

А.А.Елисеев

1

Факультет наук о материалах МГУ

материалы экспериментального тура
IV Всероссийской Интернет – олимпиады
по нанотехнологиям

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

ICP MS

Москва
2010



КР-спектроскопия

2

Диапазону $10-10000\text{ см}^{-1}$ соответствует большинство колебательных и вращательных частот индивидуальных молекул и фононных колебаний кристаллических решеток.

Использование метода в области анализа наноматериалов:

Изучение колебательных и фононных спектров молекул и кристаллов позволяет определять структуру материала и химический состав.

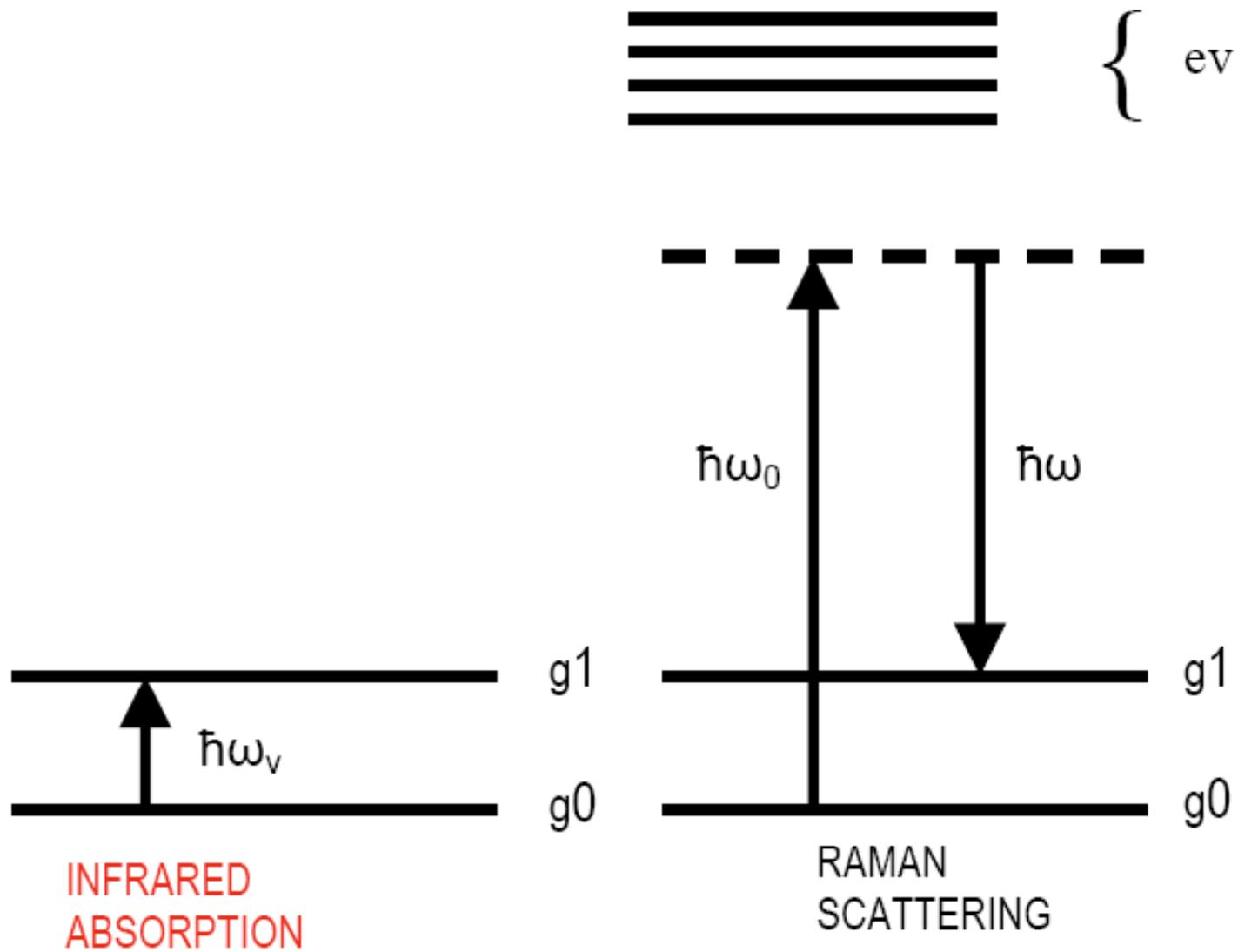
КР-спектроскопия находит применение в исследовании строения полимеров, полупроводниковых материалов, биологических объектов и непосредственно живых клеток.

КР-микроскопия позволяет изучать структуру материала с разрешением менее 1 мкм .

Для кристаллических веществ по уширениям линий возможно определение размеров кристаллитов (аналогично РФА)

IK vs. KP

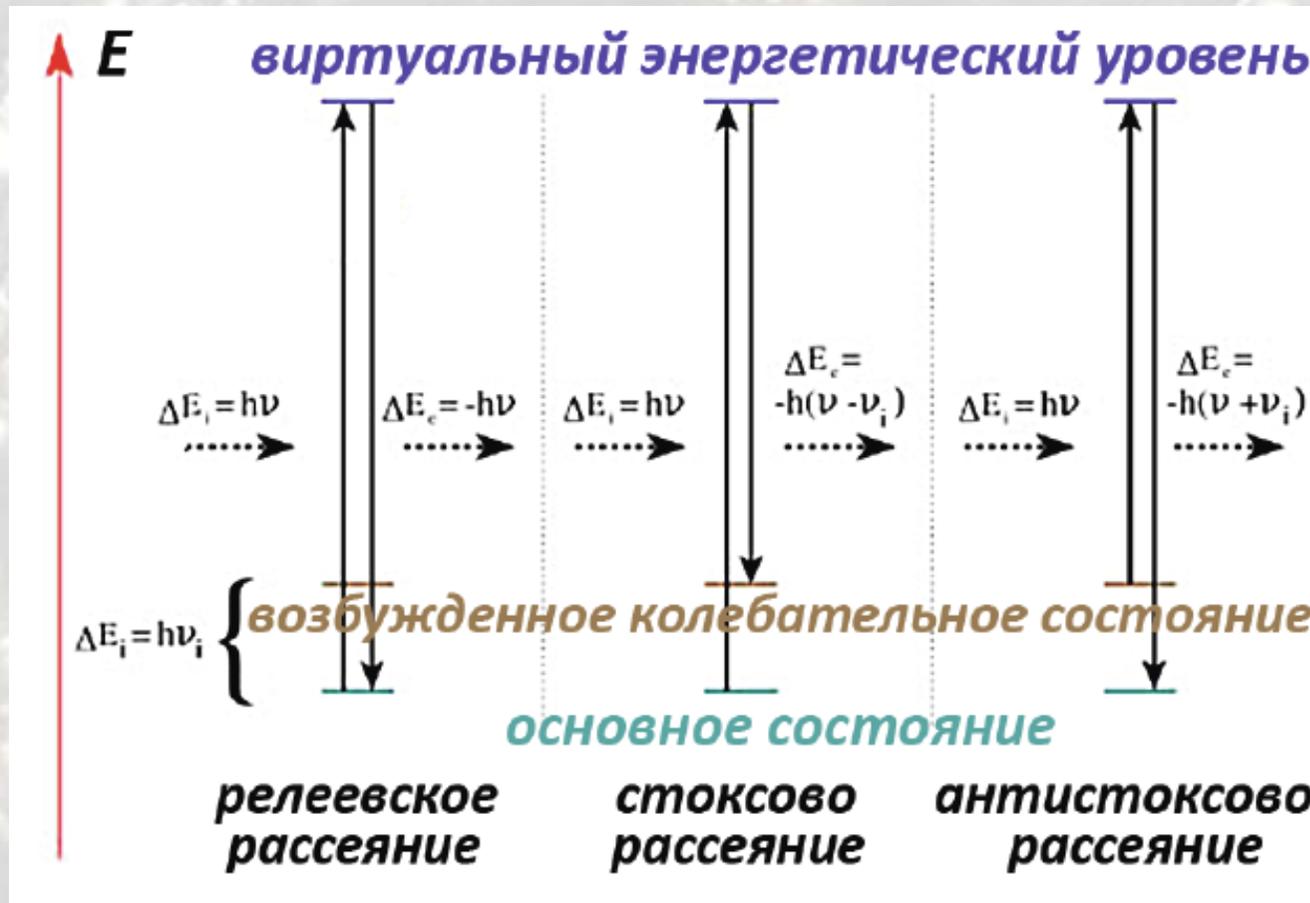
3



Стоксово и антистоксово рассеяние

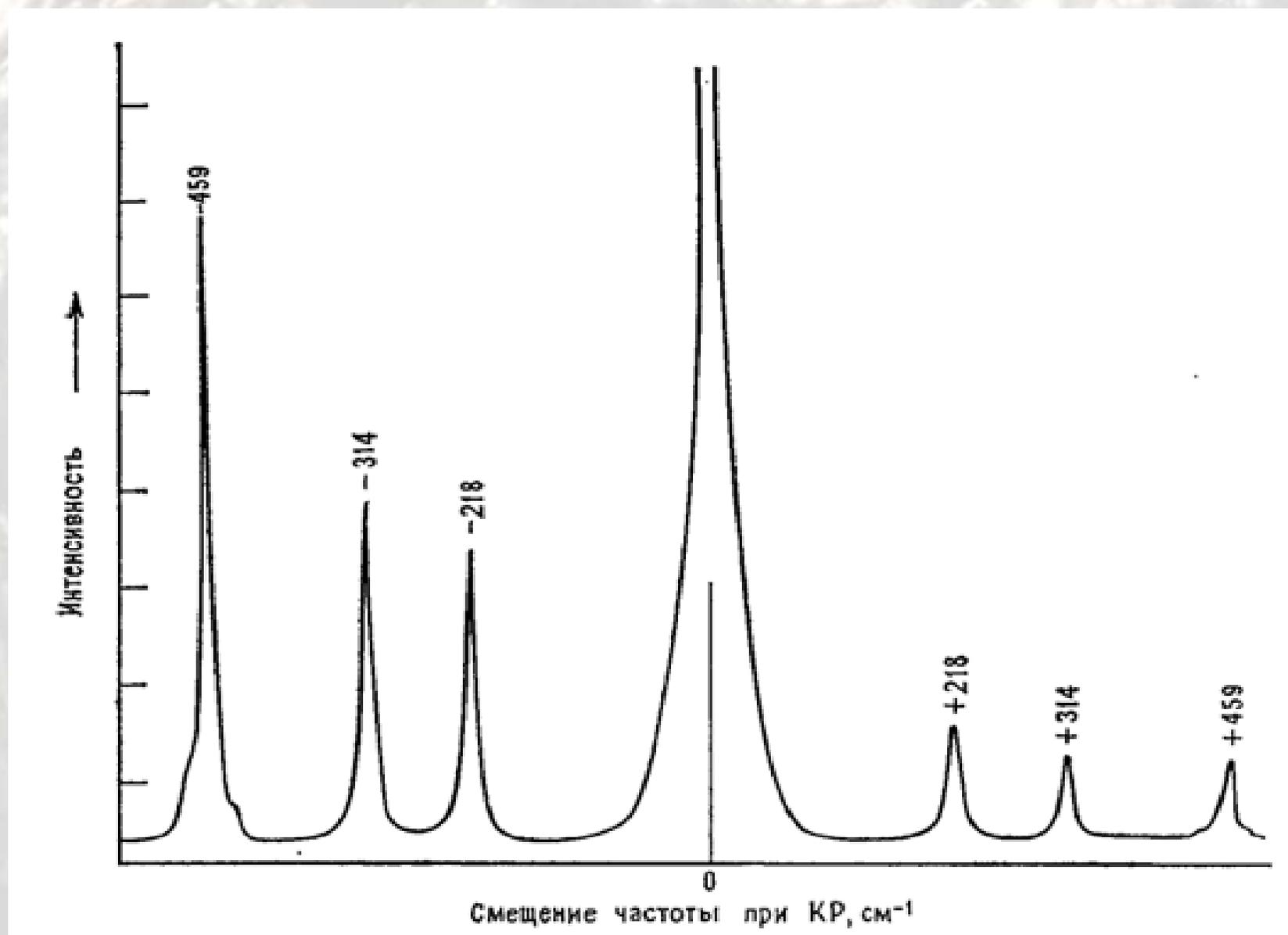
4

Комбинационное рассеяние света (Raman scattering) — неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением его частоты.



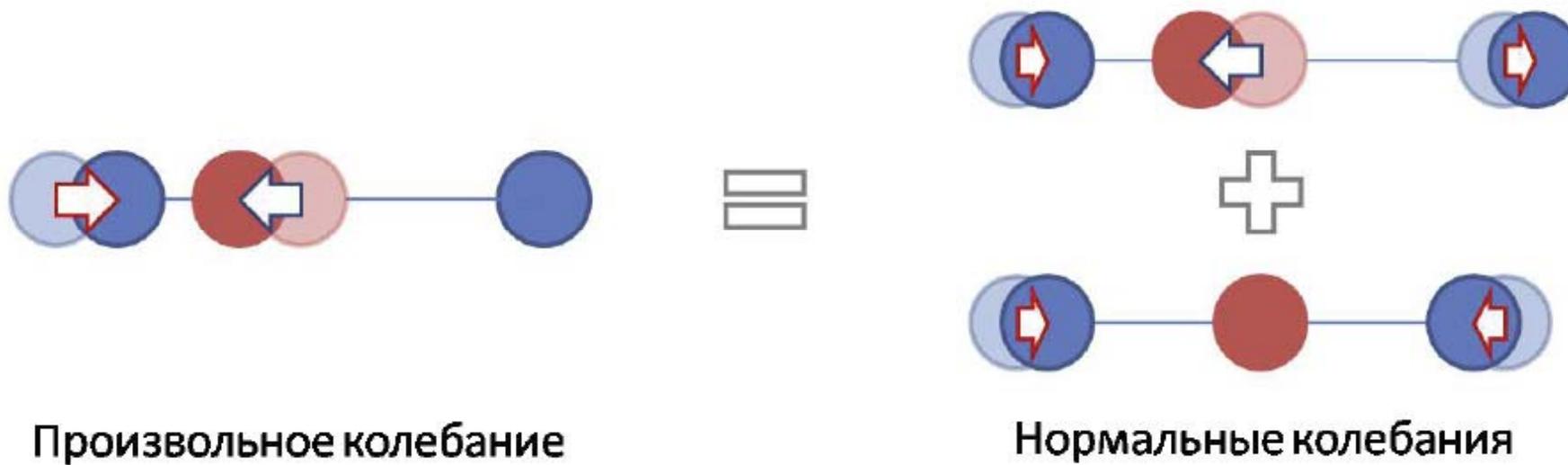
Спектр комбинационного рассеяния CCl_4

5



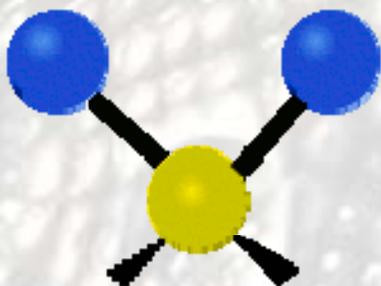
Типы колебаний молекул

6

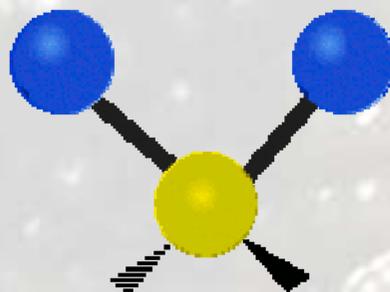


Типы колебаний молекул

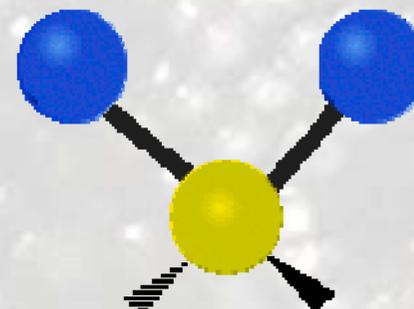
7



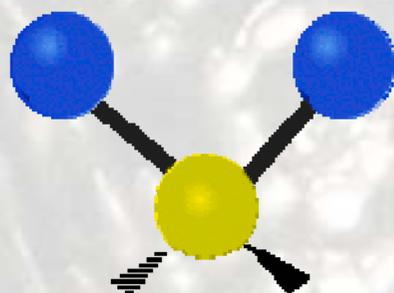
“симметричное
растяжение”



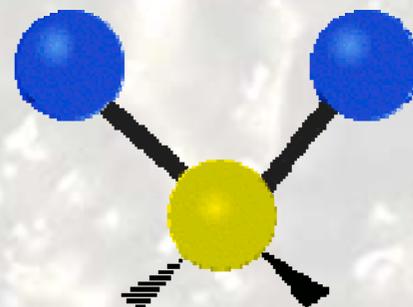
“антисимметричное
растяжение”



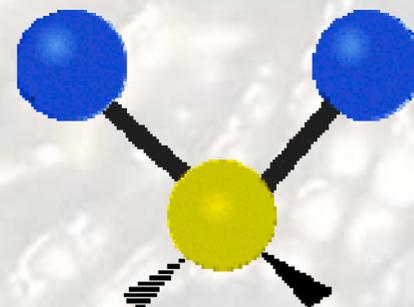
“ножницы”



“вращение”



“кручение”

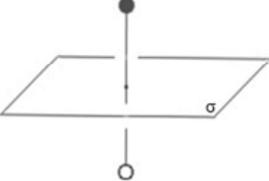
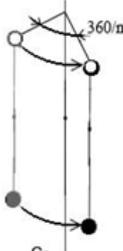
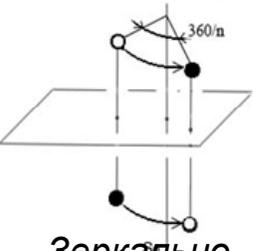


“качание”

N -атомная молекула имеет $3N-6$ нормальных колебаний

Элементы симметрии

8

				
Тождественное преобразование	Центр инверсии	Зеркальная плоскость	Ось симметрии	Зеркально-поворотная ось
E	<u>i</u>	σ	<u>C_n</u>	S _n

C_n молекулы содержащие, кроме E, только ось C_n .

C_{nh} молекулы содержат ось C_n и перпендикулярную ей плоскость σ_h .

C_{nv} молекулы имеют ось C_n и n пересекающихся по этой оси плоскостей σ_v .

D_n молекулы имеют ось C_n и n перпендикулярных ей осей C_2 , пересекающихся в одной точке на оси C_n и расположенных под одинаковыми углами.

D_{nh} молекулы имеют ось C_n , n плоскостей σ_v , пересекающихся по этой оси под углом $360/2n^\circ$ друг к другу, и одну перпендикулярную ей ось σ_h .

D_{nd} молекулы имеют ось C_n , n перпендикулярных ей осей C_2 , n плоскостей σ_d , пересекающихся на оси C_n и проходящих через биссектрисы углов, образуемых осями C_2 .

S_n n бывает только четным, и молекулы имеют одну ось S_n . При нечетном n ось S_n эквивалентна $C_n \times \sigma_h$, а для группы симметрии используется обозначение C_{nh} .

T_d симметрия тетраэдра, при которой молекулы имеют три взаимоперпендикулярные оси C_2 , четыре оси C_3 и плоскости σ_d , проходящие через каждую пару осей C_3 .

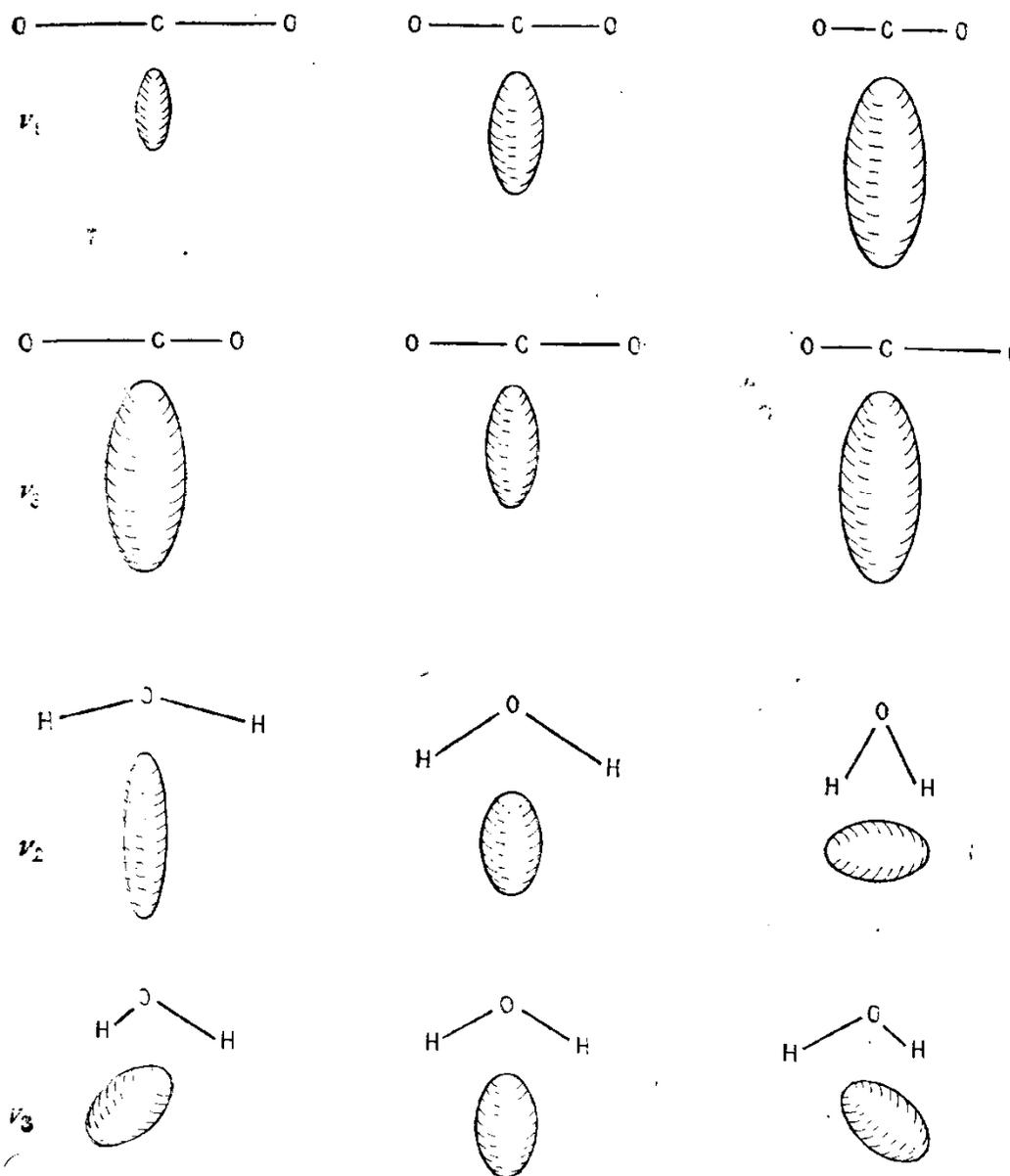
O_h симметрия правильного октаэдра и куба, соответствующая наличию у молекулы трех взаимоперпендикулярных осей C_4 , четырех осей C_3 и центра инверсии i .

Правила отбора

P – дипольный момент
 E – напряженность поля
 α – поляризуемость

$$\begin{bmatrix} P_X \\ P_Y \\ P_Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{bmatrix}$$

колебание активно в спектре КР, если при этом изменяется размер, форма или ориентация эллипсоида поляризуемости

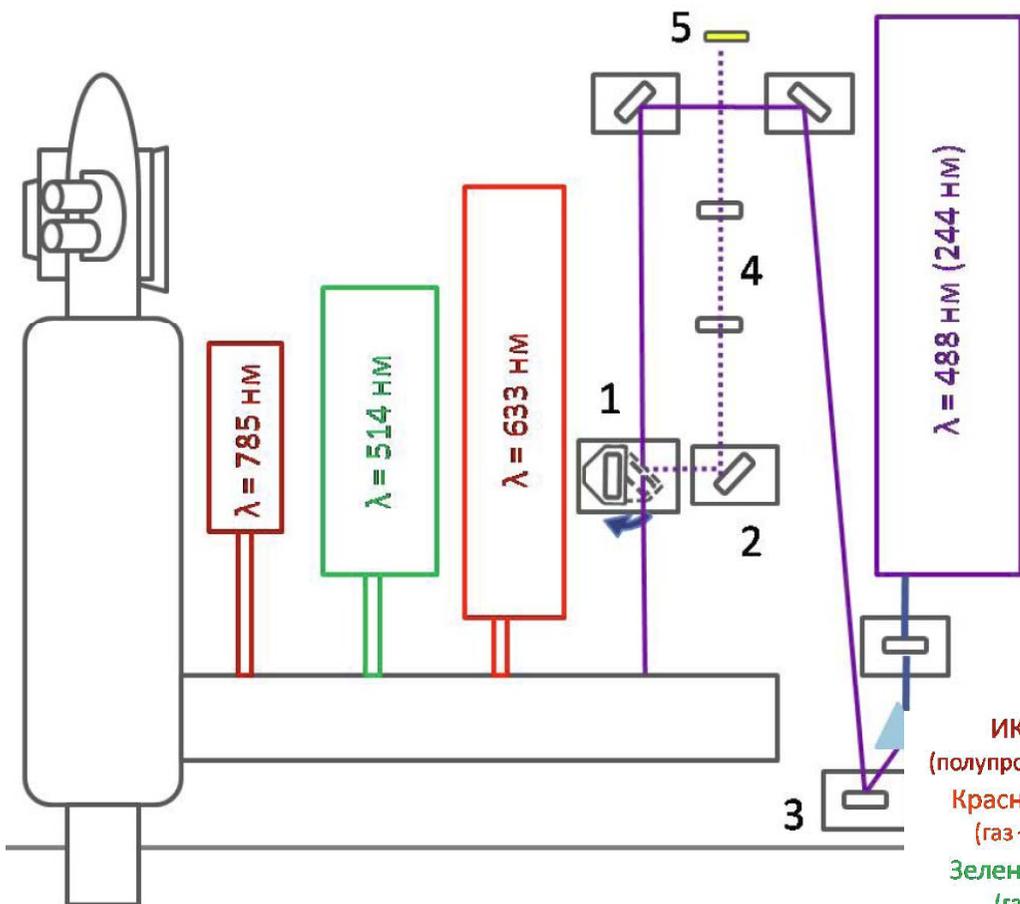




Рамановский спектрометр/микроскоп



Оптическая схема спектрометра



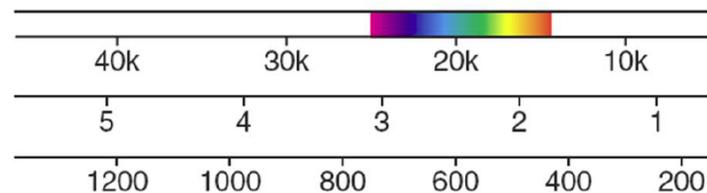
ИК-лазер
(полупроводниковый)
Красный лазер
(газ – He/Ne)
Зеленый лазер
(газ – Ar)
УФ-лазер
(газ – Ar)
2-я гармоника



Волновое число, см⁻¹

Энергия, эВ

Частота, ТГц



Характеристики спектрометра Renishaw InVia Reflex

12

1. Конфокальный микроскоп:

микроскоп Leica DMLM с разрешением < 1 мкм

освещение в отражённом свете

объективы: 5x, 20x, 50x и 100x, длиннофокусные 20x и 50x, УФ-объективы 15x и 40x

Тринокулярный тубус с 2 окулярами и видеокамерой

2. Спектрометр inVia Reflex

Фокусное расстояние: 250 мм

Размер пятна лазера: 1 – 300 мкм

EDGE фильтры для съёмки спектров, начиная с 100 см^{-1} на каждой длине волны

NeXT-фильтр для съёмки спектров, начиная с 10 см^{-1} для возбуждений 514 и 633 нм

Дифракционные монохроматоры 3600, 3000, 2400 и 1200 линий/мм

CCD-детектор 576x384 пикселей с Пельтье-охлаждением (до $-70 \text{ }^\circ\text{C}$)

CCD-детектор 1024x768 пикселей с Пельтье-охлаждением (до $-70 \text{ }^\circ\text{C}$)

3. Автоматизация оптики, включая:

Чейнджер с 16 ND-фильтрами для контроля мощности в диапазоне 0,00005-100%

Подстройка мощности лазера

4. Набор лазеров для возбуждения на длинах волн 785, 633, 514 и 244 нм.

5. Автоматизированный XYZ-стол, позволяющий работать в режиме «картирования»

6. Комплект поляризаторов и анализаторов для каждой длины волны и видимого света

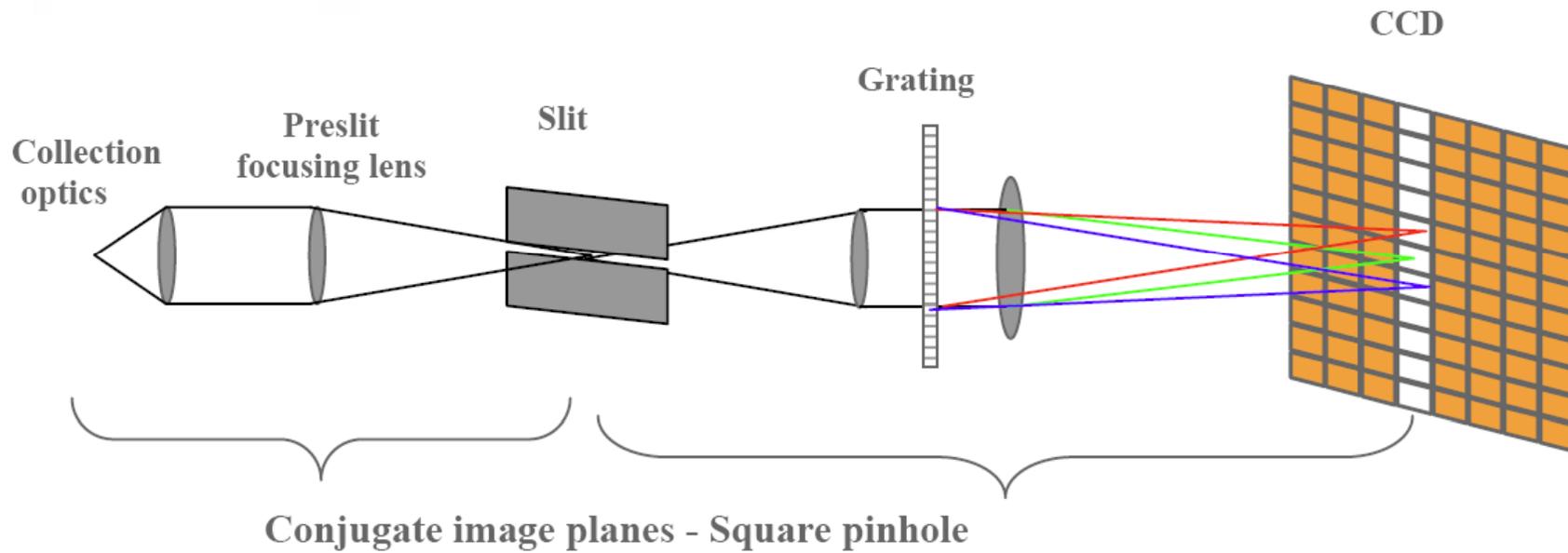
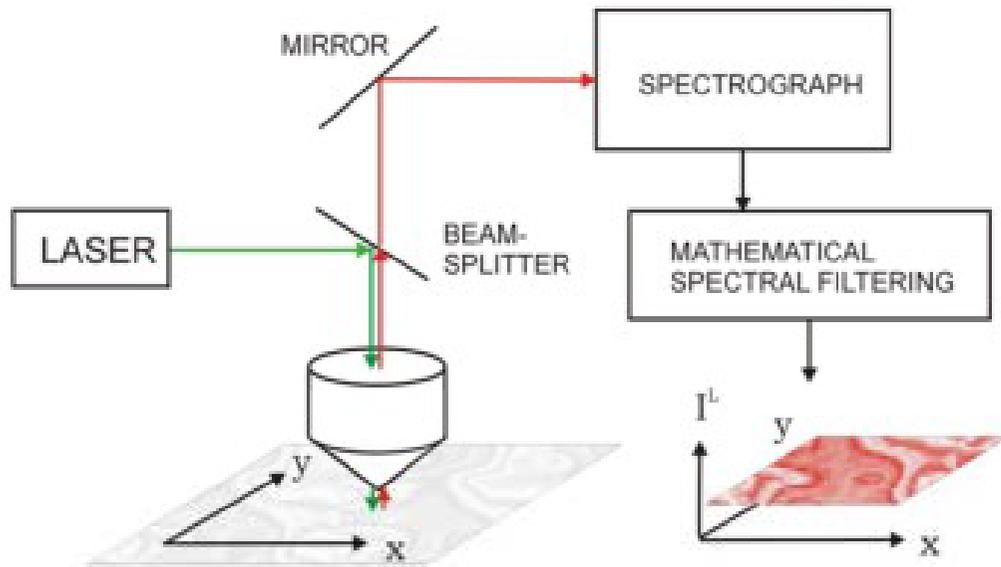
7. Система линейной фокусировки Line Focus для работы в УФ, Вид. и БЛИК-диапазонах

8. Высокотемпературный предметный стол (до $1500 \text{ }^\circ\text{C}$)

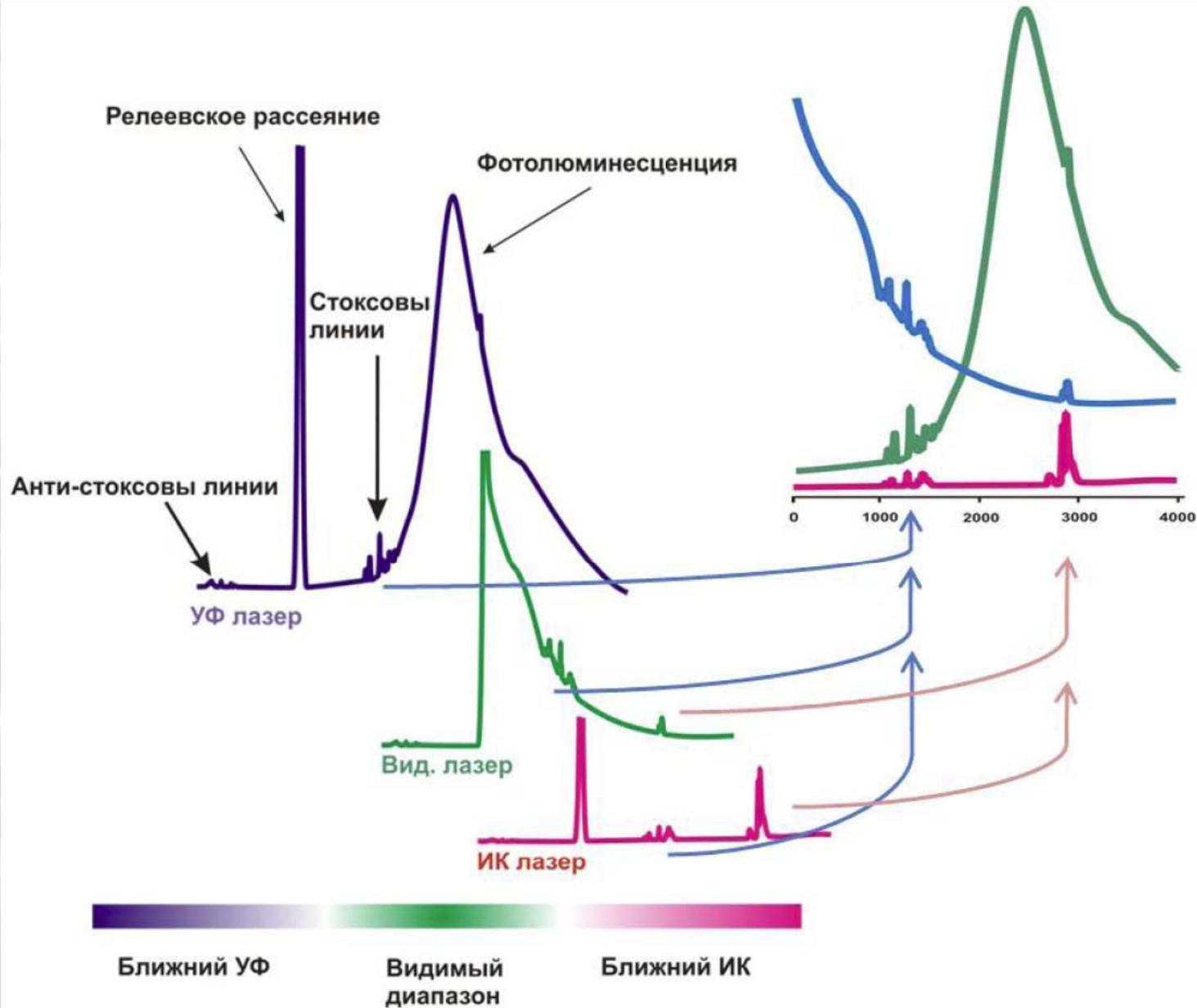
9. Криостат MicrostatHe для работы с образцами в диапазоне 2,2-500 К

10. Система прямого отображения КР-сигнала – Global Raman Imaging

Схема КР спектрометра/микроскопа

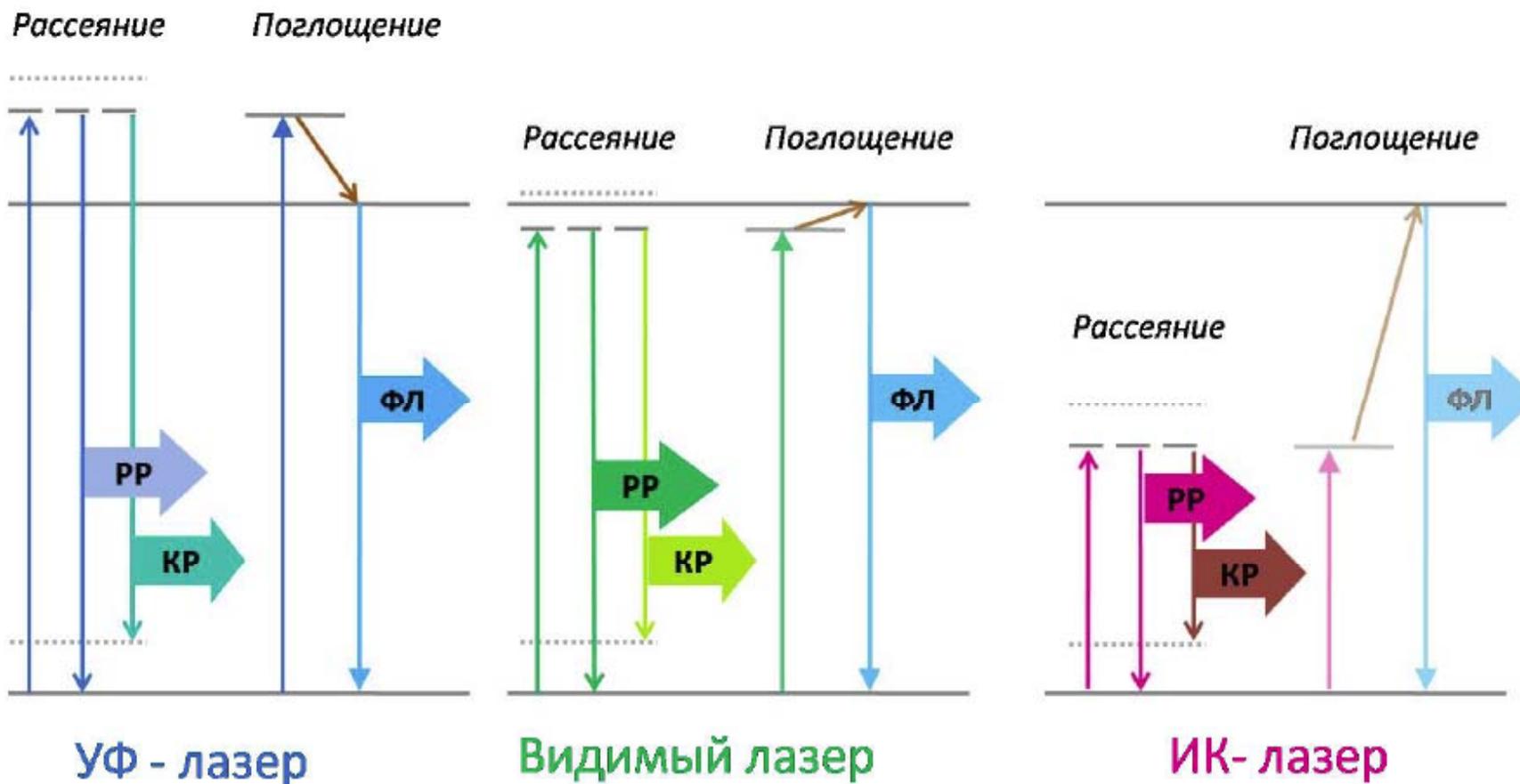


КР при различных возбуждениях



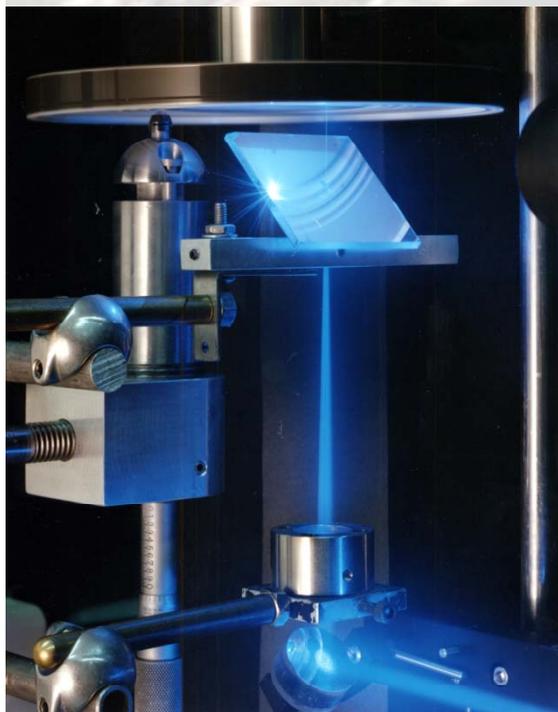
КР при различных возбуждениях

15

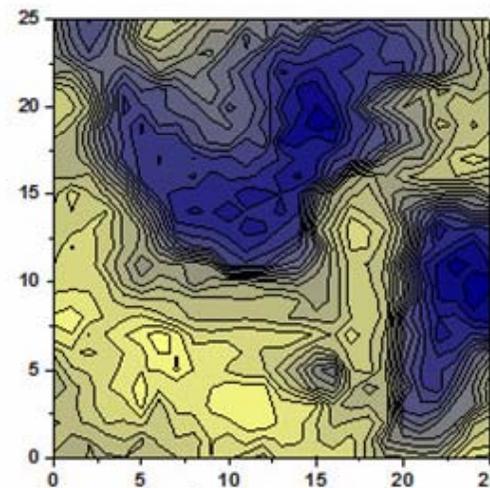


Возможности спектрометра Renishaw InVia. Режим картирования

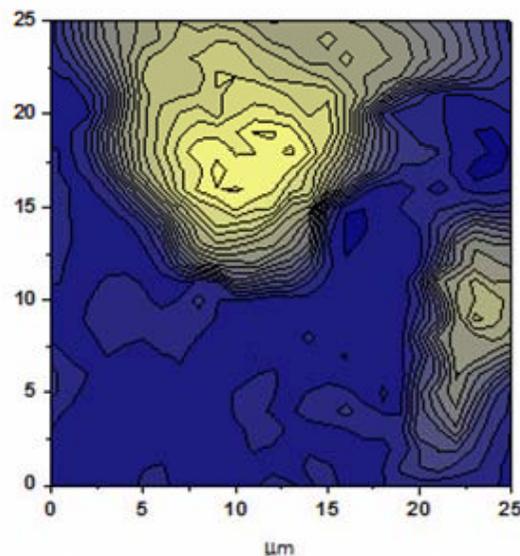
16



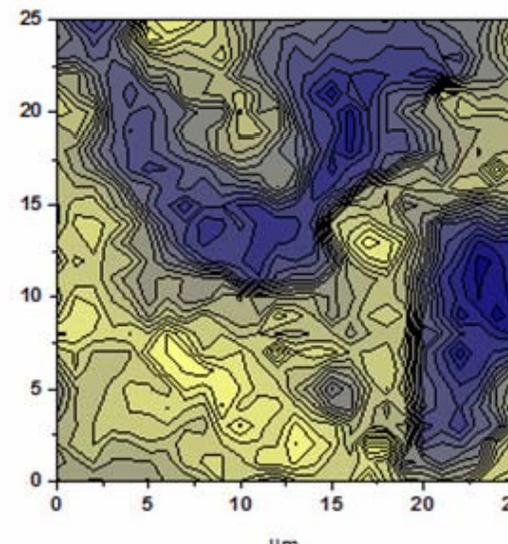
Visual image



Sm photoluminescence



Raman of monoclinic phase



Raman of tetragonal phase

Возможности спектрометра Renishaw InVia Reflex .

17

- регистрация КР-спектров при возбуждениях 244, 514, 633, 785 нм
- измерение спектров фотолюминесценции высокого разрешения при возбуждениях 244, 514, 633, 785 нм в диапазоне 244 – 900 нм
- исследование температурных зависимостей колебательных спектров и спектров фотолюминесценции в расширенном диапазоне температур (от 2.5 до 1770 К)
- картирование фононных спектров с использованием системы быстрого картирования образцов в области 244-900 нм
- картирование интенсивности и положения полос фотолюминесценции с использованием системы быстрого картирования образцов в области 244-900 нм
- возможность исследования жидких сред
- поиск по базе данных спектров КР лекарственных и природных веществ



КР-спектроскопия ОСНТ

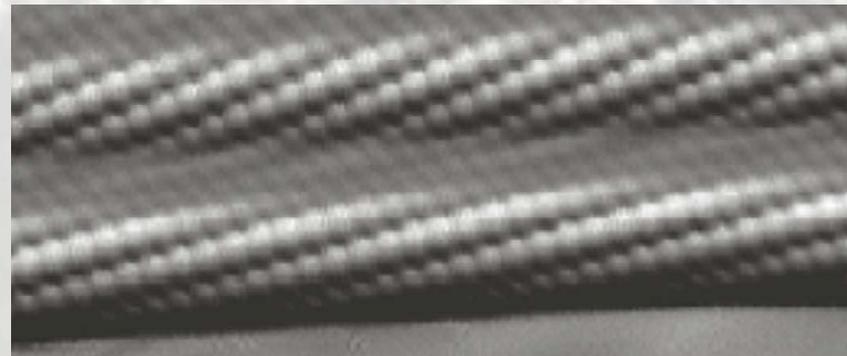
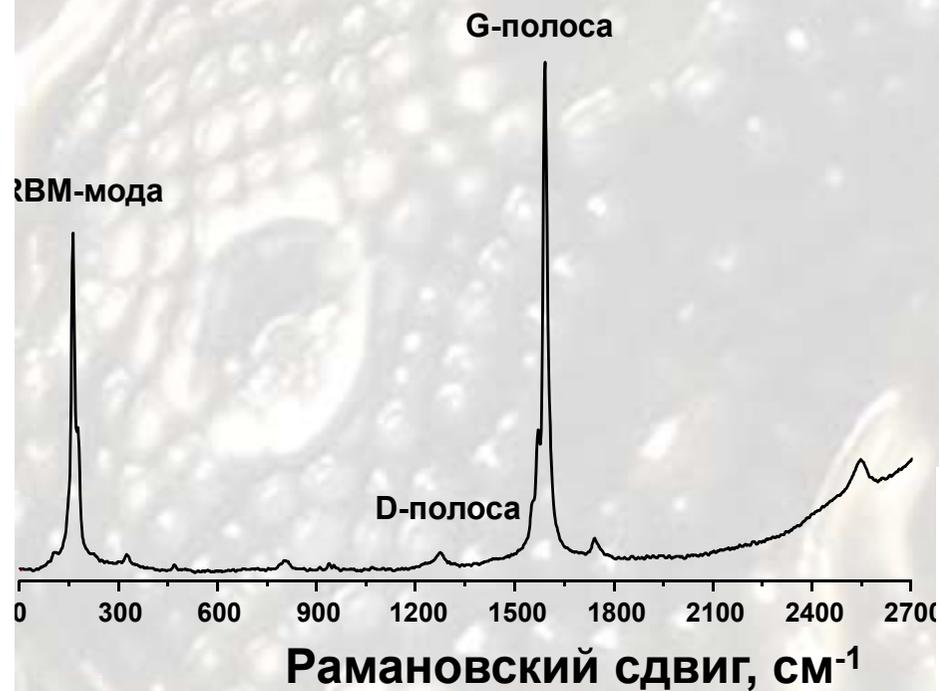
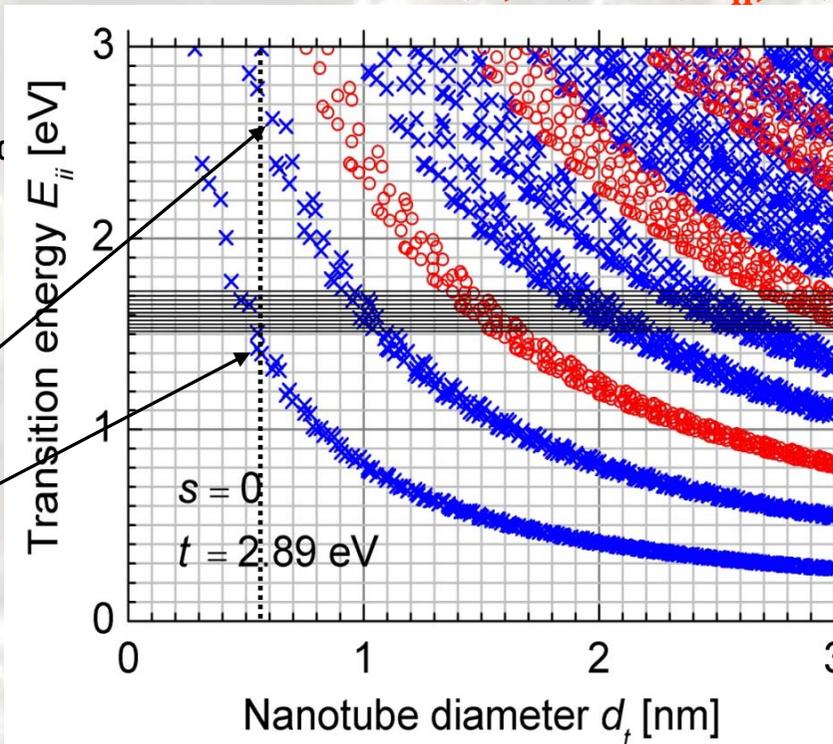
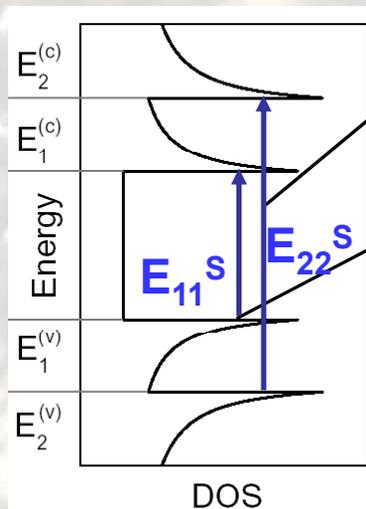
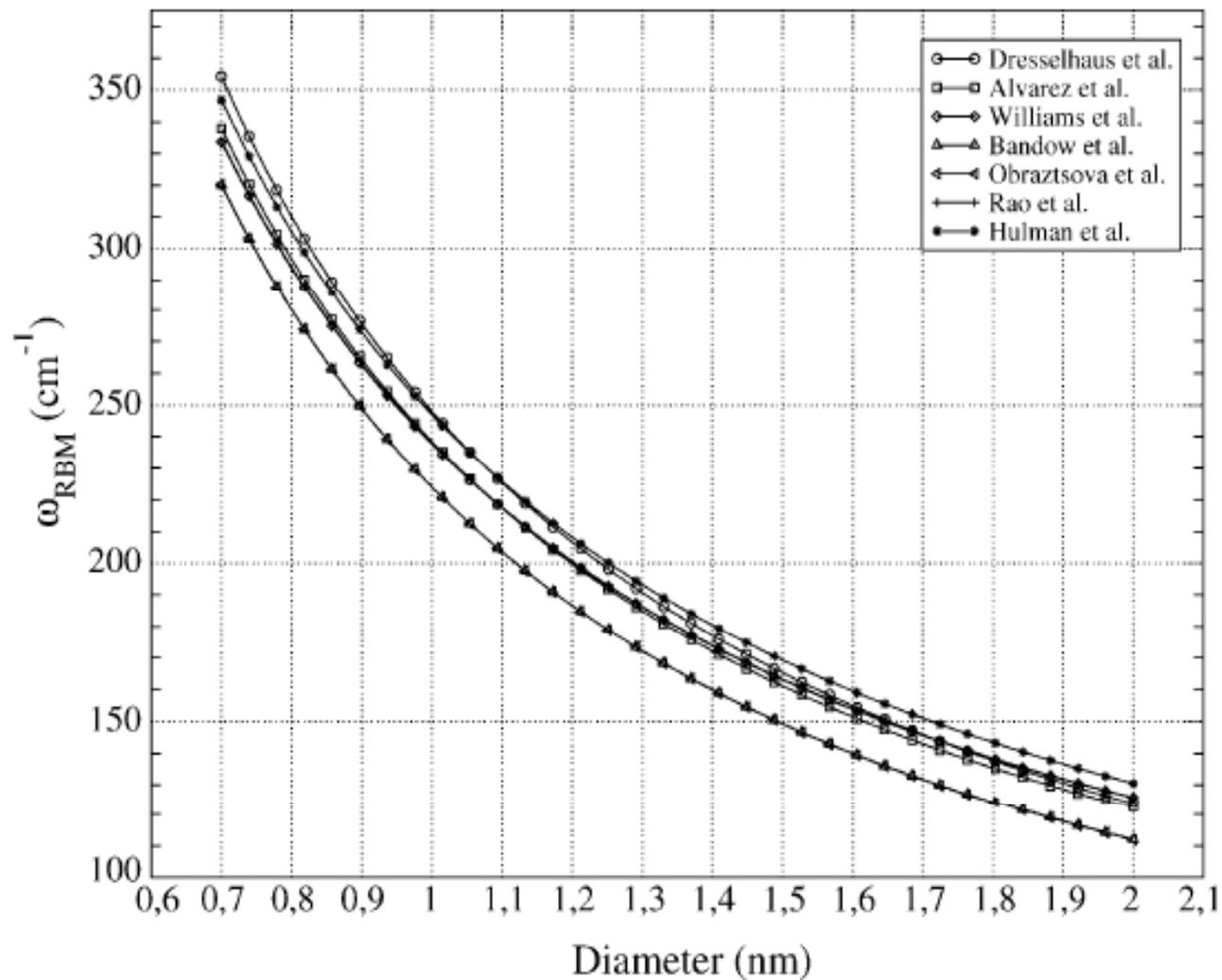


График Катауры
 $(n,m) \leftrightarrow (E_{ii}, \omega)$





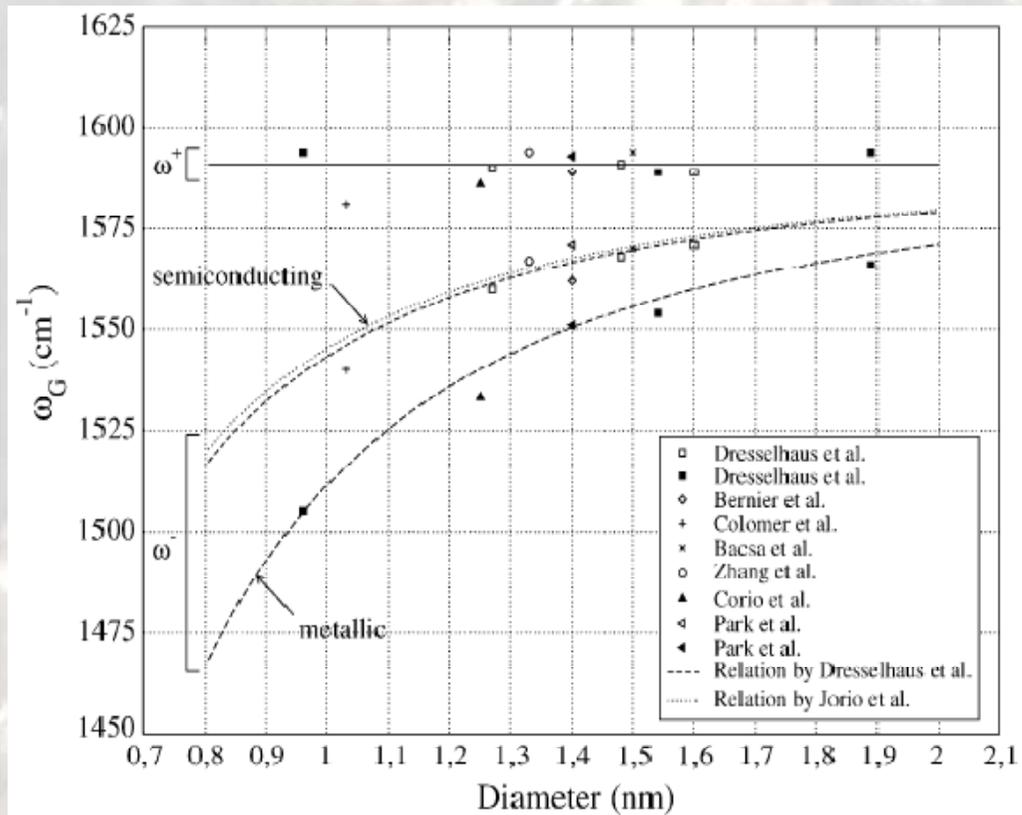
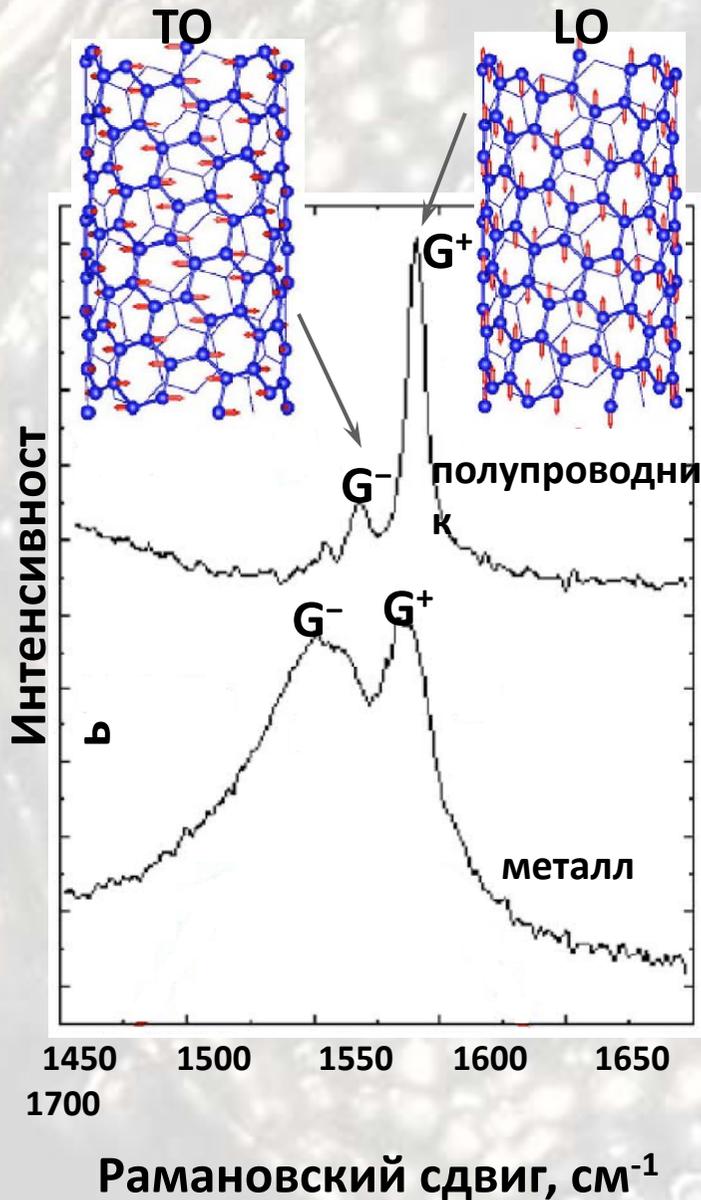
$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{d} + B$$

$$A=218-248 \text{ nm} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$B=0-6,5 \text{ cm}^{-1}$$

Зависимость частоты RBM-моды ОСНТ от диаметра нанотрубок.

КР-спектроскопия ОСНТ. G-мода



$$\omega_G^+ - \omega_G^- = 79.5/d^2$$

металл

$$\omega_G^+ - \omega_G^- = 47.7/d^2$$

полупроводник

ICP MS. Perkin-Elmer ELAN DRC-II

21



*количественный элементный анализ
(включая изотопный состав)
содержания практически всех элементов, входящих в таблицу Менделеева (кроме H,C,N,O,F,Cl) с пределами обнаружения на уровне 0.1-5 ppt ($0.1-5 \times 10^{-6}$ мг/л).*



Характеристики спектрометра Perkin-Elmer ELAN DRC-II

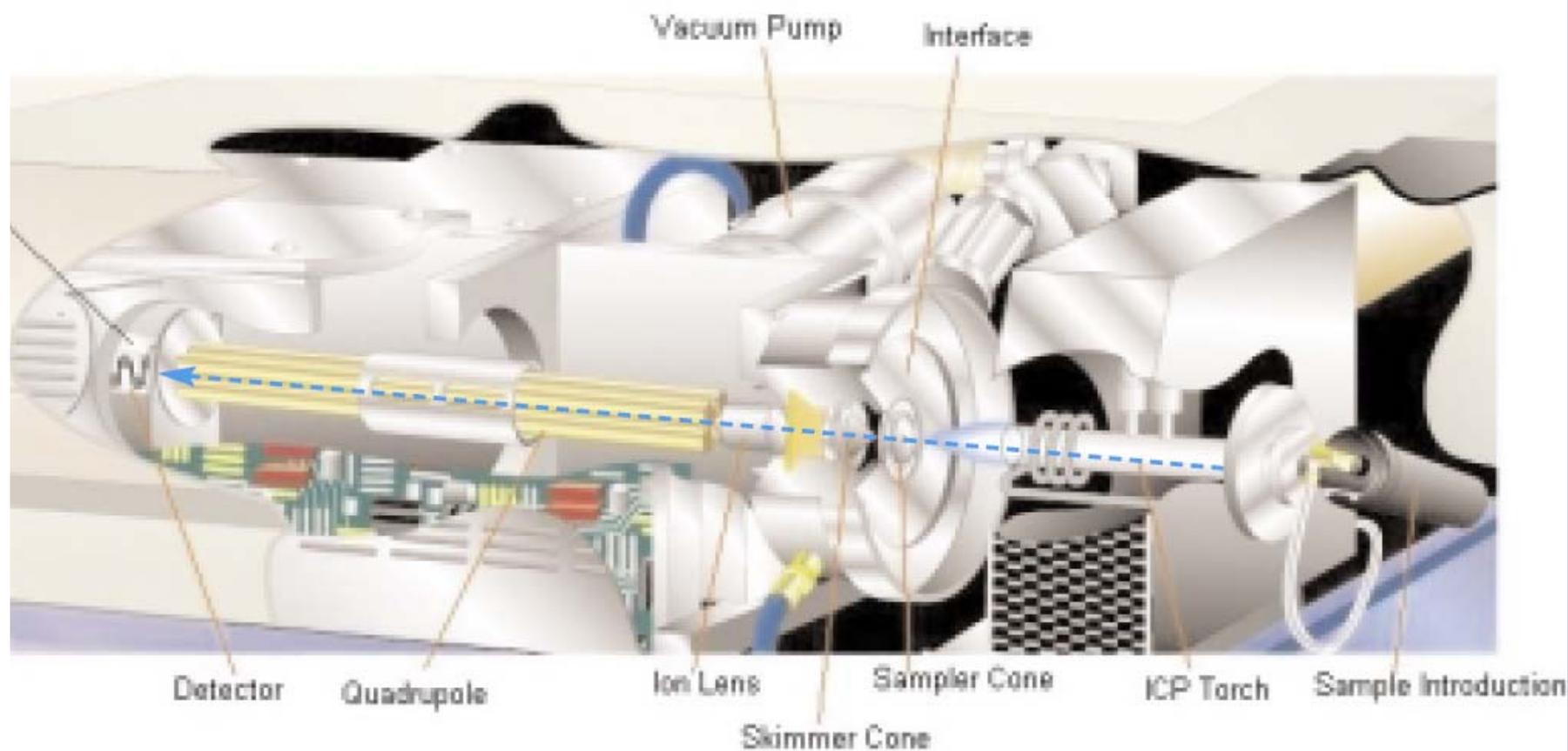
22

- Радиочастотный генератор с автосогласованием, допускающий работу с концентрированными (до 20% и более) растворами кислот, органическими жидкостями, концентрированными (до 20 г/л) растворами металлов.
- мощность плазменной горелки 500-1600 Вт с относительной нестабильностью менее 0.1%
- чувствительность на уровне 0.1-5 ppt при минимальном уровне оксидов ($\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 3\%$)
- HF-устойчивая распылительная камера
- платиновые входные конуса с большим диаметром входных отверстий 0,9мм скиммер и 1мм сэмплер
- динамическая система фокусировки ионов
- динамическая реакционная система устранения молекулярного и изобарного фона
- квадрупольный массанализатор для диапазона масс 2-260 а.е.м.
- счетный и аналоговый детекторы



Устройство ICP MS.

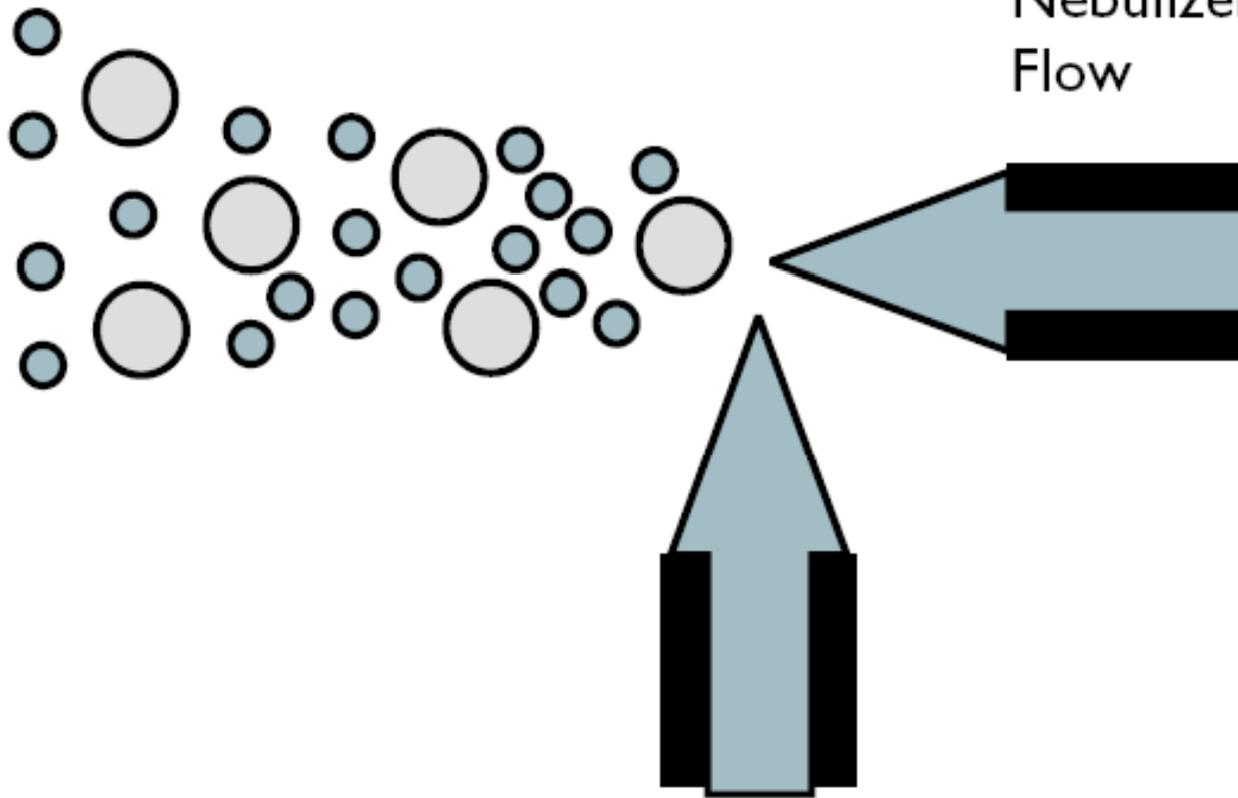
23



Устройство ICP MS. Nebulizer.

Aerosol (fine droplets)

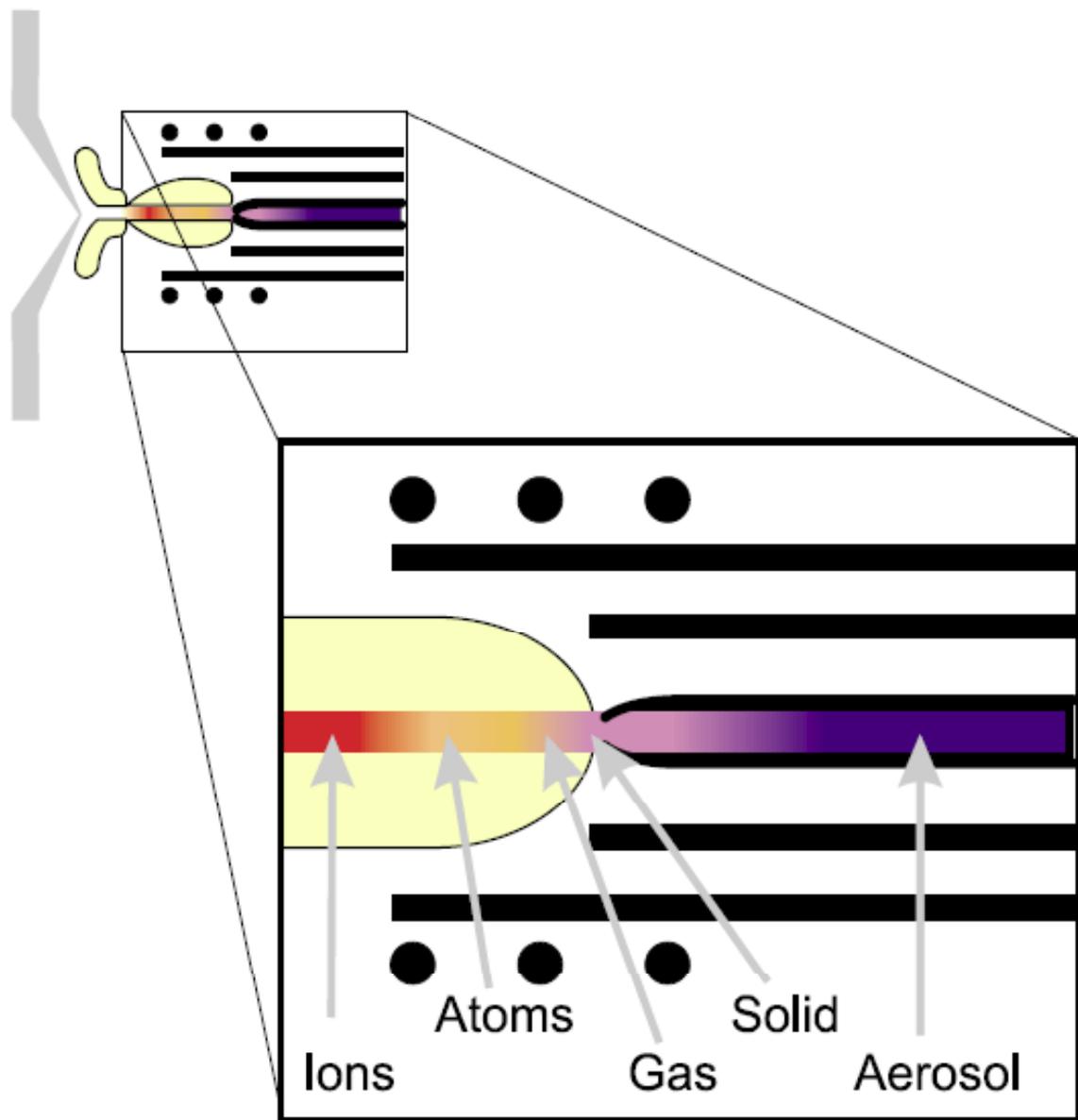
Argon
Nebulizer
Flow



Liquid Sample

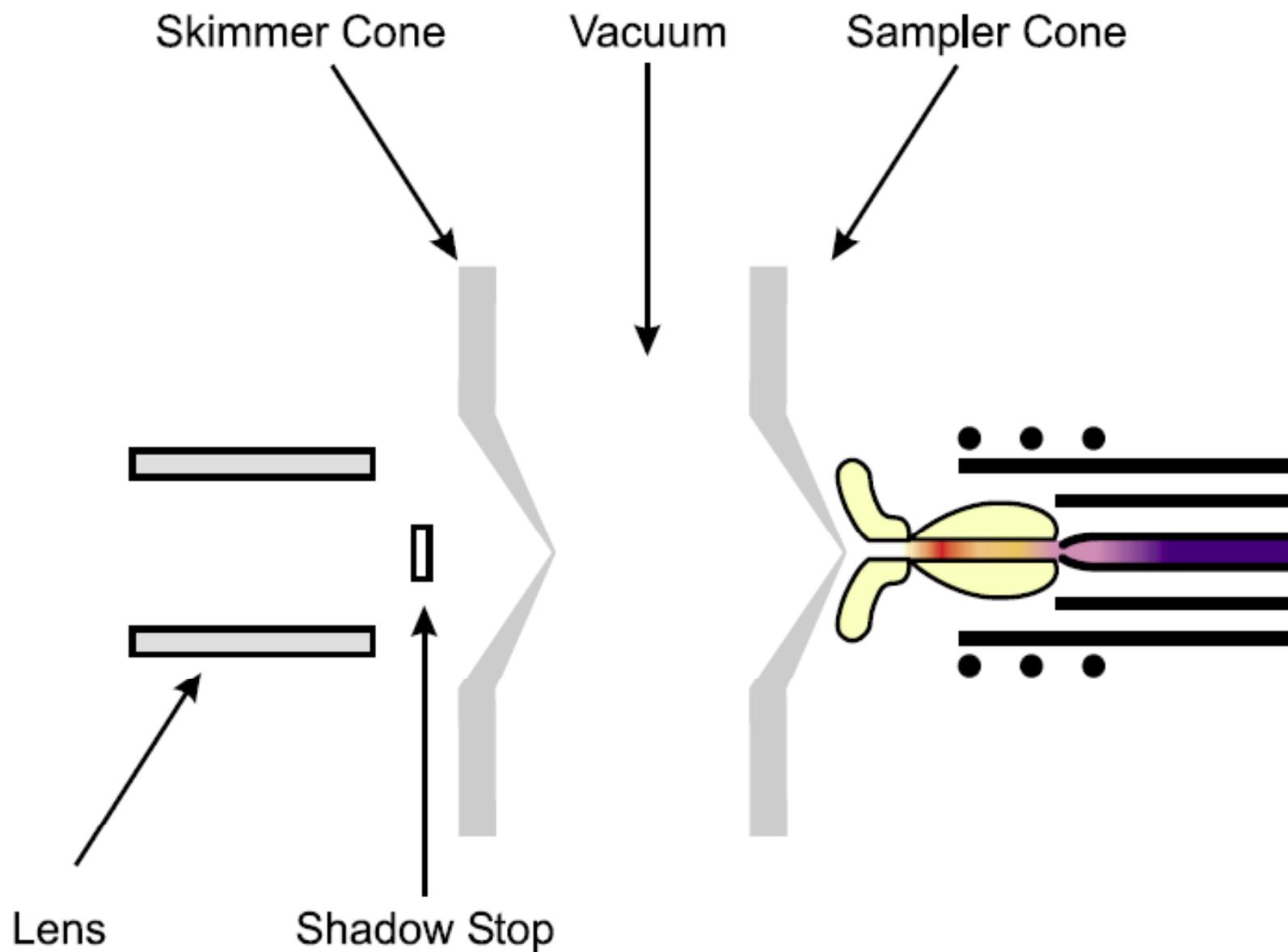
Устройство ICP MS. Plasma torch.

25



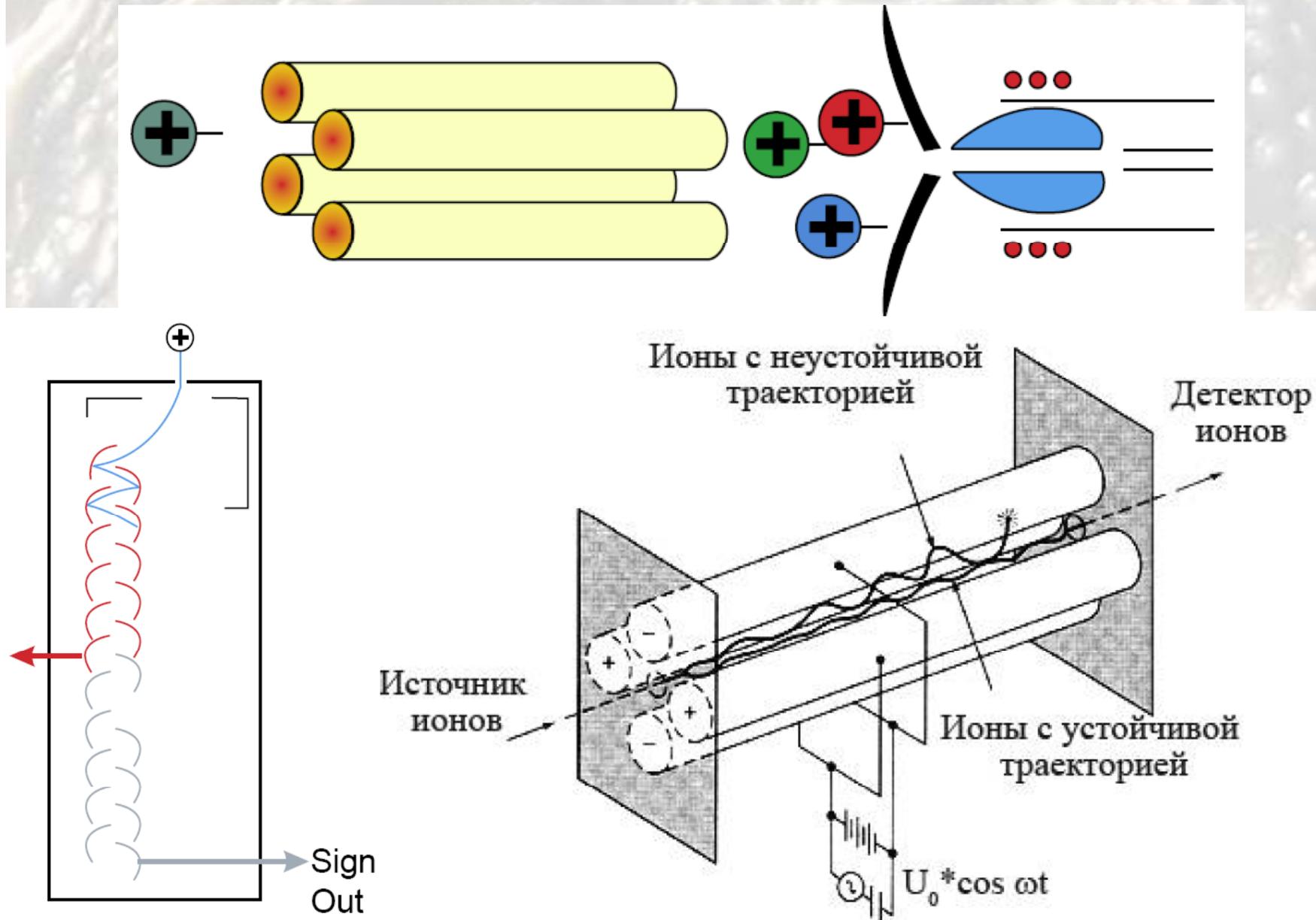
Устройство ICP MS. Cones.

26

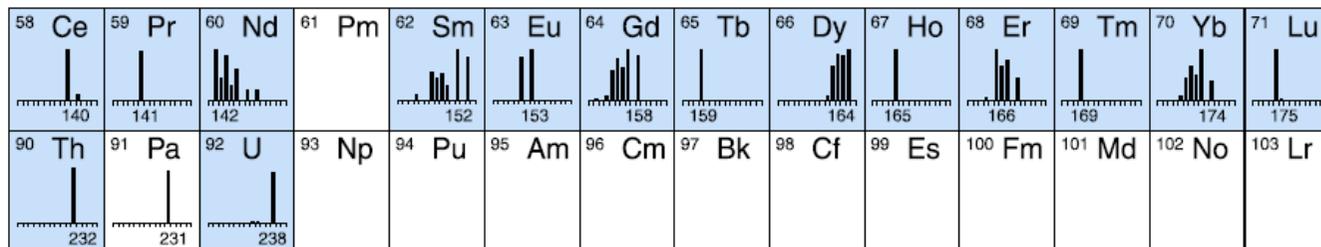
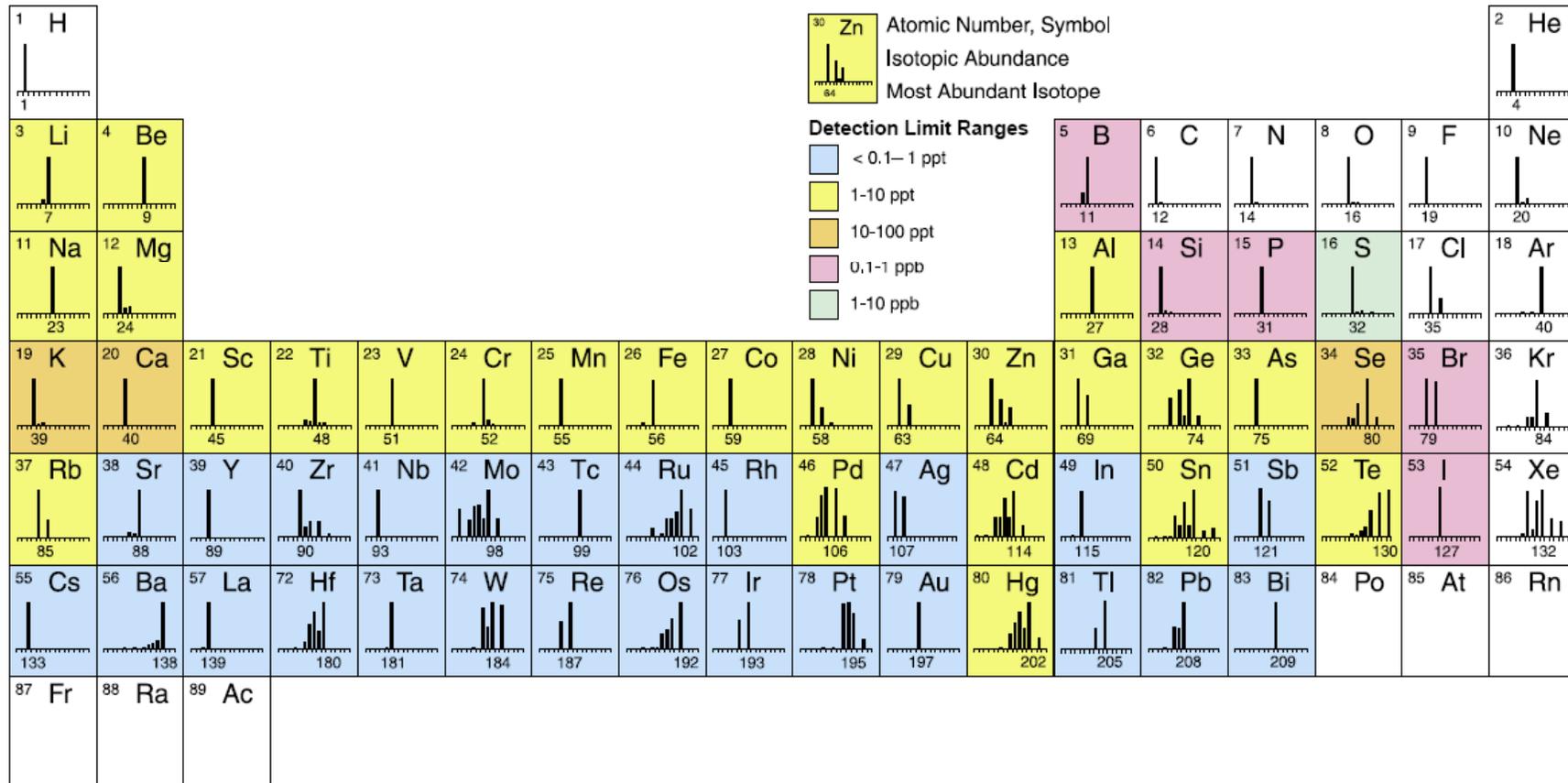


Устройство ICP MS. Quadrupole.

27

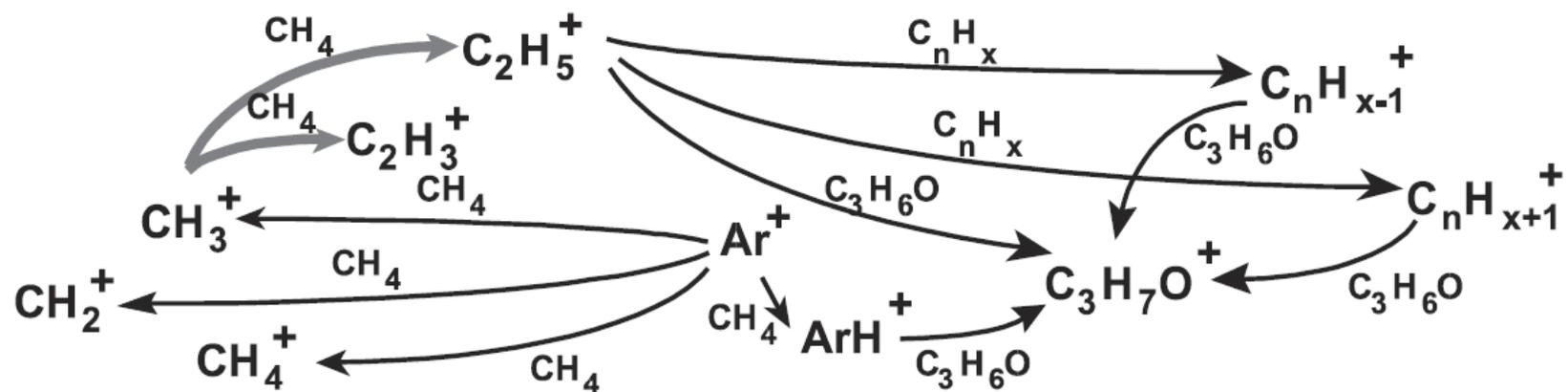


Пределы обнаружения



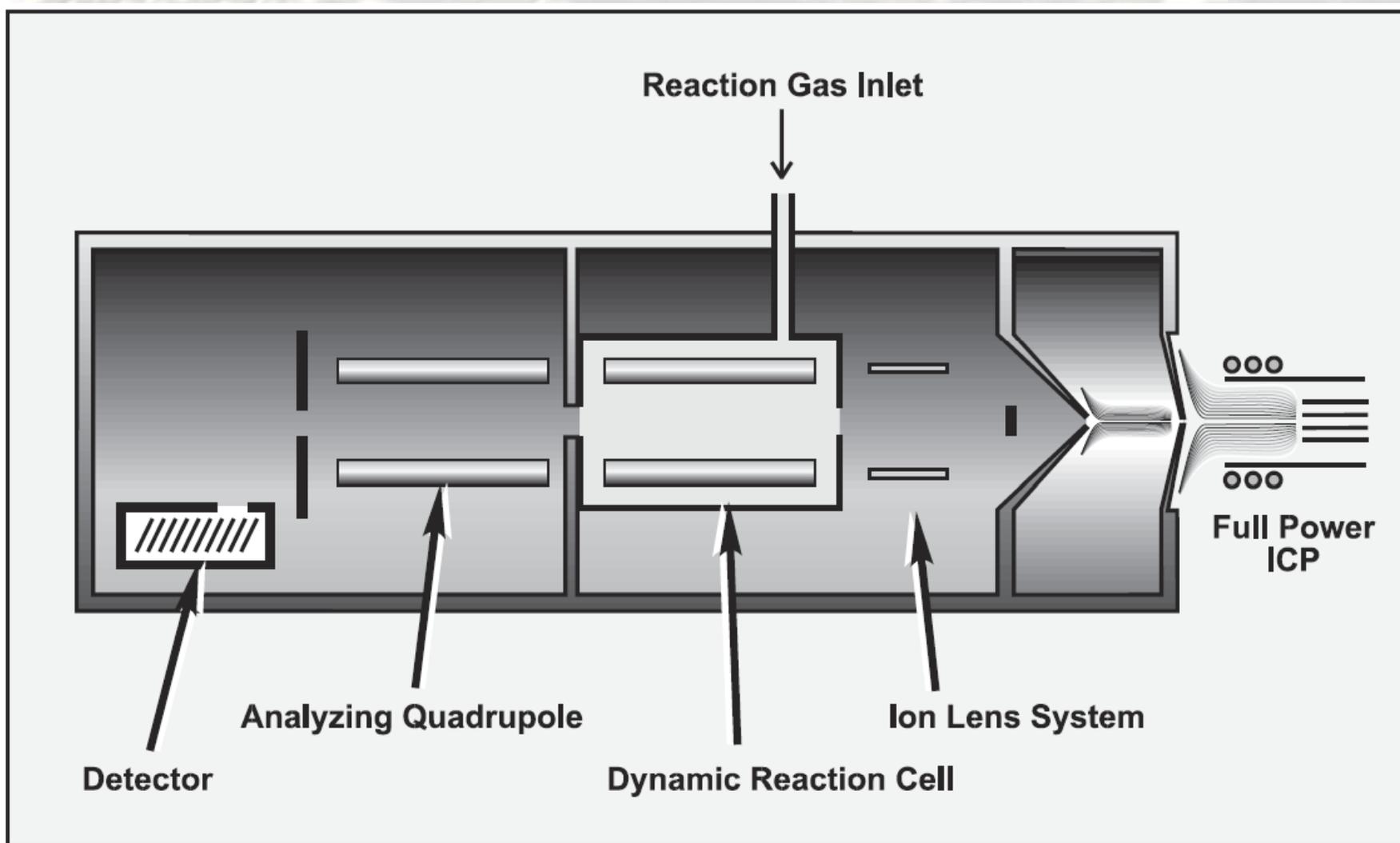
Химические превращения в плазме

29



Устройство ICP MS. *Dynamic reaction cell.*

30



Пробоподготовка

HF

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Li	Be											B	C	N		F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		

Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th		U											

H₂SO₄

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Li	Be											B	C	N		F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		

Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th		U											



Пробоподготовка

H_2O

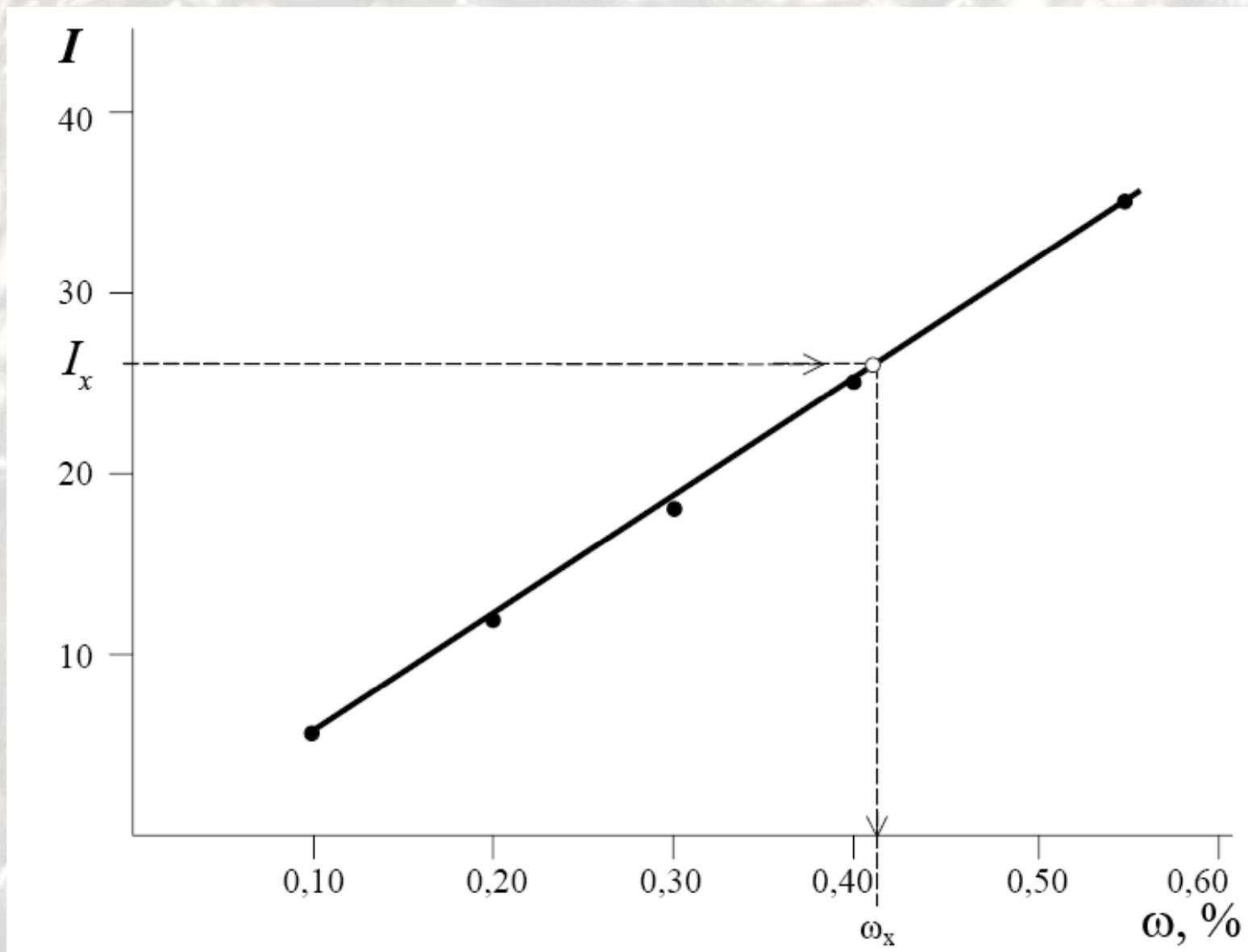
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Li	Be											B	C	N		F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		

Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th		U											



Определение концентраций по градуировочному графику

34



Метод добавок

35

