

В.В. Виноградов
А.В. Виноградов
М.И. Морозов
В.И. Румянцева
В.И. Румянцева

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ



Санкт-Петербург
2019

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В.В. Виноградов
А.В. Виноградов
М.И. Морозов
В.И. Румянцева
В.И. Румянцева

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Учебно-методическое пособие

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в
химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
в качестве учебно-методического пособия для реализации образовательных
программ высшего образования магистратуры

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург
2019

Виноградов В.В., Виноградов А.В., Морозов М.И., Румянцева В.И., Румянцева В.И. Физико-химические методы исследования материалов– СПб: Университет ИТМО, 2019. – 72 с.

Рецензенты:

Кривошапкин Павел Васильевич, кандидат химических наук, доцент, директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий, Университета ИТМО.

В учебно-методическом пособии представлено вводное описание основных методов исследования материалов, включая электронную спектроскопию поглощения, ИК-спектроскопию, флуоресцентную спектроскопию, элементный и термический анализ, рентгенофазовый анализ, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, в том числе высокого разрешения, атомно-силовую микроскопию, динамическое светорассеяние, низкотемпературную адсорбцию/десорбцию газов. Основные разделы включают в себя теоретическое введение, основные определения, понятия и расчетные уравнения, а также описание методик проведения эксперимента и количественных расчетов. В завершении разделов приведены вопросы, для самоконтроля.

Предназначено для студентов-магистрантов химико-биологического кластера Университета ИТМО, а также может быть рекомендовано студентам естественно-научного профиля при выполнении ими ряда работ в специализированных практикумах.



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 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2019

© Виноградов В.В., Виноградов А.В., Морозов М.И., Румянцева В.И., Румянцева В.И., 2019

Содержание

Введение.....	4
Раздел I. Наноструктурированные материалы и особенности их характеристики..	5
Раздел II. Методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии..	7
Раздел III. Методы, основанные на дифракции и рассеянии рентгеновского, синхротронного и нейтронного излучений.....	18
Раздел IV. Методы оптической спектроскопии.....	34
Раздел V. Методы колебательной спектроскопии.....	42
Раздел VI. Исследование дисперсных систем методом динамического рассеяния света.....	51
Раздел VII. Методы характеристики пористой структуры и свойств поверхности материалов.....	54
Раздел VIII. Атомно-силовая микроскопия.....	60
Контрольные вопросы.....	67
Список рекомендуемой литературы.....	70

Введение

Разработки и исследования наноматериалов находятся в сфере современных технологий и инноваций, основанных на фундаментальных представлениях о наномире и междисциплинарном подходе к его изучению. Наномир обладает уникальными свойствами, отличающими его от более крупных объектов. Свойства нанообъектов значительно отличаются от объектов макромира, в связи с чем переход вещества в наноразмерное состояние открывает возможности для конструирования функциональных материалов с новыми полезными свойствами.

Междисциплинарная сфера знаний, сопутствующая развитию нанотехнологий, опирается как на фундаментальные науки, включая физику, химию, математику, так и на инженерные науки, имеющие прикладное значение в самых разных областях, таких как нанобиотехнологии, наноэлектроника, наноробототехника и др.

Для изучения различных наноструктурированных химических соединений на практике применяют различные методы исследования: химические, физические, физико-химические. Они позволяют определять форму, размеры частиц, их пространственную конфигурацию, однородность структуры, взаимосвязь химических компонентов и т.д. При этом для проектирования, создания и характеристики наноструктур обычно применяют зондовые методы и методы компьютерного моделирования.

В данном пособии рассмотрены основные подходы и методы, применяемые при исследовании наноматериалов, приведены некоторые теоретические положения, важные для понимания физических и химических принципов, заложенных в основу рассматриваемых методов и интерпретации получаемых результатов. Представлены общие сведения об устройстве приборов для измерения свойств наноматериалов и их физико-химической характеристики, описаны основные способы подготовки образцов для исследования. В завершении приведен перечень вопросов для самоконтроля и список рекомендуемой для дополнительного изучения литературы.

Раздел I. Наноструктурированные материалы и особенности их характеристики

Нанотехнологии на сегодняшний день представляют одну из перспективных областей индустриального развития общества. Наноразмерные объекты (далее — нанообъекты) — это объекты, которые хотя бы в одном из пространственных направлений не превышают размерной границы в $100 \cdot 10^{-9}$ м, или 100 нм. В пределах данных размеров различают следующие объекты:

- нульмерные/квазинульмерные (квантовые точки, сфероидные частицы);
- одномерные/квазиодномерные (квантовые проводники, нанотрубки);
- двумерные/квазидвумерные (тонкие пленки, поверхности разделов);
- трехмерные/квазитрехмерные (многослойные структуры с наноразмерными дислокациями, сверхрешетки, нанокластеры);
- структуры с дробной размерностью D, фракталы (гетероструктуры, квазирешетки из квантовых точек и квантовых ям).

С данным пределом связано определенное поведение наноструктурированного материала (далее — наноматериала). Из особенностей свойств наноматериала можно выделить следующее:

- обилие поверхности раздела и появление новых свойств;
- квантовый характер размерных эффектов в наноструктурах;
- соизмеримость размеров наночастиц с некоторыми физическими явлениями (длина свободного пробега в явлениях переноса и т.п.);
- изменение температур фазовых превращений;
- усложнение описательных термодинамических соотношений в связи с влиянием размерного фактора на свойства фазы;
- сдвиги полос поглощения в сторону больших энергий с уменьшением размера наночастиц;
- переход к немонотонной зависимости электрических свойств от размеров и др.

Согласно общепринятой классификации наноматериалы подразделяют на следующие типы:

- консолидированные наноматериалы (компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и др.);
- нанополупроводники;
- нанополимеры;
- нанобиоматериалы;
- фуллерены и нанотрубки (углеродные нанотрубки — тубулены);

- наночастицы и нанопорошки (квазинульмерные структуры различного состава, размеры которых не превышают, в общем случае, нанотехнологической границы; наночастицы имеют возможный изолированный характер, нанопорошки — обязательно совокупный);

- нанопористые материалы;

- супрамолекулярные структуры (наноструктуры, получаемые в результате нековалентного синтеза с образованием слабых связей между молекулами и их ансамблями).

Широко распространенные нанокомпозитные материалы отличаются четкой границей раздела фаз в объеме и характерными свойствами, которые шире, чем свойства отдельных компонентов композита.

Физические явления, на которых основаны измерения параметров наноструктурированных материалов, разнообразны по своей природе и причинам возникновения. Из них можно выделить следующие: явление дифракции рентгеновского излучения, явление светорассеяния в растровой электронной микроскопии, поглощение энергии проходящего через материал первичного пучка с регистрацией уменьшения интенсивности проходящего света, явления фосфоресценции и флуоресценции при использовании спектрофлуориметрического метода анализа. Также некоторые методики направлены на измерение фазового сдвига регистрируемых лучей во времени и построении на его основе спектра (метод динамического рассеяния света). За последние годы методы характеристики наноматериалов расширились, благодаря комбинированным подходам в исследованиях. Некоторые из них применяются в первичных исследованиях, другие – в качестве последующих или контрольных. Таким образом, предсказывается поведение и степень устойчивости материала в различных условиях, выстраивается общая картина его характеристических особенностей, определяется возможность его функционального применения.

Раздел II. Методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии

Электронно-микроскопический метод исследования получил широкое распространение в различных областях науки и техники. Разрешающая способность электронного микроскопа на пару порядков выше светового, что позволяет наблюдать тонкие особенности и детали структуры микрообъектов на атомно-молекулярном уровне. Это достигается за счет того, что для зондирования вещества вместо фотонов (оптическая микроскопия) используют электроны, имеющие меньшие длины волн де Бройля (2.1):

$$\lambda_{\text{дБ}} = \frac{h}{mv}, \quad (2.1)$$

где $\lambda_{\text{дБ}}$ – волна де Бройля; h – постоянная Планка; m и v – масса и скорость частицы.

Существует два основных вида электронного микроскопа:

- просвечивающий;
- растровый.

2.1 Просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия (ПЭМ, англ. TEM)

Просвечивающая электронная микроскопия (далее — TEM) предполагает изучение тонких срезов путем пропускания через них пучка электронов (микродифракции) и применяется для характеристики структуры материала как в объеме образца, так и в его приповерхностной области. Прошедший через образец и провзаимодействовавший с ним пучок электронов увеличивается магнитными линзами (объективом) и регистрируется на флуоресцентном экране, фотоплёнке или сенсорном приборе с зарядовой связью (на ПЗС-матрице).

2.1.1 Устройство и принцип работы TEM

В состав TEM входят следующие компоненты:

- вакуумная система для удаления воздуха и увеличения таким образом длины свободного пробега электронов;
- предметный столик: держатель образца, механизмы для изменения положения держателя и вакуумные шлюзы;
- источник электронов: электронный прожектор или электронная пушка для генерирования потока (пучка) электронов;
- источник высокого напряжения для ускорения электронов;
- апертуры, ограничивающие расходимость электронного пучка;
- набор электромагнитных линз (и иногда электростатических пластин) для управления и контроля электронного луча;

- экран, на который проецируется увеличенное электронное изображение (постепенно выходит из употребления и заменяется детекторами цифрового изображения).

Электронная пушка и система электромагнитных линз размещены в колонне микроскопа, в которой в процессе работы микроскопа поддерживается вакуум 10^{-2} – 10^{-3} Па.

ТЕМ может включать дополнительные системы, например, сканирующую приставку, позволяющую работать в режиме растрового электронного микроскопа.

Современные ТЕМ имеют режимы работы, позволяющие изучать элементный состав образцов, ориентацию кристаллов, фазовый сдвиг электронов и т.п.

Принципиальная оптическая схема ТЕМ показана на рисунке 2.1. В электронной пушке катод – раскаленная вольфрамовая нить испускает электроны, которые ускоряются на пути к аноду мощным электрическим полем, проходят через отверстие анода. Полученный узкий интенсивный пучок быстро летящих электронов вводится в систему электромагнитных линз электронного микроскопа. После фокусирования двухступенчатой электромагнитной линзой (конденсором) электронные лучи, проходя через объект, рассеиваются и далее фокусируются объективной линзой, формирующей первичное изображение просвечиваемой электронами части объекта. Объективная линза дает увеличение примерно в 100 раз. Следующая за объективной промежуточная линза перебрасывает промежуточное изображение с небольшим увеличением (обычно до 10 раз) в предметную плоскость проекционной линзы, а проекционная линза формирует окончательное сильно увеличенное изображение (проекционная линза дает увеличение до 100 раз). Таким образом, общее увеличение электронного микроскопа может достигать 100 000 раз.

Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет изучать внутреннюю структуру исследуемых металлов и сплавов, в частности:

а) в области материаловедения:

- характеризовать структуры образца в объеме и на поверхности;
- определять качественный фазовый состав образца;
- определять тип и параметры кристаллической решетки матрицы и фаз;
- определять ориентационные соотношения между фазой и матрицей;
- изучать строение границ зерен;
- определять кристаллографическую ориентацию отдельных зерен, субзерен;
- определять углы разориентировки между зернами, субзернами;

- определять плоскости залегания дефектов кристаллического строения;
- изучать плотность и распределение дислокаций в материалах изделий;
- изучать процессы структурных и фазовых превращений в сплавах;
- изучать влияние на структуру конструкционных материалов технологических факторов (прокатки,ковки, шлифовки, сварки и т. д.).

б) для биологических объектов:

- изучать нуклеиновые кислоты;
- индцировать бактериальные клетки;
- изучать форму и размеры вирусных частиц;
- изучать строение поверхности вирусных частиц и бактериальных клеток;
- изучать клеточные структуры в нативном виде благодаря применению техники криоскальвания (замораживание жидким азотом, приготовление скола, возгонка воды в вакууме, напыление углеродом и металлом, обработка кислотой).

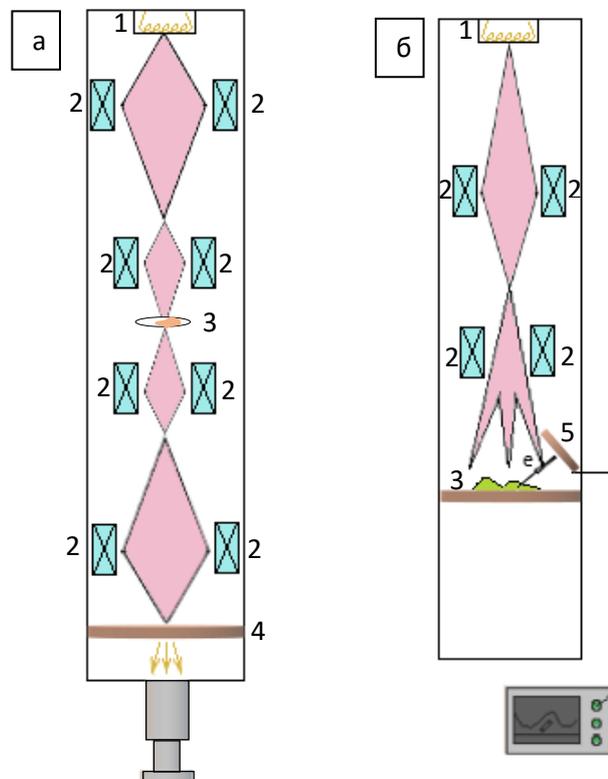


Рисунок 2.1 – Принципиальная оптическая схема ТЕМ (а) и SEM (б):

1 – электронная пушка; 2 – магнитные линзы; 3 – образец; 4 – флуоресцентный экран; 5 - детектор

ТЕМ высокого разрешения является мощным инструментом для определения кристаллической структуры отдельного зерна. В большинстве случаев на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый

контраст, который может дать детальную информацию об ориентировке кристалла. Для металлофизических и иных исследований обычно используют микроскопы с ускоряющим напряжением от 100 до 3500 кВ, позволяющие просвечивать электронными лучами объекты толщиной от 0,1 до нескольких мкм (предельная толщина зависит от атомной массы материала).

2.1.2 Пробоподготовка для ТЕМ-анализа

Подготовка образцов для ТЕМ специфична к материалу относительно анализа и типа информации, которую необходимо получить от образца.

Образцы для проведения ТЕМ-анализа должны быть твердофазными, проводящими, толщиной менее 200 нм для ТЕМ стандартной комплектации. Участок образца, подвергаемый анализу, не должен превышать по толщине 50-70 нм. Высококачественные образцы могут быть получены, если они будут иметь толщину, сопоставимую со средним свободным пробегом электронов, проходящих через образцы, и составлять при этом всего несколько десятков нанометров. Чтобы предотвратить накопление заряда на поверхности образца при просмотре в ТЕМ, образцы тканей должны быть покрыты тонким слоем проводящего материала, такого как углерод.

Материалы, размеры которых достаточно малы, чтобы быть электронно прозрачными, такие как порошкообразные вещества, мелкие организмы, вирусы или нанотрубки, могут быть быстро получены путем осаждения разбавленного образца на пленки на опорных сетках.

С целью повышения контрастирования изображения биологический образец можно окрасить, используя либо негативно окрашенный материал (например, уранилацетат и фосфорно-вольфрамовая кислота для быстрой идентификации бактерий и вирусов), либо, в случае интегрированных срезов, образец может быть окрашен тяжелыми металлами (тетроксид осмия и другие соединения высокоатомных элементов). Ограничения на толщину материала накладываются в зависимости от эффективной площади рассеяния атомов, из которых состоит материал.

Для придания образцам определенной степени электронной прозрачности используют следующие методы подготовки.

а) Подготовка образцов органических и неорганических материалов.

1. Утончение:

- механическое (полировка), необходимое для получения высококачественного образца заданной толщины во избежание получения изображения с контрастными колебаниями;

- ионное (метод сфокусированного ионного пучка), используемое для получения очень тонких мембран в образце (полупроводник, металл) и изменения состава или структуры материала путем имплантации галлия.

2. Травление:

- химическое (химический травитель — кислота);
- ионное (распыление материала образца путем бомбардировки ионами инертных газов).

3. Метод реплик (отпечатков).

При использовании данного метода образцы воспроизводятся обычно с использованием ацетатцеллюлозной пленки, которая покрывается тяжелым металлом (платина). Исходная пленка растворяется, а реплика (отпечаток с поверхности образца) дает изображение на ТЕМ (рис. 2.2). Реплики могут быть:

- лаковыми (из пластиковых материалов – коллодий, формвар);
- напыленные (из веществ, испаряемых в вакууме – углерод, углерод с металлом, металлы, моноокись кремния, кварц);
- окисные (окисленный материал объекта).

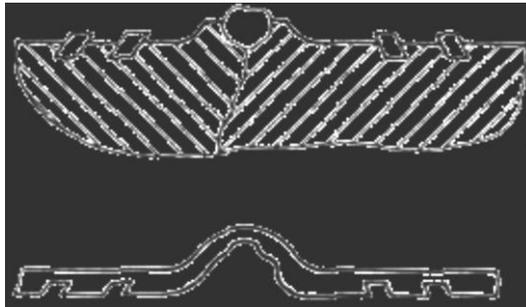


Рисунок 2.2 – Схема реплики (отпечатка) образца.

Модификации метода реплики используются как для материалов, так и для биологических образцов. В материаловедении он широко используется для исследования свежей поверхности разрушения металлических сплавов.

б) Подготовка образцов биологического происхождения.

Биологические ткани часто встраиваются в блок из смол с целью выдержки образцами глубокого вакуума и затем истончаются до менее чем 100 нм на ультрамикротоме с целью быстрого проникновения химических реагентов во всю толщу образца.

Общая схема подготовки биологического образца выглядит следующим образом:

1. химическая фиксация (часто альдегидами);
2. вторичная фиксация в четырехокиси осмия;

3. обезвоживание в органических растворителях (спирте или ацетоне);
4. пропитывание полимеризующимися эпоксидными смолами;
5. разрезание блоков на ультрамикротоммах с помощью алмазных или стеклянных ножей на срезы толщиной 20–100 нанометров;
6. размещение срезов на специальных сетках, составляющих в диаметре 3 мм;
7. контрастирование соединениями тяжелых металлов (уран, свинец, вольфрам и др.).

Этот метод используется для получения тонких, минимально деформированных образцов, которые позволяют наблюдать ультраструктуру ткани. Неорганические образцы, такие как алюминий, могут также быть упакованы в смолы и ультратонко обработаны.

2.1.3 Формирование изображения в ТЕМ

Из числа электронных пучков, исходящих от образца – прошедшего и нескольких дифрагированных — не все достигают экрана и участвуют в формировании изображения. Выбор пучка, создающего изображение, осуществляется при помощи апертурной диафрагмы, расположенной в задней фокальной плоскости объективной линзы. Если изображение формируется только прямым (т.е. прошедшим) пучком с малыми энергетическими потерями (структура изображается на экране электроннолучевой трубки (ЭЛТ) темными линиями и пятнами на светлом фоне), такое изображение называется светлопольным. В случае, когда апертурная диафрагма пропускает один из дифрагированных пучков (основной пучок электронов при этом отклоняют или экранируют), изображение называется темнопольным. Оно используется при изучении сильнорассеивающих объектов, например, кристаллов. Интенсивности пучков, выходящих из образца, определяются процессами рассеяния и поглощения и зависят от структуры и состава образца, его толщины, ориентации, длины волны излучения.

Таким образом, в просвечивающем электронном микроскопе, как и в оптическом, изображение формируется при помощи линз и носит, таким образом, дифракционный характер.

2.2 Растровая (сканирующая) электронная микроскопия (РЭМ или СЭМ, англ. SEM)

Сканирующая электронная микроскопия (далее — SEM) позволяет получить изображения объёмных электронно-плотных образцов с высоким разрешением путём сканирования образцов тонко сфокусированным пучком электронов.

Сканирующая электронная микроскопия — широко используемый, как правило – неразрушающий метод исследования, использующий электронно-лучевой зонд для анализа поверхности образцов вплоть до наноразмерного масштаба. Современные растровые электронные микроскопы производят изображения в широком диапазоне увеличений высокого разрешения, существенно превосходящем возможности оптических микроскопов.

Сканирующая электронная микроскопия применяется для визуализации состояния поверхности материалов.

По сравнению со световой, а также просвечивающей электронной микроскопией и другими методами аналитического анализа, SEM имеет ряд преимуществ, таких как:

- высокая разрешающая способность;
- широкий диапазон фокусировки;
- простота подготовки образца;
- простота визуализации (контрастные изображения SEM, как правило, не требуют специальной обработки для визуального восприятия);
- высокая информативность (возможность использования разнообразных сопутствующих методов микронзондового анализа).

2.2.1 Устройство и принцип работы SEM

Сканирующий электронный микроскоп состоит из следующих основных элементов:

- электронная пушка и электронная колонна (для создания сфокусированного электронного зонда на поверхности образца);
- вакуумная система;
- предметный столик;
- детекторы сигналов (для отбора и анализа излучения, образованного в процессе взаимодействия образца-мишени и электронного пучка).

Метод позволяет изучать структуру объекта не только с поверхности, но и в подповерхностных слоях.

На рисунке 2.1 представлена принципиальная схема SEM. Электронный пучок направляется на анализируемый образец. В результате взаимодействия генерируются низкоэнергетичные вторичные электроны, которые собираются детектором вторичных электронов. Интенсивность электрического сигнала детектора зависит как от природы образца (в меньшей степени), так и от топографии (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом можно получить карту рельефа проанализированной зоны.

Тонкий электронный зонд генерируется электронной пушкой, которая играет роль источника электронов, и фокусируется электронными линзами (обычно электромагнитными, иногда электростатическими). Сканирующие катушки отклоняют зонд в двух взаимоперпендикулярных направлениях, сканируя поверхность образца зондом, подобно сканированию электронным пучком экрана электронно-лучевой трубки телевизора. Источник электронов, электронные линзы (обычно тороидальные магнитные) и отклоняющие катушки образуют систему, называемую электронной колонной.

2.2.2 Пробоподготовка для SEM-анализа

SEM-анализ, как правило, не требует сложной подготовки образцов, однако использование электронного пучка подвергает исследуемый образец участию в работе замкнутой электрической цепи. В этой связи, для достижения оптимального электрического режима используются следующие подходы:

а) непроводящие образцы подвергаются напылению тонкого проводящего слоя для снятия заряда и экранирования падающего пучка от накопленного в объёме материала заряда;

б) на проводящие покрытия обычно наносят углерод, золото или сплав золота с палладием;

в) порошки и наночастицы наносятся на поверхности зеркального качества (стекло, пластик, слюда и др.) или проводящий углеродный скотч в виде взвеси в воде или органическом растворителе, после чего высушиваются.

Если невозможно напыление пленки на образец, то в SEM с переменным вакуумом возможно снятие заряда с образца ионами вводимых в камеру газов (обычно водяные пары или азот). В случае работы при низких ускоряющих напряжениях (порядка 1 кВ) существенного накопления заряда на образце, как правило, не происходит.

Биологические образцы должны быть:

- химически зафиксированы;
- дегидратированы в сериях растворов спирта или ацетона с увеличивающейся от 30–50 % до 100 % концентрацией;
- подвергнуты удалению спирта (или ацетона) в аппарате, в котором растворитель замещается на жидкую двуокись углерода, переводимую в газообразное состояние посредством перехода через критическую тройную точку.

2.2.3 Формирование изображения в SEM

Изображение в SEM — это результат отображения изменений от точки к точке в характере взаимодействия электронов зонда с поверхностью мишени.

Изображение структуры образца формируется благодаря образованию следующих видов излучения (рис. 2.3–2.4):

- вторичные электроны (электроны, эмитированные мишенью при бомбардировке её первичным электронным пучком)

Они могут возникать в результате следующих процессов:

- а) однократного упругого отражения;
- б) малоуглового многократного рассеяния;
- в) упругого отражения после неупругого столкновения.

Таким образом, вторичные электроны состоят из упруго и неупруго отраженных электронов, а также из истинно вторичных электронов, образовавшихся в процессе взаимодействия электронов зонда с электронами зоны проводимости. Несмотря на то что образование вторичных электронов происходит по всей области взаимодействия электронного пучка с образцом-мишенью, их выход возможен только с тонкой приповерхностной зоны. Кроме того, процесс испускания электронов зависит от угла наклона образца (2.2):

$$\delta = \frac{n_s}{n_z} = \frac{i_s}{i_z} = \delta_s + \eta_e + \eta_{ne}, \quad (2.2)$$

где δ – коэффициент эмиссии вторичных электронов;

n_s, i_s – число или ток вторичных электронов;

n_z, i_z – число или ток электронов зонда;

δ_s – коэффициент истинно вторичных электронов;

η_e – коэффициент рассеяния упруго отраженных электронов;

η_{ne} – коэффициент рассеяния неупруго отраженных электронов.

В случае детектирования вторичных электронов разрешающая способность SEM максимальна.

- отраженные (упруго рассеянные) электроны

Благодаря детекции отраженных электронов получаемое на SEM изображение содержит информацию не только о морфологии изучаемой поверхности, но также и о составе образца, поскольку ток отраженных электронов зависит от атомного номера элемента, его концентрации в соединении и угла наклона мишени по отношению к пучку зонда (2.3–2.5):

$$\eta = -0.0254 + 0.0016 Z - 1.86 \cdot 10^{-4} Z^2 + 8.3 \cdot 10^{-7} Z^3 + \dots \quad (2.3)$$

где η – коэффициент отражения;

Z_1, Z_2, \dots, Z_N – атомные номера элементов.

$$\eta_r = \frac{n_r}{n_z} = \frac{i_r}{i_z} \quad (2.4)$$

где η_r – коэффициент отражения;

n_r, n_z – количество отраженных и падающих электронов соответственно;
 i_r, i_z – ток отраженных электронов и ток электронного пучка.

$$\eta_{cp} = \sum_{j=1}^N \eta_j C_j \quad (2.5)$$

где η_{cp} – средний коэффициент отражения;

C_1, C_2, \dots, C_N – концентрации элементов.

- характеристическое рентгеновское излучение

Оно возникает в результате неупругих потерь энергии электронов зонда. Квант рентгеновского излучения возникает в результате перехода в стационарное состояние возбужденных электронным пучком электронов внутренних слоев мишени и определяется по следующей формуле (2.6):

$$h\nu = E_1 - E_2, \quad (2.6)$$

где E_1 – энергия уровня электрона в возбужденном состоянии;

E_2 – энергия уровня электрона в стационарном состоянии.

Длина волны рентгеновского излучения зависит от атомного номера элемента согласно следующей формуле (2.7):

$$\lambda = \frac{B}{(Z-C)^2}, \quad (2.7)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения;

Z – атомный номер элемента;

B и C – численные константы.

За счет явления фотоэффекта интенсивность рентгеновского излучения, проходящего через слой образца, уменьшается. Эффект основан на образовании фотоэлектрона (из внутренней оболочки) в результате поглощения атомом рентгеновского кванта, что может сопровождаться рентгеновской флуоресценцией или безызлучательным переходом с выбросом оже-электрона (данное явление обнаружил французский физик Пьер Виктор Оже в 1925 году).

- оже-электроны (электроны, которым был передан избыток энергии в результате снятия возбуждения, возникшего в результате образования вакансии на одной из внутренних оболочек атома, вследствие безызлучательного перехода)

- катодолюминесценция (люминесценция, возникающая при возбуждении кристаллической решетки мишени электронным пучком)

В диэлектрике или полупроводнике под действием зонда возникает рекомбинация дырок и электронов в кристаллической решетке образца-мишени, приводящая к образованию фотонов. Их спектр обычно лежит в ультрафиолетовой и видимой областях. Данный вид излучения позволяет определить тип центров рекомбинации.

- наведенный ток (увеличение электропроводности диэлектриков и полупроводников, возникающее при бомбардировке поверхности мишени электронным пучком)

Неупругие процессы потерь энергии электронами зонда в кристаллической решетке образца генерируют электронно-дырочные пары. Определение наведенного тока способствует выявлению электрически активных дефектов в образце, служащими центрами рекомбинации, изменяющими в этом процессе ток.

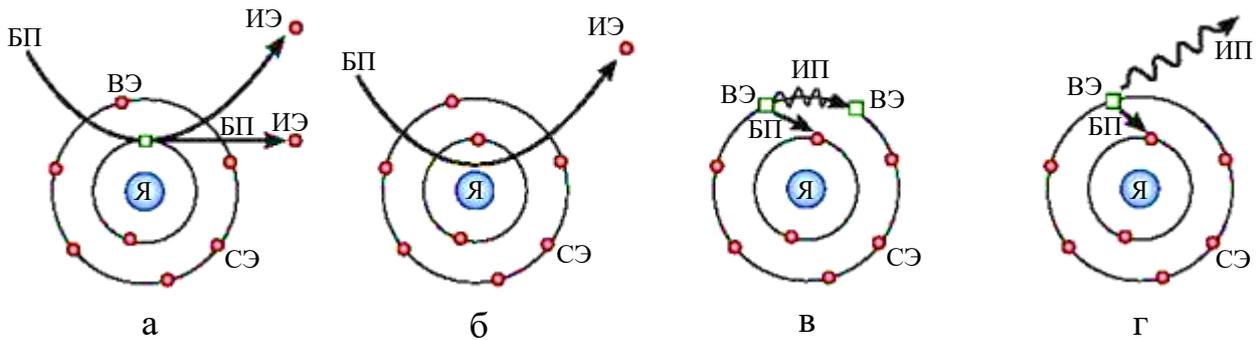


Рисунок 2.3 – Виды излучения, формирующие изображение образца на SEM: вторичные электроны (а), обратнорассеянные электроны (б), оже-электроны (в), рентгеновское излучение (г); Я – атомное ядро; СЭ – электрон в стационарном состоянии; ВЭ – электрон в возбужденном состоянии; ИЭ – испускаемый электрон; БП – безызлучательный переход электрона; ИП – излучательный переход электрона

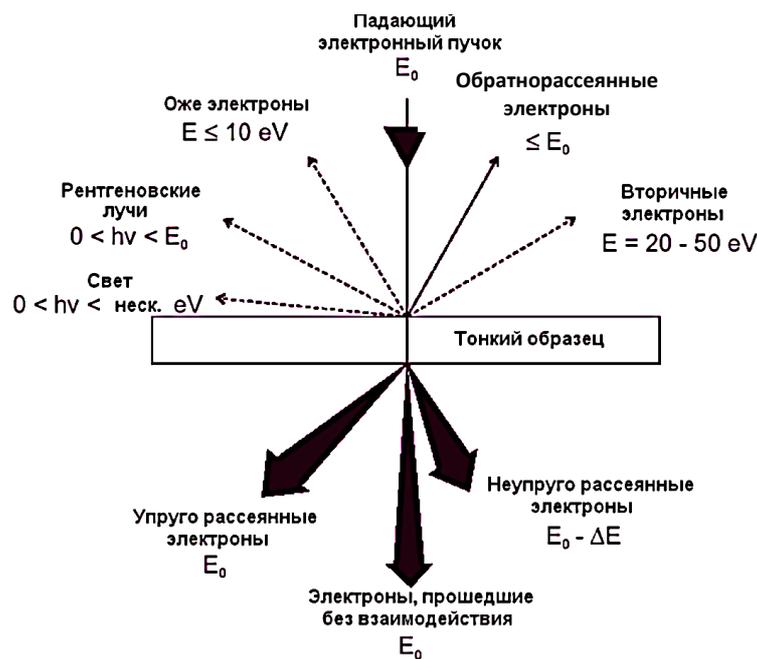


Рисунок 2.4 - Основные процессы при взаимодействии электронного пучка с тонким слоем вещества

При формировании изображения в SEM-анализе используют следующие виды контрастирования:

- контраст, определяемый атомным составом мишени;
- топографический контраст;
- контраст каналирования электронов;
- магнитный контраст;
- потенциальный (вольтовый) контраст.

Раздел III. Методы, основанные на дифракции и рассеянии рентгеновского, синхротронного и нейтронного излучений

Методы, основанные на дифракции и рассеянии рентгеновского, синхротронного и нейтронного излучений, представляют гамму возможностей для изучения свойств и строения изучаемых веществ. В дифракционных методах исследования кристаллической структуры используются следующие виды излучения (рис. 3.1):

- 1) Рентгеновское излучение – это электромагнитное ионизирующее излучение, которое по длине волны занимает промежуточное положение между ультрафиолетовым и гамма-излучением (0,005–100 нм с энергией $10\text{--}250 \cdot 10^3$ эВ) и возникает в результате соударения быстрых электронов с образцом;
- 2) Синхротронное (магнитотормозное) излучение – это электромагнитное излучение, испускаемое заряженными частицами, движущимися с релятивистскими скоростями по траекториям, искривленным магнитным полем;
- 3) Нейтронное излучение – это поток нейтронов, которые преобразуют свою энергию в упругих и неупругих взаимодействиях с ядрами атомов, при этом в последнем случае возникает вторичное излучение, которое может состоять как из заряженных частиц, так и из гамма-квантов.

На практике упомянутые методы могут быть взаимосвязаны. Так, резонансная дифракция неразрывно связана с использованием синхротронного излучения в рентгеновской области спектра.

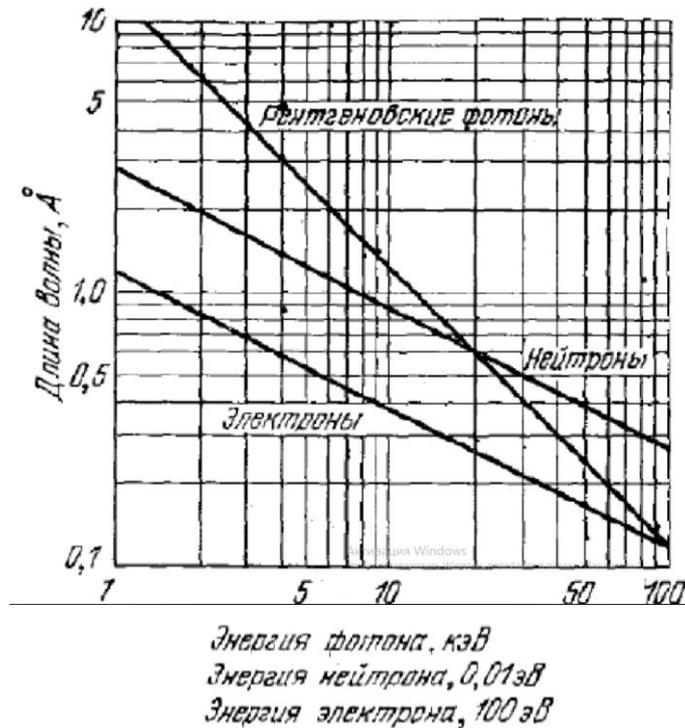


Рисунок 3.1 – Диаграмма зависимости длины волны излучения от энергии

Источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка ($\lambda = 0,1-0,2$ нм), в которой ускоренные электрическим полем электроны бомбардируют анод, во время чего возникает их резкое торможение (рис. 3.2). Большая часть энергии электронов при этом переходит в тепловую и лишь небольшая – в рентгеновское излучение. Рентгеновская трубка представляет собой:

- источник электронов (вольфрамовый катод, нагреваемый до высокой температуры);
- ускоритель электронов с вакуумом (за счет разности потенциалов между анодом и катодом);
- мишень, способная выдержать электронную бомбардировку.

При получении быстрых электронов в ускорителях заряженных частиц получают синхротронное излучение ($\lambda = 0,03-0,35$ нм). Ускорители могут быть следующих типов:

- а) линейные:
 - высоковольтный ускоритель (ускоритель прямого действия);
 - линейный индукционный ускоритель;
 - линейный резонансный ускоритель;
 - др.

- б) циклические:
- бетатрон;
 - циклотрон;
 - микротрон;
 - FFAG;
 - фазотрон (синхроциклотрон);
 - синхрофазотрон;
 - синхротрон;
 - ускоритель-рекуператор;
 - др.

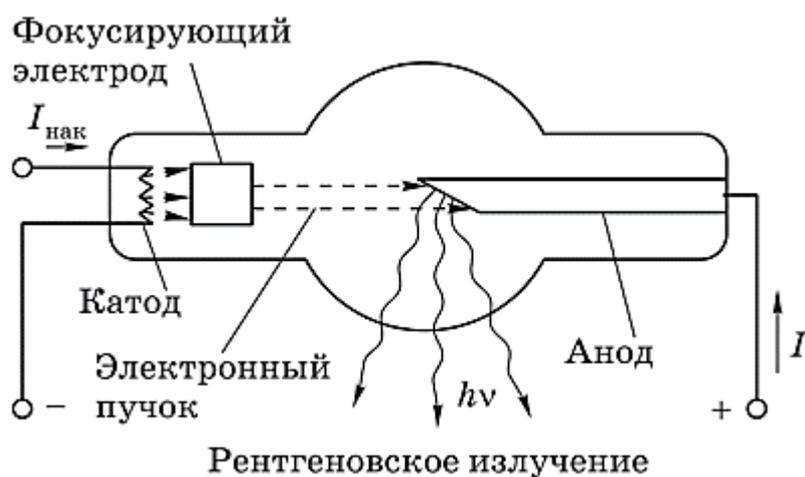


Рисунок 3.2 – Схема рентгеновской трубки

Существует два способа образования рентгеновского излучения при столкновении быстрого электрона с атомом образца:

- 1) упругое столкновение фотона с внешней оболочкой атома с возможным обменом между ними энергией (когерентное рассеяние света при условии, что энергия кванта меньше ионизации атома);
- 2) проникновение фотона во внутренние слои атома и выбивание электрона – ионизацию (фотоэффект и эффект Комптона, представляющий собой некогерентное рассеяние света) (рис. 3.3).

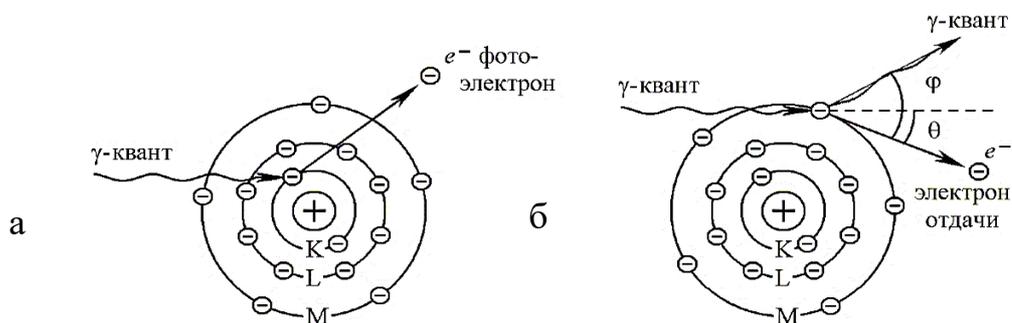


Рисунок 3.3 – Изображение фотоэффекта (а) и эффекта Комптона (б)

Интенсивность рентгеновского излучения зависит от заряда атомного ядра и длины волны фотона, равно как и мощность (рис. 3.4). Прохождение пучка фотонов через вещество характеризуется законом Бугера (3.1):

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (3.1)$$

где I – интенсивность прошедшего через образец пучка фотонов;

I_0 – интенсивность падающего на образец пучка фотонов;

μ – линейный коэффициент ослабления, см^{-1} ;

x – толщина слоя образца; через который проходит излучение.

или

$$I = I_0 e^{-\mu_m d}, \quad (3.2)$$

где μ_m – массовый коэффициент ослабления;

d – массовая толщина образца.

При этом спектр излучения представляет собой сочетание линейчатого и сплошного. Наиболее быстрые электроны представлены в спектре в виде максимальных пиков. Кроме того, пики обычно распределяются в спектре по сериям на основании того, какой переход электронов произошел во время выбивания электронов с внутренних оболочек образца.

Характеристические спектры возникают в случае переходов электронов в пределах внутренних слоев атома (рис. 3.5). При этом энергия последнего уменьшается на определенную величину, характеризуемую вторым постулатом Бора (3.3):

$$\nu = \frac{(E_K - E_H)}{h}, \quad (3.3)$$

где ν – частота возникающего излучения;

E_K – конечная энергия электрона, совершающего «перескок»;

E_H – начальная энергия электрона, совершающего «перескок»;

h – постоянная Планка.

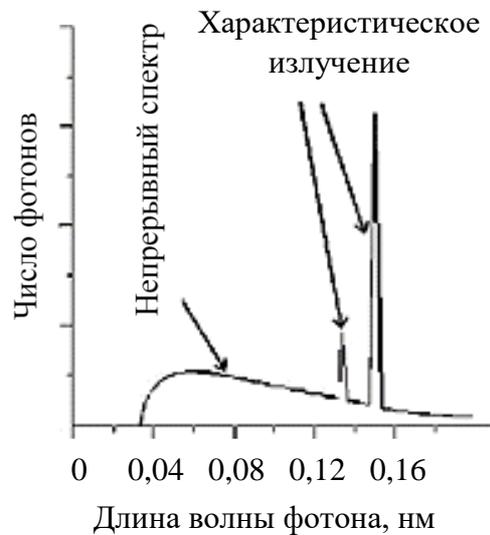


Рисунок 3.4 – Спектр рентгеновского излучения

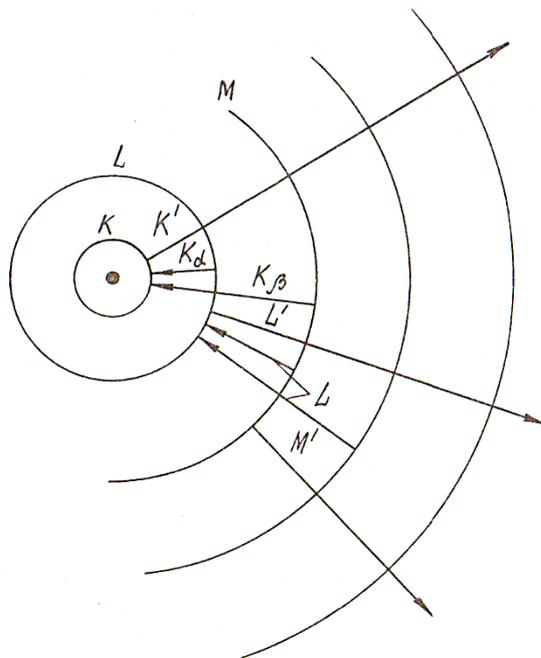


Рисунок 3.5 – Схема возникновения характеристического спектра рентгеновских лучей:

K', L', M' – возбуждение K, L, M -серии соответственно; K_α, K_β – излучение K -серии; L – излучение L -серии

Существуют различные методы изучения веществ с помощью рентгеновского излучения. Так, рентгенографический анализ представляет собой:

- рентгеноструктурный анализ (нахождение точных позиций атомов в кристаллической решетке);

- определение размеров частиц и степени микроискажений кристаллической решетки;

- рентгенофазовый анализ (идентификация фаз в составе анализируемого вещества).

В основе этих методов лежит явление дифракции лучей, соизмеримых по длине волны с межатомным расстоянием, находящемся в периодическом расположении друг относительно друга. При этом сам кристалл представляет собой дифракционную решетку.

Для идентификация химических соединений используется уникальный для каждой фазы набор межплоскостных расстояний кристаллической решетки, задающий строго фиксированное взаиморасположение последовательности дифракционных пиков. Межплоскостные расстояния в кристаллической решетке связаны с угловым расположением дифракционных пиков соотношением Вульфа-Брэгга (3.3) в соответствии с рисунком 3.6:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.3)$$

где d – межплоскостное расстояние (период решетки);

θ – угол скольжения (брэгговский угол) (рис. 3.6);

n – порядок дифракционного максимума (целое неотрицательное число);

λ – длина волны рентгеновского излучения.

Наиболее распространенный метод исследования состоит в последовательном изменении угла θ , определяющего расположение источника и приемника излучения. При выполнении условий дифракции фиксируется резкое изменение интенсивности отраженного излучения. В поликристаллических материалах кристаллиты могут быть ориентированы хаотично, однако их множество все равно обеспечивает достаточное наличие таковых, для которых будет выполняться условие Вульфа-Брэгга. При нехаотичном расположении кристаллитов, свойственной, например, текстурированным поликристаллическим материалам, соотношение интенсивностей дифракционных пиков будет изменяться в соответствии со степенью ориентирования кристаллитов в каком-либо выделенном направлении (направлении текстуры). Таким образом, дифракционный анализ используется и для исследования типа и степени текстурирования поликристаллических материалов.

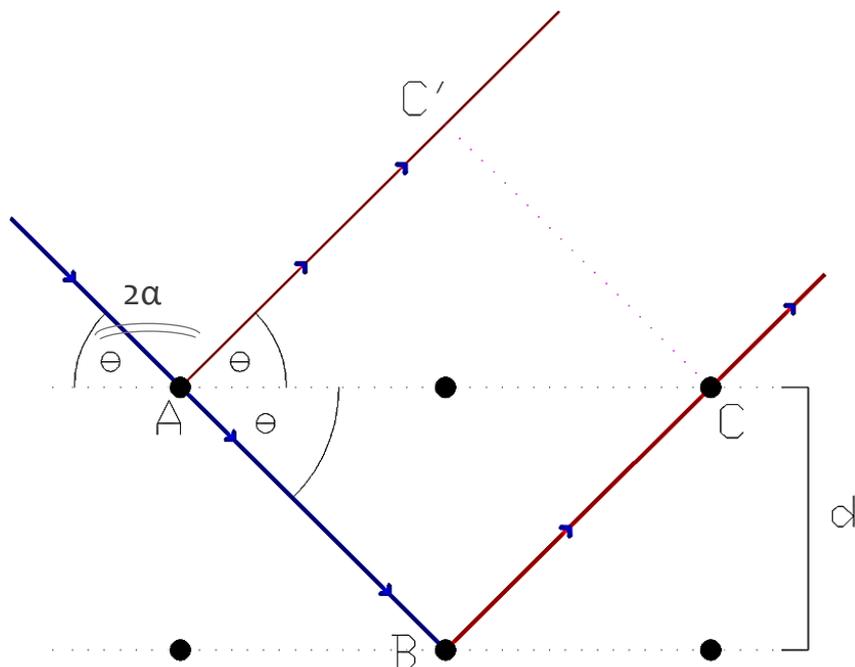


Рисунок 3.6 – Схема прохождения падающих и отраженных лучей в кристаллической решетке с периодическим расположением атомных плоскостей: падающий луч, первичного пучка (синий); отраженный луч (красный); α – угол падения; θ – угол дифракции, равный углу скольжения ($\theta = 90^\circ - \alpha$); d – межплоскостное расстояние

Для получения дифракционной картины зачастую используют немонахроматическое излучение. Однако при съемке рентгенограмм это приводит к трудности их расшифровки. Для сужения рабочего спектра излучения источника используют специальные фильтры (тонкие пластинки, состоящие из элементов с порядковым номером на единицу меньше элементов, используемых в качестве материала антиматериала рентгеновской трубки, служащего для ввода излучения). В этом случае в спектрах поглощения возникают специфические края.

Существует несколько методов съемки рентгенограмм.

1) Метод Дебая-Шеррера-Хэлла

- используется для поликристаллических веществ в виде порошка или массивного образца (поликристалла) с плоской поверхностью шлифа;

- при освещении образцов монохроматическим или характеристическим рентгеновским излучением возникает отчетливый интерференционный эффект в виде системы коаксиальных (концентрических) дебаевских конусов, осью которых является первичный луч (рис. 3.7);

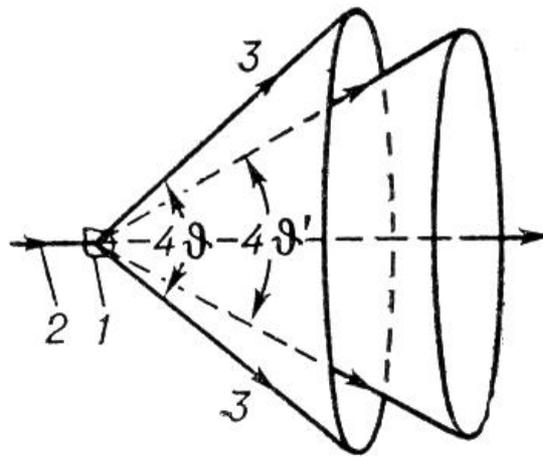


Рисунок 3.7 – Коаксиальные конусы:

1 – кристалл; 2 – монохроматическое рентгеновское излучение; 3 – дифрагирующие лучи; 4θ и $4\theta'$ – углы дифракционных конусов

- интерференционную картину регистрируют с помощью счетчиков (дифрактометров) или путем соответствующего расположения пленки по отношению к образцу и первичному пучку рентгеновских лучей (съемка на плоскую, цилиндрическую и конусную фотопленку), при этом получают соответственно дифрактограмму (рис.3.8) или дебаеграмму (рис. 3.9).

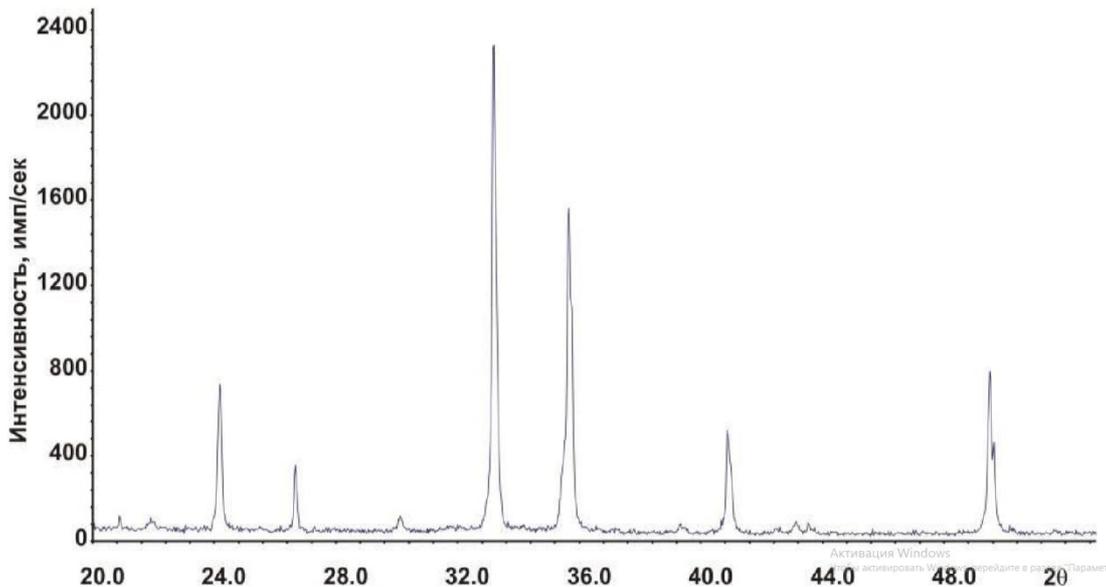


Рисунок 3.8 – Порошковая дифрактограмма

По дифрактограмме и формуле Дебая-Шеррера (3.4) можно определить размеры нанокристалла:

$$l = \frac{R\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (3.4)$$

где l – линейный размер кристалла;

R – коэффициент сферичности ($R=0,94$);

λ – длина волны первичного пучка;

β – ширина пика на полувысоте, рад.;

θ – положение пика.

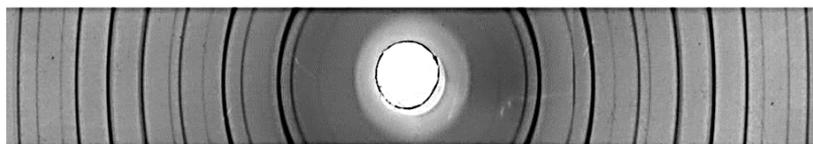


Рисунок 3.9 – Дебаеграмма (порошковая рентгенограмма)

Дифрактометры подразделяют на следующие виды:

а) по источникам:

- рентгеновские;
- синхротронные;
- нейтронные;

б) по исследуемым образцам:

- порошковые;
- монокристалльные;
- специальные;

в) по способу регистрации излучения:

- фотометоды;
- фотоэлектронные умножители;
- полупроводниковые детекторы.

Рентгеновский дифрактометр (рис. 3.10), предназначенный для одновременной регистрации интенсивности и направления дифрагированных лучей, состоит из:

- источника излучения;
- рентгеновского гониометра (для размещения образца);
- детектора излучения (ионизационная камера, перемещающиеся в пространстве пропорциональные и сцинтиляционные счетчики);
- электронного измерительно-регистрирующего устройства.

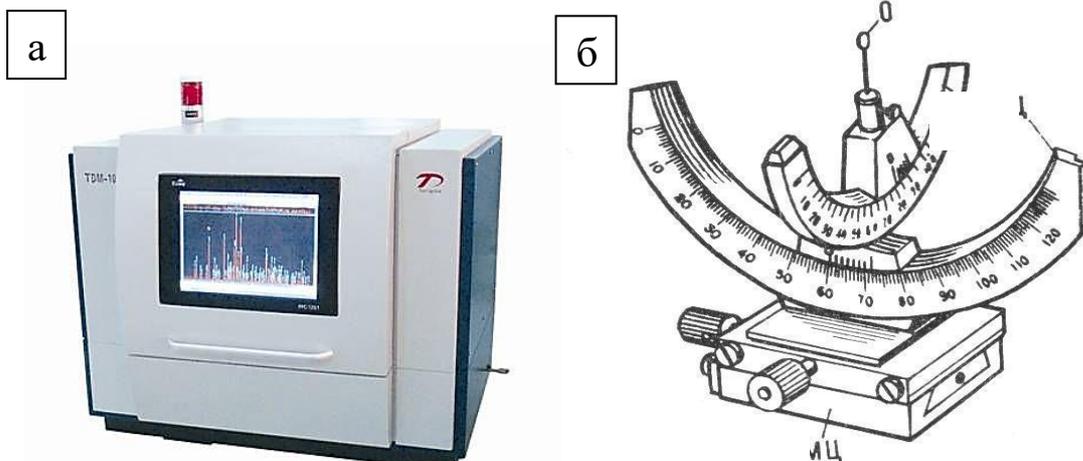


Рисунок 3.10 – Рентгеновский дифрактометр (а) и гониометрическая головка для помещения образца (б): 0 - образец

2) метод неподвижного кристалла п полихроматическом рентгеновском излучении (метод Лауэ)

- применяется для исследования монокристаллов или крупнокристаллических образцов: определения симметрии и ориентировки кристалла;

- рассеянное излучение может быть зафиксировано плоскими пленками, расположенными либо позади (лауэграмма), либо впереди (эпиграмма) кристалла (рис. 3.10); при этом плоскость фотопленки перпендикулярна первичному пучку (рис. 3.11).

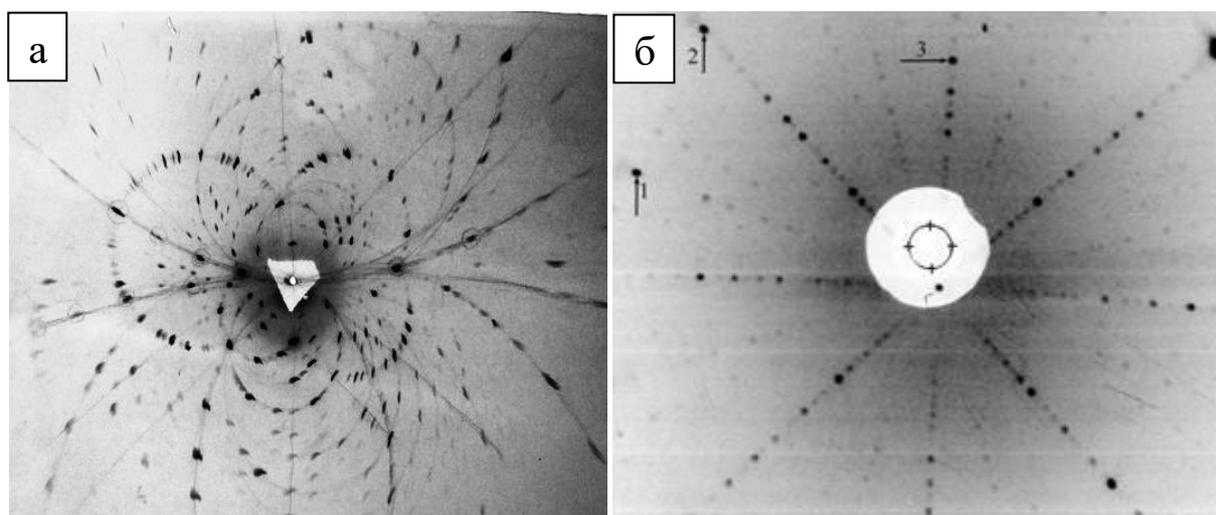


Рисунок 3.10 – Лауэграмма (а) и эпиграмма (б) кристалла, полученные методом Лауэ

3) метод вращения (качения) кристалла в монохроматическом излучении (метод Брегга)

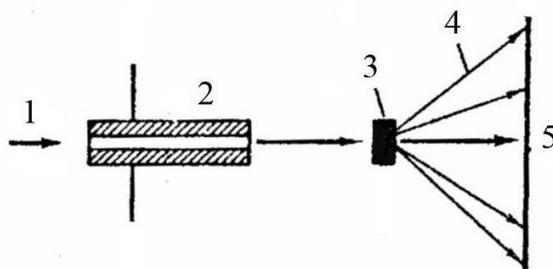


Рисунок 3.11 - Схема съемки рентгенограмм по методу Лауэ:

1- направление падения рентгеновских лучей; 2 – коллиматор;
3 – монокристаллический образец; 4 – дифрагированные лучи; 5 – плоская фотоплёнка

4) метод Косселя

- неподвижный монокристалл снимается в широко расходящемся пучке монохроматического характеристического излучения; данный метод обладает высокой точностью определения периода кристаллической решетки и используется для исследования кристаллических микродеформаций, разориентировки субзернистой структуры и других явлений, связанных с несовершенством кристаллической структуры объектов исследования.

3.1 Метод малоуглового рентгеновского рассеяния

Малоугловое рентгеновское рассеяние (англ. small angle X-ray scattering – SAXS) – это результат взаимодействия рентгеновского излучения с электронами наноструктурированного образца.

Принцип метода состоит в том, что равномерно распределенные неоднородности полидисперсной среды размером 1–100 нм рассеивают рентгеновские лучи под малыми углами ($<30^\circ$).

При малоугловом рассеянии пучок первичного излучения должен быть достаточно узким и нерасходящимся, который получается с помощью специальных коллимационных систем (рис. 3.11).

Взаимодействие электромагнитной волны с электронами приводит к возникновению сферических волн, суперпозиция которых представляет первое приближение к реальному рассеянию. Далее первичная волна рассеивается на всех центрах, давая совместно с первичным рассеянием второе 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.

При слабых взаимодействиях используют только первое приближение.

На рисунке 3.12 представлены графики зависимости интенсивности рассеяния I от удвоенного угла скольжения (рассеяния) 2θ .

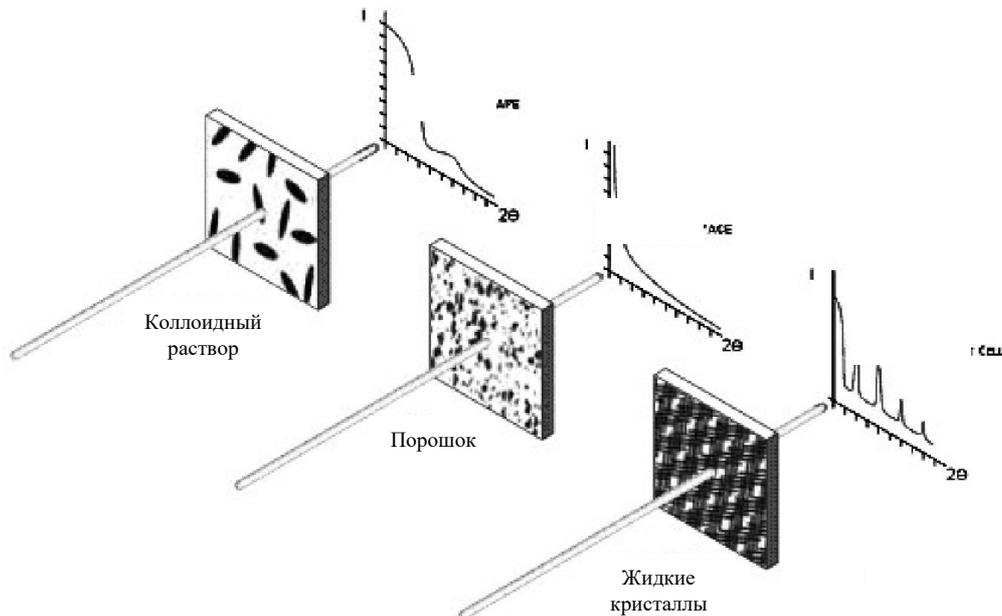


Рисунок 3.12 – Типовые малоугловые рентгенограммы от коллоидного раствора, порошка и жидких кристаллов в полимерной матрице

По формуле Гинье можно определить интенсивность рассеяния рентгеновских лучей в изотропной дисперсной системе (3.5):

$$I(q) = I_0 e^{\frac{(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta)^2 r_g^2}{3}}, \quad (3.5)$$

где I – интенсивность рассеяния рентгеновских лучей;

I_0 – интенсивность падающего излучения;

$(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta) = q$ – волновой вектор рассеяния;

λ – длина волны излучения;

θ – угол рассеяния излучения;

r_g – радиус инерции частицы относительно ее центра масс.

Как можно заметить, интенсивность светорассеяния зависит от размера частиц и степени их диспергированности. В случае построения графика в координатах $\ln I(q)$ и q^2 можно определить размер и форму рассеивающей частицы (рис. 3.13–3.14). Кроме того, метод позволяет получить информацию о фазовом составе, внутренней структуре, ориентации и распределении наноразмерных

элементов и обычно применяется для изучения таких материалов, как белковые молекулы, поверхностно-активные вещества, эмульсии, волокна, катализаторы, полимеры, нанокompозиты, жидкие кристаллы и различные дисперсные системы.

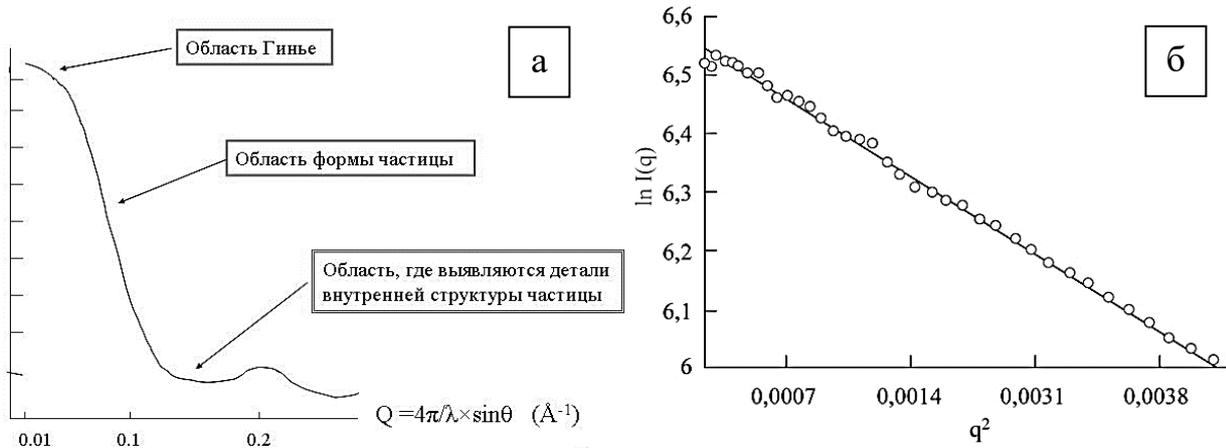


Рисунок 3.13 – Общий вид кривой в малоугловом рассеянии (а) и кривая для определения формы и размера частиц изучаемого вещества (б)

3.2 Метод малоуглового нейтронного рассеяния

Малоугловое нейтронное рассеяние (англ. small angle neutron scattering) – это упругое рассеяние пучка нейтронов на малые углы на неоднородностях вещества, размеры которых значительно превышают длину волны излучения ($\lambda = 0,1-1$ нм).

Метод позволяет изучать:

- коллоидные растворы (неоднородности в пределах 1–1000 нм);
- разупорядоченные объекты (общая структура);
- биологические молекулы (строение в растворе);
- кристаллические вещества (объемные дефекты);
- жидкости и аморфные тела (кластерная структура);
- пористые материалы (поры).

В основе метода лежит процесс измерения усредненной интенсивности рассеянного пучка нейтронов на образце как функции угла рассеяния. Общий график зависимости определяемых величин схож с графиком для малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 3.13а).

3.3 Рентгеновская спектроскопия

Рентгеновская спектроскопия предназначена для получения рентгеновских спектров испускания и поглощения (рис. 3.14). К ней также относят:

- рентгено-электронную спектроскопию (спектроскопия рентгеновских фото- и оже-электронов);
- метод изохромат (исследование зависимости интенсивности тормозного и характеристического спектров от напряжения на рентгеновской трубке);
- спектроскопия потенциалов возбуждения.

3.4 Электронография

Электронография представляет собой методы изучения строения вещества, основанные на рассеянии ускоренных электронов на исследуемом образце, и близка к рентгеноструктурному анализу.

В данном случае рассматривается несколько случаев дифракции электронов, применяемой для исследования структуры поверхности твердых тел:

- дифракция медленных электронов (энергия электронов – 30–200 эВ);
- дифракция быстрых электронов (энергия электронов – 5–100 кэВ);
- дифракция одиночных электронов;
- дифракция электронов на твердом теле;
- дифракция отраженных электронов.

Также выделяют газовую электронографию, с помощью которой можно рассчитать геометрию молекул, свободных от влияния соседних молекул в виде кристаллического поля и в результате иных сил взаимодействия. Принцип метода заключается в том, что коллимированный поток электронов направляется вдоль вакуумированной трубы. Сбоку в трубу впрыскивается исследуемое вещество в газообразном виде. Центральная часть рассеянного излучения (дифрагированных электронов) регистрируется в конце своего пути фотопластинкой или детектором в виде концентрических окружностей. Стенки трубы выполнены из материала, поглощающего сильно отклоненные лучи. На основании численного анализа полученной дифракционной картины могут быть определены расстояния между атомами молекулы, а следовательно, и принадлежность изучаемых паров атомов к тем или иным элементам или соединениям.



Рисунок 3.14 – Схема получения рентгеновских спектров

3.5 Нейтронография

Нейтрон, как и любая другая элементарная частица, имеет волновые свойства и способен дифрагировать на кристаллических решетках. На данных свойствах нейтрона основана возможность использования их в соответствующих методах исследования, например, нейтронографии, предназначенной для изучения атомной и/или магнитной структуры кристаллов, аморфных материалов и жидкостей.

В данном методе обычно используют так называемые тепловые нейтроны, энергия которых составляет приблизительно 001–0.2 эВ. Их получают в ядерных реакторах.

Нейтроны измеряются в длинах волн де Бройля (3.6):

$$\lambda_B = \frac{h}{p}, \quad (3.6)$$

где λ_B – длина волны де Бройля;

h – постоянная Планка;

p – импульс частицы.

Для регистрации рассеяния используют нейтронные спектрометры. Принцип метода аналогичен рентгеновской дифрактометрии. Назначение нейтронографии – восстановление атомной структуры изучаемого вещества. При этом можно определить энергию нейтронов.

Раздел IV. Методы оптической спектроскопии

Спектральные методы исследования широко используются для изучения веществ и процессов. Они связаны с взаимодействием электромагнитного излучения с веществом, в результате которого осуществляется переход между квантованными энергетическими уровнями. Данные методы имеют высокую чувствительность и проявляют хорошую результативность в решении большинства практических задач.

Электромагнитное излучение характеризуется следующим уравнением (4.1):

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{\tau}, \quad (4.1)$$

где ν – частота колебаний;

c – скорость света;

λ – длина волны;

τ – период колебаний.

В средней и ближней зонах ИК-области, в УФ- и видимой областях наблюдаются полосатые спектры молекул. В результате электронного, колебательного и вращательного видов движения молекул появляются соответствующие полосы молекулярного спектра.

4.1 Классификация методов спектроскопии

Методы спектроскопии классифицируются по нескольким признакам, что представлено в виде схемы на рисунке 4.1.

Оптическая спектроскопия включает в себя три области излучения согласно их длинам волн: инфракрасную (ИК), видимую и ультрафиолетовую (УФ).

УФ-лучи и лучи видимого спектра образуются в результате выбивания внешних (валентных) электронов. Это электронный вид спектроскопии. При этом различают:

- спектрофотометрию;
- эмиссионную спектроскопию;
- атомно-адсорбционную спектроскопию;
- дисперсию оптического вращения;
- спектроскопию комбинационного рассеяния и др.



Рисунок 4.1 – Классификация методов спектроскопии

4.2 Спектрофотометрия

В данном разделе рассматривается спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях и ее применение для идентификации химического соединения.

Поглощение излучения в данном диапазоне обладает свойством аддитивности, т.е. каждое вещество смеси в отдельности захватывает кванты энергии и испускает свое собственное независимое излучение. По этой причине оптические плотности соединений, находящихся в одном растворе, суммируют.

Интенсивность образующегося излучения измеряют по отношению к условному стандарту (бланку), который, как предполагается, практически не поглощает падающие кванты энергии. Кроме того, протекание химических реакций, изменение рН среды, осаждение веществ и другие мешающие получению точных результатов исследования факторы должны быть исключены.

Несмотря на это, при данном методе исследования возникают определенные сдвиги интенсивностей поглощения молекул (рис. 4.2):

- гипохромный эффект – уменьшение поглощения;
- гиперхромный эффект – увеличение поглощения;
- батохромный эффект – поглощение в более длинноволновой области;
- гипсохромный эффект – поглощение в более коротковолновой области.

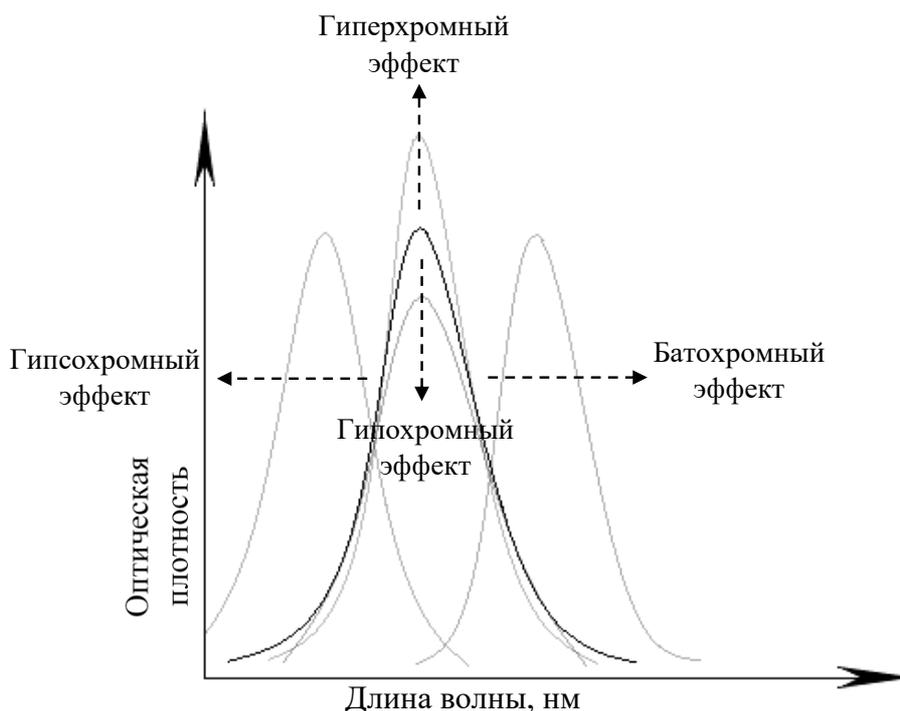


Рисунок 4.2 – Эффекты поглощения вещества при молекулярных изменениях

Благодаря наличию в исследуемых соединениях хромофорных групп возможно проведение анализа не только состава образца, но и строения компонента.

Идентификация исследуемого соединения происходит на основании сравнения следующих его параметров со стандартом:

- количество максимумов в спектре поглощения;
- положение максимумов (λ_{\max}) полос поглощения;
- полуширину полосы поглощения ($\Delta\lambda_{1/2}$), как разность между двумя длинами волн с разных сторон полосы поглощения, при которых оптическая плотность составляет половину от максимальной;
- величину максимумов (D_{\max});
- отношение величин максимумов ($D_{\max,1}/D_{\max,2}$).

С использованием спектрофотометрии и на основании характера изменений в молекулах исследуемых соединений и в окружающей среде можно:

- изучать кинетику протекающих реакций;
- определять константы диссоциации соединений;
- рассчитывать устойчивость комплексов и их стехиометрию.

Простейший спектрофотометр серии ПЭ-5400УФ представлен на рисунке 4.3. Основная его функция – это измерение оптической плотности раствора относительно бланка.

Основные узлы прибора:

- источник света;
- монохроматор;
- образец;
- детектор.



Рисунок 4.3 - Спектрофотометр серии ПЭ-5400УФ

Более современные приборы позволяют получать более точные результаты и оснащены дополнительными функциями (термостатирование, перемешивание содержимого кюветы магнитной мешалкой, автоматизированное измерение кинетики реакции, снятие ограничений по размеру и форме пробы, возможность обработки спектра и др.). Например, это может быть спектрофотометр Cary 8454 UV-Vis, спектрофотометр Cary 60 (Agilent), спектрофотометр UV-1800 (Schimadzu) и т.д.

4.3 Флуориметрия

Флуориметрия основана на явлении люминесценции – нетепловом свечении частиц после поглощения ими энергии возбуждения. Различают:

- фотолюминесценцию;
- электролюминесценцию;
- хемилюминесценцию.

Также в зависимости от продолжительности свечения можно наблюдать флуоресценцию (короткоживущую) и фосфоресценцию (долгоживущую) (рис. 4.2).

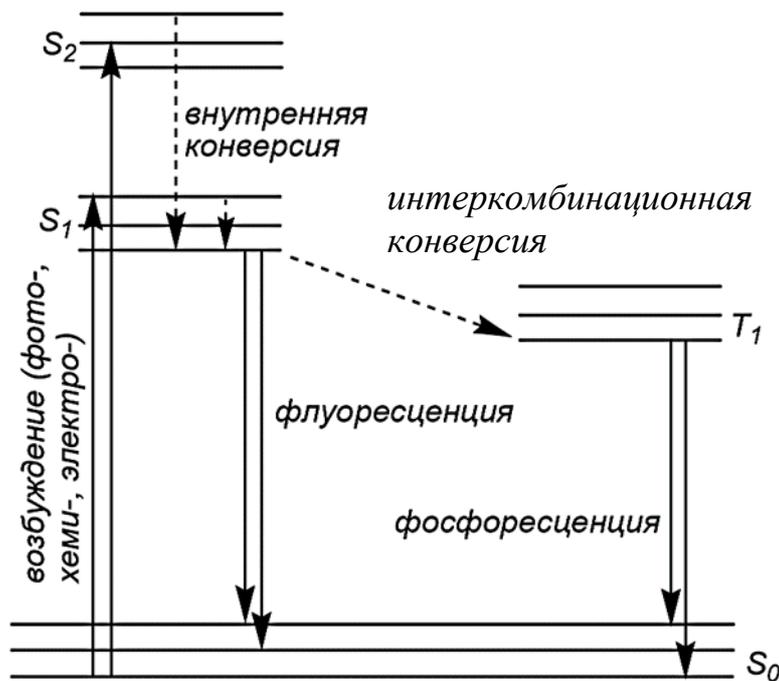


Рисунок 4.2 – Схема перехода электронов при их возбуждении внешним излучением

Вещества различаются между собой спектрами поглощения и испускания электронов. Первый спектр регистрируется путем записи интенсивности сигнала, прошедшего сквозь образец от источника излучения к фотоприемнику (рис. 4.3) при изменении длины волны излучения, прошедшего через монохроматор.

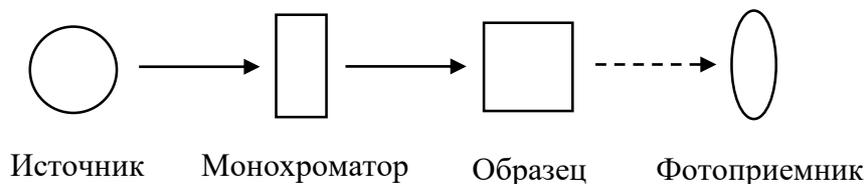


Рисунок 4.3 – Оптическая схема регистрации поглощения излучения однолучевым прибором

С использованием в системе двух монохроматоров можно получить два спектра (рис. 4.4–4.5):

- 1) Спектр поглощения получают фиксацией длины волны излучения ($\lambda_{\text{возб}}$) первым монохроматором и записью испускания вторым;

2) Спектр возбуждения, наоборот, получают фиксацией длины волны испускания ($\lambda_{\text{исп}}$) вторым монохроматором и изменением длины волны первого.

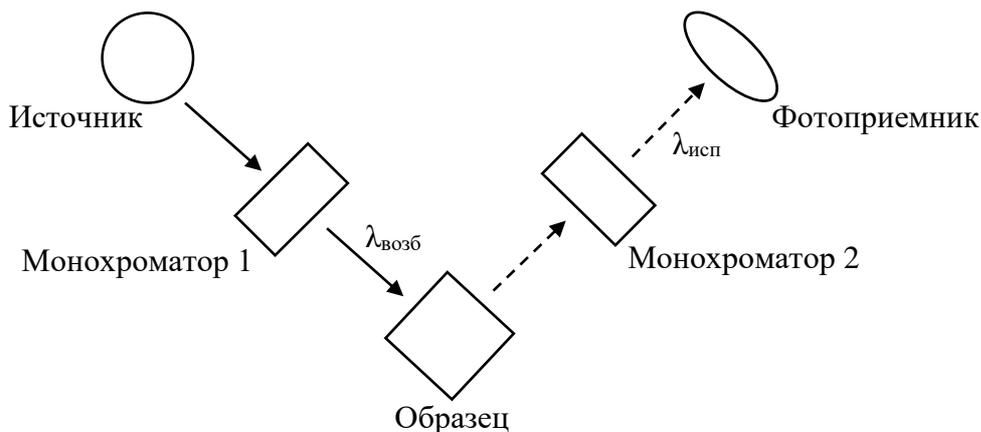


Рисунок 4.4 – Оптическая схема регистрации флуоресценции, записываемых при различных режимах работы монохроматоров

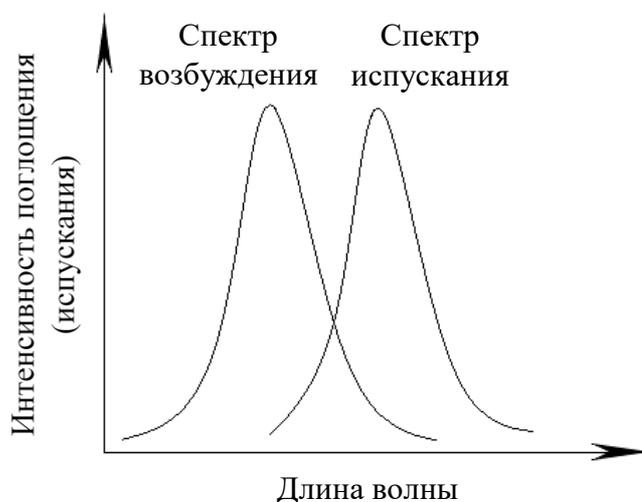


Рисунок 4.5 – Спектры возбуждения и испускания (флуоресценция)

Если испускание возбуждённой молекулы происходит из единственного состояния, то спектр поглощения совпадает по форме со спектром возбуждения флуоресценции.

Возбуждение обычно происходит с низшего колебательного уровня основного состояния на уровень, соответствующий энергии поглощаемого кванта. Поэтому форма пика в спектре поглощения отвечает распределению колебательных уровней возбуждённого состояния. Испускание протекает после релаксации с более высоких колебательных уровней электронного возбуждённого

состояния на низший. Распределение квантов испускания по энергиям соответствует колебательным уровням основного состояния.

ИК-лучи возникают в ходе колебания и вращения атомов в молекулах. Это колебательный и вращательный вид спектроскопии соответственно. В данном случае пользуются методом, называемым ИК-спектроскопия.

Возбужденные электроны внешних оболочек, перешедшие на более высокие энергетические уровни примерно через 10^{-8} с, после возбуждения возвращаются в исходное состояние, отдавая избыточную энергию в виде электромагнитного излучения с частотой (длиной волны), соответствующей энергии энергетических уровней, между которыми происходит переход. Спектр испускания принято называть эмиссионным, когда излучающие атомы образуются главным образом при соударениях с частицами (возбуждение атомов происходит их бомбардировкой быстрыми электронами), и флуоресцентным, когда они образуются под действием излучения.

Для практических целей по формуле 4.2 рассчитывают относительную величину квантового выхода люминесценции исследуемого вещества по отношению к определенному стандарту:

$$\varphi_{\text{иссл}} = \frac{(1-10^{-D_{\text{см}}}) * S_{\text{иссл}} * n_{\text{иссл}}^2}{(1-10^{-D_{\text{иссл}}}) * S_{\text{см}} * n_{\text{см}}^2} \varphi_{\text{ст}}, \quad (4.2)$$

где $\varphi_{\text{иссл}}$ – квантовый выход люминесценции исследуемого вещества;

$\varphi_{\text{ст}}$ – квантовый выход люминесценции стандарта;

D_i – оптические плотности веществ на длине волны возбуждения;

S_i – площади под спектрами испускания веществ;

n_i – показатели преломления веществ.

В результате стоксовых потерь энергия квантов испускания всегда меньше энергии квантов возбуждения, что сказывается на выходе люминесценции. Также он зависит от среды, в которой происходит данный процесс. Некоторые соединения и элементы, например кислород, препятствуют излучательному переносу электронов.

4.4 Спектрофлуориметрия

Спектрофлуориметрия – это физико-химический метод исследования, предназначенный для анализа химических веществ в твердом и жидком состояниях и основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200–400 нм), видимой (400–760 нм) и инфракрасной (>760 нм) областях спектра.

В отличие от флуориметрии, спектрофлуориметрия предполагает количественный анализ изучаемого вещества на основании сканирования как по длине волны возбуждения, так и по длине волны флуоресценции.

Данный метод применяется:

- при изучении строения и состава различных химических комплексов, красителей, аналитических реагентов и др.;
- для качественного и количественного определения веществ (определение следов элементов в металлах и сплавах).

Прибор, на котором возможно осуществление данных исследований, называется спектрофлуориметр.

Раздел V. Методы колебательной спектроскопии

С помощью методов колебательной спектроскопии возможно изучение веществ в любом агрегатном состоянии, а именно анализа частоты колебаний атомов (групп атомов) в молекуле, благодаря чему возможно определение их строения. Кроме того, интенсивности полос спектра, соответствующих колебаниям молекулы, позволяют получать информацию о количественном составе смесей.

Теоретической основой колебательной спектроскопии является решение задачи о колебаниях многоатомной молекулы. Эта задача может быть решена как в классическом, так и в квантовомеханическом рассмотрении с использованием различных моделей для потенциала молекулы.

5.1 Инфракрасная спектроскопия

Диапазон колебаний порядка 10^{12} – 10^{14} Гц находится в инфракрасной области электромагнитного излучения. Он используется в физическом методе исследования химических веществ, называемом инфракрасной спектроскопией (ИК-спектроскопией).

Характеристические полосы различных функциональных групп отличаются интенсивностью. Например, для связи С–Н характерна переменная интенсивность при поглощении 3000 – 2840 см^{-1} , для С=С связи – при 1690 – 1635 см^{-1} , для С≡С связи – слабая интенсивность при поглощении 2260 – 2100 см^{-1} и т.д.

Колебательные спектры зависят от агрегатного состояния вещества, что позволяет получать структурную информацию о различных конденсированных фазах.

5.1.1 Оптическая схема ИК-спектрометра

Обычно дисперсионный ИК-спектрометр имеет двухлучевую оптическую схему. В нём регистрируется интенсивность не только пучка, проходящего через образец, но и пучка сравнения, который проходит через пустую кювету или кювету, заполненную чистым растворителем. Далее оба пучка поочерёдно попадают на монохроматор и детектор, где их интенсивности сравниваются. Конструктивно это достигается при помощи круглого зеркала, в котором часть секторов зеркальная, а часть пустая.

Для детектирования ИК-излучения в спектрометрах используются методы, позволяющие быстро и с высокой точностью определять температуру. При этом зачастую они основаны на процессе расширения газа.

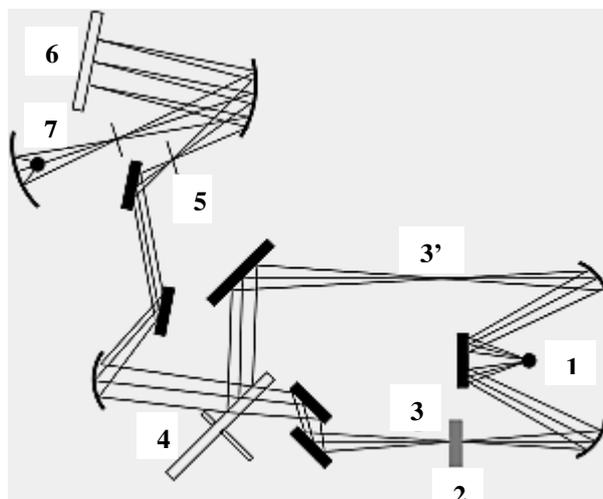


Рисунок 5.1 – Оптическая схема двухлучевого дисперсионного ИК-спектрометра:
 1 – источник излучения; 2 – образец; 3 – луч, проходящий через образец; 4 – луч сравнения; 5 – щели; 6 – решетка; 7 – детектор

5.1.2 Фурье-спектрометр

Для повышения скорости сканирования ИК-спектрометр дополнительно комплектуют интерферометром Майкельсона, при перемещении зеркал которого меняется интенсивность регистрируемого приемником света. Данный прибор называется ИК-Фурье, или Фурье-спектрометр. При постоянной скорости перемещения зеркал на графике зависимости интенсивности излучения от длины волны выстраивается синусоида. Если источник излучения некогерентен, то возникает несколько синусоидальных линий, которые, пройдя через обратный Фурье-преобразователь, дадут полный спектр входного электрического сигнала.

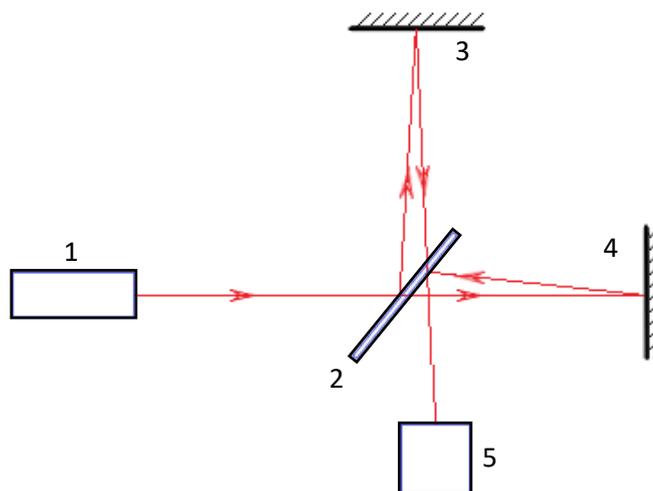


Рисунок 5.2 – Схема интерференции излучения в Фурье-спектрометре:
 1 – источник излучения; 2 – светоделительная (полупрозрачная) пластинка;
 3 – неподвижное зеркало; 4 – подвижное зеркало; 5 - фотоприемник

При облучении вещества немонахроматическим инфракрасным излучением происходит возбуждение с переходами на колебательных подуровнях, вследствие чего происходит сильное поглощение падающего излучения на частотах, соответствующих разнице в энергии соответствующих колебательных подуровней. В спектре излучения, попадающем на детектор, наблюдаются резкие минимумы, позволяющие судить о характерных частотах колебаний молекулы или кристалла.

5.1.3 Подготовка образцов для ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия может применяться при проведении каталитических исследований. В этом случае успешность снятия наиболее точных данных с прибора зависит от качества подготовки образца-катализатора. Так, например, для частиц размером меньше длины волны ИК-лучей можно получить спектр поглощения высокого качества.

Подготовку образца для исследований можно осуществить с помощью следующих методов:

1) метод осадочных пленок (рис 5.3)



Рисунок 5.3 – Схема метода осадочных пленок для растворимых и нерастворимых соединений

При низкой точке плавления катализатора слой исследуемого вещества можно получить расплавлением его между пластинками.

Для метода существует ряд ограничений:

- нерастворимость, индифферентность пластинки к растворителю и/или растворенному веществу;

- прочность осажденного слоя.

2) метод седиментации (рис. 5.4)



Рисунок 5.4 – Схема метода седиментации

Метод седиментации используют для получения частиц твердого тела определенной дисперсии.

3) метод прессования:

- метод совместного прессования образца с инертным носителем – KBr (рис. 5.5)



Рисунок 5.5 – Схема метода прессования

Данный метод имеет ограничение в применении в связи с возможным протеканием химической реакции между носителем, катализатором и исследуемым образцом.

- метод нанесения катализатора на инертную подложку и прессования смеси в таблетки (рис. 5.6)

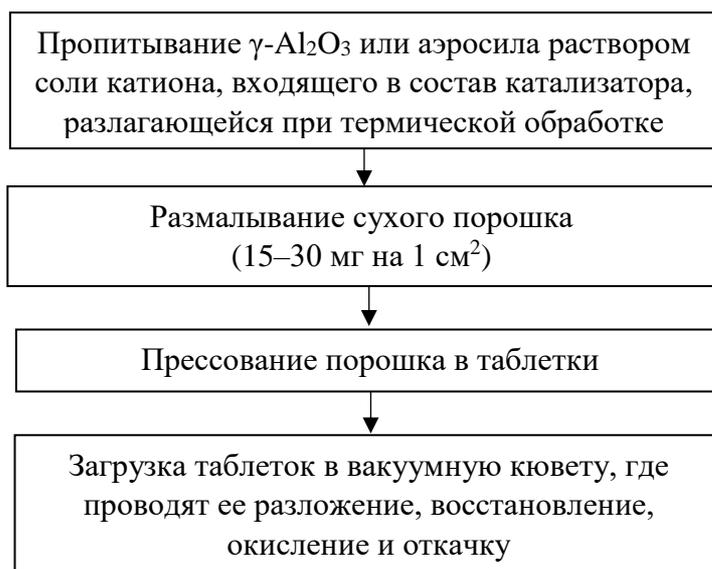


Рисунок 5.6 – Схема метода нанесения катализатора на инертную подложку и прессования смеси в таблетки

По окончании процесса подготовки образца катализатор должен составлять не более 10 % от веса взятого носителя.

Ограничения у данного метода подготовки пробы следующие:

- γ - Al_2O_3 способен адсорбировать на своей поверхности некоторые реагирующие соединения и, кроме того, изменять адсорбирующие свойства катализатора;

- аэросил имеет собственные интенсивные полосы поглощения, которые исключают спектральную область ниже 1400 см^{-1} из исследования, а также в больших количествах способен адсорбировать воду и некоторые другие соединения.

Для проведения исследований образцы загружают в оптически чистую вакуумную кювету. Это позволяет:

- проводить откачку катализатора;
- осуществлять его термическую обработку;
- проводить адсорбцию газов и паров;
- осуществлять запись спектров.

Материал пластинки выбирают из ориентирования на пропускание изучаемых частот. Обычно пластинки прикрепляют к кювете при помощи различных клеев, замазок или смол (суперцемент, эпоксидная и глифталевые смолы и др.), обеспечивающих вакуумноплотное присоединение окошек. Особое внимание при этом необходимо уделять отсутствию адсорбции их паров на катализаторе, вызывающие паразитические полосы поглощения.

5.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) представляет собой молекулярную спектроскопию для наблюдения за неэластично рассеянным светом и позволяет идентифицировать вибрационные состояния (фононы) молекул. Преимущество рамановской спектроскопии заключается в том, что характеристический спектр получают улавливанием рассеянного от образца света. Поэтому для данного метода исследования не требуется специальная пробоподготовка, и метод является неразрушающим. Однако рамановское рассеяние является слабым, в связи с чем требуется значительно больший промежуток времени для идентификации сигнала с детектора.

В данном методе образец облучают монохроматическим излучением, вызывающим переход молекулы или кристалла в сильно возбуждённое состояние.

После релаксации может произойти несколько случаев перехода молекул:

- переход в обратное состояние (рэлеевское рассеяние);
- переход в иное от основного состояние:
 - а) с более высоким уровнем энергии (стоксово рассеяние);

б) с более низким уровнем энергии (антистоксово рассеяние).

При этом фотон излучения после столкновения с молекулой образца приобретает или теряет энергию, соответствующую разнице колебательной и/или вращательной энергии перехода электронов молекулы на новые уровни.

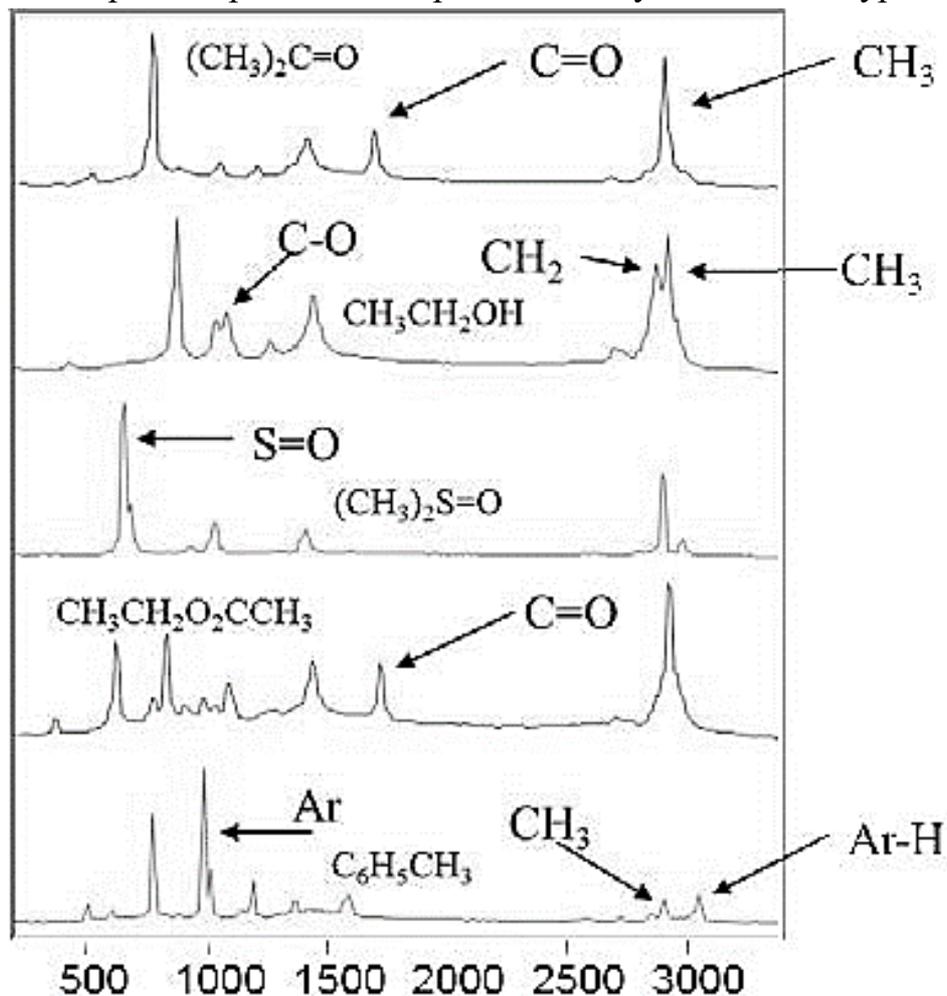


Рисунок 5.7 – Рамановские спектры разных молекул:
сверху вниз – ацетон, этанол, диметилсульфоксид, этилацетат, толуол

Для органических молекул необходимо переключаться на длину волны ближнего ИК-спектра для снижения влияния флуоресценции без выхода за пределы спектрального диапазона детектора.

Зачастую для идентификации и анализа органических соединений используют диодный лазер 785 нм, для неорганических соединений – лазер 532 нм.

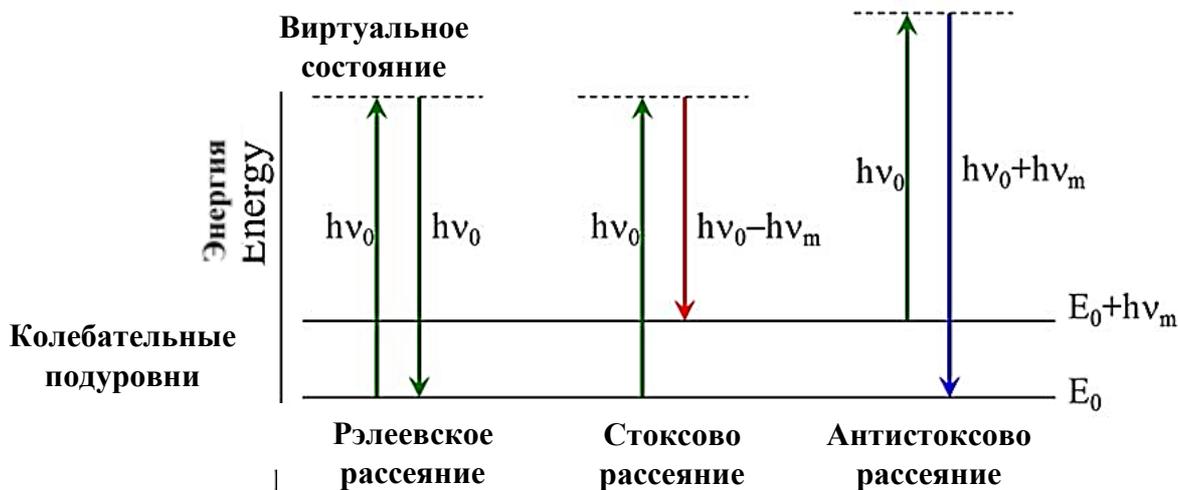


Рисунок 5.8 – Диаграмма изменений энергетического состояния при рэлеевском и рамановском светорассеянии

Существует линейная зависимость между мощностью рассеяния и интенсивностью падающего света обратная зависимость между мощностью и длиной волны в четвертой степени (5.1):

$$P_s \sim \frac{I_o}{\lambda^4}, \quad (5.1)$$

где P_s – мощность рассеяния света;

I_o - интенсивность падающего света;

λ - длина волны падающего фотона.

В общем виде интенсивность рассеянного от образца излучения определяется из следующего выражения (5.2):

$$I = \frac{16\pi^4\nu^4}{3c^2} |\vec{P}|^2, \quad (5.2)$$

где \vec{P} – индуцированный дипольный момент;

c – скорость света;

ν – частота колебания.

Для учета в комбинационном рассеянии доли рэлеевского (осциллирующий диполь) уравнение (5.2) имеет вид:

- в общем виде:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (5.3)$$

где α – поляризуемость молекулы (коэффициент пропорциональности);

\vec{E} – напряженность электромагнитного поля.

- для двухатомной молекулы:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_o \cos(2\pi\nu_o t), \quad (5.4)$$

где \vec{E}_0 – амплитуда напряженности;

t – время;

ν_0 – частота монохроматического излучения, падающего на образец, характерная рэлеевскому рассеянию.

С учетом стоксова и антистоксова рассеяний выражение (5.2) примет вид:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_1)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_1)t] \}, \quad (5.5)$$

где ν_1 – частота колебания молекул;

q – смещение ядер;

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ – производная поляризуемости по смещению в точке равновесия;

$\nu_0 + \nu_1$ – частоты, характерные для антистоксова (комбинационного) рассеяния;

$\nu_0 - \nu_1$ – частоты, характерные для стоксова (комбинационного) рассеяния.

Данные зависимости имеют косинусоидальный характер.

Важной составляющей рамановского спектрометра является специальный датчик, который способен направлять, фокусировать свет монохроматического источника на образец, собирать рассеянный свет и направлять его в спектрометр. Рассеянный свет при этом улавливается под углом 90° . Источником комбинационного рассеяния света является лазер. В качестве кюветы обычно используется кварцевый параллелепипед.

Рамановская спектроскопия применяется для:

- анализа химического состава;
- обнаружения скрытых изменений в молекулах;
- исследования микроорганизмов в клетках;
- межклеточной SERS-локализации;
- экспертизы различных тканей;
- прогноза морфологических свойств полимеров;
- хемометрии и др.

Раздел VI. Исследование дисперсных систем методом динамического рассеяния света

Метод динамического рассеяния света (Dynamic Light Scattering – DLS) используется для определения распределения по размерам субмикронных и наночастиц в жидкой среде. Принцип измерения размеров частиц основан на следующем. В среде всегда присутствуют некоторые локальные неоднородности, флуктуации плотности. Кроме того, дисперсная фаза также распределена в растворителе неравномерно, так что возникают флуктуации ее концентрации. Эти явления детектируются при измерении и анализе флуктуаций в разные моменты времени изменением интенсивности рассеянного света в объеме, содержащем частицы в растворителе. В этой связи свет при прохождении данного раствора рассеивается с фазовым смещением (спектральные сдвиги частоты), зависимость от времени, что и детектируется прибором.

Метод содержит ряд ограничений:

- невозможность проведения «сухого» измерения;
- размер частиц должен находиться в определенных пределах (от нескольких нанометров до нескольких микрометров);
- концентрация частиц должна соответствовать слабым растворам (не более нескольких процентов по массовой доле);
- необходимость в наличии данных о вязкости растворителей (вязкость не должна превышать 3 Па*с), коэффициенте их преломления и температуре раствора;
- необходимость чистоты растворов, в частности путем проведения их предварительной фильтрации;
- гидродинамический размер (диаметр) частиц может быть определен только в приближении модели частиц сферической формы;
- метод дает средние значения величин.

Преимуществами метода перед другими являются:

- невысокая экспериментальная продолжительность, простота;
- высокая пропускная способность, быстрота исследования;
- хорошая точность и повторяемость результатов;
- минимальное количество образца для возможности проведения анализа (от 50 мкл);
- невысокая стоимостная оценка и простота обслуживания установки.

Метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости, на основе которого определяется радиус наночастиц. Коэффициент, в

свою очередь, определяется из анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света.

В растворе субмикронные и наночастицы перемещаются согласно законам броуновского движения. Согласно теории Стокса-Эйнштейна, характер данного процесса описывают следующие взаимосвязанные между собой параметры:

- вязкость;
- температура суспензии;
- размер частиц.

Флуктуации волнового вектора света не постоянны, на диаграмме зависимости интенсивности светорассеяния от теплового движения рассеянных частиц они варьируют относительно средней линии и описываются следующим выражением (6.1):

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (6.1)$$

где n – показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы;

λ – длина волны лазерного света;

θ – угол рассеяния (рис. 6.1).

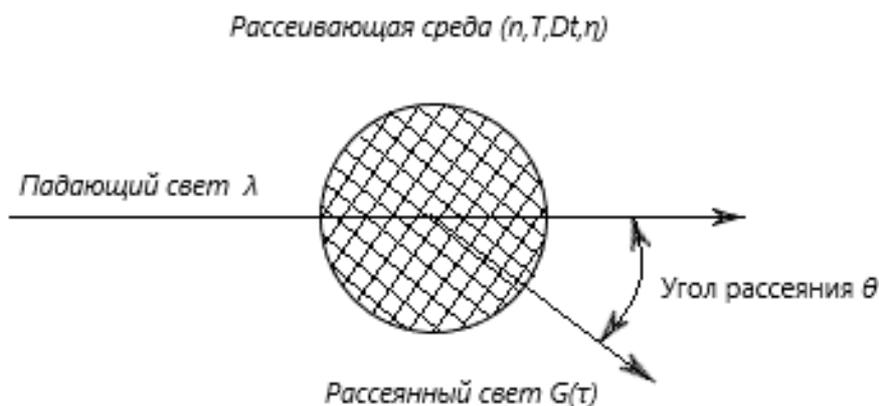


Рисунок 6.1 – Схема процесса рассеяния света

В зависимости от размера частиц флуктуации могут быть медленными (большие частицы) и быстрыми (маленькие частицы).

На основании подсчета флуктуирующих фотонов можно судить об интенсивности светорассеяния.

6.1 Устройство и принцип работы прибора для измерения размеров частиц методом динамического рассеяния света

В данном методе движение частиц исследуется оптически.

Устройство:

- источник когерентного монохроматического излучения (в зависимости от силы светорассеивания среды это может быть лазер газового типа (He-Ne лазер) или твердотельного типа (диодный лазер));

- детектор (фотоэлектронный умножитель – ФЭУ, кремниевый диод; от положения детекторов зависит возможность определения размеров частиц в концентрированных растворах);

- Y-коннектор;

- датчик (ФЭУ, лавинный фотодиод);

- цифровой или аналоговый автокоррелятор (необходим для подсчета среднего размера частиц или создания картины распределения их по размерам).

В типичной установке для проведения эксперимента методом динамического рассеяния света (DLS) зафиксированный образец освещается источником когерентного монохроматического света. Обычно используются лазеры с вертикальной поляризацией. Рассеянный свет от частиц собирается детектором под углом рассеивающего луча θ (рис. 6.1). Затем рассеянный луч выводится на Y-коннектор и направляется на датчик.

Для проведения исследования могут применяться стандартные пластиковые, стеклянные или кварцевые кюветы с оптическим путем в 1 см в зависимости от свойств растворителя. В некоторых приборах для измерения динамического рассеяния света (например, ZetaPALS) могут использоваться акриловые или стеклянные кюветы с тефлоновым уплотнением, а также проточная кювета для изучения клеток живых организмов.

Зачастую данные приборы также позволяют определять дзета-потенциал частицы, который дает информацию о степени и характере взаимодействия между частицами дисперсной системы. Спектрометром, который способен проводить данные измерения, может быть, например, Photocor Complex.

Раздел VII. Методы характеристики пористой структуры и свойств поверхности материалов

Материалы с пористой структурой обладают специфическими физическими свойствами. Для пористых материалов характерны значительная диффузионная проницаемость, малое гидродинамическое сопротивление, фильтрующая способность, высокие адсорбционные свойства, малые звукопроводность и теплопроводность, способность интеграции с биологическими тканями.

По геометрическим признакам пористые тела подразделяются на регулярные пористые структуры с правильным чередованием в объёме тела отдельных пор или полостей и соединяющих их каналов, связанных между собой скоплениями пор, а также стохастические структуры, в которых форма, размеры, ориентация, взаимное расположение и взаимосвязи пор случайные. Большинство пористых материалов имеют стохастическую структуру.

Открытая пора сообщается с поверхностью тела и участвует в фильтрации жидкости или газа при наличии градиента давления на пористом теле. Тупиковая пора сообщается только с одной поверхностью тела, заполняется жидкостью или газом при фильтрации, но не влияет на проницаемость пористого материала. Закрытая пора не сообщается с поверхностью тела.

Пористые структуры характеризуются несколькими параметрами, представленными на рисунке 7.1.



Рисунок 7.1 – Классификация параметров пористой структуры

1. Пористость может быть определена экспериментально-расчетным методом из уравнений (7.1-7.2):

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho}\right) * 100, \quad (7.1)$$

где Π – пористость, %;

ρ_0 – средняя плотность материала в сухом состоянии;
 ρ – истинная плотность материала.

или

$$\Pi = \frac{V_{\text{п}}}{V_0}, \quad (7.2)$$

где $V_{\text{п}}$ – объем пор в материале;

V_0 – объем материала в естественном состоянии.

2. Размеры микропор соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул и адсорбция протекает не послойным заполнением поверхности молекулами, а по механизму объёмного заполнения. Доступность микропор молекулам адсорбтива определяется линейными размерами входов в микропоры и полостей микропор, критическим диаметром молекул адсорбтива.

Различают:

- а) макропоры – поры, диаметр которых превышает 500 Å;
- б) микропоры – поры диаметром менее 20 Å;
- в) мезопоры – поры, размеры которых находятся между размерами микро- и макропор.

В мезопорах возможна капиллярная конденсация, т.е. конденсация при парциальном давлении ниже давления насыщенного пара. Мезопористые материалы в силу своих физико-химических свойств могут использоваться в качестве сорбентов или носителей для катализаторов.

3. Распределение пор по размерам. Плотность характеризует либо плотность абсолютно однородного компактного тела в целом, либо локальную плотность неоднородного тела в данной точке. Неоднородные тела характеризуются средней или эффективной, кажущейся, истинной (теоретической) и относительной плотностью.

4. Удельная поверхность – это параметр, характеризующий общую размерную величину пор и полостей материала; выражается отношением общей поверхности пористого тела или диспергированного в среде материала к его объему или массе. Параметр находится в прямой зависимости от дисперсности и в обратной – от размера частиц дисперсной фазы.

5. Удельный объем пор – это объем пор, занимаемый единицей массы вещества; величина, обратная плотности.

С целью наиболее полной характеристики материала вводят понятие кажущейся плотности, которая определяется как отношение массы материала ко всему занимаемому им объёму. Понятие истинной плотности относится к матрице

(каркасу) без учёта пор. Тогда суммарный объём пор определяется разностью обратных величин кажущейся и истинной плотностей. Относительная плотность определяется либо отношением объёма, занимаемого собственно веществом в данном образце, к полному объёму образца, либо отношением плотности (массы) рассматриваемого вещества к плотности (массе равновеликого объёма) другого условного вещества (эталоны) при определённых физических условиях.

Характеристики пористых материалов могут исследоваться различными физическими методами:

а) сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем

Адсорбция представляет собой концентрированное связывание адсорбата на поверхности адсорбента и в зависимости от характера взаимодействия между их атомами или молекулами подразделяется на физическую и химическую.

Известно несколько теорий адсорбции:

- адсорбционная теория Ленгмюра (7.3)

1) Адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбента – образуется мономолекулярный слой.

2) Адсорбционные центры энергетически эквивалентны – поверхность адсорбента эквипотенциальна.

3) Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

$$\frac{W}{W_m} = \frac{K \cdot \frac{P}{P_0}}{1 + K \cdot \frac{P}{P_0}}, \quad (7.3)$$

где W – вес газа, адсорбированного при относительном давлении $\frac{P}{P_0}$;

P – текущее давление;

P_0 – давление насыщенного пара адсорбата;

W_m – вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой;

K – константа, зависящая от температуры и энергии взаимодействия адсорбат-адсорбент.

- теория БЭТ (теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера) (7.4):

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{W(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (7.4)$$

где C – константа БЭТ, которая определяется из линейного графика (рис 7.2).

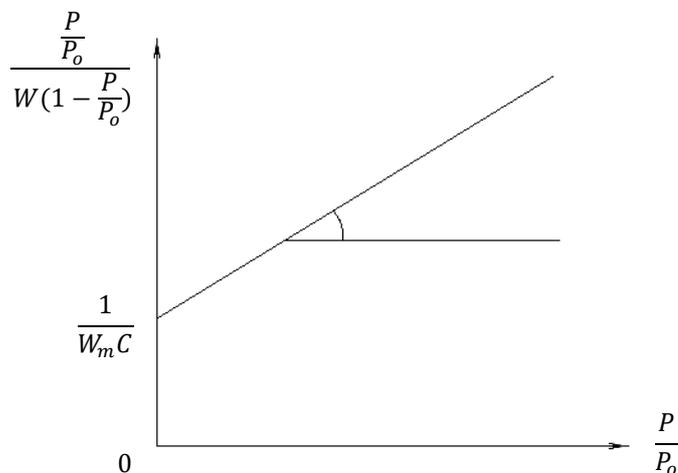


Рисунок 7.2 – Графическое нахождение констант уравнения БЭТ

При малом относительном давлении $\frac{P}{P_0} \ll 1$ изотерма БЭТ переходит в изотерму Ленгмюра.

Наиболее точные результаты при использовании данного метода исследования для определения удельной поверхности ($S_{уд}$) изучаемого вещества получают из уравнения БЭТ при адсорбции азота (при $-196\text{ }^\circ\text{C}$) или аргона (при $-183\text{ }^\circ\text{C}$).

Изотермы адсорбции могут быть следующих типов (рис. 7.3):

Тип I – изотерма Ленгмюра для микропористых образцов с относительно небольшой внешней поверхностью, например, для активированного угля или молекулярного цеолита; мономолекулярная адсорбция (доступный объем микропор имеет большое влияние на предельное количество адсорбата);

Тип II – изотерма для непористых или макропористых адсорбентов; монополислойная адсорбция (взаимодействие адсорбент-адсорбат сильнее взаимодействия адсорбат-адсорбат);

Тип III – адсорбция водного пара на непористом углероде; полимолекулярная адсорбция (повышенное взаимодействие адсорбат-адсорбат по сравнению с адсорбат-адсорбент);

Тип IV – капиллярная конденсация в мезопорах;

Тип V – изотерма типа III для мезопористых материалов.

Для изотерм типа IV и V характерна конечная адсорбция на пористом твердом теле при приближении давления пара к давлению насыщения P_s . Адсорбция по типу II и III происходит на непористом адсорбенте.

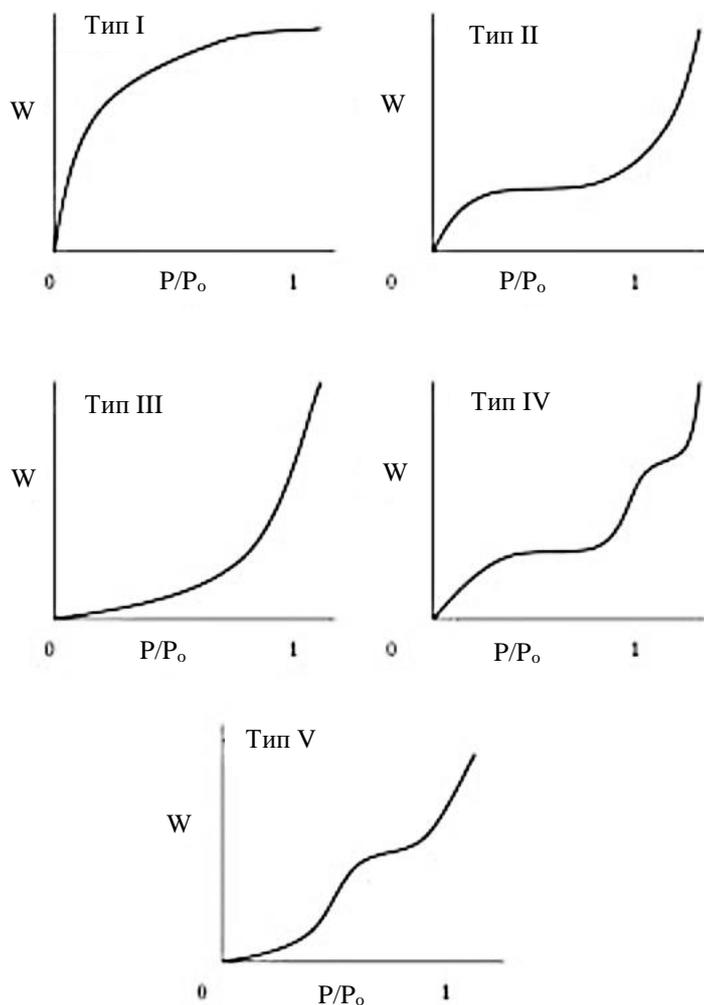


Рисунок 7.3 – Типы изотерм адсорбции (график зависимости концентрации адсорбированного вещества на поверхности адсорбата от относительного давления)

В исследовании пористых материалов зачастую применяют прибор типа Nova 1200e производителя Quantachrome, который позволяет измерить:

- удельную поверхность пор;
- размеры пор (диаметр);
- объем пор.

Подвергаемые исследованиям образцы должны быть:

- в твердой фазе;
- нерастворимыми в адсорбируемом веществе;
- со слабой температурной деформацией;
- в виде порошков (размер гранул порошка >30 мкм).

По данным с прибора строят изотерму сорбции, на основании типа которой можно судить о характеристиках пористого вещества.

Расчет удельной площади поверхности пор осуществляется через стадию расчета площади поверхности образца (7.5-7.6):

$$S_s = \frac{W_m N_A A_{cs}}{M}, \quad (7.5)$$

где S_s – площадь поверхности образца;

N_A – число Авогадро;

A_{cs} – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата;

M – молекулярный вес адсорбата.

$$S_{por} = \frac{S_s}{w}, \quad (7.6)$$

где S_{por} – удельная площадь поверхности пор;

w – вес образца после дегазации (удаления нежелательных растворенных газов или захваченных газовых пузырьков из прибора).

Расчет удельного объема пор производится через стадию расчета находящегося в порах жидкого адсорбированного азота (7.7-7.8):

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT}, \quad (7.7)$$

где V_{liq} – объем жидкого азота в порах;

P_a – давление окружающей среды;

T – температура окружающей среды;

R – универсальная газовая постоянная;

V_{ads} – объем адсорбированного азота;

V_m – объем жидкого адсорбата (для азота $V_m = 34,7 \text{ см}^3/\text{моль}$).

$$V_{por} = \frac{V_{liq}}{w}, \quad (7.8)$$

где V_{por} – удельный объем пор.

Средний радиус пор цилиндрической формы определяется из выражения (7.9):

$$r = \frac{2V_{por}}{S_{por}}. \quad (7.9)$$

Для измерения общей удельной поверхности также используют оборудование, называемое сорботометр.

Раздел VIII. Атомно-силовая микроскопия

8.1 Основные сведения и принцип работы АСМ

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) относится к семейству проксимальной зондовой микроскопии и предназначена для анализа свойств поверхности на атомно-молекулярном уровне; является одним из методов бионанотехнологии.

Атомно-силовые микроскопы позволяют как получать изображения биологических (бактерий, вирусов, клеток, генов), физических (молекул, атомов) и химических (поверхности твердых тел) объектов, так и изучать, измерять различные виды взаимодействия объектов (силы упругости, адгезии, трения), а также осаждать или удалять отдельные атомы с различных поверхностей. Одно из наиболее широких направлений применения АСМ – нанолитография. Однако применяется она не только для изучения, но и для модификации различных поверхностей с помощью наночеканки и градуировки.

В основе принципа работы данного вида микроскопии лежит детектирование упругих сил реакции зонда при приближении к поверхности образца на предельно близкие расстояния, достаточные для активации взаимодействия соприкасающихся атомов. Для того чтобы зарегистрировать взаимодействие, применяются специальные упругие кантилеверы (консоли) с наконечником в виде острого зонда - зондовые датчики (рис. 8.1). Размер чувствительной зоны (острия) зонда колеблется в пределах от десятка нанометров до размера одного атома, длина может составлять от одного до двух микрометров. В состав зондов входят, как правило, кремний и его соединения, например, Si_3N_4 .

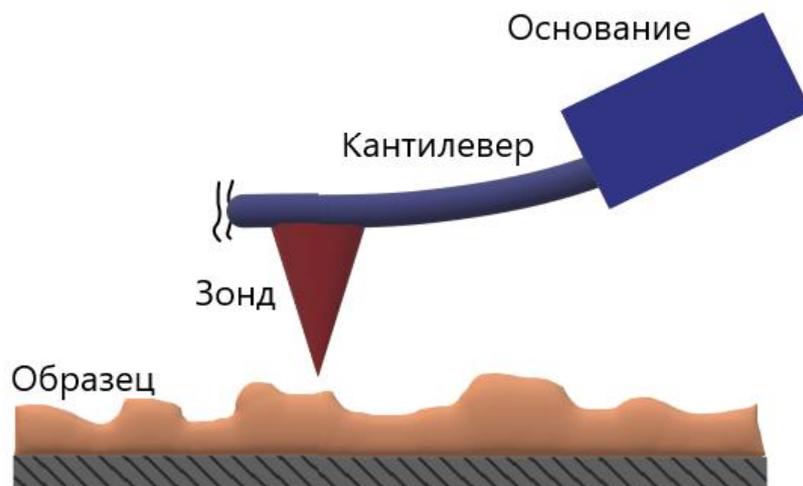


Рисунок 8.1. Схематическое изображение зондового датчика АСМ

Силу взаимодействия зонда с поверхностью образца позволяет оценить потенциал Леннарда-Джонса U_{LD} (рис. 8.2), который характеризует взаимодействие двух атомов, находящихся на некотором расстоянии (r) друг от друга (8.1):

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}, \quad (8.1)$$

где r_0 – равновесное расстояние между атомами,

U_0 – значение энергии в минимуме.

При соприкосновении с поверхностью на зонд действует сила, приводящая к изгибу кантилевера. Контроль силы взаимодействия зонда с поверхностью может осуществляться на основе регистрируемых величин его изгиба. Это происходит благодаря действию Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения между атомами острия и атомами анализируемой поверхности, в основном за счет диполь-дипольных взаимодействий атомов, на расстоянии нескольких ангстрем друг от друга (первое слагаемое в формуле 8.1). Квантовая природа притяжения обусловлена корреляцией колебательных процессов электронов в атомах образца и зонда. При этом энергия пары поляризованных атомов несколько меньше энергии пары атомов со смещенными электронами. Спад энергии происходит с изменением межатомного расстояния и характеризуется выражением $1/r^6$.

При дальнейшем приближении зонда к поверхности образца происходит электростатическое отталкивание атомов, имеющих одноименно (отрицательно) заряженные электронные оболочки, которое описывается вторым слагаемым уравнения 8.1.

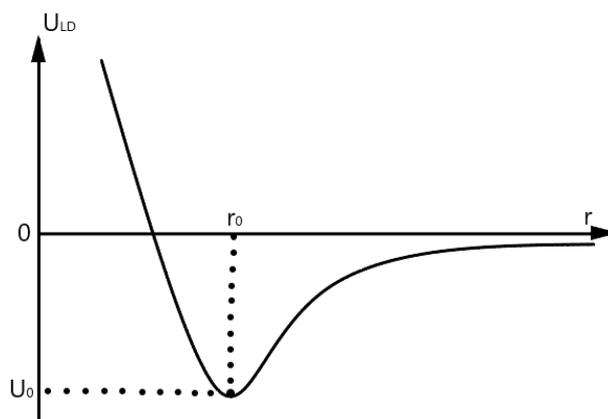


Рисунок 8.2. Взаимодействие двух атомов (качественный вид потенциала Леннарда-Джонса)

Если принять радиус кривизны зонда за R , а расстояние от зонда до поверхности за r (где $R \gg r$) при условии абсолютно плоской его поверхности, сила притяжения пропорциональна отношению R/r^2 , а сила отталкивания – $1/r^8$ (рис. 8.3 А).

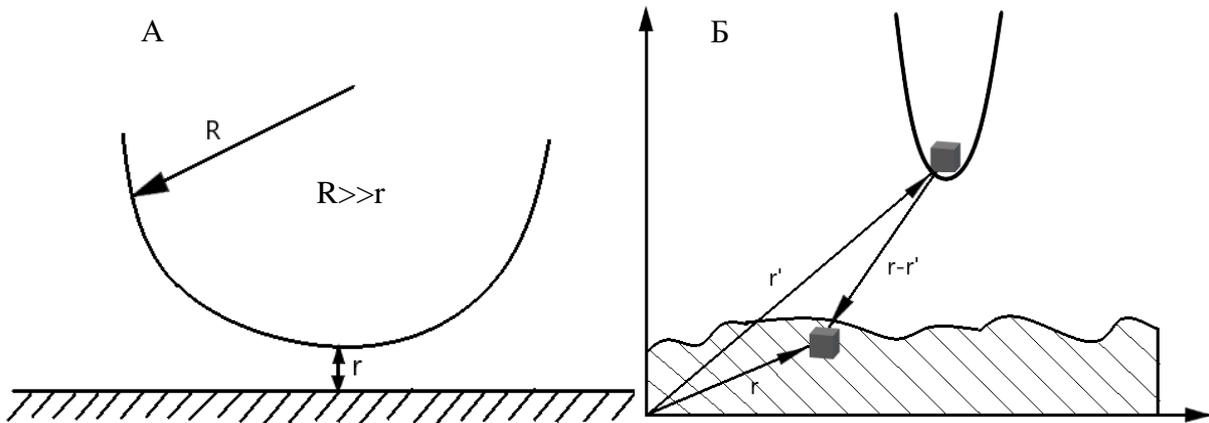


Рисунок 8.3. Схематическое изображение расположения образца и зонда

Общая энергия системы оценивается суммированием энергии элементарных взаимодействий атомов острия зонда и анализируемой поверхности образца. Таким образом, энергия взаимодействия атомов оценивается как (8.2):

$$W_{PS} = \iint_{V_P V_S} U_{LD}(r - r') n_P(r') n_S(r) dV dV', \quad (8.2)$$

где $n_P(r')$ – плотность атомов в материале зонда,

$n_S(r)$ – плотность атомов в материале образца.

В таком случае сила, которая со стороны поверхности действует на зонд, может быть рассчитана как (8.3):

$$\vec{F}_{PS} = -\text{grad}(W_{PS}), \quad (8.3)$$

Регистрация изгиба кантилевера осуществляется посредством оптической системы АСМ. Для этого необходимо, чтобы на нем фокусировалось излучение полупроводникового лазера, которое при отражении попадает в центр фоточувствительной области четырехсекционного полупроводникового фотодиода (фотоприемника).

Таким образом измеряется деформация изгиба кантилевера под действием Z-компонент сил притяжения и отталкивания, действующих по нормали к поверхности образца (ΔI_Z), и деформация его кручения под действием латеральных компонент сил взаимодействия зонда с поверхностью (ΔI_L). Так, величина ΔI_Z применяется в качестве входного параметра в системе обратной связи АСМ (рисунок 8.4), при которой обеспечивается постоянство данной величины. Изгиб

консоли ΔZ при этом поддерживается равным ΔZ_0 (величине, которую задает оператор) с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента. При постоянном значении величины при анализе образца напряжение на Z-электроде, возникающее при движении зонда вдоль поверхности, записывается в качестве пространственных координат рельефа поверхности. Разрешение АСМ обусловлено радиусом закругления на конце зондового датчика и общей чувствительностью системы к регистрируемым параметрам.

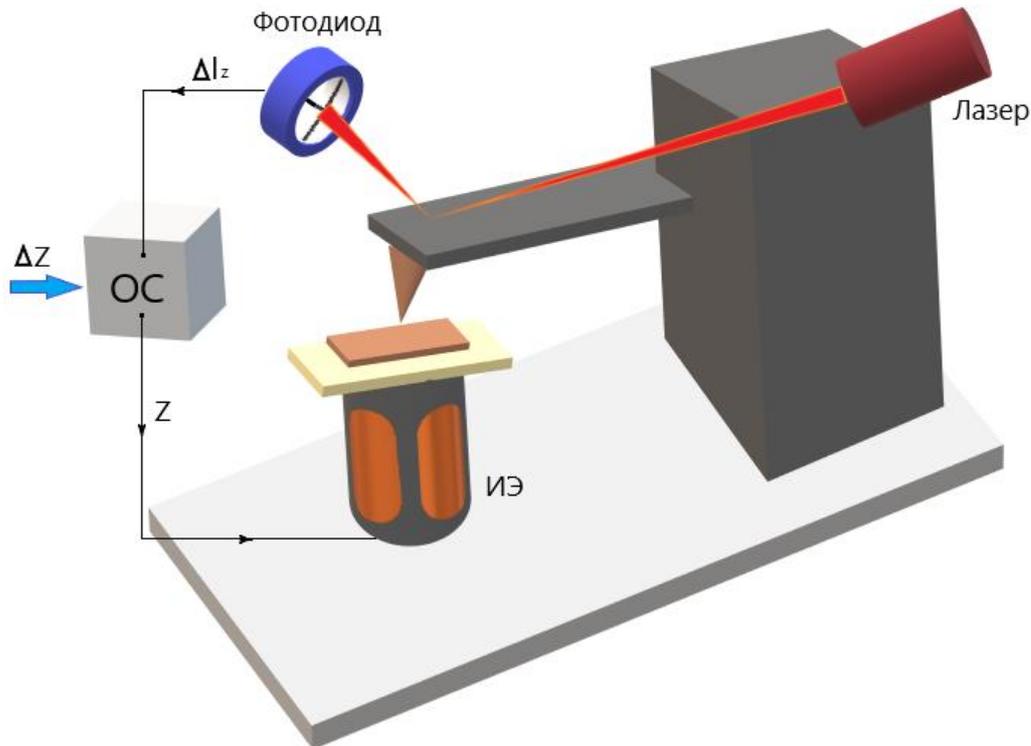


Рисунок 8.4. Схематическое изображение организации обратной связи в атомно-силовом микроскопе

8.2 Основные режимы работы АСМ

Режим работы атомно-силового микроскопа зависит от того, насколько близко к поверхности образца приближается острие зонда. В зависимости от этого возникает та или иная сила (притяжения/отталкивания).

Таким образом, различают контактный, бесконтактный и полуконтактный режимы сканирования поверхности образца, позволяющие получить информацию о свойствах и рельефе поверхности.

8.2.1 Контактный (квазистатический) режим

При таком режиме острие зонда подходит на такое расстояние к поверхности, при котором возникают силы отталкивания, то есть наблюдается физический контакт между двумя объектами. При этом возникает

уравновешивание нескольких сил, возникающих при взаимодействии зонда и образца: силы отталкивания, силы упругости кантилевера и капиллярной силы (возникающей в результате того, что зонд проходит через тонкий слой влаги, адсорбированный на образце). Коэффициент жесткости используемой консоли должен быть относительно мал во избежание оказания существенного воздействия на образец.

Перемещение кантилевера происходит за счет пьезоэлектрического манипулятора. Формирование рельефа осуществляется в двух режимах. В первом – режиме постоянной высоты – происходит регистрация отклонения кантилевера при его горизонтальном перемещении в каждой точке вблизи поверхности образца. При этом расстояние между основанием зонда и образцом остается постоянным. В другом случае – режиме постоянной силы – на постоянном уровне поддерживается сила взаимодействия кантилевера с образцом (другими словами, контролируется прогиб консоли).

Контактный режим постоянной высоты зачастую применяется в случае анализа образцов с малыми (несколько ангстрем) перепадами высот рельефа. При движении датчика вдоль поверхности регистрация изгиба кантилевера происходит в каждой ее точке.

Недостатком квазистатического режима работы АСМ является непосредственный контакт зондового датчика с поверхностью изучаемого образца, что может приводить как к поломке зонда, так и к проминанию образца. В связи с этим методики, основанные на данном режиме, пригодны только для образцов, обладающих высокой механической жесткостью и не пригодны для изучения биологических объектов.

8.2.2 Режим прерывистого контакта (полуконтактный режим).

Острие зонда при режиме прерывистого контакта также имеет точки соприкосновения с анализируемым образцом. Одной из особенностей данного режима является качественное улучшение получаемого изображения в результате устранения влияния сил трения, капиллярных и латеральных сил, в некоторых случаях приводящих к изменению структуры поверхности образца. Таким образом, происходит повышение разрешения атомно-силового микроскопа при сканировании объектов с невысокой механической жесткостью.

Режим прерывистого контакта подразумевает под собой наличие еще одного пьезоэлектрического манипулятора, при помощи которого кантилевер совершает вынужденные механические колебания. Частота таких колебаний близка к резонансной и составляет от 10 до нескольких сотен килогерц; амплитуда

колебаний – около 100 нм. Величины амплитуды и фазы колебаний консоли меняются в зависимости от степени воздействия зонда на поверхность в нижней точке ее колебаний.

Преимуществами полуконтактного метода являются возможность получения разрешения от 1 до 5 нанометров и отсутствие латеральных сил воздействия поверхности на зонд, что облегчает интерпретацию получаемых результатов в виде изображений. Однако снижение скорости сканирования образца по сравнению с контактными режимом – один из недостатков метода, основанного на данном режиме работы АСМ.

8.2.3 Бесконтактный (колебательный) режим

Данный режим происходит на таком расстоянии зонда к образцу, которое достаточно для того, чтобы действовали ван-дер-ваальсовы силы притяжения, но не начинали возникать силы отталкивания между атомами двух близрасположенных объектов. Однако силы притяжения меньше сил отталкивания из-за разницы в наклоне кривой энергии Ван-дер-Ваальса в областях притяжения и отталкивания, согласно формуле (8.4):

$$F \sim \operatorname{tg} \alpha = \partial U / \partial r, \quad (8.4)$$

где U – энергия молекулярного притяжения пары,

r – расстояние между центрами молекул;

α – угол наклона кривой энергии Ван-дер-Ваальса в областях притяжения и отталкивания.

В случае бесконтактного режима требуется, чтобы схема детекции вертикальных отклонений кантилевера была достаточно чувствительной, что требует подбора оптимального режима измерений с учетом диапазона действующих сил упругости и предотвращения залипания зонда к образцу. Вертикальные перемещения зонда могут быть измерены оптическими методами высокой точности с использованием лазерного луча, зеркала, расположенного на консоли, и регистрирующего фотодиода (рисунок 8.4). При этом кантилевер после возбуждения должен совершать вынужденные колебания со значением амплитуды около одного нанометра. Система обратной связи позволяет поддерживать данное значение на постоянном уровне. Однако при помощи данной связи возможен и вариант поддержания постоянной величины частоты или фазы колебаний.

Преимуществом метода является значительное снижение последствий механического воздействия зонда на поверхность образца. К недостаткам можно отнести чувствительность ко внешним шумам, сравнительно невысокую скорость анализа образца, невозможность функционирования в отсутствие воды,

адсорбированной на поверхности (вне вакуума), возможность повреждения настроек кантилевера в результате попадания на него частичек образца при сканировании. В связи с этим бесконтактный режим имеет ограниченную область применения.

Контрольные вопросы

Раздел 1. Наноструктурированные материалы и особенности их характеристики

1. Что из себя представляют наноструктурированные материалы, в чем их ключевые особенности?
2. Какие параметры и свойства наноструктурированных материалов составляют основу их характеристики?
3. На какие физические явления опираются исследования наноматериалов излучением в различных диапазонах длин волн?

Раздел 2. Методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии

1. Опишите устройство электронного микроскопа, укажите его основные элементы, опишите принцип работы.
2. Какова пространственная разрешающая способность электронного пучка, чем она определяется и чем ограничивается?
3. Охарактеризуйте основные отличия и принципиальные возможности просвечивающей и растровой микроскопии.
4. Каковы основные типы электронных микроскопов и каковы основные режимы работы?
5. Какую информацию мы можем получить с помощью электронной микроскопии?
6. Какие типы детекторов используются в электронных микроскопах и для каких целей? Какова пространственная разрешающая способность детектирования основных и сопутствующих сигналов в растровой микроскопии?
7. Какова глубина приповерхностной области доступна для исследования методом растровой микроскопии?

Раздел 3. Методы, основанные на дифракции и рассеянии рентгеновского, синхротронного и нейтронного излучения

1. Дайте характеристику дифракционным методам исследования, используемому диапазону длин волн излучения, геометрии экспериментального исследования.
2. Опишите основной принцип дифракции, как он реализуется в кристаллах и в наноструктурированных объектах?
3. Опишите устройство и основные элементы дифрактометра.
4. Каково влияние размера частиц либо зерен поликристаллического материала на дифракционные пики?

5. Каково влияние однородных и неоднородных деформаций кристаллических решеток на положение и форму дифракционных пиков?
6. Какие подходы используются при исследовании тонких пленок дифракционными методами?
7. В чем преимущество методов малоугловой дифракции и малоуглового рассеяния?

Раздел 4. Методы оптической спектроскопии

1. Какова природа поглощения света веществами?
2. В чем различие спектров поглощения атомами и молекулами?
3. Какие материалы поглощают свет в ультрафиолетовом диапазоне?
4. Охарактеризуйте особенности синглетных и триплетных состояний.
5. Какую информацию о веществе можно получить методами оптической спектроскопии?
6. Какие вещества относят к флуорофорам, в чем их особенность?
7. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера и укажите возможные ограничения его практического применения.

Раздел 5. Методы колебательной спектроскопии

1. В чем различие упругого и неупругого рассеяния света? Приведите примеры, опишите схематически релеевское и комбинационное рассеяние света на диаграмме Яблонского.
2. В чем отличие спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии?
3. Охарактеризуйте возможности колебательной спектроскопии как методов качественного и количественного анализа.

Раздел 6. Исследование дисперсных систем методом динамического рассеяния света

1. На каких физических явлениях базируется метод исследования дисперсных сред посредством динамического рассеяния света?
2. Как определяются размеры частиц с помощью метода динамического рассеяния света?
3. Что называется «гидродинамическим диаметром» частицы и в чем его отличия от усредненного размера частицы?

4. Что характеризует дзета-потенциал и каковы методы его экспериментального определения?

Раздел 7. Сорбционный метод характеристики пористой структуры и удельной поверхности

1. Перечислите основные стадии адсорбции газа на поверхности материала с высокой пористостью.
2. В каких случаях адсорбция газа не ограничивается образованием монослоя?
3. Приведите основные типы изотерм адсорбции.
4. Опишите адсорбционную модель Лэнгмюра и перечислите принятые в ней допущения.
5. Опишите основные известные модели изотерм адсорбции и допущения, на которых они основаны.
6. Опишите принцип работы экспериментальной установки для исследования поверхности методом адсорбции газа и ключевые стадии постановки эксперимента.
7. О чем свидетельствует наличие гистерезиса на изотерме адсорбции-десорбции?

Раздел 8. Методы сканирующей зондовой микроскопии

1. Опишите основные принципы зондовой сканирующей микроскопии и перечислите известные Вам разновидности метода.
2. Опишите принцип работы сканирующего туннельного микроскопа. На каком физическом явлении он базируется? Какова его разрешающая способность?
3. Опишите принцип работы атомно-силового микроскопа. На каком физическом явлении он базируется? Какова его разрешающая способность?
4. Какую информацию о материале можно получить методом сканирующей туннельной микроскопии?
5. Какую информацию о материале можно получить методом атомно-силовой микроскопии?
6. Приведите сравнительный анализ контактного, бесконтактного и полуконтактного режимов сканирования атомно-силового микроскопа, укажите основные преимущества и недостатки этих режимов.
7. Каковы основные тенденции развития методов зондовой микроскопии в настоящее время?

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Готтштайн, Г. Физико-химические основы материаловедения / Г. Готтштайн. - М. : Бином. Лаборатория знаний, 2009. - 400 с.
2. Гусев, А.И. Наноматериалы. Наноструктуры. Нанотехнологии / А. И. Гусев. - 2-е изд., испр. - М. : Физматлит, 2009. - 415 с.
3. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы: Учебное пособие / А.А. Елисеев, А. В. Лукашин; под ред. Ю. Д. Третьякова. - М. : Физматлит, 2010. - 452 с.
4. Келсалл, Р. Научные основы нанотехнологий и новые приборы: учебник-монография/ Р. Келсалл, А. Хэмли, М. Геогеган ; пер. с англ. А.Д. Калашникова. – Долгопрудный: ИД Интеллект, 2011. – 527 с.
5. Солнцев, Ю.П. Нанотехнологии и специальные материалы : Учебное пособие для вузов / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин, С.А. Вологжанина, А.П. Петкова - СПб. : ХИМИЗДАТ, 2009. - 336 с.
6. Cao, G. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications / Guozhong Cao. – Imperial College Press, 2004. – 448 p.
7. Haight, R. Handbook of Instrumentation and Techniques for Semiconductor Nanostructure Characterization / R. Haight, F. M Ross, J. B Hannon. –Materials and Energy: Volume 1 & 2, 2011. – 680 p.
8. Nanomaterial Characterization: Introduction, An / R. Tantra, E. Bolea, H. Bouwmeester [et al.]. – John Wiley & Sons, Inc, 2016. – 294 p.
9. Farrukh M. A. Advanced Aspects of Spectroscopy / Muhammad Akhyar Farrukh. – IntechOpen, 2012. – 538 p.
10. Understanding Nanomaterials / Malkiat S. Johal. – 1st ed. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 328 p.

Дополнительная литература

11. Малоугловое рассеяние // Физическая энциклопедия. Т. 3 / Гл. ред. А.М. Прохоров. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. — С. 41–44.
12. Плаченов Т. Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. — Л.: Химия, 1988. — 175 с.
13. Полищук В. Р. Как разглядеть молекулу. - М., Химия, 1979. - Тираж 70000 экз. - С. 243-280.
14. Суздалев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с.

15. Bhagyaraj S. M. Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies / S. M. Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas. – Elsevier Ltd., 2018. – 390 p.
16. Egerton, R. F. Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM and AEM / R. F. Egerton. – 2nd ed. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – 196 p.
17. Guo, J. X–Rays in nanoscience / J. Guo. – Weinheim: Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 259 p.
18. Mittemeijer, E. J. Modern Diffraction Methods / E. J. Mittemeijer, U. Welzel. – Weinheim: Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. – 528 p.
19. Scanning electron microscopy and X–ray microanalysis / J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin [et al.]. – 3rd ed. – New York: Springer, 2003. – 689 p.
20. Zhou, W. Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and Applications / W. Zhou, Z. L. Wang. – New York: Springer, 2007. – 522 p.

Виноградов Владимир Валентинович
Виноградов Александр Валентинович
Морозов Максим Игоревич
Румянцева Виктория Игоревна
Румянцева Валерия Игоревна

Физико-химические методы исследования материалов
учебно-методическое пособие

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

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