

ЛЕКЦИЯНЫҢ ҚЫСҚА СИПАТТАМАСЫ

№7 дәріс: Наноматериалды сипаттау құралдары: Жетілдірілген шашырау әдістері

Дәріс мақсаты: Рентген сәулелерінің дифракциясы, жарықтың динамикалық шашырауы және дзета потенциалын талдау сияқты шашыраудың жетілдірілген әдістерін, олардың сипаттамасын және жұмыс пен қолданудың негізгі принциптерін түсіндіру.

Наноматериалдар үшін қолданылатын кеңейтілген шашырау әдістері

Сәулеленудің көптеген нысандары шашырау мақсатында қолданылады, атап айтқанда, рентген сәулелері, нейтрондар, электрондар және лазерлік сәулелер, олардың әрқайсысы әртүрлі сипаттамаларға ие, сәйкесінше шашырауға негізделген әртүрлі наносипаттау әдістерінің саны қол жетімді. Кіші бұрышты нейтронды шашырау (SANS) және кіші бұрышты рентгендік шашырау (SAXS) әдістері жақын атомнан жақын микронға дейінгі объект масштабтарының өлшемін зерттейді. Динамикалық жарық шашырау (DLS) әдістері микрон ұзындығы шкаласына назар аудару арқылы осы әдістерді толықтырады. Кең бұрышты нейтронды шашырау әдісі (WANS), кең бұрышты рентгендік шашырау (WAXS) және LEED сияқты басқа әдістер жергілікті атом құрылымдарын зерттейді. негізінде шашырау техникасының қысқаша сипаттамасы

Рентген сәулелерінің шашырауына негізделген әдістер келесі бөлімдерде берілген.

1. Рентген сәулелерінің дифракциялық әдістері: Рентген сәулелері – атомдардың ішкі орбитальдарындағы электрондардың қатысуымен электронды ауысулар арқылы жоғары энергиялы электрондардың баяулауы нәтижесінде пайда болатын қысқа толқын ұзындығы (~10-5–100 Å) электромагниттік сәулелер. Рентгендік әдістер үлгіні жоғары энергиялы электрондар шоғымен (рентген сәулелерін жасау) немесе рентген сәулелерінің бастапқы сәулесінің экспозициясымен (рентген сәулелерінің екінші сәулесін тудыру) қозғауды қамтиды. Рентген сәулелерін үлгіні альфа бөлшектерімен бомбалау арқылы да жасауға болады. Шығарылатын рентген сәулелерінің энергиясы тең

өтуге қатысатын электрондардың байланыс энергияларының айырмашылығы. Оптикалық спектроскопияға ұқсас рентгендік спектроскопия электромагниттік сәулеленудің сәулеленуін, жұтылу флуоресценциясының шашырауын және дифракциясын өлшеуге негізделген [34]. Рентген сәулелерінің толқын ұзындығы наноқұрылымдардың өлшемдерімен бірдей тәртіпте болғандықтан, рентген сәулелерінің дифракциясы сипаттаудың маңызды құралы болып табылады. Рентгендік дифрактограммалар наноматериалдар туралы және (1) кристаллит өлшемі, (2) өлшемдердің таралуы, (3) ақау құрылымы/таралу, (4) текстура және (5) микро сияқты негізгі белгілер туралы көптеген құрылымдық ақпаратты сақтайды. және макроштамм. Наноқұрылымды материалдардың микроқұрылымын сипаттайтын екі негізгі құрал – электрондар және рентгендік зондтар. ТЕМ және электронды дифракциялық кескіндер бастапқы наноқұрылым туралы жергілікті ақпаратты береді. Рентген сәулелерінің дифракциясы (XRD) бағыт функциясы ретінде орташа когеренттілік ұзындығын көрсету арқылы наноқұрылым туралы қосымша ақпарат береді. Рентген сәулелерінің дифракциясының нәтижелері наноқұрылымның жалпы көрінісін беретін үлкен көлемде орташаланады. XRD және нейтрондық дифракция

дифракцияланған сәулеге контраст әсерін алу үшін қолданылатын қосымша әдістер болып табылады. Шынында да, дифракцияланған қарқындылықтар өзара әрекеттесу сипатының айырмашылығына байланысты рентгендік және нейтрондар арасында ерекшеленетін салмақ факторларымен модуляцияланады. Рентгендік кристаллография, рентгендік ұнтақ дифракциясы (ХРД), шағын бұрышты рентгендік шашырау барлығы серпімді шашырауға негізделген. Рентгендік ұнтақ дифракциясы белгісіз кристалдық материалдарды (мысалы, минералдар, бейорганикалық қосылыстар) анықтау үшін кеңінен қолданылады. Белгісіз қатты денелерді анықтау геология, экология, материалтану, техника және биология салаларындағы зерттеулер үшін өте маңызды.

- Кең бұрышты рентген сәулелерінің дифракциясы (XRD): XRD негізделген негізгі теңдеу кристалдық материалдан рентген сәулесі шашырауы кезінде тор аралығын сындарлы кедергілердің байқалатын бұрыштарымен байланыстыратын Брегг заңы болып табылады. Наноматериалдар үшін өлшемдер кездейсоқ бағытталған бөлшектердің өте үлкен саны бар ұнтақтарда жүргізіледі. Осылайша, дифракциялық сақиналар немесе ореолдар түсетін сәулеге қатысты әртүрлі бұрыштарда көрінеді, олардың әрқайсысы Брагг теңдеуін қанағаттандыру үшін дұрыс бағытталған бөлшектердің ішкі жиынынан шығады және сәйкес әдіс ұнтақ әдісі немесе Дебай-Шеррер әдісі ретінде белгілі. Ұнтақтың дифракциялық үлгісіндегі шыңдардың орналасуы мен қарқындылығын талдау үлгінің фазалық құрамын анықтауға және сандық анықтауға мүмкіндік береді. Брегг заңына сәйкес, толқын ұзындығы λ тар сәуле кристал бетіне түсетін бұрышпен θ түскенде, шашырау сәулеленудің атомдардың (шашыратқыштардың) қалыпты массивімен әрекеттесуі нәтижесінде пайда болады. $2d \sin \theta$ қашықтығы $n\lambda$ тең болғанда, мұндағы n – бүтін сан, ал d – кристалдың жазықтық аралық қашықтығы,

содан кейін кристал рентген сәулесін шағылыстыратын болып көрінеді. θ бұрышындағы сәуленің конструктивті интерференциясының шарттары $n\lambda = 2d \sin \theta$ арқылы берілген.

2. Динамикалық жарық шашырауы (DLS): Динамикалық жарық шашырауы (DLS) ерітіндідегі нанобөлшектердің өлшемін сипаттайтын маңызды құрал болып табылады. Бөлшектердің өлшемін және оның таралуын (PSD) өлшеу үшін електен талдау, оптикалық санау әдісі, электр кедергісін санау әдістері, тұндыру әдістері, лазерлік дифракция әдісі, акустикалық спектроскопия сияқты бірнеше әдістер бар болса да, DLS көбінесе нанобөлшектердің өлшемі және оның таралуы. DLS коллоидты ерітінді арқылы өтетін лазерден шашыраған жарықты өлшейді және шашыраған жарық қарқындылығының уақыт функциясы ретінде модуляциясын талдау арқылы бөлшектер мен бөлшектер агрегаттарының гидродинамикалық өлшемін анықтауға болады. Үлкен бөлшектер кішірек бөлшектерге қарағанда баяу диффузияланады және DLS құралы бөлшектер өлшеміне математикалық түрде байланыстырылатын корреляциялық функцияны құру үшін шашыраңқы жарықтың уақытқа тәуелділігін өлшейді. DLS – уақыт функциясы немесе ерітіндіні суспензия ретінде нанобөлшектердің агрегация күйін анықтау және өлшеу үшін құнды құрал. DLS өлшемдері деректерін трансмиссиялық электронды микроскопиялық кескіндермен салыстырған кезде бөлшектердің агрегация күйін анықтауға болады. Агрегацияланбаған суспензияда DLS-өлшенген диаметр TEM өлшеміне ұқсас немесе сәл үлкенірек болады. Бөлшектер агрегацияланған болса, DLS өлшемі көбінесе TEM өлшемінен әлдеқайда үлкен болады және жоғары полидисперстілік индексіне (бөлшек өлшеміндегі үлкен өзгергіштік) ие болуы мүмкін.

Бөлшектің гидродинамикалық радиусын (D_h) өлшейтін динамикалық жарық шашырауы (DLS) бөлшектің суспензияда броундық қозғалыс арқылы қаншалықты жылдам қозғалатынын анықтайды. Мұны өлшеу үшін лазер сәулесін қолданатын DLS суспензия арқылы өткенде нанобөлшектермен шашырайды. Бөлшектердің броундық қозғалысы орташа шаманың айналасында шашыраңқы жарық қарқындылығының ауытқуын тудырады. Жарық ұсақ бөлшектерге (250 нм-ден төмен) түскенде, жарық барлық бағытта таралады, яғни Рэйлей шашырауы; жарық көзі лазер (монохроматикалық және когерентті жарық көзі) болса, шашырау қарқындылығының уақытқа тәуелді ауытқуы байқалады. Бұл ерітіндіде шағын молекулалардың диффузиялық броундық қозғалысқа ұшырауымен және ерітіндідегі шашыратқыштар арасындағы қашықтықтың уақыт бойынша үнемі өзгеріп отыруымен байланысты. Бұл шашыраңқы жарық айналадағы бөлшектердің конструктивті немесе деструктивті кедергілеріне ұшырайды және осы қарқындылық шегінде шашыраушылардың қозғалысының уақыт шкаласы туралы ақпарат қамтылады. DLS құралдарының көпшілігінде флуктуацияның автокорреляциялық функциясы уақыт функциясы ретінде жазылады. Бөлшектердің өлшемін, мысалы, автокорреляция функциясын бөлшектер үшін орташа диффузия коэффициентін (D_t) беретін экспоненциалды ыдырау функциясына сәйкестендіру арқылы алуға болады. Диффузия коэффициентін Сток-Эйнштейн қатынасы арқылы бөлшектердің орташа радиустарын есептеу үшін пайдалануға болады, $D_h = kBT/6\pi\eta D_t$ теңдеуінде берілген, мұнда D_h – бөлшектің гидродинамикалық радиусы, T – абсолютті бірліктегі үлгі температурасы, k_B – Больцман тұрақтысы, және η — үлгі тұтқырлығы.

3. Зета потенциалын талдау: Зета потенциалы коллоидтық жүйелердегі электрокинетикалық потенциалдың ғылыми термині болып табылады, әдетте гректің zeta (ζ) әрпімен белгіленеді, демек ζ -потенциал. Коллоидты ерітіндіде әрбір бөлшектің айналасында қос электрлік қабат болады: иондар қатты байланысқан ішкі аймақ (терс қабат) және иондар азырақ байланысқан сыртқы (диффузиялық қабат). Бұл диффузиялық қабаттың ішінде бөлшек бір тұлға ретінде әрекет ететін шартты шекара, бұл шекарадағы потенциал зета потенциалы болып табылады (3.41a-сурет). Теориялық тұрғыдан алғанда, зета потенциалы - бұл сырғанау жазықтығының орналасқан жеріндегі фазааралық қос қабаттағы (DL) электрлік потенциал, ал көлемді сұйықтықтың интерфейстен алыстағы нүктесі. Зета потенциалының шамасы коллоидтық жүйенің потенциалдық тұрақтылығының көрсеткішін береді. Төмен зарядталған беттерді жоғары зарядталған беттерден бөлетін ерікті шама ретінде 25 мВ мәнін (оң немесе теріс) алуға болады. Зета потенциалының маңыздылығы оның мәні коллоидтық дисперсиялардың тұрақтылығымен байланысты болуы мүмкін. Зета потенциалы көрсетеді дисперсиядағы көршілес, ұқсас зарядталған бөлшектер арасындағы тебілу дәрежесі. Молекулалар мен бөлшектер үшін жеткілікті кішкентай, жоғары дзета потенциалы тұрақтылық береді, яғни ерітінді немесе дисперсия агрегацияға қарсы тұрады. Потенциал төмен болған кезде тартылыс тебілуден асып түседі және дисперсия үзіліп, флокуляцияланады. Сондықтан жоғары дзета потенциалы бар коллоидтар (теріс немесе оң) электрлік тұрақтандырады, ал төмен дзета потенциалы бар коллоидтар ($< \pm 5$ мВ) ван дер Вааль әсерінен агрегатталады. бөлшектер аралық тартылыс, ал $> \pm 40$ мВ жоғары тұрақты болып саналады.