

Физические методы исследования состава и структуры веществ

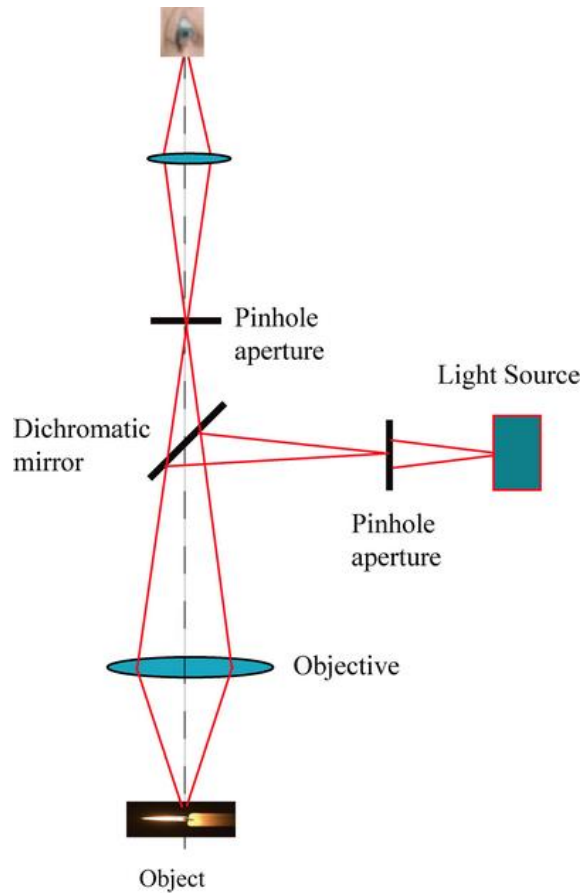
Лекция 5: Совмещение спектроскопических методов и микроскопии



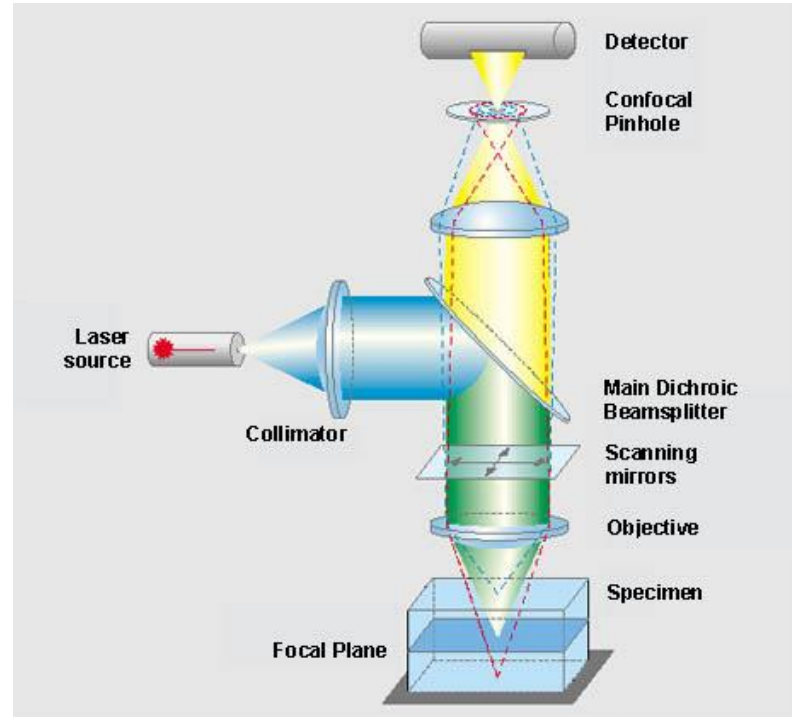
Павел В. Зинин



Конфокальная микроскопия



Конфокальный Оптический Микроскоп

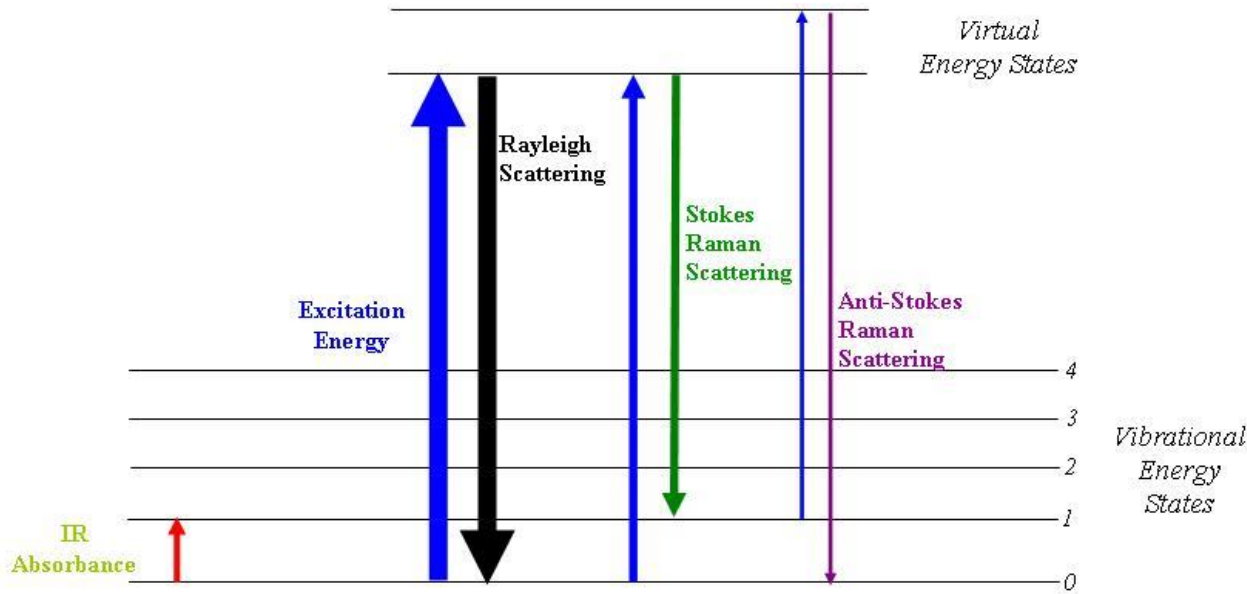


Конфокальный Лазерный Оптический Микроскоп

Конфокальная микроскопия

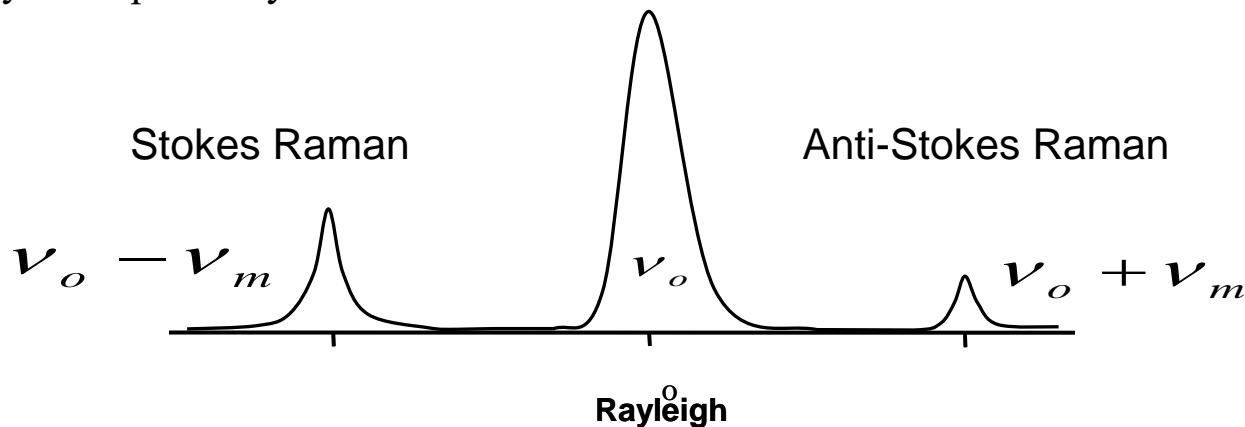
Совмещение спектроскопии
комбинационного рассеяние света и
конфокальной микроскопии

Комбинационное Рассеяние свете

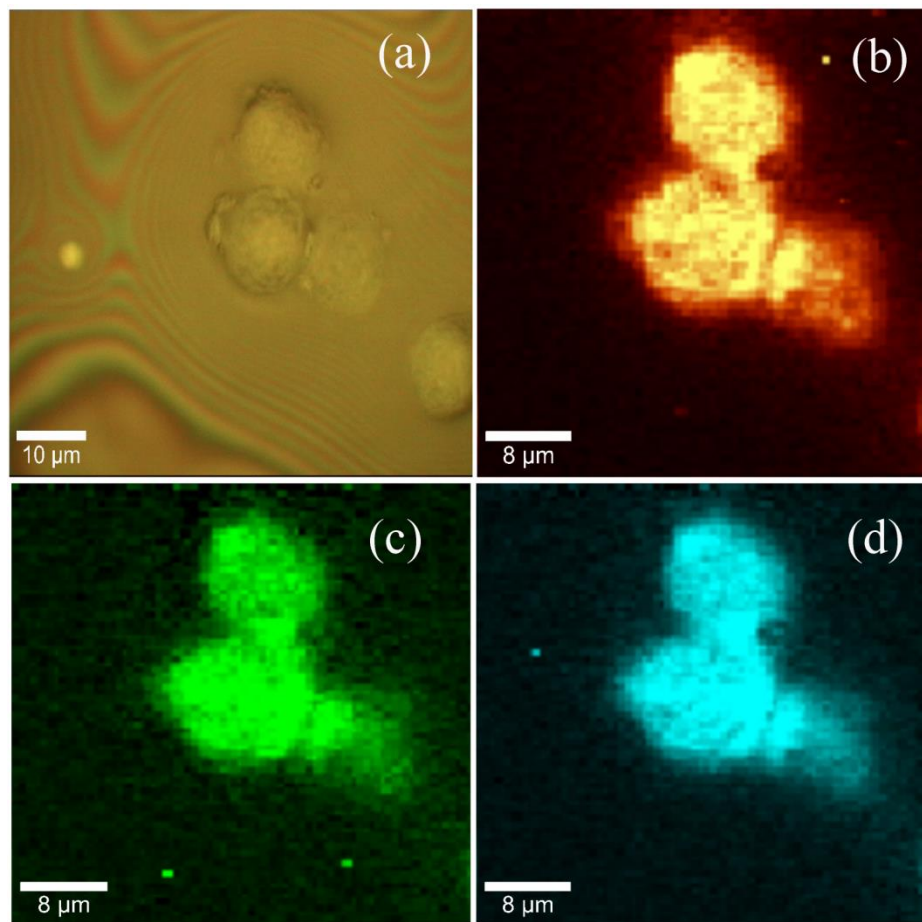


Комбинационное рассеяние может быть интерпретировано как сдвиг в колебательном энергетическом состоянии вследствие взаимодействия падающего фотона. Падающая ЭМ-волна индуцирует колебательный дипольный момент, тем самым переводя молекулярную систему в виртуальное энергетическое состояние.

Энергетический уровень виртуального состояния обычно намного больше, чем у колебательных квантов, но не обязательно (и вообще не всегда) равен какому-либо конкретному электронному состоянию.



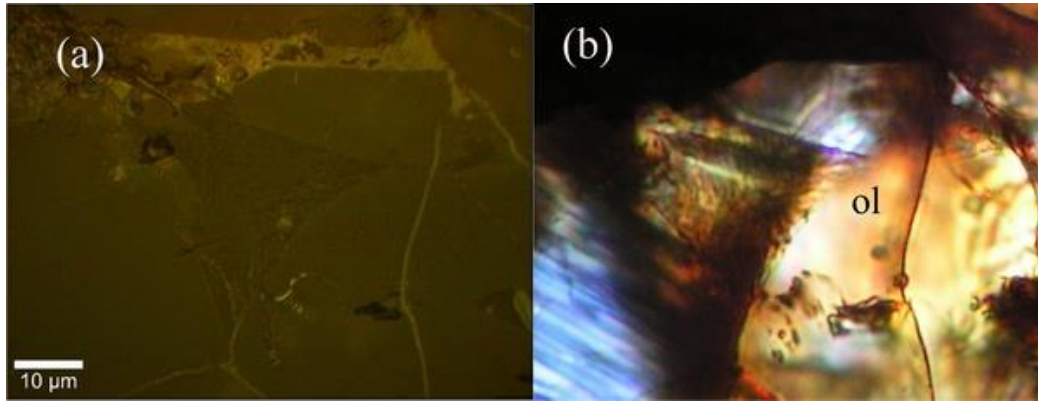
Конфокальная КР микроскопия



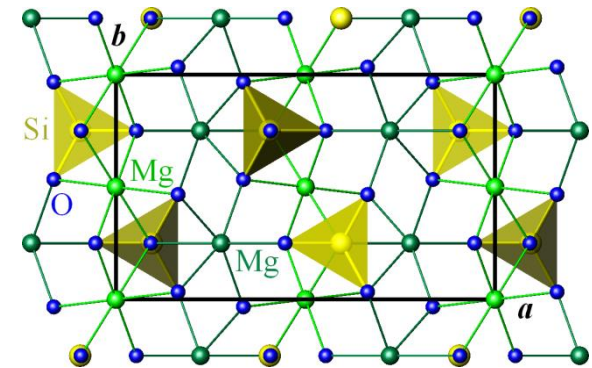
(a) оптическое изображение одного сухого моноцита (объектив $\times 100$). Карты пиков комбинационного рассеяния одиночного моноцита: (б) Интенсивность пика 2940 см^{-1} показана желтым цветом (С-Н колебания групп CH_2 и CH_3 из липидов, белков); (с). Интенсивность пика 1660 см^{-1} (amide I, зеленый цвет); (d) интенсивность пика на 1004 см^{-1} (phenylalanine, синий цвет).

P. V. Zinin, A. Misra, L. Kamemoto, Q. Yu, N. Hu, S. K. Sharma. "Visible, near-infrared and UV laser-excited Raman spectroscopy of the monocytes/macrophages (U937) cells". *Journal of Raman Spectroscopy*. **41**(3) 268-274 (2010).

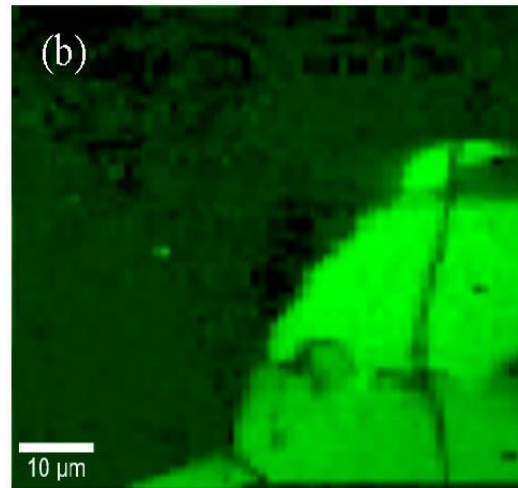
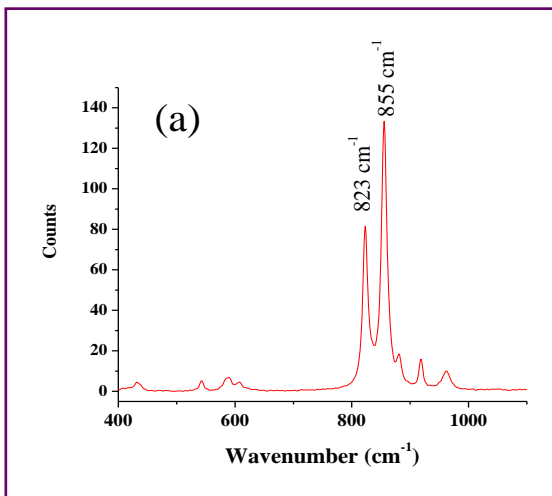
КР сканирование метеорита



Отраженные (а) и перекрестно поляризованные переданные (б) световые изображения среза метеорита (хондрит округа Рузвельт (RC) 075).

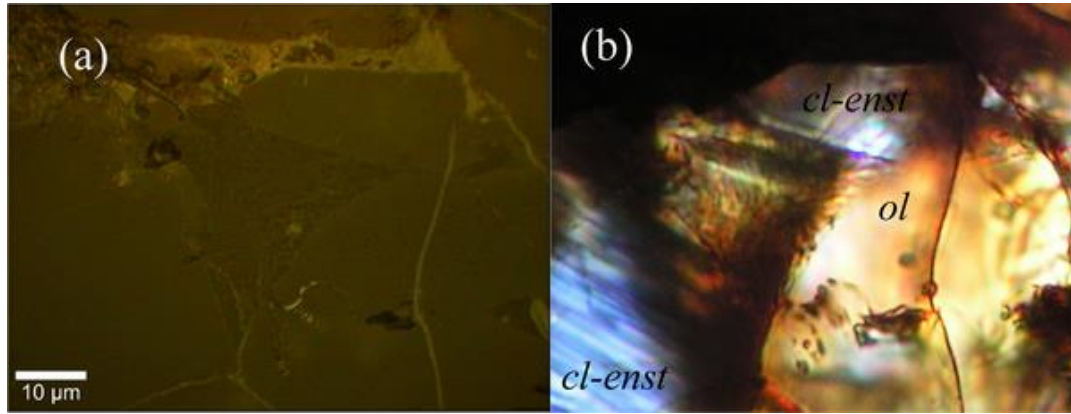


<https://ru.wikipedia.org/wiki/Оливин>

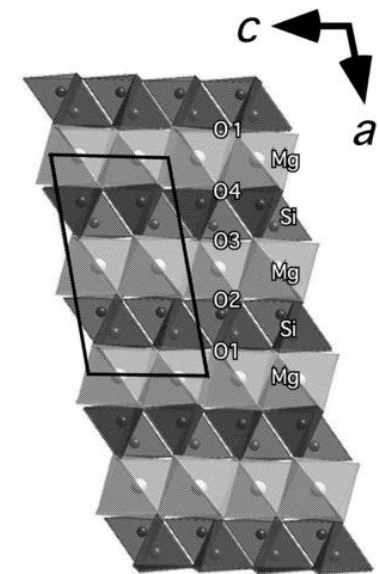
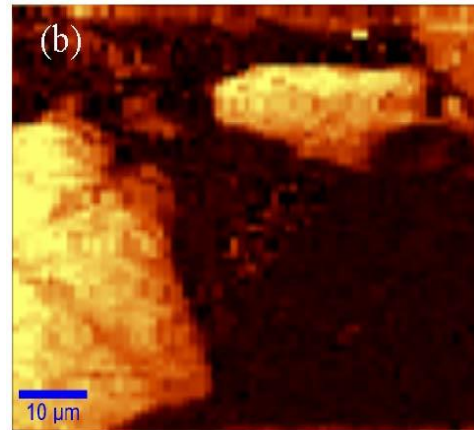
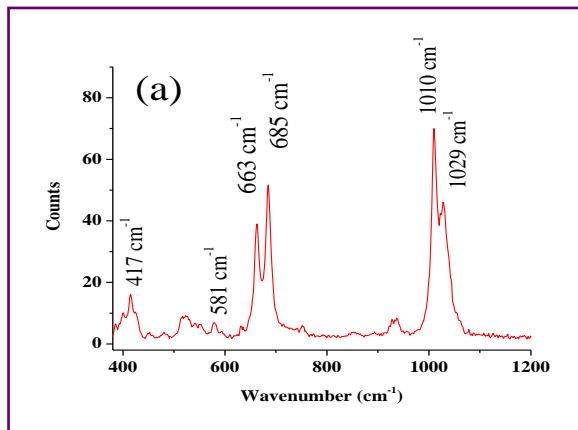


КР спектр оливина (а) и карта пика с центром в 855 cm^{-1} (б). Интенсивность пика 855 cm^{-1} показана в зеленом цвете. (P. V. Zinin, G. R. Huss, S. K. Sharma, A. N. Krot, and L. Bonal, Raman Spectroscopic Study of Roosevelt County (RC) 075 Chondrite, in *Lunar and Planetary Science XXXVIII*, 2223 (2007).

КР сканирование метеорита



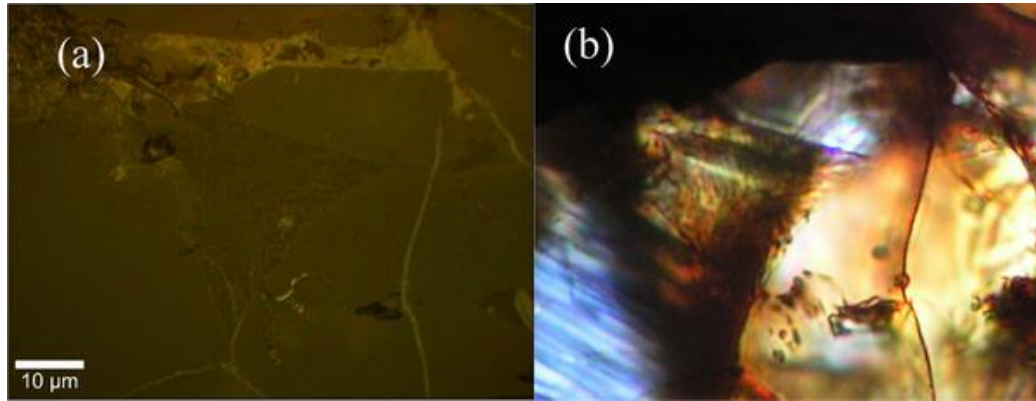
Отраженные (а) и перекрестно поляризованные переданные (б) световые изображения среза метеорита (хондрит округа Рузвельт (RC) 075: *ol* = оливин; *cl-enst* = клиноэнстатит ($MgSiO_3$)).



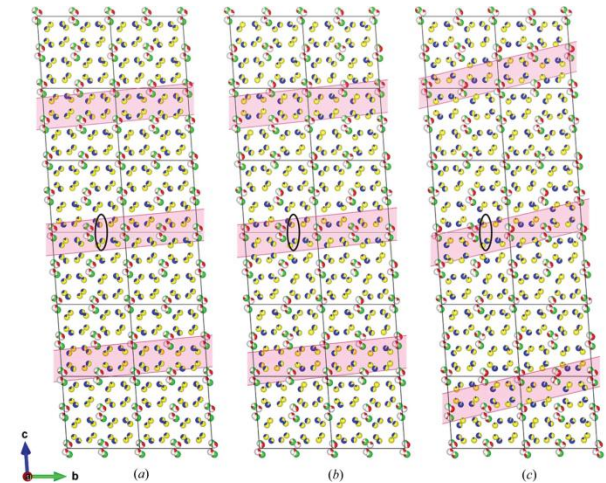
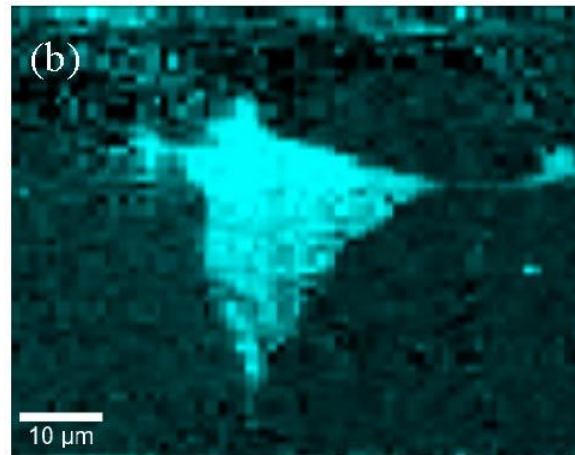
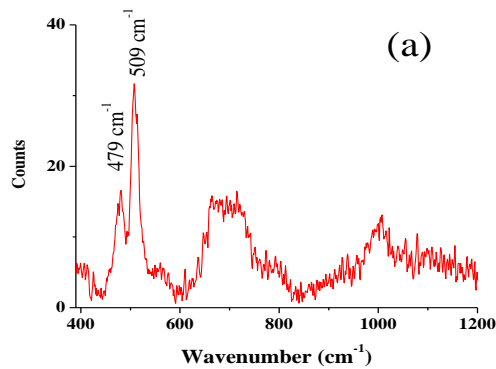
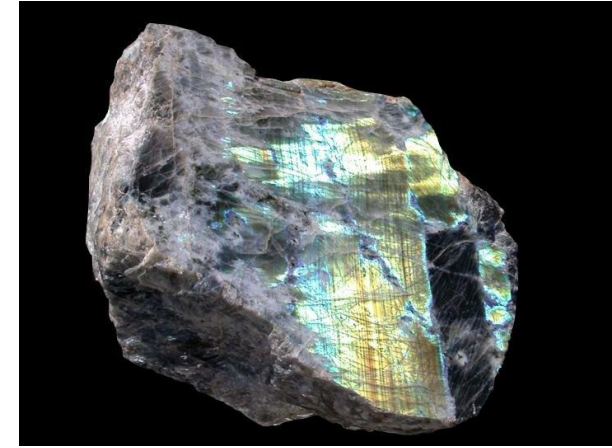
Clinoenstatite (C2/c)

Спектр КР клиноэнстатита (а) и карта пика КР с центром в 1010 cm^{-1} (б). Интенсивность пика 1010 cm^{-1} показана в желтом цвете. (P. V. Zinin, G. R. Huss, S. K. Sharma, A. N. Krot, and L. Bonal, Raman Spectroscopic Study of Roosevelt County (RC) 075 Chondrite, in *Lunar and Planetary Science XXXVIII*, 2223 (2007).)

КР сканирование метеорита

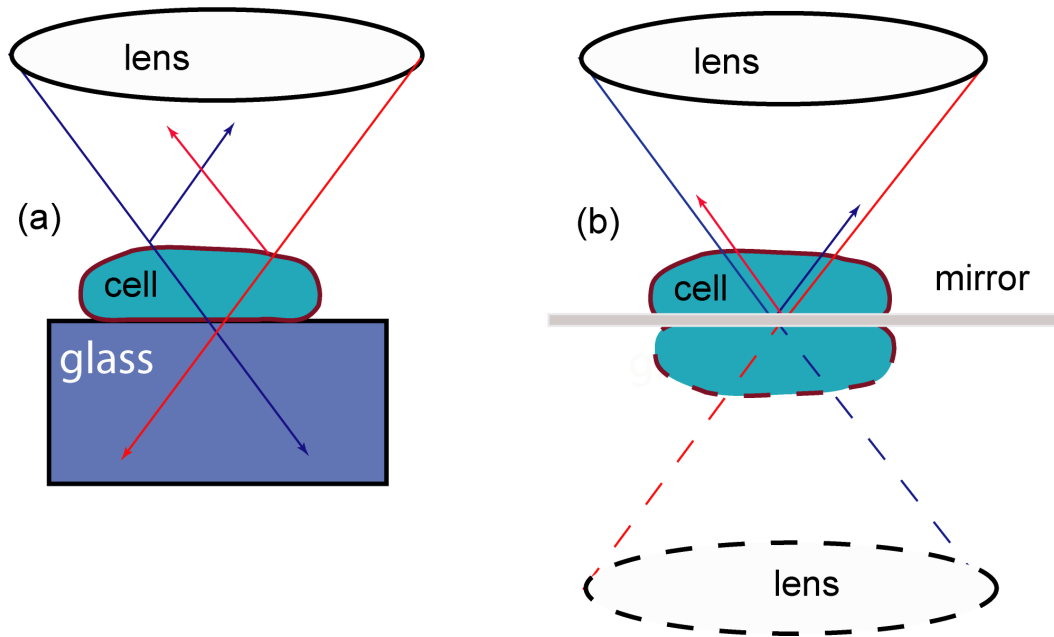


Отраженные (а) и перекрестно поляризованные (б) световые изображения среза метеорита (хондрит округа Рузвельт (RC)).

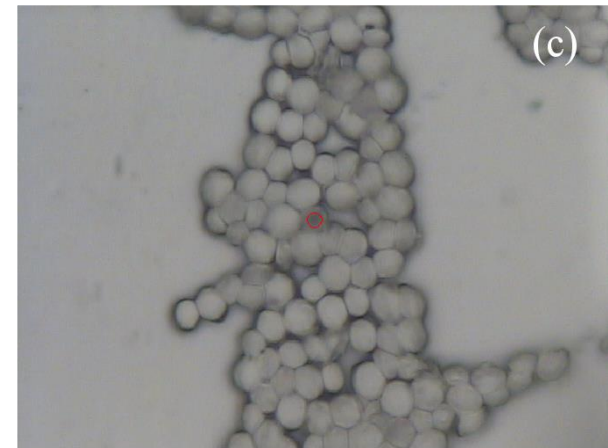
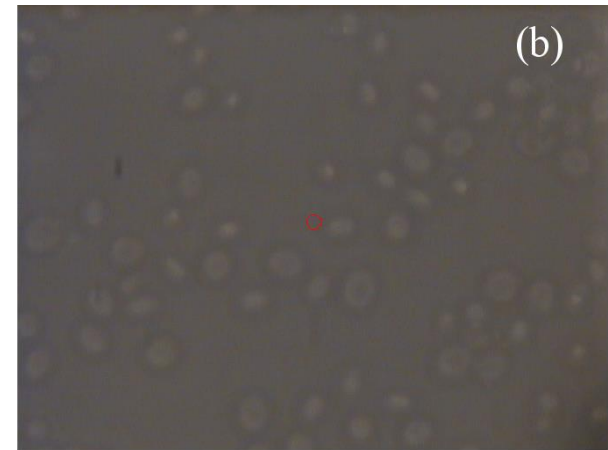


Спектр КР плагиоклаза (а) и карта пика комбинационного рассеяния с центром в 509 cm^{-1} (б). Интенсивность пика 509 cm^{-1} показана в синем цвете. P. V. Zinin, G. R. Huss, S. K. Sharma, A. N. Krot, and L. Bonal, Raman Spectroscopic Study of Roosevelt County (RC) 075 Chondrite, in *Lunar and Planetary Science XXXVIII*, 2223 (2007).

Оптические изображения дрожжевых клеток



Эскиз оптических лучей, когда ячейка (а) прикреплена к стеклянной подложке или (б) к зеркалу.



P. V. Zinin, A. Misra, L. Kamemoto, Q. Yu and S. K. Sharma." Emulated transmission confocal Raman microscopy". *Journal of the Optical Society of America*. **24**(11) 2779-2783 (2007).

Оптические изображения дрожжевых клеток

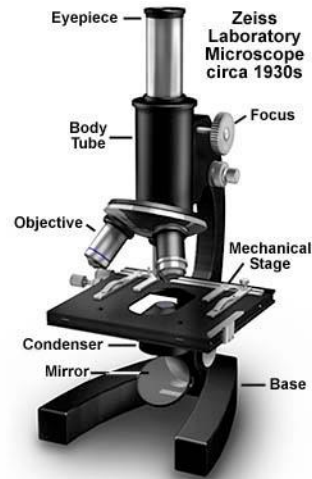
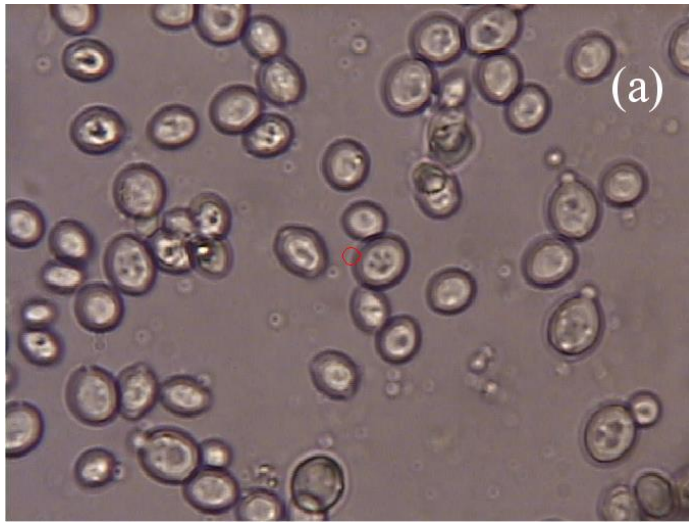
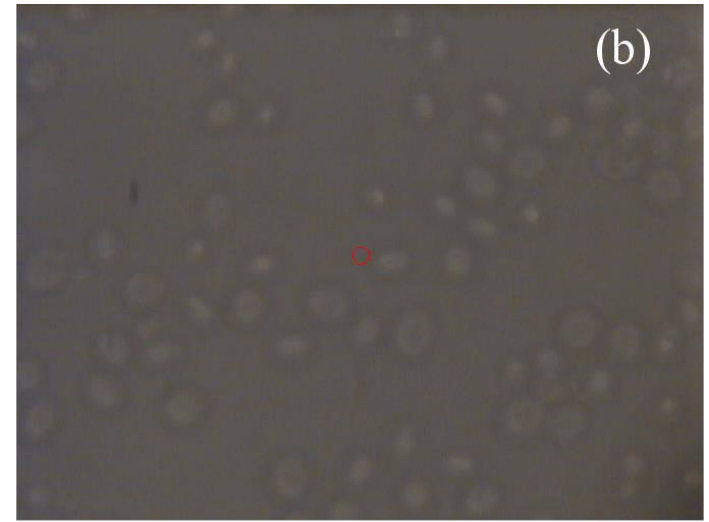


Figure 6

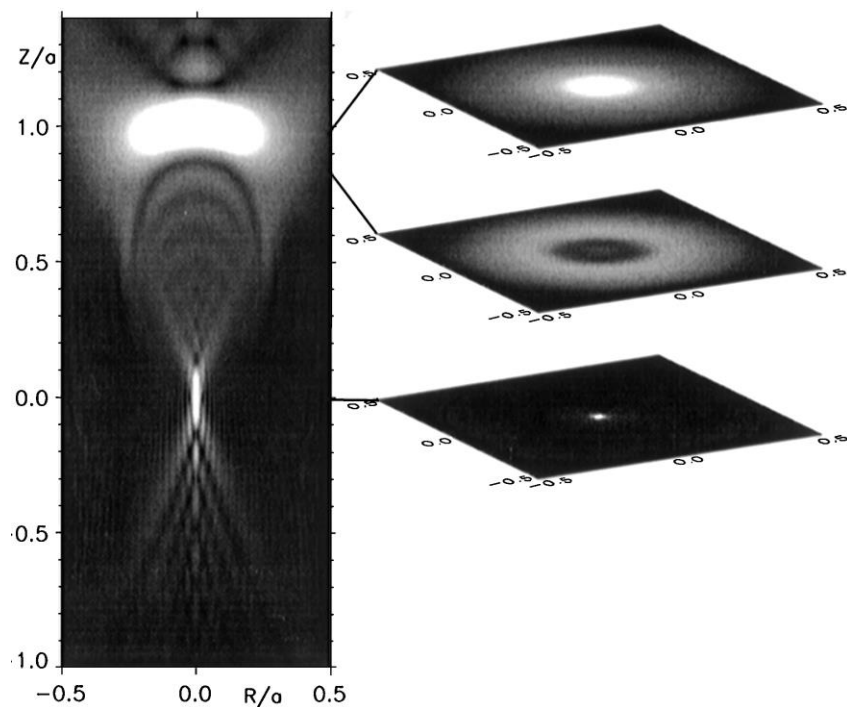


Оптические изображения дрожжевых клеток на стекле (объектив 100x) в режиме пропускания (а), в режиме отражения (б). Красные круги обозначают положение лазерного луча.

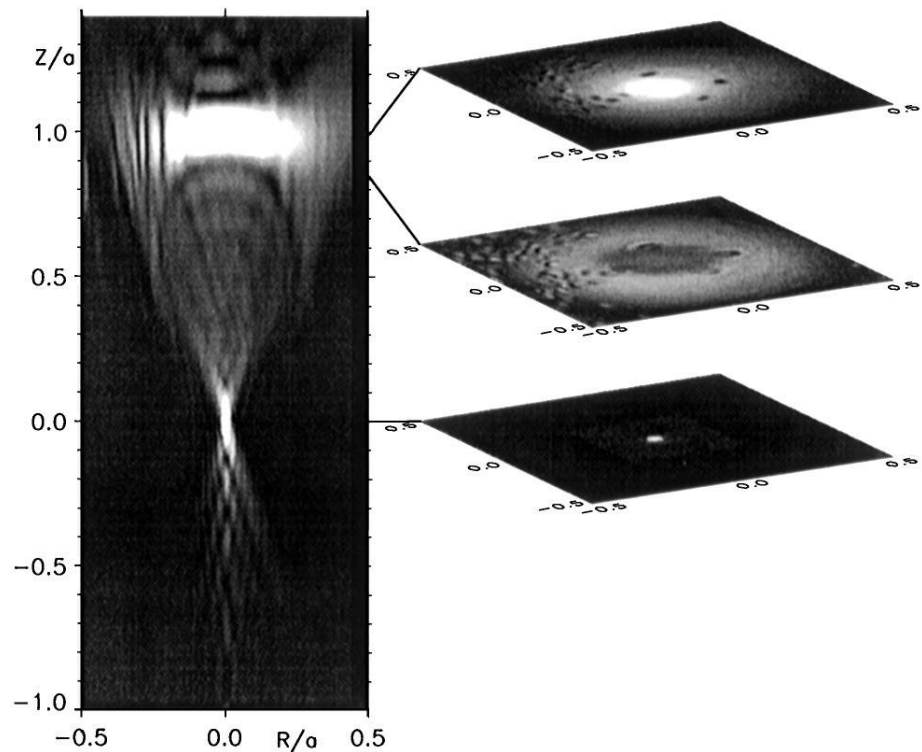
P. V. Zinin, A. Misra, L. Kamemoto, Q. Yu and S. K. Sharma.” Emulated transmission confocal Raman microscopy”. *Journal of the Optical Society of America*. **24**(11) 2779-2783 (2007).



Формирование изображения сферической частицы в азерном сканирующем микроскопе



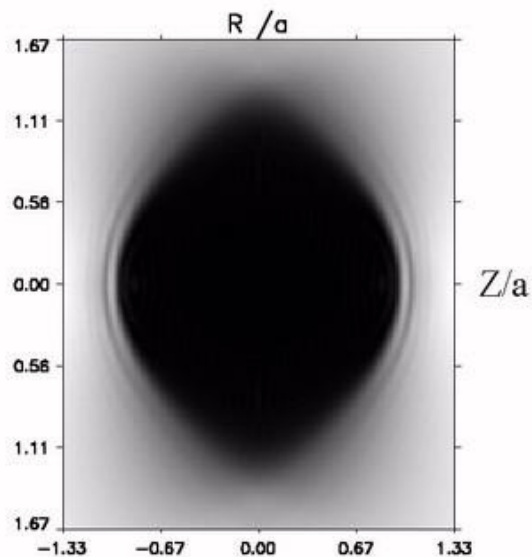
Рассчитанные вертикальное (слева) и боковое (справа) сканирование через идеально отражающую сферу.



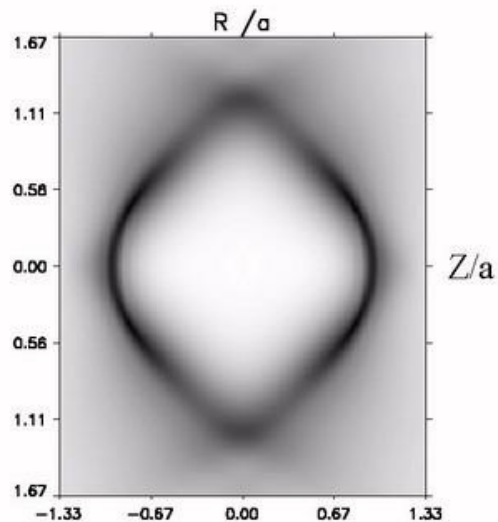
Экспериментальное вертикальное (слева) и боковое (справа) сканирование через стеклянную сферу.

W. Weise, P. Zinin, T. Wilson, G. A. D. Briggs and S. Boseck, "Imaging of spheres with the confocal scanning optical microscope". *Optics Letters*. **21**(22), 1800-1802 (1996).

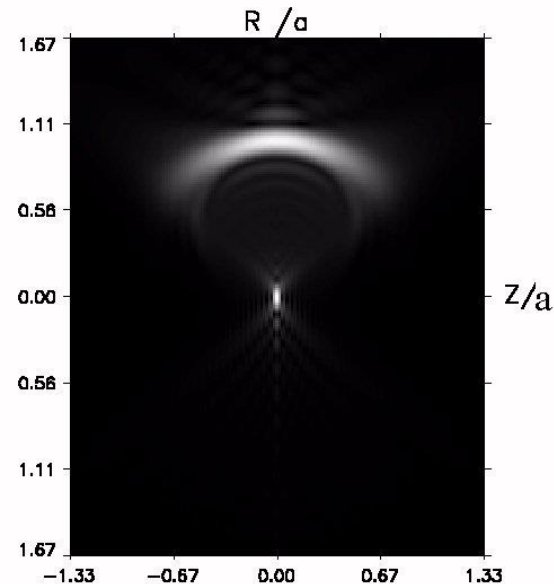
Формирование изображения сферической частицы в трансмиссионном микроскопе



X-z срез трехмерного изображения стальной сферы.

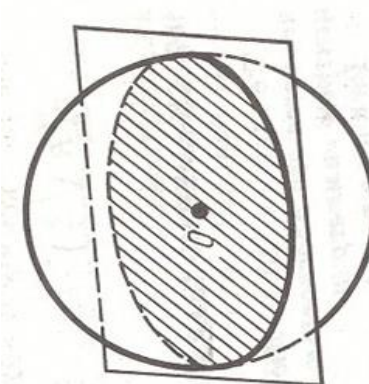


X-z срез трехмерного изображения жидкой (водной) капли.

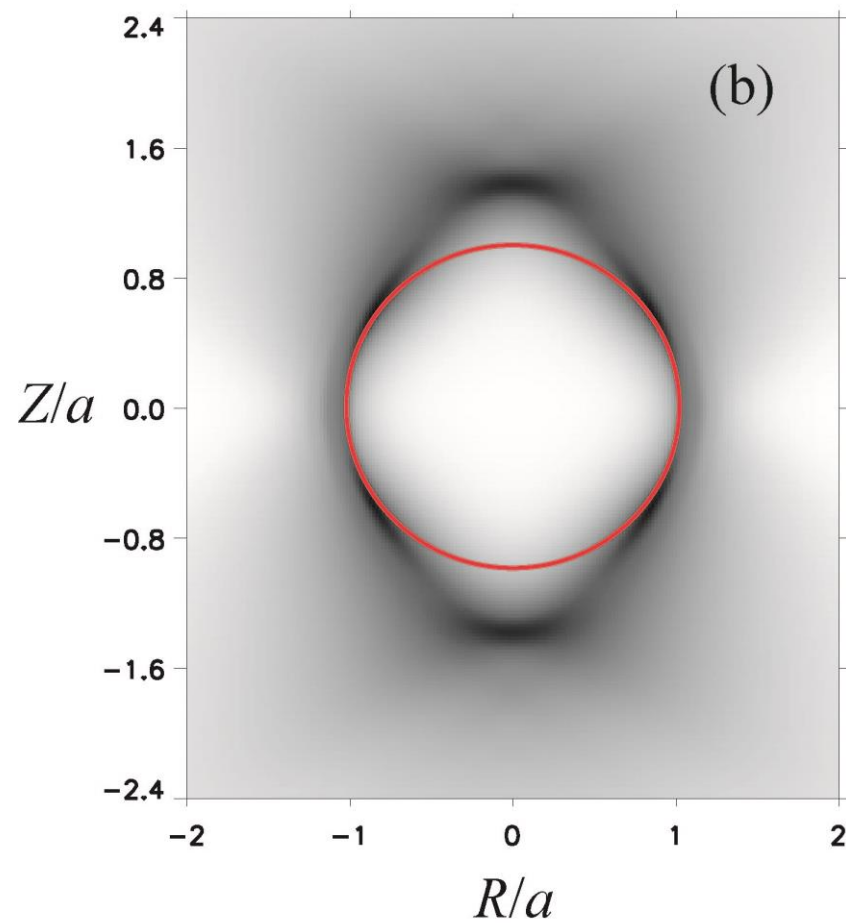
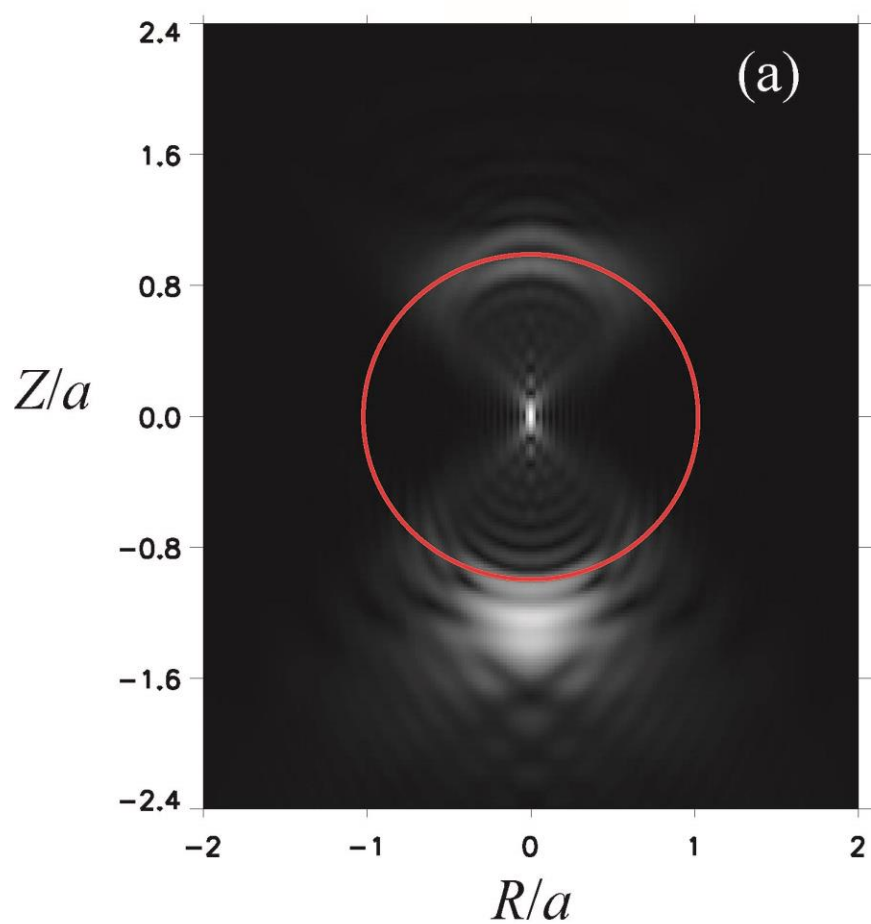


X-z срез трехмерного изображения сферы из стали.

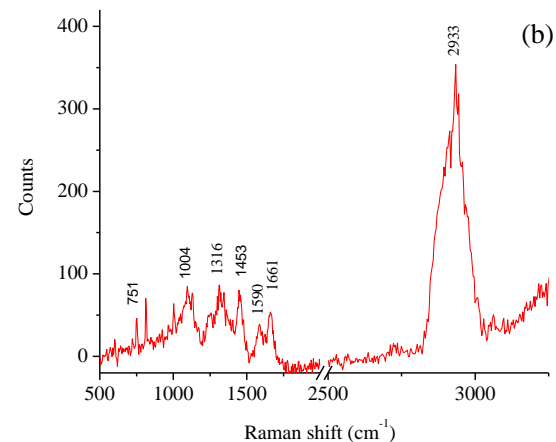
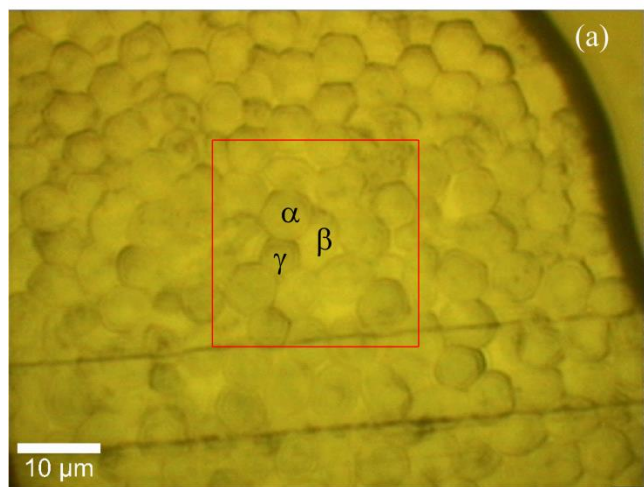
Важным выводом из разработанной нами теории является то, что размер сферической частицы можно определить только по изображению, полученному с помощью просвечивающего микроскопа. Размер изображения сферической частицы в отражателном микроскопе меньше реального размера частицы и равен $\sin(\alpha)$, где a - радиус частицы, а α - апертурный угол линзы.



Рассчитанные вертикальные сканы через прозрачную сферу с показателем преломления 1,4 и показателем преломления окружающей жидкости 1,33 (а) отражательный микроскоп с углом апертуры 30° ; (б) пропускающий микроскоп с углом апертуры 30° .

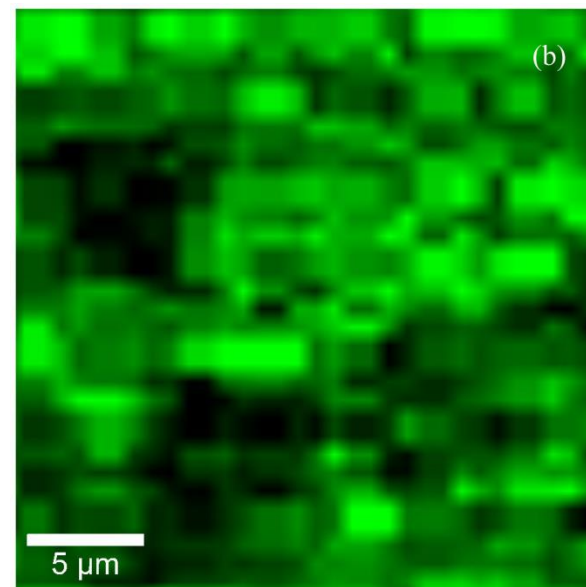
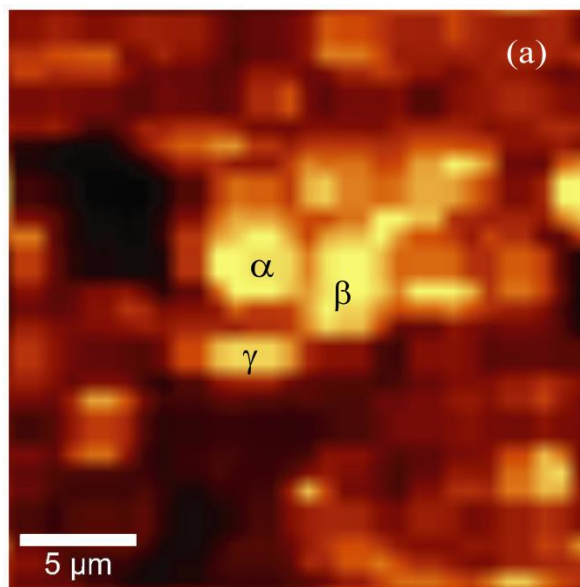


Конфокальная Микроскопия Комбинационного рассеяния

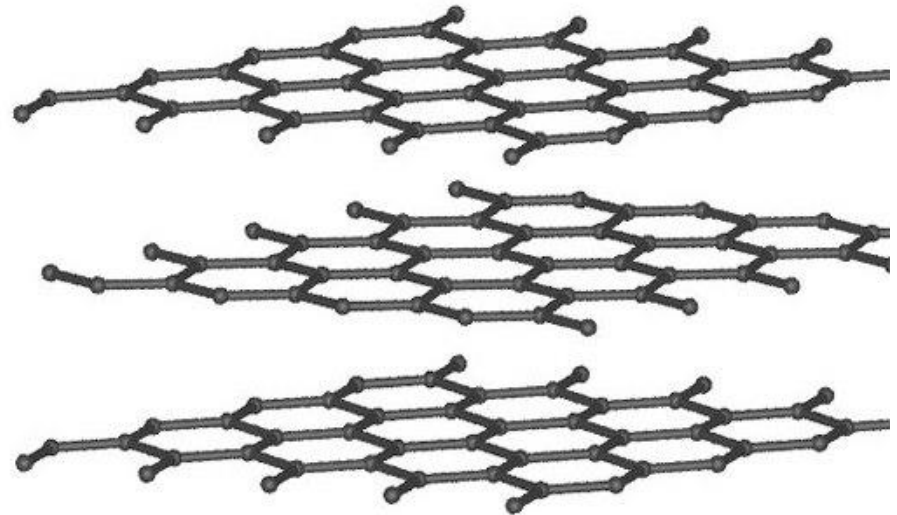
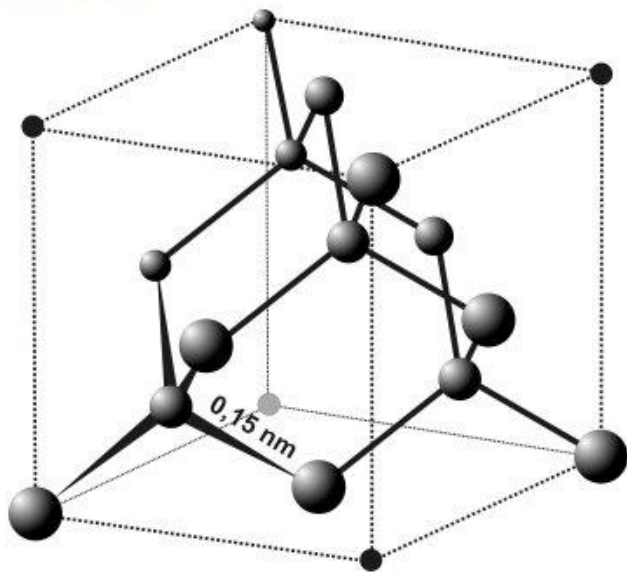


Оптическое изображение дрожжевых хлебопекарных клеток в отражательной конфокальной микроскопии. Прямоугольник показывает область комбинационного отображения. а) Рамановские спектры ячейки α , измеренные при возбуждении зеленым лазером (532 нм, система WiTec).

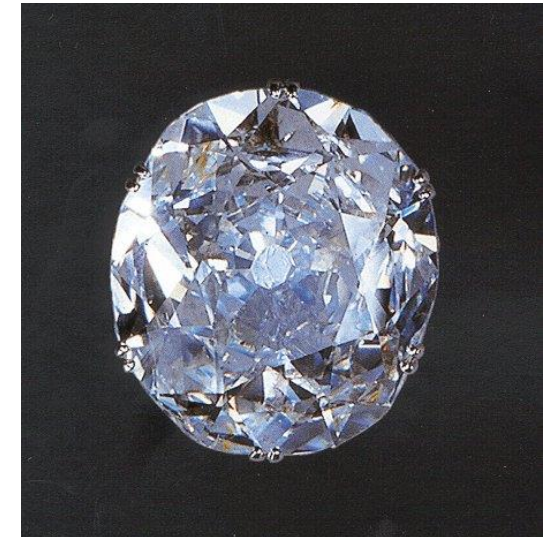
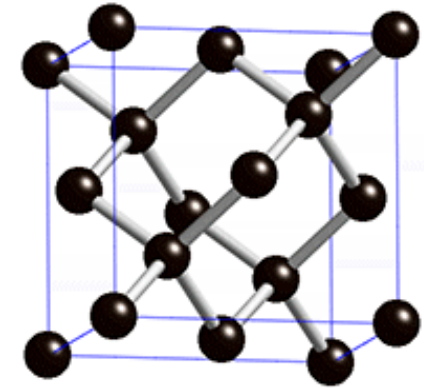
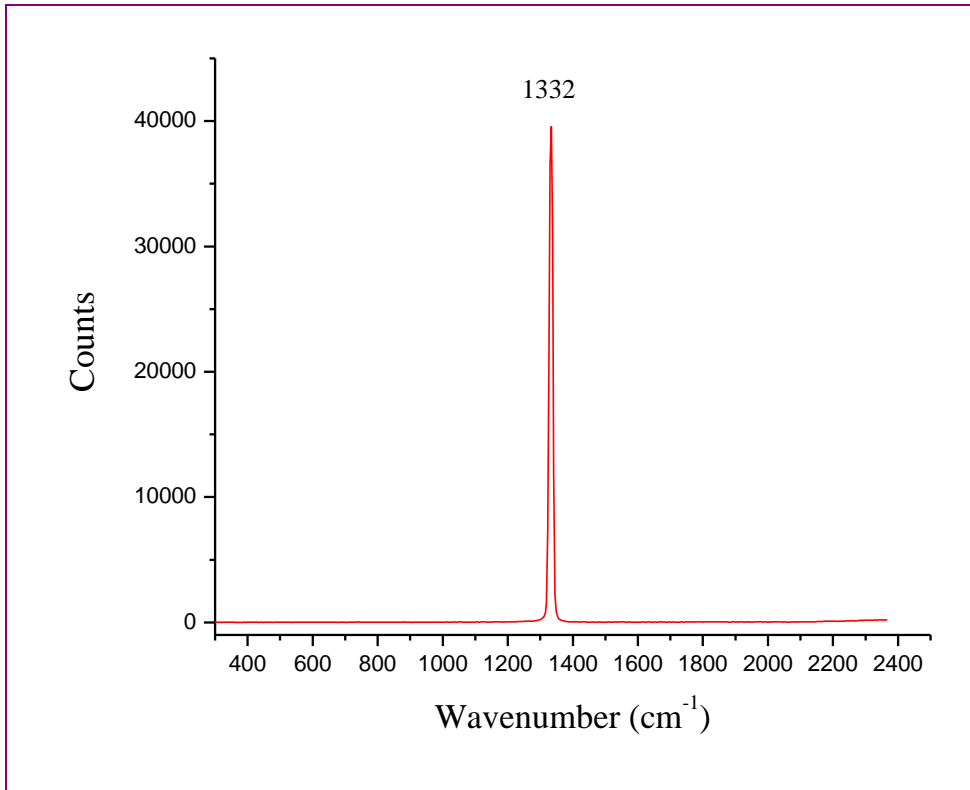
(а) Карта интенсивности пика комбинационного рассеяния с центром в 2933 cm^{-1} . Интенсивность пика 2933 cm^{-1} показана желтым светом. (b) карта интенсивности пика комбинационного рассеяния с центром в 1590 cm^{-1} . Интенсивность пика 1590 cm^{-1} показана зеленым цветом.



Алмаз и графит

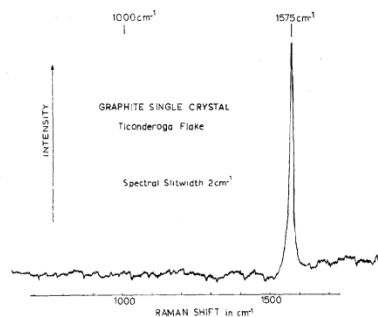
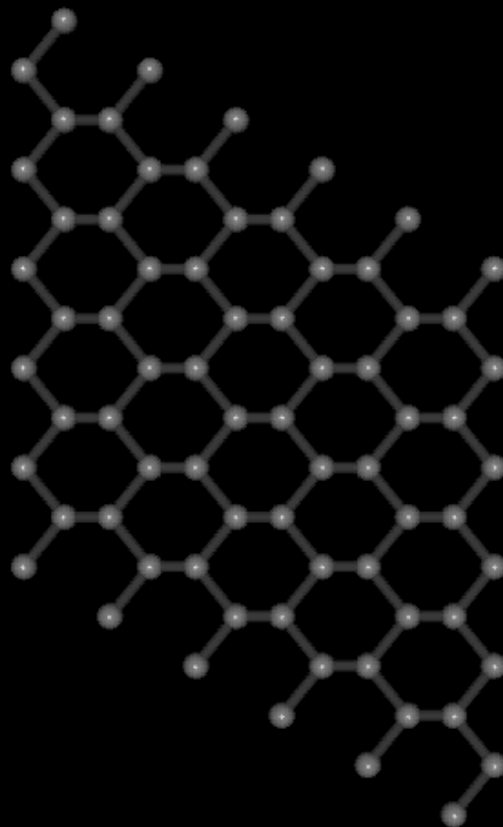


Спектр комбинационного рассеяния алмаза

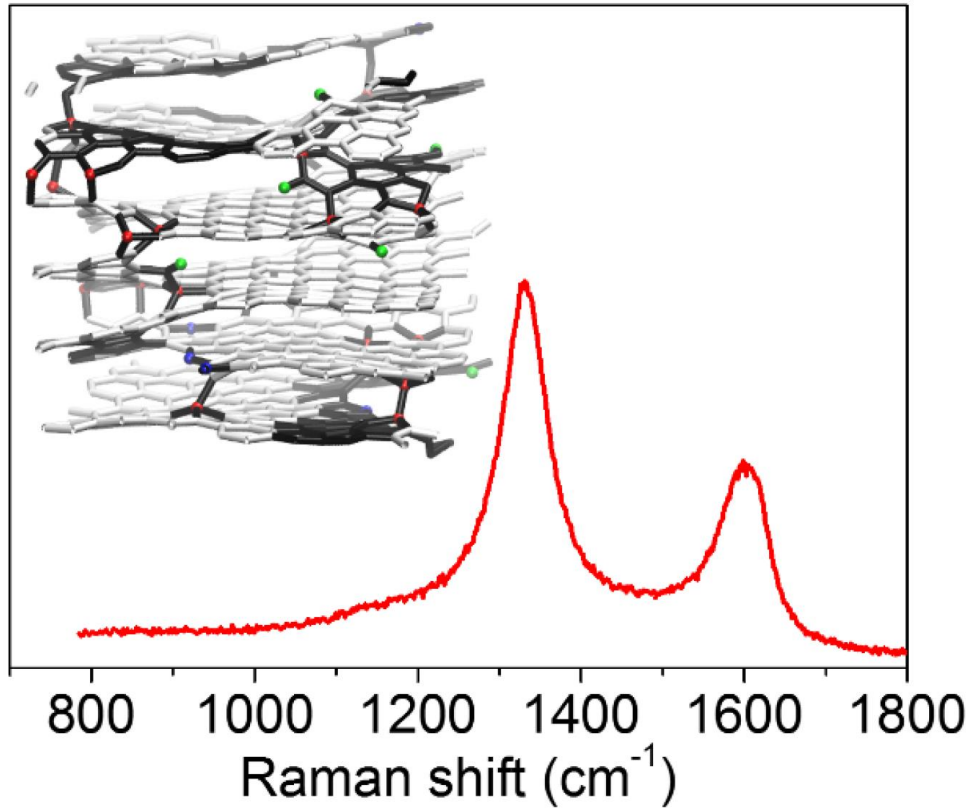


Спектр комбинационного рассеяния
(224 nm) алмаза.

Спектр комбинационного рассеяния графита

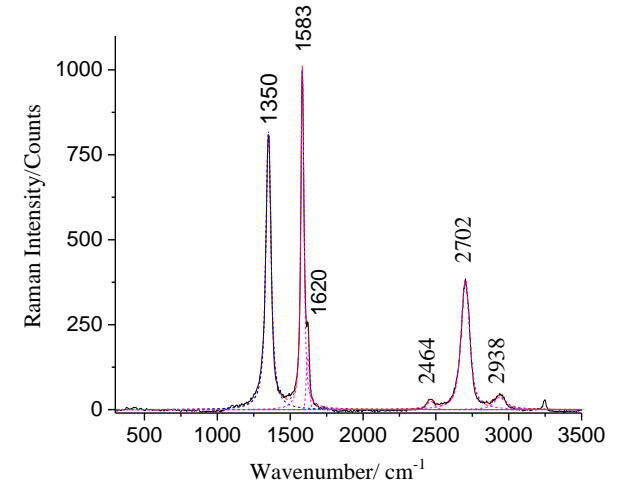


КР спектроскопия графита



Спектр КР пироуглерода. На вставке показана структура неупорядоченного (ламинарного) углерода с дефектами (черные связи), sp^3 связями (синий), sp связями (красный) и водородными связями (зеленый). ($\lambda_0 = 633$ нм).

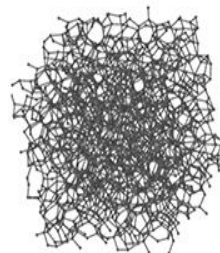
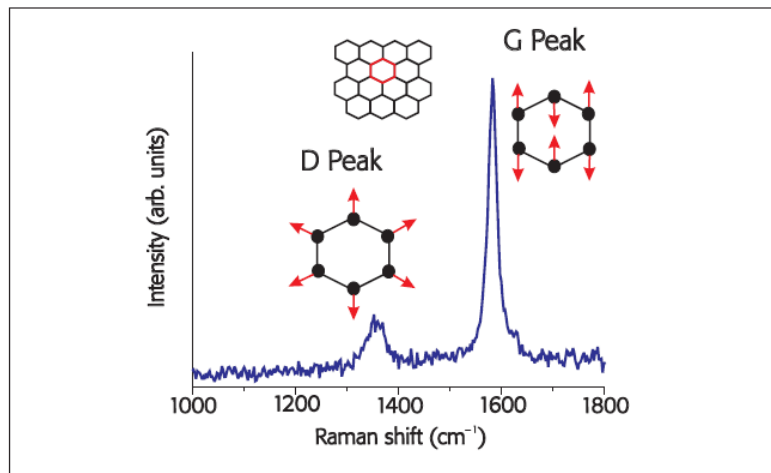
A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud, A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. *Coatings*, 7 (2017) 153.



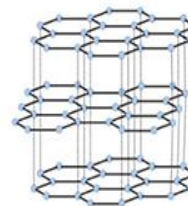
Спектр КР графита, измеренный КР микроскопом с объективом $\times 100$; время интегрирования - 1 мин; мощность лазера на образце - 2 МВт.

S. Otake, P. V. Zinin, E. Hellebrand, V. Prakapenka, Y. Liu, S. Hong, K. Burgess, L.C. Ming. "Formation of the high pressure graphite and BC_8 phases in a cold compression experiment by Raman scattering". *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(11), 1596-1602 (2013).

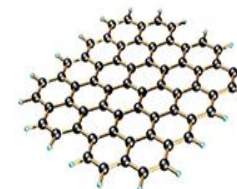
КР спектроскопия графита



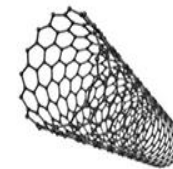
Углеродная сажа (аморфная)



Графит



Монослой графена



УНТ

Пик с центром на частоте 1571 см⁻¹ (называемый пиком "G", после кристаллического графита) является единственным активным режимом КР решетки графита. Другой пик (пик "D" из неупорядоченного графита) появляется в неупорядоченном графите вследствие нарушения правил отбора КР колебания.

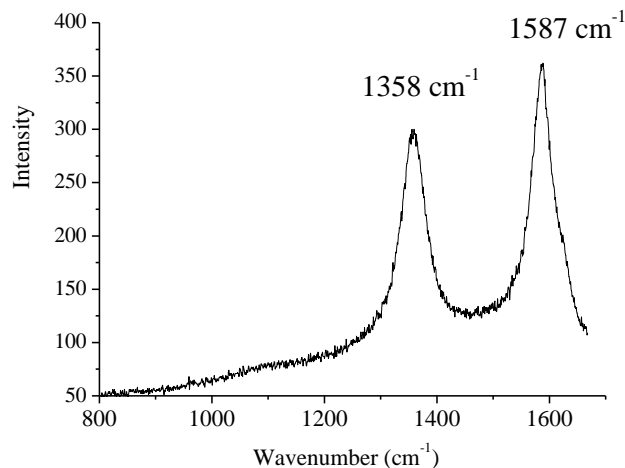
According to the Tuinstra and Koenig relation with the coefficient belonging to Knight and White:

$$L_a(\text{nm}) = 4.4 \text{ nm } I_D / I_G \text{ (at 514nm)}$$

The crystalline size can also be calculated by using the Cancado formula at different laser energy.

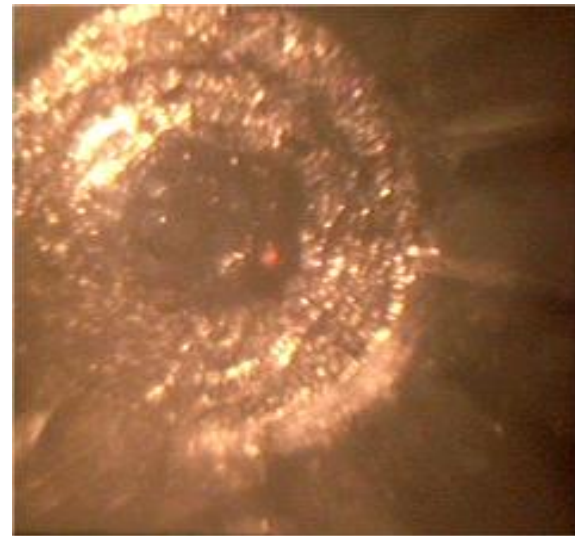
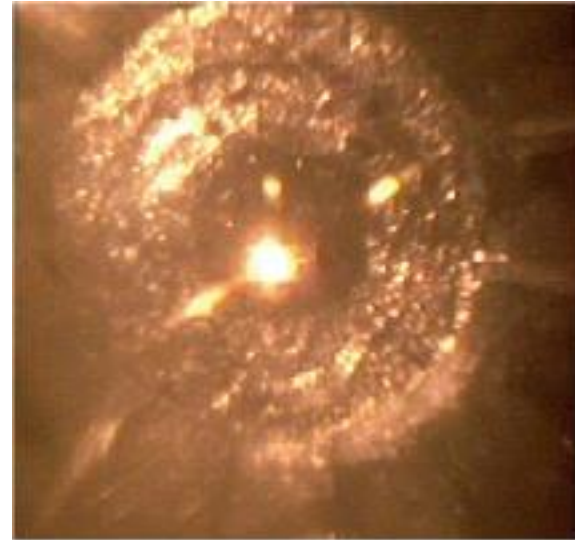
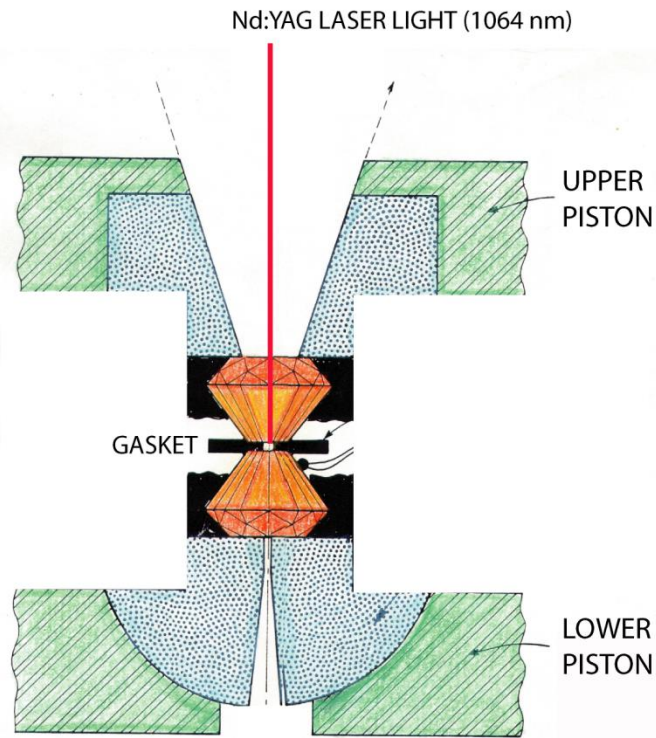
$$L_a(\text{nm}) = 560 / E^4 (I_D / I_G)^{-1}$$

where E is the excitation laser energy used in the Raman experiment in eV units.



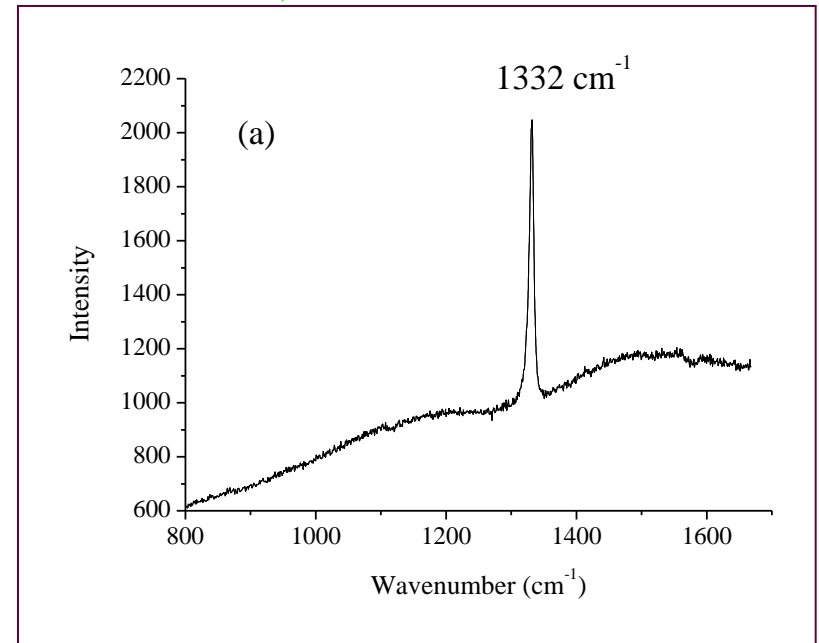
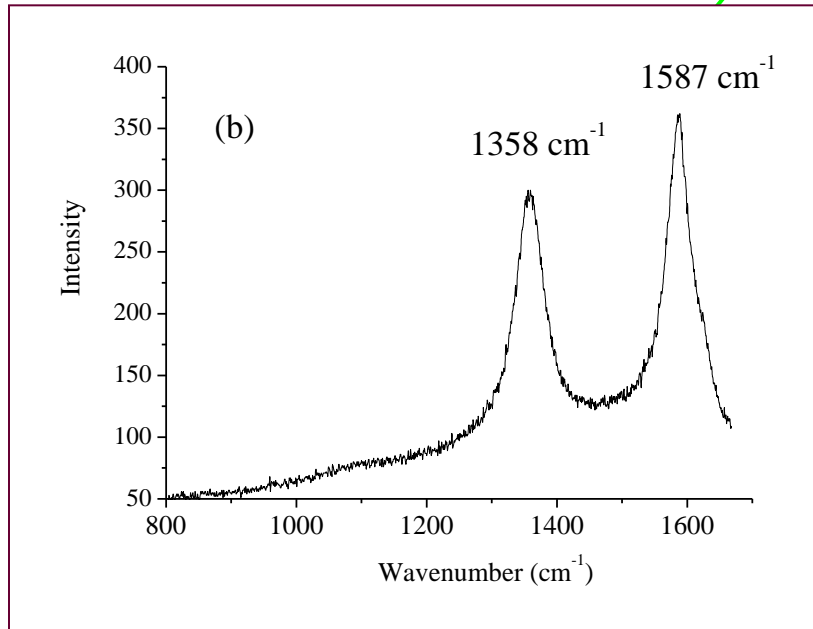
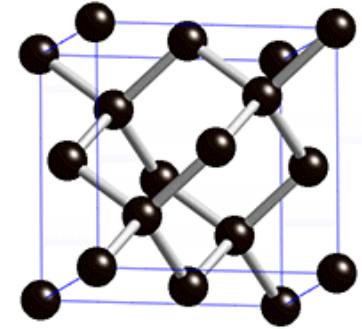
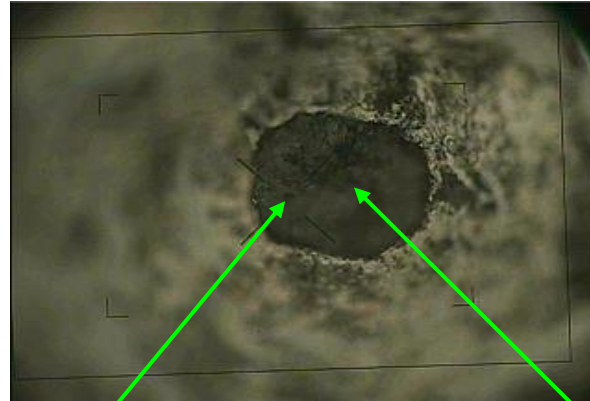
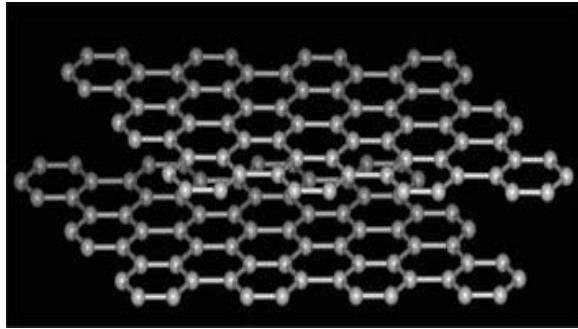
Комбинационный спектр турбостратного графита

Лазерный нагрев в ячейке высокого давления

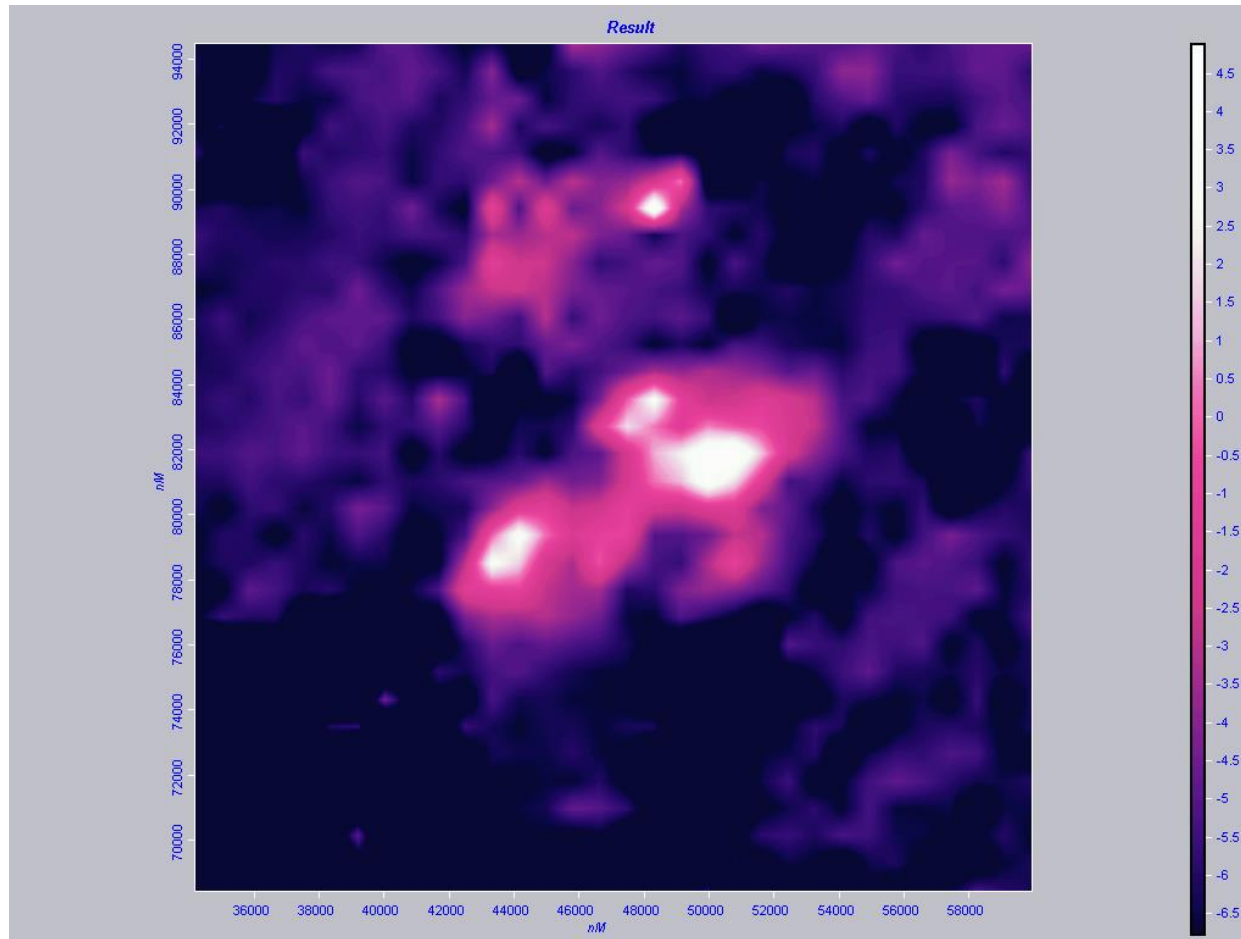


Laser Heating in DAC (BC, 45 GPa, 2200K)

Лазерный нагрев в ячейке высокого давления (50 ГПа, 1500 К)

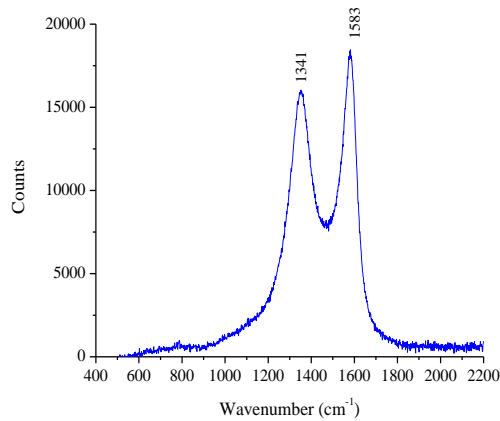


Лазерный нагрев в ячейке высокого давления (50 ГПа, 1500 К)

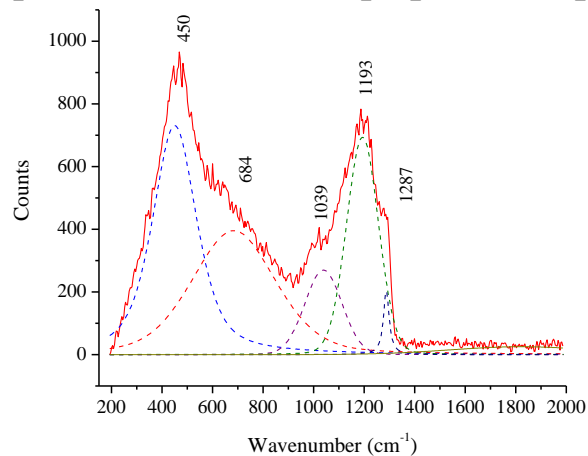


Карта интенсивности ($16 \times 16 \mu\text{m}$) пика КР на частоте 1332 cm^{-1}

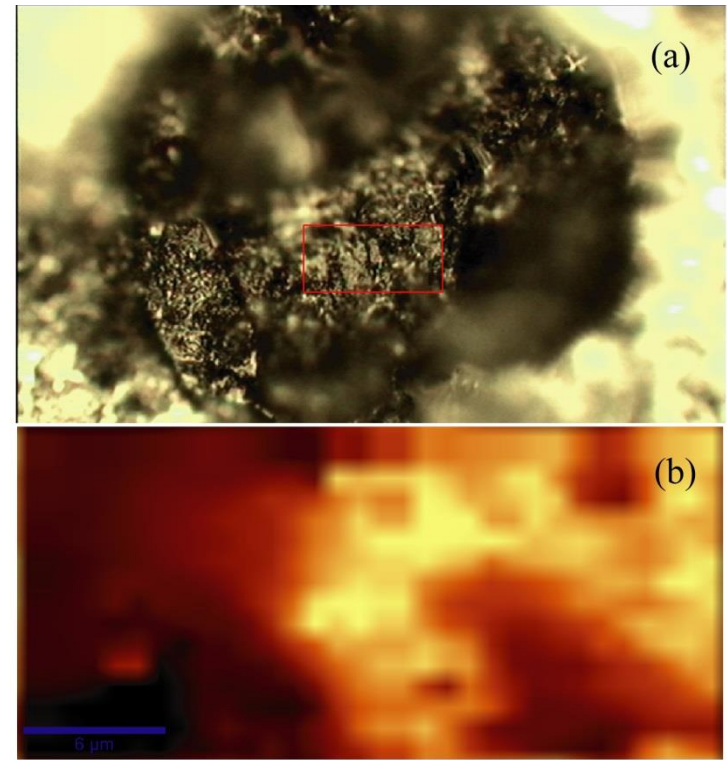
Синтез кубической BC_3 гетероалмаза при высоких давлении и температуре



Спектр КР (532 нм) g - BC_4 , после лазерного нагрева в ячейке высокого давления 24 ГПа, с временем интегрирования 1,5 мин и мощностью лазера 2 МВт. Спектр КР типичен для графитовой фазы.



КР спектр (532 nm) of c - BC_4 фазы: время экспозиции - 4 min, мощность лазера 2 mW.



(a) оптическое изображение фазы c - BC_4 и (b) карта интенсивности пика КР при 1193 cm^{-1} , показанная в желтом цвете, и показывающая распределение кубической фазы BC_4 в извлеченном образце.

Конфокальная микроскопия

Совмещение спектроскопии
излучения нагретого тела и
конфокальной микроскопии

Измерение распределения температуры

В НТЦ УП РАН был предложен новый метод измерения распределения температуры нагретых тел. Он основан на спектральной визуализации образца на произвольных длинах волн в достаточно широком спектральном интервале и последующей обработке полученных спектральных изображений. В качестве спектрального элемента использовался акустооптический (АО) видеоспектрометр.

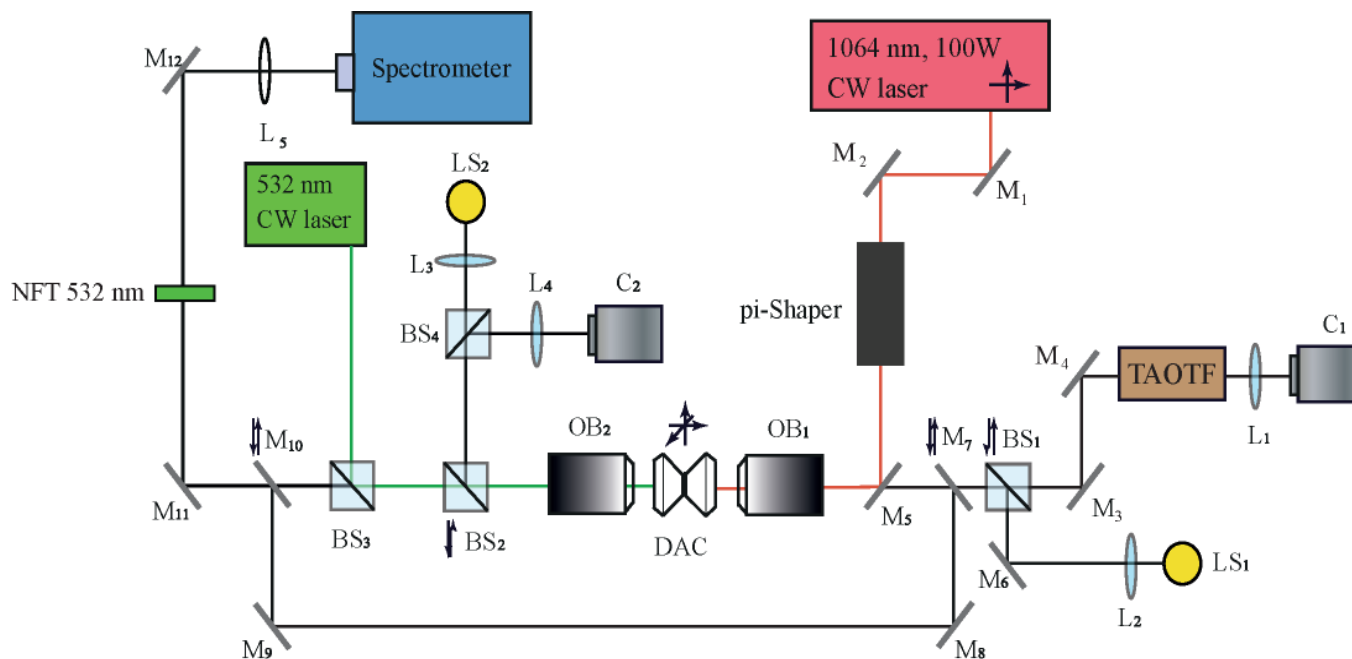


Схема макета установки для измерения пространственного распределения температуры микрообъектов. 1 – исследуемый объект, 2 – микрообъектив, 3, 5 – скрещенные поляризаторы, 4 – АО ячейка, 6 – объектив, 7 – матричный приемник излучения

P.V. Zinin, A.S. Machikhin, I.A. Troyan, K.M. Bulatov, A. A. Bykov, Y.V. Mantrova, V.I. Batshev, M.I. Gaponov, I.B. Kutuza, S.V. Rashchenko, V.B. Prakashenka, S.K. Sharma. "Measurement of the Temperature Distribution on the Surface of the Laser Heated Specimen in a Diamond Anvil Cell System by the Tandem Imaging Acousto-Optical Filter". *High Pressure Research*. 39(1) 139-141 (2019).

Система визуализации на основе тандемного акустооптического перестраиваемого фильтра для измерения распределения температуры

Основным компонентом системы является визуализирующий тандемный акустооптический перестраиваемый фильтр (ТАОФ), синхронизированный с видеокамерой. Набор спектроскопических изображений ТАОФ (до нескольких сотен) собирается системой визуализации ТАОТФ для того, чтобы подогнать измеренные спектральные кривые в каждом пикселе к планковской функции излучения и определить температуру и излучательную способность образца с использованием аппроксимации серого тела.

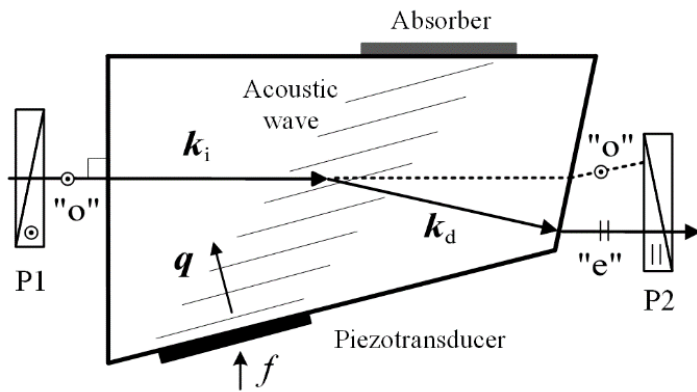
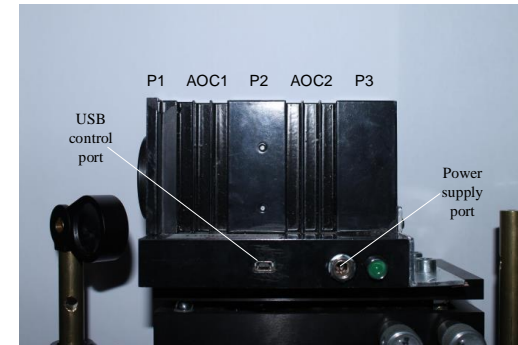
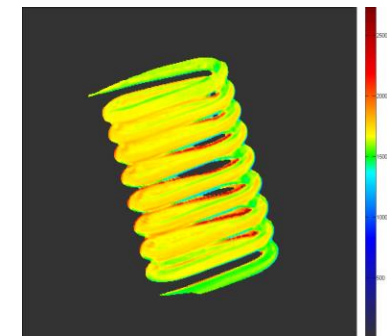


Схема неколлинеарного АОТФ

•A. S. Machikhin, P. V. Zinin, A. V. Shurygin, D. D. Khokhlov. *Optics Letters*, **41**(5), 901-904 (2016).



Фотография ТАОФ



ТАОФ-спектроскопическое изображение при $\lambda = 800$ нм; (б) полученное 2-D распределение температуры.

Установка лазерного нагрева в алмазной наковальни в сочетании с ТАОФ

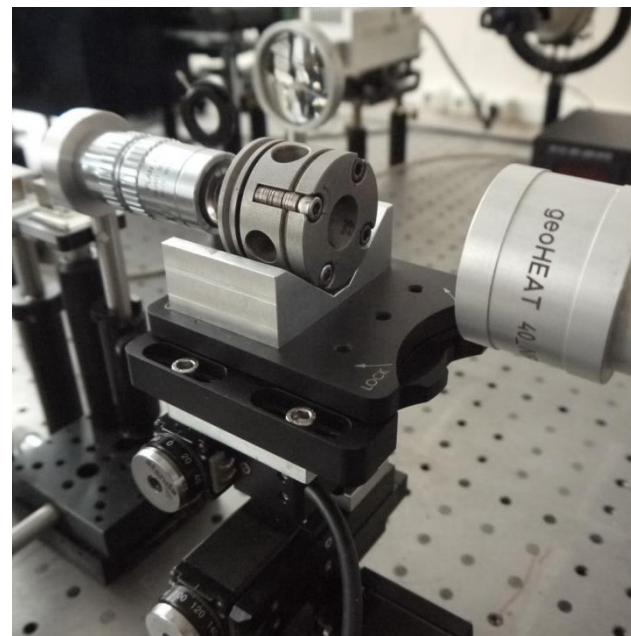
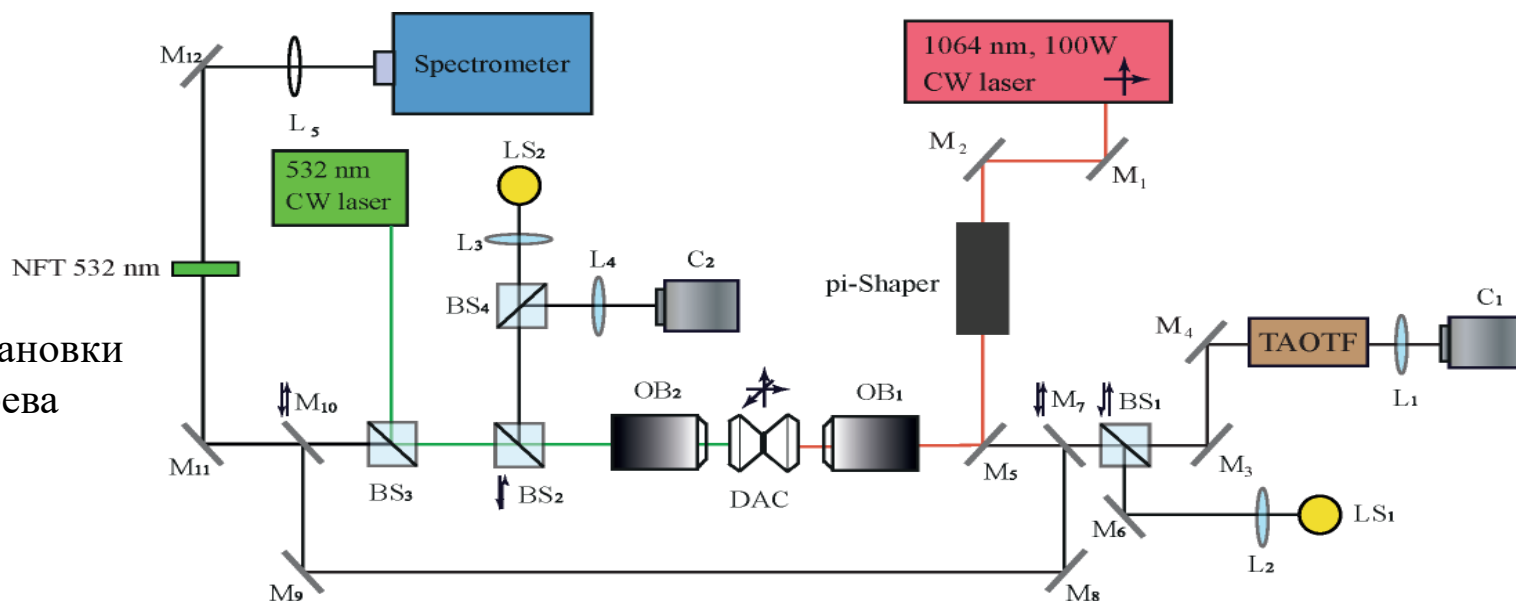
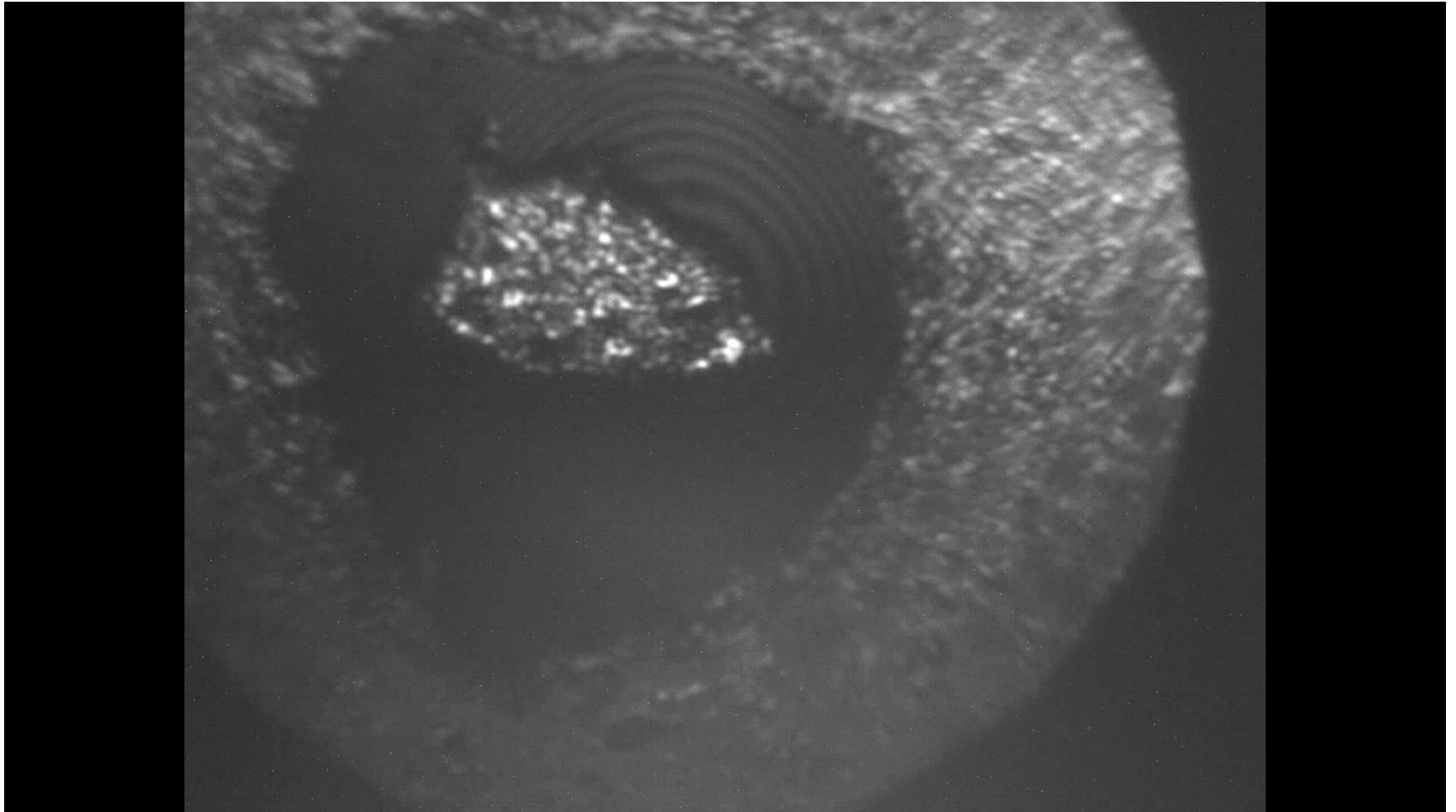


Схема установки лазерного нагрева



Лазерный нагрев в ячейке высокого давления



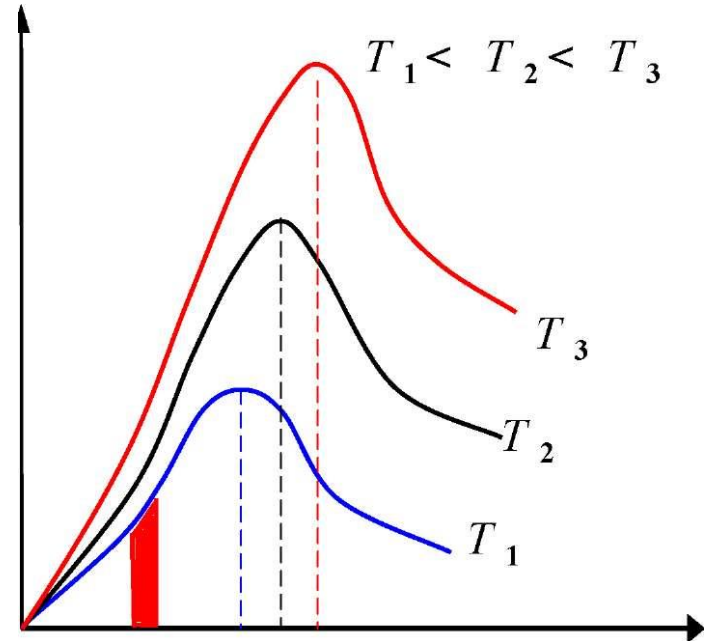
Видео К.М. Bulatov

Формула Планка

$$I(\lambda, T) = \frac{\varepsilon c_1}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]}$$

Формула Планка — выражение для спектральной плотности излучения абсолютно чёрного тела, которое было получено Максом Планком для плотности энергии излучения $I(\lambda, T)$.

$c_1 = 2\pi^5 h c^2$, $c_2 = hc/k$, где h — постоянная Планка, c — скорость света, k — константа Больцмана: $c_1 = 3.7410^{-12}$, *вт см²*, $c_2 = 1.438$ *см·град*, ε — коэффициент излучения



Площадь dS под кривой пропорциональна спектральной плотности энергетической светимости черного тела.

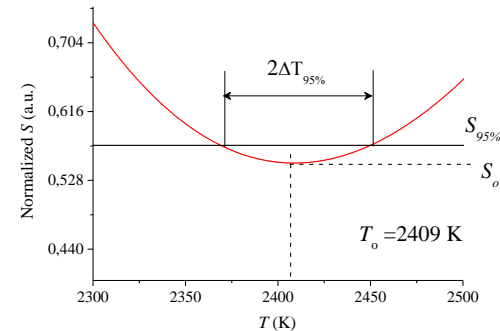
Метода наименьших квадратов и функция Планка

Метод определения T по экспериментально определенным данным I состоит в том, чтобы найти такие значения ε_0 и T_0 , при которых функция

$$S(\varepsilon, T) = \sum_{i=1}^N [I(\lambda_i) - \varepsilon g(\lambda_i, T)]^2, \quad g(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]}$$

имеет минимум (двухмерная (2D) нелинейная минимизация). В работе была предложена новая процедура поиска минимума функции (1) в методе наименьших квадратов. Она основана на том факте, что излучательная способность ε в (1) является линейным параметром. Как следует из теорема о необходимом условии существования экстремума непрерывной функции, $S(T, \varepsilon)$ имеет минимум при таких значениях T_0 и ε_0 , при которых выполняются следующие условия: $\partial S / \partial \varepsilon |_{\varepsilon=\varepsilon_0, T=T_0} = 0$; $\partial S / \partial T |_{\varepsilon=\varepsilon_0, T=T_0} = 0$

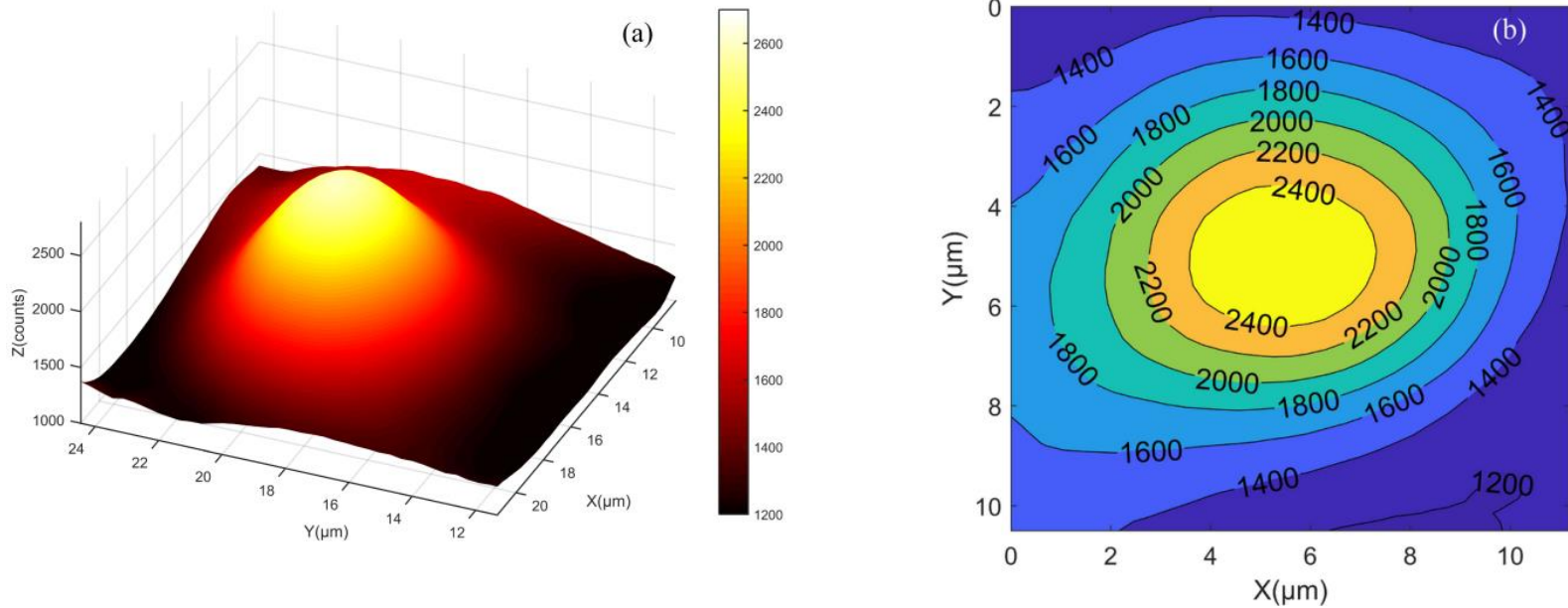
$$\varepsilon_0 = \frac{\sum_{i=1}^N [I(\lambda_i) g(\lambda_i, T)]}{\sum_{i=1}^N [g^2(\lambda_i, T)]}$$



Метод наименьших квадратов для измерения температуры на вольфрамовой пластине при лазерном нагреве (14 Вт). Минимум функции S достигается при $T = 2408 \text{ K}$. (95% доверительный интервал, ΔT , is $\Delta T = \pm 41 \text{ K}$).

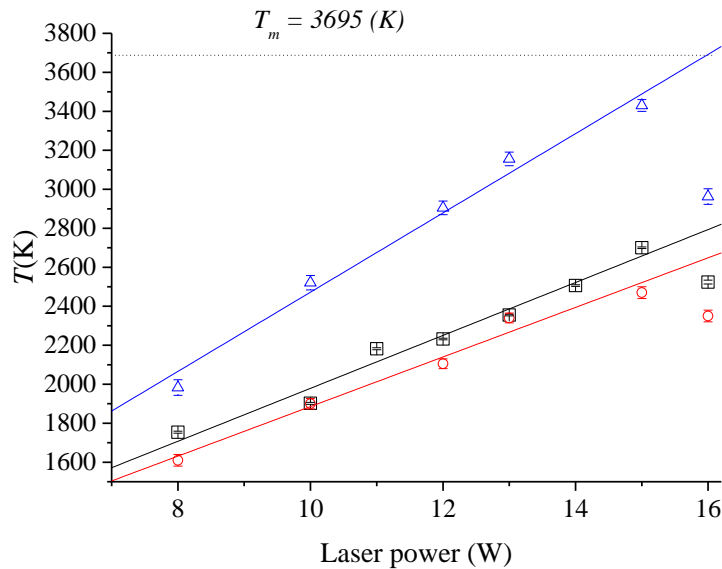
P.V. Zinin, A.S. Machikhin, I.A. Troyan, K.M. Bulatov, A. A. Bykov, Y.V. Mantrova, V.I. Batshev, M.I. Gaponov, I.B. Kutuza, S.V. Rashchenko, V.B. Prakapenka, S.K. Sharma. "Measurement of the Temperature Distribution on the Surface of the Laser Heated Specimen in a Diamond Anvil Cell System by the Tandem Imaging Acousto-Optical Filter". *High Pressure Research*. **39**(1) 139-141 (2019).

Двухмерное распределение температуры на поверхности Fe пластины в алмазной наковальне

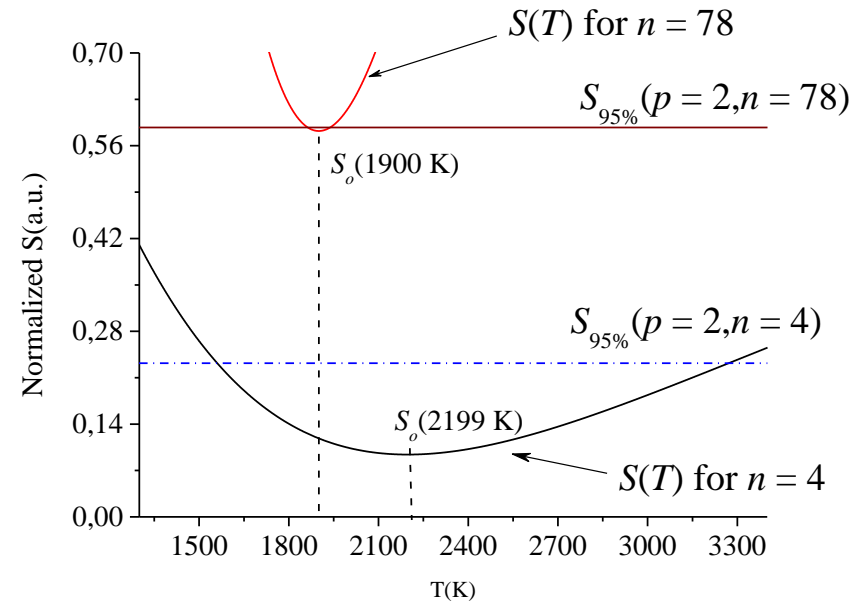


(a) Двухмерное распределение температуры на поверхности Fe пластины, нагретой в алмазной наковальне при давлении 43 ГПа. (b) Двухмерное распределение температуры, отображающий изолинии цветной карты с заполненными областями между изолиниями.

Измерение распределения температуры

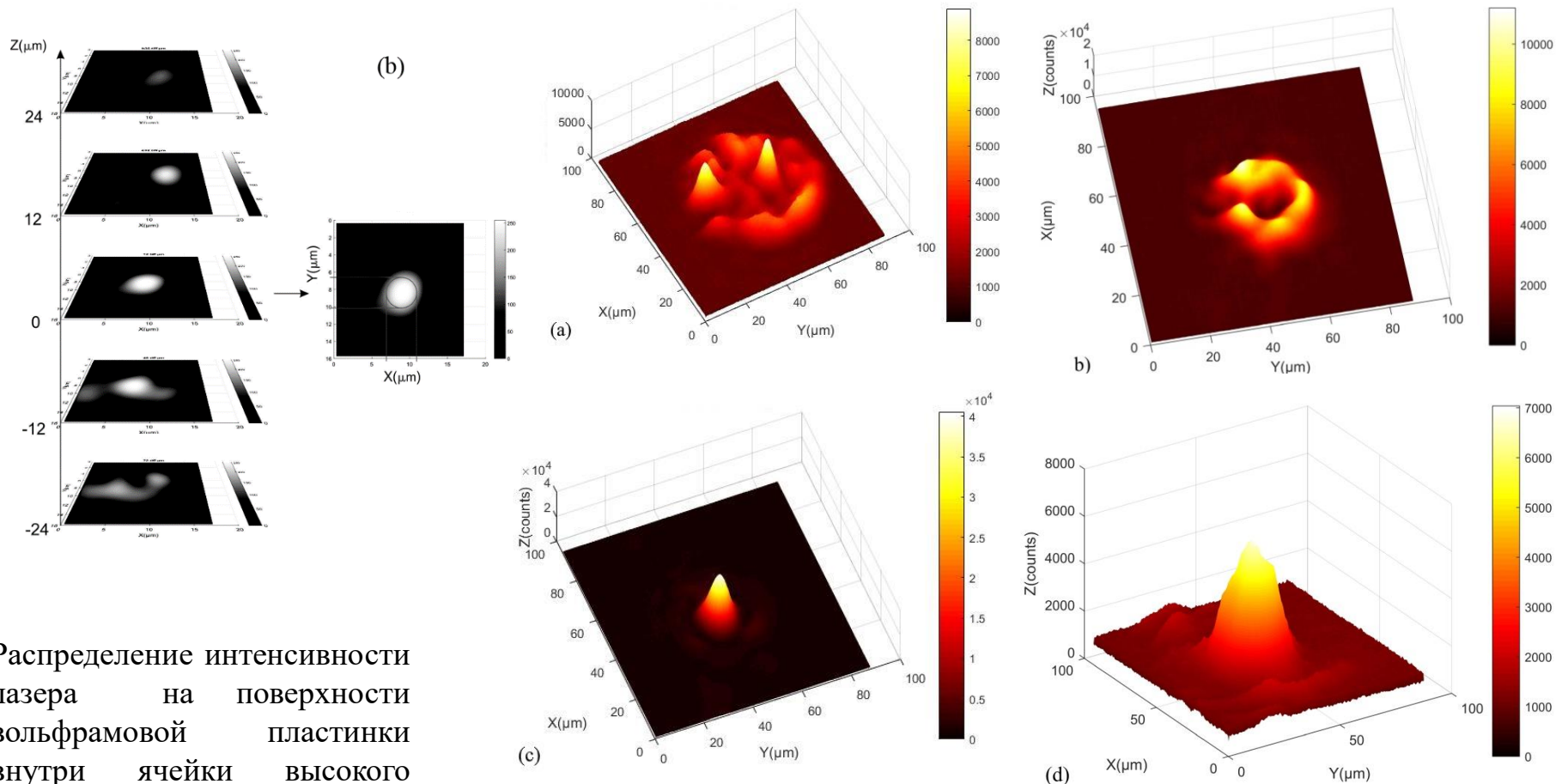


Измерение температуры вольфрамовой пластины в лампе в зависимости от мощности лазера. Заполненные квадраты - это температуры, измеряемые дифракционным спектрометром. Открытые круги - это температура, измеряемая ТАОТФ. Они были получены путем усреднения температуры по нагретой площади. Открытые треугольники - это максимальные температуры, пики при заданной мощности лазера. Диапазон длин волн составлял 620-750 нм, а время экспозиции - 1,0 с. Линии проведены для удобства восприятия.



Метод наименьших квадратов для определения температуры вольфрамовой лампы при электрическом токе $i = 1, 1,3$ А с различным количеством экспериментальных точек, n . Для $n = 78$, $S(T)$ имеет минимум при 1900 К (95% доверительный интервал равен 1900 ± 38 К), для $n = 4$, $S(T)$ имеет минимум при 2199 К (95% доверительный интервал равен 2199 ± 850 К).

Измерения специального распределения интенсивности инфракрасного лазерного луча

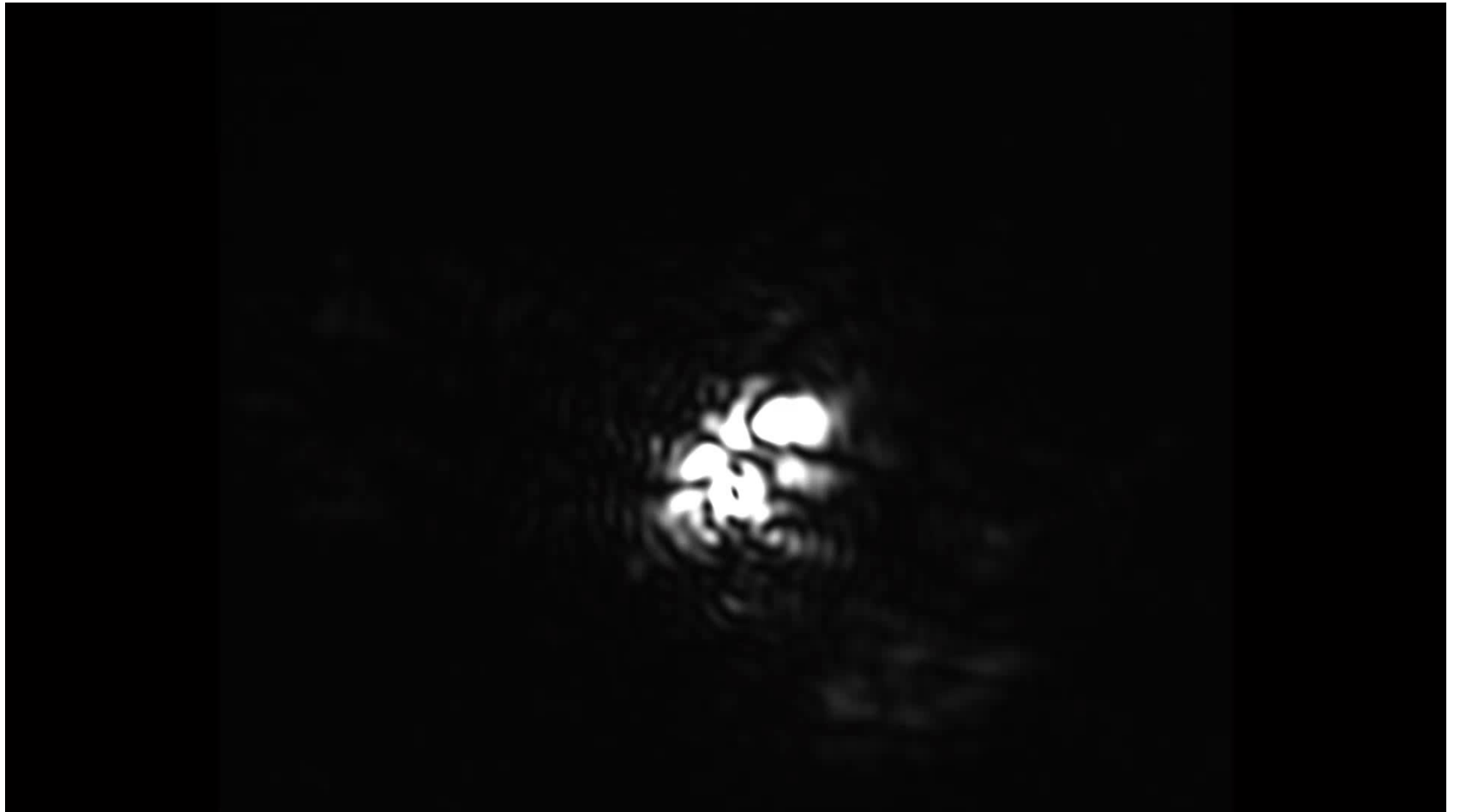


Распределение интенсивности лазера на поверхности вольфрамовой пластинки внутри ячейки высокого давления с использованием АОФ на длине волны 1038 нм. Давление составляло 40 ГПа, а мощность лазера - 4 Вт.

Квази-двумерное распределение мощности ИК-лазера на стальной прокладке в ячейке высокого давления при 1 ГПа. Измерения проводились на длине волны 1038 нм, в зависимости от положения фокуса при настройке π -формирователя, составляло $PSR = -1$ mm: (a) $Z = -100$ μm ; (b) $Z = -60$ μm ; (c) $Z = 0$ μm ; (d) $Z = 100$ μm .

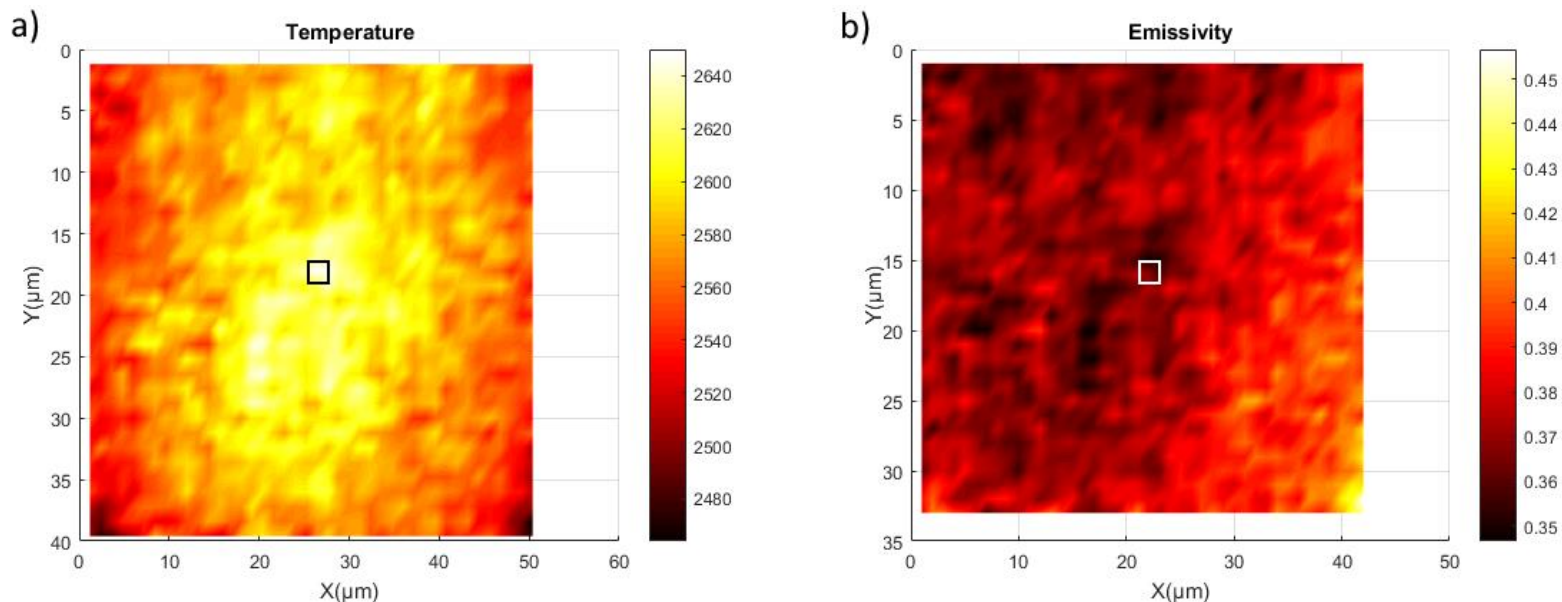
K. M. Bulatov, P.V. Zinin, Y.V. Mantrova, A. A. Bykov, M.I. Gaponov, A. S. Machikhin, I. A. Troyan, I. B. Kutuza. Simultaneous measurements of the two dimensional distribution of infrared laser intensity and temperature in a diamond anvil cell for geophysical applications. *Comptes rendus Geoscience*. **351**(2-3) 286-294 (2019).

Спеклы и плавление



Видео К.М. Bulatov

Измерение излучательной способности



Распределение температуры и излучательной способности нагретой лазером области I: а) распределение температуры; б) распределение излучательной способности. W. время экспозиции 1/4 с. Для центра пятна нагрева.

Y.V. Mantrova, P.V. Zinin, K.M. Bulatov, A. A. Bykov. "Measurements of the emissivity distribution of a heated specimen using tandem acousto-optical tunable filter". *Journal of Physics: Conference Series*. In press. (2020).