

Спектроскопические методы для исследования (нано)материалов

Ирина Колесник

Факультет наук о материалах МГУ

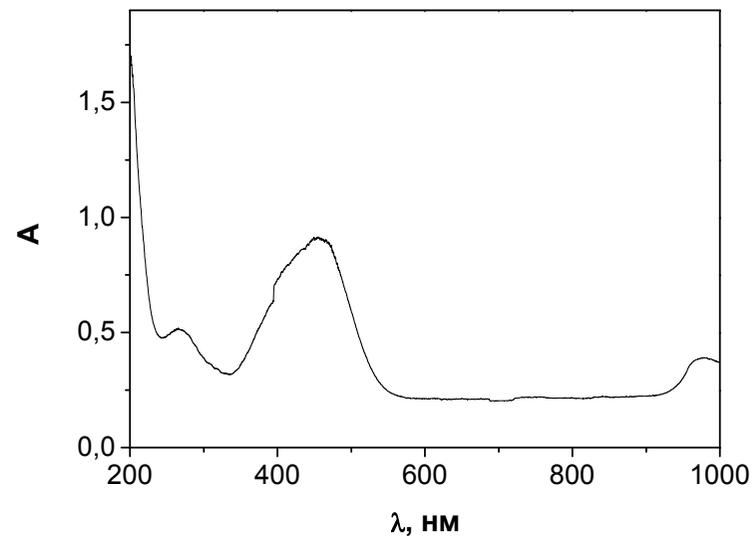
материалы экспериментального тура
IV Всероссийской Интернет – олимпиады
по нанотехнологиям



Основные определения

Спектроскопические методы основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

Спектр – это последовательность квантов энергии электромагнитных колебаний, поглощенных, выделившихся или рассеянных при переходах атомов или молекул из одних энергетических состояний в другие.



Классификация: тип наблюдаемых явлений



Классификация: тип изучаемых объектов

молекулярная

переходы между
уровнями в молекулах

атомная

переходы между
уровнями в атомах

ядерная

процессы в ядрах
атомов

**Спектроскопия в УФ-
и видимой обл.,
ИК-спектроскопия,
микроволновая
спектроскопия,
ЯМР**

**ААС
АЭС
РСМА**

α , β , γ - спектроскопия

Виды переходов

<u>область</u>	<u>Энергия, эВ</u>	<u>длина волны</u>	<u>частота, Гц</u>
Гамма-излучение	$>1,2 \cdot 10^5$	$<0,1 \text{ \AA}$	$>3 \cdot 10^{19}$
Рентгеновское излучение	$1,2 \cdot 10^5 - 1,2 \cdot 10^2$	$0,1 - 100 \text{ \AA}$	$3 \cdot 10^{19} - 10^{16}$
Вакуумный УФ	$1,2 \cdot 10^2 - 6$	10-200 нм	$10^{16} - 10^{15}$
Ближний УФ	6 – 3	200-400 нм	$10^{15} - 7,5 \cdot 10^{14}$
Видимая обл.	3 – 1,7	400-750 нм	$7,5 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14}$
Ближняя ИК обл.	1,7 – 0,5	0,75-2,5 мкм	$4 \cdot 10^{14} - 1,2 \cdot 10^{14}$
Средняя ИК обл.	$0,5 - 2,5 \cdot 10^{-2}$	2,5-50 мкм	$1,2 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{12}$
Дальняя ИК обл.	$2,5 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-4}$	50-1000 мкм	$6 \cdot 10^{12} - 10^{11}$
Микроволновая обл.	$1,2 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-7}$	0,1-10 см	$10^{11} - 10^9$
Радиочастотная обл.	$1,2 \cdot 10^{-7} - 1,2 \cdot 10^{-12}$	0,1-1000 м	$10^9 - 10^5$

Классификация: тип изучаемых объектов

молекулярная

переходы между
уровнями в молекулах

атомная

переходы между
уровнями в атомах

ядерная

процессы в ядрах
атомов

**Спектроскопия в УФ-
и видимой обл.,
ИК-спектроскопия,
микроволновая
спектроскопия,
ЯМР**

**ААС
АЭС
РСМА**

α , β , γ - спектроскопия

Типы переходов

Уровни энергии ядер	$10^5 - 10^7$ эВ	Мессбауэровская спектроскопия
Электронные уровни внутренних оболочек	$10 - 1,2 \cdot 10^5$ эВ	Рентгеновская спектроскопия
Электронные уровни внешних оболочек	$0,1 - 10$ эВ	Спектроскопия в ближней УФ, видимой и ближней ИК областях
Колебания ядер в молекуле относительно положения равновесия	$0,025 - 0,5$ эВ	ИК и КР спектроскопия
Вращательные уровни	$10^{-5} - 10^{-2}$ эВ	Вращательная спектроскопия
Спиновое расщепление электронных уровней	$10^{-5} - 10^{-2}$ эВ	ЭПР
Ядерные спины	$10^{-7} - 10^{-5}$ эВ	ЯМР, ЯКР

Единицы измерения по оси абсцисс

Энергия

Дж эВ

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Длина волны

мкм нм Å

$$E [\text{эВ}] = 1240/(\lambda [\text{нм}])$$

$$E = hc/\lambda$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с}$$
$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

Волновое число

см⁻¹

$$1 \text{ см}^{-1} = 10^7/(\lambda [\text{нм}])$$

Единицы измерения по оси ординат

Оптическая плотность

$$A = - \lg I/I_0$$

% пропускания

$$\%T = (I/I_0) * 100\%$$

Коэффициент поглощения
(случай диффузного отражения)

$$\alpha = (1-R)^2/2R$$

Коэффициент отражения

$$R = 10^{-A}$$

Спектроскопия в УФ и видимой областях

Спектроскопия в УФ и видимой области для исследования материалов

Спектральный диапазон: от 200 нм до 2000 нм

Информация о строении молекул: изучение переходов между молекулярными орбиталями

Аналитическая химия: количественный анализ растворов (закон Бугера-Ламберта-Бера)

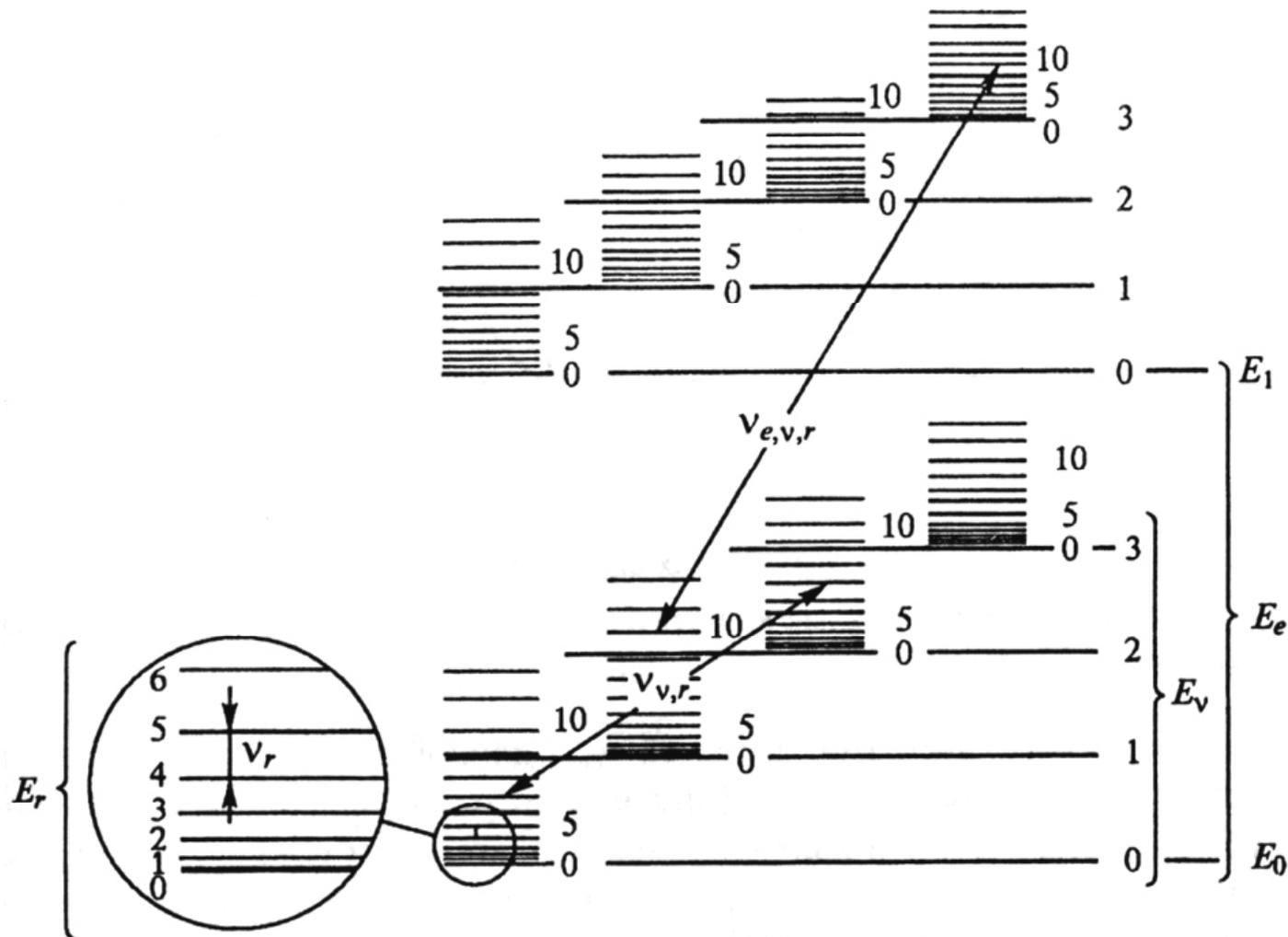
Изучение твердых тел (в т.ч. наноматериалов):

спектры плазмонного резонанса наночастиц металлов

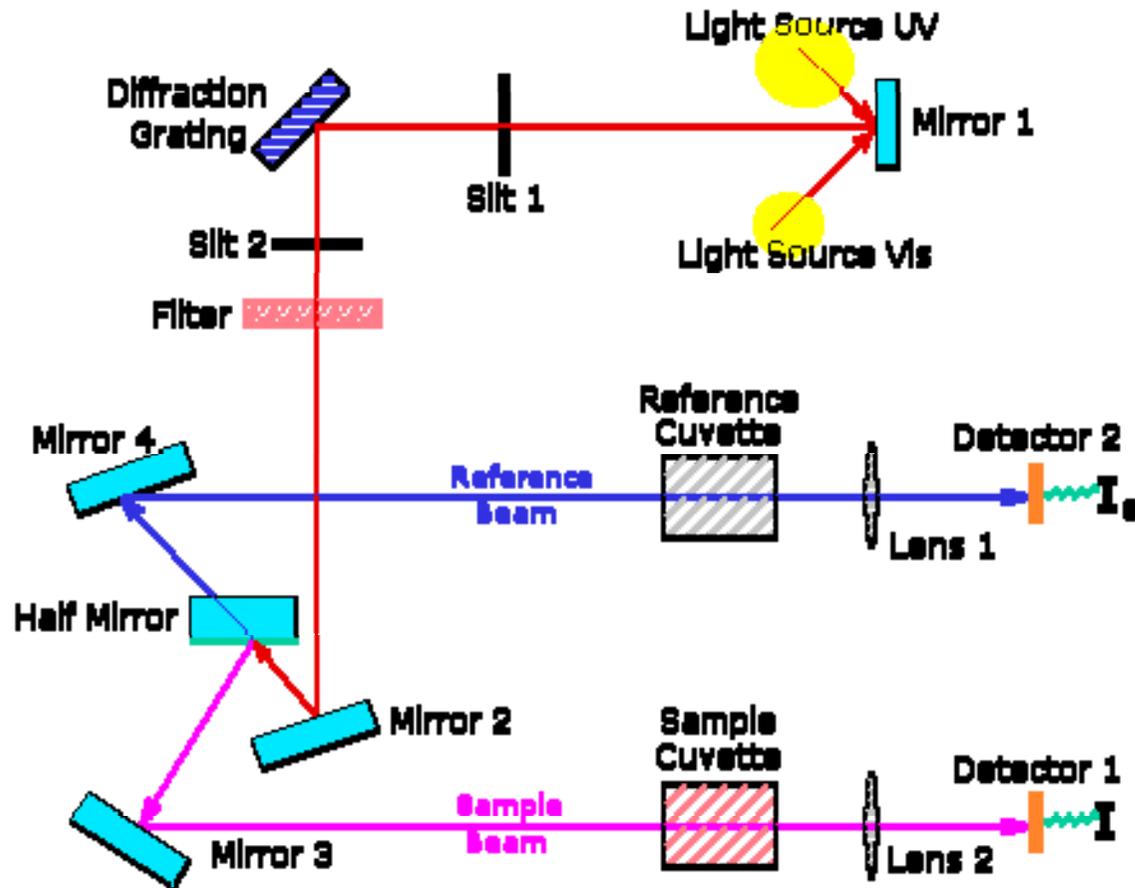
определение ширины запрещенной зоны у полупроводников

спектры поглощения наночастиц полупроводников: экситонные уровни

Спектроскопия в УФ и видимой области для исследования материалов



Измерение спектров в режиме пропускания



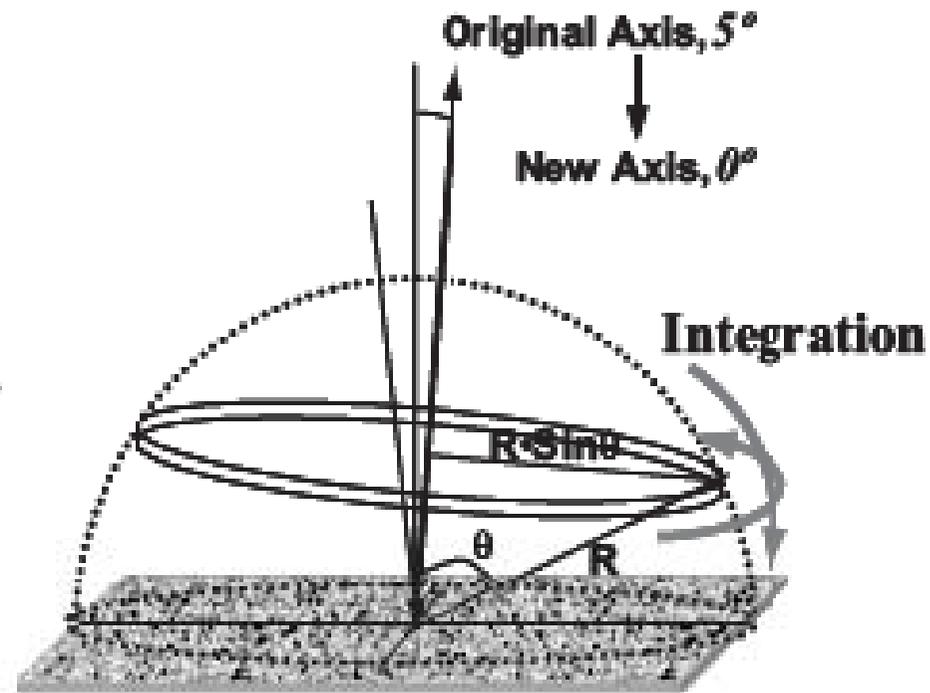
$$A = - \lg I/I_0$$



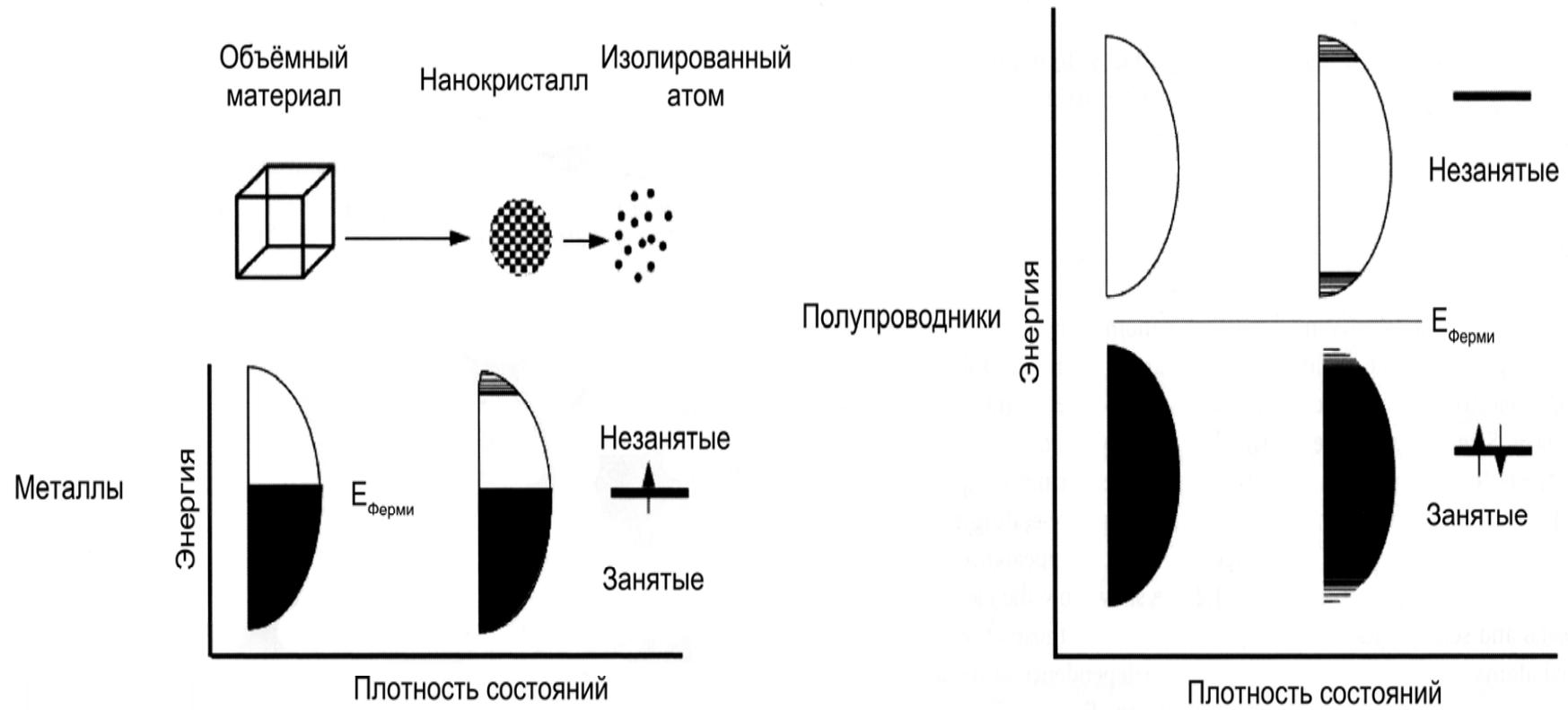
Измерение в режиме СДО

Использование интегрирующей сферы:

$$\alpha = (1-R)^2/2R$$



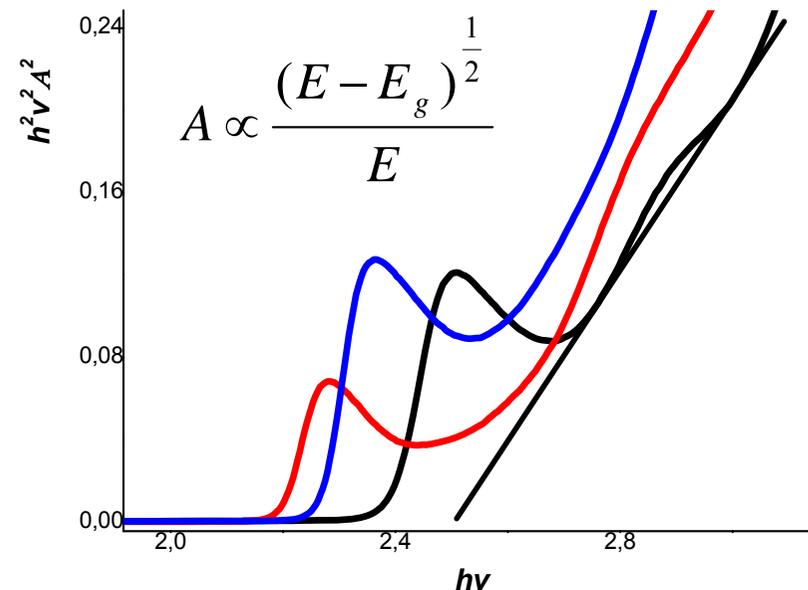
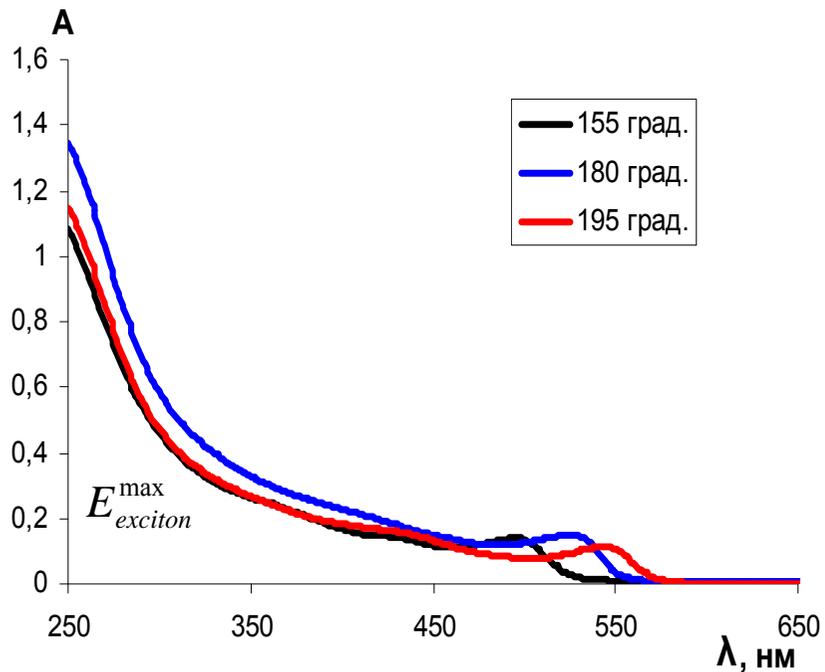
Полупроводниковые наночастицы



Наночастицы разных фракций. Коллоидные растворы в гептане.



Спектры оптического поглощения

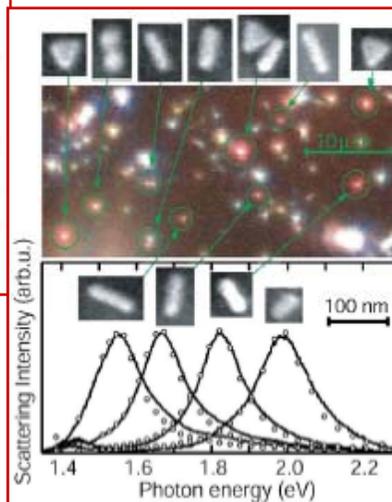
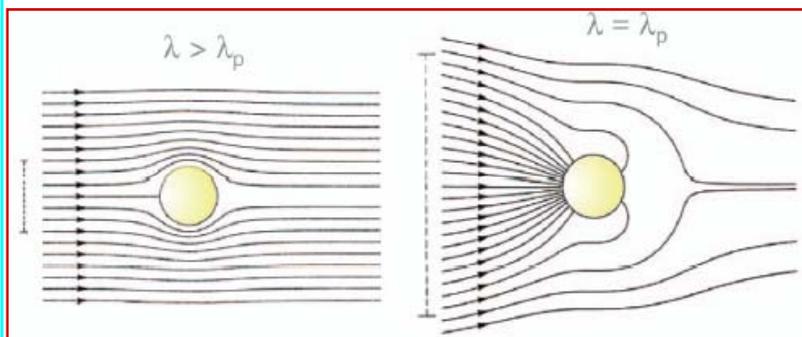
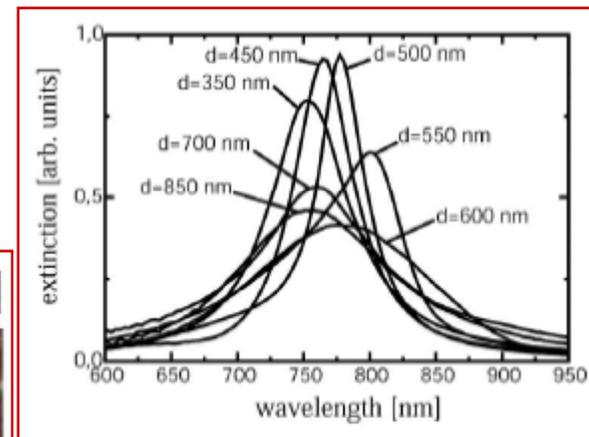
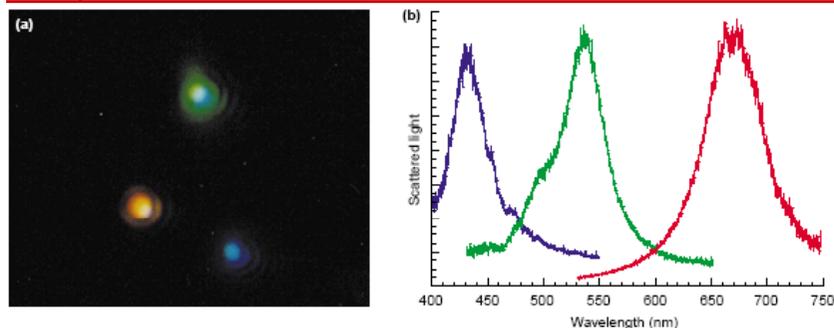
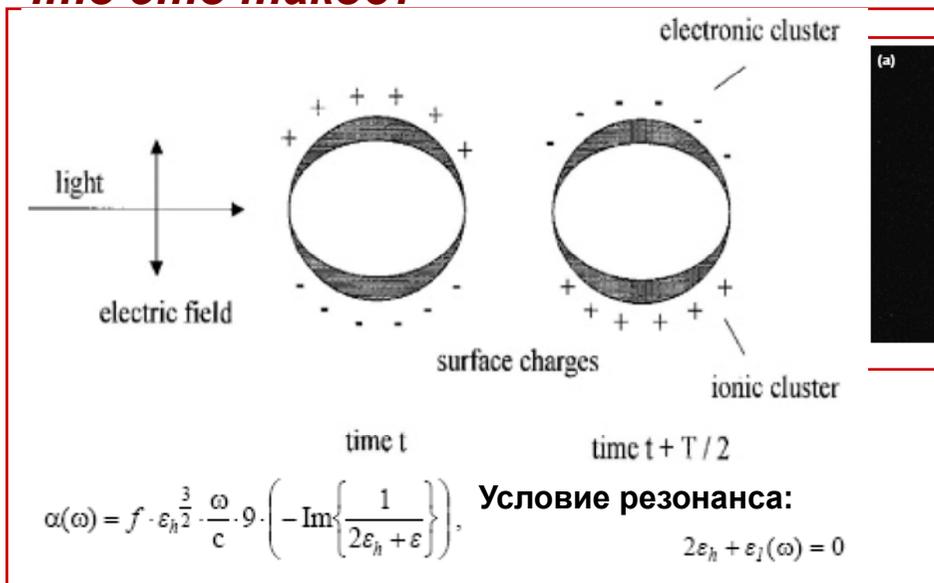


Температура синтеза, °C	Δ , эВ	$E_{exciton}^{max}$, В	Рассчитанный средний диаметр частиц d , нм
155	0,00	2,51	3,9
180		2,35	4,3
195		2,26	4,6

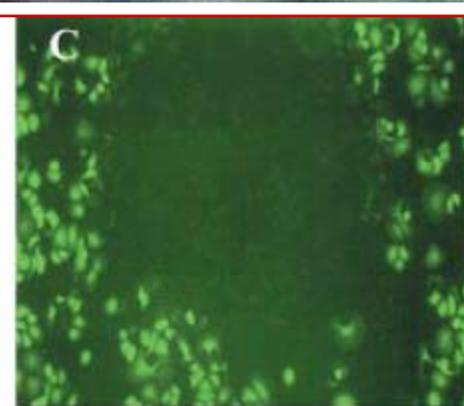
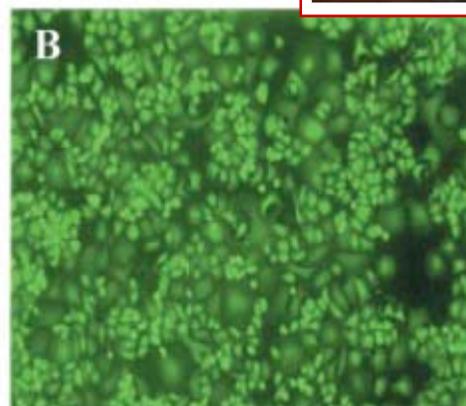
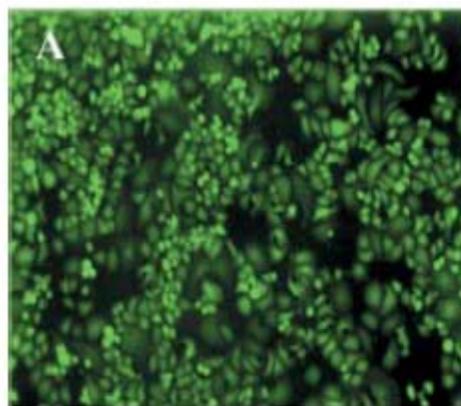
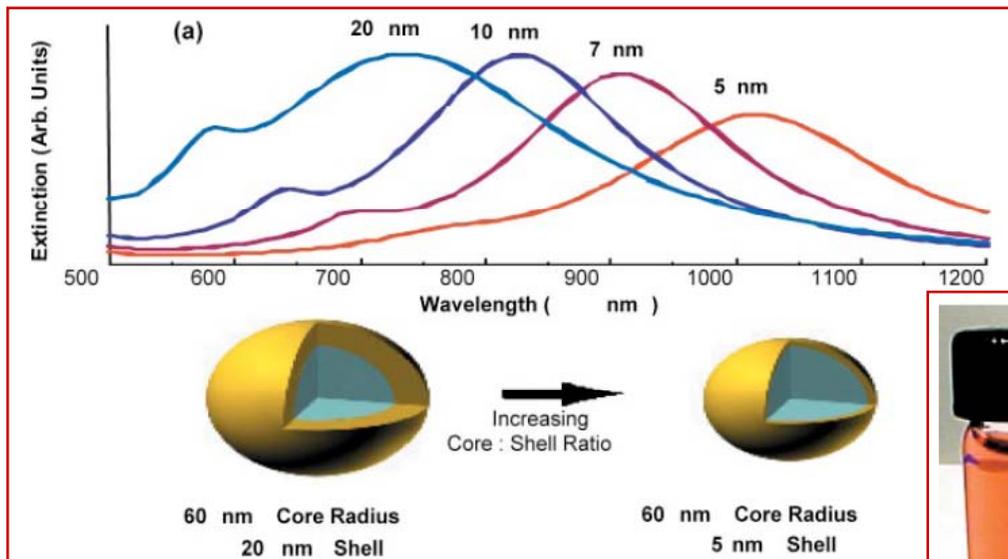
$$E_g = E_{gv} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu r^2}$$

Поверхностный плазмонный резонанс

Что это такое?



Фототермический эффект



ИК-спектроскопия

ИК спектроскопия для исследования материалов

Средняя ИК область: от 5000 см^{-1} до 200 см^{-1}

Информация о строении молекул: изучение внутри- и межмолекулярных связей

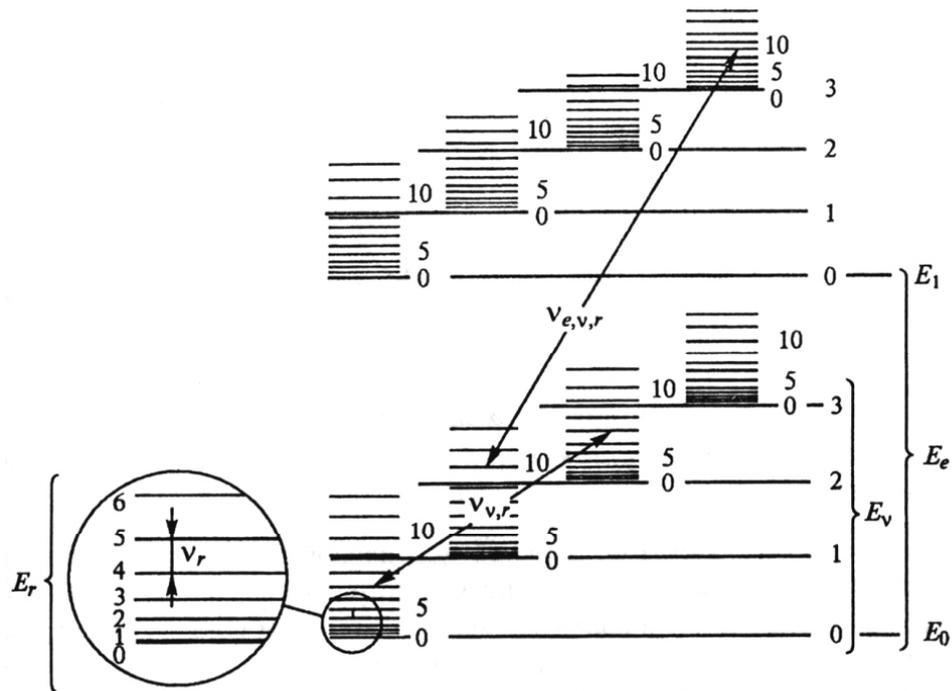
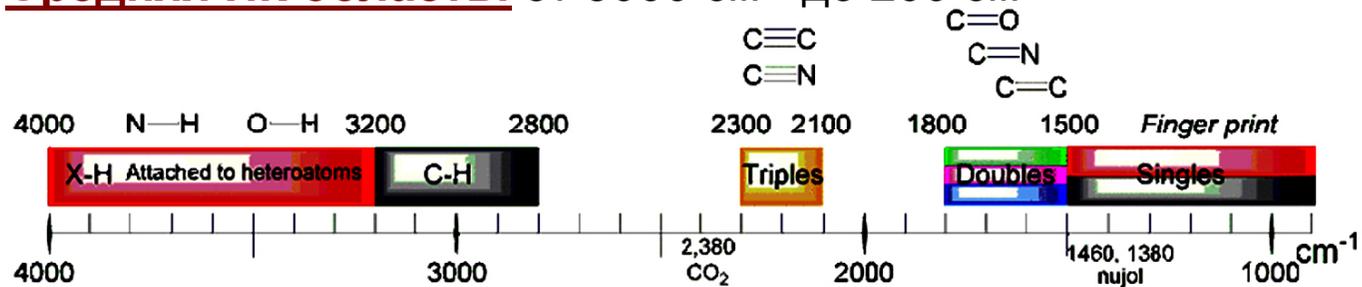
Аналитическая химия: идентификация молекул и молекулярных фрагментов (качественный анализ), анализ количественного состава смесей

Физическая химия: изучение механизмов протекания реакций, активных центров катализаторов

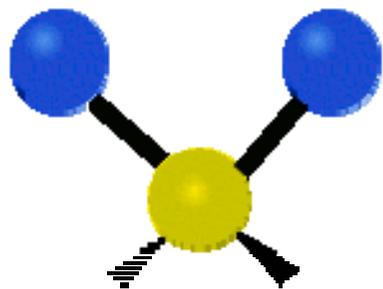
Производство: контроль качества сырья и конечных продуктов

ИК спектроскопия для исследования материалов

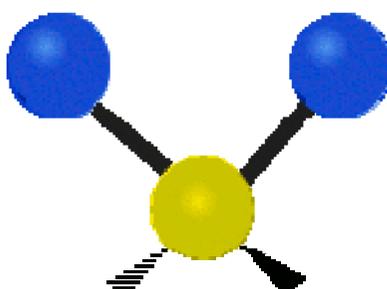
Средняя ИК область: от 5000 cm^{-1} до 200 cm^{-1}



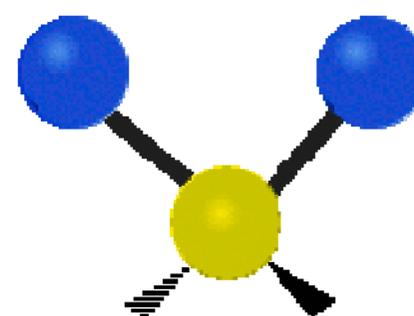
Нормальные колебания трехатомной молекулы



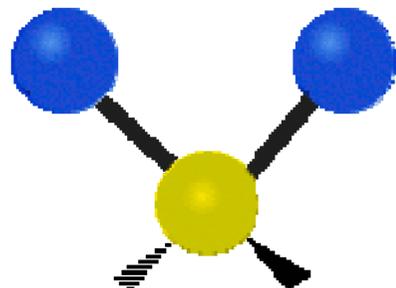
Симметричное
валентное колебание
(ν_s)



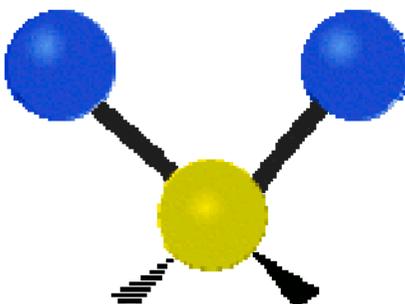
Антисимметричное
валентное колебание
(ν_{as})



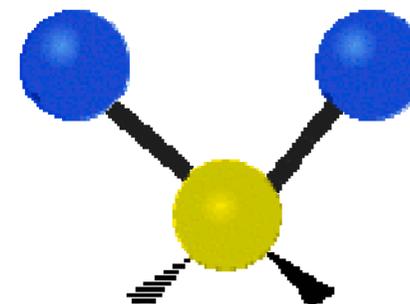
Симметричное
деформационное колебание
(δ)



Деформационное
маятниковое колебание
(ρ)

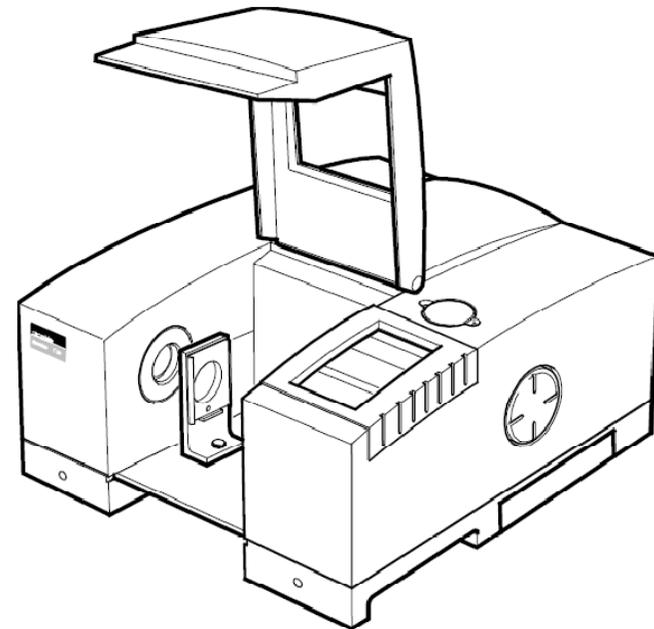
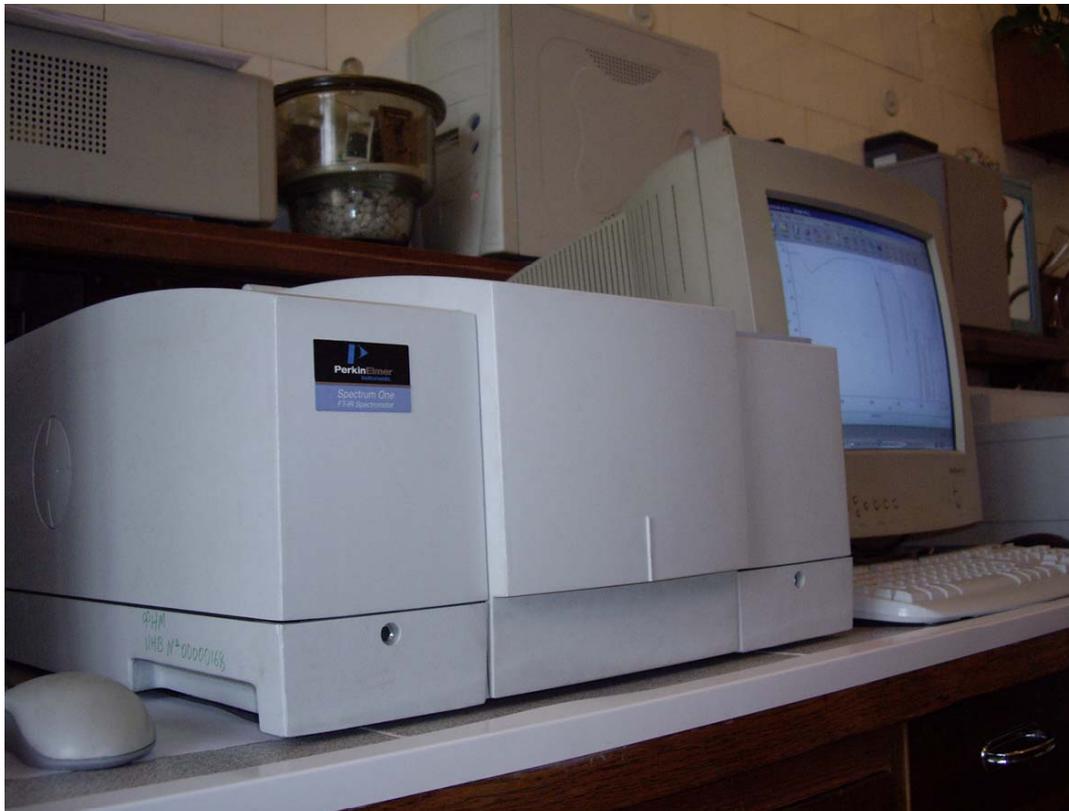


Крутильно-
деформационное
колебание (τ)



Деформационное
вверное колебание (ω)

ИК-спектрометр Perkin Elmer Spectrum One



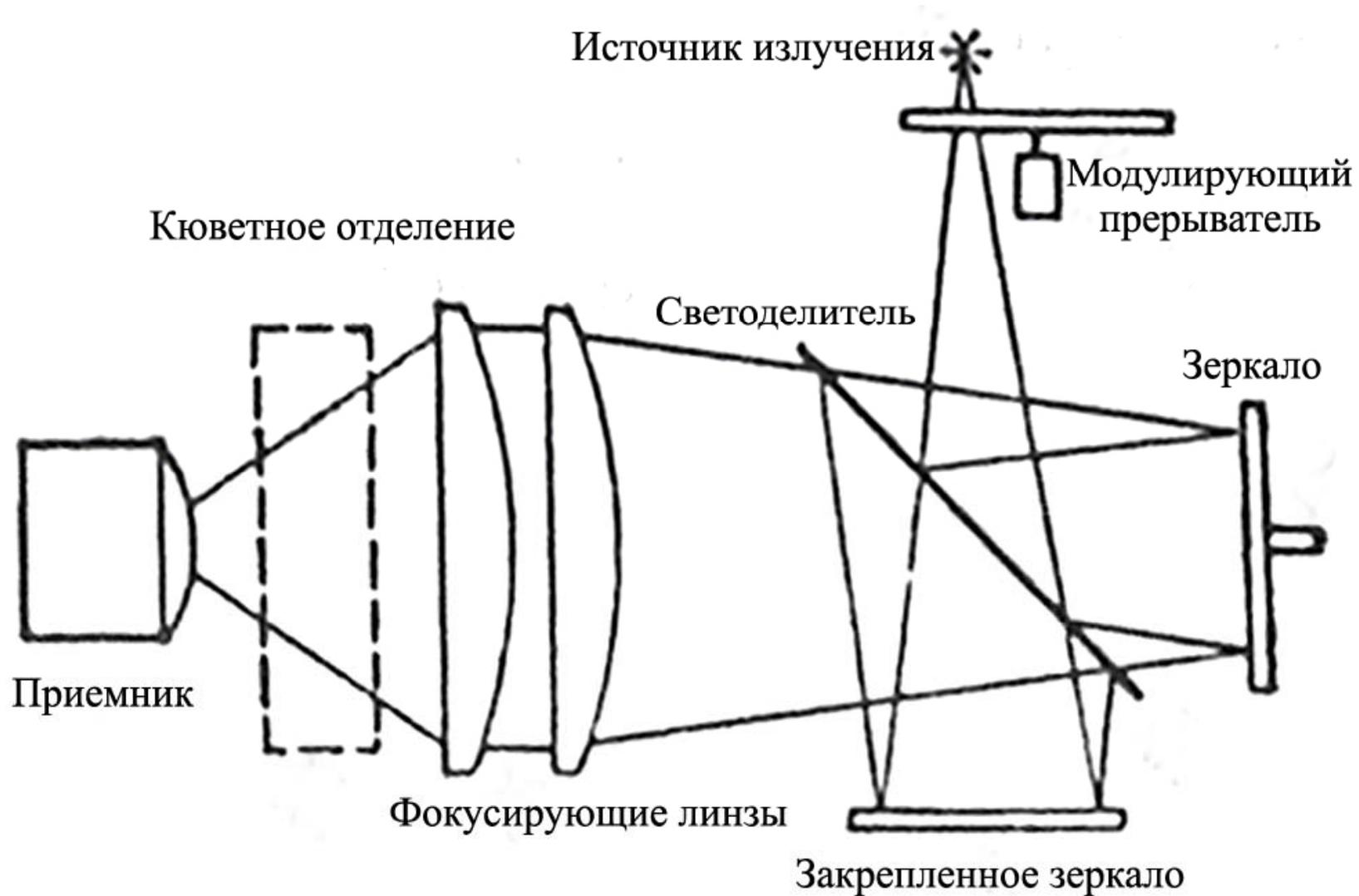
Диапазон: от 4000 см^{-1} до 370 см^{-1}

Разрешение: $0,5\text{ см}^{-1}$

Приставки:

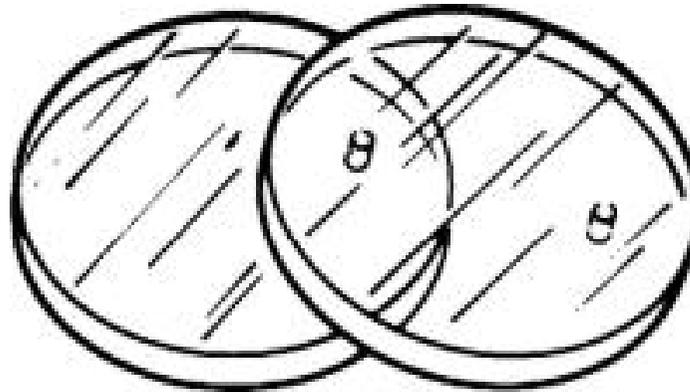
- Для снятия спектров в режиме пропускания
- Для снятия спектров в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)
- Для снятия спектров диффузного отражения (СДО)

Схема ИК-спектрометра



Спектры пропускания

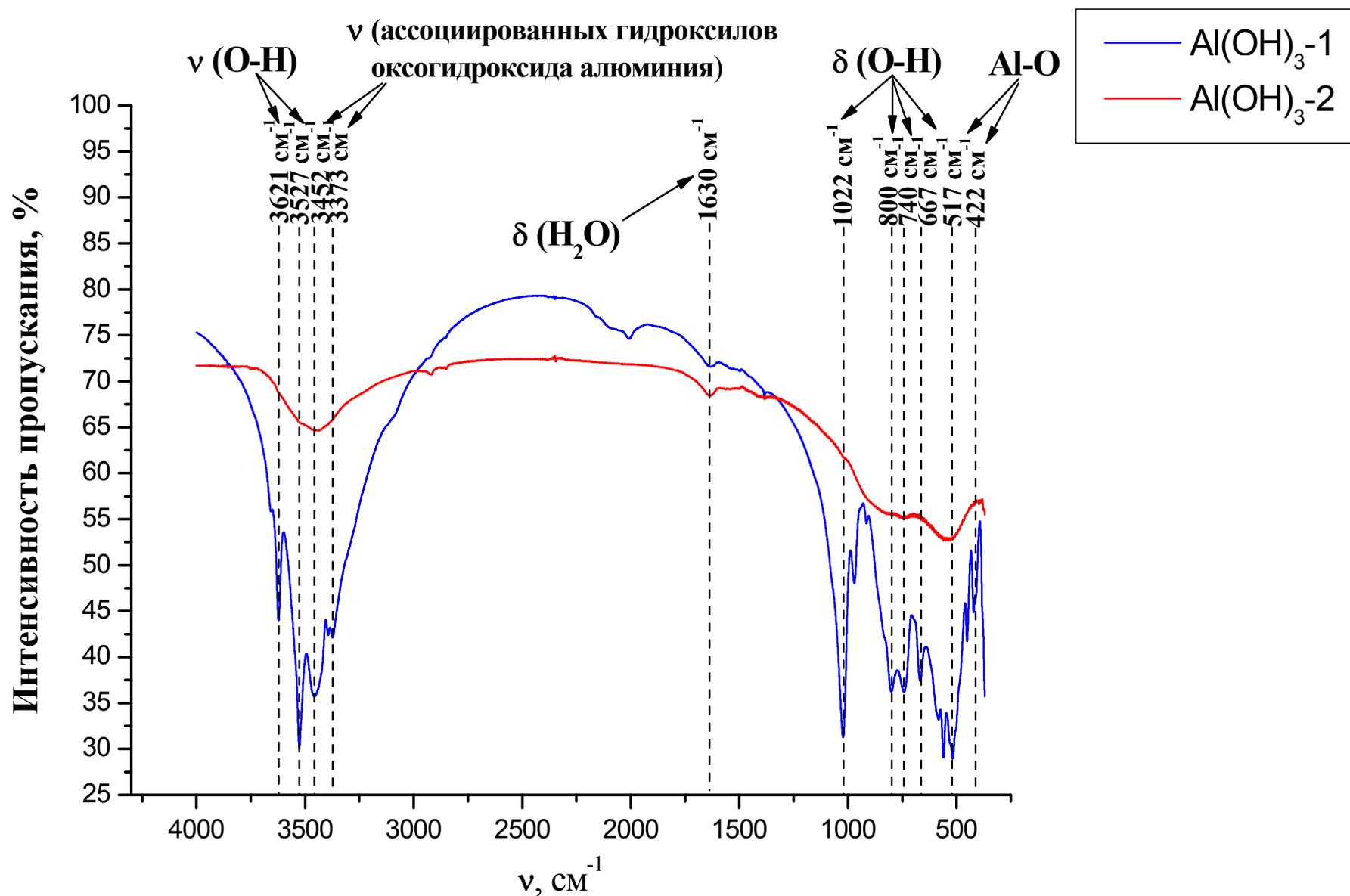
Кювета из KBr: суспензии в минеральном масле и/или ГХБ



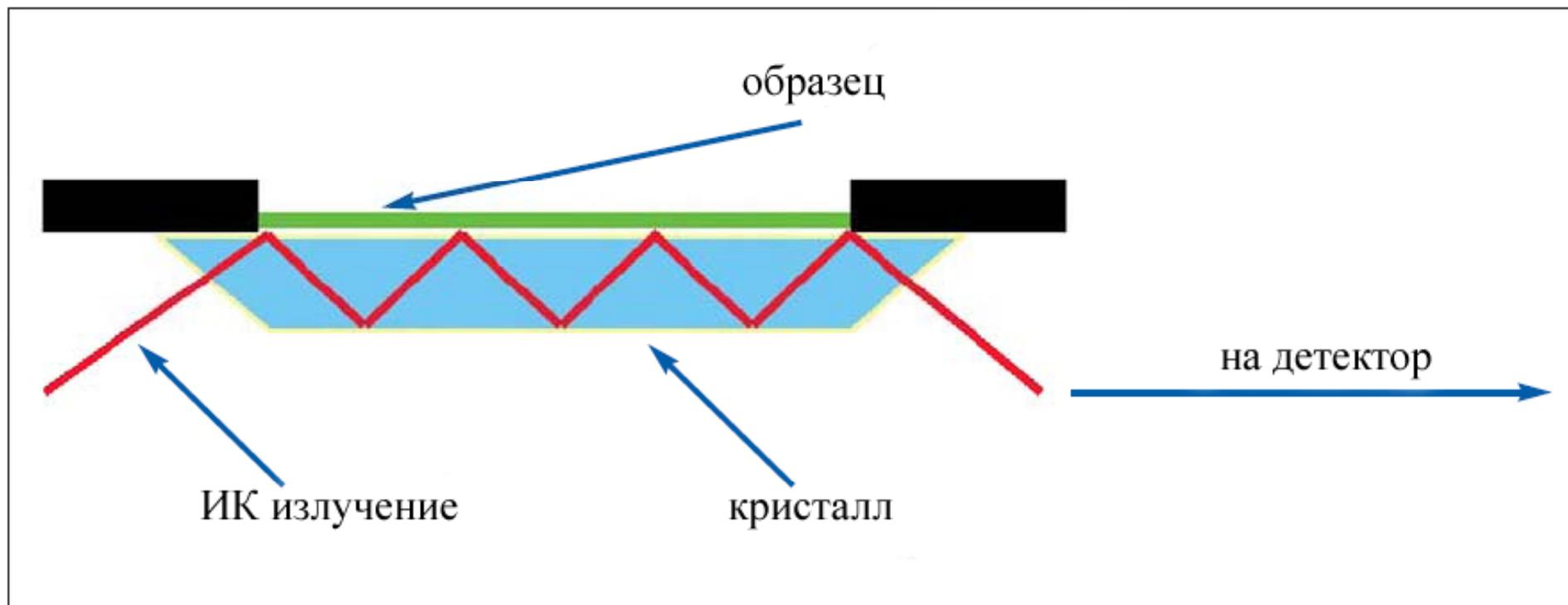
Тонкие таблетки из KBr



ИК-спектры гидроксида алюминия



Принципы НПВО



- n кристалла $>$ n образца
- Хороший контакт образца с кристаллом
- Диапазон: $650-2300 \text{ см}^{-1}$; $2800-4000 \text{ см}^{-1}$

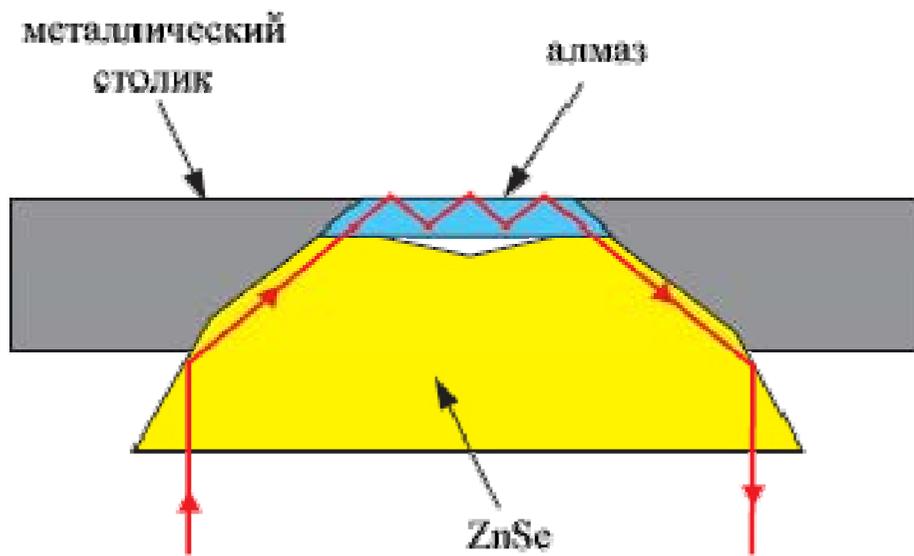
Преимущества НПВО

- Практически не требуется пробоподготовки
- Анализ непрозрачных для ИК образцов

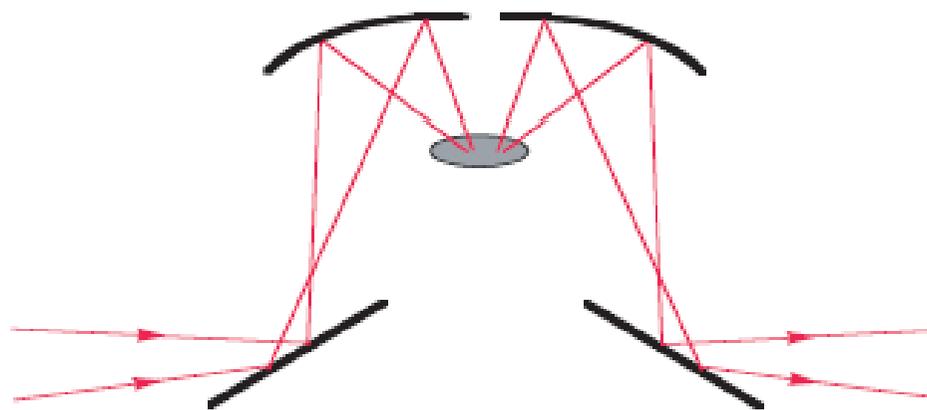
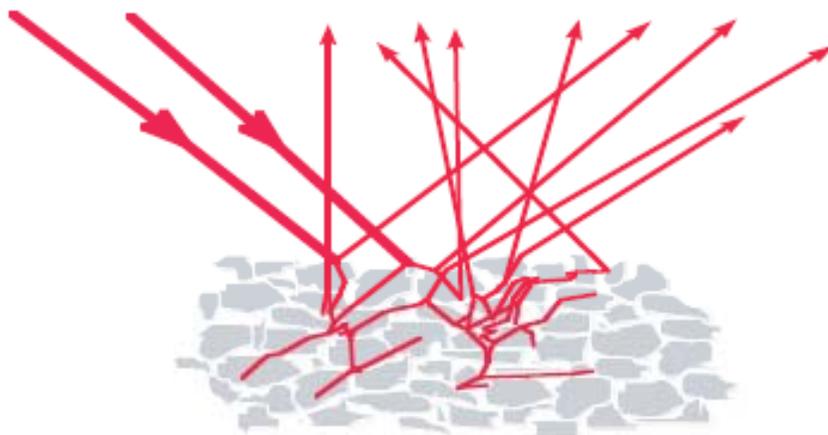
Образцы для НПВО

- Мелкодисперсные порошки
- Твердые образцы с гладкой поверхностью
- Пленки (толще 1 мкм)
- Жидкости

Приставка для НПВО



Диффузное отражение



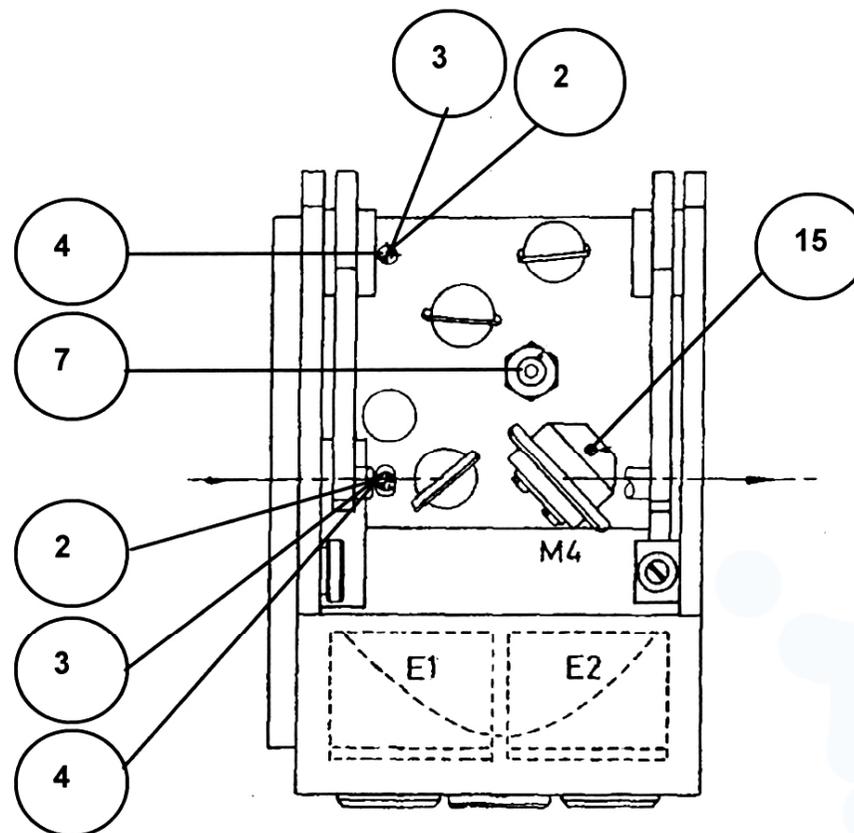
Преимущества диффузного отражения

- Практически не требуется пробоподготовки
- Анализ непрозрачных образцов

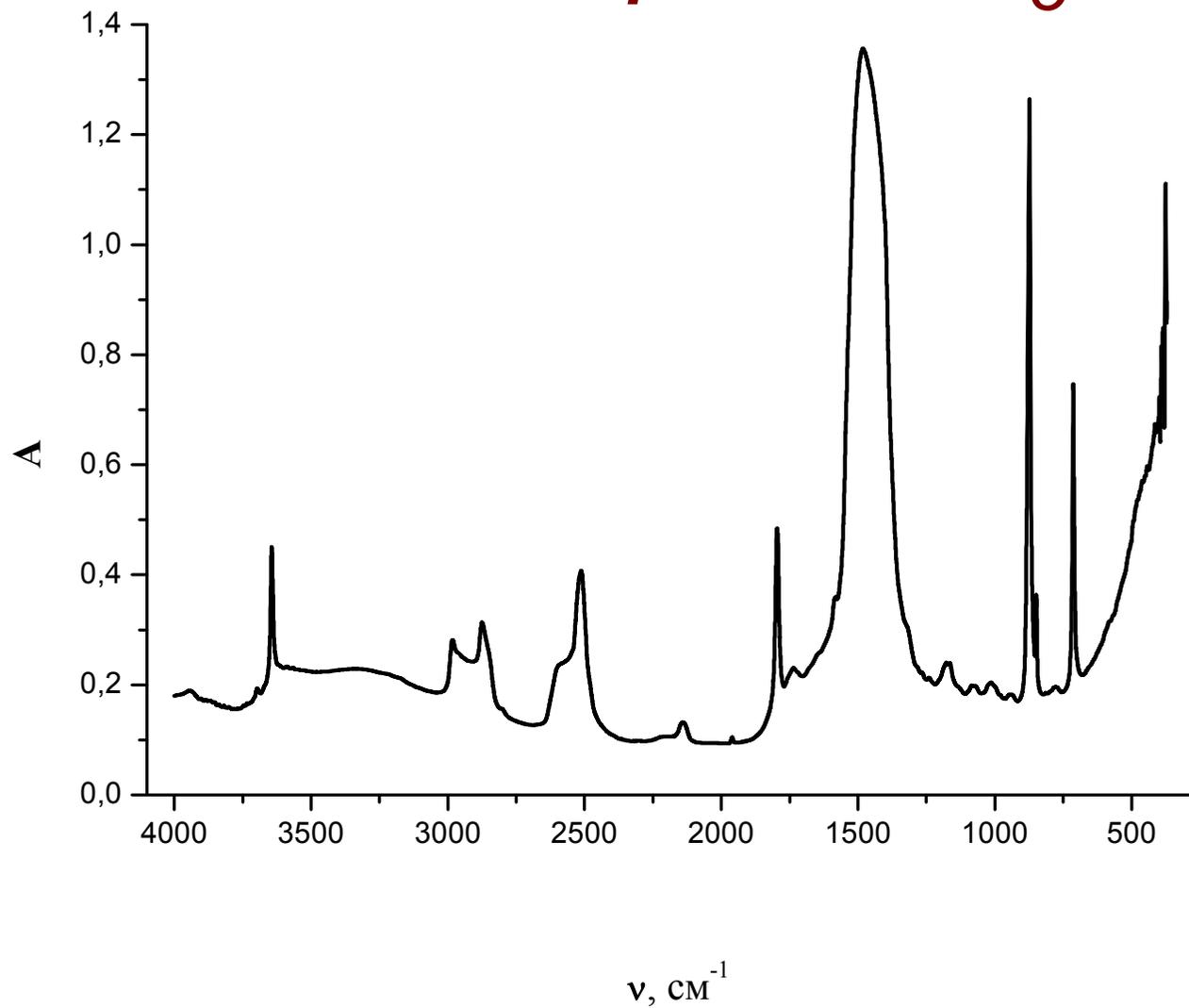
Образцы для диффузного отражения

- Мелкодисперсные порошки
- Частицы с покрытием

Приставка для диффузного отражения



ИК спектр CaCO_3



Анализ ИК-спектров

Открытые базы данных в Интернете:

www.webbook.nist.gov

<http://rruff.info/>

Справочные таблицы

Статьи