

## Определение диаметра одностенных углеродных нанотрубок методом спектроскопии комбинационного рассеяния

Харланов А.Н.

Значительный интерес научных кругов к изучению способов получения, структуре и свойствам наноразмерных систем обусловлен многообразием и уникальностью вариантов их практического применения. Малый размер структурных составляющих определяет отличие свойств наноматериалов от массивных аналогов. Одна из основных проблем нанохимии связана с установлением зависимости химических свойств от размера частицы или количества атомов, участвующих в реакции. В связи с этим определение размеров наноструктур является важной задачей.

Целью настоящей работы является определение геометрических характеристик одностенных углеродных нанотрубок методом КР-спектроскопии.

### I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Сущность комбинационного рассеяния состоит в том, что при молекулярном рассеянии света в среде, содержащей многоатомные молекулы или структуры, в спектре рассеянного излучения наблюдаются добавочные линии (сателлиты), сопровождающие каждую из спектральных линий первичного света. Это явление было открыто в 1928 г. Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом в Москве при исследовании рассеяния света в кварце и исландском шпате и Ч.В. Раманом и Кришнаном при исследовании рассеяния света в жидкостях в Индии. Оно называется *комбинационным рассеянием света или эффектом Рамана* (который раньше послал в печать сообщение о своем открытии). Происхождение сателлитов связано с модуляцией рассеянного света низкочастотными колебаниями атомов, образующих молекулу рассеивающей среды. Приведем основные законы комбинационного рассеяния, установленные экспериментально:

1. Частоты сателлитов отличаются от частоты возбуждающей их линии на  $\Delta\nu_{\text{комб}}^n$ , где  $n$  — номер сателлита, так что различным сателлитам соответствуют различные  $\Delta\nu_{\text{комб}}^n$ . При переходе от одной спектральной линии

первичного пучка к другой совокупность значений  $\Delta\nu_{\text{комб}}^n$  остается *одной и той же*. Она характерна для рассматриваемого вещества и меняется только при переходе от одного вещества к другому. Это обстоятельство используется в спектральном анализе методом комбинационного рассеяния света.

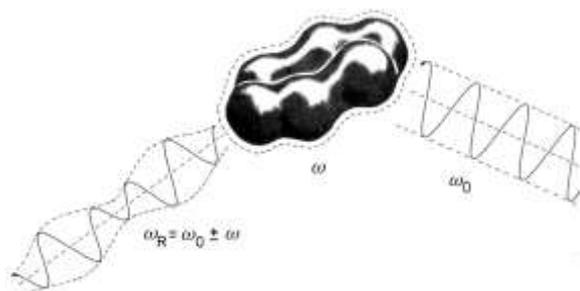
2. Каждому сателлиту с частотой  $\nu - \nu_{\text{комб}}^n$  смещенной в низкочастотную сторону спектра, соответствует сателлит с частотой  $\nu + \nu_{\text{комб}}^n$ , смещенной в высокочастотную сторону. Первые сателлиты называются *стоксовыми*, вторые — *антистоксовыми*.

3. Число различных сателлитов (т. е. число значений индекса  $n$ ) и их относительная интенсивность при одной и той же температуре также зависят от рассеивающего вещества. Но *интенсивности антистоксовых сателлитов значительно меньше интенсивностей соответствующих им стоксовых сателлитов и проявляют общую тенденцию к ослаблению по мере увеличения  $\Delta\nu_{\text{комб}}^n$*

4. Постоянные  $\Delta\nu_{\text{комб}}$ , *характерные для рассматриваемого вещества, совпадают с собственными частотами  $\nu_{\text{ИК}}$  инфракрасных колебаний того же вещества*, хотя не всем известным  $\nu_{\text{ИК}}$  находят соответствующие  $\Delta\nu_{\text{комб}}$ , и наоборот. Кроме того, нередко интенсивной линии комбинационного рассеяния соответствует слабая линия инфракрасного поглощения и наоборот.

5. Линии комбинационного рассеяния света более или менее *поляризованы*. Степень поляризации различных сателлитов одной и той же линии не одинакова и не находится в прямой связи с поляризацией основной линии рассеянного света. Характер поляризации стоксовых и антистоксовых сателлитов, соответствующих данному значению  $\Delta\nu_{\text{комб}}$ , *всегда одинаков и не зависит от частоты основной линии*.

### Классическая теория комбинационного рассеяния.



Явление комбинационного рассеяния было объяснено Л.И.Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом в рамках классической теории электромагнетизма.

В поле световой волны, точнее ее электрической составляющей, электроны внутри молекулы совершают

колебания и молекула приобретает зависящий от времени индуцированный дипольный момент.

Рассмотрим для простоты сначала модель воздействия электрического поля постоянной напряженности на молекулу.

Под воздействием электрического поля молекула приобретает индуцированный дипольный момент. Направление этого дипольного момента не обязательно совпадает с направлением электрического поля; величина наведенного дипольного момента является функцией напряженности электрического поля.

$$\vec{P} = f(\vec{E}) \quad (17.1)$$

В общем случае зависимость носит нелинейный характер и мы можем представить эту функцию с помощью разложения в ряд Тейлора.

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (17.2)$$

при этом мы полагаем, что  $P_1 \gg P^2 \gg P^3$ , членами более высоких порядков можно вообще пренебречь.

Перепишем наше разложение в виде суммы векторных произведений:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} + \frac{1}{2}\beta \cdot \vec{E}^2 + \frac{1}{6}\gamma \cdot \vec{E}^3 \quad (17.3)$$

Величина  $\alpha$  называется поляризуемостью молекулы, величина  $\beta$  называется гиперполяризуемостью, величина  $\gamma$  называется сверхполяризуемостью. Все величины являются тензорными переменными. Первый член уравнения описывает наведенный диполь, второй – наведенный квадруполь, третий – нелинейные эффекты более высоких порядков.

Упростим модель и ограничимся первым линейным членом уравнения

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (17.4)$$

Соответственно тензор поляризуемости  $\alpha$  с классической точки зрения определяется мгновенным положением атомных ядер. Сами ядра совершают тепловое колебательное движение, поэтому поляризуемость меняется около среднего значения, соответствующего равновесному положению ядер в такт этим колебаниям.

Векторное произведение можно переписать в виде системы уравнений для компонент дипольного момента:

$$\begin{aligned}
P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\
P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\
P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z
\end{aligned}$$

или все то же самое в матричном виде:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Еще раз упростим нашу модель - пусть возбуждается только одно колебание и выбранная нами ось проходит через центры колеблющихся ядер. Это одномерная модель, соответствующая колебанию вдоль нормальной координаты. В этом случае будем считать величину  $\alpha$  скаляром:

$$P = \alpha \cdot E \quad (17.5)$$

Рассмотрим теперь взаимодействие колеблющейся молекулы с электромагнитным излучением. Поляризуемость является характеристикой молекулы, поскольку зависит от ее строения. Частота падающего излучения примерно на два порядка выше частоты собственных колебаний молекулы, поэтому можно считать, что поляризуемость меняется медленно по сравнению с изменением электромагнитного поля и соответственно зависит только от взаимного расположения ядер. Полагая, что поляризуемость зависит от расстояния между ядрами по нормальной координате  $q$  можно разложить зависимость  $\alpha$  от  $q$  в ряд:

$$\alpha(q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q + \dots \quad (17.6)$$

пренебрегаем членами более высоких порядков.

Ограничимся моделью гармонического осциллятора, в этом случае координата  $q$  меняется по закону  $q=q_0 \cos(\omega t + \delta)$ ,  $\delta$  - где начальная фаза колебания молекулы.

Под влиянием падающего излучения  $E=E_0 \cos(\omega_0 t)$  величина наведенного дипольного момента будет определяться выражением

$$p(t) = \alpha E = \alpha(0) E_0 \cos(\omega_0 t) + 1/2 \frac{\partial \alpha}{\partial q} E_0 q_0 (\cos((\omega_0 - \omega)t + \delta) + \cos((\omega_0 + \omega)t + \delta)) \quad (17.7)$$

Первый член соответствует релеевскому рассеянию, второй определяет появление в спектре новых частот, отстоящих от частоты возбуждающего света

на частоту колебания молекулы и сдвинутых в низкочастотную область (стоксова линия) и высокочастотную область (антистоксова линия).

### Главные выводы из классической модели:

1. Стоксова и антистоксова линии всегда появляются вместе

2. В отличие от релеевского рассеяния КР некогерентно, т.е. фаза рассеянного света не совпадает с фазой падающего излучения. Это обусловлено тем, что фазы колебаний различных молекул не совпадают.

Классическая теория комбинационного рассеяния недостаточна. Успехи этой теории связаны с относительно большими массами атомных ядер, благодаря чему многие особенности их колебаний правильно передаются уравнениями классической механики. Классическая теория электромагнетизма правильно описывает появление в спектре КР линий-сателлитов, их равноотстоящее положение и некогерентность рассеяния, но не дает ответ, почему в реальности интенсивность антистоксовой линии существенно ниже и чем обусловлена температурная зависимость интенсивности антистоксовых линий. Наблюдаемая асимметрия интенсивностей получает естественное объяснение в квантовой теории, когда учитывается различие населенностей дискретных колебательных уровней энергии молекулы.

### Квантовомеханический подход

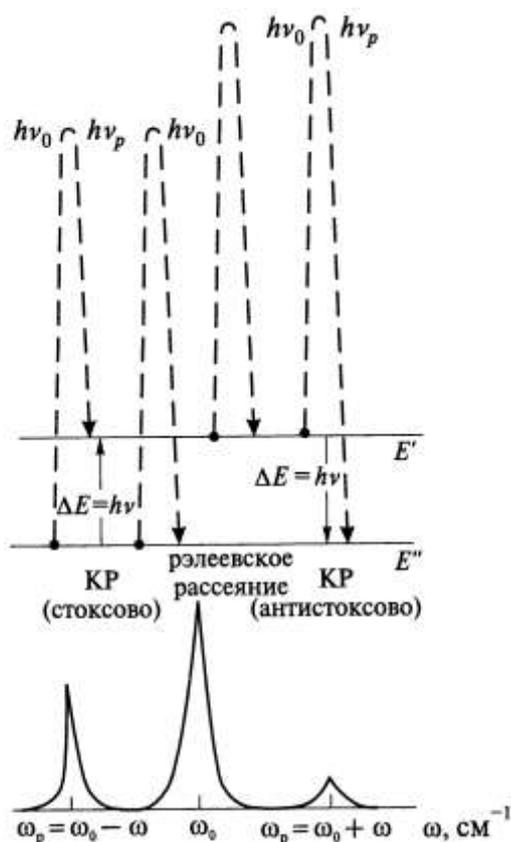
Существует два подхода к рассмотрению взаимодействия падающей электромагнитной волны с колеблющейся молекулой – стационарный (независящие от времени уравнения) и с привлечением теории возмущений первого порядка с временной зависимостью.

Рассмотрим КР в рамках независимых от времени уравнений. В обозначениях Дирака выражение для отличного от нуля дипольного момента колебательного перехода из состояния **a** в состояние **b**

$$\overline{P_{ab}} \neq 0 = \langle \Psi_a | \overline{P} | \Psi_b \rangle \quad (17.8)$$

где  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$  - волновые функции исходного **a** и конечного **b** колебательных состояний системы, **P** - оператор индуцированного дипольного момента, для которого справедливо разложение в ряд Тейлора:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}(1) + \mathbf{P}(2) + \mathbf{P}(3) + \dots$$



Точно так же ограничимся первым членом уравнения и представим

$$P = \alpha E \quad (17.9)$$

Уравнение для компонент матрицы поляризуемости перехода из состояния **a** в состояние **b** можно записать

$$(\alpha_{xy})_{ab} = \langle \Psi_a | \alpha_{xy} | \Psi_b \rangle \quad (17.10)$$

$\alpha$  - тензор поляризуемости молекулы.

Представляя поляризуемость  $\alpha$  в виде разложения в ряд Тейлора с сохранением только членов первого порядка, получим выражение для  $\alpha$  как суммы  $\alpha$  в точке равновесного положения ядер и суммы производных  $\alpha$  по всем нормальным координатам молекулы.

$$(\alpha_{xy})_{ab} = \alpha_{xy} \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \Psi_a | Q_k | \Psi_b \rangle \quad (17.11)$$

Это уравнение может быть использовано для определения равных нулю составляющих  $\alpha_{ij}$ . Колебательные волновые функции в приближении гармонического осциллятора ортогональны, и ненулевое значение первого члена в уравнении (17.11) (относящегося к рэлеевскому рассеянию) появится только в том случае, когда квантовые числа при переходе не изменяются, т. е.  $n_a = n_b$ . Ненулевое значение второго члена получается при условии  $n_b = n_a \pm 1$ , т. е. когда колебательные квантовые числа изменяются на  $\pm 1$ .

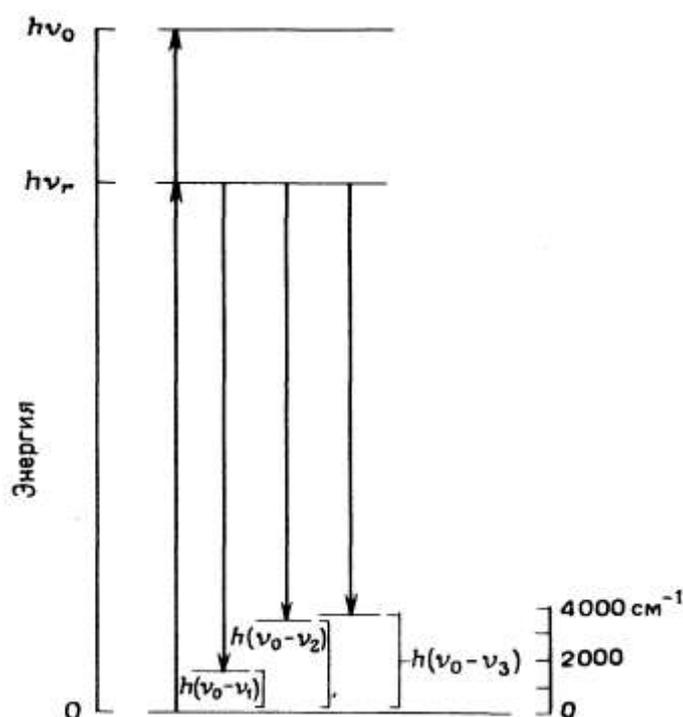
Более наглядным является рассмотрение взаимодействия электромагнитной волны с молекулой с привлечением **теории возмущений первого порядка с временной зависимостью**.

Для колебательного перехода из исходного состояния **a** в конечное состояние **b**, сопровождающегося изменением дипольного момента, необходимо рассмотреть гамильтониан молекулы, содержащий только член электрического диполя с учетом его возмущения электрическим полем с частотой  $\nu_0$ . Ограниченность подхода, учитывающего только член, характеризующий электростатическое взаимодействие диполя, не снижает

обоснованности решения для случая, когда напряженность электрического поля не изменяется вдоль молекулы. Дипольный момент колебательного перехода является комплексной величиной, действительная часть которой может быть записана в виде

$$(\alpha_{ij})_{ba} = \frac{1}{h} \cdot \sum \left[ \frac{(P_j)_{br}(P_i)_{ra}}{\nu_{rb} + \nu_0} + \frac{(P_i)_{br}(P_j)_{ra}}{\nu_{ra} + \nu_0} \right] \quad (17.12)$$

где суммирование проводится по всем состояниям системы  $\mathbf{r}$ . Поскольку это уравнение всегда содержит произведение дипольных моментов перехода, в системе должно существовать по крайней мере одно состояние  $\mathbf{r}$  с ненулевым значением дипольного момента перехода по отношению как к исходному, так и конечному состояниям. Из этого утверждения не следует, что переход из исходного состояния  $\mathbf{a}$  в конечное состояние  $\mathbf{b}$  происходит в два этапа, т.е. через промежуточное состояние  $\mathbf{r}$ . Кроме того, из уравнения не следует, что при переходе  $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$  происходит поглощение энергии, точно так же как и не следует требование равенства  $h\nu_0 = h\nu_r$ . Состоянию  $\mathbf{r}$  может отвечать более высокий уровень энергии, либо более низкий уровень энергии или же уровень, расположенный между энергетическими уровнями состояний  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  как это изображено на схеме энергетических переходов при комбинационном рассеянии света молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 17.3).



**Рис.17.3.** Схема разрешенных в КР–спектре энергетических переходов молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , включая промежуточное состояние с энергией  $h\nu_r$ . Нулевое значение энергетической шкалы соответствует энергии возбуждения  $h\nu_0$  [1].

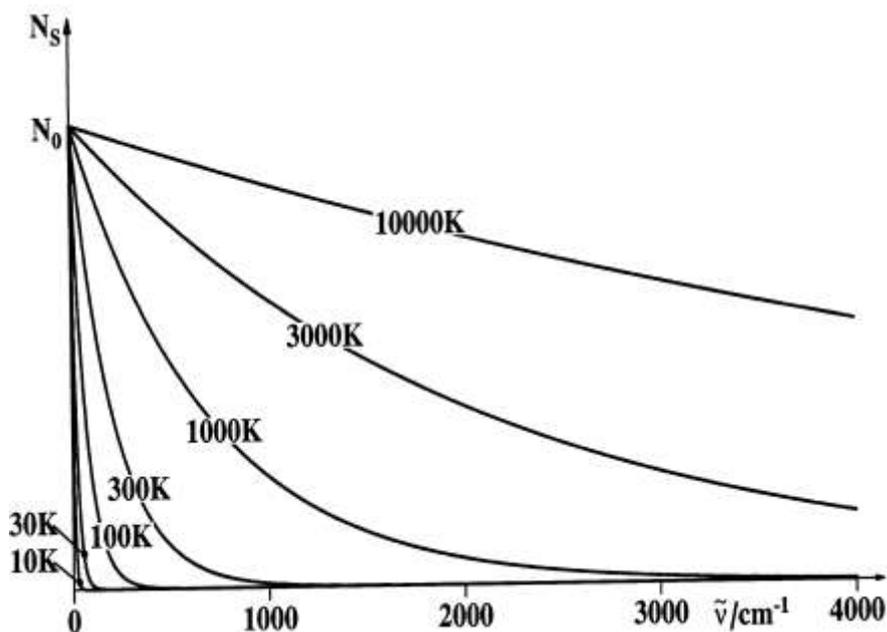
Учет временной зависимости в расчете дипольных моментов перехода показывает, что рассеяние молекулами отличается по фазе, или, другими словами, комбинационное рассеяние некогерентно в пространстве и во времени. Напротив, в случае релеевского рассеяния различие по фазе рассеяния отсутствует, т.е. релеевское рассеяние когерентно.

Теория возмущений с временной зависимостью применима для описания комбинационного рассеяния, обусловленного учетом взаимодействия магнитного диполя и электрического квадруполь в гамильтониане системы. В результате оказывается возможным определение интенсивности рассеяния и поляризации линий КР хиральных молекул, отличающихся по спектральным проявлениям от нехиральных. На различии в интенсивности рассеянного света для право- и левополяризованного возбуждающего излучения основана дифференциальная спектроскопия КР круговой поляризации (CID).

**Зависимость интенсивности антистоксовых линий от температуры** также хорошо объясняется в рамках квантовомеханического рассмотрения. Степень заселенности квантовых состояний описывается распределением Больцмана

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (17.13)$$

(количество молекул, находящихся в данном колебательном состоянии).



*Рис.17.4. Зависимость интенсивности антистоксовых линий от температуры*

Если начальное или конечное состояние перехода вырождены, необходимо учитывать степень вырождения.

В отсутствии вырождения для совокупности, состоящей из  $N$  молекул, получим следующее соотношение для интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент

$$I_{\text{ст}}/I_{\text{аст}} = \left( \frac{(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 + \omega)} \right)^4 \exp\left( h\omega/kT \right) \quad (17.14)$$

Это уравнение можно использовать для определения температуры образца.

### **Наноразмерные структуры углерода.**

Наиболее перспективные направления в области нанотехнологии связаны с наноструктурами на основе углерода. Наиболее известными такими структурами являются фуллерены и нанотрубки. В настоящее время известны несколько классов новых структур на основе наноструктурированного графита, так называемых «новых углеродных материалов». В это же время были открыты новые аллотропные форма углерода, например карболит (carbolite).

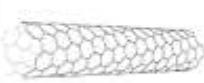
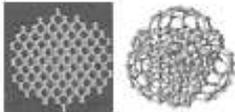
В нанохимии углерода можно выделить два основных направления получения новых материалов: на основе ультрадисперсного алмаза и новых материалов на основе наноструктур графита (“new carbons”), таких как углеродные волокна, стеклообразные углеродные материалы и т.д.

Геометрические характеристики отдельных углеродных наноструктур приведены в таблице 17.1.

### **Комбинационное рассеяние на графите и одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ).**

КР-спектроскопия графита и ОУНТ дает информацию об особенностях 2D-структуры углеродных материалов, таких как их фононная и электронная структура, информацию о наличии в структуре дефектов. А поскольку механические и термические свойства взаимосвязаны с фононной структурой, КР-спектроскопия позволяет получить дополнительную информацию о структуре и свойствах ОУНТ.

*Таблица 17.1. Геометрические характеристики углеродных наноструктур.*

схематичное изображение	название	характеристичный размер
	<b>фуллерены</b>	наименьший : C <sub>20</sub> распространенный : C <sub>60</sub>
	<b>углеродные "луковичи"</b> (слои как в луковиче)	внешний диаметр (D): 10nm-1 μm внутренний диаметр : 0.7-1 nm (~C <sub>60</sub> )
	<b>одностенные углеродные нанотрубки ОУНТ</b>	Диаметр: типичный : 1-10nm Диапазон D: 0.4-100 nm Длина типичная : 50 nm-1 μm Диапазон длин : 1 nm –10 μm
	<b>многостенные углеродные нанотрубки МУНТ</b>	Длина: 10 nm - 1 μm Внешний D: 2.5-30 nm
	<b>"канаты" из ОУНТ</b>	Обычно: 10-100 трубок в канате
	<b>графеновый слой</b>	10-15 nm
	<b>наночастицы алмаза</b>	Средний размер: 4-5 nm минимальный : 1.8 nm

Как уже было отмечено в теоретической части, явление комбинационного рассеяния - это неупругое рассеяние света. Рассматривая комбинационное рассеяние на структуре графита выделим следующие стадии (1) электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости поглотив фотон, (2) электрон взаимодействует с решеткой испуская или поглощая фонон, (3) электрон релаксирует обратно в зону валентности испуская фотон. В основном наблюдаются компоненты КР-спектра, энергия которых ниже, чем энергия падающего света (стоксовы компоненты). Количество эмитированных (или поглощенных) фононов перед релаксацией электрона может быть один, два или более, такие процессы называют однофононным, двухфононным или многофононным комбинационным рассеянием соответственно. По количеству элементарных актов в общей последовательности (включая неупругое

рассеяние света на дефектах решетки) выделяют комбинационное рассеяние первого, второго или более высоких порядков.

### Рассеяние первого порядка (G и RBM полосы КР-спектра).

Наиболее простым процессом является комбинационное рассеяние первого порядка при котором испускается один фонон.

В структуре 2D графита только так называемая G-полоса при  $1582 \text{ см}^{-1}$  относится к комбинационному рассеянию первого порядка (табл.17.2). Для ОУНТ наблюдаемая G-полоса может расщепляться на несколько компонент при  $1580 \text{ см}^{-1}$ .

*Таблица 17.2. Интерпретация полос, наблюдаемых в КР-спектрах графита и одностенных углеродных нанотрубок .*

Название моды	$\nu (\text{см}^{-1})$	Пояснение
iTA (in-plane transverse acoustic)	288	колебание в плоскости
LA (longitudinal acoustic)	453	продольное колебание
RBM (radial breathing mode)	$248/d_t$	радиальное колебание, наблюдается только на нанотрубках
IFM–	750	комбинационная мода oTO–LA
oTO (out-of-plane transverse optic)	860	ИК-активная мода в графите
IFM+	960	комбинационная мода oTO + LA
D	1350	LO или iTO мода, междолинное рассеяние
LO (longitudinal optic)	1450	LO мода, междолинное рассеяние
BWF	1550	Плазмонная мода
G	1582	КР-активная мода графита
M–	1732	обертон oTO моды
M+	1755	обертон oTO моды
iTOLA	1950	комбинационная мода iTO и LA
G'	2700	обертон D моды
2LO	2900	обертон LO моды
2G	3180	обертон G моды

Вторая по интенсивности полоса комбинационного рассеяния – это полоса, соответствующая радиальным колебаниям решетки (radial breathing mode -RBM). RBM- это колебания перпендикулярно плоскости в которых

атомы углерода синхронно отклонятся перпендикулярно плоскости 2D-структуры графита. Интенсивность этой полосы для ОУНТ больше, чем для графита. Частота максимума RBM-полосы составляет 100-500  $\text{см}^{-1}$  и обычно обратно пропорциональна диаметру трубки. Отсюда диаметр ОУНТ может быть оценен из спектра комбинационного рассеяния по формуле:

$$\nu_{\text{RBM}} = C/d_t \text{ (см}^{-1}\text{)} \quad (17.15)$$

где  $C = 248 \text{ см}^{-1}\text{нм}$  (определен для изолированных ОУНТ на подложке  $\text{SiO}_2$  [4]).

### **Комбинационное рассеяние второго порядка.**

Комбинационное рассеяние второго порядка может быть (1) двухфононным процессом, (2) однофононным процессом + процесс упругого (релеевского) рассеяния света. Для двухфононных процессов можно выделить взаимодействие с двумя фононами одинаковой энергии (обертонные частоты) и двумя фононами разной энергии (комбинационные частоты).

## **II. Вопросы для подготовки к работе**

1. В каких случаях колебание будет активно в ИК-спектре, а в каких в спектре комбинационного рассеяния?
2. Как объясняется явление комбинационного рассеяния в рамках классической теории электромагнетизма?
3. Чем объясняется температурная зависимость интенсивности антистоксовых линий.
4. Что такое рассеяние первого и второго порядков?
5. Какие линии самые интенсивные в КР-спектре ОУНТ?

## **III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **1. Аппаратура**

Запись спектров комбинационного рассеяния проводят при комнатной температуре на ИК Фурье-спектрометре BRUKER EQUINOX 55/S, оснащенный КР-приставкой FRA-106. Длина волны возбуждающего излучения  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ . Порядок работы на приборе описан в разделе 2.2.

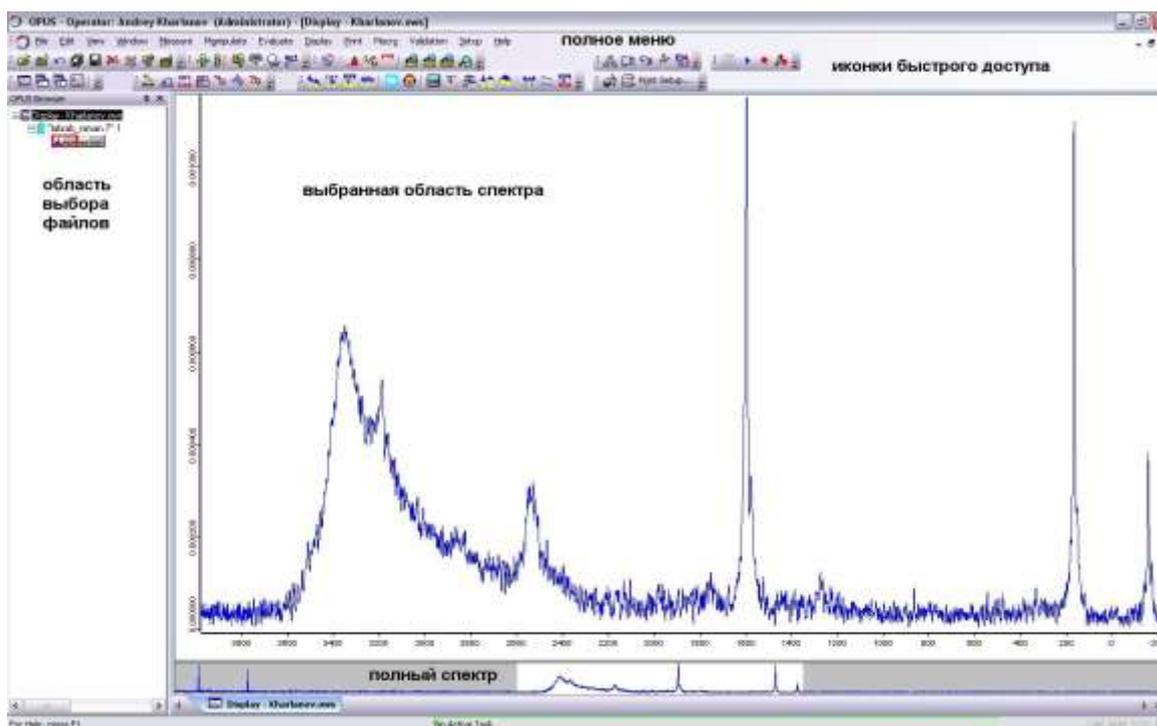
### **2. Проведение эксперимента**

Для съемки КР-спектров образцы запрессовываются в оправки-держатели с помощью специального инструмента. Никакой дополнительной обработки образца не требуется.

## 2.1. Порядок включения и работы на ИК Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S с КР-приставкой FRA-106

Включить блок бесперебойного питания. Дождаться загрузки компьютера и окончания внутреннего теста прибора. Загрузить программу **OPUS**.

Общий вид окна программы показан на рисунке 17.5.



*Рис.17. 5. Общий вид окна программы OPUS (версия 6.0)*

Окно программы разделено на пять функциональных областей – область текстового **полного меню программы** (самая верхняя строка); **область иконок быстрого доступа** (настраиваемого меню строкой ниже); **область выбора файла** или блока в файле с которым будет проводиться манипуляция; окно, в котором показывается весь зарегистрированный спектр и окно, в котором показывается только выбранная часть спектра (спектров, если открыто несколько файлов).

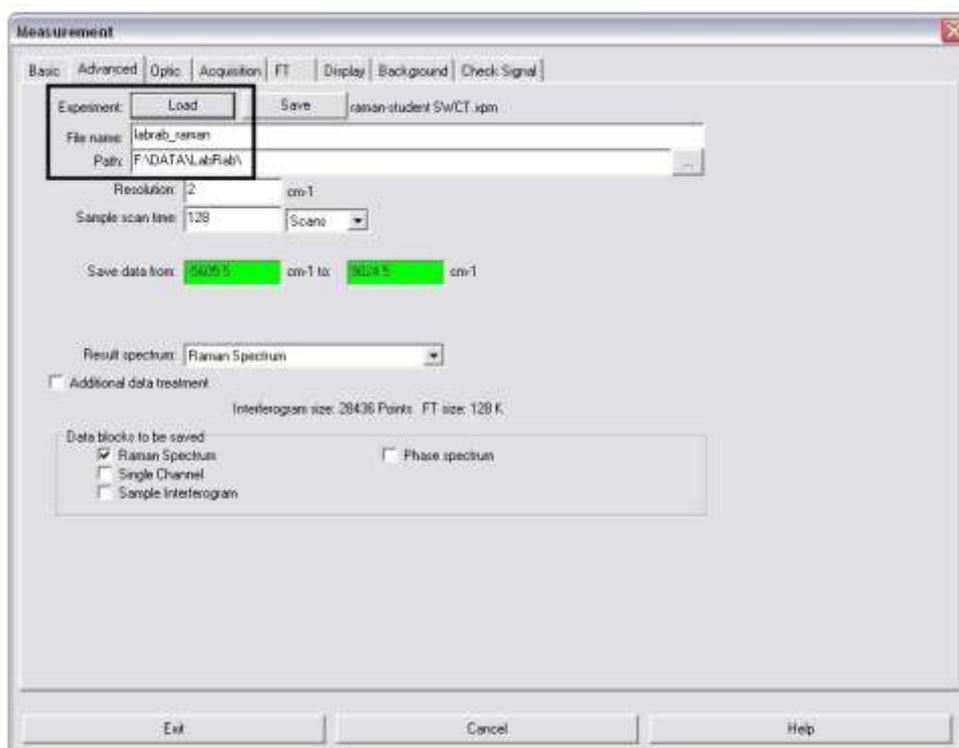
Подготовить образец. Установить образец на держатель перед объективом в камере КР-приставки. Углеродные нанотрубки очень чувствительны к тепловому излучению и легко разрушаются лучом лазера. Поэтому **образец необходимо освещать расфокусированным лучом лазера**. Для этого в луч лазера вводится линза.

Для записи спектра через полное меню **Measure /Advanced Measurement** или с помощью иконки быстрого доступа вызвать меню **Measurement**.

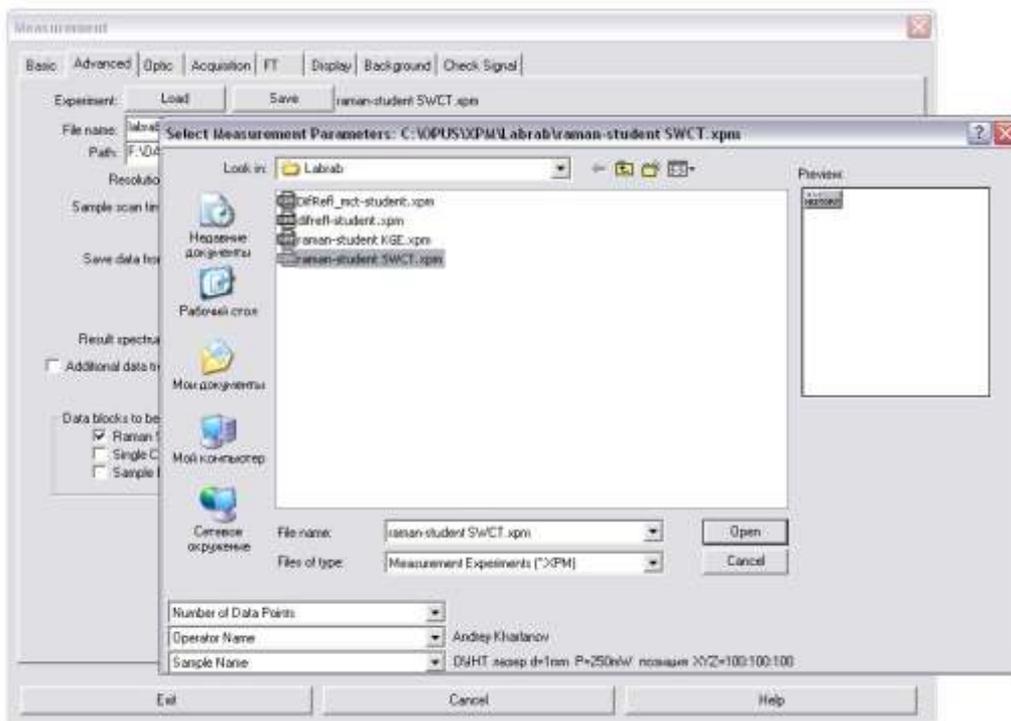


*Рис.17.6 Иконка **Measure** в меню быстрого доступа.*

В этом меню во вкладке **Advanced** выбрать операцию **Load** и загрузить программу измерений **raman-student\_SWCT.xpm**.



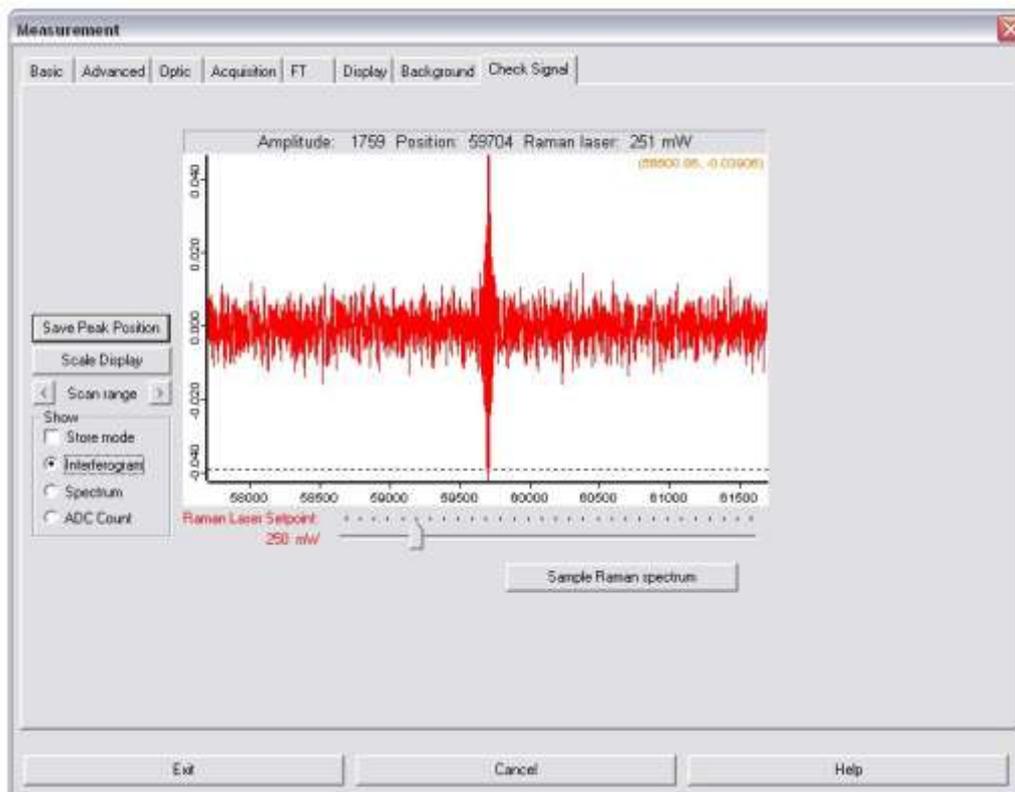
*Рис.17.7 Вид вкладки **Advanced***



*Рис.17.8 Вид окна загрузки программы **Advanced/Load***

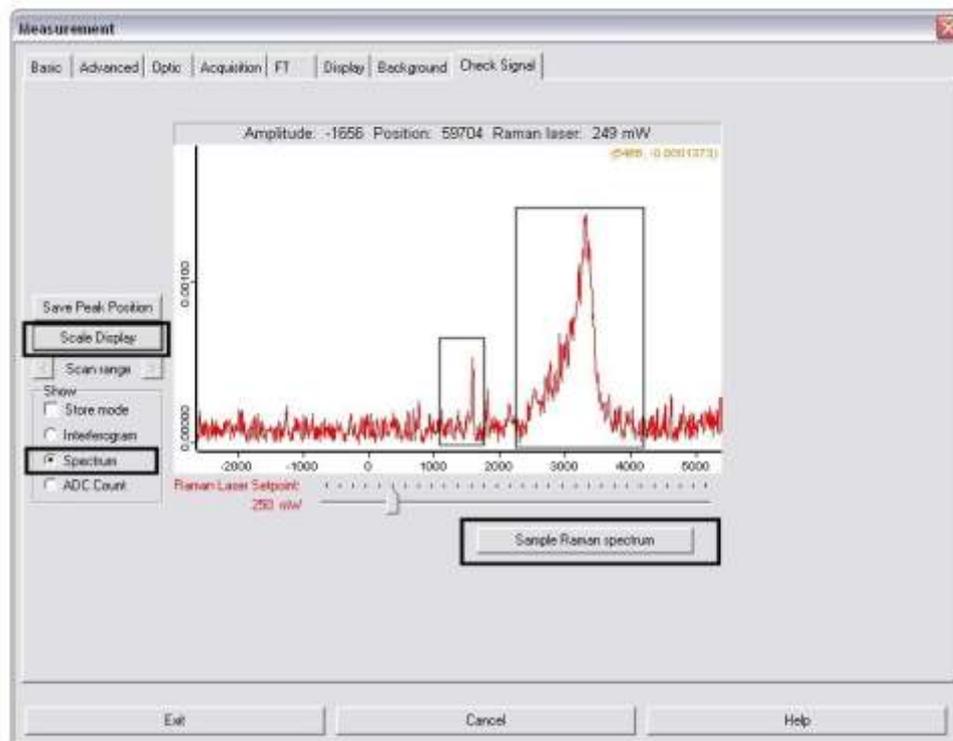
Убедившись, что крышка камеры образца плотно закрыта, перейти к вкладке **Check Signal** (рис.17.9). Дождаться появления в окне просмотра интерферограммы. Если вместо интерферограммы Вы наблюдаете прямую линию и в строке над окном просмотра присутствует сообщение **Raman laser OFF**, крышка камеры образца закрыта неплотно и блокировка не позволяет включить лазер.

С помощью радиокнопки **Spectrum** переключиться в режим просмотра спектра и когда в окне просмотра появится спектр, с помощью кнопки **Scale Display** смасштабировать спектр на все окно просмотра (рис. 17.10)



**Рис.17.9** Вид окна **Check Signal** в режиме просмотра интерферограммы.

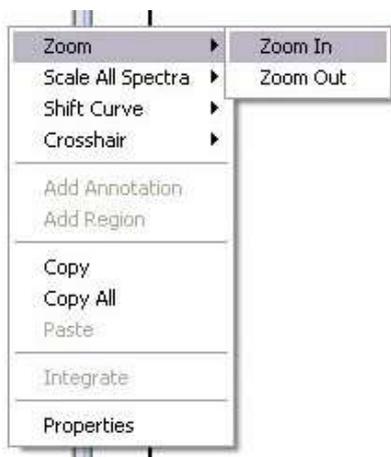
Необходимо подобрать коэффициент усиления для записи спектра и мощность лазерного излучения. Подбор коэффициента усиления осуществляется изменением значения **Sample Signal Gain** во вкладке **Optic** с контролем вида интерферограммы во вкладке **Check Signal**. Мощность лазерного излучения изменяется движком на вкладке **Check Signal** или вводом цифрового значения во вкладке **Basic**. Необходимо выбрать такое значение коэффициента усиления, чтобы величина амплитуды интерферограммы (указывается в сообщении **Amplitude** в строке над окном просмотра спектра) была выше 1000, но не превышала 31000. Мощность лазерного излучения следует повышать с осторожностью, избегая разогрева образца. Разогрев образца можно контролировать по интенсивности теплового излучения образца в диапазоне  $2500-4000\text{ см}^{-1}$  по шкале волновых чисел в окне просмотра (рис.17.10). Перемещая образец в луче лазера с помощью пульта дистанционного управления и корректируя мощность лазера добиться максимальной интенсивности пика при  $1500\text{ см}^{-1}$  при минимальном значении пика теплового излучения образца.



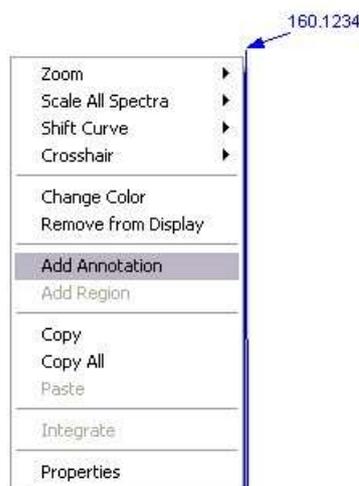
**Рис.17.10** Вид окна *Check Signal* в режиме просмотра спектра.

Во вкладке **Basic** нести в поля **Sample name** и **Sample Form** сведения об образце, позиции образца в луче и мощности лазера. Зарегистрировать спектр образца кнопкой **Raman Single Channel** из подменю **Basic** или **Check Signal**.

С помощью всплывающего меню **Zoom/Zoom In** (рис.17.11) выделить участок спектра 0-2500  $\text{cm}^{-1}$ . Навести указатель мыши на максимумы наблюдаемых пиков и из всплывающего меню с помощью пункта добавить маркеры волновых чисел для выбранных точек (рис.17.12)



**Рис.17.11.** Выпадающее меню, пункт **Zoom/Zoom In**



**Рис.17.12.** Выпадающее меню, пункт **Add Annotation** и метка волнового числа.

Распечатать КР-спектры используя иконку быстрой печати (рис.17.13)



*Рис.17.13 Иконка быстрой печати спектров из окна просмотра.*

### **Меры предосторожности**

Лазерное излучение опасно для глаз! Камера образца КР-приставки оснащена блокировкой для отключения лазера при поднятии крышки. Не пытайтесь отключить блокировку.

## **IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА**

Записать КР-спектры образцов, следуя инструкциям, описанным в экспериментальной части. Проставить маркеры частот линий. Полученные спектры распечатать и подклеить в рабочий журнал. Рассчитать средний диаметр ОУНТ по формуле (17.15).

## **V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ**

Отчёт должен содержать:

1. цель и краткое описание работы
2. распечатанные сводные КР-спектры для исследованных образцов.
3. расчет среднего диаметра ОУНТ с указанием формулы расчета.

## **VI. ЛИТЕРАТУРА**

1. Дж. Стенсел. Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе, М., Мир, 1994.
2. Д.В. Сивухин. Общий курс физики. Оптика. М., Наука, 1980.
3. Г.Б. Сергеев. Нанохимия. -М.: Из-во МГУ, 2003. 283 с.
4. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio Raman spectroscopy of carbon nanotubes // Physics Reports 409 (2005), P. 47–99
5. O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, and D.W. Brenner. Carbon Nanostructures // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, (2002), 27(3/4), P.227–356