигается при использовании Z фокусировки (даже без использования техники СБОМ),

• Другие преимущества on-line, такие как улучшенная связь с кантилевером или другими узлами, которые при управлении ими могут влиять на свойства материала,

• Метод возбуждения поверхностных колебаний, который достаточно прост в применении,

• Другие преимущества ближнепольной техники, такие как уменьшенное экранирования участка возбуждения при измерениях КР без/и с применением СБОМ.

Ниже даны примеры исследования вариативности различных локальных свойств материалов, используемых в фотонике, оптоэлектронике и нанонике (Рис. 1.1.21. – 1.1.28).

22



40 x 40 micron Topgraphy

Рис. 1.1.21. Слева. Микросферы Ø 20мкм ПММА. Получены на АСМ. Справа 3D видео - образ получен на СБОМ.



Название: Квантовые точки СЗМ принцип: СБОМ

Рис. 1.1.23. Квантовые точки. Слева получены на АСМ. Справа на СБОМ. **Composite Polymer** 



Рис. 1.1.22. Слева. Топография участка сополимера, АСМ. Справа тот же участок получен на СБОМ, Внизу. 3D видео-образ получен на СБОМ.



Рис. 1.1.24. Данные АСМ. Рост квантовых точек **Ge** на подложке, с эпитаксиальным покрытием **As**, степень покрытия меняется в пределах 0-1 монослоя **As**. Измерения выполнены в NIST.







Рис. 1.1.26. Участок торца многомодового элемента ВОЛС: А – АСМ; В – СБОМ;

С - 3D видео-образ получен на СБОМ.



Рис. 1.1.27 Нанопроволочки золота на диэлектрике. Слева - данные ACM. Справа - СБОМ.



Рис. 1.1.28. Участок поверхности, измеренный с 2-х элементным пробником на СБОМ. Слева-особенности рельефа поверхности. Справа-особенности распределения температуры на поверхности.

## Литература к разделам 1.1-1.3

1. Миронов В. Л., Основы сканирующей зондовой микроскопии., М., 2004

2. Heath J.P. Dictionary of Microscopy. J.Wiley, 2005, 357p.

3. Суслов А. А., Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор). Материалы, Технологии, Инструменты. Т.2, № 3, С. 78-89, 1997

4. Куейт Ф. Вакуумное туннелирование: новая методика в

микроскопии. Физика за рубежом. Сер. А, М.: Мир, С.93–111, 1988

- 5. Davidson M.W., Abramowitz M. Optical Microscopy
- [http://www.olympus.com ], [http://microscopy.fsu.edu]
- 6. Abramowitz M. Reflected Light Microscopy: An Overview. Olympus America, Inc., Melville, New York, 1990, 23 p.
- 7. Thomas J.Fellers, Michael W.Davidson. Theory of Confocal Microscopy. Olympus America, Inc., Melville, New York, 2002
- 8. http://www.nikon.com.microscopy
- 9. Herman B., J.J. Lemasters (eds.), Optical Microscopy: Emerging Methods and Applications. Academic Press, New York, 1993, 441 p.
- 10. Inoué S.,K. R. Spring.Video Microscopy: The Fundamentals. 2ed., Plenum Press, New York, 1997, 737 p.

11. Bradbury S., B. Bracegirdle, Introduction to Light Microscopy. BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford, UK, 1998, 123 p.

12. Slayter E.M., H.S. Slayter. Light and Electron Microscopy. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1992, 312 p.

13. Jing-jiang Yu, S.N. Magonov. Application of Atomic Force Microscopy (AFM) in Polymer Materials [http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-6926EN.pdf], www.agilent.com

14. http://www.nanonics.co.il/refractive-index-profiling.html

15. Sarid D. Scanning Force Microscopy With Application to Electric, Magnetic and Atomic Forces. New York: Oxford University Press, 1991

16. Lapshin R.V. Feature-oriented scanning methodology for probe microscopy and nanotechnology. Nanotechnology, v.15, № 9, p. 1135-1151, 2004

17. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy. Helvetica Physica Acta, v.55, p.726, 1982

18. Вейко В.П., Дряхлушин В.Ф., Вознесенский Н.Б. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия и ближнепольные оптические зонды: свойства, приготовление и контроль параметров. Квантовая электроника. т.37, №2, с. 193-203, 2007

19. T. Nishino, A. Nozawa, M. Kotera at al. In situ observation of surface deformation of polyimide film. J. Society Rheology, Japan, v.32, №4, p.211-214, 2004

20. Bhushan B., P. S. Mokashi, T. Ma. A technique to measure Poisson's ratio of ultrathin polymeric films using atomic force microscopy. Rev. Sci.

Instrum v.74, №2, p.1043-1047, 2003

21. Li X., W. Xu, M. A. Sutton, M. Mello. In Situ Nanoscale In-Plane Deformation Studies of Ultrathin Polymeric Films During Tensile Deformation Using Atomic Force Microscopy and Digital Image Correlation Techniques. IEEE Transactions on Nanotechnology, v.6, №1, p.4-12, 2007

22. Poggi M.A., E.D. Gadsby, L.A. Bottomley at al. Scanning Probe Microscopy. Anal. Chem., v.76, №12, p.3429 -3444, 2004

23. Schmidt U., A. Jauss, W. Ibach, K. Weishaupt, O. Hollricher.
Nondestructive, High-Resolution Materials Characterization with the Confocal

Raman-AFM. Microscopy Today, May, p.30-34, 2005.

#### Глава 2. Методы исследования структуры наноматериалов

#### 2.1. Метод малоуглового светорассеяния

Метод малоуглового светорассеяния (*small-angle light scattering-SALS*) используется для исследования оптической анизотропии, которая связана с морфологической текстурой тонких пленок. Свойства текстуры зависят от технологии приготовления пленок и особенно выражены в полимерных пленках, получаемых с помощью экструзии. Исследования светорассеяния в тонких пленках весьма сложная задача поскольку сам эффект мал и при этом часто необходимо отделить рассеяние в объеме от рассеяния поверхности. Задачи такого рода особенно характерны для полимерных пленок, у которых рассеяние приводит к изменению прозрачности пленки, что зрительно воспринимается в виде белесой дымки. Такое рассеяние является признаком оптической неоднородности, которая возникает при определенных режимах экструзии пленки.

Технология процесса и химический состав исходного полимера оказывают сильное влияние не только на флуктуации плотности в объеме пленки, которые определяют рассеяние в объеме, но влияют и на микрорельеф поверхности и тем самым на величину интегрального эффекта светорассеяния в пленках, см. Рис.2.1-2.2.



Рис.2.1. Слева. 2D видео-образы измерений, полученных на атомно-силовом микроскопе ACM: слева - высота, справа - фаза. а) образец C, b) образец A. По вертикали 10мкм, по горизонтали 7 мкм. Справа. 2-D видео-образы измерений, полученных на просвечивающем электронном микроскопе TEM: а) образец B, b) образец C. По вертикали 10 мкм, по горизонтали 7 мкм.



Рис. 2.2. 3D видеообразы полимерных пленок на основе полиэтилена LLDPE, полученные в режиме измерения высоты на атомно-силовом микроскопе АСМ: а) образец А, b) образец В, с) образец С. Размер по вертикали 800нм, В плоскости \_ 40×40мкм.

Если поместить пленку в иммерсию с показателем преломления близким к показателю преломления пленки, то можно исключить поверхностное рассеяние. Измерив общее рассеяние пленки (без иммерсии) можно за вычетом объемного рассеяния найти величину рассеяния от поверхности. Измерения, выполненные с композитными пленками на основе полиэтилена, показали, что основной вклад в рассеяние дает поверхность пленки, см. Таблицу 2.1. Из анализа Рис.2.1 и данных Табл.2.1 видна хорошая корреляция между высотой шероховатости поверхности и величиной поверхностного слоя.

Таблица 2.1

Вклад объема и поверхности композитных пленок полиэтилена в рассеяние

Образцы	٨	В	C	Б	F	G
	A		C	Ľ	Г	
Полное рассеяние (%)	2.47	19.43	59.27	13.40	14.87	25.63
Рассеяние в объеме (%)	0.93	1.86	9.64	1.22	1.54	3.14
Рассеяние поверхности (%)	1.54	17.57	49.62	12.18	13.33	22.49
Диаметр сферолитов (мкм)	1.7	4.4	5.6	3.0	2.4	-

Исследование природы анизотропных центров рассеяния, когда их концентрация в объеме пленок мала, можно выполнить с помощью метода малоуглового светорассеяния линейно поляризованного света, см. Рис.2.3. Картина, которая наблюдается для центров рассеяния такого рода, когда эл. вектор, перпендикулярный плоскости падения, проходит через пленку, похожа на «четырех лепестковый цветок», см. Рис.2.4. Эти центры рассеяния связанны с образованием суперкристаллических структур в виде образуются сферолитов, которые В результате кристаллизации, возникающей в процессе экструзии, причем большая ось этих сферолитов направлена в направлении перпендикулярном направлению экструзии (вытяжки).



Рис. 2.3. Схема установки малоуглового светорассеяния (*SALS*). Рполяризатор, А- анализатор. Режим скрещенных поляризаторов Hv, Р $\perp$ А; режим параллельных поляризаторов Vv, Р || А. q = (4 $\pi/\lambda$ ) Sin $\theta/2$  – вектор светорассеяния, I(q)интенсивность рассеянного света,  $\theta$  – угол светорассеяния,  $\mu$  – угол в плоскости экрана. Особенности симметрии фигур, представленных на Рис. 2.4 позволяют в соответствии с теорией метода малоуглового светорассеяния сделать вывод, что наибольшая оптическая ось сферолитов направлена поперек направления экструзии MD, т.е совпадает с направлением TD.



Рис. 2.4. 2D видео-образы пленок, полученных в режиме Hv. Слева. a) образец A, b) образец B, c) образец C. d) образец E, e) образец F, f) образец G. Справа. Образцы получены при быстром охлаждении после плавления в процессе экструзии, режим Hv: a) A, b) B, c) C; и при медленном охлаждении d) A, e) B, f) C. Обозначения: MD-направление машинной вытяжки (экструзии), TD-поперечное направление.

Средний радиус этих сферолитов может быть определен из анализа снимков Рис. 2.4 из соотношения:

$$4.13 = \frac{4\pi R}{\lambda_m} Sin(\frac{\theta_{\text{max}}}{2})$$
(2.1)

где  $\lambda_m$  – длина волны в среде (пленке) для усредненного значения показателя преломления полиэтилена (n = 1.51) и  $\theta_{max}$  –угол радиального рассеяния, определяемый как направление на максимальное рассеяние для любого из четырех лепестков. Величина  $\lambda m$  определяется для падающего лазерного пучка (632.8 нм) с учетом показателя преломления полимерной пленки.

Из Табл. 2.2 видно, что закалка или медленное охлаждение мало влияет на размеры сферолитных структур. Эти результаты подтверждаются независимыми измерениями, полученными с помощью метода AFM.

Метод малоуглового светорассеяния весьма эффективен для исследования влияния электрического поля на жидкокристаллические структуры, которые перспективны в качестве материалов для оптоэлектроники.

Электрические поля воздействуя на маленькие жидкокристаллические каплевидные шарики, помещенные в изотропную среду меняют оптические свойства этих жидкокристаллических шариков, что позволяет воздействовать на такую систему и управлять ее свойствами, изменяя различные реологические параметры таких объектов.

Таблица 2.2

Диаметр сферолитов в композитных пленках на основе полиэтилена LLDPE, по данным метода SALS

Образцы						
Диаметр сферолитов (мкм)	Α	В	C	Ε	F	G
Для экструзивных пленок	1.7	4.4	5.6	3.0	2.4	-
Для пленок с быстрым охлаждением (закалка)	5.7	9.4	10.2	-	-	-
Для пленок с медленным охлаждением	6.7	9.6	10.6	-	-	-

Метод малоуглового светорассеяния часто используется с методом поляризационной микроскопии, который во многом является дополнительным в части информации, получаемый с помощью первого метода. В качестве примера на Рис. 2.5 приведены результаты измерений нематических жидкокристаллических шариков, выполненные этими двумя методами.



Рис. 2.5. Слева. Схематическая иллюстрация влияния внешнего электрического поля на конфигурацию радиальных нематических жидкокристаллических шариков:

(a) поле отсутствует, (b) поле средней напряженности, (c) поле высокой напряженности.

Справа. Расчет фигур поляризационной микроскопии (скрещенные поляризаторы) для двулучепреломляющих шариков: (а) поле отсутствует, (b) поле высокой напряженности.

На Рис.2.7 показаны 2D видео-образы пленок РМА для разных напряжений внешнего поля по мере его нарастания и убывания. Видно, что имеют место релаксационные процессы в структурной перестройке жидкокристаллических шариков после выключения внешнего поля, например, сравни Рис.2.7(с)10V и (i)10V.

На отдельных картинах видны серповидные фигуры, которые показывают на влияние процессов скручивания при самоорганизации молекул в процессе их перестройки под действием поля.

Четкая картина концентрических окружностей для отдельных картин, соответствующих определенным значениям внешнего поля, показывает, что перестройка структур радиальных нематических жидкокристаллических шариков происходит не плавно, а скачками, сравни пары картин Рис. 2.4.7(с)10V, (i)10V и (f)25V, (h)25V.



(a) 0V



(b) 2V







Рис. 2.6. 2D видео-образы пленок на основе PMA (поли-метил-акрилат), полученных методом малоуглового светорассеяния в режиме Hv для разных напряжений внешнего поля.

Из сопоставления этих картин видно, что процессы скручивания нарушают простую симметрию нематических жидкокристаллических шариков, что приводит к смазыванию системы концентрических окружностей, характерных для одноосных кристаллических структур. Кроме того, из анализа Рис. 2.6 и Рис. 2.7 можно сделать вывод, что нематические жидкокристаллические шарики несколько отличаются по свойства, а их размер влияет на способность к самоорганизации под действием внешнего поля.



Рис. 2.7. 2D видео-образы пленок на основе РМА (поли-метил-акрилат), для разных напряжений внешнего поля, полученных методом *поляризационной* микроскопии (скрещенные поляризаторы) для разных напряжений внешнего поля.

## Литература к разделу 2.1.

1. Ashish M. Sukhadia , David C. Rohlfing, Matthew B. Johnson, Garth L. Wilkes A comprehensive investigation of the origins of surface roughness and haze in polyethylene blown films. J. Appl. Polym. Sci. v.85, p.2396-2411, 2002

2. Wilkes G. L., Stein R. S., Structure and Properties of Oriented Polymers, Ward I.M., Ed., Chapman and Hill, New York, p. 44, 1997.

3. Samuels R. J., —Structured Polymer Properties||, Wiley Intersci., New York, p. 82, 1974.

4. Stein R. S., Rhodes M.B. J. Appl.Phys. v.31, No4A, p.1873, 1960

5. Stein R. S., Structure and Properties of Polymer Films, R. W. Lenz, R. S. Stein, Ed., Plenum Press, New York, 1973.

6. Matthew B. Johnson. Chapter VIII. Optical Properties of PE Films http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-09182000-13140044/unrestricted/14\_Chpt8.pdf

7. Ding J., Zhang H., Lu J., Yang Y. Japan J. Appl. Phys. v.34, Part 1, №4A, p.1928-1934, 1995

8. Guang-ming Xian, Jin-ping Qu, Bi-qing Zeng. An Effective On-line Polymer Characterization Technique by Using SALS Image Processing Software and Wavelet Analysis. Journal of Automated Methods and Management in Chemistry.V.102008 (2008), Article ID 838412, 10p.

### 2.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгеновские лучи, открытые в 1895 г. Вильгельмом Рентгеном – это электромагнитные колебания весьма малой длины волны, сравнимой с атомными размерами, возникающими при воздействии на вещество быстрыми электронами.

Их волновая природа установлена в 1912 г. немецкими физиками М. Лауэ, явление В. Фридрихом И П. Книппингом, открывшими дифракции рентгеновских лучей на атомной решётке кристаллов. Направив узкий пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, они зарегистрировали на помещённой за кристаллом фотопластинке дифракционную картину, которая состояла из большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно - след дифракционного луча, рассеянного кристаллом. Рентгенограмма, полученная таким методом носит название лауэграммы. Длины волн рентгеновских лучей, используемых в практических целях, лежат в пределах от нескольких ангстрем до долей ангстрема (Å), что соответствует энергии электронов, вызывающих рентгеновское излучение от 100 эВ до 10 МэВ.

Самым распространенным источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка, в которой сильно ускоренный электрическим полем электроны бомбардируют анод (металлическая мишень из тяжелых металлов, например, W или Pt), испытывая на нем резкое торможение. При этом возникает рентгеновское излучение, представляющее собой электромагнитные волны с длиной волны примерно 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-12</sup> м. Исследования спектрального состава рентгеновского излучения показали, что его спектр имеет сложную структуру. Он представляет собой наложение сплошного и линейчатого спектра – совокупности отдельных линий, появляющихся на фоне сплошного спектра. Характер сплошного спектра не зависит от материала анода, а определяется только энергий бомбардирующих анод электронов. Электрон пролетает мимо ядра и теряет лишь часть своей энергии, а остальную передает попадающимся на его пути другим атомам. Каждый акт потери энергии ведет к излучению фотона с какой-то энергией. Возникает непрерывный рентгеновский спектр, верхняя граница которого соответствует энергии самого быстрого электрона. Сплошной рентгеновский спектр еще называют тормозным спектром (рис. 2.2.1).

При больших энергиях бомбардирующие анод электроны преодолевают кулоновские силы отталкивания от наружных электронных оболочек атомов вещества анода и взаимодействуют с электронами, заполняющими внутренние оболочки. Происходит выбивание электрона, находящегося на внутренней оболочке. Этот процесс сопровождается, появлением на фоне сплошного спектра отдельных резких линий - линейчатого спектра. Он определяется материалом анода и называемый характеристическим рентгеновским спектром.

Характеристические рентгеновские спектры атомов не зависят от их «окружения». Для данного вида атомов они всегда одинаковы и состоят из нескольких серий, обозначаемых K, L, M, N и O.


Рисунок 2.2.1 – Спектр рентгеновского излучения Мо и Си.

Каждая серия, в свою очередь, содержит небольшой набор отдельных линий, обозначаемых в порядке убывания длины волны индексами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... (K<sub> $\alpha$ </sub>, K<sub> $\beta$ </sub>, K<sub> $\gamma$ </sub>, ..., L<sub> $\alpha$ </sub>). Атомы каждого химического элемента, независимо от того, находятся ли они в свободном состоянии или входят в химическое соединение, обладают определенным, присущим только данному элементу линейчатым спектром характеристического излучения.



Рис.2.2.2. Механизм возникновения рентгеновских серий

Механизм возникновения рентгеновских серий можно представить следующим образом (Рис.2.2.2): под влиянием внешнего электрона или высокоэнергетического фотона вырывается один из двух электронов К-

оболочки атома, тогда на его место может прийти электрон с более удаленных от ядра оболочек L, M, N, ... Такие переходы сопровождаются испусканием рентгеновских квантов и возникновением спектральных линий К-серии:  $K_{\alpha}$  (L $\rightarrow$ K),  $K_{\beta}$  (M $\rightarrow$ K),  $K_{\gamma}$  (N $\rightarrow$ K) и т. Д.

Чтобы получать рентгеновское излучение за счет взаимодействия электронов с веществом, нужно иметь источник электронов, средства их ускорения до больших скоростей и мишень, способную выдерживать электронную бомбардировку и давать рентгеновское излучение нужной интенсивности. Таким источником является рентгеновская трубка.

В современной рентгеновской трубке, разработанной Кулиджем (рис. 2.2.3), источником электронов является вольфрамовый катод, нагреваемый до высокой температуры. Электроны ускоряются до больших скоростей высокой разностью потенциалов между анодом и катодом. Поскольку электроны должны достичь анода без столкновений с атомами, необходим очень высокий вакуум, для чего нужно хорошо откачать трубку.



Рис. 2.2.3. Рентгеновская трубка Кулиджа.

1 - электронный пучок; 2 - катод с фокусирующим электродом; 3 - стеклянная оболочка (трубка); 4 - вольфрамовая мишень (антикатод); 5 - нить накала катода; 6 - реально облучаемая площадь; 7 - эффективное фокальное пятно; 8 - медный анод; 9 - окно; 10 - рассеянное рентгеновское излучение.

Этим также снижаются вероятность ионизации оставшихся атомов газа и обусловленные ею побочные токи.

Значения длин волн характеристического рентгеновского излучения для различных типов рентгеновских трубок приведены в таблице 2.2.1

Таблица 2.2.1

Анод Рентгеновской трубки	λ Kα, Å	λ Κα1, Å	λ Kα2, Å	λ Kβ, Å
Cr	2,29092	2,28620	2,29531	2,08480
Fe	1,93728	1,93527	1,93991	1,75653
Со	1,79021	1,78892	1,79728	1,62075
Ni	1,62912	1,65784	1,66169	1,50010
Cu	1,54178	1,54051	1,54433	1,39217
Мо	0,71069	0,70926	0,71354	0,63255
Ag	0,56083	0,55936	0,56378	0,49701

Результат взаимодействия квантов рентгеновского излучения с атомами и молекулами вещества, в котором они распространяются зависит в первую очередь от энергии кванта, и здесь принято выделять следующие случаи:

• Энергия кванта меньше энергии ионизации атома (hv <E<sub>i</sub>). Тогда на атомах вещества происходит рассеяние квантов без изменения их частоты (рис. 4а). Такое взаимодействие называется когерентным рассеянием. Когерентное рассеяние - это рассеяние излучения с сохранением частоты и с фазой, отличающейся на  $\pi$  от фазы первичного излучения. Таким образом, рассеянная волна может интерферировать с падающей волной или другими когерентно рассеянными волнами.

• Энергия кванта несколько превышает энергию ионизации (hv≥E<sub>i</sub>). В этом случае электрон отрывается от атома и приобретает некоторую кинетическую энергию – происходит фотоэффект (рис. 4б). В результате фотоэффекта поглощенная энергия рентгеновского кванта вызывает ионизацию вещества.

• Энергия кванта значительно превышает энергию ионизации атомов вещества ( $hv >> E_i$ ). Часть энергии hv падающего кванта идет на вырывание электрона из электронной оболочки атома вещества, другая – на образование фотона другого направления распространения и меньшей энергии hv', а также на сообщение выбитому или свободному электрону кинетической энергии ( $E_k$ ):

 $hv = E_i + hv' + E_k. \tag{2.1}$ 

Это явление называется эффектом Комптона, а рассеяние рентгеновского излучения с изменением длины волны – некогерентным рассеянием (рис.2.2.4в).

Обнаружение рентгеновских лучей, открыло множество возможностей для исследований в самых различных областях. В основе наиболее интересного для нас рентгенофазового анализа (РФА), используется явление дифракции рентгеновских лучей.



Рис. 2.2.4. Взаимодействие света с веществом

Явления, аналогичные дифракции света на дифракционной решетке, могут наблюдаться при попадании на кристалл лучей, длина волны которых примерно равна межатомным расстояниям. В этом случае кристалл можно рассматривать как дифракционную решетку, поскольку плоскости, на которых рассеивается излучение, расположены в нем строго периодически. Дифракционная картина возникает при облучении кристаллических веществ рентгеновскими лучами.

При обработке результатов дифракционных измерений считается, что:

1) Электроны атома рассеивают как свободные электроны, т.е. связь с ядром слабая;

2) Период движения электрона по орбите намного больше периода колебаний падающего излучения, т.е. рассеяние происходит на неподвижном электроне.

Кристалл представляют, как пространственную структуру, состоящую из параллельных, равноотстоящих друг от друга плоскостей (*hkl*). В соответствии с расположением атомов в кристаллической решетке систему параллельных плоскостей можно проводить различным образом, при этом будут различными расстояния  $d_{hkl}$  между соседними плоскостями (*hkl*).

Плоскость обозначается индексами Миллера. Индексы Миллера — кристаллографические индексы, характеризующие расположение атомных плоскостей в кристалле. Индексы Миллера связаны с отрезками, отсекаемыми выбранной плоскостью на трёх осях кристаллографической системы координат и обозначаются как три взаимно простых целых числа, записанные в круглых скобках: (111), (101), (110) (рис.2.2.5).



Рис.2.2.5. Индексы Миллера

Рассмотрим две параллельные атомные плоскости AA и BB и падающий под углом  $\theta$  пучок рентгеновских лучей (рис. 2.2.6). При этом атомы M, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> становятся источниками вторичного излучения.

Волна, рассеянная атомом  $M_2$  будет максимально усиливаться только в том случае, если длина ломаной  $PM_2Q$ , равная разности хода лучей LMN и  $L_1M_2N_2$ , будет равна целому числу волн. Из геометрии, очевидно, что  $PM_2 = M_2Q = dSin\theta$ . Отсюда можно получить условие для отражения волн от атомных плоскостей:

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2.2}$$

где *n*-целое неотрицательное число, *λ*-длина волны рентгеновского излучения, *d*-межплоскостное расстояние.

Уравнение называется уравнением Вульфа-Брэгга, а угол  $\theta$  - брэгговским углом.



Рис. 2.2.6. Закон Вульфа-Брэгга.

Рассчитав межплоскостное расстояние, можно найти параметры элементарной ячейки:

$$a = d\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$$
(2.3)

где *d* – межплоскостное расстояние, (*hkl*) – индексы Миллера.

Обнаружение рентгеновских лучей, открыло множество возможностей для исследований в самых различных областях. Одним из таких направлений стал рентгенографический анализ. Рентгенографический анализ – это совокупность методов исследования кристаллических веществ, основанных на отражении ими рентгеновских лучей. Рентгенографический анализ имеет несколько самостоятельных направлений: рентгеноструктурный анализ, задача которого состоит в нахождении точных позиций атомов в кристаллической решетке; рентгенофазовый анализ, задача которого состоит В идентификации кристаллических веществ (фаз), входящих в состав анализируемого материала; определение размеров частиц и степени микроискажений кристаллической решетки. В основе наиболее интересного для нас рентгенофазового анализа (РФА), используется явление дифракции рентгеновских лучей.

Явления, аналогичные дифракции света на дифракционной решетке, могут наблюдаться при попадании на кристалл лучей, длина волны которых примерно равна межатомным расстояниям. В этом случае кристалл можно рассматривать как дифракционную решетку, поскольку плоскости, на которых рассеивается излучение, расположены в нем строго периодически. Дифракционная картина возникает при облучении кристаллических веществ рентгеновскими лучами, электронами и нейтронами. Рентгеновское излучение наиболее часто используется для изучения строения кристаллических объектов, однако электрография и нейтронография также имеют свои весьма важные области применения.

При проведении рентгеновских исследований часто используют характеристическое Кα – излучение, испускаемое медью (λ = 1,5418 Å). При дифракции рентгеновских лучей атомы и ионы кристаллов служат как бы вторичными источниками излучения.

При этом считается, что:

1) Электроны атома рассеивают как свободные электроны, т.е. связь с ядром слабая;

2) Период движения электрона по орбите намного больше периода колебаний падающего излучения, т.е. рассеяние происходит на неподвижном электроне.

Кристалл представляют, как пространственную структуру, состоящую из параллельных, равноотстоящих друг от друга плоскостей (*hkl*). В соответствии с расположением атомов в кристаллической решетке систему параллельных плоскостей можно проводить различным образом, при этом будут различными расстояния  $d_{hkl}$  между соседними плоскостями (*hkl*), эти расстояния называются межплоскостными.

Идентификация химических элементов и соединений основана на характерном По межплоскостном расстоянии. определенному ИЗ рентгенограммы углу 20 можно вычислить характерное для данного элемента или соединения межплоскостное расстояние *d*. В настоящее время составлено множество таблиц значений *d*, позволяющих идентифицировать не только тот или иной химический элемент или соединение, но и различные фазовые состояния одного и того же вещества. Кроме того, рентгенофазовый анализ позволяет вычислять размеры наночастиц. Наиболее популярным методом является метод Дебая-Шеррера. В нем используется поликристаллический образец, состоящего из многочисленных мелких кристаллов случайной ориентации, среди которых имеются и удовлетворяющие условию Брэгга -Вульфа.

 $2d\sin\theta = n\lambda$  (2.4) *п*-целое неотрицательное число,  $\lambda$ -длина волны рентгеновского излучения, *d*-межплоскостное расстояние.



Рис. 2.2.7. Образование коаксиальных дифракционных конусов: 1 — кристалл; 2 — падающее на кристалл монохроматическое рентгеновское излучение; 3 — дифрагирующие лучи; 49и 49' — углы дифракционных конусов.

При этом излучение рассеивается только теми кристалликами, которые ориентированы в пространстве так, что для них при данной длине волны излучения выполняется условие Вульфа—Брэгга.

Дифрагированные пучки образуют конусы, ось которых направлена вдоль пучка рентгеновского излучения (рис. 2.2.7).

Для съемки обычно используется узкая полоска рентгеновской пленки в цилиндрической кассете, а рентгеновские лучи распространяются по диаметру через отверстия в пленке (рис. 2.2.8).



Рис. 2.2.8. Схема съемки рентгенограммы по методу Дебая — Шеррера: 1 — рентгеновская трубка; 2 — пучок монохроматического рентгеновского излучения; 3 — диафрагма (щель); 4 — кристалл; 5 — фотоплёнка; 6 — рентгенограмма; О — след, оставляемый лучами, проходящими кристалл насквозь.

Полученная таким образом дебаеграмма (рис. 2.2.9) содержит точную информацию о периоде.



Рис. 2.2.9. Дебаеграмма. Получается путем пропускания рентгеновского излучения через поликристаллический образец. Каждая линия обусловлена дифракцией рентгеновского излучения на одной конкретной плоскости атомов образца.

В настоящее время классический метод Дебая-Шеррера используют гораздо реже, так как появились дифрактометры, позволяющие регистрировать рассеянные лучи без использования рентгенографической пленки. Используя современные дифрактометры, на выходе мы получаем рентгенограммы, которые представляют собой зависимость интенсивности рассеянного образцом рентгеновского излучения от угла дифракции. На рисунке (рис. 4) представлена рентгенограмма наностеклокерамики. Основываясь на интенсивности и положении дифракционных пиков и используя формулу Дебая-Шеррера, можно определить размеры нанокристаллов:

$$l = \frac{R * \lambda}{\beta * \cos\theta} \tag{2.4}$$

R=0,94 (коэффициент сферичности); λ=1,5418 Å (СиКа) длина волны источника рентгеновских лучей; β – ширина пика на полувысоте (рад.); θ – положение пика по 2 Тета

# 2.3. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (small angle X-ray scattering–SAXS) относится методам рентгеноструктурного К анализа диффузного типа. Его разработка была начата французом Анри Гинье в 1938 году. Он может использоваться для исследования как упорядоченных, так и неупорядоченных объектов типа порошков, пленок, растворов, гелей и золей. В отличие от других не дифракционных аналитических методов SAXS дает прямую информацию о структуре и взаимном распределении рассеивающих частиц в просвечиваемом слое образца. Так, в частности, частицы и поры высокодисперсных порошков, как объекты исследований, обладают размерами, полностью соответствующими нанометровому диапазону (1 ÷ 200 нм) и поэтому могут успешно анализироваться методом SAXS. В целом SAXS – это результат взаимодействия рентгеновского излучения с электронами наночастиц изучаемого вещества образца. В области малых углов такое взаимодействие определяется неоднородностям электронной плотности, размеры которых длину превышают волны излучения. точки существенно С зрения информативности и эффективности использования существенную роль играют:

1) длина волны (λ) используемого излучения;

2) степень поглощения излучения веществом образца;

3) абсолютный уровень интенсивности рассеянного излучения отдельной наночастицей;

4) используемый угловой диапазон в шкале так называемого обратного пространства h (h =  $4 \cdot \pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$ ,  $2\theta$  – угол рассеяния.

Взаимодействие электромагнитной волны с электронами приводит к возникновению сферических волн, суперпозиция которых представляет первое приближение к реальному рассеянию. Далее первичная волна рассеивается на давая совместно с первичным всех центрах, рассеянием вторичное приближение и т.д. При не очень сильном взаимодействии первичной волны с отдельными центрами последовательные приближения рассмотренного типа сходятся к некоторой результирующей волне, характеризуемой амплитудой и плотностью рассеяния. Вычисления этих приближений основаны на довольно громоздких интегральных преобразованиях, поэтому стараются ограничиться первым приближением, что допустимо слабых при достаточно взаимодействиях.

На Рис. 2.3.1 приведены типовые малоугловые рентгенограммы от образцов: коллоидного раствора, порошка и жидких кристаллов в полимерной матрице. Видно, что они существенно отличаются друг от друга. Методом SAXS можно исследовать вещества с самой разнообразной внутренней структурой: поли- и монокристалллы, сплавы металлов, поверхностные слои в полупроводниках, аморфные тела, жидкости, золи неорганических веществ, синтетические полимеры и растворы биологических макромолекул.

45



Рис. 2.3.1. Типы исследуемых образцов и дифрактограмм SAXS.

Одной из наиболее общих моделей дисперсной системы, как объекта малоуглового рассеяния является ее представление с помощью основной матрицы (например, однородного растворителя) и находящихся в ней наночастиц (вкраплений другой фазы). При этом оказывается, что если все частицы в растворе одинаковы (монодисперсные системы), то интенсивность рассеяния пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей (Рис. 2.3.2).



Рис. 2.3.2. Зависимость профиля SAXS от размера частиц.

Вид дифракционной картины и возможности извлечения из нее структурной информации существенно зависят от наличия упорядоченности в структуре исследуемого объекта. В общем случае можно сказать, что чем выше степень упорядоченности объекта, тем более информативной будет картина дифракции на нем.



Рис. 2.3.3. Зависимость профиля SAXS от дисперсии частиц.

Возможности малоуглового дифракционного эксперимента и методов анализа данных МУРР не позволяют восстанавливать атомную структуру объектов, поскольку особенности строения, размеры, характер взаимного расположения рассеивающих неоднородностей и статистические флуктуации плотности совершенно не требуют детального описания.



Рис. 2.3.4. Анализ бидисперсного золя золота (Au) в тетрагидрофуране (ТГФ, ТНF). (Профиль SAXS, распределение частиц по размерам и ТЕМ изображение).

Изотропность же самих образцов приводит к тому, что интенсивность рассеяния I(h), также становится изотропной, т.е. зависит только от абсолютной величины вектора рассеяния h. Поэтому в целом, разумеется, возможности малоугловой дифрактометрии таких систем существенно ограничены, однако при определенных условиях (например, в двухфазных монодисперсных системах) также возможен достаточно детальный анализ их структуры.

Таким образом, повышении упорядоченности структуре при В исследуемых объектов увеличиваются возможности структурной интерпретации малоугловой дифракционной Пространственное картины. разрешение, которого можно добиться при исследовании объектов с высокой упорядоченностью, также существенно выше, чем размеры атомов И

47

межатомные расстояния. Поэтому, если при исследовании кристаллов требуется получить как можно более широкое дифракционное поле, то, изучая неупорядоченные дисперсные наносистемы, во многих случаях можно ограничиться областью достаточно малых векторов рассеяния, т.е. центральной (малоугловой) частью дифракционной картины. Отсюда и возник метод малоуглового рассеяния, который служит для изучения неоднородностей с размерами, существенно превышающими межатомные расстояния в разного рода дисперсных системах.

#### Определение структурных и дисперсных характеристик наночастиц

неупорядоченных При исследовании объектов В малоугловом дифракционном эксперименте измеряется усредненная некоторая интенсивность рассеяния, которая является функцией макроскопического состояния системы. В центральной части кривых рассеяния разупорядоченными объектами присутствует пик, определяемый формой облученного объема образца. То же самое имеет место и для упорядоченных объектов, так, например, для поликристаллов происходит уширение всех рефлексов, включая нулевой, что зависит от размеров кристаллитов. Эти пики в центральной части дифракционной картины, однако, трудно регистрировать, так как вследствие макроскопических размеров образцов они находятся в угловой области, которая подавляется первичным пучком. Интенсивность рассеяния неупорядоченной системой в значительной степени зависит от формфактора рассеивающих неоднородностей (мотивов, частиц. ячеек). Рассмотрим случай, когда размеры рассеивающих неоднородностей, будучи достаточно малыми в макроскопической шкале, существенно превышают длину волны излучения. Для получения достаточно полной информации об этих неоднородностях необходимо регистрировать дифракционную картину рассеяния примерно до h  $\approx 2\pi/d$ , где d - их характерный размер. Таким образом, регистрация центральной части дифракционной картины («малоуглового рассеяния») представляет собой метод исследования их внутренней структуры.

Наиболее успешно метод saxs применяется к следующим классам объектов:

Биологически активные соединения.

С помощью малоуглового рассеяния изучается строение биологических макромолекул и их комплексов (белков, нуклеиновых кислот, вирусов, мембран и др.). При этом удается исследовать строение частиц в водно-солевых растворах, т. е. в условиях, приближенных к условиям их функционирования.

Полимерные соединения.

Малоугловым рассеянием исследуются особенности укладки и общие характеристики натуральных и синтетических полимеров как в растворах, так и в твердом состоянии.

Жидкости и аморфные тела.

Применение малоуглового рассеяния дает возможность анализа термодинамических характеристик и кластерной структуры жидкостей, флуктуации плотности и разделения фаз в стеклах и других аморфных телах.

#### Поликристаллические и пористые вещества, сплавы, порошки.

Малоугловое рассеяние позволяет исследовать различные характеристики дисперсной структуры твердых тел — зоны Гинье-Престона в сплавах, пределы растворимости в твердых растворах, размеры наночастиц в порошках, пор в пористых веществах, кристаллитов в поликристаллах, дефекты в металлах, особенности магнитных систем.

Таким образом, с помощью метода малоугловой дифрактометрии удается определять самые разнообразные характеристики дисперсных систем. Отметим при этом два важных обстоятельства. Во-первых, поскольку неоднородности атомного масштаба не сказываются на функции рассеяния в ее малоугловой части, метод позволяет определять дисперсные структуры как бы вне зависимости от составляющего их вещества (скажем, приемы анализа кластерной структуры жидкостей и пористости графитов не отличаются друг от друга). Во-вторых, в большинстве случаев каждый из этих объектов можно представить, как некоторую матрицу (растворитель, основная твердая фаза, газовое окружение), в которую погружены те или иные неоднородности (макромолекулы, поры, дефекты). Однако на примере анализа жидкостей и аморфных тел (см. выше), малоугловое рассеяние применимо и к объектам, в которых не удается выделить отдельные частицы. В принципе с его помощью можно изучать любые системы, В которых характерные размеры неоднородностей лежат в указанном выше диапазоне 101 ÷ 104 A (10 ÷ 103 нм).

Монодисперсные и полидисперсные системы.

При исследовании дисперсных систем весьма полезной оказывается модель структуры объекта, в которой рассеивающие неоднородности представлены как некоторые частицы, вкрапленные в матрицу — растворитель. В случае монодисперсной системы мы имеем явную связь между формфактором частицы (F2(h)  $\equiv$  io(hR)) и интенсивностью рассеяния I(h). Для так называемых же полидисперсных систем, когда частицы могут иметь разные размеры, форму и строение, такая запись невозможна, и усреднение будет включать также и усреднение за счет разных формфакторов частиц. Поэтому для монодисперсных систем возможно ставить задачу исследования строения отдельной частицы, а для полидисперсной это возможно лишь при знании функции распределения наночастиц по размерам Dv(R). На практике чаще встречается другая задача - поиск Dv(R) в предположении того, что формфактор io(hR) известен. В целом, разумеется, монодисперсные системы позволяют проводить гораздо более детальный анализ строения объекта, чем полидисперсные. С другой стороны, полидисперсные объекты гораздо более часто встречаются в малоугловых исследованиях, а высокой монодисперсности удается добиться, пожалуй, лишь при исследовании биологических объектов типа белков, нуклеиновых кислот и вирусов.

# Литература к разделам 2.2 и 2.3

1. Блохин М.А., Методы рентгеноспектральных исследований, М., 1959.

2. Блохин М.А., Физика рентгеновских лучей, 2 изд., М., 1957.

3. Бокай Г.Б., Порай-Кошиц М.А., Рентгеноструктурный анализ, М., 1964.

4. Ванштейн Э.Е., Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, М.-Л., 1950.

5. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. ГИФМЛ, М. 1962, 892 с.

6. Жданов Г.С. Физика твёрдого тела, М., 1962.

7. Лосев Н.Ф., Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, М., 1969

8. Нечаев И., Рассказы об элементах, М.-Л., Детгиз, 1940 г

9. Поль Р.В. «Оптика и атомная физика», Наука 1966, с. 387-395

10. Тузиков Ф. В. Малоугловая рентгеновская дифрактометрия.,

Новосибирск, Институт катализа СО РАН, 2009.

11. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. М.: Наука, 1964.

12. Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. New York: Wiley. 1955.

13. Бекренев А. Н., Терминасов Ю.С. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Основы теории и эксперимента. Куйбышев: Изд-во КПТИ. 1979.

14. Small-angle X-ray scattering. Ed. By O. Glatter, O. Kratky. London: Acad. Press. 1982.

15. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука. 1986.

## 2.4 Рентгеновская спектроскопия

## Теоретические основы

Когда внутренний электрон выбивается из атома квантом рентгеновского излучения, на внутренней орбитали образуется «дырка», которая быстро заполняется за счет излучательных переходов электронов с более высоких уровней. Большая часть энергии этого излучения приходится также на рентгеновскую область спектра, но частота его меньше, чем у возбуждающего пучка. В этом случае принято говорить, что вещество флуоресцирует. Спектр вторичного рентгеновского излучения можно легко проанализировать, используя в качестве дифракционной решетки кристалл, поскольку расстояние между узлами решетки кристалла хорошо соответствует рассматриваемому диапазону длин волн. Поскольку, с одной стороны, энергии внутренних орбиталей совершенно не зависят от состояния внешних электронов, а с другой — каждый атом имеет свою характеристическую структуру энергетических уровней, то рентгеновская флуоресцентная спектроскопия является методом быстрого и однозначного определения относительного содержания различных атомов в образце. Этот метод, к примеру, широко используется для анализа состава сплавов, и ввиду достаточной быстроты он удобен для анализа проб, взятых из расплава с целью контроля и корректировки состава основной массы сплава перед литьем.

Рентгенофлуоресцентный анализ охватывает следующие диапазоны длин волн (или энергий):

λ= 11.3 - 0,02 нм, Е = 0,11 - 60 кэВ

Для длины волны λ применяется единица измерения нанометр (нм = 10-9 м), а для энергии Е - единица измерения килоэлектрон-вольт (кэВ). Для длины волны λ также часто используется единица измерения ангстрем (Å:

1 Å = 0,1 HM = 10-10 M

Между единицами измерения Е (кэВ) и λ (нм) имеется соотношение:

$$E(keV) = \frac{1.24}{\lambda(nm)}$$
 ИЛИ  $\lambda(nm) = \frac{1.24}{E(keV)}$ 

Поскольку наряду с волновыми свойствами свет обладает также и корпускулярными свойствами, то наряду с термином фотон используется также термин квант света. В качестве единицы измерения интенсивности используется число рентгеновских квантов, измеренных за секунду, имп/с (= количество импульсов за секунду) или кимп/с (= количество килоимпульсов за секунду).

## Рентгеновские лучи

Электромагнитное излучение, которое измеряется на опыте, может возникнуть при условиях, когда электрически заряженные частицы, например, электроны, изменяют свою энергию. Это может произойти, например, при торможении или переходе на более низкий энергетический уровень в электронной оболочке атома. В генерации рентгеновского излучения важную роль играют процессы торможения электронов и их переходы с некоторого

энергетического уровня в электронной оболочке атома на более низкий уровень. Для понимания этих процессов рассмотрим модель атома Бора.

#### Модель атома Бора

Модель атома Бора описывает строение атома в виде положительно атомного окруженного электронными заряженного ядра, оболочками (Рис.2.4.1). Электроны различных оболочек различаются по энергии связи с атомным ядром. При теоретическом рассмотрении энергетические оболочки часто заменяются схемой энергетических уровней. Чем ближе электрон к ядру, тем сильнее его связь с атомом. Поэтому для удаления электрона самой внутренней оболочки атома, необходима определенная минимальная энергия. Чтобы удалить электрон со второй внутренней оболочки атома, необходима минимальная энергия, меньшая, чем та, которая необходима для удаления самых внутренних электронов. Таким образом, связь электронов в атоме тем слабее, чем дальше они удалены от атомного ядра. Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и, таким образом, энергия, с которой электрон связан с атомом, называется также энергией связи электрона в атоме.



Рис.2.4.1 Модель атома Бора, модель электронных оболочек

Энергия связи электрона в атоме устанавливается в результате определения величины энергии, при которой происходит процесс поглощения атомом излучения. Поэтому часто используется понятие **край поглощения**: энергетический уровень = энергия связи = край поглощения

Оболочки обозначаются буквами **K**, **L**, **M**, **N**, ...., внутренняя оболочка называется **K**-оболочкой, следующая за ней - **L**-оболочкой и т.д. К-оболочка занята 2 электронами, L-оболочка имеет три подуровня и может в совокупности содержать до 8 электронов. М-оболочка имеет пять подуровней и может содержать до 18 электронов.

## Характеристическое излучение

Каждый элемент однозначно определяется его атомным номером Z в Периодической системе элементов или по числу его электронов в нейтральном

состоянии. Благодаря различному числу электронов или числу Z положительных зарядов в атомном ядре (= атомный номер) энергии связи или энергетические уровни в каждом элементе различны и характеристичны для каждого элемента.

Допустим, что один из электронов внутренней оболочки получил порцию энергии, например, в результате неупругого соударения или поглощения рентгеновского кванта. Такой электрон будет удален из атома. Образовавшаяся вакансия заполняется электроном с более высокой оболочки. При этом высвобождается энергия, соответствующая разности, участвующих в этом процессе энергетических уровней. Высвободившаяся энергия или излучается (эмитируется) в виде рентгеновских квантов, или передается другому электрону оболочки (эффект Оже). Вероятность образования рентгеновского кванта в этом процессе называется выходом флуоресценции т. Она зависит от атомного номера элемента и оболочки, в которой образовалась вакансия. Для легких элементов τ очень мала (примерно 10-4 для бора) и быстро достигает значения 1 для К-оболочки более тяжелых элементов (например, урана). Однако решающим фактом является то, что энергия или длина волны рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется характеристическим рентгеновским излучением. Такова основа определения химических элементов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

#### Определения





Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. К-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении К-оболочки; L-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении L-оболочки и т.д. (Рис. 2.4.2). К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi$ , ... с нумерацией 1, 2, 3, ... для установления различий между разными оболочками и подуровнями.

#### Возбуждение характеристического излучения



Рис. 2.4.3 Схема эмиссии характеристического излучения.

Метод рентгеновской флуоресценции позволяет проводить качественное и количественное определении химических элементов на основе измерения их характеристических спектров. Для этого необходимо вызвать эмиссию рентгеновских лучей тех химических элементов, которые представлены в исследуемом образце. Так как характеристические рентгеновские лучи образуются только при переходе электронов оболочки на нижние. незаполненные энергетические уровни атома, то должен быть применен метод, при котором становится возможным удаление электронов с самых глубоких внутренних оболочек атома. При этом внутренним электронам необходимо передать энергию большую, чем их энергия связи в атоме.

Для этого существуют различные возможности:

Облучение элементарными частицами, которые при столкновительных процессах передают электронам оболочки энергию, необходимую для их удаления из атома

Облучение рентгеновскими квантами с подходящей энергией.

Для генерации рентгеновских квантов применяются рентгеновские трубки, которые оказываются наиболее простым и безопасным способом возбуждения внутренних электронов.

Электронные переходы между внутренними оболочками атома (К-, L- и Муровни) приводят к испусканию рентгеновского излучения с длиной волны (или энергией), характеристической для элемента. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) использует это характеристическое излучение для качественного и количественного определения элементного состава образца пробы. Химическая связь не мешает электронным переходам между внутренними оболочками атома, поэтому другим преимуществом РФА является прямой анализ твердых и жидких проб, тогда как другие, например, оптические методы требуют испарения материала образца.

## Рентгеновские трубки, спектр тормозного излучения

Электроны испускаются из нагретого материала катода и ускоряются, благодаря приложенному высокому напряжению, в направлении анода. При этом рентгеновская трубка наряду с тормозным излучением эмитирует, также и характеристическое излучение, которое имеет особую важность для флуоресцентного анализа (Рис. 2.4.4). Электроны проникают в материал анода и теряют там свою энергию в результате торможения. Только малая часть энергетических потерь электронов (прим. 1-2% на материал анода) испускается в виде рентгеновских квантов. Большая часть энергии уходит на нагрев материала анода. Поэтому анод должен охлаждаться.



Рис. 2.4.4. Спектр тормозного излучения.

Если между анодом и катодом приложено напряжение 30 кВ (киловольт), то электроны приобретают энергию 30 кэВ (килоэлектрон-вольт) при прохождении этого напряжения. (Определение: 1эВ = энергия, которую приобретает электрон при прохождении напряжения 1В). Представляя интенсивность таких рентгеновских лучей в зависимости от энергии, получают спектр тормозного излучения трубки.

# Типы трубок

Все рентгеновские трубки работают по одинаковому принципу: ускорение электронов в электрическом поле и их торможение в подходящем материале анода. Выход рентгеновского излучения из вакуумированного корпуса осуществляется через тонкое бериллиевое окно, которое прозрачно для этого излучения.

Основные различия между типами трубок заключаются в полярности анода и катода, а также в расположении выходных окон. Два наиболее важных типа – это трубка с торцевым окном, и трубка с боковым окном. Ток и высокое напряжение для рентгеновской трубки, а также ток нагрева катода производятся в рентгеновском генераторе.

## Трубка с боковым окном

В трубке с боковым окном к катоду приложено отрицательное напряжение. Электроны испускаются нагретым катодом и ускоряются в направлении анода. Анод находится под нулевым потенциалом. Таким образом, разность потенциалов между анодом и материалом корпуса с боковым выходным окном отсутствует (Рис. 2.4.5).



Рис. 2.4.5 Устройство трубки с боковым окном

1-катод, 2-пучок электронов, 3-анод, 4-бериллиевое окно, 5-рентгеновские лучи, 6-вода для охлаждения анода.

Часть электронов всегда будет рассеиваться на поверхности анода. Число этих обратно рассеянных электронов зависит от материала анода и может составлять до 40 %. В трубке с боковым окном обратно рассеянные электроны способствуют нагреву окружающих материалов, особенно бокового окна. Поэтому выходное окно должно быть устойчивым к высоким термическим нагрузкам и не может быть очень тонким.

## Трубка с торцевым окном

Трубка с торцевым окном отличается тем, что к аноду приложено **положительное** высокое напряжение, а бериллиевое выходное окно расположено на **торцевой стороне** корпуса трубки (Рис.2.4.6).

Кольцевой катод располагается вокруг анода и находится под нулевым потенциалом. Электроны испускаются нагретым катодом и ускоряются в направлении электрических силовых линий над анодом. Благодаря тому факту, что между положительно заряженным анодом и окружающим материалом, включая бериллиевое окно, имеется разность потенциалов, обратно рассеянные электроны будут по физическим условиям направляться обратно к аноду. При этом выходное окно **не** будет нагреваться.



Рис. 2.4.6.Устройство трубки с торцевым окном. 1-катод в виде кольца, 2-пучок электронов,3-бериллиевое окно, 4-рентгеновские лучи,5- деионизованная вода для охлаждения анода, 6- вода для охлаждения корпуса

Бериллиевое окно остается "холодным" и, поэтому, может быть значительно более тонким по сравнению с трубкой с боковым окном.

Обычно используются окна с толщиной 125 и 75 мкм. Это условие выполняется для того, чтобы легкие элементы возбуждались характеристическим L-излучением материала анода (например, родия).

Из-за приложенного высокого напряжения для охлаждения анода должна применяться неэлектропроводная, деионизированная вода. Приборы с трубками с торцевым окном по этой причине снабжены замкнутым внутренним контуром водяного охлаждения с деионизированной водой, которая также охлаждает головную часть трубки.

#### Возбуждение характеристического излучения в образце

Для возбуждения характеристического излучения элемента в материале образца используются тормозное излучение и характеристическое излучение материала анода рентгеновской трубки. Очень важно знать, что химический элемент в пробе может эмитировать рентгеновское излучение тогда, когда энергия возбуждающих рентгеновских квантов выше, чем энергия связи (край поглощения) внутреннего электрона элемента. При облучении пробы с рентгеновским напряжением, например, 20 кВ, максимальная энергия квантов, эмитируемых трубкой, составляет 20 кэВ. Поэтому, например, невозможно возбудить К-излучение элементов с атомным номером Z> 43, так как энергия связи их К-уровня выше, чем 20 кэВ. Возбуждение К-излучения более тяжелых элементов производится при напряжении генератора 60 кэВ.

В качестве стандартного материала анода используется родий (Rh), так как характеристическое излучение этого элемента одновременно подходит для возбуждения тяжелых и легких элементов.

В Таблице 2.4.1 представлены энергии и длины волн характеристических линий родия, а также наиболее тяжелые элементы, которые могут быть возбуждены с помощью той или иной из перечисленных в таблице линий.

Таблица 2.4.1 Характеристические линии родия

Линия	Энергия	Длина	Наиболее тяжелый
		волны	элемент
R <b>h</b> KA1	20,214 кэВ	0,0613 нм	Молибден (Мо)
Rh KA2	20,072 кэВ	0,0617 нм	Молибден (Мо)
R <b>h</b> KB1	22,721 кэВ	0,0546 нм	Рутений ( <b>Ru</b> )
R <b>h</b> LA1,2	2,694 кэВ	0,4601 нм	Cepa (S)
R <b>h</b> LB1	2,834 кэВ	0,4374 нм	Хлор ( <b>Cl</b> )

Из Таблицы следует, что:

К-линии тяжелых элементов от родия до тантала (Та) принципиально могут быть возбуждены только с помощью тормозного излучения родиевой трубки, так как энергии родиевых линий для этого не хватает. В этом случае рекомендуется устанавливать напряжение генератора 60 кэВ.

Элементы до молибдена (Мо) возбуждаются Rh K-

излучением. Rh KB1-излучение может уже возбудить элемент рутений (Ru), но это излучение обладает низкой интенсивностью по сравнению с Rh KA-излучением.

Легкие элементы до серы (S) очень эффективно возбуждаются Rh Lизлучением. Rh LB1-излучение возбуждает уже элемент хлор (Cl), но обладает низкой интенсивностью. Решающее значение для применения Rh L-излучения неизменной интенсивности имеет толщина бериллиевого выходного окна трубки.

Для специальных приложений вместо родия в качестве материала анода применяются другие элементы. Вольфрам (W) и золото (Au) особенно подходят для возбуждения более тяжелых элементов с помощью тормозного излучения. Хром (Cr) часто используется в трубках с боковым окном для возбуждения более легких элементов. Молибден (Mo) нередко применяется для свободного от помех определения родия и, например, кадмия(Cd). Применение родиевой трубки с торцевым окном в качестве "универсальной трубки" полностью оправдано, поскольку легкие элементы возбуждаются значительно лучше с помощью Rh L-излучения, чем с помощью K-излучения хромового анода.

## Поглощение, массовый коэффициент ослабления

При прохождении рентгеновского излучения через вещество пробы происходит ослабление его интенсивности. Степень ослабления зависит как от энергии излучения, так и от химического состава, поглощающего. Тяжелые элементы поглощают сильнее, чем легкие: свинец толщиной 1 мм поглощает испускаемые при рентгеновской флуоресценции высокоэнергетические лучи полностью, а полипропилен (углеводород) толщиной 1 мм почти проницаем для высокоэнергетического рентгеновского излучения. Рентгеновские кванты с меньшей энергией поглощаются сильнее, чем кванты с большей энергией: кванты, эмитируемые из элемента бора, имеют, например, очень маленькую энергию 1,185 кэВ (= 67 нм) и почти полностью поглощаются уже в пленке полипропилена толщиной 6 мкм.

Пусть рентгеновский луч с квантами, обладающими энергией E, и с интенсивностью  $I_0$  проходит через слой материала, например, лист чистого железа (Fe) толщиной 1 мм. Тогда на выходе в результате поглощения этот луч будет иметь интенсивность I <Io. Взаимосвязь между I и Io после прохождения через слой толщиной x описывается законом поглощения:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

#### $\mu =$ линейный коэффициент поглощения

Линейный коэффициент поглощения имеет размерность [1/см]. Он зависит от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов и от плотности ρ того материала, через который проходит излучение (в [г/см<sup>3</sup>]). Заменяя в вышеуказанном примере лист железа на слой порошка железа толщиной 1 мм, получим, что поглощение в нем слабее, так как плотность поглотителей меньше. Удельной характеристикой поглощения элемента Fe является не линейный коэффициент поглощения, а коэффициент, связанный с плотностью р поглощающего материала, μ / ρ = массовый коэффициент ослабления.

Массовый коэффициент ослабления имеет размерность [см<sup>2</sup>/г]. Он зависит лишь от атомного номера поглощающего элемента и от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов. На Рис.2.4.7 схематически показан вид зависимости массового коэффициента ослабления от энергии или длины волны.



Рис.2.4.7. Схематический вид зависимости массового коэффициента ослабления от энергии или длины волны

Из Рис.2.4.7 следует, что при увеличении энергии коэффициент в целом уменьшается, то есть, чем больше энергия рентгеновских квантов, тем меньше она поглощается.

Скачкообразные изменения массового коэффициента ослабления указывают энергии связи электронов в соответствующих оболочках. Если рентгеновский квант имеет энергию, которая соответствует энергии связи электрона в соответствующей оболочке, то возникает ситуация, когда квант полностью передает свою энергию этому электрону, и электрон удаляется из атома. Поглощение происходит скачкообразно. Кванты, энергия которых лишь незначительно меньше края поглощения, поглощаются заметно меньше.

#### Толщина слоя, насыщенный слой

Чем сильнее поглощается излучение элемента в пробе, тем меньше толщина слоя пробы, из которого приходит измеряемое излучение. Вероятность измерения К-альфа кванта элемента молибдена (Мо КА1, 17,5 кэВ) с глубины 0,5 мм на анализируемой поверхности стали существенно выше, чем в случае кванта углерода (С КА1,2, 0,282 кэВ). Отсюда следует вывод о том, что при анализе различных элементов в пробе свой вклад в измерение вносят также дефакто слои различной толщины. При анализе очень легких элементов, например, в твердом теле (таких как, например, Ве, В, С, ....) необходимо иметь ровную поверхность пробы, так как их излучение исходит из слоя толщиной всего лишь в несколько атомных слоев. Излучение из более глубоких слоев практически полностью поглощается.

Проба считается **бесконечно толстой** для компонента излучения, если толщина пробы достаточна для того, чтобы практически полностью поглотить излучение обратной стороны пробы. Так, например, проба цемента толщиной 1 мм является практически бесконечно толстой для Fe KA1,2-излучения, поскольку излучение атомов железа на обратной стороне пробы почти полностью поглощается материалом пробы. Слой пробы с толщиной, достаточной, чтобы поглотить излучение линии элемента на большом процентном уровне (например, 90 %), называется насыщенным слоем.

Необходимо с осторожностью подходить к пробам, состоящим из легких матриц. например, жидкости или полимеры (углеводороды). как. Для высокоэнергетического излучения тяжелых элементов в данном случае легко достижимы высокие значения толщин насыщенного слоя (например, 10 см). Нанесение жидких проб на фильтровальную бумагу – это метод, при котором эффект поглощения практически исключен. В этом случае говорят о бесконечно тонкой пробе. Расчет используемых в анализе толщин слоев в определенных материалах включен сегодня В пакеты современного программного обеспечения.

Список различных толщин слоев, из которых исходит 90 % флуоресцентного излучения, для различных материалов представлен в специальном Каталоге по пробоподготовке.

60

## Вторичное возбуждение

тесной B взаимосвязи С поглощением генерированного рентгеновского излучения в пробе возникает вторичное возбуждение, появляются тем самым И рентгеновские кванты, которые возникают в пробе в результате поглощения излучения другими элементами пробы.



Рис.2.4.8. Вторичное возбуждение

Пример:

Si KA1-квант образовался в пробе под воздействием излучения рентгеновской трубки. Внутри пробы возможно поглощение этого кванта за счет передачи его энергии Al K-электрону. Образовавшийся в результате этого процесса ион Al может, в свою очередь, эмитировать рентгеновский квант. Таким образом, генерированное излучение кремния участвует также в эмиссии рентгеновского излучения алюминия. Этот эффект называется вторичным возбуждением (Рис.1.2.8). В количественном анализе должны быть учтены поправки на эффекты поглощения и вторичного возбуждения.

Пакеты современного программного обеспечения предлагают для этого на выбор модели коррекции (Матричная коррекция или Межэлементная коррекция).

## Рассеяние спектра трубки в материале пробы

Задачей рентгенофлуоресцентного анализа является качественное и количественное определение химических элементов в пробе на основе измерения их спектров характеристического излучения. Так как проба облучается рентгеновскими квантами из трубки, то часть этого излучения трубки в результате физического процесса рассеяния доходит до детектора в виде фонового излучения. В то время как рассеянное тормозное излучение формирует непрерывный фон, рассеянное характеристическое излучение материала анода создает линейчатый спектр. Кроме линий элементов пробы в появляются, как правило, линии материала спектре анода И фон, обусловленный рассеянным тормозным излучением.

Интенсивность рассеянного излучения зависит от состава пробы: для проб, в состав которых входят, в основном, легкие элементы (легкие матрицы), доля рассеянного излучения велика. Для проб, которые состоят, в основном, из матрицы), доля рассеянного тяжелых элементов (тяжелые излучения относительно мала. Фон и характеристическое рассеянное излучение можно установить между трубкой и пробой уменьшить, если подходящий поглощающий материал (см. Фильтры первичного излучения).

Типы рассеянного излучения, различается по виду физического процесса рассеяния: **рэлеевское рассеяние** = упругое рассеяние и **комптоновское рассеяние** = неупругое рассеяние. В дальнейшем рассмотрим последствия, к которым приводит рассеянное характеристическое излучение материала анода.

## Рэлеевское рассеяние

Пришедшие из трубки рентгеновские кванты Rh изменяют в пробе направление своего движения без энергетических потерь. Таким образом, они могут дойти до детектора и могут быть измерены. В линейчатом спектре появляются линии материала анода (например, родия). Если элемент родий должен быть проанализирован в пробе с помощью родиевой трубки, то характеристическое излучение, пришедшее из трубки, должно быть поглощено еще до пробы посредством фильтра первичного излучения.

#### Комптоновское рассеяние

Пришедшие из трубки рентгеновские кванты Rh попадают на электроны элемента пробы. Часть энергии кванта передается электрону в результате процесса рассеяния. Таким образом, рентгеновский квант теряет энергию. Интенсивность квантов, рассеянных в результате комптоновского эффекта, зависит от угла падения рентгеновского излучения на пробу и от угла приема излучения спектрометром. Так как эти угловые установки в спектрометре фиксированы, то с низкоэнергетической стороны, имеющейся в спектре Rhлинии появляется несколько уширенная линия. Эта линия называется комптоновской линией.

#### Спектр амплитуд импульсов

При измерении рентгеновских лучей используется их способность ионизировать атомы и молекулы. В ряде материалов, используемых для детектирования рентгеновского излучения, под воздействием рентгеновских лучей возникают импульсы. Амплитуда этих импульсов пропорциональна энергии воздействующих рентгеновских квантов. Число рентгеновских квантов за время измерения, например, импульсы за секунду (имп/с = импульсы за секунду, кимп/с = килоимпульсы за секунду), называется излучения и содержит информацию о концентрации интенсивностью излучающего элемента в пробе. В современных рентгенофлуоресцентных основном применяются типа спектрометрах В лва летекторов: газопропорциональный счетчик и сцинтилляционный счетчик. Ниже описан принцип действия этих счетчиков квантов.

## Газопропорциональный счетчик

Газопропорциональный счетчик состоит цилиндрической ИЗ металлической трубки, по оси которой натянута тонкая нить (счетный провод). Эта трубка заполнена подходящим газом (например, Ar + 10% CH<sub>4</sub>). К счетному проводу приложено положительное высокое напряжение (+U). Сбоку проницаемым трубке имеется окно, закрытое материалом, на для рентгеновского излучения (Рис.2.4.9).

62



Рис.2.4.9. Газопропорциональный счетчик. 1- рентгеновские лучи, 2-входное окно, 3-измерительная проволока, 4-напряжение, подведенное к проволоке, 5- выходной сигнал

Рентгеновский квант проникает через окно в газовую камеру счетчика и поглощается там, ионизируя атомы и молекулы газа. Образовавшиеся положительные ионы движутся к катоду (стенки трубки), свободные электроны движутся к аноду, которым является счетный провод. Число образовавшихся электрон-ионных пар пропорционально энергии рентгеновского кванта. В среднем для создания одной электрон-ионной пары требуется примерно 0,03 кэВ. Таким образом, например, излучение элемента бора с энергией 0,185 кэВ создает примерно 6 пар, а К-альфа излучение молибдена с энергией 17,5 кэВ – 583 пары.

Образовавшиеся первичные электроны передвигаются к счетному проводу приложенного электрического обладающего под действием поля, цилиндрической симметрией. Величина высокого напряжения на счетном проводе выбирается таким образом, чтобы электроны могли получить достаточную энергию от электрического поля вблизи счетного провода для последующей ионизации атомов и молекул газа. Один электрон может создать до 10000 вторичных электрон-ионных пар. Вторичные ионы, движущиеся к катоду, создают измеряемый сигнал. Без этих процессов газового усиления сигналы, например, бора с 6 парами или молибдена с 583 парами зарядов, не были бы измеримыми. Эти сигналы было бы трудно выделить на фоне электронных шумов. Газовое усиление, таким образом, регулируется высоким напряжением на счетчике и выбирается несколько большим при измерении бора, чем при измерении молибдена. Измерительная электроника вырабатывает импульсы напряжения, амплитуда которых зависит от энергии поглощенных рентгеновских квантов.

## Сцинтилляционный счетчик

Сцинтилляционный счетчик, применяемый в РФА, состоит из кристалла иодида натрия, легированного примесью таллия, - NaJ(Tl). Толщина кристалла достаточно высока, чтобы поглотить все высокоэнергетические кванты, используемые в РФА. Энергия проникших в кристалл рентгеновских квантов постепенно передается атомам кристалла, которые, в свою очередь, излучают свет. Совокупность таких квантов света создает световую вспышку. Световая энергия этих световых вспышек – это энергия, которая пропорциональна энергии рентгеновского кванта, отданной кристаллу. Образовавшееся световое излучение достигает фотокатода, с поверхности которого эмитируются электроны. Эти электроны ускоряются во вторично-электронном умножителе или фотоумножителе и создают с помощью набора динодов так называемые вторичные электроны. На выходе умножителя в результате лавинообразного процесса вырабатывается измеряемый сигнал (Рис.2.4.10).

Амплитуда образовавшихся импульсов напряжения, как и в случае газопропорционального счетчика, пропорциональна энергии детектируемого



Рис.2.4.10.Сцинтилляционный счетчик, включая фотоумножитель рентгеновского кванта.

# Литература к разделу 2.4

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир,1985.

2. Борн М. Атомная физика. М.: Физматгиз, 1962.

3. E. P. Bertin. Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York - London, 1978

4. L.S. Birks. X-Ray Spectrochemical Analysis. Interscience Publishers, New York, Second Edition 1969

5. Blokhin. Methods of X-Ray Spectroscopic. Research Pergamon, New York, 1965

6. Harry Bennet, Graham J. Oliver. XRF Analysis of Ceramics, Minerals and allied materials. John Wiley & Sons, 1992

7. Dekker. Handbook of X-ray Spectrometry. 1993, 704 pp.

8. Ron Jenkins. An Introduction to X-Ray Spectrometry. Heyden, London - New York - Rheine, 1974

9. Jenkins and de Vries. Practical X-Ray Spectrometry. MacMillan, London, 1976

10. Leroux, T. Ph. Thinh. Revised Tables of X-Ray Mass Attenuation coefficients Corporation Scientifique Claisse Inc.Quebec 1977

11. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т.1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии. Наука: М. 1979.

Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. М.: Наука,
 1964

## Глава 3. Оптические методы исследования наноматериалов

#### 3.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния

#### Теоретические основы

Спектральные исследования показывают, что в спектре рассеянного излучения присутствуют слабые линии с другими длинами волн, существенно отличающимися от длины волны падающего на объект монохроматического света. Это явление названо комбинационным рассеянием (КР) света (Раманэффект).

В опытах по КР образец освещают пучком монохроматического света и исследуют излучение, рассеянное под прямым углом к падающему пучку света. До начала 60-х годов в большинстве установок спектры КР возбуждались излучением ртутного разряда. Из-за сравнительно низкой интенсивности обычных источников света и малой интенсивности самих спектров КР время экспозиции при регистрации спектра достигало нескольких часов и даже суток.

Первые эксперименты по применению импульсного рубинового лазера для получения спектров КР были описаны в 1962 г. Наиболее распространенным источником для возбуждения спектров КР стал гелий-неоновый лазер. Как источники возбуждения КР лазеры имеют целый ряд преимуществ. Прежде всего, это очень высокие интенсивность и монохроматичность излучения при практически полном отсутствии непрерывного фона. Гелий-неоновый лазер излучает свет с длиной волны 6328А, и имеет ширину линии менее 0,1 см-<sup>1</sup> и мощность до 200 МВт. С помощью фильтра слабые лишние линии удаляются из спектра. Лазер испускает излучение в виде узкого пучка с очень малым сечением. С учетом использования фокусирующей оптики плотность потока света на образце может быть очень велика, и в этом заключается еще одно преимущество лазеров. Сравним некоторые характеристики Не-Ne-лазера и ртутной лампы. Линия 459 см<sup>-1</sup> в спектре КР СС14 имеет одинаковую интенсивность, как при облучении образца объемом 5 мл (линия 4358 Å) ртутной лампой мощностью 2,7 кВт, так и при облучении образца в капилляре объемом всего 0,03 мл Не-Ne-лазером (линия 6328 Å) мощностью 65 MBт. Таким образом, при возбуждении спектра КР лазером требуемое количество образца на два порядка, а мощность источника на пять-шесть порядков меньше, чем при использовании разрядной лампы. Возможность уменьшения объема образца имеет большое значение, так как в большинстве случаев В распоряжении экспериментатора часто бывают количества ничтожные исследуемого вещества.

#### Классическая теория комбинационного рассеяния.

#### Поляризуемость молекул

Несмотря на то, что классическая теория комбинационного рассеяния дает несколько упрощенную картину явления, однако она позволяет понять основную причину такого рассеяния — поляризуемость молекулы. Если поместить молекулу в постоянное электрическое поле, то из-за того, что положительно заряженные ядра будут притягиваться к отрицательному полюсу, а электроны — к положительному, молекула деформируется. Такое разделение центров зарядов приведет к образованию наведенного (или индуцированного) электрического дипольного момента: т.е. молекула *поляризуемся*. Величина наведенного диполя  $\mu$  зависит как от напряженности приложенного поля *E*, так и от того, насколько легко молекула под действием этого поля деформируется. Можно записать

$$\mu = \alpha E, \tag{5.1}$$

где *а* — поляризуемость молекулы.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу, например, Н<sub>2</sub> (Рис.3.1.1, а).



Рис.3.1.1. Схема молекулы водорода и ее эллипсоида поляризуемости в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

В данном случае поляризуемость анизотропна, т. е. образующие связь электроны легче смещаются в поле Е, направленном вдоль оси молекулы, чем в поперечном поле. Можно показать экспериментально, например, измеряя абсолютные интенсивности линий спектра комбинационного рассеяния, что при заданной напряженности приложенного поля *наведенный* дипольный момент вдоль оси молекулы примерно вдвое больше, чем в поперечном направлении; для других направлений поля Е наведенный дипольный момент принимает промежуточные значения. Наиболее удобно поляризуемость в разных направлениях изображать с помощью эллипсоида поляризуемости — представленной на Рис.3.1.1, б в виде трехмерной поверхности, расстояние от которой до электрического центра молекулы (в данном случае совпадающего с центром тяжести) пропорционально  $1\sqrt{\alpha}i$ , где  $\alpha i$  — поляризуемость вдоль направления, проходящего через точку *i* на поверхности и электрический центр молекулы. Таким образом, в направлении наибольшей поляризуемости ось эллипсоида получается наименьшей, и наоборот. (Это сделано по аналогии с

моментом инерции тела — эллипсоид инерции определяется аналогичным образом через  $1/\sqrt{J_i}$ , где *J*i—момент инерции тела относительно оси *i*.

Поскольку поляризуемость двухатомной молекулы во всех вправлениях поперек оси молекулы одинакова, то сечение эллипсоида в этом направлении есть круг; таким образом, по своей форме этот эллипсоид напоминает спортивный диск для метания. Все двухатомные молекулы, например, CO, HC<sub>1</sub>, а также линейные многоатомные молекулы, например, CO<sub>2</sub>, HC = CH и т. д., имеют эллипсоиды поляризуемости примерно одинаковой формы, отличаясь друг от друга только длинами большой и малой осей.

Когда такие молекулы попадают в поле излучения частоты v, каждая из них оказывается в электрическом поле E, изменяются по закону:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin 2\pi \mathbf{v} \mathbf{t} \tag{5.2}$$

и, следовательно, наведенный дипольный момент также осциллирует с частотой v:

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi v t \tag{5.3}$$

Осциллирующий диполь излучает с частотой падающего на него излучения, и, таким образом, в уравнении (5.3) содержится классическое объяснение рэлеевского рассеяния.

Если же в молекуле происходят, кроме того, некоторые внутренние движения (например, колебания или вращения), оказывающие *периодическое* влияние на поляризуемость, то осциллирующий диполь будет дополнительно испытывать колебательные или вращательные осцилляции. Рассмотрим, например, колебания частоты *vkon*, которые влияют на поляризуемость, тогда можно записать:

$$\alpha = \alpha_{\rm o} + \beta \sin 2\pi v_{\rm kon} t, \qquad (5.4)$$

где *а*о — равновесная поляризуемость, *β* характеризует скорость изменения поляризуемости при колебании. Тогда имеем

$$\mu = aE = (\alpha_o + \beta \sin 2\pi v_{kon}t) E_o \sin 2\pi v_{t,n}$$

и с учетом тригонометрического соотношения

$$\sin A \sin B = 1/2 [\cos(A - B) - \cos(A + B)]$$

в окончательном виде можем записать

$$\mu = \alpha_{o} E_{o} \sin 2\pi v t + 1/2 \beta E_{o} \left[ \cos 2\pi (v - v_{kon}) t - \cos 2\pi (v + v_{kon}) t \right]$$
(5.5)

Из формулы (5.5) видно, что у осциллирующего диполя наряду с возбуждающей частотой v появляются компоненты с частотой v $\pm v_{kon}$ . Схема таких состояний и переходов между ними показана на Рис.3.1.2.



Рис.3.1.2. Схема образования спектра КР

Однако следует особо подчеркнуть, что если колебания не влияют на поляризуемость молекулы, то  $\beta=0$  и диполь осциллирует только с частотой падающего излучения v. Такое колебание не активно в спектре КР. Таким образом, мы приходим к общему правилу: для проявления комбинационного рассеяния молекулярное вращение или колебание должно вызывать изменение какой-нибудь составляющей поляризуемости молекулы. Это означает, что изменяться может как *величина*, так и *направление* осей эллипсоида поляризуемости.

(Это правило следует сравнить с правилами, определяющими активность переходов в инфракрасной или-микроволновой областях, согласно которым молекулярные движения должны вызывать изменения электрического дипольного момента молекулы).

#### Колебательные спектры комбинационного рассеяния

Получить формулы, описывающие колебательные спектры комбинационного рассеяния можно на основе теории, описывающей колебательные переходы в инфракрасных спектрах поглощения. Для каждого типа колебаний можно написать выражение:

$$\varepsilon = \omega e(v + 1/2) - \omega exe(v + 1/2) 2 (cm^{-1}) v = 0, 1, 2, 3 T$$
 (5.6)

где, v-квантовое колебательное число, ώе — равновесная частота колебаний, выраженная в волновых числах, а *хе* — постоянная ангармоничности. Это выражение справедливо для молекул любой формы и любых типов колебаний.

Правило отбора:

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$
 (5.7)

также является общим и для комбинационного рассеяния, и для инфракрасных спектров; причем в обоих случаях вероятность переходов  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, ...$  быстро убывает.

Переходя теперь к типам колебаний, активных в комбинационном рассеянии, и применяя правило отбора (5.7) к выражению для энергетических уровней (5.6), получаем энергии переходов:

$$v = 0 \rightarrow v = 1; \Delta \varepsilon_{\text{основн}} = \dot{\omega} e (1 - 2xe) (cm^{-1}),$$
  

$$v = 0 \rightarrow v = 2; \Delta \varepsilon_{\text{обертон}} = 2 \dot{\omega} e (1 - 3xe) (cm^{-1}).$$
  

$$v = l \rightarrow v = 2; \Delta \varepsilon_{\text{горяч}} = \dot{\omega} e (1 - 4xe) (cm^{-1}).$$
(5.8)

Поскольку вероятность комбинационного рассеяния при малых мощностях возбуждения очень мала, можно полностью пренебречь еще более слабыми обертонными и «горячими» полосами и в дальнейшем ограничиться только нормальными колебаниями. Это не значит, что разрешенные обертонные и горячие полосы вообще нельзя наблюдать; просто их учет мало добавит к тому, о чем сейчас будет идти речь. Можно ожидать, что линии спектра комбинационного рассеяния будут отстоять от возбуждающей линии на расстояния, соответствующие волновому числу данного активного в спектре КР нормального колебания, другими словами,

$$v_{\text{ochobh}} = v_{\text{bosb}} \pm \Delta \varepsilon_{\text{ochobh}} \quad (\text{cm}^{-1}) \tag{5.9}$$

где знак «минус» относится к стоксовым линиям (когда молекула увеличивает свою энергию за счет излучения), а знак «плюс» — к антистоксовым. Интенсивность антистоксовых линий часто лежит ниже порога чувствительности спектрометров, поскольку при нормальных температурах в состоянии v=1 обычно находится очень мало молекул.

Поэтому, как правило, колебательный спектр комбинационного рассеяния молекулы выглядит довольно просто. Он состоит из серии сравнительно интенсивных линий с низкочастотной стороны от возбуждающей линии; иногда также заметна зеркально-симметричная серия намного более слабых линий с высокочастотной стороны. Расстояния от каждой из этих линий до центра возбуждающей линии сразу же дают частоты основных колебаний, активных в комбинационном рассеянии.

Для сравнения на Рис.3.1.3 сопоставлены спектры КР и ИК полимерной пленки. Из этого примера видно, что для анализа полного колебательного спектра молекул нужны оба и ИК и КР спектры.

Колебания, которые изменяют не симметрии молекулы (при колебательном движении), так называемые «полносимметричные колебания», имеют большую интенсивность в спектрах КР, а те, которые максимально искажают ее, наиболее интенсивны в ИК-спектрах. Если в колебании участвуют сильно поляризующиеся атомы (пример, сера или йод), то эти колебания имеют в спектрах КР линии большой интенсивности вне зависимости от симметрии молекулы. Можно сформулировать четыре эмпирических правила по поводу интенсивности линий КР полимеров:



Рис.3.1.3. Сравнение спектра КР и ИК- полистирола.

1.Валентным колебаниям (периодическое сжатие-растяжение химической связи) должны соответствовать в КР спектре более интенсивные линии, чем деформационным колебаниям.

2. Чем выше кратность химической связи, тем больше интенсивность соответствующей ей линии в спектре КР. Например, линии КР, соответствующие С=С (или С=С) колебанию, должны быть более интенсивными, чем линии, соответствующие колебанию С-С.

3. Связям, образованным атомами с большими массами, соответствуют линии валентных колебаний

с большой интенсивностью в спектрах КР. Хорошей иллюстрацией этому служит линия валентного колебания S-S в белках и в бумагах при сульфатной варке.

4. Линии КР, которые соответствуют синфазному колебанию двух валентных колебаний, обладают большей интенсивностью, чем те, что колеблются в противофазе. То же наблюдается и в спектрах КР циклических соединений: синфазные («дыхательные») моды всегда более интенсивны.

#### Техника спектроскопии КР

В спектроскопии комбинационного рассеяния в большинстве случаев используются обычные спектрометры для видимой области спектра; специфика состоит в источнике возбуждающего излучения. Появление в последние годы доступных и сравнительно недорогих лазерных источников, практически вытеснивших традиционную ртутную лампу, произвело буквально переворот в спектроскопии комбинационного рассеяния. Лазер практически идеальный источник для комбинационного рассеяния; он обеспечивает очень узкий, высоко монохроматический и поляризованный пучок излучения, который может быть сфокусирован на очень маленький образец и несет в себе сравнительно большую мощность, от нескольких милливатт до нескольких ватт, в зависимости от типа лазера, и при этом в узком интервале частот. Стандартная кювета для образца в такой схеме обычно представляет собой кварцевый параллелепипед, длиной около 2 см и 0,5 см<sup>2</sup> в поперечном сечении, который имеет отростки для заливания жидкости; таким образом, емкость кюветы составляет 1 мл. Твердые образцы в виде порошка или прозрачных таблеток также очень удобно возбуждать лазерным излучением. Использование очень узкого лазерного пучка резко снижает интенсивность Рэлеевского рассеяния, и теперь стало возможной регистрация линий КР, отстоящих всего на 20 см<sup>-1</sup> от возбуждающей линии. В настоящее время в связи с техническим прогрессом в области Фурье-спектроскопии эта техника стала применяться для получения спектров КР. Благодаря большой светосиле Фурье-спектрометров удалось использовать для возбуждения спектров КР инфракрасные лазерные источники, что позволило устранить мешающую флуоресценцию.

В настоящее время выпускаются, как дисперсионные, так и Фурье КРкоторые комплектуются спектрометры, микроскопом И различными приспособлениями, включая волоконную оптику исследования лля труднодоступных участков объекта. В качестве примера на Рис.3.1.4. - 3.1.6. приведены образцы промышленных Фурье КР-спектрометров, выпускаемых фирмами Bruker и Renishaw Raman Systems.



Рис.3.1.4 Внешний вид Фурье КР-спектрометра модель RFS 100/S, фирма Bruker. Справа показана оптическая схема. Диапазон Стокса 3600-70см<sup>-1</sup>. Источник возбуждения Nd:YAG лазер 1064нм.


Рис.3.1.5. Внешний вид Фурье КР-спектрометра с микроскопом фирмы Renishaw Raman Systems. Вверху расположены сменные лазеры и принадлежности.



Рис.3.1.6. Внешний вид микроскопа (модель Ramanscope) для получения КРспектров, фирма Bruker. Справа показаны КР-спектры одиночного ø15мкм волокна полипропилена для 4-х разных направлений ориентации вектора поляризации возбуждающего света.



Рис.3.1.7.Спектры КР с пространственным разрешением при разных глубинах фокусировки микроскопа фирмы Renishaw Raman Systems, полученные от двухслойной полимерной пленки (2мкм слой полипропилена на полиэтилене). Вверху КР-спектр полипропилена, внизу КР-спектр полиэтилена.

В спектроскопии КР применяются разные источники возбуждения спектра: УФ- и ИК-лазеры. Отметим некоторые достоинства и недостатки инфракрасной Фурье-спектроскопии КР.

Достоинства:

1.Отсутствие мешающей люминесценции (флюоресценции). Принцип многоканальной регистрации. Число каналов не лимитируется устройством и характеристиками приемно-регистрирующего тракта.

2.Высокое разрешение, не зависящее от физических размеров диспергирующего элемента.

3.Высокая точность определения частот линий в спектре, обусловленная наличием внутреннего стандарта частоты (обычно He-Ne лазера) в Фурьеспектрометре.

4.Необходимость применения двойного предварительного монохроматора отпадает и заменяется фильтром для подавления паразитного рассеянного возбуждающего КР лазерного излучения, что позволяет получать низкочастотный спектр КР в области частот вплоть до 50 см-1.

#### Недостатки:

Уменьшение сечения КР в инфракрасной области спектра.

Высокие требования к стабильности лазерного источника возбуждения КР (по частоте и интенсивности).

Ясно, что в ближней ИК области спектра, где и работает ИК-Фурье-КР (1-1,7 мкм), сохраняются и обычные достоинства, и особенности спектроскопии КР, выгодно отличающие ее от инфракрасной спектроскопии:



Рис.3.1.8. Спектр КР жидкой воды, измеренным на Фурье КР-спектрометре Bruker, лазер мощность 250mW,  $\lambda$ =1064нм, разрешение 8см<sup>-1</sup>, время регистрации спектра-3 минуты.

Вода—не препятствие для спектроскопии КР. «Прозрачность» воды и стекла: очень малая интенсивность КР воды (главного растворителя в живых системах) и стекла делает легкими исследования водных растворов в стандартных стеклянных капиллярах и кюветах. Неразрушающий характер анализа методом КР: нет необходимости серьезной предварительной подготовки проб, метод одинаково удобен для анализа газов, жидкостей, волокон, поверхностей и др. На Рис.3.1.8 показана величина шума в области 2500см<sup>-1</sup> в спектре КР жидкой воды. На Рис.3.1.9 дан спектр КР ССІ4 в стандартной кювете и кювете с увеличенной длиной пути.

На Рис.3.1.10 приведены спектры КР модификаций углерода, полученные на приборах Фурье-КР с помощью термостабилизированного, мало шумящего Nd: YAG ИК-лазера ( $\lambda$ =1064нм), что позволяет избавиться от мешающей люминесценции и позволяет достигнуть высокого отношения сигнал/шум. В свою очередь эти особенности позволяют проводить методом КР анализ малых концентраций вещества и получать спектры газов с высоким разрешением.



Рис.3.1.9. Спектр КР жидкого **CCl4**, измеренный с помощью специальной ячейки, удлиняющей путь луча в веществе; Фурье КРспектрометр Bruker.

Прикладные возможности метода КР проиллюстрированы на Рис.2.5.10-2.5.19.



Рис.3.1.10. Спектры КР:

*D*-алмаз, *G*-графит, *µG* -микрокристаллич графит, *DC*-разупорядоченный углерод с разными состояниями разупорядоченности, *GC*-стеклоуглерод



Рис.3.1.11. 2D-видеоизображения вулканического образца (Тибет): слева-получены на поляризационном микроскопе скрещенных поляризаторах, в справа-из КР спектра И библиотеки КР-спектров минералов.

По данным КР в образце были обнаружены вкрапления 6 минералов: анатаз (красный цвет), биотит (зеленый), амфибол (циан), тальк (голубой), сарпентинит (желтый), пироксен (серый/белый). При сопоставлении с данными, см. Рис.3.1.11, полученными на поляризационном микроскопе видно, что 2Dвидео-изображение, полученное по данным спектра КР, более яркое и насыщенное, что объясняется широкими возможностями выбора цвета для конкретного минерала при синтезе видео-изображения по КР-спектру.





Рис.3.1.12. Спектр КР As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 1-стекло, массивный образец, 2- оптическое модификаций нанокристаллов ТіО2: волокно, 3-тонкая пленка, 4-кристалл.

Рис.3.1.13а. Спектры КР двух 1-анатаз, 2-рутил.

Лазерное излучение позволяет менять рефрактометрические характеристики материала в объеме. Поскольку метод КР весьма чувствителен к структурным перестройкам при действии на оптические материалы внешних полей, то с помощью метода КР можно исследовать особенности этих веществе, см. Рис.3.1.14. Полосы 490 см<sup>-1</sup> и 606см<sup>-1</sup>, превращений в приписываются И четырех-членным силоксановым трехкольцам. соответственно. С увеличением мощности лазерного излучения интенсивности полос D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> растут, а ширина основной полосы 490 см<sup>-1</sup> уменьшается. Рост интенсивности полос связан с трансформацией шестичленного силоксанового кольца в трех- и четырех-членный циклы в результате воздействия лазерного излучения. Частоты этих полос связаны с величиной угла Si-O- Si, а ширина полос характеризует распределение по углам.



Рис.3.1.13б. Спектры КР нанотрубок анатаза ТіО2.



Рис.3.1.14. Влияние воздействия мощности лазерного излучения на спектры КР плавленого кварца (SiO2). Внизу слева даны значения мощности лазерного излучения(µJ). D1, D2- вставки с увеличенным масштабом для полос 490 см<sup>-1</sup> и 606см<sup>-1</sup>, соответственно.

На Рис.3.1.15-3.1.16 приведены результаты исследования композитных пленок. сформированных на основе сополимеров полистирола И полиметилметакрилата. Эти данные показывают, что композитные пленки, сформированные основе на полимеров, отличающихся полярностью, расслаиваются и образуют неоднородную островковую структуру. Более полярная компонента смеси полимеров образует непрерывную сетку, в которой находятся островки другого менее полярного компонента.



Рис.3.1.15. 2D-видео-образы, полученные из спектров КР и ACM(атомный силовой микроскоп) трех-компонентных композитных пленок **PS-EHA-SBR**(polystyrene (**PS**)–ethyl-hexyl-acrylate (**EHA**)–styrene-butadiene-rubber (**SBR**): (**a**)- цветовая кодировка изображения по данным спектра КР, (**b**)-топографическая картина распределения высот по данным ACM, (**c**)-данные фазовых измерений ACM, (**d**)- картина фазовых измерений ACM, полученных с высоким разрешением для участка, выделенного в центре фигуры (**c**).



Рис.3.1.16. 2D-видео-изображения композитных пленок PMMA–SBR, полученные на ACM (атомный силовой микроскоп) и спектров КР, 1- топографическая видео-образ ACM для пленки PMMA, 2- фазовый видео-образ ACM для пленки SBR, 3- спектр КР пленки PMMA, 4- спектр КР пленки SBR, 5- топографическая видео-образ ACM для композитной пленки PMMA–SBR, 6- видео-изображение SBR(синий цвет), получено по спектру КР для пленки PMMA–SBR, 7- видео-изображение PMMA(красный цвет).

Островки РММА имеют дисперсию размеров и распределены по поверхности SBR. Цветовая кодировка принадлежит разным исходным компонентам, входящим в состав пленки.

Таблица 3.1.1.

ИК	КР	
Большой дипольный момент	Симметричное распределения	
(например, О-Н и С-О валентные	заряда, большое электронное облако	
колебания)	(например, C=C, S-S, C=N)	
Антисимметричные валентные	Симметричные валентные	
колебания	колебания (например, в ароматике	
	"дыхательные колебания	
	бензольного кольца")	
Комбинационные полосы обычно	Комбинационные полосы обычно	
средней интенсивности	слабые	

Критерии для обнаружения сильных полос в спектрах ИК и КР

Одним из важных применений колебательных спектров вообще является определение структуры молекул, их формы и симметрии. Частоты и некоторые другие параметры линий спектра КР часто сохраняются при переходе от одного соединения к другому, если последние обладают одними и теми же структурными элементами, см. Рис.3.1.17-3.1.18. Характеристичность частот и интенсивностей линий КР лежит в основе структурно-группового анализа молекул с неизвестным строением. Качественный и количественный анализ по спектрам КР широко применяется в аналитической практике, особенно при анализе смесей углеводородов и других органических веществ.



Рис.3.1.17.Спектры диффузного отражения(*A*) и КР(*B*) двух молекулярных сит TS-1 и Silicalite-1.



Рис.3.1.18. Спектры ИК и КР смеси H2O:CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> для температуры 12 К до (а) и после (b, c) бомбардировки ионами He+ (30keV).

# Таблица 3.1.2.

Средняя ИК-область	Ближняя ИК-область	Фурье-Раман
Рабочий диапазон:	Рабочий диапазон:	Рабочий диапазон:
4000-400cm <sup>-1</sup>	12500-4000cm <sup>-1</sup>	3600-70cm <sup>-1</sup>
Время регистрации	Время регистрации	Время регистрации
спектра: 5с-1мин	спектра: 1с-30сек	спектра: 5с-5мин
Требуется определенная	Не требуется подго-	Не требуется подготовка
подготовка образца	товка образца	образца
Толщина образцов:	Толщина образцов:	Образец может иметь
5-50мкм	5-20мм	любую толщину
Основные колеба-	Только составные	Основные колебательные
тельные и некоторые	полосы и обертона	и некоторые составные
составные полосы		полосы и обертона
Спектры легко интерпре-	Спектры широкие и	Спектры легко интерпре-
тируются на основе	перекрываются, что	тируются на основе
функциональных групп	затрудняет	функциональных групп
	интерпретацию	
Удобно для	Удобно для	Удобно для органических
органических веществ	органических веществ	и неорганических веществ
Имеются ограничения	Удобно для анализа	Удобно для анализа
для жидких образцов	жидких образцов	жидких образцов
Идентификация опирает	Идентификация опира-	Идентификация опирается
ся на библиотеку	ется на спектры глав-	на библиотеку спектров
спектров	ных компонент анализа	
Удобно для количе-	Удобно для количе-	Удобно для количе-
ственного анализа:	ственного анализа:	ственного анализа:
требуется умеренная	требуется тщательная	Требуется небольшая
калибровка	калибровка	калибровка
Количественный анализ	Количественный анализ	Количественный анализ
основан на простом	основан на методе PLS	основан на интегрировани
интегрировании полос		и полос или методе PLS
Длина волоконных свето	Доступна длина волоко	Доступна длина волокон-
водов не превышает 1м	нных световодов > 100м	ных световодов > 100м
Имеются приставки для	Имеются приставки для	Имеются приставки для
зеркального отражения и	пропускания и диффуз-	сбора рассеянного света
НПВО	ного отражения	

Сравнение особенностей методов ИК (средняя, ближняя области) и КР

Данные Рис.3.1.19 показывают применение метода КР к ферромагнитным материалам. Следует еще раз отметить, что формирование цветов в изображении объекта по данным 2D- или 3D- ИК или КР спектроскопии носит в определенном смысле творческий характер, но этот прием представления данных позволяет более красочно представить результат и способствует более глубокому пониманию особенностей строения объекта исследований.



Рис.3.1.19. Видео-изображения, получены из спектров КР. Слева. Магнитный домен в аморфном ферромагнетике. Справа. Примесь **Сг** на поверхности **Fe**.

Свойственные лазерным источникам преимущества: когерентность, поляризация излучения (измерения ориентации, анализ перекрывающихся полос, идентификация полносимметричных колебаний на основе измерений поляризационных отношений), малая расходимость пучка (легкая приспособляемость к анализу участков трудного доступа, например, включений в кристаллах с использованием микроскопа). В лазерной спектроскопии КР удается на несколько порядков повысить интенсивность линий КР, что существенно улучшает отношение сигнал\шум. Особенно эффективно решаются эти вопросы при использовании методов нелинейной спектроскопии КР. Среди этих методов наибольшее применение получили следующие способы возбуждения спектров КР:

#### Стимулированное КР

Эксперименты показали, что облучение образца мощными импульсами лазерного излучения по сравнению с непрерывной волной позволяет существенно увеличить интенсивность сигнала в спектре КР на четыре-пять порядков. Очень сильное электрическое поле лазера  $\geq 109 \text{ Vcm}^{-1}$  позволяет преобразовать до 50% фотонов падающего света в когерентные пучки Стоксовской частоты v<sub>0</sub>-v<sub>m</sub>, см. Рис.3.1.20.

Стоксовский пучок сосен возбуждающему пучку лазера, при этом усиление происходит наиболее сильного для колебания vm в спектре КР. более Bce другие слабые колебания не представлены в таком спектре KP. Это колебание настолько интенсивно, что приводит к колебания возбуждению С частотой  $v_0$ -2 $v_m$ , которое В свою очередь генерирует другую частоту  $v_0$ -3 $v_m$  и т.д.



Рис.3.1.20. Схема образования стимулированного КР.

#### Когерентная Анти-Стоксова Раман спектроскопия (CARS)



Рис.3.1.21. Схема образования когерентного Анти-Стоксова комбинационного рассеяния (CARS).

Когерентная Анти-Стоксова Раман спектроскопия (coherent anti-Stokes Raman scattering - CARS) другой вид нелинейной спектроскопии КР. В этом методе для возбуждения спектра КР используются два коллинеарных лазера. Частота первого лазера обычно выбирается постоянной, a частота второго лазера может плавно регулироваться таким образом, чтобы разностная частота совпадала С частотой колебаний молекул, активых В спектре КР. Эта частота будет получать наибольшее усиление в спетре КР, т.о. в спектре CARS будет наблюдаться только один пик, который представляет интерес для экспериментатора.

Схема этого опыта состоит в том, см. Рис.3.1.21, что для получения сильного сигнала в спектре CARS частота второго лазера должна быть настроена таким образом, чтобы v<sub>2</sub> =v<sub>1</sub>-v<sub>m</sub>. Тогда частота наиболее сильно рассеиваемого света будет  $2v_1 - v_2 = 2v_1 - (v_1 - v_m) = v_1 + v_m$ , которая больше, чем частота возбуждающего света v<sub>1</sub> и т.о. относится к Анти-Стоксовой компоненте KP.



Рис.3.1.22. Схема образования резонансного комбинационного рассеяния.

возбуждающего лазера попадает в область электронного поглощения исследуемого вещества взаимодействует С НИМ при этом интенсивность сигнала рассеяния увеличивается на три-четыре порядка. Сильное усиление наблюдается

когда

частота

И

наблюдается

групп хромофоров, которые ЛЛЯ обладают наибольшим поглощением Наибольшая света. интенсивность КР наблюдается, сигнала когда частота лазера совпадает с частотой возбужденного электронного состояния вещества, см. Рис.3. 1.22. Пример применения метода показан на Рис.3.1.23.

Но даже если частота лазера не вполне совпадает с максимумом электронной полосы поглощения, тем не менее, наблюдается заметное усиление сигнала КР.

#### Спектроскопия КР с усилением поверхностью (SERS)

Спектроскопия КР с усилением поверхностью (surface-enhanced Raman scattering-SERS) – эффект, который иногда называют гигантским КР, наблюдается при исследовании молекул, адсорбированых на шероховатой металлической поверхности. Вариант этого повышенным метода с пространственным разрешением, когда виде шупа используется В наноразмерный шарик металла, называется (tip-enhanced Raman scattering -TERS). Полезный сигнал КР возрастает на пять-шесть порядков по сравнению с тем, когда это вещество находится в объеме и исследуется традиционным методом спонтанного КР. В настоящее время принято этот эффект объяснять воздействием на индуцированный дипольный момент **Р**=аЕ исследуемой молекулы двух факторов: химического и электромагнитного. Считается, что химический фактор ответственен за увеличение поляризуемости α вследствии эффекта переноса заряда или образования химической связи между поверхностью металла и адсорбированными молекулами.

Второй фактор связан с возбуждением плазмонов, которые образуются в тонком поверхностном слое шероховатой поверхности металла при взаимодействии с электромагнитной волной лазера. В результате этого усиливается компонента электрического поля Е, взаимодействующего с адсорбированной молекулой. Наиболее часто для этих целей используется поверхность серебра, получаемая электрохимическим травлением, а также частицы серебра и золота размером ≤20нм, см. Рис.3.1.23.



Рис.3.1.23. Слева. Спектры пленки полистирола на Si: КР (внизу) спектр CARS И (вверху). В спектре КР заметна слабая полоса С-Н у 3060см-1 и сильный фон от фотолюминесценции. Справа. Спектры SERS 1-метиладенина (10-5 mol L-1) в присутствии частиц гидрозоля диаметром 55нм. Ag с Частицы Ag были активированы 0.002 (A), 0.01 (B), and 0.1 mol L-1 (C) в NaCl. Типовой спектр КР 1метил-аденина( $10-2 \mod L-1$ ) воде показан лля в сравнения(D).

При этом сигнал усиливается настолько сильно, что слабые полосы, которые не наблюдались в обычном спонтанном методе КР, могут появиться в SERS. Более того, поскольку в результате адсорбции образуются химические

связи с поверхностью металла эти пики, которые наблюдались в спонтанном КР, могут не проявляться в спектре SERS.

Другая особенность спектров SERS, заключается в том, что сильное электрическое поле лазера может приводить к изменению связи молекул с частицами металла за счет термических эффектов и\или химического взаимодействия. Пример таких сильных эффектов можно наблюдать на Рис.3.1.25. Эти особенности метода SERS значительно осложняют интерпретацию спектра и требуют учета всего многообразия физических и химических факторов, которые должны быть приняты во внимание при анализе



Рис.3.1.24. Слева. 2D-видео-изображение дипиколиновой кислоты, адсорбированой на частицах **Ag** с диаметром 20нм. Получено на конфокальном микроскопе в режиме **SERS** для интегральных интенсивностей спектров. Справа. Спектры **SERS** для участков, отмеченных цифрами на левом изображении. такого спектра.

Однако высокая чувствительность SERS уже находит применение в практических разработках, позволяющих улавливать минимальные концентрации вещества в атмосфере, см. Рис.3.1.25.



Рис.3.1.25. Спектры SERS одиночных дипиколиновой молекул кислоты, адсорбированой на частицах Ag c диаметром 20нм. Каждая кривая интегрирования результат 900 спектров, каждый из которых получен за 200мс.



Рис.3.1.25. Металлическая фольга с прошитыми отверстиями в качестве детектора **SERS**. Размер пластинки 6×6мкм. Отверстия "высверлены" пучком высокоэнергетических ионов.

Для этого разрабатываются специальные метаматериалы на основе металлической фольги, у которых сильно развита поверхность за счет изготовления специальных прецизионных отверстий, позволяющих адсорбировать молекулы.

Всё вышесказанное означает, что построенные на SERS детекторы могут фиксировать даже единственную молекулу. Суперчувствительные детекторы позволят фиксировать бактерии и компоненты химического оружия. Важно, что такое средство может дистанционно распознать конкретное вещество. Также технология полезна в поиске запрещённых препаратов, загрязняющих воздух веществ и множестве иных задач.

# Литература к разделу 3.1

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.:Мир,1985.

2. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969.

3. Пентин Ю.А., Тарасевич Б.Н. Новые методы спектроскопии в химии. М.: Знание, 1975, 61с.

4. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию.Учеб. пособие.Л.: Изд.ЛГУ,1987, 216с.

5. http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/artic leDetail.jsp?id=600240&sk=&date=&pageID=3

6. http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/artic leDetail.jsp?id=600239&sk=&date=&pageID=3

7. http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/artic leList.jsp?sort=null&pageNo=2&start=9&categoryId=189

8. http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/artic leDetail.jsp?id=318522&sk=&date=&pageID=3(SERS\_Ag)

9. http:///Статьи%20по%20разделам/Спектроскопия/IR&Raman&Lume nisc.pdf

10. Gouadec G., Colomban Ph. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2007, p.1-56

11. Caster A. G., Leone S.R., Lim Sang-Hyun, Nicolet O. Chemically Selective Imaging with Broadband CARS Microscopy. Spectroscopy.v.21, Issue 9, Sep 1, p.1-10, 2006.

12. Miragliotta J. Confocal Raman Microscopy - Surface enhanced Raman Spectroscopy (SERS) on Ag-Nanoparticles coated with Dipicolinic Acid. WiTec, Baltimore, USA, 2009

## 3.2. Фотолюминесцентная спектроскопия

## Введение

Экспериментальные методы исследования спектров люминесценции основываются на релаксационных процессах, происходящих при электронном возбуждении частиц вещества. Перевод молекул в возбужденное состояние может осуществляться различными путями, как и расходование приобретенной при этом молекулами энергии. Свечение вещества, возникающее при переходе молекул из возбужденного состояния в основное, называют люминесценцией, а если возбуждение происходило за счет поглощения электромагнитного излучения в оптической области, то испускание излучения в процессе фотолюминесценцией релаксации называют В отличие. например. ОТ рентгенолюминесценции, электролюминесценции, термо-И хемилюминесценции и т. д.



Рис.3.2.1. Схема низших энергетических уровней молекулы и переходов между ними при фотолюминесценции

Когда прямой и обратный переходы, происходящие одновременно, осуществляются между одними и теми же фиксированными энергетическими уровнями, частоты эмиссионного спектра точно совпадают с частотами спектра поглощения. Если бы заселенности нижнего и верхнего состояний были одинаковы, то не наблюдалось бы ни поглощения, ни испускания электромагнитного излучения.

Поскольку наиболее заселенным является основное электронное состояние, а еще точнее — его нулевой колебательный уровень энергии, то при облучении наблюдаются полосы поглощения, связанные с переходами молекул с этого уровня на колебательные подуровни того или иного возбужденного электронного состояния, как это схематично показано на Рис.3.2.1. При этом может возникать неравновесная заселенность колебательных уровней. В возбужденном электронно-колебательном состоянии избыток колебательной энергии может теряться в результате межмолекулярных столкновений или каких-то других безызлучательных колебательных переходов происходит колебательная релаксация (к. рел), представляющая переход от неравновесного распределения по колебательным уровням, энергии в данном электронном состоянии к равновесному тепловому распределению. В конечном счете наиболее заселенным опять-таки оказывается нулевой (все  $v_k=0$ ) колебательный уровень (см. Рис.3.2.1).

В зависимости от характера электронного состояния, из которого молекулы переходят в основное состояние с испусканием электромагнитного фотолюминесценция подразделяется излучения, на флуоресценцию И фосфоресценцию. Флуоресценция наблюдается при переходе между состояниями, имеющими одинаковую мультиплетность, обычно между  $S_1 \rightarrow S_0$ . синглетными первым возбужденным И ОСНОВНЫМ Возможные безызлучательные переходы между различными электронными состояниями одной и той же мультиплетности называют внутренней конверсией (вн. к) и обозначают, как любые безызлучательные переходы, волнистой стрелкой, в частности S<sub>2</sub>~~~>S<sub>1</sub>. Среднее время жизни молекулы в возбужденном синглетном состоянии мало, и явление флуоресценции связано с высокой вероятностью спонтанного перехода молекул в основное синглетное состояние, т. е. характеризуется отсутствием длительного «послесвечения» (после прекращения облучения, приводящего к электронному возбуждению молекул).

Затухание флуоресценции происходит по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$
(6.1)

где I — интенсивность флуоресценции через время t после прекращения облучения; I<sub>0</sub> — постоянная интенсивность флуоресценции во время облучения;  $\tau$  — среднее время затухания, за которое интенсивность флуоресценции уменьшается от исходной величины в e раз (обычно имеет порядок 10<sup>-4</sup>... 10<sup>-9</sup> с).

Если спонтанный радиационный переход представляет, единственный процесс, путем которого дезактивируется возбужденное состояние, то естественное среднее время жизни этого состояния  $\tau^{\circ}$  совпадает со средним временем затухания  $\tau$  и обратно пропорционально константе скорости естественного затухания фотолюминесценции *кф.л*:

$$\tau^0 = 1/k\phi.\pi.$$

89

Сила осциллятора *f*, характеризующая вероятность спонтанного перехода из более высокого в более низкое электронное состояние, связана с естественным средним временем жизни возбужденного состояния равенством

$$f = 1.5 \frac{g}{g''} \frac{1}{\omega^2 \tau^0}$$
(6.2)

, где g' и g" — мультиплетности соответственно верхнего и нижнего состояний.

Это равенство получено применительно к атомным переходам, а для молекулярных переходов его можно использовать лишь с корректировкой, но и при этом, особенно в случае малых интенсивностей переходов, возможны лишь грубые оценки только по порядкам величин.

Как возможны с малой вероятностью радиационные (излучательные) переходы между электронными состояниями разной мультиплетности, также безызлучательные переходы между ними, возможны И называемые интеркомбинационной конверсией (ин. к). Если, например, первое возбужденное синглетное состояние близко по энергии к первому триплетному состоянию, то может осуществляться безызлучательный переход S<sub>1</sub>~~~>T<sub>1</sub>, индуцируемый «столкновениями» молекул, находящихся на колебательных «пересечения» подуровнях ЭТИХ состояний вблизи ИХ потенциальных гиперповерхностей. В триплетном состоянии происходит колебательная релаксация, т. е. достигается равновесное распределение с наибольшей заселенностью нулевого колебательного уровня.

Оптические переходы между электронными состояниями разной мультиплетности, обычно нижним возбужденным триплетным и основным синглетным  $T_1 \rightarrow S_0$ , приводят к явлению фосфоресценции. В связи с большим естественным временем жизни триплетного состояния и очень малой перехода вероятностью указанного константа скорости затухания фосфоресценции обусловливает что длительное послесвечение мала, «фосфоров».

Реальное время жизни люминесцирующего возбужденного состояния, как и среднее время затухания  $\tau$ , зависит не только от вероятности радиационных переходов или величины  $k\phi$ .л, но и от констант скорости (или вероятностей) всех других процессов: внутренней (*квн.к*) и интеркомбинационной (*кин.k*) конверсии и фотохимических реакций ( $k\phi$ .р).

На общей схеме энергетических уровней к переходов между ними для молекул люминесцирующего вещества запрещенные по спину переходы с поглощением и фосфоресценцией указаны пунктирными стрелками, а разрешенные (поглощение, флуоресценция) — сплошными стрелками; волнистые стрелки соответствуют безызлучательным переходам (*вн.к и ин.к*), показана также колебательная релаксация (*к. рел*). Жирные горизонтальные линии, обозначающие электронные состояния, можно считать нулевыми колебательными уровнями, энергия которых включает сумму нулевых колебательных энергий по всем нормальным координатам, а остальные уровни

(горизонтальные линии) соответствуют, как обычно, одному или нескольким отличным от нуля колебательным квантовым числам *vk*.

В конденсированных системах для высоковозбужденных молекул наиболее вероятным является процесс внутренней конверсии, и радиационный флуоресценцией обычно переход происходит С самого С нижнего возбужденного уровня данной мультиплетности. Поэтому, во-первых, полоса флуоресценции, как правило, смещена в область более низких частот по сравнению с полосами поглощения, и, во-вторых, ее положение не зависит от возбуждающего излучения, соответствующей длины волны какому-то электронному переходу с поглощением.

Первая особенность:  $v_{nozn} > v_{\phi,n}$  — получила название закона Стокса — Ломмеля, а длинноволновое (красное) смещение полосы испускания относительно поглощаемой частоты названо стоксовым. Иногда этот закон нарушается и наблюдают компоненты полосы фотолюминесценции со стороны более высоких частот (меньших длин волн) относительно частоты 0—0- полосы поглощения, называемые антистоксовыми.

Если сопоставить прямой и обратный переходы между одними и теми же электронными состояниями, т. е., например, процессы поглощения S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub> и флуоресценции  $S_1 \rightarrow S_0$  (см. Рис.3.2.1), то легко видеть следующую характерную черту. Самая низкая частота вибронного перехода в спектре поглощения совпадает с самой высокой частотой в спектре флуоресценции, так как обе отвечают 0-0-полосе. Предположим, что соединенные с нулевым уровнем стрелками нулевые колебательные подуровни электронных состояний S<sub>o</sub> и S<sub>1</sub> характеризуются последовательно одинаковыми квантовыми числами  $v''_k$  и  $v'_k$ , а соответствующие колебательные кванты при  $\Delta v''_k = 1$  и  $\Delta v'_k = 1$  (индекс k один и тот же) равны или приблизительно равны. Тогда полосы спектра флуоресценции с низкочастотной стороны 0—0-полосы будут расположены зеркально симметрично соответствующим полосам спектра поглощения, расположенным с высокочастотной стороны 0—0-полосы, т. е. происходит инверсия колебательной структуры. Из сказанного еще не следует, что относительные интенсивности полос спектров поглощения и испускания тоже будут зеркально симметричны. Однако явление приближенной зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции, называемое правилом Левшина, наблюдается экспериментально (Рис.3.2.2). В то же время полного зеркального соответствия нет никогда, и отклонения от него связаны, вопервых, с отличиями функций потенциальной энергии в основном и возбужденном электронных состояниях и, во-вторых, с разной частотной зависимостью интенсивности спонтанного процесса испускания И перекрыванием колебательной процесса поглощения. С вынужденного структуры полос спектров поглощения и испускания может быть связано и появление антистоксовых компонентов в спектре фотолюминесценции.



Рис.3.2.2. Правило зеркальной симметрии: а общая схема зеркальной симметрии спектров поглощения (пунктирная кривая) и флуоресценции; б—приближенная зеркальная симметрия полос переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  (пунктирная кривая) и  $S_1 \rightarrow S_0$  с инверсией колебательной структуры для антрацена

Величину, определяющую долю радиационных переходов по отношению ко всем процессам, приводящим к уменьшению заселенности возбужденного электронного состояния, называют выходом люминесценции. Он характеризует эффективность преобразования возбуждающего излучения исследуемым веществом в свет фотолюминесценции. Различают энергетический и квантовый Первый представляет собой отношение излучаемой выходы. при люминесценции энергии E<sub>ucn</sub>, к поглощенной энергии излучения E<sub>погл</sub>, равное при стационарном режиме непрерывного облучения и испускания отношению соответствующих интенсивностей:

$$\Gamma = \frac{E_{UC\Pi}}{E_{\Pi O \Gamma \Pi}} = \frac{I_{UC\Pi}}{I_{\Pi O \Gamma \Pi}}$$
(6.3)

Квантовым выходом у называют отношение числа квантов люминесценции, испускаемых единицей объема вещества в единицу времени N<sub>исп</sub> к числу поглощенных фотонов возбуждающего излучения N<sub>погл</sub>;

$$\gamma = N_{HC\Pi} / N_{\Pi O \Gamma \Pi} \tag{6.4}$$

Его можно определить также через константы скорости затухания фотолюминесценции и различных безызлучательных процессов следующим образом:

$$\gamma = \frac{k_{\phi.n}}{k_{\phi.n} + k_{_{\thetaH.K.}} + k_{_{uH.K.}} + k_{_{\phi.p.}}}$$
(6.5)

Энергетический и квантовый выходы связаны соотношением:

$$\Gamma = \gamma \frac{v_{\phi.n.}}{v_{soso}}, \tag{6.6}$$

где  $v_{\phi,n}$ -центр полосы фотолюминесценции;  $v_{возб}$ -частота возбуждающего излучения. Возможно тушение люминесценции посторонними примесями, температурное, концентрационное (при высоких концентрациях), известны и другие виды тушения.

Механизм тушения обычно связан с развитием безызлучательных процессов деградации энергии возбуждения за счет увеличения числа столкновений частиц или образования нелюминесцирующих ассоциатов, или ионизации, диссоциации и т. д. Учет тушения, влияющего на интенсивность люминесценции, является важным в люминесцентном анализе.

## Приложения и техника люминесцентной спектроскопии

Спектры люминесценции, как и абсорбционные электронные спектры, применяются для качественного и количественного анализа, в структурных исследованиях. изучения электронно-колебательных состояний молекул. физико-химических свойств растворов, газообразных, жидких и твердых образцов. К особенностям качественного люминесцентного анализа, позволяющего по спектру свечения обнаруживать и идентифицировать вещество или группу вещества, можно отнести еще большую узость круга, поддающихся такому анализу объектов, чем в абсорбционной спектроскопии. Четкими, имеющими характерную структуру спектрами люминесценции обладают немногие вещества: соединения редкоземельных элементов, соли уранила, ароматические соединения, порфирины и некоторые другие. В большинстве случаев наблюдаются широкие, лишенные структуры полосы, которые для смеси флуоресцирующих веществ часто перекрываются и трудно разделимы.

В основе структурного анализа по спектрам люминесценции лежит не только зависимость положения полосы, но и квантового выхода от структурных особенностей молекулы.

флуоресцируют Сильно многие кислород-И азотсодержащие гетероциклические соединения ароматического ряда, металлорганические соединения. Вещества, отличающиеся по «жесткости» структуры, но имеющие сходные спектры поглощения, могут сильно различаться часто по интенсивности флуоресценции. Выводы о структуре на основании спектров флуоресценции носят весьма общий характер, но вместе с другими данными иногда могут облегчить решение тех или иных структурных проблем.

Положение, форма полосы интенсивность флуоресценции И ДЛЯ соединений, способных к ионизации и диссоциации в какой-то среде, могут зависеть от *pH*. Кислотность и основность могут, в принципе, различаться для основного и возбужденного электронных состояний молекул, поэтому не всегда приблизительное соответствие наблюдается даже изменений спектров поглощения и флуоресценции в зависимости от кислотности среды *pH*.

Явление фосфоресценции используется для изучения метастабильных, возбужденных триплетных фосфоресцентных состояний молекул, парамагнетизма, возникающего при облучении, в связи с особенностями строения как органических, так и неорганических соединений. Спектры фосфоресценции обычно исследуют для твердых растворов веществ, при низких температурах или в очень вязких жидкостях, что позволяет предотвратить электронную дезактивацию молекул, ограничивая их движение, хотя иногда фосфоресценция наблюдается даже у паров, например диацетила.

93

В случае неорганических «примесных» фосфоров они вместе с основным веществом составляют обычно единую фосфоресцирующую систему, тогда как фосфоресценция органических соединений — свойство, присущее самим молекулам. В первом случае длина волны возбуждающего излучения определяется часто спектром поглощения среды, а не примесных центров свечения, у органических же фосфоров спектр флуоресценции в разных средах практически одинаков, так как возбуждается полосой излучения, поглощаемого самим фосфоресцирующим веществом, и может лишь слегка зависеть от межмолекулярных взаимодействий.

Количественный анализ основывается на зависимости интенсивности фотолюминесценции от концентрации люминесцирующего вещества в растворе. Из соотношения (6.3) следует

$$I_{\text{исп}} = I_{\text{погл}} \cdot \Gamma \tag{6.7}$$

а по закону Бугера — Бера

$$I_{\text{погл}} = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-2,3 \operatorname{ccl}}),$$

где *I*<sub>0</sub>-интенсивность падающего, возбуждающего излучения; *I*-интенсивность прошедшего непоглощенного излучения.

После разложения экспоненты в ряд и подстановки *I*<sub>погл</sub> в (6.7) получается соотношение, связывающее *I*<sub>исп</sub> с концентрацией флуоресцирующего вещества, которое для разбавленных растворов представляет линейную зависимость вида:

$$I_{\text{исп}}=2,3\varepsilon c l I_0 \Gamma.$$

Интенсивность свечения прямо пропорциональна интенсивности возбуждающего излучения I<sub>0</sub>, и увеличивая последнюю, можно добиваться большой чувствительности спектрофлуориметрических очень измерений. Надежно регистрируется, например, свечение растворов с концентрацией флуоресцирующего вещества порядка ~10-11моль/л, что превышает чувствительность метода абсорбционной спектрофотометрии.

Растворы для исследования спектров флуоресценции должны приготовляться с использованием растворителей особо высокой «флуоресцентной» чистоты, т. е. очищенных с помощью специальных методов от микропримесей, которые сами могут флуоресцировать.

В связи с высокой чувствительностью химический люминесцентный анализ широко используется в различных областях промышленности, включая химическую и нефтехимическую, в биологии, медицине и геологии, а также в пищевой промышленности, сельскохозяйственном производстве, дефектоскопии, археологии и криминалистике.

Типовая схема получения и измерения спектров фотолюминесценции показана на Рис.3.2.3. Фотовозбуждение осуществляется источником УФ или видимого излучения. В качестве источников могут служить ртутная, ксеноновая, водородная и другие лампы, широко применяются также лазеры. Свечение образца фокусируется на входную щель монохроматора и разложенное в спектр попадает через выходную щель на приемник, связанный с регистрирующим устройством. При широких полосах испускания, которые характерны для спектров флуоресценции растворов, для возбуждения используется излучение с частотой v<sub>возб</sub>, лежащей в пределах полосы поглощения образца, но вне пределов его полосы испускания.



Рис.3.2.3. Блок-схема установки для измерения спектров фотолюминесценции и поглощения.

Для устранения возможности попадания на приемник возбуждающего излучения применяют метод скрещенных фильтров. Это значит, что после источника устанавливают светофильтр (или светосильный монохроматор), выделяющий линию  $v_{возб}$  (в случае лазерного источника необходимость в них отпадает), а между образцом и монохроматором помещают светофильтр, поглощающий возбуждающее излучение ( $v_{возб}$ ). В спектрофлуориметрах предусматривается также возможность установки поляризаторов, а система линз обеспечивает соответствующую фокусировку и освещение.

Люминесцентный анализ широко применяется для решения широкого ряда научных и прикладных задач. Он применяется для идентификации вещества по его спектрам люминесценции и спектрам возбуждения люминесценции, для определения концентрации исследуемого объекта, если известны его спектры возбуждения люминесценции. известно, люминесценции И (или) Как существуют и другие методы анализа смесей – например хроматография, экстракция и электрофорез. В данных методах смесь разделяется на компоненты, а затем каждая из компонент отдельно идентифицируется. Люминесцентный анализ позволяет определять компоненты смеси без предварительного их разделения на отдельные компоненты. Как известно, спектр люминесценции гомогенного вещества не зависит от длины волны возбуждающего света. Следовательно, наличие зависимости спектра

люминесценции исследуемого объекта от длины волны возбуждения говорит о том, что данный объект является смесью нескольких веществ.

## Двумерная люминесцентная спектроскопия

В настоящее время существуют приборы - спектрофлуориметры, которые позволяют регистрировать двумерные спектры люминесценции. Под двумерными спектрами подразумеваются спектры люминесценции, зарегистрированные в широком диапазоне длин волн возбуждения, см. Рис.3. 2.4.



Рис.3.2.4. Двумерный спектр люминесценции углеродных нанотрубок. Данные представлены в формате 2D и 3D. Данные Nytek Instruments.

Возможность получения двумерных спектров люминесценции позволяет проводить обработку полученных данных, не совмещая ее с процессом регистрации. Разработанный для этих целей метод "последовательных исключений", основан на обработке двумерного спектра люминесценции смеси. Если спектры индивидуальных компонент известны, то задача определения спектральных свойств компонент смеси в общем случае может быть сведена к решению системы линейных уравнений.

При анализе смеси в некоторых случаях можно определить спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, как для известных, так и компонент специальных неизвестных без применения вычислительных методов. Во-первых, это возможно в том случае, если в спектрах возбуждения люминесценции каждой из компонент существует область, при возбуждении в которой люминесцирует только эта компонента. Ко второму случаю относится ситуация, когда спектры люминесценции компонент смеси спектрально разнесены. В данных случаях можно идентифицировать компоненты смеси по ИХ спектрам поглощения, поскольку в большинстве случаев спектр возбуждения люминесценции вещества совпадает с его спектром поглощения.

В случае же, когда спектры возбуждения люминесценции неизвестных компонент смеси сильно перекрываются друг с другом, задача определения индивидуальных свойств неизвестных компонент смеси в общем случае не имеет однозначного решения. Однако, при выполнении определенных условий, задача определения спектров неизвестных компонент смеси может решена.

"Метод последовательных исключений" позволяет определять спектры люминесценции индивидуальных компонент смеси при отсутствии априорной информации о компонентах, т.е. когда неизвестно число компонент и их Данный спектры люминесценции. метод применим к смесям. удовлетворяющим следующим условиям: 1) анализируемая смесь является химически и спектрально аддитивной; 2) спектры люминесценции компонент смеси не должны полностью попарно перекрываться. Предполагается также, что в анализируемых смесях выполняется закон Вавилова – спектры люминесценции индивидуальных компонент не зависят от длины возбуждения люминесценции.

Задание условий регистрации двумерного спектра люминесценции – выбор области длин волн возбуждения и регистрации люминесценции осуществляется с помощью специального программного обеспечения.



Рис.3.2.5. Четырехкомпонентная смесь №2. Репрезентативные спектры люминесценции. Длина волны возбуждения 1 –315 нм; 2 –370 нм; 3 –300 нм.

Это связано с тем, что полосы люминесценции первой и второй компонент смеси (родамина 6Ж и родамина Б) сильно перекрываются друг с другом и, при выбранной области возбуждения люминесценции, сливаются в одну уширенную полосу. О том, что данная полоса люминесценции состоит из двух полос, принадлежащих разным компонентам, говорит зависимость положения ее максимума от длины волны возбуждения.



Рис.3.2.6. 3D- изображение фотолюминесценции четырехкомпонентной смеси №2.

На Рис.3.2.6 представлен двумерный спектр люминесценции смеси №2. Спектр зарегистрирован при следующих условиях: область возбуждения люминесценции от 300 нм до 370 нм с шагом по длинам волн 5 нм, область регистрации – от 390 нм до 750 нм с шагом 1нм. По длинам волн регистрации люминесценции проводилось усреднение по 25 отсчетам в каждой точке. Как видно из Рис.2.6.6, в зарегистрированном двумерном спектре люминесценции наблюдаются полосы всех четырех компонент.



Рис.3.2.7. Четырехкомпонентная смесь №2. Полученные спектры люминесценции компонент. 1 – антрацен; 2 – кумарин; 3 – родамин 6Ж; 4 – протопорфирин.

Как видно из Рис.3.2.7, в полученных спектрах люминесценции наблюдаются полосы всех четырех компонент. Из приведенных данных следует, что при выполнении условий неполного попарного перекрывания спектров люминесценции компонент смеси С помощью метода "последовательных исключений" при выполнении условий неполного попарного перекрывания, можно определять спектрально люминесцентные характеристики компонент смеси по двумерным спектрам люминесценции.

Подобный подход для исследования многокомпонентных растворов трех углеводородных стандартных канцерогенных веществ методом 2-х мерной спектроскопии был выполнен в Принстоновском университете, США. Исследования выполнялись на установке (Рис.3.2.3), позволяющей одновременно проводить измерения спектров поглощения и люминесценции, см. Рис.3.2.8-3.2.10.



Рис.3.2.8 Спектры поглощения стильбена и трех стандартных канцерогенов (антрацен, нафтален, пирен) в спиртовом растворе с концентрацией 20*ррм*. Данные NIST.

Результаты измерений люминесценции первой второй В виде И производных от спектра люминесценции стильбена и трех стандартных канцерогенов (антрацен, нафтален. пирен) В спиртовом растворе С концентрацией 0.2*ррм*. приведен на Рис.3.2.9.



Рис.3.2.9. a) первая вторая И **b**) производная от спектров люминесценции стильбена трех И стандартных канцерогенов (антрацен, нафтален, пирен) в спиртовом растворе с концентрацией 0.2ррм. Данные получены в NIST.

На Рис.3.2.10 приведены 3D-видео-образы спектров люминесценции стильбена и трех стандартных канцерогенов.

Из анализа цветовой картины Рис.3.2.10 следует, что для концентрации канцерогенов 0.2*ppм* в спиртовом растворе они не различимы, тогда как для меньшей концентрации 0.05*ppм* все анализируемые вещества хорошо разделяются. А серых тонах, которые изображены на Рис.3.2.10 тоже можно заметить, что для 0.2*ppм* различия не заметны, а для 0.05*ppм* они видны. Вывод, полученный на основе этих данных, показывает, что метод люминесценции обладает большей чувствительностью по сравнению с методом УФ поглощения и позволяет анализировать канцерогенные вещества, концентрация которых находится на уровне ниже 1*ppм*.

Люминесценция широко применяется при создании новых гибридно органика-неорганических материалов, которые используются в качестве светочувствительных датчиков. С помощью люминесцентной конфокальной микроскопии можно с помощью метода поляризационной модуляции изучать вращение отдельных молекул красителей, внедренных в тонкую полимерную матрицу, которая нанесена на стеклянную поверхность, см. Рис.3.2.11.



Рис. 3.2.10. 3D-(цветной)видеообраз спектров люминесценции стильбена и трех стандартных канцерогенов (антрацен, нафтален, пирен) в спиртовом растворе с концентрацией 0.2ppм(вверху) и. 0.05ppм(внизу). Данные получены в NIST.

Видео-изображение люминесценцирующей молекулы формируется в результате сканирования сфокусированного поляризованного лазерного пучка, падающего на образец и собирающего с помощью высокоапертурной оптики люминесценцию от образца, где находятся молекулы красителя.



Рис. 3.2.10. 2D-видео-изображение полимерной пленки с внедренным красителем. Сетчатая картина характеризует особенности времен затухания люминесценции в разных участках полимера. Данные получены в Nytek Instruments.

В результате специального способа сканирования лазера (по вертикали быстро, а по горизонтали медленно) удается регистрировать картину в виде полосок, которые отражают фазовую характеристику излучателя. Молекулы в результате поворота в процессе сканирования показывают фазовый сдвиг, который отображается в виде полосок. Например, молекула красителя в положении b) находится в стационарном состоянии, тогда как по мере смещения от  $c) \rightarrow g$ ) имеет место увеличение вращательного движения. Время поворота составляло около 30 сек, а временная разрешающая способность составляла 32 мс. Было обнаружено, что активность вращательного движения нарастает по мере уменьшения толщины пленки, что связывается с увеличением нарушения порядка в поверхностных слоях пленки, где находится молекулы красителя.



Рис. 3.2.11. 2D-видео-образ люминесценцирующих молекул красителя в тонкой полимерной пленке. Различные элементы рисунка показывают разную динамику вращательного движения молекул красителя. Данные получены в NIST.

Новые нанокристаллические материалы, синтезированные по специальной технологии, где кристаллические образования, внедренные в полимерную обладают матрицу, имеют размеры 2-6нм И новыми оптическими свойствами. Например, кванторазмерными кристалл сульфид кадмия В массивном состоянии не обладает люминесценцией. Однако для нанокристалла квантовые ограничения модифицируют электронную структуру CdS. Разный цвет люминесценции нанокристаллов подтверждает кванто-размерный эффект для такого рода систем, внедренных в полимерную матрицу, см. Рис.3.2.12. Из рисунка виден системный сдвиг в коротковолновую сторону ("голубой" сдвиг) по мере роста размеров нанокристаллов CdS.



Рис. 3.2.12. Слева. Люминесценция нанокристаллов CdS разных размеров. Справа. Люминесценция одиночных квантовых точек CdSe в зависимости от времени. За периодом эмиссии наблюдается период покоя, когда эмиссия долго отсутствует. Данные получены в NIST.

На Рис. 3.2.13 показаны особенности люминесценции шарика полистирола с красителем. Обращает внимание заметно больший размер зоны люминесценции по сравнению с геометрическими размерами излучателя.



Рис. 3.2.13. Внизу. 3D-видеоизображение шарика полистирола Ø80нм с красителем, получено методом ACM. Вверху. 3D-видео-изображение люминесценции, полученное при возбуждении с помощью СБОМ, с диаметром пробника 2-3 нм. Данные получены в NIST. Прямым примером нового гибридного органико-неорганического материала, перспективного для использования в качестве светочувствительного датчика может служить система на основе нанокристаллического YAG:Ce3+, к которому присоединена биоактивная молекула, см.Рис. 3.2.14.

Применение YAG:Ce3+ в качестве светочувствительного сенсора имеет определенные преимущества:

1) возбуждение можно осуществлять с помощью голубого света, который не влияет на живые клетки;

2) нанокристаллический YAG:Ce3+ имеет высокий выход люминесценции до 20-40%, 3) YAG:Ce3+ химически устойчив и не токсичен. Пришитая к нанокристаллу YAG:Ce3+ биоактивная молекула прикрепляется затем к более крупной полимерной частице. При облучении такой системы синим светом нанокристалл YAG:Ce3+ переизлучает зеленый свет.



Рис. 3.2.14. Изображения шариков сополимера полистирола. (а), (b), (d), (e) - с пришитыми нанокристаллами YAG:Ce3+ (средний размер 9,5нм). (с)-исходный шарик (в отсутствии нанокристаллов YAG:Ce3+).

(а): микроскопическое изображение в светлом поле, (b): изображение люминесценцирующих шариков. Картины (c), (d), (e) получены на сканирующем электронном микроскопе.

А - Ех.-спектр возбуждающего излучения, Ет.-спектр люминесценции YAG:Ce3+.

При рассмотрении изображения, видно, что поверхность шариков полистирола в исходном виде гладкая(c), а после подшивки YAG:Ce3+ с биоактивной молекулой (d) поверхность шарика полистирола становится диффузной. Этот пример показывает, что присоединение YAG:Ce3+ к другой биомолекуле, например ДНК, может иметь хорошие перспективы для разработки оптических сенсоров, позволяющих контролировать свойства биомолекул.

Литература к разделу 3.2

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии (Структурные методы и оптическая спектроскопия).М.: Высш. школа, 1987, 367с.

2. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Учеб. пособие. Л.: Изд.ЛГУ, 1987, 216с.

3. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.

4. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, 616с.

5. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А.

6. Безызлучательный перенос энергии электромагнитного возбуждения. Л.: Наука, 1977, 311с.

7. Орлова А.О., Маслов В.Г. Метод определения компонент смеси по двумерным спектрам люминесценции. Оптич. журнал, 2001, Т.68, №1, С.25-28.

8. Орлова А.О. Анализ многокомпонентной смеси по двумерным спектрам люминесценции. Современные технологии. Труды молодых ученых ИТМО. П/ред. С.А. Козлова, СПб, ИТМО (ТУ), 2001, с.24-31.

9. Орлова А.О., Маслов В.Г. Применение метода последовательных исключений для определения люминесцирующих компонент фотосинтезирующих объектов.// Оптич. журнал, 2002, Т.69, №3, С.21-24.

10. http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article http://www.princetoninstruments.com/Uploads/Princeton/Documents/Brochures/Prin ceton\_Instruments\_Spectroscopy\_Brochure\_Mar-08.pdf

11. NIST Physics Laboratory "Technical Activities 2000" Optical Technology Division http://physics.nist.gov/TechAct.2000/Div844/div844c.html

12. http://www.nytek.ru/Article\_384.html

13. Ryo Asakura, Tetsuhiko Isobe, Kiyoshi Kurokawa, Hideki Aizawa, Michio Ohkubo. Tagging of avidin immobilized beads with biotinylated YAG:Ce3+ nanocrystal phosphor. Anal. Bioanal. Chem. 2006, 386, p.1641–1647

14. U. Schmidt, A. Jauss, W. Ibach, K. Weishaupt, O. Hollricher. Nondestructive, High-Resolution Materials Characterization with the Confocal Raman-AFM. Microscopy Today, May, p.30-34, 2005

# 3.3. Основы дисперсионной спектрофотометрии

Основные спектрофотометры по общим принципам устройства можно разделить на две группы. Первая включает приборы с последовательным сканированием и регистрацией спектра с помощью одноканального приемника, а вторая — спектрофотометры, в которых на приемник попадает излучение всего изучаемого спектрального диапазона. Приборы и той и другой групп могут быть диспергирующие и недиспергирующие. Диспергирующие приборы первой группы — это до недавнего времени наиболее распространенные сканирующие спектрометры. К недиспергирующим приборам в настоящее время относятся, получившие широкое распространение, Фурьеспектрофотометры.

Диспергирующие ИК спектрометры бывают одно и двухлучевыми. Чтобы получить спектр нужно зарегистрировать сигнал от образца, а также сигнал от источника.

Принимая интенсивность при каждой  $\lambda$  в этих спектрах соответственно как І  $\lambda$  и  $I_0\lambda$ , находят значение пропускания  $T_n = (I\lambda / I_0\lambda)*100\%$  и строят спектральную кривую в зависимости от  $\lambda$  (или v) или аналогично для поглощения (1 - T)\*100%, или оптической плотности A =lg(1/T).

## Диспергирующие спектрометры

## Основные элементы спектрометра

Спектрофотометр, предназначенный для получения спектров поглощения в оптическом диапазоне частот, состоит из следующих основных блоков: 1) источника излучения, характеризуемого сплошным спектром; 2) монохроматора для спектрального разложения излучения; 3) приемника излучения; 4) усилительной системы; 5) регистрирующего устройства.



Рис.3.3.1. Принципиальная схема монохроматора.

Монохроматор является главной оптической частью любого спектрофотометра. Основным элементом обычного монохроматора служит так называемый диспергирующий элемент — призма (или дифракционная решетка), осуществлявшие процесс разложения падающего излучения в спектр.

На Рис.3.3.1 показана типовая обобщенная схема монохроматора. Здесь Щ<sub>1</sub>—входная щель, на которую фокусируется исследуемое излучение; О<sub>1</sub> — объектив коллиматора (в его фокальной плоскости помещена щель Щ<sub>1</sub>),

служащий для создания параллельного пучка лучей, направленного на диспергирующее устройство ДУ (призма или дифракционная решетка); О<sub>2</sub> объектив камеры, предназначенный для создания из системы параллельных пучков разных длин волн  $\lambda$  (например,  $\lambda$  и  $\lambda + \Delta \lambda$ ) системы монохроматических изображений входной щели (спектр) в своей фокальной плоскости; Щ2выходная щель монохроматора (в фокальной плоскости объектива O<sub>2</sub>), посредством которой можно выделить из спектра определенный интервал длин волн (или частот) и направить этот световой поток на приемник радиации, помещенный за щелью Щ<sub>2</sub>. Спектр, получаемый в фокальной плоскости объектива камеры О<sub>2</sub>, представляет собой совокупность монохроматических изображений входной щели, смещенных друг относительно друга за счет различия в углах отклонения призмой (или решеткой) пучков различных длин волн. Поворот диспергирующего устройства ДУ приводит к перемещению спектра вдоль выходной щели Щ<sub>2</sub> и последовательному выделению разных длин волн. Такой процесс называется сканированием спектра. Таким образом, монохроматор представляет собой прибор, разлагающий сигнал сложного спектрального состава на его гармонические составляющие.

Монохроматор обладает набором параметров, важнейшими из которых являются линейная дисперсия, разрешающая сила и светосила прибора.

1. Линейная дисперсия D характеризует величину спектрального интервала, приходящегося на определенный линейный интервал в фокальной плоскости объектива (O<sub>2</sub>). Так, если изображения щели Щ<sub>1</sub> для длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  находятся в спектре на расстоянии  $\Delta l$  друг от друга, то  $D = \Delta l / \Delta \lambda$ , где  $\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2$ . Таким образом, линейная дисперсия D= d $\lambda$ /dl показывает, какой интервал длин волн (или частот) укладывается на линейном интервале dl в плоскости изображения спектра. Очевидно, чем выше D, тем при прочих равных условиях дальше отстоят друг от друга изображения, соответствующие длинам волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

Зная *D*, можно найти такую важную характеристику монохроматора, как спектральная ширина щели *s*, которая определяется следующим приближенным выражением:

# $s=(1/D)\cdot h=(dl/d\lambda)\cdot h$

, где h — геометрическая ширина выходной щели Щ<sub>2</sub>. Как следует из формулы, спектральная ширина щели равна интервалу длин волн  $\Delta\lambda$  (или частот  $\Delta v$ ) выделяемому из спектра выходной щельюЩ<sub>2</sub>. Иными словами, это ширина выходной щели в длинах волн  $\lambda$  или частотах v.

Разрешающая сила R определяет минимальное расстояние  $\Delta\lambda$  между двумя спектральными полосами, которые могут быть разрешены с помощью данного монохроматора. Разрешающая сила R выражается формулой:

$$R = \lambda / \Delta \lambda$$

и имеет различные значения в разных областях спектра, поскольку для призменных приборов она зависит от дисперсии призмы, которая, как известно, наибольшая в коротковолновой области спектра. 3. Светосила монохроматора *S* характеризует наибольшую величину светового потока, который может быть пропущен через данный прибор. Светосила определяется величиной телесного угла, под которым из центра входной щели Щ<sub>1</sub> видны края объектива коллиматора O<sub>1</sub>. Обычно светосилу выражают через так называемое относительное отверстие монохроматора:

$$S=(d_1/f_1)^2,$$

где  $d_1$  и  $f_1$  — диаметр и фокусное расстояние объектива  $O_1$ .

Понятие об относительном отверстии позволяет рассмотреть вопрос о правильном освещении входной щели спектрометра. Оптимальными условиями освещения являются такие, при которых апертуры осветителя и монохроматора равны. В противном случае либо не будет полностью использоваться светосила спектрометра, либо в монохроматор попадет рассеянный паразитный свет, минующий диспергирующий элемент, но способный попасть на выходную щель.

Принцип спектрометрических измерений при реализации разных методов анализа обладает значительной общностью в схеме измерений и в элементной базе, что наглядно видно из Рис.3.3.2, на котором для примера сопоставлены три схемы атомного анализа: абсорбционный, флуоресцентный и эмиссионный.

В схеме абсорбционного анализа спектральная лампа излучает линейчатый спектр, в котором присутствуют характеристические линии элементов, которые должны анализироваться. Горелка или другой термических источник атомизирует исследуемое вещество, находящееся в растворенном виде. Нейтральные атомы вещества, после того как они преобразуются в паровую фазу, будут поглощать в характеристических участках спектра. В итоге будет ослабление светового потока источника, которое будет пропорционально концентрации вещества в пробе. Приемник регистрирует сигнал, который затем обрабатывается в приемно-регистрирующей части прибора.

В схеме флуоресцентного анализа спектральная лампа возбуждает пары анализируемого вещества, которые после релаксируют на основной уровень и излучают характеристические линии своего спектра.

В эмиссионном методе анализа горелка сама служит термическим источником возбуждения атомов, излучение которых выделяется монохроматором и затем регистрируется с помощью приемника.

Современный спектрофотометр является прибором, в котором наряду с оптической частью важную роль играет приемно-усилительно-регистрирующая система. Как и монохроматор, приемно-усилительная система обладает рядом параметров, важнейшими из которых являются абсолютная и относительная спектральная чувствительность, уровень собственных шумов и инерционность.





Рис.3.3.2. Принципиальные оптические схемы спектрального атомного анализа.

1. Абсолютная И относительная спектральная чувствительность характеризует эффективность преобразования энергии излучения в энергию электрических сигналов, а также зависимость этого процесса от спектрального состава излучения. Чем выше чувствительность, тем с большими значениями сигналов приходится иметь дело, что является благоприятным для регистрации спектра фактором. При прочих равных условиях чувствительность определяется типом и качеством используемого приемника, условиями его работы, а также особенностями усилительной и регистрирующей частей спектрометра.
2. Уровень собственных шумов определяется разнообразными случайными процессами в приемно-усилительной системе, которые приводят к нестабильности коэффициента усиления.

3. Инерционность приемно-усилительной системы характеризует скорость ее реакции на поданный сигнал. Время, в течение которого сигнал на выходе достигает уровня (1—1/е), принято называть постоянной времени  $\tau$  приемноусилительной системы. Чем меньше значение  $\tau$ , тем быстрее реагирует радиотехническое устройство на поданный сигнал, и, наоборот, чем больше величина  $\tau$ , тем более инерционным является это устройство.

1.2.Одно - и двухлучевой метод регистрации спектров

Все спектрофотометры, предназначенные для измерения спектров поглощения, можно разделить на две группы—однолучевые и двухлучевые. Однолучевым называется прибор, в котором процесс получения спектра (например, спектра коэффициента пропускания T) требует последовательного исполнения двух операций — сначала измерения спектра источника излучения без образца (I<sub>0</sub>), а затем излучения, прошедшего через образец (I). Путем деления одного спектра на другой получаем  $T=I/I_0$ .

Теперь чаще используется двухлучевая схема, которая позволяет выравнивать фон, т. е. линию полного пропускания, и компенсировать поглощение атмосферных паров H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, а также ослабление пучков окнами кюветы и, если необходимо, поглощение растворителей.

Блок-схема двухлучевого сканирующего ИК спектрометра представлена на Рис.3.3.3. Регистрация спектра осуществляется следующим образом. ИК излучение от источника 1 делится на два пучка. Рабочий пучок проходит через образец -3, а пучок сравнения—через компенсатор в виде клина (гребенки или диафрагмирующей шторки) - 4.

Дополнительно в канал сравнения может быть установлена компенсационная кювета-3', особенно часто это практикуется когда измерения проводятся с жидкостями. С помощью зеркал 2 и 2' пучки сводятся на поворотном модуляторе 5.



Рис.3.3.3. Принципиальная схема двухлучевого сканирующего ИК спектрфотометра

С помощью модулятора пучки поочередно направляются на входную щель монохроматора и через нее на диспергирующий элемент (нарезная 8 дифракционная решетка) -7. При медленном его повороте (или повороте зеркала Литтрова за призмой), осуществляемом мотором развертки 12, через выходную щель 6 монохроматора на приемник 9 последовательно приходят вырезаемые щелью узкие по интервалу длин волн монохроматические лучи. Если излучение данной длины волны в рабочем пучке и пучке сравнения имеет разную интенсивность, например, ослаблено в рабочем пучке поглощением образца, то на приемнике возникает переменный электрический сигнал, поступающий на усилитель 10. После усиления и преобразования этот сигнал отработки 11. который приводит поступает на мотор В движение фотометрический клин 4 до уравнивания потоков в канале образца и канале сравнения (метод оптического нуля). Движение фотометрического клипа связано с движением регистрирующего устройства (с мотором развертки спектра 12) по ординате, а поворот диспергирующего элемента -7-с перемещением пера регистрирующего устройства по абсциссе. Таким образом, градуировки В зависимости ОТ В процессе сканирования может регистрироваться спектр 13 - кривая зависимости пропускания (поглощения) в процентах или оптической плотности образца от волнового числа (или длины волны).

получили Двухлучевые спектрофотометры весьма широкое Они распространение. характеризуются значительным разнообразием конструкций и, в частности, конструкций фотометрического клина. Этот клин ИК-спектрофотометров обычно представляет гребенку, которая для диафрагмирует часть светового пучка в канале сравнения, чем выравнивается образце процессе сканирования. поглощение В В Двухлучевые спектрофотометры работают ПО определенным программам, предусматривающим выполнение оптимальных условий регистрации спектров. Такие приборы удобны для проведения спектро-аналитических исследований. В настоящее время все большее распространение получают приборы недисперсионного типа – Фурье - спектрометры, которые в автоматическом режиме выдают спектр в нужном формате.

спектрофотометры ИК Однолучевые имеют В настоящее время ограниченное применение, однако они обладают некоторыми важными достоинствами. Так. например, особо при проведении тонких спектроскопических экспериментов в узких спектральных интервалах многие исследователи применяя специальные методики измерения (отражение, НПВО, диффузное отражение, фотоакустика и др.) предпочитают пользоваться именно однолучевыми спектрометрами.

Вместе с тем в ближней УФ и видимой области спектра однолучевые спектрометры находят широкое применение, особенно в приборах для рутинного анализа. В последние годы возникли новые тенденции в спектральном приборостроении, которые связаны с появлением планарных приемников (ПЗС матрицы). Эти приемники могут быть выполнены в виде

линеек или плоских приемников, где сенсорные участки-пиксели расположены по двум координатам Х, У. Число таких элементов может быть небольшим 64×64, а может достигать и числа 2048×2048. В результате весь спектр проектируется на такой приемник, что устраняет механизм сканирования. В результате повышается точность и скорость измерений, а также резко упрощается аппаратура. Такая технология измерений спектров получила широкое использование в микроскопии, поскольку обеспечила переход с визуальных наблюдений на регистрацию изображения в цифровом формате. Это в свою очередь привело к появлению программ, обеспечивающих обработку цифровых данных с последующим их представлением в виде 2D- и 3D-видео-образов объекта. В качестве примера на Рис.3.3.4 показана схема дисперсионного УВИ спектрометра с вогнутой дифракционной решеткой и фотодиодной линейкой с 1024 приемными элементами. В результате появляется ряд важных преимуществ:

Надежность в работе, поскольку подвижным элементом является только заслонка. В результате не требуется дополнительных калибровок, поскольку сменными являются только источники (лампа накаливания и дейтериевая лампа).

Высокая повторяемость результатов измерений достигается за счет неподвижной решетки и приемника. В результате отсутствуют ошибки, вносимые движущимися элементами прибора.

Скорость регистрации одного спектра составляет около 0.1 сек, у сканирующих приборов время регистрации составляет 20-30 сек.

Фотодиодный многоэлементный приемник позволяет хранить спектры в ЭВМ, что полезно для последующих сопоставлений при изучении аналогичных объектов.

Низкие эксплуатационные расходы на поддержание прибора, поскольку имеется только один подвижный элемент (заслонка).

Для образцов и приставок организовано открытое кюветное пространство, что позволяет повысить производительность работы с образцами, так как не надо закрывать или открывать камеру с образцами. Это упрощает операции по установке образцов и в целом способствует улучшению результатов измерений.

Многоэлементные приемники получили широкое применение в ИК- и КР (Раман) микроскопии, что в дополнении с современными методами машинной обработки сигнала по алгоритму Фурье позволило представлять данные измерений в новом качестве в виде химических и/или спектроскопических 2Dили 3D- видео-образов(Image) объекта. Это новое направление в молекулярной спектроскопии обязано удачному использованию преимуществ, которые появляются при совместном применении метода Фурье спектроскопии и многоэлементного приемника, обладающего чувствительностью в широкой спектральной области, см. например, Рис.3.3.5. Эшелле в схеме, приведенной на Рис.3.3.5 работает в высоких порядках спектра, призма с малым углом преломления, установленная перед эшелле, разводит эти порядки, которые с помощью фокусирующей оптики проектируются на плоский многоэлементный приемник. Преимущество такой системы заключается в высокой дисперсии и одновременной регистрацией всего спектра, что имеет принципиальное значение для изучения быстропротекающих процессов.



Рис.3.3.4. Схема дисперсионного УВИ спектрометра с вогнутой дифракционной решеткой и ПЗС линейкой 1024 пикселей. *Agilent* 8453 UY-Visible Spectrophotometer (USA).



Рис.3.3.5. Слева. Схема УВИ спектрометра со скрещенной дисперсией и матричным приемником(**CCD**), разработка *Princeton Instruments* (USA). 1-Входная щель, 2-коллимирующее зеркало, 3-эшелле, 4-призма со скрещенной дисперсией, 5-фокусирующее зеркало, 6- ССD-камера. Справа. Матричный приемник(**ICCD**-камера) с повышенной чувствительностью, разработка *Princeton Instruments* (USA).

Ниже сопоставлены методы регистрации спектра комбинационного рассеяния на традиционном дисперсионном приборе и на приборе с многоэлементным приемником, см. Рис.3.3.6а, б.



Рис.3.3.6а.Оптическая схема дисперсионного Раман-спектрометра (схема Черни-Тернера) с поворотной дифракционной решеткой.

#### Недостатки:

Смена диапазонов занимает определенное время (до 10 с), что увеличивает срок получения спектра во всем диапазоне,

Разные части спектрального диапазона получаются в разное время, в результате возможно искажение результатов при изучении кинетики и мониторинга химических реакций.



Рис.3.3.66. Схема RamanStation 400, выполнена на основе скрещенной дисперсии и приемника ССD (эшелле-технология PerkinElmer, USA). В правой части в увеличенном масштабе показано, что весь спектральный интервал 3000-100см-1 разбит на 4 части и спроецирован на плоский матричный приемник 1024 пикселей.

## Преимущества:

Высокая скорость регистрации спектра, нет подвижных частей, высокоточная калибровка,

Возможен анализ единичных объектов, таких как: предметные стекла для микроскопии, кюветы и капилляры; автоматизированный предметный столик позволяет проводить последовательный анализ нескольких таких объектов:

- единичная точка,
- большое пятно,
- анализ по сетке (картирование по сетке),
- сканирование по линии,
- профиль по высоте.

Основные преимущества спектроскопии комбинационного рассеяния:

- не требуется пробоподготовка,
- несложный бесконтактный анализ,
- широкий диапазон выбора образцов разных типов,
- образцы могут быть прозрачными или непрозрачными,
- образцы могут быть водосодержащими, или содержащими другие растворители,
- возможен анализ сквозь пластик, стекло, кварц, окись алюминия в различных сосудах и упаковке,
- поддержка волоконной оптики до 100 м,
- возможен анализ на длинах волн ниже 100cm<sup>-1</sup>.

### 3.4. Основы Фурье-спектрометрии

Фурье-спектроскопия по сравнению с приборами дисперсионного типа имеет ряд важных достоинств. Два главных преимущества интерферометров перед обычными спектрометрами заключаются в следующем. Во-первых, это выигрыш в энергии за счет того, что при сканировании в каждый момент времени на приемник попадает излучение всего исследуемого спектрального диапазона длин волн, а не узкий его участок, определяемый в монохроматоре обычного прибора диспергирующей системой и щелями. Иными словами, в интерферометре в течение всего времени сканирования получается информация одновременно обо всем исследуемом спектральном диапазоне, а в обычном спектрометре в разные моменты времени получается информация только об узких спектральных полосах исследуемого диапазона. Данное преимущество интерферометров особенно длинноволновой важно В области, где интенсивность излучения источника мала и отношение сигнала к шуму является лимитирующим фактором.

Во-вторых, большой выигрыш дает возможность повышения разрешающей силы интерферометра без уменьшения потока лучистой энергии. Разрешающая способность Фурье-спектрометра пропорциональна максимальной разности хода пучков и, чтобы повысить, например, вдвое разрешение спектра, нужно просто удвоить длину перемещения зеркала, т.е. и

время регистрации. Не накладывает больших ограничений на разрешение апертура, и можно использовать большие телесные углы, как у источника, так и у приемника. У дифракционных спектрометров разрешение находится в обратно пропорциональной зависимости от ширины щелей, а энергия, попадающая на приемник, пропорциональна квадрату площади двух одинаковых щелей. Если вдвое уменьшить ширину щелей (для повышения разрешения), то сигнал уменьшится в четыре раза и для сохранения отношения сигнала к шуму время регистрации необходимо увеличить в 16 раз.

В интерферометрах проще, чем в дифракционных спектрометрах, осуществляется фильтрация излучения нужного спектрального диапазона, т.е. значительно упрощается проблема устранения паразитного или рассеянного света.

Указанные преимущества обеспечивают такие достоинства Фурьеспектроскопии, как очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала; очень высокое разрешение и высокая точность определения волновых чисел; быстродействие, т. е. возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен см<sup>-1</sup> составляет менее 1 сек и др. Эти достоинства и определяют большие, зачастую уникальные возможности Фурье-спектроскопии, которая находит широкое применение в различных направлениях науки и техники.

Рассмотрим принцип действия ИК Фурье-спектрометра, основу которого оставляет интерферометр типа Майкельсона, Рис.3.4.1.





Рассмотрим случай монохроматического источника. Половина излучения источника, отражаясь от полупрозрачного зеркала светоделителя, направляется на зеркало M<sub>1</sub> отражается и вновь через светоделитель попадает на приемник.



Рис.3.4.2. Интерферометр в зависимости от смешения зеркала М2 для монохроматического источника. ачастота монохроматического источника, б-выходной сигнал с приемника зависимости в ОТ смешения зеркала M2 лля монохроматического источника, сдля полихроматического источника типа АЧТ. В положении **Δ**Х=0 оба интерферометра имеют плеча одинаковую длину L.

Другая часть излучения проходит сквозь светоделитель к зеркалу  $M_2$ , отражающему его обратно к светоделителю, который частично отражает излучение на приемник. Когда оптические пути обоих плеч интерферометра равны, два пучка интерферируют с усилением амплитуды. Если зеркало  $M_2$  смещено в каком-либо направлении на расстояние  $\pi/4$ , то путь излучения в этом плече изменяется на  $2\pi/4$  или  $\pi/2$  и оба пучка, интерферируя, взаимно ослабляются. По мере движения зеркала  $M_2$  на расстояние  $\pi$  /4 периодически возникает интерференция с усилением или ослаблением излучения Разница длин оптических путей двух плеч интерферометра называется *разностью хода*. В ИК-интерферометрах максимальная разность хода лежит обычно в пределах от 2 до 21см. По мере движения зеркала  $M_2$  приемник «видит» световой пучок, интенсивность которого меняется по косинусоидальному закону. Если 1(x) - интенсивность света, попадающего на приемник, x - смещение зеркала в сантиметрах, B(v)-интенсивность источника как функция частоты н в см, то уравнение для сигнала имеет вид

$$I(x) = B(v)Cos(2\pi xv)$$
(3.1)

Если теперь добавить второй монохроматический источник, имеющий другую частоту, то результирующая зависимость в координатах «положение зеркала - интенсивность» будет выглядеть так, как показано на Рис.3.4.2,*a*, за исключением того, что пики будут касаться оси абсцисс при других положениях. Приемник будет «видеть» сумму двух косинусоидальных волн, или

$$I(x) = B(v_1)Cos(2\pi x v_1) + B(v_2)Cos(2\pi x v_2)$$
(3.2)

Если добавлять третью, четвертую и т. д. до бесконечного числа частот (т. е. рассматривать полихроматический источник), то в приемнике возникает сигнал от суммы косинусоидальных волн:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(v) Cos(2\pi x v) dv$$
(3.3)

Этот сигнал будет в основном постоянным для большинства положений подвижного зеркала, но, когда оба плеча интерферометра имеют одинаковую длину оптического пути, все косинусоидальные волны находятся в фазе и на интерферограмме будет наблюдаться «центральный всплеск» (Рис.3.4.2.б). (На практике идеально полихроматического источника не существует, так как всегда имеется некоторое атмосферное поглощение. Поэтому в области крыльев интерферограммы будут наблюдаться затухающие колебания -«вигли». Чтобы понять, как возникает интерферограмма и как происходит ее (расшифровка) при наличии полос поглощения, можно декодирование сходные использовать рассуждения. Предположим, что теперь ИЗ полихроматического источника вычитается одна частота (т. е. вводится полоса поглощения).



Рис.3.4.3. Вверху. Интерферограмма излучения черного тела, прошедшего через пленку полимера; Внизу. ИК-спектр полимера, полученный по однолучевой схеме.

Вдоль интерферограммы возникает обратная косинусоидальная волна с этой частотой. Вычитание второй частоты приведет к вычитанию второй косинусоидальной волны и т. д. Результирующая интерферограмма будет синтезирована из всех частот, за исключением тех, что поглощены образцом. Типичная интерферограмма и результирующий спектр полистирола, полученный на однолучевом приборе, показаны на Рис.3.4.3.

Уравнение (3) является одним из двух уравнений преобразования Фурье по косинусам. Второе уравнение имеет следующий вид:

$$B(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) Cos(2\pi x v) dx$$
(3.4)

Эти два уравнения определяют взаимосвязь между интерферограммой и спектром. Спектры референтного сигнала и сигнала с образцом, полученные на основе преобразование, соответствующих, интерферограмм показаны в верхней части Рис.3.4.4. Отношение этих сигналов дает спектр пропускания образца,

Рис.3.4.4. Преобразование интерферограммы нижняя часть спектр В использованием производится ЭВМ специального на с алгоритма преобразования. Для расчета спектра в интервале 400-3800 см<sup>-1</sup> с разрешением 0,5 см<sup>-1</sup> требуется примерно 16000 машинных слов.



Рис.3.4.4. Вверху. Однолучевые ИКспектры референтного источника (АЧТ) и спектр образца (полимерная пленка); Внизу. ИК-спектр пленки полимера, полученный в виде отношения двух верхних спектров.

Поскольку на практике протяженность интерферограммы не может быть от  $+\infty$  до  $-\infty$ , ее ограничивают, используя подходящую сглаживающую математическую функцию. В случае прямоугольной функции, представленной на Рис.3.4.5 получается после Фурье-преобразования косинусоидальная волна, а результирующая функция имеет вид, показанный на Рис.3.4.5, *г*.



Рис.3.4.5. Влияние прямоугольной аподизирующей функции.

*а* — бесконечная косинусоидальная волна;

б — сглаживающая функция;

*в* — косинусоидальная волна, получающаяся в результате перемножения функций а *и б; г* — изображение преобразования Фурье сглаженной косинусоидальной волны.

Боковые сигналы могут быть подавлены умножением интерферограммы на *аподизирующую* функцию, такую, как треугольная или трапецеидальная (Рис.3.4.6).



Используются и другие аподизирующие функции, от выбора которых зависят отчасти разрешение, контур полос и фотометрическая точность измерения поглощения, см. Рис.3.4.6. Аподизация— операция уменьшения побочных максимумов за счет выбора подходящей функции выходного отверстия, на которую умножается интерферограмма.

Приближенный расчет выигрыша энергии в интерферометре по сравнению с диспергирующим спектрометром дает превосходный результат. Мы уже обсуждали выигрыш Фелжетта  $\sqrt{N}$ , где N — число разрешаемых элементов (N = 3400 и  $\sqrt{N}$  = 58 для интервала 3800-400 = 3400 см<sup>-1</sup> при разрешающей способности 1 см<sup>-1</sup>). Дополнительно интерферометр имеет более высокий геометрический фактор-коэффициент, называемый выигрышем Жакино (по имени французского исследователя), и его появление можно объяснить тем, что входное отверстие интерферометра имеет круглую, а не щелеобразную форму. За счет этого от интерферометра ожидается выигрыш в энергии в 80-200 раз. Однако наблюдаемый в действительности выигрыш для отношения сигнал/шум гораздо меньше-примерно в 3-10 раз по сравнению с дифракционным спектрометром. Этот выигрыш сложным образом зависит от разрешения, длины волны, типа приемника и других факторов. Для современных спектрометров главной причиной указанного несоответствия является МЭШ (мощность, эквивалентная шуму) приемника на основе триглицинсульфата (ТГС), которая в 20 раз ниже, чем у термоэлемента.



Рис.3.4.7. Схема Фурье-спектрометра Spectrum 400, PerkinElmer(USA).

2-стабилизированный 1интерферометр Dynoscan, ИК-источник, 3стабилизированный по температуре DTGS приемник, 4-дополнительный охлаждаемый диафрагма J-Stop,6-устройство 5-регулируемая приемник (МСТ), для Sigma-delta преобразования, 7-дополнительная фокусирующая оптика, 8-зеркало для микроскопа(опционально), 9-механизм смены двух ИК-излучателей, 10-светоделитель, 11интегрированный блок электроники.

В этой же связи хорошо сконструированный разделитель пучков по своим параметрам может быть лучше решетки, однако некоторые из ранее созданных разделителей менее эффективны. Ниже 600 см<sup>-1</sup> разделитель пучков из Ge/KBr работает хуже, чем решетка. В циклическом режиме дифракционный прибор превосходит интерферометр. Большая светосила Фурье-спектрометров позволяет получать спектр за секунды, а при необходимости и за доли секунды. Компановка основных узлов и элементов типичного Фурье-спектрометра показана на Рис.3.4.7.

В современных серийных Фурье-спектрометрах среднего разрешения около 1-2 см<sup>-1</sup> разность хода обеспечивается не за счет линейного перемещения одного из зеркал интерферометра, а за счет поворота уголково-возвратного отражателя (Rock Solid), см. Рис.3.4.8. Это существенно упрощает конструкцию интерферометра и повышает ее надежность и стабильность.



Рис.3.4.8. Схема работы уголково-возвратного отражателя Rock Solid, устанавливаемого на Фурье-спектрометрах Bruker. В верхней части рисунка показано влияние непараллельности смещения плоского зеркала на изменение направления отраженного луча.

На Рис.3.4.9 показан спектр НПВО полипропилена, полученный на серийном Фурье-спектрометре за 5 секунд.



Рис.3.4.9. Спектр НПВО полипропилена. Время регистрации спектра 5 секунд.

Считают, что дальнейшее улучшение работы интерферометров связано с использованием процесса путем введения преломляющих материалов в одно плечо интерферометра. Чтобы в интерферометре не происходило потери информации, все полосы должны иметь близкую амплитуду, соответствующую возможностям записывающего устройства. С этой целью в каждое из плеч интерферометра вводят пластинки с различающейся дисперсией.



Рис.3.4.10. Слева фото биообъекта. Справа вверху ИК Фурье-спектры карбоната гидрокисилапатита (минерал) и матрикса. Внизу 2D-видеообраз объекта в ИК лучах. Расщепление улучшает отношение сигнал/шум, если шум обусловлен ограниченностью динамического диапазона записывающей системы. Центральный пик интерферограммы, таким образом, уширяется. При этом расчеты усложняются, но отношение сигнал/шум улучшается.

#### Направления развития Фурье-спектрометрии

В силу своих уникальных характеристик Фурье-спектрометрия применима к решению ряда специальных проблем, включая экологические, которые было бы трудно или невозможно решить с помощью дисперсионного спектрометра.

Большой выигрыш отношения сигнал/шум в регистрируемом спектре до нескольких порядков обусловил стремительное развитие Фурье-спектрометрии (ФС). В начале своего развития ФС использовалась главным образом для длинноволнового участка спектра (λ≥20мкм) в связи с тем, что точности, предъявляемые к оптико-механической части прибора, пропорциональны длине волны. В настоящее время имеются ФС, работающие от 0,2мкм. Серийный ФС фирмы BRUKER IFS 120HR имеет спектральное разрешение 0,002 см<sup>-1</sup>, то есть относительное разрешение в стандартном спектральном диапазоне достигает 2400000, и работает в спектральной области от 42000 до 5 см<sup>-1</sup>, то есть от 0,24 до 2000мкм (стандартная область 4800 -450 см<sup>-1</sup>, то есть от 2,08 до 22,2 мкм). Относительная точность привязки шкалы волновых чисел в этом приборе не хуже  $0.5 \times 10^{-7}$  и абсолютная не хуже  $5 \times 10^{-7}$ см<sup>-1</sup>. На основе микротехнологий разработан самый миниатюрный на настоящее время ФС, имеющий размеры 5х4х3 мм<sup>3</sup>, работающий в видимой области спектра (550-700 нм) и спектральное разрешение 4нм обеспечивающий  $\Delta\lambda =$ на  $\lambda = 633$ HM. Подавляющее большинство космических спектрометров, особенно для ИК области спектра, работают также на этом принципе. В качестве примера на Рис.3.4.11 приведен спектр метана, полученный с помощью космического ИК-Фурье-спектрометра при полете на разных орбитах вблизи Марса.

Наряду с получением традиционных спектров современные Фурьеспектрометры могут получать спектральные 2-х и 3-х мерные видеоизображения. Установив многоэлементный матричный фотоприемник в фокальной плоскости выходного коллиматора снимая И отдельные интерферограммы с каждого пикселя (каждого элемента матрицы), можно получить одновременно, как спектральное разрешение, в зависимости от достигнутой за время сканирования подвижного зеркала разности хода, так и пространственное разрешение ПО ДВУМ координатам пространства, В зависимости от числа элементов в строках и столбцах приемной матрицы. Так сформулировано одно новое преимущество динамических было еще Фурье-спектрометров (изменяющих разность хода времени) BO над классическими приборами. В этих приборах при постановке матрицы на выходе спектрального прибора, получаем спектральное разрешение только по одной координате, а по другой координате получаем пространственное разрешение, что иногда усложняет привязку и обработку сигнала. В отличие OT динамических Фурье-спектрометров, в которых изменение разности хода ведется во времени, в статических Фурье-спектрометрах изменение разности

122



Рис.3.4.11. Толстая черная кривая - спектр метана измеренный на Марсе, где концентрация **СН4** была наибольшая. Красная линия - расчетный спектр для давления 35ррb в атмосферных условиях Земли. **S**-сильная, **W**-средняя интенсивность полосы.

хода осуществляется в пространстве. Например, наклоном одного из зеркал интерферометра Майкельсона или с помощью интерферометра сдвига.

Отсутствие подвижных частей дает возможность использования этих приборов даже в УФ области спектра. При использовании линейки приемников максимально возможна быстрая регистрация интерферограммы, быстродействием ограничивающаяся величиной только приемника И Энергетические регистрируемого сигнала. соотношения сигнал/шум В статических ФС ближе всего к классическим полихроматорам. Но, как и всем ФС, им присущ большой геометрический фактор, даже превосходящий геометрический фактор динамических ФС, широкий рабочий спектральный диапазон, возможность точно привязать шкалу длин волн по одному Особый калибровочному эталону. интерес представляют недорогие, компактные, нерасстраиваемые Фурье-спектрометры (ФС) статического типа, не содержащие подвижных оптических элементов. Развитие оптической элементной базы позволяет создавать эти приборы в супермалогабаритном исполнении, если принципы поляризации излучения и соответствующие аппаратные средства выбраны за основу формирования оптической схемы. Это создает перспективу получения приборов нового поколения суперминиатюрных, нерасстраиваемых, но обладающих всеми обычными преимуществами статических ФС. Пример схемного решения такого ФС приведен на Рис.3.4.12. Высокий научно-технический уровень разработки определяется включением в состав прибора оригинальных поляризационных ПЗС фотоприемника компьютера, призм, многоэлементного И информации. осуществляющего обработку Выбор среди возможных поляризационных схем в пользу схемы на двух призмах Волластона объясняется возможностью микроминиатюризации прибора, поскольку при этом отсутствует выходной Фурье-объектив, а значит схема сразу становится короче на величину его фокусного расстояния.



Рис.3.4.12. Принципиальная оптическая схема статического Фурье-спектрометра поляризационного типа. Разработка ВНЦ «ГОИ им. С.И.Вавилова»:1-исследуемый источник излучения, 2-объектив, 3-полосовой фильтр и/или исследуемый образец; 4,5-поляризаторы; б, 7-призмы Волластона; 8- ПЗС матрица.

Две призмы Волластона с углами клиньев  $\theta_1$  и  $\theta_2$  и соответственно углами расщепления  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , имеющие толщины  $f_1$  и  $f_2$ , расположены на расстоянии а друг от друга. Направления оптических осей в клиньях призм обозначены стрелками и точками. Лучи с ортогональными поляризациями пространственно разводятся первой призмой на угол  $\alpha_1$  и затем сводятся второй призмой на некотором расстоянии b от выходной грани последней призмы, где они интерферируют. Возможность интерференции обеспечивается установкой призм между двумя поляризаторами 4 и 5, плоскости пропускания которых параллельны и составляют угол  $45^{\circ}$  с главными направлениями призм. Интерференционная картина представляет собой систему полос, параллельных ребрам клиньев. Нулевая полоса располагается в серединной плоскости. Разность хода  $\Delta$  в плоскости локализации интерферограммы пропорциональна разности углов разведения  $\alpha_1 - \alpha_2$  призм, при малых значениях которых она составляет

$$\Delta(\lambda) = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot x ,$$

где х - пространственная координата, совпадающая с направлением изменения разности хода в интерферограмме.

При этом  $\Delta$  является также и функцией длины волны  $\lambda$ , поскольку

 $\alpha_{1,2} = 2\mu(\lambda)tg\theta_{1,2},$ 

где  $\mu(\lambda)$  - разность показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей для кристаллического шпата. Разность хода  $\Delta$  возрастает пропорционально расстоянию х от центра картины. Для малых углов  $\alpha$  приближенное соотношение имеет вид:  $\Delta \cong x(\alpha_1 - \alpha_2)$ .

Предельное значение телесного угла входного отверстия для поляризационного СФС определяется из условия: изменение разности хода между наклонными и осевыми пучками лучей равно половине длины волны.

Расчетная формула для максимального значения imax линейного угла с оптической осью имеет вид:

$$i_{\max} = [2\lambda n_0^2 n_e t (n_0 - n_e)]^{\frac{1}{2}}$$

где t =f<sub>1</sub>+f<sub>2</sub>- суммарная толщина обеих призм Волластона, *n<sub>o</sub>* и *n<sub>e</sub>* показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей.

На положение плоскости локализации наибольшее влияние оказывают разности углов α и расстояние между призмами а. Вынос плоскости локализации увеличивается при уменьшении (α<sub>1</sub> - α<sub>2</sub>) и увеличении а. Приемник устанавливается так, чтобы его чувствительная площадка совпадала с плоскостью интерференционной картины и нулевая полоса располагалась в центре.

Рабочие параметры такого СФС:

Область спектра, мкм	0,4 – 0,7
Разрешение, нм	1,0
Размер ПЗС	13мм × 500мкм
Число элементов (пикселей)	1024

На Рис.3.4.13 показан пример записи спектра пропускания пластинки Каталожного пурпурного стекла ПС-11 на описанном макете поляризационного СФС. Схему поляризационного СФС на базе призм Волластона можно трансформировать, если заменить эти призмы одним блоком-фоконом, выполненным из анизотропных кристаллических волокон.



Рис.3.4.13. (а)-интерферограмма спектра пропускания стекла ПС-11, (б)- спектр, соответствующий этой интерферограмме.

Идея такого СФС основывается на явлении распространения света в анизотропном волокне В условиях полного внутреннего отражения. Двулучепреломление в таком волокне и большие различия в, обусловленные сдвигом фаз между ортогональными лучами при их отражении от границы волокна с оптически менее плотной средой и большим числом отражений в малых размерах такого волокне, позволяют В анизотропного фокона реализовать большую разность хода. Изменение разности хода в пространстве обеспечивается различием толщины фокона по координате-Х (вертикальная ось). Поворот фокона вокруг оптической оси позволяет изменять координату, что может быть полезно при разработке видеоспектрометров на этом принципе. Схема такого СФС показана на Рис.3.4.14.



Рис.3.4.14. Принципиальная оптическая схема статического Фурье-спектрометра на фоконе из анизотропных кристаллических волокон:1 - исследуемый источник излучения, 2 - объектив, 3 - полосовой фильтр и/или исследуемый образец; 4,6-линейные поляризаторы; 5-клиновой фокон из анизотропных кристаллических волокон 7- ПЗС матрица.

Следует Фурьетакже отметить, что еше одной особенностью спектрометров является наличие, называемого спектра так фазового интерферограммы. По виду фазового спектра интерферограммы можно определить истинное направление излучения системы источник-приемник для каждой длины волны и наличие движения регистрируемого объекта и направления его движения во время регистрации интерферограммы. Дополнительную информацию, извлекаемую из фазовых спектров Фурьеспектрометра с многоэлементным приемником, можно использовать для распознавания наличия излучающего точечного подвижного объекта в его поле зрения и определения направления движения.

Дальнейшим развитием аппаратуры зональной спектрометрии, которая хорошо зарекомендовала себя при распознавании и идентификации объектов не только по их внешним физическим параметрам, но и по внутренним

физическим и химическим свойствам, являются видеоспектрометры. Эти приборы объединяют в своем составе как аппарат изображения объекта с определенным пространственным разрешением, так И спектральную информация видеоспектрометра аппаратуру. Спектральная обеспечивает получение данных поглощения, отражения и теплового излучения исследуемых естественных и искусственных объектов при различных условиях освещения и состояния окружающей среды, а пространственная информация позволяет судить о форме и размерах, о состоянии движения или покоя, в котором находится объект. Увеличения объема снимаемого, так называемого, "куба данных" достигается путем усовершенствования всех основных элементов видеоспектрометра: осветителя, кодирующего устройства и применяемого приемника (чаще всего - матрицы), но наибольшее значение имеет элемент, кодирующий спектральную информацию, то есть спектрометр. СФС, в силу их простоты и надежности выгодно применять в видеоспектрометрах, но необходимо учитывать, что здесь может использоваться только одна координата пространственного разрешения.

В настоящее время ведутся разработки гиперспектральных спектровизоров, охватывающих не только диапазон 0,4-2,5 мкм, но и «атмосферные окна» в ИК области спектра 3-5 мкм и 8-12 мкм. При этом развитие Фурье-спектрометрии идет по двум направлением. Дальнейшее развитие аналитических лабораторных Фурье-спектрофотометров широкого применения, трассовых Фурье-спектрометров, полевых и полетных Фурье-спектрорадиометров. С другой стороны, значительно расширяется применение статических и динамических Фурье-спектрометров в составе полетных видеоспектрометров.

## Литература к разделу 3.3 и 3.4

1. Толмачев Ю.А. Новые спектральные приборы. Принципы работы. Л. 1976, 125стр.

2. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.

3. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М.: Мир, 1982.

4. Белл Р. Дж. Введение в Фурье-спектроскопию. М.: Мир, 1975.

5. Тарасов К.И.Спектральные приборы. Л:, 1977.

6. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1982, 336с.

7. Прикладная физическая оптика /Под ред. В.А.Москалева С.-Пб.: Политехника, 1995.

8. Конн Ж., Делуи Э., Конн П. и др. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения: Сб. статей, Под ред. Жижина Г.Н., М. Мир, 1971.

**9.** Burgess C., Knowles A., Standards in absorption spectrometry, UV spectrometry group, Chapman and Hill, London, 1981.

10. National Institute of Standards and Testing certificate for the Standard reference material, 930D.

11. National Institute of Standards and Testing certificate for the Standard reference material, 2031.

12. Hawes R. C., Technique for measuring photometric accuracy, Applied Optics, V.10, p. 1246, 1971

13. Mielenz K. D., Eckerle K. L., Spectrophotometer linearity testing using the double aperture method, Applied Optics, 1972, V. 11, p. 2294.

14. Vanasse G. Spectrometric techniques. V.1-2., NY, -Academic Press, 1981.

15. Горбунов Г.Г., Гридин А.С. и др. Обзорная многоканальная Фурьеспектрорадиометрия.//Ведомственный сборник. Сер.Х, 1989, вып. 254, С.36-40.

16. Горбунов Г.Г. Направления развития Фурье-спектрометрии //Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. Вып. 13. Оптические технологии в фундаментальных и прикладных исследованиях-«ИНТЕГРАЦИЯ»-2004» Под. ред. В.М.Золотарева. СПбГУ ИТМО, 2004, С.151-156.

17. Егорова Л.В., Ермаков Д.С., Кувалкин Д.Г., Таганов О.К. Фурьеспектрометры статического типа. //Оптико-механич. промышленность, 1992, №2, С.3-14.

18. Дричко Н.М., Егорова Л.В., Таганов О.К. Малогабаритный статический Фурье-спектрометр поляризационного типа //Оптико-механич. промышленность, 2006, Т.73, №12, С.51-54.

19. Золотарев В.М. Оптические свойства композитных систем на основе анизотропных волокон с осесимметричной укладкой. //Оптика и спектроскопия. 2004, Т.97, №4, С.696-703.

20. IFS 120 HR // Brucer analitische messtechnik GMBH, 1999, Karlsruhe 21.

21. Manzardo O., Morter C., Herzig H.P. Miniaturized time-scanning Fourier Transform Spectrometer using an Electrostatic Actutor. // Proc. SPIE –1999, v.3749, p.474-475.

22. http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/spectroscopy/article/artic leDetail.jsp?id=180800&sk=&date=&pageID=2(*Mapc\_CH4*)

23. Проспект фирмы Perkin Elmer (USA)

# УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Миссия университета знаний. генерация передовых внедрение \_ подготовка способных инновационных разработок И ЭЛИТНЫХ кадров, действовать в условиях меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

## КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

**1994** г.: Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при ГОИ им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником молодых кадров для ГОИ. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».

1999 г.: На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

2002 г.: Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО – Фотоники и оптоинформатики.

**2004 г.:** Кафедра явилась одним организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Подготовка бакалавров и магистров по направлению – «Фотоника и оптоинформатика».

**2005 г.:** Переименование в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ). **с 2006 г.:** Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению. Совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning (USA), Samsung (Korea), PPG Inc. (USA), Oxford Instruments Analytical (Germany).

2007 г.: Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

**2007** г.: Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

2009 г.: Кафедра ОТиМ - участник выполнения программы развития ИТМО 2012 - 2018 г.

2013 г.: Кафедра ОТиМ - участие в программе повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг.

2008, 2009, 2010, 2012, 2013 гг.: Кафедра ОТиМ победитель конкурса ведущих научнопедагогических коллективов НИУ ИТМО (1, 2, и 3 место).

2012 г.: К кафедре ОТиМ присоединена кафедра оптических технологий.

**2013 г.:** Кафедра ОТиМ участник Программы повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО. При кафедре создана международная лаборатория «Advanced Photonic Materials and Technologies».

**2011-2014 г.:** Кафедра ОТиМ награждена дипломами и медалями многочисленных международных выставок: "OPTICS-EXPO-2012", "Photonics. World of Lasers and Optics" (2011, 2013, 2014), «ВУЗПРОМЭКСПО -2013».

Асеев Владимир Анатольевич Золотарев Владимир Михайлович Никоноров Николай Валентинович

**Приборы и методы исследования наноматериалов фотоники** Учебное пособие

В авторской редакции Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО Зав. РИО Н.Ф. Гусарова Подписано к печати Заказ № Тираж Отпечатано на ризографе

## Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49