

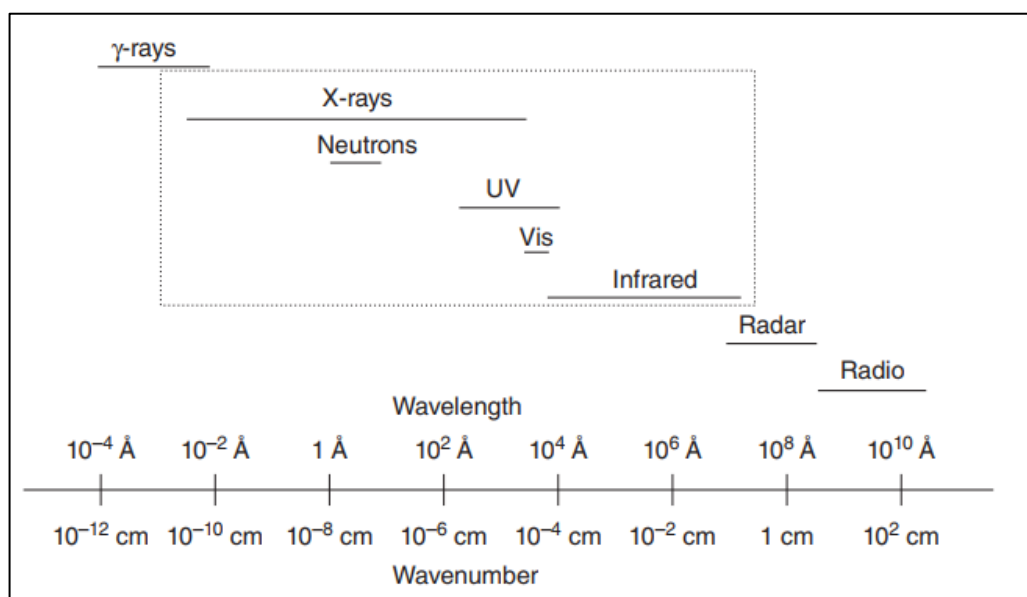
ЛЕКЦИЯНЫҢ ҚЫСҚА СИПАТТАМАСЫ

№6 дәріс: Наноматериалдарды сипаттау құралдары: Жетілдірілген спектроскопия

Дәріс мақсаты: Ультракүлгін сәулелерді сіңіру және сәуле шығару сияқты кеңейтілген спектроскопиялық әдістерді, FTIR және Раман спектроскопиясы сияқты тербеліс спектроскопияларын, олардың сипаттамасын және жұмыстың негізгі принциптерін түсіндіру.

Spectroscopy methods applied for nanomaterials

Spectroscopy is defined as the branch of science that deals with interaction of matter with electromagnetic (EM) radiations. Absorption, transmission, and scattering of various electromagnetic radiations are used as spectroscopic characterization methods. Depending on the wavelength of the electromagnetic radiations used and the intensity of interaction, a lot of information regarding identity, chemical composition, chemical structure, size, surface, and morphological characteristics can be inferred. Figure 1 summarizes the spectrum of electromagnetic radiation, and methods based on radiation specified in the box are mostly known for the characterization of material. The following section briefly describes the spectroscopic methods that are most relevant in the characterization of nanoparticles and nanosurfaces.



Сурет 1. Әртүрлі электромагниттік сәулелену спектрі

УК – көрінетін плазмонның сіңірілуі және эмиссиясы: Ультракүлгін және көрінетін (визуалды) спектрлердегі жарықты жұту шағын молекулалардағы және макромолекулалардағы нақты химиялық байланыстарды анықтаудың тиімді спектроскопиялық әдісі болып табылады. Ультракүлгін сәулелі жұтылу спектрофотометрі құралы кең толқын ұзындығы диапазонын (190-нан 1100 нм-ге дейін) және қос кремний диодты детекторды қамтамасыз ететін ксенон импульстік шамын пайдаланады. Толқын ұзындығын сканерлеу үшін голографиялық тор қолданылады. Спектрофотометрдегі анықтамалық сәулелену сәулесі үлгімен әрекеттеспей, жарық көзінен детекторға өтеді. Үлгі сәулелену шоғы үлгімен әрекеттесіп, оны үздіксіз өзгеретін толқын

ұзындығының ультракүлгін сәулесінің әсеріне ұшыратады. Шығарылатын толқын ұзындығы электронды жоғары молекулалық орбитальға жылжитатын энергия деңгейіне сәйкес келгенде, энергия жұтылады. Детектор толқын ұзындығына қатысты жұтылу қарқындылығын (жұтылу спектрі) жазады, ал үлгі максимумды жұтатын толқын ұзындығы (яғни, λ_{\max}) талданатын заттың сипаттамасы болып табылады.

- Локализацияланған беттік плазмонды резонанс (LSPR): Металл нанобөлшектері, атап айтқанда, алтын мен күміс, қарқынды боялған ерітінділерді беретін плазмонды резонанстық жұтылумен сипатталады. Жұтылу жолағы белгілі бір жиілікте жиынтық тербелетін бөлшектердің бетінде электрондардың шектелуіне байланысты,

әдетте беттік плазмонды резонанстық жиілік деп аталады. Кейбір мысалдар келтіру үшін, 20 нм күміс (Ag) бөлшектерінің плазмондық жолағы 395 нм-де орталықтандырылған, нәтижесінде сары түсті ерітінді пайда болады, ал 20 нм алтын (Au) бөлшек 520 нм-де сіңіреді, нәтижесінде қызыл ерітінді пайда болады. Плазмонды сіңіру әсері диаметрі шамамен 50 нм-ге дейінгі бөлшектер үшін және бөлшектердің көлемімен масштабталады. Абсорбция спектрдің көрінетін және УК аймағында болуы мүмкін. Бөлшектерді наномольдік және пикомольдік концентрациялардағы ерітіндідегі сіңіру арқылы көруге болады.

- Плазмондық резонанстық жарықтың шашырауы: Үлкенірек металл нанобөлшектерде (>30 нм) басқа әсер, жарықтың шашырауы байқалады. Ақ жарықпен жарықтандырылған кезде диаметрі 50–120 нм болатын металл нанобөлшектері беткі плазмонды резонанстық жиілікте белгілі бір түстің сәулесін шашыратады. Бұл әсер плазмонды резонанстық жарықтың шашырауы деп аталады. Плазмонды сіңіру жағдайындағыдай, жарық шашырауы бөлшектердің көлемімен таралады, бірақ шашыраған жарық жұтылған жарыққа қарағанда әлдеқайда төмен концентрацияларда анықталуы мүмкін. Мысалы, диаметрі 80 нм алтын бөлшектерінің ерітіндісімен шашыраған жарық 5 фМ концентрациясына дейін анықталады ($fM = 10-15 M$). Осы себепті металл нанобөлшектері таңбалауға негізделген әдістерде (мысалы, микроаррей технологиясы) пайдалану үшін қызықты материалдар болып табылады.

- Макромолекулаларға арналған УК-визиялық абсорбциялық спектроскопия: УК-визиялық абсорбциялық спектроскопия әдісі биологияда ДНҚ немесе ақуыздардың болуын және салыстырмалы мөлшерін анықтау үшін кеңінен қолданылады. Мысалы, бұл әдіс ДНҚ амин негіздеріндегі π -байланысқа сезімтал. π -байланыс абсорбция сызығы әртүрлі нуклеотидтер үшін шамамен 260 нм толқын ұзындығында болады. Ультракүлгін сәулелерді сіңіру әдісі белоктарды құрайтын екі аминқышқылының: триптофан мен тирозиннің болуына да сезімтал. Ақуыздардан (280 нм абсорбция сызығы айналасында) сіңіру сигналы салыстырмалы концентрациялар үшін ДНҚ-дан (260 нм абсорбция сызығы айналасында) 40 есе аз.

2. Діріл спектроскопиялары: FTIR және Раман спектроскопиясы: Діріл спектроскопиялары Фурье түрлендіру инфрақызыл (FTIR) спектроскопиясын және Раман спектроскопиясын (RS) қамтиды. Бұл екі әдіс молекулалардың құрылымын зерттеу үшін қолданылады. Екі әдісті де құрғақ ұнтақтарда немесе сұйық суспензияларда орындауға болады. Раман спектроскопиясы арқылы зерттелетін тербеліс күйлері инфрақызыл спектроскопияға қатысатындарға ұқсас. Дегенмен, екі діріл спектроскопиялық

әдістер қосымша болып табылады, өйткені инфрақызыл спектрде күшті тербеліс (күшті дипольдік моменттерді қамтитын) әдетте Раман спектрінде әлсіз болады. Сол сияқты өте күшті Раман жолақтарын беретін полярлы емес функционалды топтық тербеліс әдетте әлсіз инфрақызыл сигналдарға әкеледі. Мысалы, гидроксил, амин және карбонил топтарының созылу тербелістері әдетте FTIR спектрінде өте күшті, ал Раман спектрінде әлсіз. Көміртегі қос және үштік

байланыстарының созылу тербелісі және ароматты топтардың симметриялық тербелісі өте күшті Раман сигналын береді. Инфрақызыл спектроскопия және Раман спектроскопиясы қосымша әдістер ретінде пайдаланылады, өйткені әрбір әдіс берілген үлгінің әртүрлі аспектілерін қарастырады. ИҚ функционалдық топтарға және жоғары полярлық байланыстарға сезімтал болғанымен, Раман магистральдық құрылымдарға және симметриялық байланыстарға сезімтал. Екі әдісті де пайдалану діріл құрылымы туралы ақпаратты олардың кез келгенін бөлек пайдалану арқылы алуға болатын екі есе көп береді. Бұл екі әдіс төменде олардың жұмыс принципі мен наноғылым мен нанотехнологиядағы қолдануларына сілтеме жасай отырып талқыланады.

- Фурье түрлендіру инфрақызыл спектроскопиясы FTIR спектроскопиясы - бұл

химиялық байланыстарды және олардың молекулалық жүйелердегі толып жатқан ортасын зерттеу үшін қолданылатын абсорбция/беру әдісі. Инфрақызыл сәулелену спектрінен электромагниттік толқынның инфрақызыл аймағындағы молекулалық діріл мен айналу әсерінен жұтылу мен эмиссияны байқауға болады (15 000 ~ 10 см-1). ИҚ спектрі белгісіз құрамды жолақтардың тән жиілігіне сәйкес сапалы түрде ашады және үлгідегі құрамдас бөліктің мазмұнын анықтайды (жолақ қарқындылығы бойынша сандық анықтау. Сондай-ақ молекулалық құрылымды (мысалы, функционалдық топ, байланыс), изомерді анықтауға болады. , және қосылыстардың құрылымдарын анықтау. Бұл әдісті газ тәрізді, сұйық және қатты күйдегі үлгілерді өлшеу үшін қолдануға болады. Қазіргі FTIR құралдары қысқа уақыт ішінде молекулалық заттардың әртүрлі кластарын өлшеуде тиімді. Созылу режимдері үшін FTIR жолақтары кейбір жалпы облигациялар келесідей:

- Н - (C, N, O немесе S) созу үшін 3700–2500 см-1
- C ≡ (C немесе N) созу үшін 2300–2000 см-1
- C (C, N немесе O) созылуы үшін 1900–1500 см-1
- C - (C, N немесе O) созылуы үшін 800–1300 см-1

FTIR әдісі симметриялық және антисимметриялық байланыстың созылуын ажырата алады. Молекулалардың өзара әрекеттесуін жолақ өзгерісін анатомизациялау арқылы да түсінуге болады. Көптеген органикалық молекулалардың жалғыз байланысы болғандықтан, 1500 см-1-ден төмен аймақ өте күрделі болуы мүмкін. Саусақ ізі аймағы» (1300~400 см-1) белгісіз құрамы мен құрылымын талдау үшін сенімді анықтауды қамтамасыз ететін молекулалық құрылымдағы өте сезімтал өзгерістерді көрсетеді. FTIR органикалық қосылыстар үшін жақсы бейімделген және фуллерендер немесе полициклді ароматты гидрленген (PAH) түрлерін анықтау үшін көміртегі нанобөлшектерін сипаттау үшін кеңінен қолданылады. FTIR үшін абсорбциялық спектрлерді нанобөлшектері бар KBr түйіршіктері арқылы немесе тікелей шағылысу режиміндегі өлшемдегі (DRIFT) нанобөлшектерге тасымалдау өлшемдерінен шығаруға болады. ИҚ-спектроскопия керамикалық ұнтақтардың, мысалы, Si/C/N композиттеріндегі кристалдану мен түйір өлшемдерін анықтау үшін пайдаланылуы мүмкін, мұнда наноқұрылымды ұнтақтардың спектрлері ірі көлемді материалдан айтарлықтай ерекшеленеді.

- Раман спектроскопиясы Әдетте жарық атомнан шашыраған кезде немесе

молекуласы, оның энергиясы (жиілік) және толқын ұзындығы түскен жарықпен бірдей (Рейлей шашырауы). Бұл серпімді шашырау. Дегенмен, шашыраған жарықтың шағын бөлігі (шамамен 10 миллион фотонның 1-і) қозу арқылы шашырап кетеді, шашыраған фотондардың энергиясы (жиілігі) түскен фотондардың жиілігінен өзгеше болады. Бұл Раман эффектісі ретінде белгілі, 1930 жылы Нобель сыйлығымен марапатталған С. V. Raman 1928 жылы бақылаған құбылыс. Раман эффектісіне негізделген Раман спектроскопиясы тербеліс, айналу және басқа да төмен жиілікті режимдерді зерттеу үшін қолданылады. конденсацияланған заттар физикасы мен химиясының жүйесі. Ол әдетте лазерден көрінетін, инфрақызыл жақын немесе ультракүлгін диапазонға жақын

монохроматикалық жарықтың серпімді емес шашырауына (Раман шашырауына) негізделген. Лазер сәулесі жүйедегі фонндармен немесе басқа қозулармен әрекеттеседі, нәтижесінде лазерлік фотондардың энергиясы жоғары немесе төмен жылжиды. Энергияның ығысуы жүйедегі фонн моделі туралы ақпарат береді. Кристалдарда болатын барлық ұжымдық тербелістерді іс жүзінде шексізге дейін таралатын жазық толқындардың суперпозициясы ретінде қарастыруға болады. Тербелістің қалыпты режимдері деп аталатын бұл жазық толқындар әдетте фонндар деп аталатын квазибөлшектермен модельденеді.

Бірінші Раман «аспапын» 1928 жылы сэр С.В.Раман жасады, онда монохроматталған күн сәулесі жарық көзі ретінде және адам көзі доғалық шамдар мен фотопластиналар арқылы модификацияланған детектор ретінде 1950 жылдарға дейін көп ұзамай танымал болды. Осы алғашқы күндерден бастап Раман аспаптары айтарлықтай дамыды. Қазіргі заманғы құралдар әдетте лазерден, Рэйлей сүзгісінен, бірнеше линзалардан, спектрографтан және детектордан (әдетте CCD немесе ICCD) тұрады. Раман спектрометрлері схемалық түрде 3.22-суретте көрсетілгендей: лазер сәулесі үлгіні қоздырады, жарық барлық бағытта шашырады және бұл жарықтың бір бөлігі Раман спектрін тіркейтін детекторға бағытталады. Раман спектрі жарықты бастапқы лазер жиілігінде (Рейлей) және үлгіге ғана тән спектрлік ерекшеліктерді көрсетеді.

- Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS): Электрондық спектроскопия негізінен үлгінің химиялық құрамын анықтау үшін қолданылады. Қозу көзіне және анықталатын өнімге байланысты AES, XPS және EDX сияқты спектроскопиялық әдістер бар. Химиялық талдауға арналған электронды спектроскопия (ESCA) деп те аталатын XPS алғаш рет пайда болды

Швед физигі К. Зигбан, кейін ол өз жұмысы үшін 1981 жылы физика бойынша Нобель сыйлығын алған. XPS беттік химияны және бұл химияның беткі және жер бетіне жақын аймақта қалай өзгеретінін анықтауға мүмкіндік береді. XPS өте жоғары беттік ерекшелігі бар сандық элементтік және химиялық ақпаратты қамтамасыз етеді (үлгінің сыртқы 10 нм-інен). Тереңдік профилі осы пленка қабаттарын өлшеу техникасын кеңейтеді. XPS беттер мен интерфейстердегі композиция мен химиялық байланыс күйлерін жан-жақты және сандық сипаттау үшін өте қолайлы. XPS - материал бетінің элементтік құрамын анықтау үшін қолданылатын әдіс; дегенмен, оны осы элементтердің химиялық немесе электрондық күйін анықтау үшін қосымша қолдануға болады. XPS-тің маңызды қолданбаларының бірі бейорганикалық қосылыстардағы элементтердің тотығу дәрежелерін анықтау болды. Фотоэффект - бұл жеткілікті энергияның электромагниттік сәулеленуі әсерінен материалдың бетінен электрондардың лақтырылуы. Шығарылатын электрондардың тән кинетикалық энергиялары сәулелену энергиясына пропорционалды, $KE = h\nu - E_b - \varphi$, мұндағы KE - электронның кинетикалық энергиясы, h - Планк тұрақтысы, ν - түскен сәулелену жиілігі, E_b - иондану немесе байланыс энергиясы және φ жұмыс функциясы болып табылады. Жұмыс функциясы спектрометрге тәуелді тұрақты шама.

- Auger-электрондық спектроскопия: Auger-электрондық спектроскопия (AES) ең көп қолданылатын беттік талдау әдістерінің бірі болып табылады. Ол XPS сияқты үлгідегі элементті анықтау үшін шығарылған электрондардың энергиясын пайдаланады. Негізгі айырмашылық XPS электронды шығару үшін рентген сәулесін пайдаланады, ал AES электронды шығару үшін электронды сәулені пайдаланады. AES-те үлгі тереңдігі электрондардың шығу энергиясына тәуелді. Бұл XPS-тегідей қозу көзінің функциясы емес. AES жүйесінде жинау тереңдігі шектеулі

алғашқы 2-10 атомдық қабаттарды талдауға мүмкіндік беретін электрондардың аз шығу тереңдігіне байланысты 1-5 нм-ге дейін. Сонымен қатар, әдеттегі талдау нүктесінің өлшемі шамамен 10 нм. Шығарылатын электрондардың санын көрсететін өкілді AES спектрі, N, кинетикалық энергияның функциясы ретінде, E, тура түрдегі (сұр) және дифференциалданған түрде (қара). XPS сияқты, AES байланыс энергиясын (E_b) анықтау үшін электронның кинетикалық энергиясын (E_k) өлшейді. Байланыс энергиясы кері пропорционал