

# Нанохимия и нанотехнологии: Спектральные методы исследования нанобъектов

## Лекция 4

A decorative graphic element consisting of several horizontal lines of varying lengths and colors (teal, white, and light blue) extending from the right side of the slide towards the center.

## Спектральные средства исследования объектов:

- оптическая спектроскопия,
- рамановская спектроскопия,
- Оже-спектроскопия,
- рентгеноэлектронная спектроскопия,
- магниторезонансная спектроскопия,
- Масс-спектрометрия

# Задачи:

- 1) Определение химического состава отдельных фаз, зерен, структурных составляющих
- 2) Определение атомно-молекулярной структуры
- 3) Определение морфологии и микроструктуры

# Оптическая спектроскопия

**Метод исследования спектров поглощения и испускания излучения видимого и ближних ультрафиолетового и инфракрасного диапазонов длин волн.**

- **Испускание света веществом** обусловлено переходами электронов из более высокого энергетического состояния в более низкое. Частота излучения при этом является функцией разности энергий этих состояний. Соответственно, для наблюдения этого эффекта требуется перевести исследуемое вещество в возбужденное состояние. Делается это либо облучением электромагнитным излучением, либо нагревом, например пламенем или электрической дугой, либо другими методами. Изучая спектры испускания, можно делать выводы о строении и составе вещества.
- Спектры **поглощения света** также несут множество схожей полезной информации. Разница заключается лишь в том, что основной интерес представляет не испущенное излучение, а как раз поглощенное. Абсорбированная электромагнитная волна (фотон) приводит к переходу электрона с более низкого энергетического состояния в более высокое. Энергия, которая при этом поглощается, должна точно соответствовать энергетической разнице между уровнями. Поэтому набор пиков на спектральной зависимости также свидетельствует о наличии тех или иных электронных переходов, а значит и о строении и составе исследуемого вещества.

# Оптическая спектроскопия

Различают несколько типов спектроскопии:

- **Абсорбционная спектроскопия**
- **Эмиссионная спектроскопия**
- **Вакуумная и дальняя ультрафиолетовая спектроскопия**
- **Флуоресцентная спектроскопия**
- **Инфракрасная спектроскопия**
- **Рамановская спектроскопия**

# Абсорбционная спектроскопия

Занимается исследованием спектров поглощения веществ в различных агрегатных состояниях. Основывается **на эффекте поглощения электромагнитного излучения атомами или молекулами исследуемой среды**. Когда свет проходит сквозь изучаемый образец, часть его поглощается, превращаясь в различные формы внутренней энергии вещества, и в результате интенсивность электромагнитного излучения на выходе уменьшается. Поглощательная способность вещества зависит от длины волны и поляризации падающего света, осей симметрии, строения молекул и атомов, наличия примесей и дефектов, а также внешних параметров, таких как наличие и величина внешних магнитного и электрического полей, температуры и т.д.

# Эмиссионная спектроскопия

В физике эмиссия – процесс, при котором частица с более высокого квантового состояния (уровня) «перепрыгивает» на более низкое с испусканием фотона. Частота излучения при этом является функцией энергии перехода, т.е. разности энергий этих состояний. Одной из изучаемых характеристик данного процесса является излучательная способность вещества, определяемая количеством испускаемого света. Для большинства веществ, излучательная способность характеризуется температурой и спектроскопическими особенностями. Важно отметить, что характер излучения твердых веществ мало зависит от состава вещества. Совсем другое дело – газы. В них спектральные пики однозначно определяют строение. Более того, анализируя спектр, можно определить процентное соотношение каждого из присутствующих химических элементов. Поэтому образцы в эмиссионной спектроскопии предварительно испаряются.

# Вакуумная и дальняя ультрафиолетовая спектроскопия

**Разновидность спектроскопии, изучающая спектры испускания, отражения и поглощения света ультрафиолетового диапазона с длинами волн от 10 до 400 нм.** Излучение в диапазоне от 10 до 185 нм очень хорошо поглощается кислородом, поэтому для проведения таких исследований резервуары с образцами наполняют непоглощающим газом или откачивают газ вовсе, создавая высокий вакуум. Отсюда и название - вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия. Измерение спектров производится также как и в случае видимого излучения с той лишь разницей, что вместо обыкновенных стекол используются кварцевые, сапфировые или флюоритовые, не поглощающие УФ излучение. Возбудить ультрафиолетовое свечение можно различными способами: пламенем, дугой постоянного или переменного тока, ВЧ и СВЧ разрядом, лазерным излучением и т.д. В качестве источников обычно используются ртутные, ксеноновые, дейтериевые и другие газоразрядные лампы, твердые материалы, нагретые до температур порядка нескольких тысяч кельвинов, ультрафиолетовые лазеры. Еще раз отметим, что УФ спектроскопия изучает как спектры испускания, так и спектры поглощения и отражения.

- **Флуоресцентная спектроскопия**

Для начала стоит определить понятие люминесценции.

Люминесценция - процесс эмиссии после поглощения веществом энергии источника света. Флуоресценция – частный случай люминесценции, где переход из состояния возбуждения (более высокого квантового состояния) в нормальное состояние посредством испускания фотона занимает порядка 10 нс.

Исследования спектров флуоресценции могут дать качественную и количественную информацию о концентрации молекул в веществе и помочь построить диаграммы энергетических уровней. Как правило, измерения проводятся с помощью перестраиваемых лазеров непрерывного излучения, облучающих исследуемый образец. Молекулы и атомы образца переходят в возбужденное состояние, и затем детектор регистрирует флуоресценцию.

- **Инфракрасная спектроскопия**

Раздел спектроскопии изучающий длинноволновую часть спектра (от 750 нм). Излучение именно в этом диапазоне длин волн вызвано в первую очередь колебательным и отчасти вращательным движением молекул. Переходы электронов между колебательными и вращательными уровнями энергий способны как вызывать ИК излучение, так и поглощать его. Многие газы, такие как кислород, азот, хлор и др., хорошо поглощают эти ИК волны. В частности для угарного газа пик поглощательной способности приходится на длину волны 4.7 мкм. По ИК спектрам можно установить строение молекул различных веществ, где длина молекул не слишком велика (полимеры, ферментов, алкалоидов, антибиотиков и др.)

# Рамановская спектроскопия

- **Рамановская спектроскопия** - вид спектроскопии, в основе которой лежит способность исследуемых систем (молекул) в неупругом (рамановском или комбинационном) рассеянии монохроматического света

Раман-спектрометр состоит из четырех основных компонентов:

- источник монохроматического излучения (лазера);
- система освещения образца и фокусировки лучей;
- светофильтр;
- системы обнаружения и компьютерного контроля.

[http://www.laserportal.ru/content\\_459](http://www.laserportal.ru/content_459)



# Рамановская спектроскопия

- **Суть метода** заключается в том, что через образец исследуемого вещества пропускают луч с определенной длиной волны, который при контакте с образцом рассеивается. Полученные лучи с помощью линзы собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр, отделяющий слабые (0,001% интенсивности) рамановские лучи от более интенсивных (99,999%) релеевских. «Чистые» рамановские лучи усиливаются и направляются на детектор, который фиксирует частоту их колебания.
- Спектроскопия комбинационного рассеяния, молекулярная спектроскопия, использующаяся при неупругом рассеянии света, позволяют идентифицировать колебательные состояния молекул (фононы). В результате, спектроскопия комбинационного рассеяния дает бесценный аналитический инструмент для получения «отпечатков пальцев» молекул, а также мониторинг изменений в структуре молекулярных связей (например, изменения состояния и напряжений и деформаций)

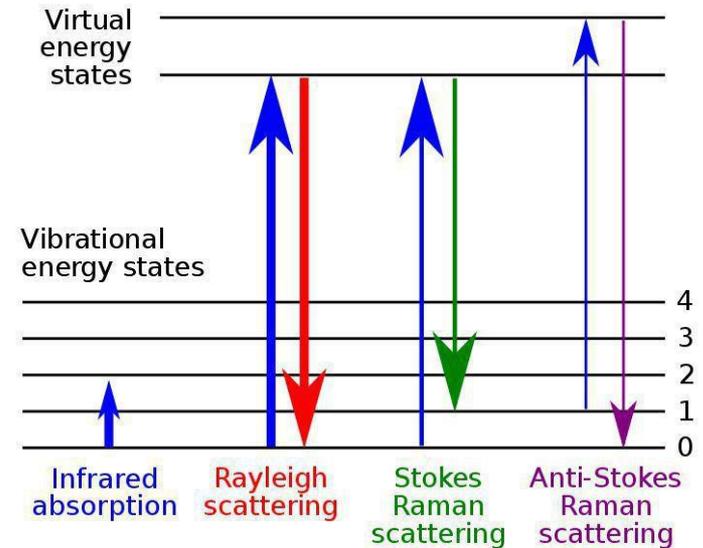
# Рамановская спектроскопия

По сравнению с другими колебательными методами спектроскопии, такими, как ИК-Фурье и БИК, комбинационное рассеяние имеет **несколько основных преимуществ:**

- эффект Рамана проявляется в рассеянном, а не в поглощенном образце света;
- спектроскопия комбинационного рассеяния практически не требует подготовки образцов ;
- нечувствительна к полосе поглощения воды;
- обладает высокой избирательностью, которая позволяет идентифицировать и дифференцировать очень похожие молекулы и химические соединения.

Эти свойства комбинационного рассеяния света облегчают измерение твердых тел, жидкостей и газов, не только напрямую, но и через прозрачные контейнеры, такие как стекло, кварц и пластик.

- На рисунке представлена энергетическая схема упругого и неупругого взаимодействия фотона с веществом. При рэлеевском рассеянии частота отраженного света не меняется. Это "обычное" отражение света от поверхности или из объема вещества. При рамановском рассеянии происходит излучение или, наоборот, поглощение колебания молекулы (фонона в твердом теле). Если при рассеянии частота света уменьшается, такой процесс называется "стоксовское рассеяние". Если, наоборот, частота отраженного света больше, такой процесс называется "антистоксовский".
- Верхние уровни, изображенные на рисунке - виртуальные энергетические уровни. Рамановское рассеяние света происходит "мгновенно". Результат рамановского рассеяния - молекула или вещество переходят на другой колебательный уровень, то есть приобретают, или наоборот, теряют колебательную энергию.



По изменению энергии фотона можно судить об изменении энергии молекулы, т.е. о переходе ее на новый энергетический уровень. В спектре отраженного света появляются дополнительные линии. По положению в спектре этих линий можно определить энергии молекулярных колебаний, а, следовательно, и химический состав вещества. Каждое вещество обладает своим уникальным колебательным спектром, то есть набором частот, которые можно получить спектроскопическими методами.

Анализ спектров комбинационного рассеяния приводит к следующим выводам:

- 1) линии спутников располагаются симметрично по обе стороны от несмещенной линии;
- 2) частоты  $\nu_1$  не зависят от частоты падающего на вещество света, а определяются только рассеивающим веществом, т. е. характеризуют его состав и структуру;
- 3) число спутников определяется рассеивающим веществом;
- 4) интенсивность антистоксовых спутников меньше интенсивности стоксовых и с повышением температуры рассеивающего вещества увеличивается, в то время как интенсивность стоксовых спутников практически от температуры не зависит.
- Объяснение закономерностей комбинационного рассеяния света дает квантовая теория. Согласно этой теории, рассеяние света есть процесс, в котором один фотон поглощается и один фотон испускается молекулой. Если энергии фотонов одинаковы, то в рассеянном свете наблюдается несмещенная линия. Однако возможны процессы рассеяния, при которых энергии поглощенного и испущенного фотонов различны. Различие энергий фотонов связано с переходом молекулы из нормального состояния в возбужденное (испущенный фотон будет иметь меньшую частоту — возникает стоксов спутник) либо из возбужденного состояния в нормальное (испущенный фотон будет иметь большую частоту — возникает антистоксов спутник).

# Оже-спектроскопия

**Оже-спектроскопия электронная** - раздел спектроскопии, изучающий энергетические спектры **оже-электронов**, которые возникают при облучении исследуемого вещества электронным пучком.

Оже-эффект открыл **П. Оже** в 1923 г.; для аналитических целей впервые его использовал **Дж. Ландер** в 1953 г.

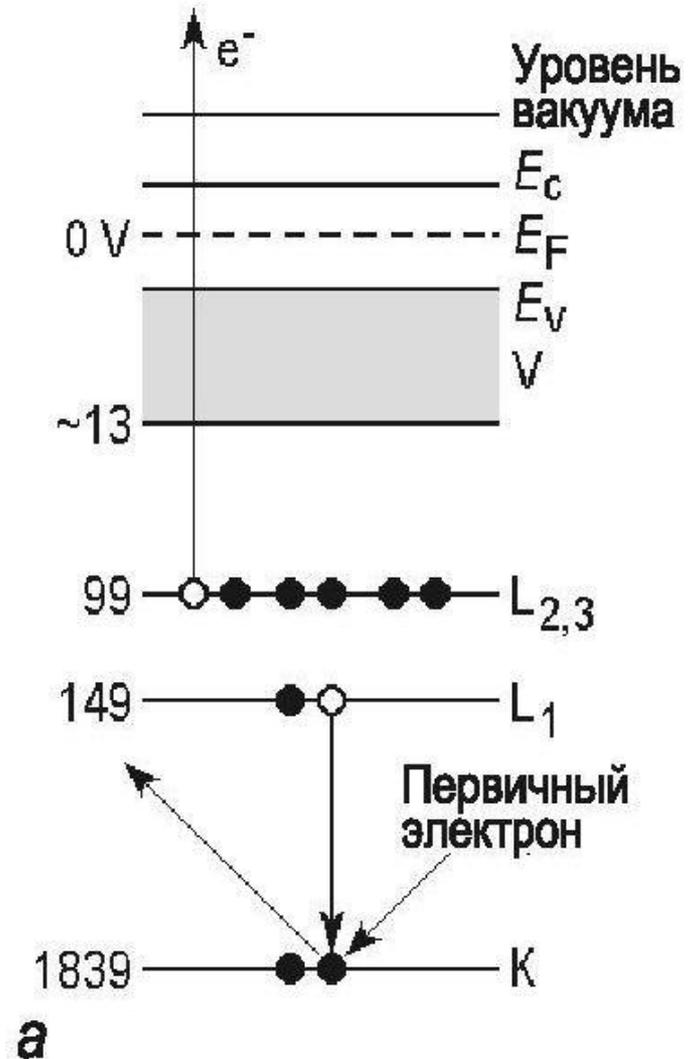
**Основные преимущества:**

- высокая чувствительность при проведении элементного анализа приповерхностной области толщиной 0,5-2 нм,
- быстрота получения информации
- возможность обнаружения всех элементов, следующих за гелием в таблице Менделеева.

Оже-эффект наблюдается у всех элементов периодической системы, начиная с Li, причем его вероятность для легких элементов достигает 0,99 и убывает с увеличением порядкового номера. В твердом теле наряду с переходами между внутренними уровнями атома наблюдаются переходы с участием электронов валентной зоны

# Оже-эффект:

Под действием ионизирующего излучения на одном из внутренних электронных уровней (*K*-уровне) атома образуется вакансия, на которую переходит электрон с более высокого уровня (*L*<sub>3</sub>-подуровня). Возникший при переходе электрона избыток энергии может привести к испусканию рентгеновского фотона (излучательный переход) или к выбрасыванию еще одного электрона, например с подуровня *L*<sub>1</sub> (безызлучательный переход). Этот электрон называют **оже-электроном**, а его кинетическая энергия *E* определяется уравнением:  $E = E_k - E_{L_1} - E_{L_3}$ , где  $E_k$ ,  $E_{L_1}$  и  $E_{L_3}$  - энергии связи электронов на уровнях *K*, *L*<sub>1</sub> и *L*<sub>3</sub> соотв. (с учетом влияния ионизации атома). Оже-переход обозначается  $KL_1L_3$ .



По спектрам оже-электронов можно проводить **качественный и количественный элементный анализ** пробы. Для этого пользуются спектрами в координатах, которые обеспечивают более высокую чувствительность и точность анализа.

- **Качественный анализ:**

Элемент, присутствующий в пробе, идентифицируют по значению кинетической энергии оже-электронов, поскольку эта величина зависит только от энергии связи электронов на электронных уровнях, и, следовательно, определяется природой атомов.

- **Количественный анализ:**

Концентрацию элемента в пробе можно оценить по интенсивности его пика в оже-спектре. Для этого обычно применяют метод внешнего стандарта (эталона) или безэталонный метод.