

Спектроскопічні методи

Загальний опис

Класифікація спектроскопічних методів

- В більшості спектроскопічних методів вимірюють залежність інтенсивності опромінення I , що пройшло через речовину або розсіяне речовиною, від частоти ν , тобто визначають функцію $I(\nu)$.
- Кожна речовина поглинає електромагнітне опромінення, коливання якого мають строго визначені частоти, при цьому змінюється енергія молекули:

$$\Delta E = E_k - E_n = h\nu$$

де ΔE – зміна енергії системи;

E_k і E_n – енергія системи в вихідному та кінцевому стані;

h – стала Планка; ν – частота опромінення.

- Якщо енергія кінцевого стану E_k вище за енергію початкового стану ($\Delta E > 0$), то відбувається поглинання енергії, при $\Delta E < 0$ – енергія випромінюється.
- Перший випадок відповідає **спектрам поглинання**, другий – **спектрам випромінювання**.

Підгрунття спектроскопічних методів

Поглинання електромагнітного випромінювання пов'язано з переходом молекул речовини на більш високий енергетичний рівень.

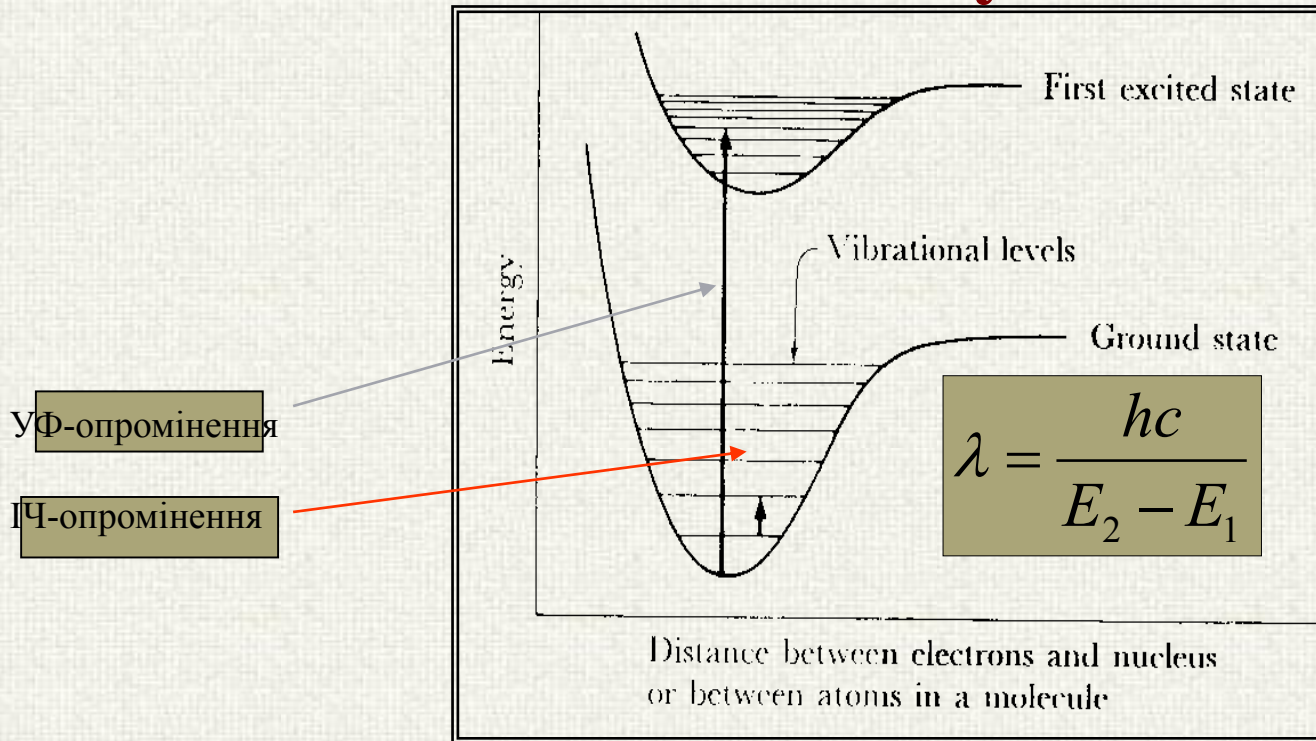
Внутрішня енергія молекул квантована, тому кількість поглинутої енергії може мати тільки строго визначені значення. Поглинається випромінювання тільки окремої частоти і лише в тому випадку, коли квант випромінювання відповідає різниці між двома енергетичними рівнями опромінюваної речовини.

Переходами між рівнями енергії E_k і E_n «керують» правила відбору, тому не всі переходи можливі. Область інтенсивного поглинання випромінювання називають **полосою**, а сукупність полос являє собою **спектр поглинання**.

Підгрунття спектроскопічних методів

- **Таким чином:** кожен тип змін енергетичних рівней молекул відбувається в окремій області частот коливань. Для дослідження будови молекул найчастіше використовують області, які різняться енергією квантів:
- а) найбільше енергії потребує збудження електронів, ця енергія відповідає випромінюванню в **ультрафіолетовій і видимій області (електронна спектроскопія)**;
- б) менші витрати енергії необхідні для зміни коливальних рівней молекул, пов'язаних із зміною довжини зв'язків та кутів між атомами; такі зміни викликають поглинання в **інфрачервоній області (коливальна спектроскопія)**;
- в) ще менша енергія необхідна для переорієнтації спінів ядер, її можна викликати квантами **радіочастотного випромінювання (спектроскопія ядерного магнітного резонансу)**.

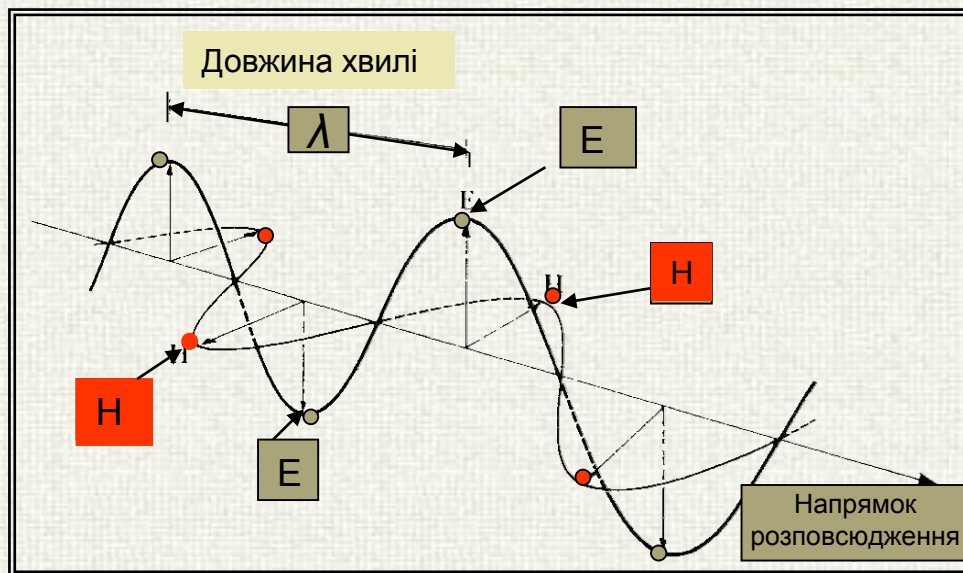
Електронні і коливальні переходи в атомі або молекулі



Діаграма типових рівней енергії ілюструє головні стани і перший збуджений стан в атомі або молекулі. Коливальні рівні головного стану надано тонкими горизонтальними лініями. Перехід між двома коливальними рівнями показано короткою стрілкою. Можливий перехід між нижнім рівнем основного стану і четвертим рівнем першого збудженого стану показано довгою стрілкою.

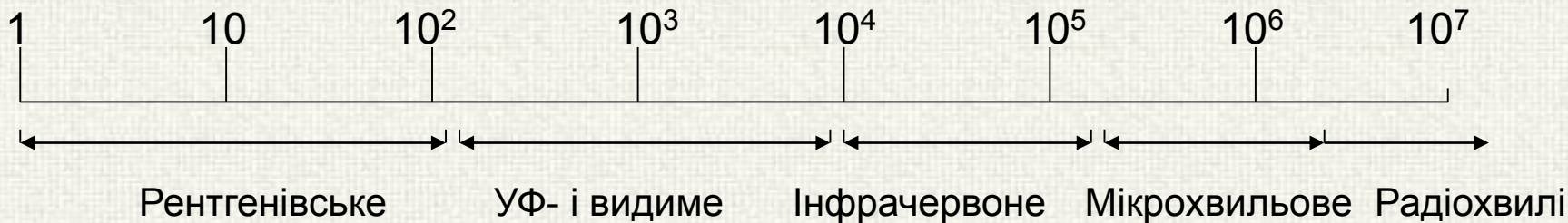
Електромагнітні коливання

$$E = hc / \lambda$$



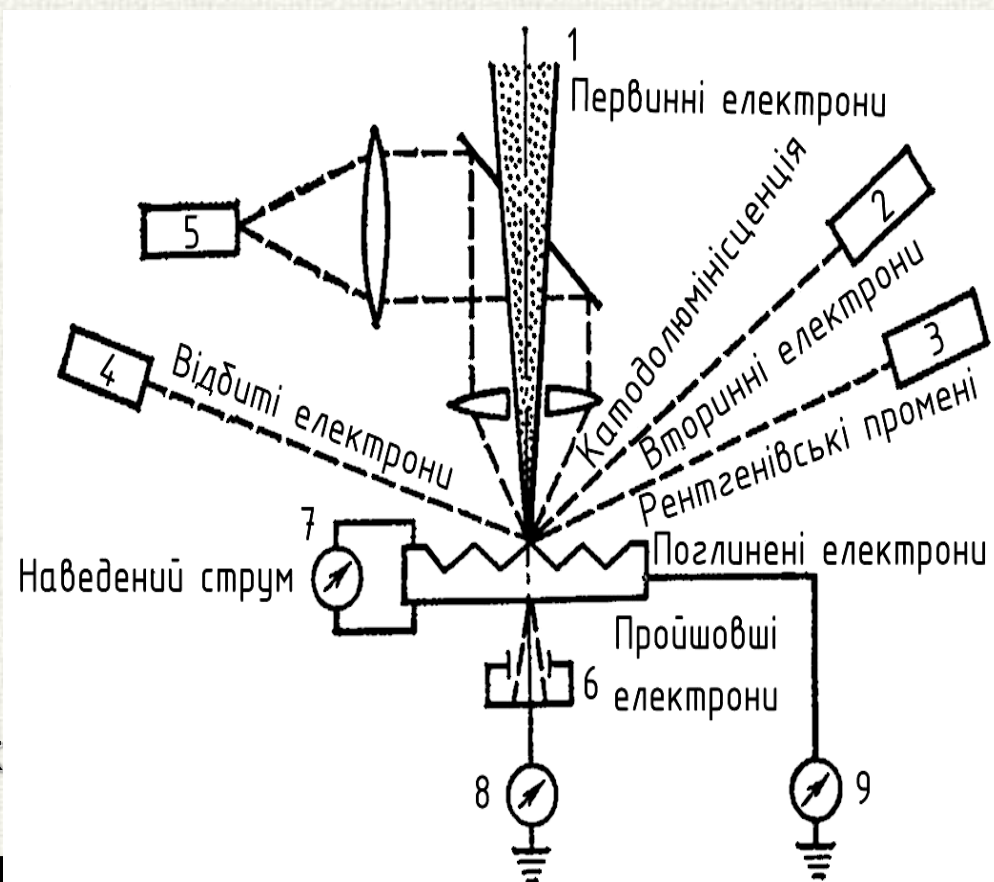
$$E = h \nu$$

Довжина хвилі випромінювання, Å



Фізичні явища, що виникають при взаємодії електронного пучка з об'єктом, та схема їх реєстрації

- 1- первинний пучок електронів
- 2- детектор вторинних електронів
- 3- детектор рентгенівських променів
- 4 – детектор відбитих електронів
- 5- детектор світлового випромінювання
- 6- детектор електронів, які пройшли через зразок
- 7- контроль наведеного струму
- 8 – реєстрація струму електронів, що пройшли зразок
- 9 - реєстрація струму електронів, поглинутих зразком



Характеристики спектроскопічних методів

Випромінювання	Довжина хвилі λ , см	Частота ν , Гц	Енергія переходу E , еВ	Процеси, що відбуваються з частинками (метод)
Гамма промені	10^{-10} - 10^{-8}	10^{20} - 10^{18}	$\sim 10^7$	Зміни в енергетичному стані ядер (γ - резонанс)
Рентгенівське	10^{-8} - 10^{-6}	10^{19} - 10^{16}	10^2 - 10^5	Зміни енергетичного стану внутрішніх електронів атомів (рентгеноскопія)
Ультрафіолетове - дальнє - ближнє	10^{-6} - $2 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{16}$ - 10^{15} 10^{15} - $8 \cdot 10^{14}$	$\sim 10^2$ ~ 10	Зміна енергетичного стану зовнішніх електронів (УФ-спектроскопія)
Видиме	$4 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{14}$ - 10^{14}	~ 10	-//- (УФ-спектроскопія)
Інфрачервоне - ближнє - дальнє	$\sim 10^{-4}$ 10^{-4} - 10^{-2}	10^{14} - 10^{13} 10^{13} - 10^{11}	$\sim 10^{-1}$ $\sim 10^{-2}$	Коливання атомів у молекулі (ІЧ і КР спектроскопія)
Мікрохвильове	10^{-2} - 10^2	10^{11} - 10^{10}	10^{-5} - 10^{-3}	Коливання атомів у кристалічних ґратках (обертальні спектри)
Короткі хвилі	10^2 - 10^4	10^9 - 10^6	10^{-7} - 10^{-5}	Зміна енергетичного стану спінів ядер і електронів (ЯМР, ЕПР, ЯКР)

Експериментальні методи визначення структури молекул

- Для визначення структури молекул застосовують так звані "**параметри молекул**", до яких відносять **довжину зв'язків** між парами атомів АВ та **кути між зв'язками**.
- Важливим елементом структури молекул є наявність **симетрії**, сукупність характеристик якої (площа симетрії, вісь симетрії деякого порядку, дзеркально-поворотна вісь деякого порядку, центр симетрії) може мати лише визначені комбінації, які об'єднують в так звані **точкові групи** і вносять до числа необхідних елементів, що визначають тим чи іншим методом.

Метод	Параметри молекули	Симетрія молекули
Обертальні спектри	+	+
Коливальні спектри	-	+
Обертальні спектри КР	+	+
Коливальні спектри КР	-	+
Дифракція електронів	+	+
Дифракція рентгенівських променів	+	+
Дифракція нейтронів	+	+
Дипольні моменти	-	+
ЯМР	+	+

Спектрофотометр С – 115 ПК



Електронна мікроскопія

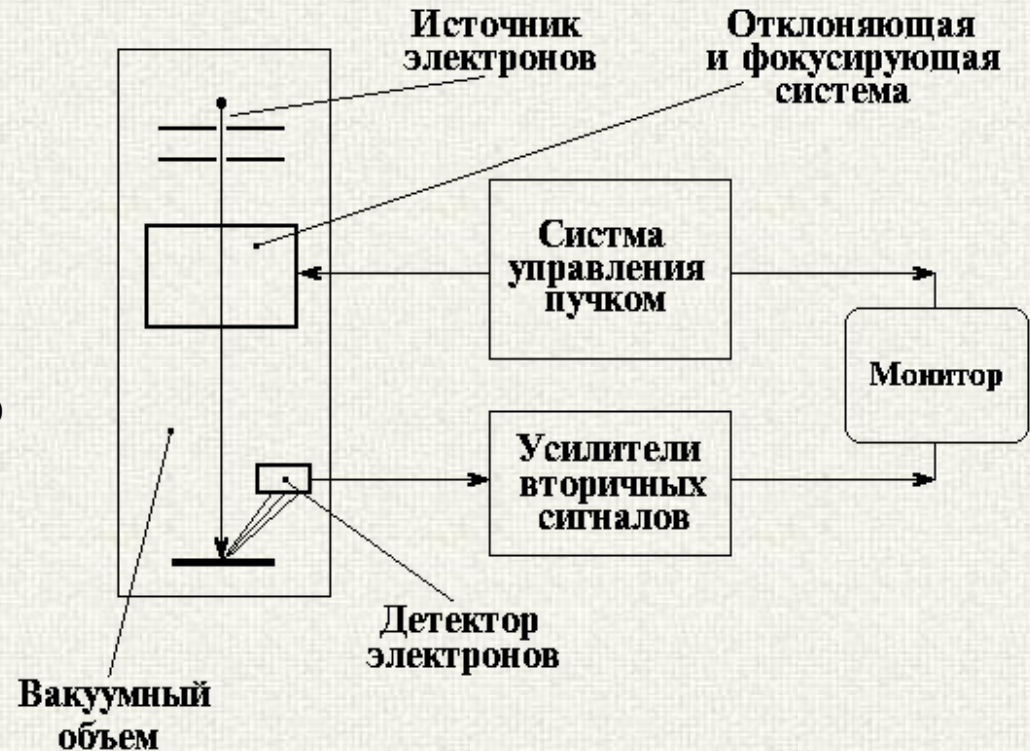
SEM, PEM, ACM

Електронна мікроскопія

Довжина хвилі електрона залежить від прискорюючого потенціалу

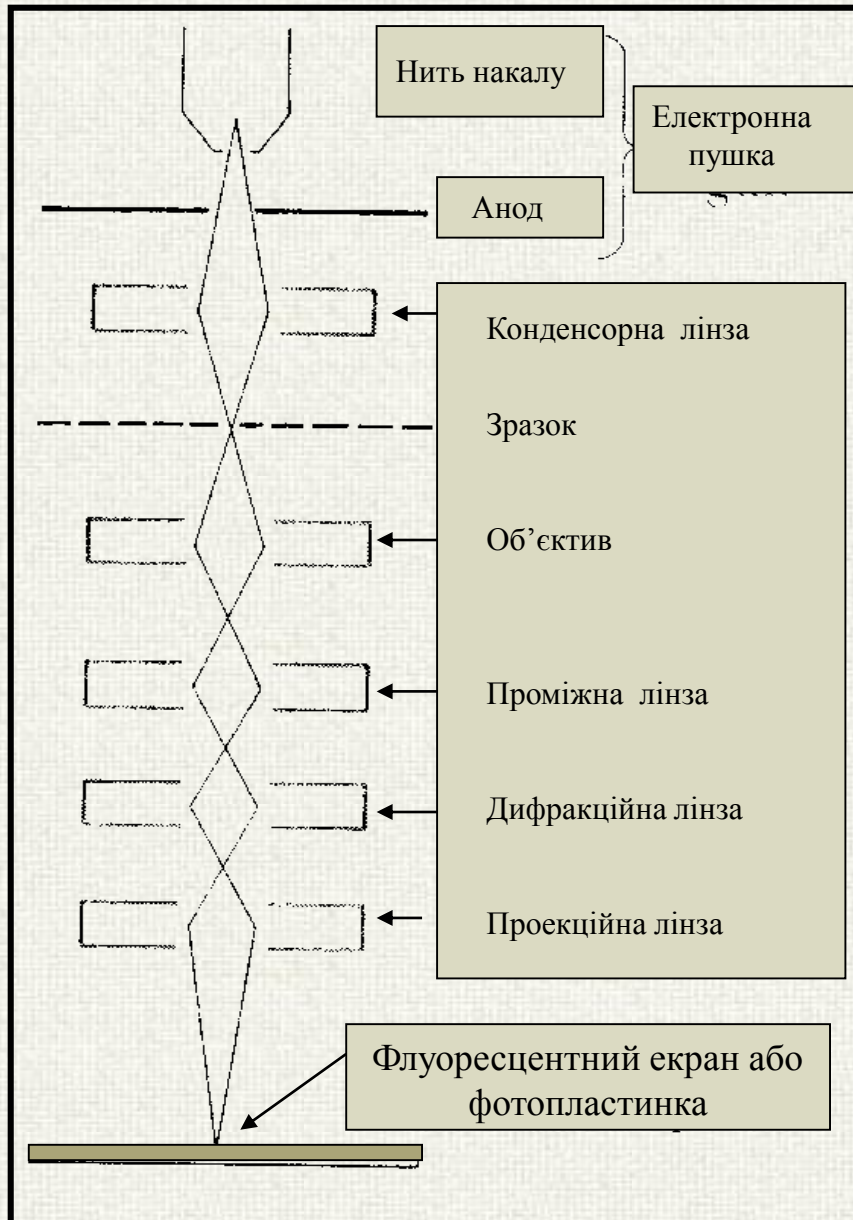
$$\lambda = \frac{12.5}{\sqrt{U}}$$

і довжина хвилі електронів, прискорених в полі 90 кV, дорівнює 0.04 Å, тобто набагато коротша, ніж довжина хвилі рентгенівських променів, тому за допомогою електронної мікроскопії можна одержати роздільну здатність краще, ніж з дифракції рентгенівських променів.



Спрощена схема PEM

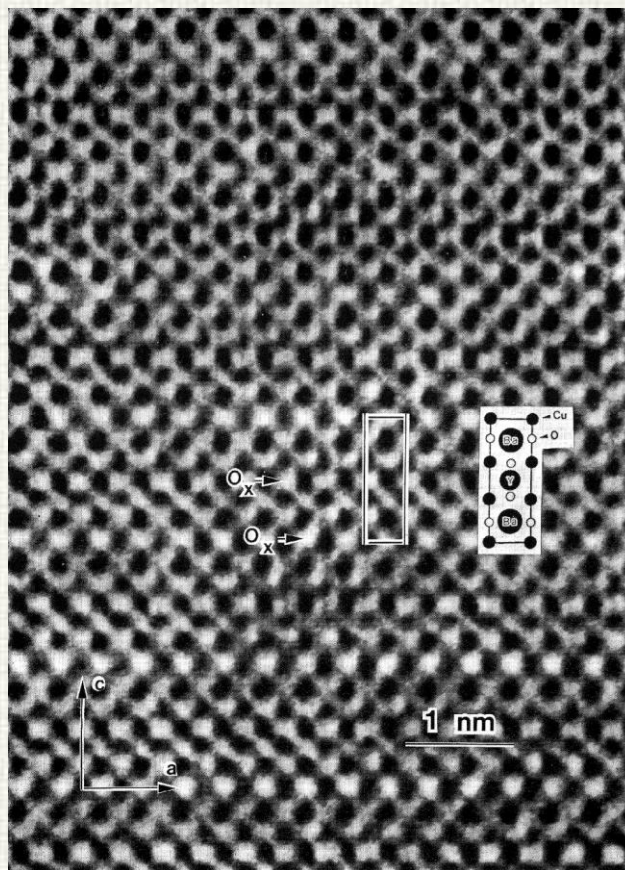
Оптична система електронного мікроскопу



Чотири головні відміни оптичного мікроскопу (ОМ) від електронного (ЕМ)

- 1) Електрони сильно поглинаються повітрям. Через це, на відміну від оптичного мікроскопу, зразок в ЕМ завжди повинен знаходитися в глибокому вакуумі.
- 2) Збільшення в ЕМ може змінюватись за рахунок зміни струму, що тече через лінзи; в оптичному мікроскопі збільшення для даної лінзи є сталим.
- 3) Через особливості будови зображення сьогоднішні електромагнітні лінзи працюють при дуже малій апертурі (0.0005), що зумовлює практичну межу розділення близько 4Å (0,4 нм).
- 4) В електромагнітних лінзах у тій чи іншій степені в присутня аберація

ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ ВИСОКОЇ РОЗДІЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ

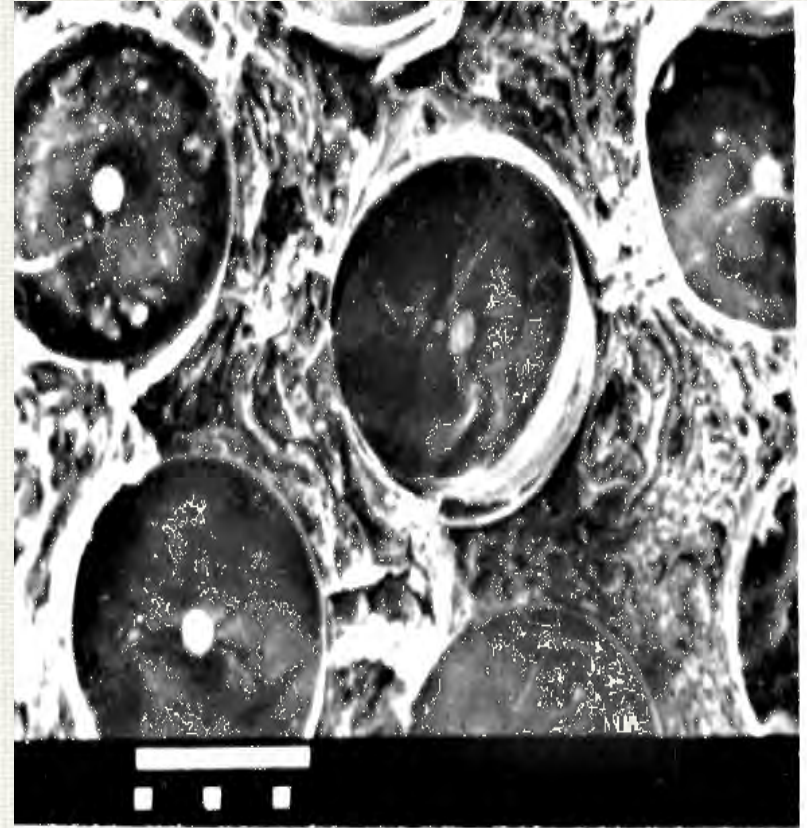


ЕМ зображення $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

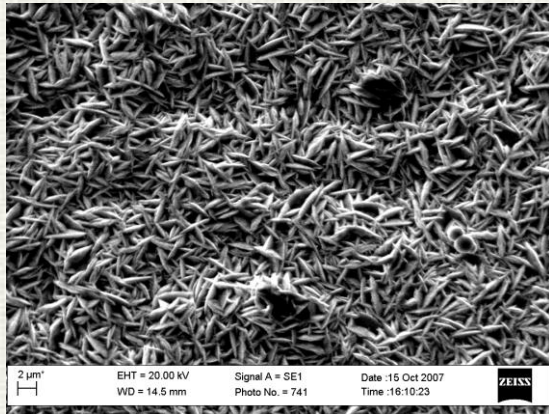


РАСТРОВА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ (REM)

Структура зламу поверхні композитного матеріалу на основі В-АІ сплавів. Видно волокна *B*, осадженого на тонкі волокна *W*, і структуру матриці сплаву *B-АІ*. Волокно має достатньо складну структуру - в центрі розташована тонка нитка з чистого *W*, по периферії - бориди вольфраму, а на поверхні існує шар чистого *B*. Матеріал матриці щільно обіймає волокна боридів вольфраму.

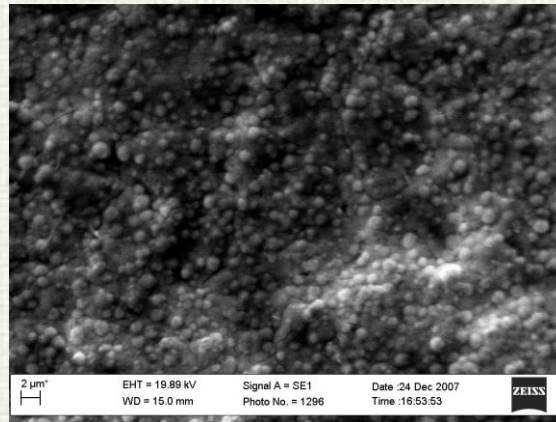


**ЕМ покриттів Со-Мо, осаджених імпульсним струмом густиною : 3 (а, б) і 8 (в) А/дм²,
 $t_i/t_n = 2 / 10$ мс, $T = 20-25$ °С. Збільшення x2000**



a

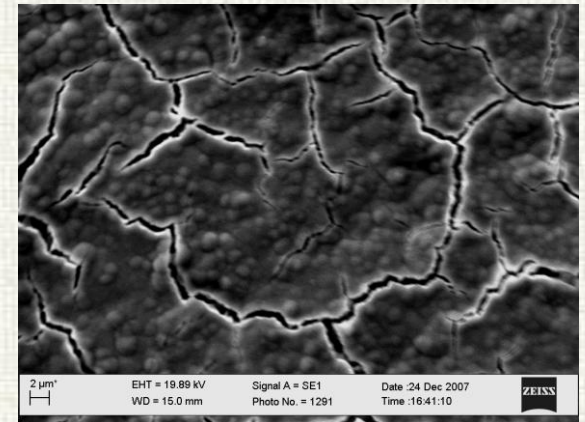
Со – 99,7
Мо – 0,3



б

Склад покриттів (ат. %)

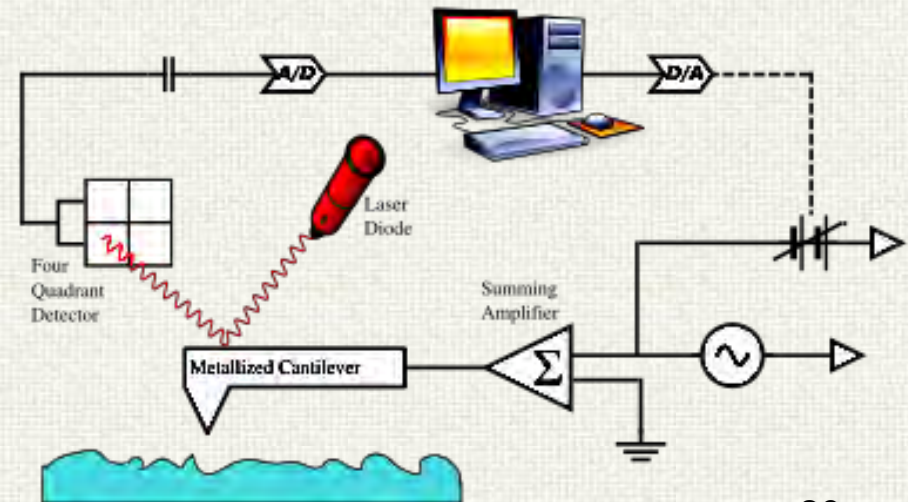
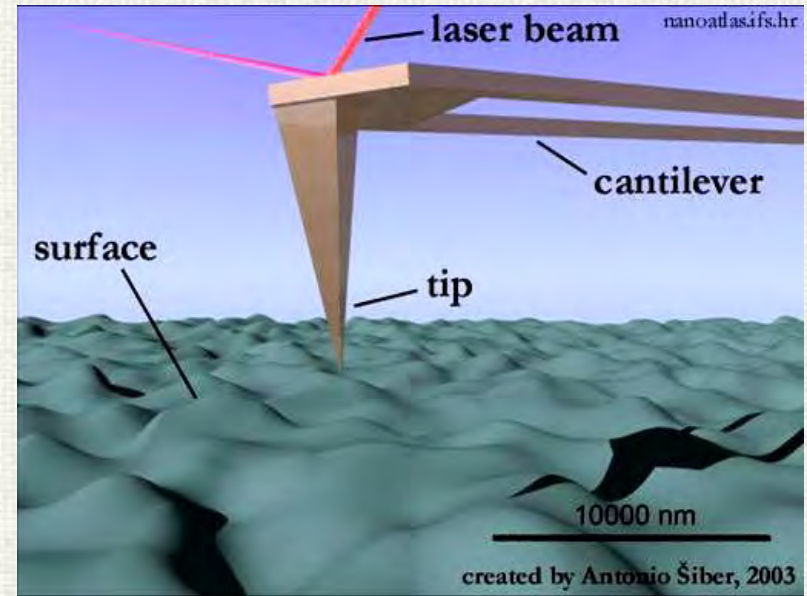
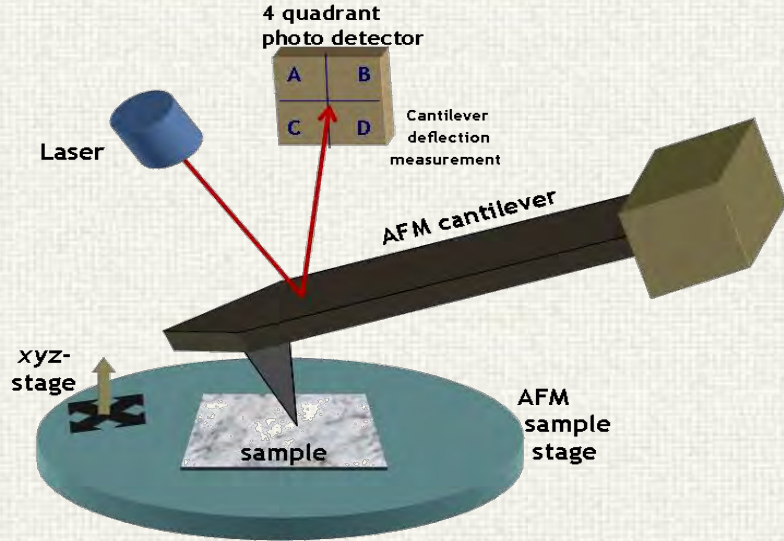
Со – 87,1
Мо – 12,9



в

Со – 90,5
Мо – 9,5

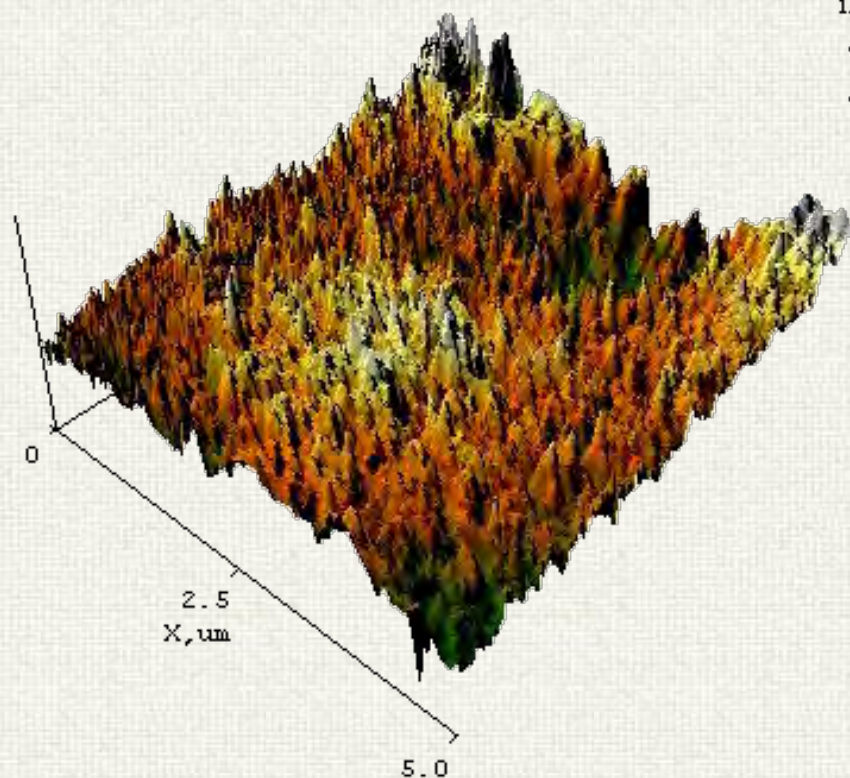
Атомно-силова мікроскопія (AFM)



Атомно-силова мікроскопія поверхні сплавів Co-W

X: 5.0um Y: 5.0um Z: 2.5um [1.0:1]

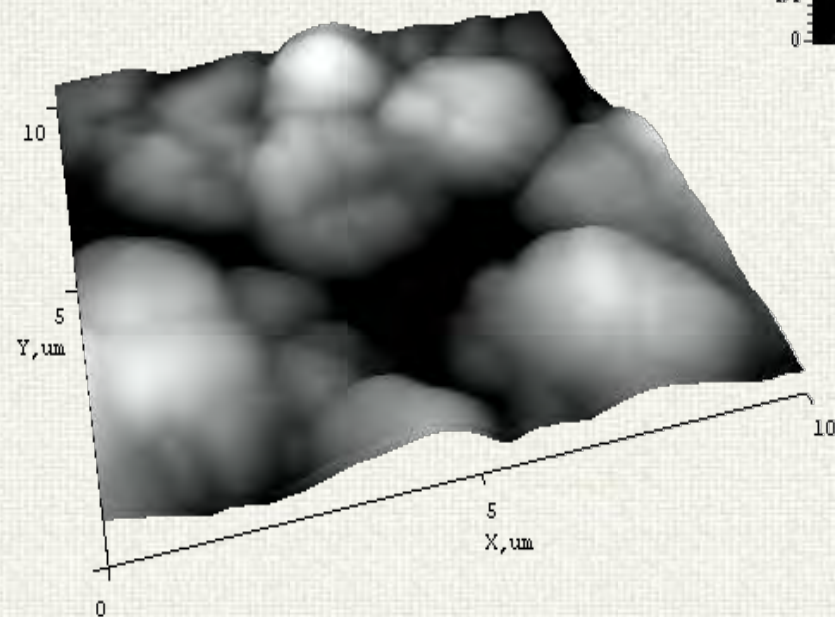
Ra: 0.2um Rq: 0.3um



Z, nm
2310
1848
1386
924
462
0

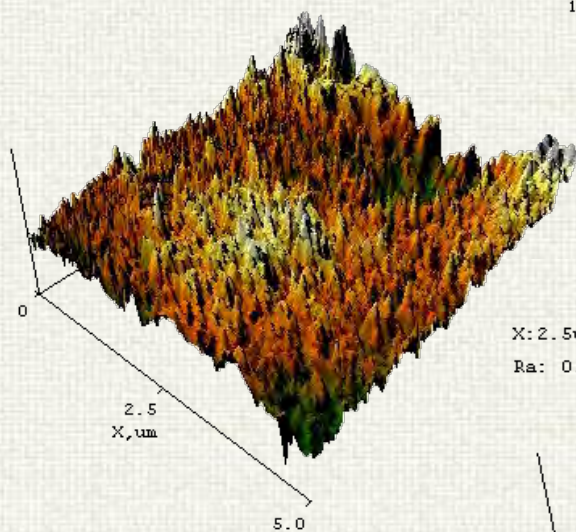
X: 10.2um Y: 10.2um Z: 910.1nm [1.0:1]
Ra: 128.0nm Rq: 160.5nm

Z, nm
855
684
513
342
171
0

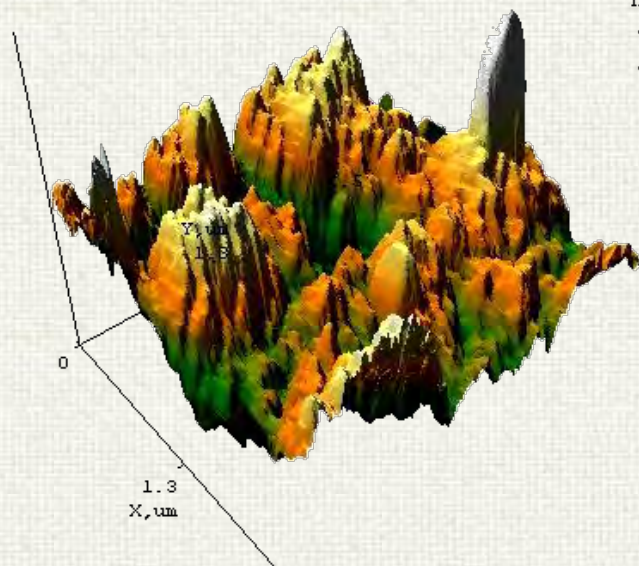


Атомно-силова мікроскопія поверхні сплавів Co-W

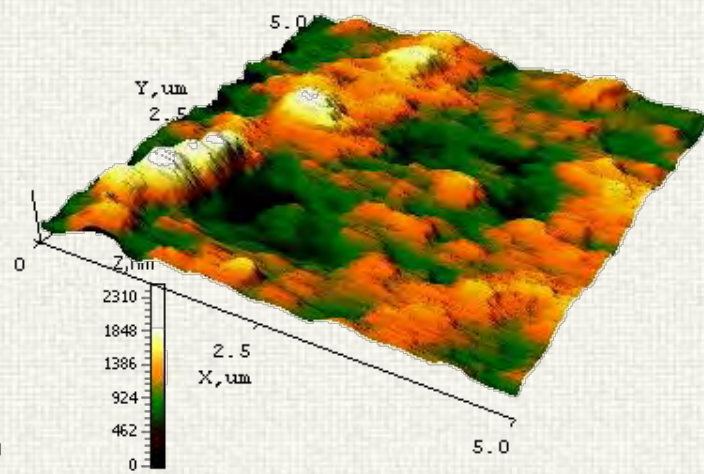
X: 5.0um Y: 5.0um Z: 2.5um [1.0:1]
Ra: 0.2um Rq: 0.3um



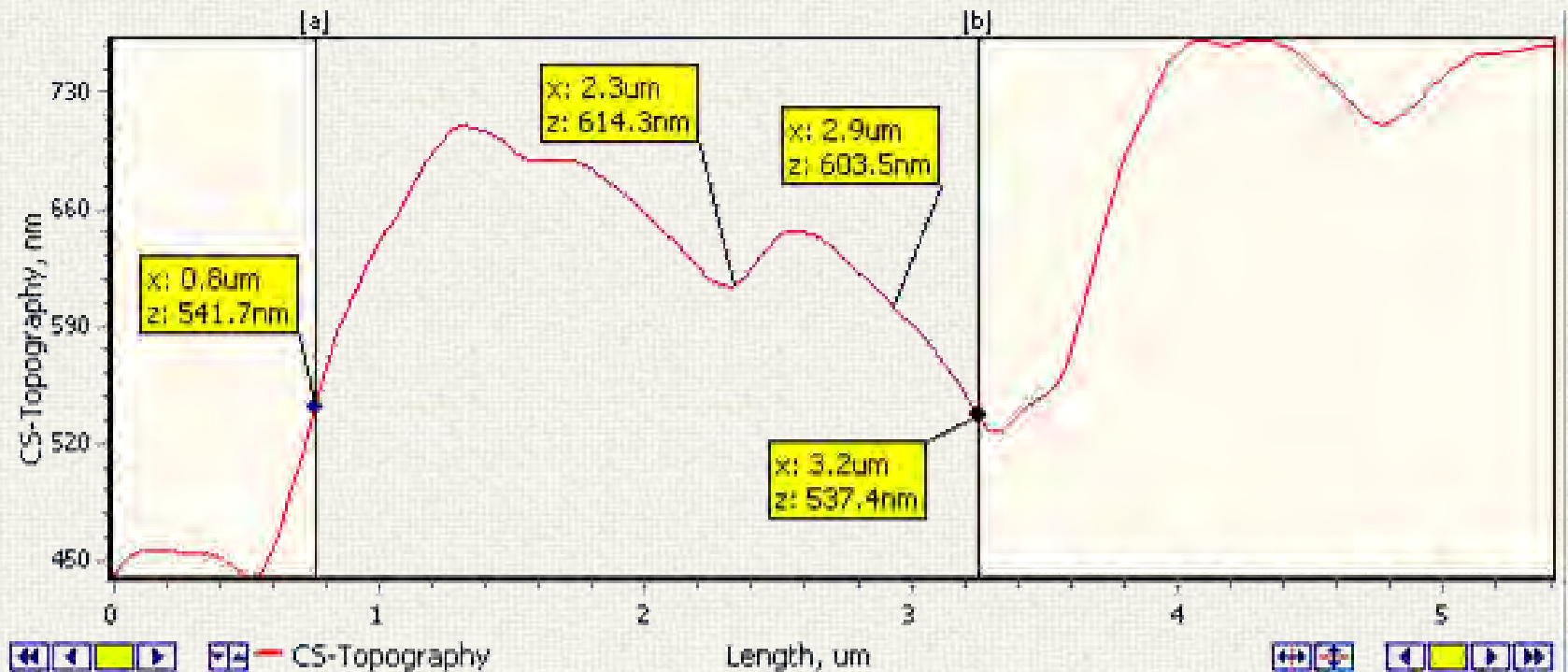
X: 2.5um Y: 2.5um Z: 2.5um [1.0:1]
Ra: 0.2um Rq: 0.3um



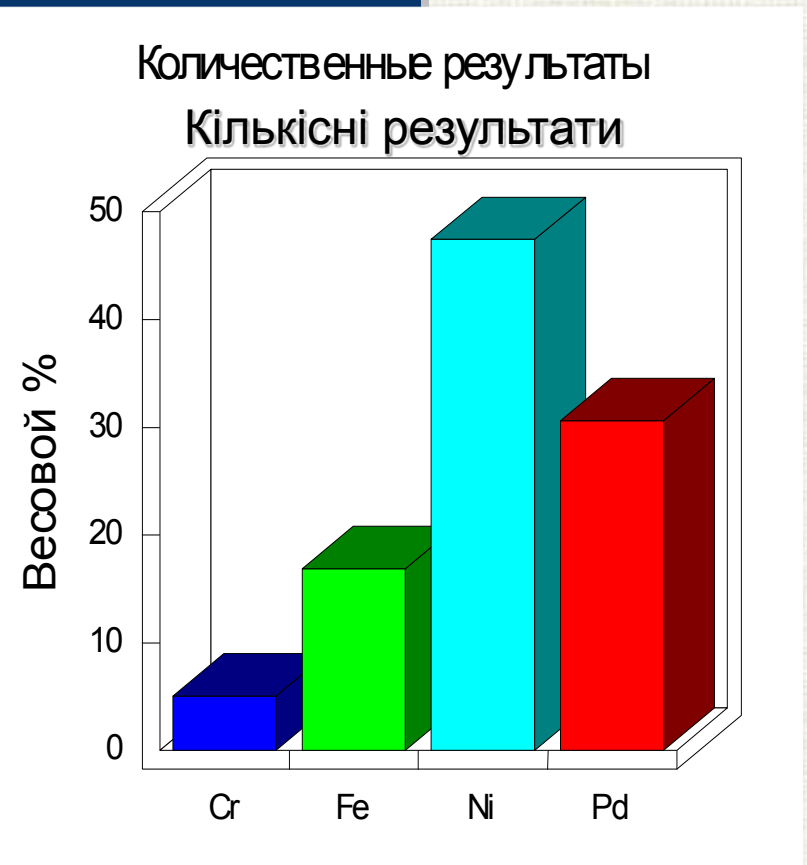
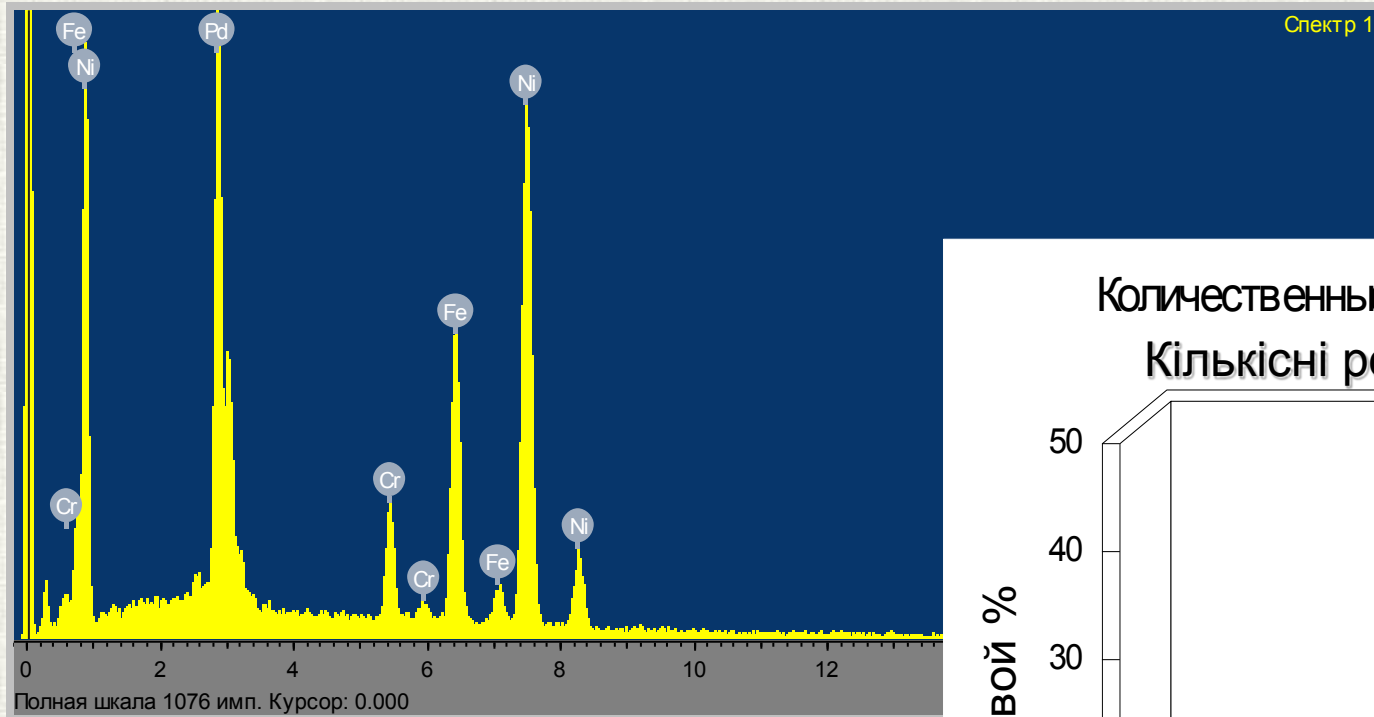
X: 5.0um Y: 5.0um Z: 2.5um [0.2:1]
Ra: 0.3um Rq: 0.3um



Атомно-силова мікроскопія поверхні сплавів Co-W



SEM сплаву Ni-Pd



Контроль вмісту речовин в хімічних середовищах

Рентгенівський мікроаналіз. Витоки



**Іван Павлович Пулюй
1845 – 1918**



**Вільгельм Конрад Рентген
1845 - 1923**

РЕНТГЕНІВСЬКИЙ МІКРОАНАЛІЗ

- В основі рентгеноспектрального аналізу лежить *рівняння Мозлі*

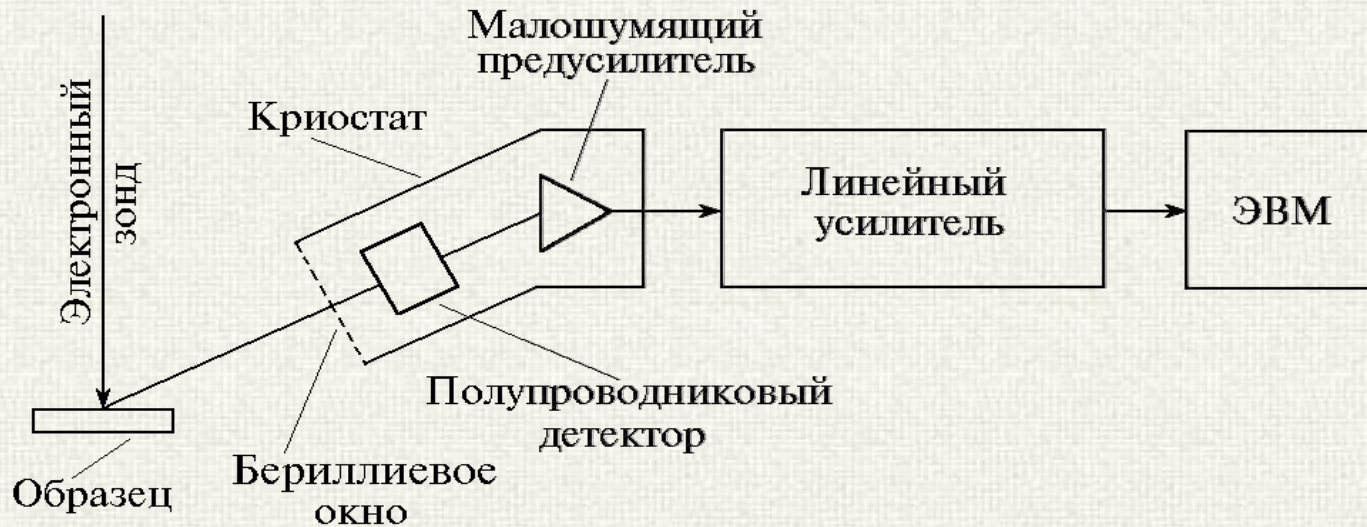
$$\sqrt{(v/R_c)} = (Z-S_n)/n,$$

де v – частота характеристичного рентгенівського випромінювання атома,
 R_c – стала Рідберга,
 Z – атомний номер елемента,
 S_n – стала екранування електрона іншими електронами,
 n – головне квантове число.

- В основі кількісного рентгеноспектрального мікроаналізу лежить уявлення, сформульоване *Р.Кастеном* про те, що інтенсивність характеристичного випромінювання I_A , що емітують атоми елемента A , пропорційна концентрації C_A цього елемента у зразку. При використанні еталону з чистого елемента A , можна записати

$$C_A = \frac{I_A}{I_A^E}$$

Рентгенівський мікроаналіз



Блок-схема энерго-дисперсійного рентгенівського спектрометра: берилієве вікно; напівпровідниковий детектор рентгенівських квантів; попередній підсилювач; криостат; ЕОМ

Рентгенівський мікроаналіз дозволяє визначати атомний склад матеріалів в широкому інтервалі концентрацій з точністю близько 2%. Чутливість аналізу неоднорідна по всьому спектру елементів таблиці Менделєєва і суттєво залежить від атомного номеру. Так, для легких елементів, наприклад, для Be ($Z=4$), гранична кількість елемента, що може бути визначена, складає більш ніж 10%. Із зростанням атомного номеру точність аналізу зростає і при сприятливих умовах може досягти 0.1-0.01% для Re ($Z=75$)

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу

- Явище ядерного магнітного резонансу було відкрите в 1938 році Ісидором Рабі, за що він був відзначений Нобелівською премією 1944 року.
- Нобелівська премія з фізики в 1952 році була присуджена двом американцям Феліксу Блоху і Едварду Перселлу «**За розвиток нових методів для точних ядерних магнітних вимірювань і пов'язані з цим відкриття**». В 1946 р. їм вдалось спостерігати явище ядерного магнітного резонансу (ЯМР) в конденсованій фазі.
- В поточний час ЯМР знаходить застосування в різних галузях фізики, хімії, біології та техніки. ЯМР спостерігають в твердих, рідких і газоподібних речовинах і використовують для визначення ядерних констант (спіну ядра і магнітного моменту), встановлення структури молекул і кристалів, вивчення фазових переходів у речовині, дослідження перебігу хімічних реакцій, прецизійного вимірювання магнітних полів, створення спінових генераторів, ядерних гіроскопів і т.і.



**Ісидор Ісаак Рабі
(1898–1988)**

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу

- Спектроскопія ядерного магнітного резонансу – вид спектроскопії, яка реєструє переходи між магнітними енергетичними рівнями атомних ядер, зумовлені радіочастотним опроміненням. Тільки ядра зі спіновим квантовим числом I , відмінним від «0», можуть викликати сигнал ЯМР. В прикладеному магнітному полі напруженістю H_0 ядро зі спіновим числом I може набувати $2I + 1$ орієнтацій. Кількість енергії, на яку різняться ці рівні, зростає із зростанням H_0 .
- Сенс експерименту ЯМР полягає в тому, щоб надати енергію ядру і перевести його з одного енергетичного рівня на інший, вищий рівень. Оскільки точне значення ΔE залежить від молекулярного оточення збуджуваного ядра, існує можливість зв'язати величину ΔE з будовою молекули і зрештою встановити структуру всієї молекули.

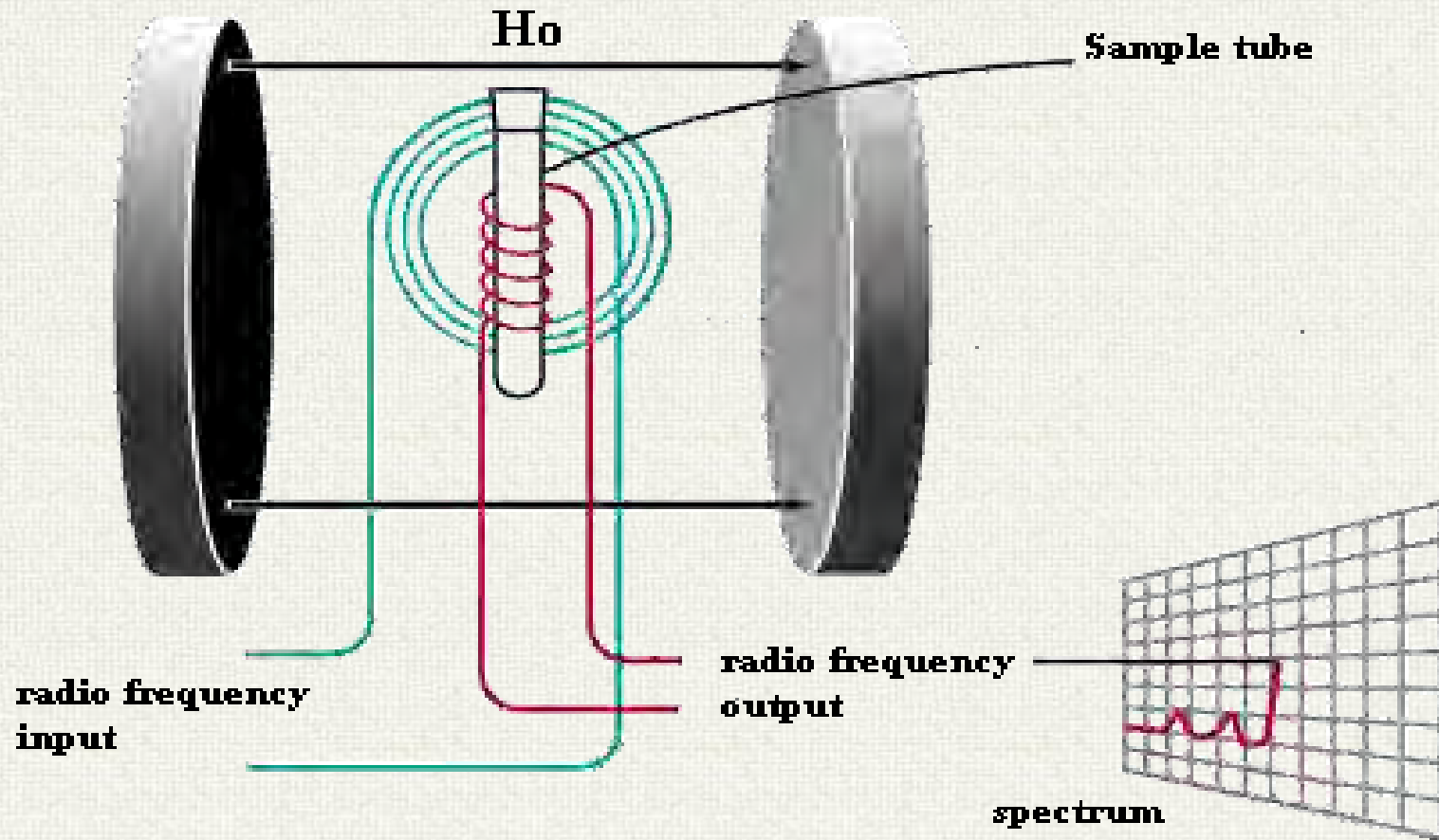


**Феликс Блох
(1905–1983)**



**Едвард Миллс Перселл
(1912 – 1997)³⁶**

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (NMR)



Спектроскопія ядерного магнітного резонансу : The Superconducting Magnet

Standard design for
300-600* MHz
magnet systems

