Ультрадисперсные системы как лимитеры интенсивности лазерного излучения

В.А. Светличный, Т.И. Изаак, В.М. Подгаецкий, А.Я. Герасименко

1 Введение

Интенсивное развитие импульсной лазерной техники и лазерных технологий вызывает необходимость в нелинейных оптических материалах для контроля, преобразования и управления лазерными пучками, например в оптических переключателях или для ограничения интенсивности излучения для защиты от поражающего действия глаз и оптических сенсоров [1].

К таким пассивным нелинейным материалам с сильным нелинейным поглощением относятся некоторые органические и металлоорганические соединения: полиметины, фталоцианины, фуллерены и некоторые другие материалы, работающие в первую очередь по механизму обратного насыщенного поглощения [2–4].

Большой интерес представляют коллоидные системы с сильным нелинейным рассеянием излучения, вызванным, например, фотоиндуцированными термическими эффектами. В последние годы коллоидные растворы наночастиц различного состава и размеров рассматриваются как отдельный перспективный класс материалов для ограничения интенсивности лазерного излучения в широком спектральном диапазоне [5–8].

В настоящей работе мы приводим результаты исследования нелинейного пропускания ультрадисперсных коллоидов неорганических наночастиц – металлов и полупроводников, а также углеродных материалов – суспензий обычной сажи и нанотрубок.

2 Объекты исследования

2.1 Углеродсодержащие суспензии

Особый класс ультрадисперсных коллоидов, обладающих лимитирующими свойствами, представляют собой суспензии, содержащие различные виды углеродных частиц.

Примером такой среды служит суспензия сажи различной степени дисперсности [9, 10]. Нелинейными оптическими свойствами в разной степени обладают и коллоиды структурированных углеродсодержащих соединений, таких как фуллерены и нанотрубки [11–13]. Еще более сложные объекты – фуллерены и нанотрубки с пришитыми функциональными группами органических красителей и полимеров [14–15].

В нашей работе мы исследовали нелинейное пропускание как обычных углеродных дисперсий, так и углеродных нанотрубок (УНТ). Углеродные дисперсии приготовлялись на основе коммерчески доступной водной суспензии обычной туши. Средний размер частиц в таких суспензиях составляет от 200 нм и меньше [9]. При приготовлении водных дисперсий раствор разводился дистиллированной водой, обрабатывался в ультразвуковой ванне и дополнительно фильтровался, чтобы избавиться от крупных частиц. Для суспензий в других растворителях тушь предварительно высушивалась, после чего порошок смешивался с растворителем и подготавливался по такой же методике, как и водные растворы.

Суспензии УНТ в ДМФ диспергировались в ультразвуковой ванне и фильтровались, чтобы удалить крупные фрагменты размерами более 1 мкм. Диаметр однослойных УНТ (НТ2, НТ3) [20] D = 0,7 - 1,4 нм, в случае 2–5 слойных (НТ4) [21] и многослойных (НТ1) [22] УНТ D = 3 - 20 нм. Длина УНТ достигала 1 мкм.

2.2 Коллоиды металлов

Согласно литературным данным наноразмерные частицы металлов в растворах проявляют наиболее сильные нелинейные свойства в видимом диапазоне спектра. Мы исследовали нелинейное пропускание коллоидов, содержащих наноразмерные частицы платины, никеля, серебра, алюминия.

Наноразмерные частицы платины размером до 10 нм были получены восстановлением гексахлорплатиновой кислоты (H_2PtCl_6) тетрагидроборатом натрия в пропиленкарбонате (ПГК) в присутствии цитрата натрия. Для синтеза частиц большего размера (50 нм) H_2PtCl_6 и тетрагидроборат натрия добавлялись к раствору, содержащему зародыши наноплатины размером 10 нм. Агрегативная устойчивость дисперсий наноплатины объясняется наличием кулоновского отталкивания заряженных частиц, на поверхности которых адсорбируются цитрат-ионы.

Наночастицы серебра и никеля были синтезированы в водных растворах с использованием восстановительных методик. В качестве стабилизаторов использованы полиметакриловая кислота (для никеля) и поли-*N*-винилпирролидон (ПВП) с молекулярной массой MM = 55000 (для серебра). Синтез частиц серебра проводился путем восстановления ионов серебра при добавлении в раствор нитрата серебра тетрагидробората натрия в присутствии цитрата натрия [16]. После восстановления в растворе содержались сферические наночастицы серебра размером около 10 нм и он приобретал желто-коричневую окраску. Для получения анизотропных частиц раствор облучали излучением видимой области спектра (400-700 нм). Цвет раствора при этом изменялся от желто-коричневого, через зеленый до темно-синего. После 24 часов облучения в растворе содержались нанопризмы серебра с продольным размером 30-50 нм и попе-



Рис.1. ПЭМ-фото анизотропных наночастиц Ад

речным 6–8 нм, что подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии (рис.1). Далее в раствор был дополнительно добавлен ПВП до концентрации 0,1%. После испарения воды сухой остаток был редиспергирован в ПК. Синий цвет раствора обусловлен не поглощением, а селективным отражением анизотропных наночастиц серебра с максимумом в области 500 нм.

Наночастицы никеля, размером 10–15 нм, получены восстановлением ионов никеля при добавлении в водный раствор хлорида никеля восстановителя – диоксида тиомочевины (NH₂)₂CSO₂ в присутствии полиметакрилата калия [17]. Редиспергирование частиц никеля в ПК проводилось аналогичным образом.

Порошки алюминия, полученные электровзрывом, были диспергированы в воде под воздействием ультразвука и фракционированы посредством центрифугирования. К дисперсии частиц, оставшихся в растворе после центрифугирования (3000 об/мин, 10 мин), был добавлен ПВП с молекулярной массой ММ = 55000 в концентрации 0,1%. После испарения воды сухой остаток редиспергирован в ПК. В результате была получена суспензия частиц Al размером меньше 600 нм.

2.3 Коллоиды полупроводников и диэлектриков Для приготовления коллоидов полупроводников и диэлектриков использовались порошки оксида олова, легированного сурьмой (ITO) и гидроксида индия, легированного оловом, которые были синтезированы золь-гель методом. На начальном этапе осуществлялось фракционирование частиц посредством седиментации. Устойчивые дисперсии частиц, стабилизированных ПВП в ПГК, были получены по той же методике, что и системы, содержащие электровзрывной Al. Исследовались коллоиды с размером частиц 200–400 нм и более 400 нм.

Коллоидные растворы наночастиц SiO_2 приготавливались из коммерчески доступных наночастиц диаметром 10 нм (Aldrich). Частицы диспергировались при добавлении к водному раствору аммиака и ультразвуковом воздействии, затем добавлялся ПВП, и, после удаления воды и аммиака испарением, сухой остаток редиспергировался в ПГК.

3. Методика исследования

На рис.2 представлена схема экспериментальной установки для исследования нелинейного ослабления лазерного излучения.

Пучок излучения импульсного АИГ:Nd лазера 1 ($\lambda_{\text{ген}} = 1064$ или 532 нм, $\tau = 12$ нс) делится на два светоделительной пластиной 4. Основное излучение фокусируется в кювету 6 с исследуемой средой и длиной оптического пути L = 5 мм при помощи длиннофокусной (F = 500 мм) линзы 5. Интенсивность падающего и прошедшего через среду излучения измеряется калориметрами 2 и 3. Апертура калориметра 3 значительно больше диаметра пучка излучения, поэтому не учитывается влияние изменения показателя преломления и рассеяния под малыми углами. Для измерения сигнала рассеяния под углом ~ 15° к оси пучка устанавливался фотодиод 7, сигнал с которого поступал на осциллограф.



Рис.2. Схема экспериментальной установки для исследования нелинейного пропускания

Начальное пропускание исследуемых сред выбиралось в диапазоне 50 \div 90%. За меру нелинейного ослабления принимался коэффициент ослабления *КО* при фиксированной плотности мощности *W* падающего на среду излучения – *КО*_W, равный отношению энергии импульсов излучения после и до прохождения через исследуемую среду.

4 Результаты и обсуждение

4.1 Углеродсодержащие суспензии

Зависимости пропускания T от плотности мощности возбуждения W при воздействии импульсами излучения второй гармоники Nd-YAG лазера (532 нм) длительностью 15 нс для дисперсий HT1-HT4 и сажи в ДМФ для линейного пропускания $T_0 = 70\%$ приведены на рис.3. Коэффициенты ослабления всех 4 исследуемых коллоидов УНТ и образца сажи близки – KO_{100} составляет 5 ÷ 6, $KO_{200} - 9 \div 10$. Коэффициенто ослабления в диапазоне линейного пропускания 40 ÷ 80% практически не зависит от начального пропускания, что характерно для лимитирования именно рассеивающих сред.



Рис.3. Зависимость *T*(*W*) для сажи (5) и HT1-HT4 в ДМФ при линейном пропускании 70%

Коэффициент ослабления на длине волны 1064 нм также не зависит от начального пропускания в исследуемом интервале T_0 (50 ÷ 70%) и близок к этому коэффициенту на длине волны 532 нм (KO_{100} составляет 4,5 ÷ 5, KO_{200} – 8 ÷ 9).

Сокращение длительности импульса возбуждения приводит к значительному уменьшению лимитирующего эффекта углеродсодержащих суспензий. Так, при длительности импульса 6 нс и линейном пропускании $T_0 = 40\%$ на длине волны 532 нм KO_{100} дисперсии сажи составляет всего 2, а $KO_{200} = 3$. Это связано с тем, что лимитирующий эффект вызван нелинейным рассеянием на тепловых неоднородностях [5, 9], возникающих при поглощении излучения накачки ультрадисперсными частицами – достаточно медленным механизмом, который эффективно работает для импульсов длительностью от нескольких десятков наносекунд до микросекунд.

4.2 Коллоиды наночастиц металлов

Рассмотрим лимитирующие свойства наночастиц платины. На длине волны возбуждения 532 нм дисперсии мелких частиц (до 10 нм) при линейном пропускании 40 ÷ 80% имеют коэффициент ослабления KO_{100} около 3, а при увеличении W до 300 MBt/cm² он достигает 8. На длине волны 1064 нм эти частицы так же хорошо ограничивают интенсивность лазерного излучения. Так для образцов с начальным пропусканием $T_0 = 94\%$ при W = 100 MBt/см² пропускание составило всего 55%.

При увеличении размеров частиц до 50 нм лимитирующий эффект значительно слабее. Так, на длине волны возбуждения 532 нм при плотности мощности возбуждения 300 MBt/см² и начальном пропускании дисперсии 50% $KO_{300} = 4$, излучение с длиной волны 1064 нм крупные частицы платины не ограничивают ($T_0 = 50\%$, $KO_{150} = 1$).

Несмотря на большие размеры (до 600 нм), хорошие лимитирующие свойства на длине волны 532 нм проявляют дисперсии Al – $KO_{100} = 5$, $KO_{220} = 10 (T_0 = 70)$. При увеличении размера частиц до микронных – дисперсии с размерами частиц 600–2600 нм лимитирующие свойства Al ухудшаются: $KO_{100} = 4$, $KO_{220} = 8 (T_0 = 60)$.

На примере никеля мы проследили, как изменяется нелинейное пропускание коллоидов при формировании в них наночастиц. На рис.4 приведены зависимости *KO*₁₅₀ в процессе синтеза наночастиц никеля в водных растворах. Исходные компоненты не обладают лимитирующими свойствами. После их смешивания в растворе начинается реакция восстановления Ni, в результате которой в начале образуются кластеры никеля, которые за 24 часа вырастают до наночастиц размером 10– 15 нм. Рост наночастиц в растворе сопровождается появлением нелинейного поглощения. Стабилизированные и редиспергированные в ПГК наночастицы Ni показывают лимитирующий эффект, аналогичный частицам такого же размера в воде.



Рис.4. Зависимость *КО*₁₅₀ на длине волны 532 нм в процессе формирования наночастиц Ni

На рис.5 приведены зависимости пропускания дисперсий серебра в ПГК от плотности мощности возбуждения на длине волны 532 нм. Кривая 1 соответствует нелинейному пропусканию мелких, преимущественно сферических частиц размером до 10 нм ($KO_{100} = 2$, $KO_{200} = 3$), для более крупных и анизотропных частиц – нанопризм размером 30–50 нм (кривая 2) наблюдается усиление лимитирующего эффекта – $KO_{100} = 3$, $KO_{200} = 5$. Кривая 3 соответствует полидисперсной суспензии частиц различной формы, от сферических до нанопризм и нанодисков с размерами до 100 нм. Такой коллоид показал наибольший лимитирующий эффект – $KO_{100} = 3$, $KO_{200} = 8$, а при W = 350MBT/см² – 14.

В настоящее время нет единой точки зрения на механизмы нелинейного уменьшения пропускания наночастиц металлов, несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию нелинейных оптических свойств таких материалов.



Рис.5. Зависимость T(W) для дисперсий Ag

Модели, предлагаемые авторами для одного сорта наночастиц, не всегда подтверждаются для частиц других материалов или размеров.

Первичным механизмом, на наш взгляд, по-видимому, является нелинейное поглощение, которое зависит от материала и размеров наночастиц. Природа нелинейного поглощения различна. Например, для наночастиц, не имеющих линейного поглощения на длине волны накачки, это могут быть многофотонные переходы. Для частиц, поглощающих на длине волны возбуждения, возможно образование нестационарных возбужденных состояний с поглощением, значительно превышающим линейное. Такая ситуация, по данным [5, 18] реализуется в коллоидах Аg при возбужденнии излучением с длиной волны 532 нм.

Вторичным механизмом является нелинейное рассеяние на образующиеся в среде оптических неоднородностях. Пространственный масштаб таких неоднородностей коррелирует с размерами наночастиц, если они не образуют в растворах сложные структуры. Рассеяние усиливает эффект нелинейного поглощения.

4.3 Коллоиды полупроводников и диэлектриков

Худшими лимитирующими свойствами из исследованных дисперсий обладают коллоиды полупроводниковых и диэлектрических частиц.

Так, для суспензий частиц гидроксида индия, легированного оловом, с размерами 200–400 нм при длине волны возбуждения 532 нм и начальном пропускании образца 50% до плотностей мощности 350 MBt/см² пропускание сред практически не изменялось. Для дисперсий полупроводниковых частиц ITO таких же размеров в аналогичных экспериментальных условиях наблюдалось небольшое уменьшение пропускания – KO_{250} составил 1,5. При увеличении размеров частиц выше 400 нм KO достиг 2,6 при тех же интенсивностях возбуждения.

Основным механизмом изменения пропускания таких сред с крупными (более 100 нм) частицами является, по видимому, нелинейное рассеяние.

Водные суспензии мелких (10 нм) частиц SiO₂ прозрачны во всем видимом диапазоне спектра. Небольшое рассеяние присутствует лишь в УФ области спектра, поэтому нам не удалось достичь значительного изменения линейного пропускания на длине волны 532 нм. Так линейное пропускание суспензии с максимальной концентрацией наночастиц SiO₂ составило 95% на длине 1 см. При плотности мощности возбуждающего излучения 250 MBT/см² пропускание уменьшилось до 60%.

Механизм изменения пропускания в дисперсиях SiO_2 при мощном возбуждении излучением с длиной волны 532 нм пока не ясен. Мы предполагаем, что наряду с нелинейным рассеянием в среде присутствует многофотонное поглощение. Значительными нелинейно-оптическими свойствами в поглощении и рассеянии могут обладать, на наш взгляд, системы, содержащие мелкие частицы SiO₂, с адсорбированными на поверхности молекулами красителей, например, полиметинов.

4.4 Использование нелинейного рассеяния для усиления лимитирующего эффекта

Как уже отмечалось выше, большую роль в лимитирующем эффекте коллоидов наночастиц играет нелинейное рассеяние.

На рис.6, кривая 1, приведена зависимость интенсивности рассеянного излучения $I_{\rm scat}$ под углом ~15% к оси лазерного пучка от плотности мощности возбуждающего излучения W с длиной волны 532 нм для коллоидов серебра в ПГК с начальным пропусканием $T_0 = 70\%$. Кривая 2 на этом же рисунке иллюстрирует линейную зависимость интенсивности рассеянного сигнала с учетом ослабления излучения в среде. Таким образом, если принять, что эффективное нелинейное рассеяние



Рис.6. Зависимость интенсивности рассеянного излучения накачки $I_{\rm scat}$ от плотности мощности возбуждающего излучения W

начинается при $W > 1 \text{ MBt/cm}^2$, то при $W = 100 \text{ MBt/cm}^2$ рассеяние в данном направлении по сравнению с линейным возросло в 44 раза, а при $W = 200 \text{ MBt/cm}^2 - \text{в 100 раз.}$

Эффект нелинейного рассеяния необходимо учитывать при конструировании лимитеров интенсивности лазерного излучения. На рис.7 представлена оптическая схема (*a*) и фотография (*б*) макета однокаскадного лимитера, где в качестве рабочей среды использована суспензия многослойных нанотрубок – образец HT1.



Рис.7. Оптическая схема (*a*) и фотография макета (*б*) однокаскадного лимитера

Как и в случае исследования нелинейного пропускания, начальные пропускания составляли 50 и 70%. Энергия излучения, падающего на лимитер, составляла 20–25 мДж, что соответствовало максимальной энергии при исследовании нелинейного пропускания.

Использовались две схемы: с диафрагмой и без. Лимитер представлял собой две софокусно расположенные линзы 1 и 2 с F = 45 мм и кювету 3 с исследуемой средой, которая располагалась в фокусе первой линзы. Сразу за фокусом помещалась диафрагма 4. Диаметр диафрагмы был подобран так, что она практически не уменьшала интенсивность излучения, прошедшего через пустой лимитер без рабочей среды (рассеяние на диафрагме не более 2%).

Для варианта без диафрагмы при линейном пропускании лимитера $T_0 = 70\%$ было получено пропускание 2,4%, а для $T_0 = 50\% - 0,9\%$, что соответствует коэффициентам ослабления KO - 29 и 56 соответственно.

Для варианта с диафрагмой результаты значительно лучше: при $T_0 = 70\%$ было достигнуто

пропускание 0,95%, а для $T_0 = 50\% - 0,45\%$, соответствующие КО составили 73 и 112.

Аналогичный однокаскадный лимитер с раствором полиметинового красителя ПК7098 в качестве рабочего вещества исследовался нами ранее. При линейном пропускании лимитера 70 и 50 %, были получены КО 140 и 400, соответственно [19]. Однако энергия импульса возбуждения была почти в 6 раз больше – 140 мДж. Для энергии импульса в 30 мДж КО лимитера с рабочей средой раствором ПК7098 был близок к КО лимитера с рабочей средой дисперсией HT1.

Заключение

Мы рассмотрели возможность использования коллоидов наночастиц различных материалов для ограничения интенсивности мощного лазерного излучения. Лучшие результаты показывают наночастицы металлов и углеродсодержащие суспензии.

Несмотря на меньшие коэффициенты ослабления, по сравнению, например, с растворами красителей, работающих на механизме обратного насыщенного поглощения, среды, где активным материалом являются наночастицы, имеют ряд преимуществ и могут успешно с ними конкурировать при ограничении наносекундных и более длинных импульсов. Это было продемонстрировано нами на примере однокаскадного лимитера с различным рабочим веществом, где сравнивался лимитирующий эффект полиметинового красителя и углеродных нанотрубок.

К основным преимуществам коллоидов наночастиц можно отнести:

отсутствие окраски (или слабую окраску)
среды;

 широкий спектральный диапазон работы (весь видимый и ближний ИК диапазон);

 отсутствие насыщения поглощения (просветления) при больших интенсивностях возбуждения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (Гранты № 06-08-00624 и 07-02-00155) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 2007-3-1.3-00-04-051).

Список литературы

1. Hernandez F.E., Yang S., Van Stryland E.W., Hagan D.J. // Opt. Lett. 2000, V. 25, № 16, P. 1180–1182.

2. Hanack M., Schneider T., Barthel M., Shirk J.S., Flom S.R., Pong R.G.S. // Coord. Chem. Rev. 2001, V. 219–221, P. 235–258.

3. Oulianov D.A., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. // Opt. Comm., 2002, V. 205, P. 427–436.

4. Грязнова М.В., Данилов В.В., Хапова О.В., Хребтов А.И., Шахвердов Т.А. // Квант. Эл.-ка. 2004, Т. 34, № 5, С. 407-411.

5. Sun Ya.-P., Riggs J.E., Henbest K.B., Martin R.B. // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 2000, V. 9, № 4, P. 481–503. 6. Светличный В.А., Изаак Т.И., Копылова Т.Н., Майер Г.В. // Опт. атмос. и океана. 2006, Т. 19, №2-3, С. 134-138.

7. Qu S., Song Yi., Liu H., Wang Yu., Gao Ya., Liu S., Zhang X, Li Yu., Zhu D. // Opt. Comm. 2002, V. 203, P. 283–288.

8. Zang L., Liu C., Li Q., Wang Z., Liu Z., Gong Q. // Opt. Comm. 2006, V. 265 P. 354–358.

9. Hernandez F. E., Shensky III W., Cohanoschi I., Hagan D.J., Van Stryland E.W. // Appl. Opt. 2002, V. 41, No. 6, P. 1103–1107.

10. Tiwari S.K., Joshi M.P., Nathy S., Mehendale S.C. // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 2003, V. 12, N. 3, P.335-339.

11. Wang J., Blau W.J. // J. Phys. Chem. C. 2008, V. 112, No. 7, P. 2298–2303.

12. Joshi M.P. // Appl. Phys. A. 2003, V. 76, P. 59–62.

13. *Каманина Н.В. / /* Опт. Спектр. 2002, Т. 93. С.639–644.

14. Li Z., Dong Y.g, Haussler M., Lam J.W.Y., Dong Y., Wu L., Wong K.S., Tang B.Z. // J. Phys. Chem. B. 2006, V. 110, No. 5. P. 2302–2309.

15. Sun Y.-P., Riggs J.E., Liu B. // Chem. Mater. 1997, V. 9, No. 5 P. 1268–1272.

16. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Лапин И.Н., Леонова Е.В., Магаев О.В., Данилов А.В., Князев А.С., Светличный В.А., Водянкина О.В., Мокроусов Г.М., Богданчикова Н.Е. // Нанотехника. 2006, № 4, С. 34-44.

17. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Лямина Г.В., Светличный В.А. / / Журн. Физ. Химии. 2008, Т. 82, № 12, С. 2341–2347.

18. Sun Y.-P., Riggs J.E., Rollins H.W., Guduru R. // J. Phys. Chem. B. 1999, V. 103, No. 1. C. 77–82.

19. Копылова Т.Н., Луговский А.П., Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Светличный В.А. // Квант. Эл-ка. 2006, Т. 36, № 3, С. 274–279.

20. Shofner M.L., Khabashesku V.N., Barrera E.V. // Chem. Mater., 2006, V. 18, No. 2, P. 906–913.

21. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Симунин М.М. / / Химическая технология, 2007, Т. 8, № 2, С. 58–62.

22. *Раков Э.Г. / /* Успехи химии, 2007, Т. 76, № 1, С. 3–26.

Исследование поверхностных аквакомплексов в пористых кристаллах методом ядерного магнитного резонанса

В.Н. Малышев, А.И. Мамыкин, В.И. Марголин, В.А. Тупик

Введение

Развитие нанотехнологии, обусловленное фундаментальными исследованиями в области физики конденсированных сред и физики поверхности, в особенности, получение наноразмерных систем, привело к качественно новому этапу в разработке перспективных приборов микроэлектрони-

нанотехника

ки, в частности, высокочувствительных и селективных сенсоров различного назначения. Тем не менее, областью микроэлектроники не ограничиваются возможности наноразмерных систем, в частности, пористых кристаллов. Подобные системы демонстрируют поистине уникальные свойства, особенно в области адсорбции, что позволяет считать перспективными такие направления их использования, как разработка альтернативных хранилищ жидких и газообразных веществ и разного рода катализаторов и поглотителей с широкими областями применения [1], использование структур с регулярным пространственным расположением пор является перспективным для создания трехмерных фотонных кристаллов, полупроводниковых и сверхпроводниковых наноструктур, джозефсоновских контактов [2].

С точки зрения дальнейших технологических приложений отметим два направления. Одно из них связано с созданием сенсорных свойств на энергетически однородной поверхности с ленгмюровским характером адсорбции; а второе, в перспективе, открывает возможность формирования особо прочных покрытий, использующих энергетические и структурно-топологические особенности как поверхности, так и покрывающего слоя.

Для анализа структурных элементов подобных размеров необходим гибкий физический зонд, проникающий в поры, диаметр которых соизмерим с размерами атомов, поэтому в качестве одного из наиболее перспективных методов исследования, мы рассматриваем магнитный резонанс, в частности ядерный магнитный резонанс (ЯМР) протонов воды и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) спиновых меток, внедренных в структуру поверхности, или непосредственно в зондирующее вещество. Наши исследования показали, что способность молекул воды проникать в поры субмикронных размеров позволяет не только измерять пористость исследуемой структуры, но и получить из спектров ЯМР информацию о структуре и энергетических свойствах поверхности пористого кристалла, используя спектроскопические проявления структурных и динамических свойств сорбированных поверхностных аквакомплексов. Исследование пористых структур методами радиоспектроскопии (ядерный магнитный резонанс и электронный парамагнитный резонанс) по сигналам от физических зондов (протонсодержащие молекулы и свободные радикалы), сорбированных пористым слоем, существенно повышает информативность методов зондирования [3,4]. Такой подход дает возможность, во-первых, измерять пористость исследуемой структуры, используя, например, ЯМР протонов сорбированной воды, и, во-вторых, получать из спектров ЯМР информацию о структуре и энергетических свойствах поверхности пористого вещества на основе спектро-