

Лекция 3

Тема Лекции:

Современные физико-химические методы исследования структуры материалов

к.ф.-м.н., PhD, ассоциированный профессор
Тулегенова Аида Тулегенкызы

Цель лекции:

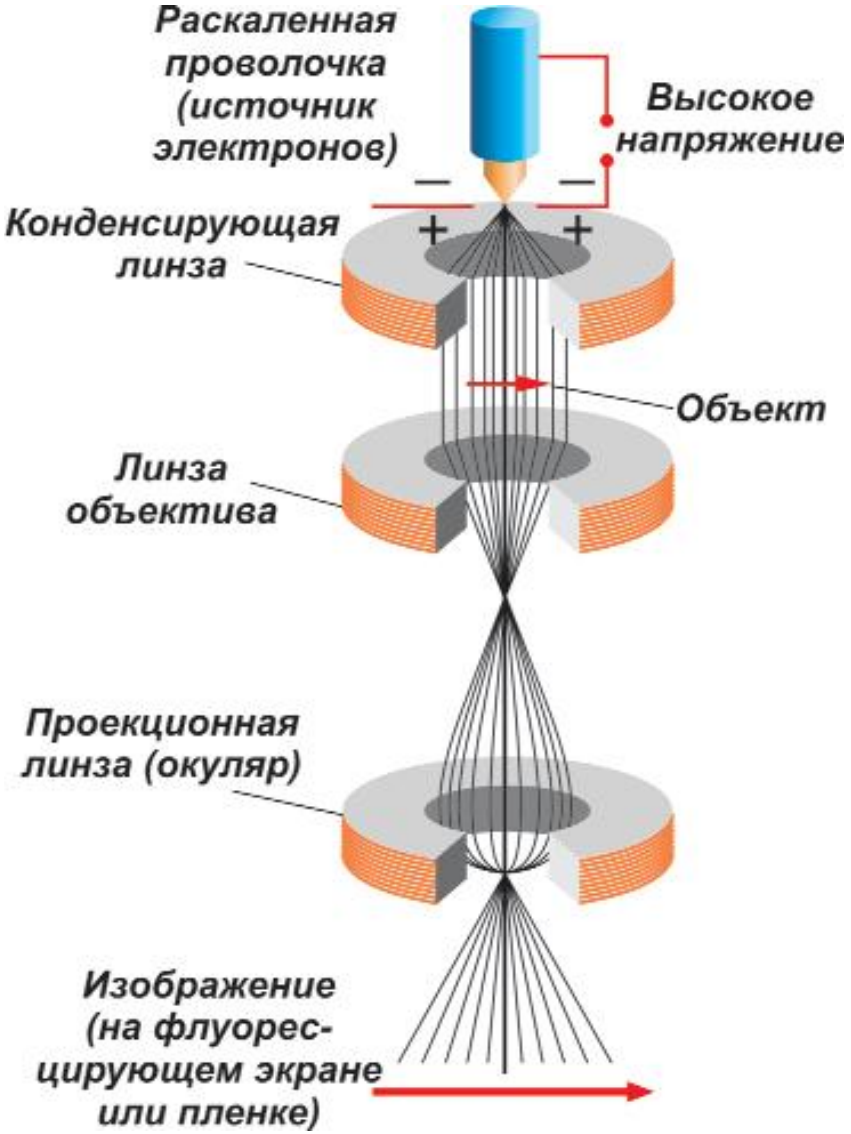
Ознакомление с принципами действия, возможностями и областями применения современных методов структурного анализа материалов — ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронной микроскопии и колебательной спектроскопии (ИК- и КР-спектроскопии). Показать, как эти методы дополняют друг друга при изучении атомного строения, дефектов и функциональных свойств твёрдых тел.

Основные вопросы:

1. Классификация методов исследования структуры материалов.
2. Принципы ядерного магнитного резонанса (ЯМР).
3. Колебательная спектроскопия (ИК- и КР-спектры).
4. Современные тенденции и автоматизация анализа.
5. Комплементарность методов

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

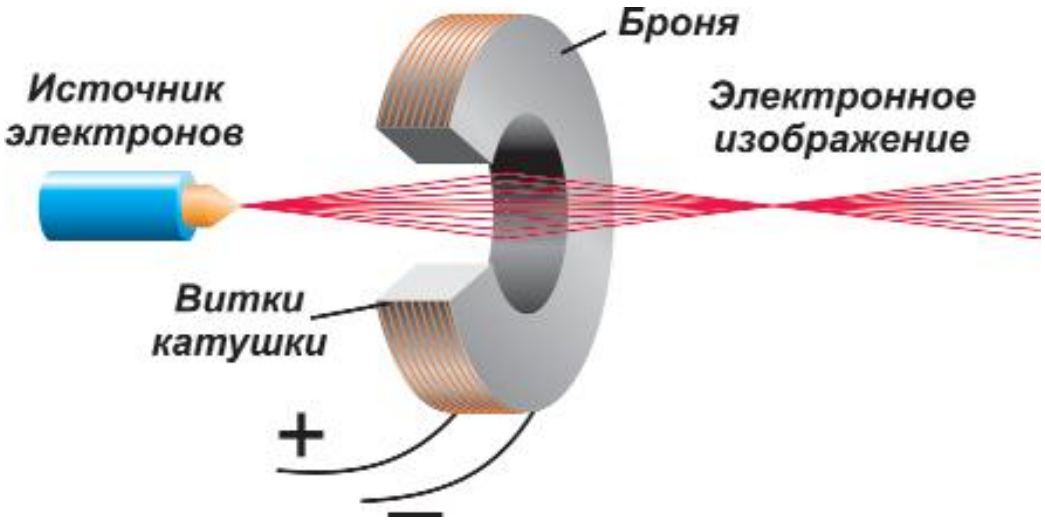
Электронная микроскопия



В 30-тых годах прошлого века **немецкими учеными Э. Кноллом и М. Руской был создан электронный микроскоп.** Устройство электронного микроскопа очень похоже на устройство оптического микроскопа. В этих микроскопах имеется система фокусировки, которая позволяет исследователю сфокусировать поток излучения на образце. В оптическом микроскопе свет фокусируется путем изменения расстояния между стеклянными линзами. В электронном микроскопе электроны сначала ускоряются в электрическом поле между катодом и анодом, имеющем форму кольца.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Длина волны ускоренных таким образом электронов может составлять несколько сотых долей ангстрема (т.е. быть порядка 10^{-12} м). Затем электроны попадают в колонку микроскопа, где движутся в магнитном поле, создаваемом катушками индуктивности. Изменяя силу тока в катушках, можно варьировать магнитные поля, а значит, изменять траектории движения электронов и очень точно фокусировать их поток.



В электронном микроскопе устройства фокусировки и рассеивания электронного пучка называют ***электронными линзами***

Магнитное поле катушки действует как собирающая или рассеивающая линза. Чтобы сконцентрировать магнитное поле, катушку закрывают магнитной «бронёй» из специального никель-кобальтового сплава, оставляя лишь узкий зазор во внутренней части.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Для того, чтобы избежать рассеяния электронов на молекулах газа, внутри электронного микроскопа поддерживается высокий вакуум. Благодаря малой длине волны электронов, а также постоянно совершенствующимся системам магнитных линз, современные электронные микроскопы обладают субнанометровым и даже субангстремным разрешением. В электронной микроскопии выделяют два основных метода исследования: **растровая и просвечивающая электронная микроскопия.**

Исследования, проводимые с помощью современной электронной микроскопии (включая микродифракцию), позволяют решить достаточно широкий круг задач, таких как:

а) изучение формы, размеров, относительной толщины, структурной неоднородности, структурных и морфологических особенностей материалов, которые невозможно определить с помощью оптических методов и рентгеновского анализа;

б) нахождение редких и рассеянных примесных элементов, содержащихся в микроколичествах в минералах;

в) изучение структур распада твердых растворов и исследование пограничных явлений между зернами минералов (зародыши кристаллов, перекристаллизация, замещение одного вещества другим);

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

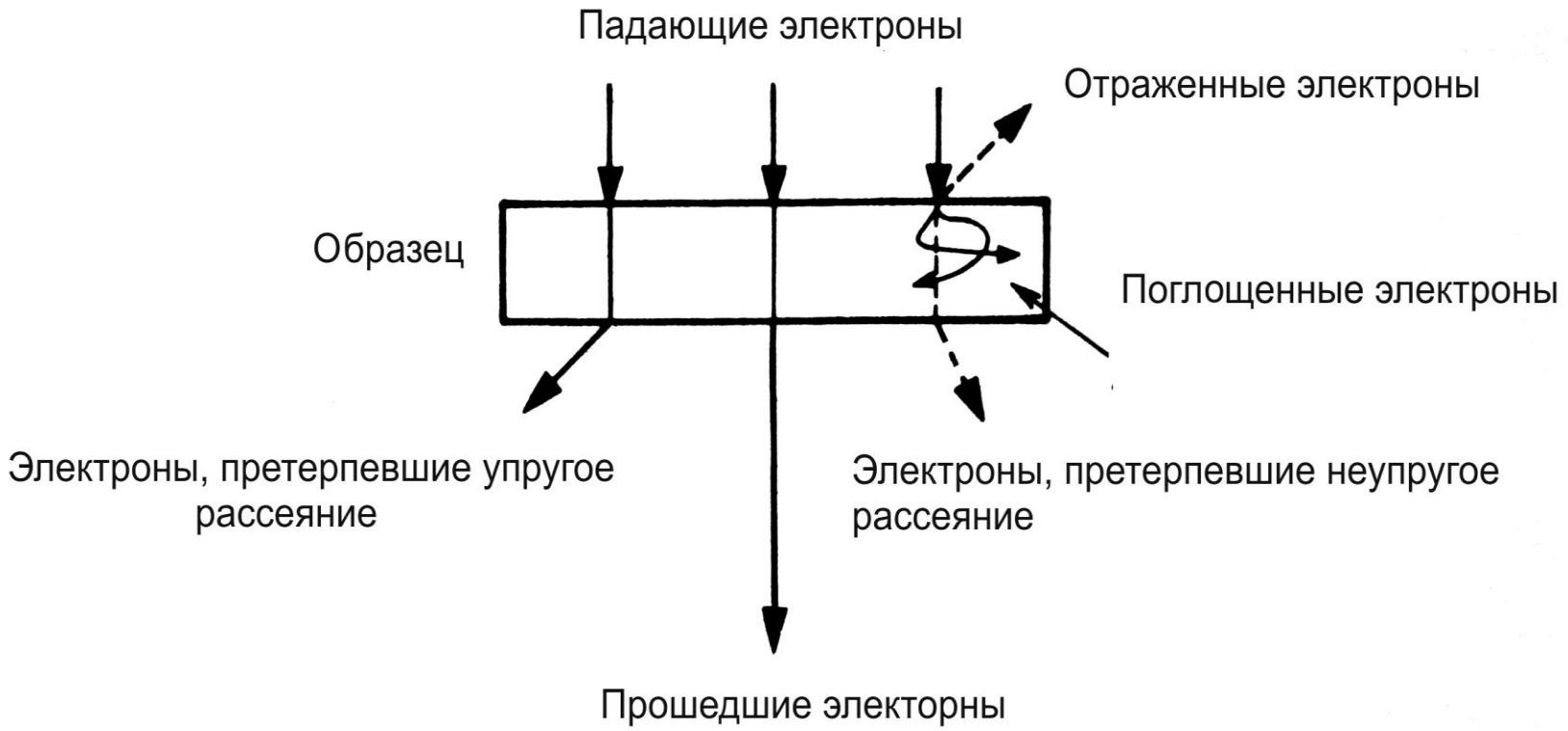
г) изучение микрокристаллографии, микротопографии, дефектов и других деталей атомарных размеров на поверхностях граней, спайных плоскостей и изломов и определение связи этих особенностей с кристаллической структурой минералов.

Электронный микроскоп позволяет получать изображение объектов с максимальным увеличением до 10^6 раз, благодаря использованию вместо светового потока пучка электронов с энергиями 30÷100 кэВ.

При изучении "массивных" (толщина до 3 см) объектов используют отражающие **растровые электронные микроскопы** (РЭМ или SEM). Для исследований тонких, прозрачных для пучка электронов образцов применяются **просвечивающие электронные микроскопы** (ПЭМ или TEM) .

Растровые отражающие электронные микроскопы используют свойства вторичных, отраженных и поглощенных электронов. Просвечивающая электронная микроскопия основана на эффектах прошедших и упруго рассеянных электронов (см. рис.).

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы



Виды взаимодействия электронов с веществом

Облучение образца пучком электронов в РЭМ приводит к генерации вторичных и отраженных электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения. Когда к микроскопу подключены соответствующие детекторы, можно одновременно получить информацию обо всех этих видах вторичной эмиссии.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Первичные электроны, падающие на образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов мишени, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются малой энергией (до 50 эВ) и поэтому выходят из участков образца очень близких к поверхности. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 1…10 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, и поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется прежде всего диаметром первичного электронного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную, в сравнении с другими сигналами, разрешающую способность порядка 5…10 нм. Поэтому они являются в РЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта, и именно для этого случая приводятся паспортные характеристики прибора. Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента мишени. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность мишени.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов часто образец устанавливается под углом к оси зонда. При этом будет ухудшаться резкость изображения — его размытие по краям. Для ее исправления в РЭМ предусмотрена система компенсации угла наклона. Метод наклона образца применяют при исследовании плоских объектов (металлографических шлифов и др.). Для образцов с сильно развитым рельефом полностью провести коррекцию угла наклона не удается.

Некоторые модели микроскопов оснащены высокочувствительным полупроводниковым детектором отраженных электронов. Детектор постоянно смонтирован на нижней поверхности объективной линзы и позволяет путем выбора режима из меню получить изображения топографии поверхности, изображение в композиционном контрасте или в темном поле.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Яркость экрана зависит от числа вторичных электронов, попавших на регистрирующую систему, которая, в свою очередь, определяется состоянием исследуемой поверхности. Различные кристаллы образца, а также различные вкрапления будут обладать различным коэффициентом вторичной эмиссии, т.е. будут излучать различное число вторичных электронов; следовательно, им будет соответствовать различная яркость экрана кинескопа. Таким образом, на экране кинескопа возникает изображение поверхности образца.

В результате взаимодействия пучка с образцом, электроны попадают на детектор и изображение считывается с поверхности образца «строка за строкой», а затем выводится на монитор компьютера. Этим методом можно получить информацию не только о рельефе поверхности и размере частиц, но и о химическом составе образца и кристаллических фазах, находящихся на поверхности.

Химический анализ образца (режим работы микрозонда) производится путём сравнения энергии вторичных электронов с эталонными данными.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Если выбрать режим регистрации обратных электронов в заданном энергетическом диапазоне (например, соответствующей энергии обратных электронов марганца), то можно наблюдать распределение этого элемента по поверхности заданного участка. Также можно получить графическую запись концентрационных соотношений практически всех присутствующих элементов.

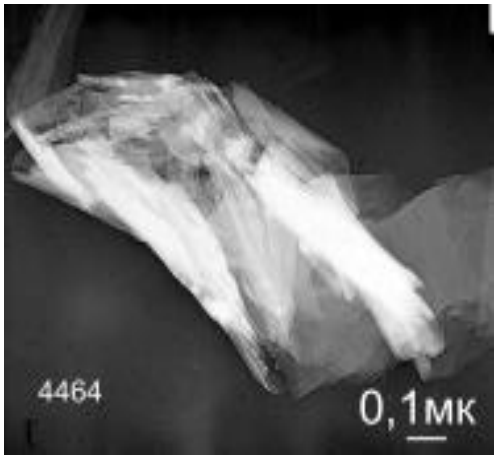


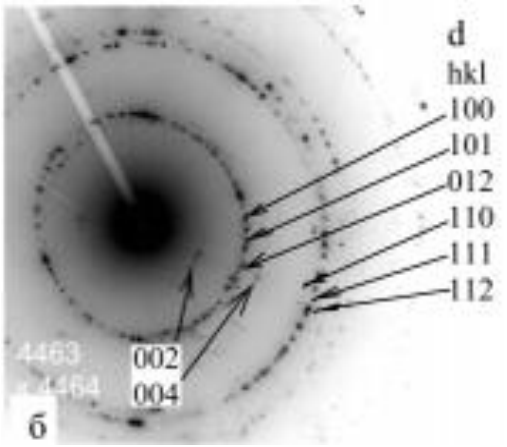
Морфологическая картина (слева) и электронограмма (справа) распределения марганца в поверхностном слое образца.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

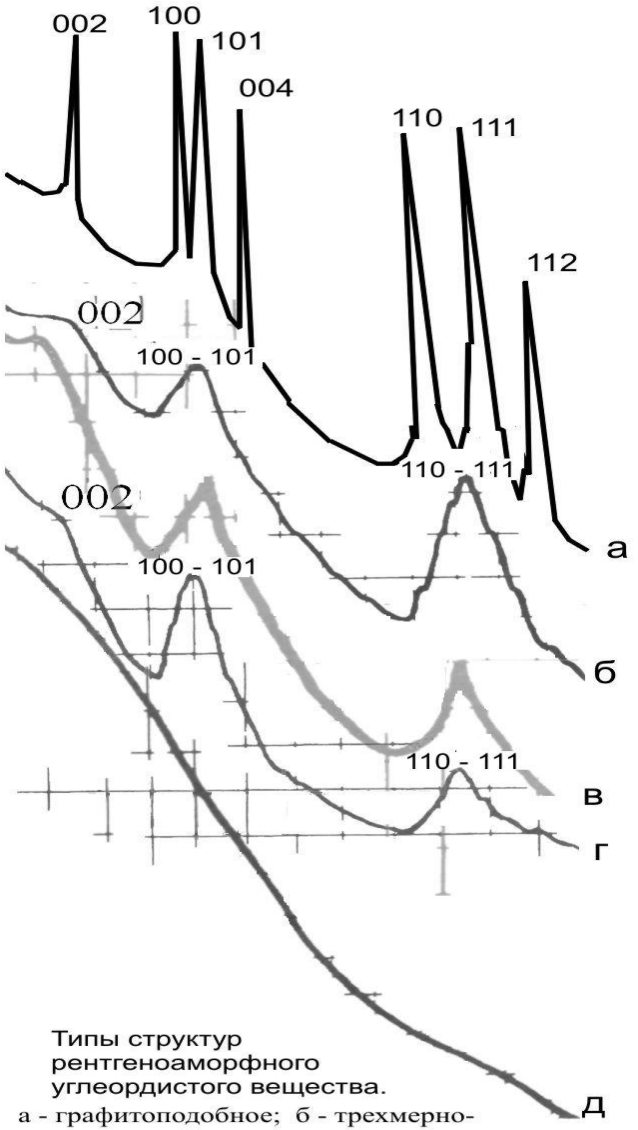
В просвечивающем электронном микроскопе вылетевшие из пушки электроны попадают в поле линз, где пучок сжимается до 1,5 мкм, и падают на специально подготовленный исследуемый объект. Различные участки образца, в зависимости от их толщины (обычно не более 0,5 мкм) и плотности, по-разному пропускают и рассеивают падающие на них электроны. Изображение является как бы «тенью» образца, увеличенная копия которой проецируется на флуоресцентный экран или фотопленку. По этому изображению можно судить о форме и размерах частиц, из которых состоит образец. Благодаря тому, что ускоренные электроны взаимодействуют с электронными оболочками атомов изучаемого вещества, с помощью электронного микроскопа получают **микродифракционную картину** от упорядоченной структуры атомов, из которой можно извлечь информацию о кристаллических фазах.

Таким образом, получается фотография частиц (морфологический снимок, слева на рисунке), либо микродифракционные картины (аналог рентгенограммы, справа на рисунке), несущие информацию о структурной упорядоченности частиц.





В режиме микродифракции электронный пучок образует специфические картины (электронограммы), по виду которых можно говорить о наличии моно- или поликристаллического объекта. Монокристалл имеет точечную (состоящую из отдельных, системно расположенных точек), а поликристалл – кольцевую (набор концентрических окружностей) микродифракционные картины. После замера расстояний между точечными или кольцевыми рефлексами и проведения математических расчетов, можно получить значения отдельных межплоскостных расстояний – d (Å). Зная примерный химический или фазовый состав вещества и анализируя набор присутствующих межплоскостных расстояний, их интенсивности, проводится идентификация вещества по структурно–химической базе данных ASTM.



Типы структур рентгеноаморфного углеордистого вещества.
а - графитоподобное; б - трехмерно-упорядоченное, г - двухмерноупорядоченное, в - шунгитовое, д - аморфное.

Рентгеноаморфность вещества, как известно, связана с двумя причинами: вещество не имеет структурной упорядоченности и имеет место большая дисперсность кристаллитов, слагающих вещество. Среди рентгеноаморфного углеродистого вещества методом микродифракции электронов (длина волны на два порядка короче, чем у рентгеновских лучей) выделены дографитовые виды структурной упорядоченности (рисунок): графитоподобная, шунгитовая, соответствующая трёх- и двумерно упорядоченному веществу и бесструктурное - аморфное (для пучка электронов) вещество.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

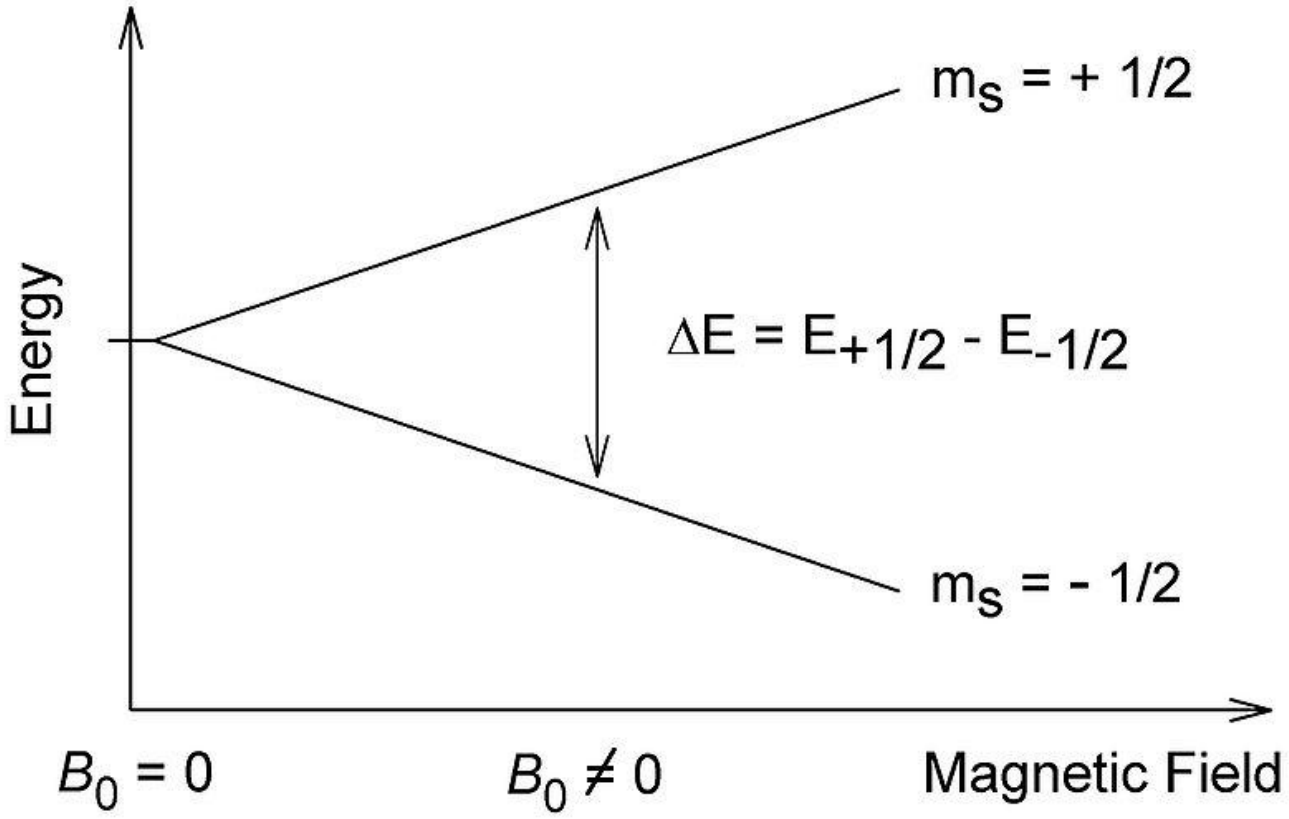
Современные электронные микроскопы высокого разрешения, обладающие очень точной системой фокусировки, позволяют визуализировать картину распределения электронной плотности в образце, т.е. практически «увидеть» отдельные атомы. Стоимость ультрасовременного микроскопа высокого разрешения достигает 4 млн евро. Любое современное исследование в области физики, химии, биологии, материаловедения и особенно нанотехнологий нуждается в данных, полученных методом электронной микроскопии.

ЭПР – спектроскопия

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – это резонансное поглощение квантов электромагнитного поля при переходах между зеемановскими (расщепленными в магнитном поле) электронными энергетическими уровнями в конденсированной среде. Частота ЭПР $\omega_{рез} \sim \gamma H$, где $\gamma = 1{,}76 \times 10^7$ – магнитомеханическое отношение для электрона (отношение дипольного магнитного момента электрона к его механическому моменту). Рассмотрим парамагнетик, содержащий ионы со спиновым моментом S=1/2 и магнитным моментом: $\frac{1}{2}\hbar\gamma \equiv \frac{1}{2} g\mu_B$

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

В магнитном поле произойдет расщепление нижнего энергетического уровня этого иона на два зеемановских уровня, отличающихся величиной проекции спина S_z на направление поля.



Расщепление нижнего энергетического уровня парамагнетика со спином S=1/2 в магнитном поле.

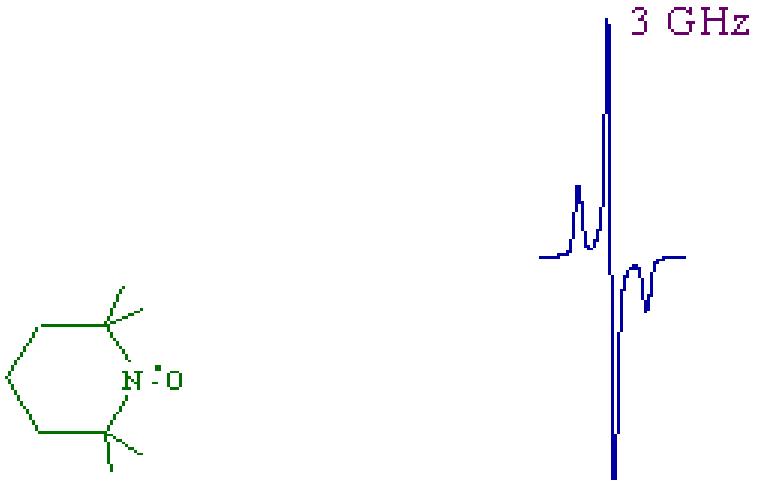
Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

При поступлении в рассматриваемую двухуровневую систему квантов электромагнитного поля происходят следующие процессы:

1. *Резонансное поглощение* квантов с частотой $\omega_{рез} \sim \gamma H$, вызывающее увеличение населенности N_2 верхнего уровня и уменьшение населенности N_1 нижнего по отношению к их равновесным значениям.
2. *Безызлучательная релаксация* – переходы с верхнего на нижний без участия квантов электромагнитной энергии.
3. *Спонтанное излучение*, «стремящееся» вернуть населенности к равновесным. Но поскольку интенсивность спонтанного излучения пропорциональна ω^3, в рассматриваемом нами случае – при сравнительно низких частотах – им можно пренебречь.
4. *Вынужденное (индуцированное) излучение,* которое заключается в том, что при поступлении в систему N квантов излучается 2N таких же квантов (с теми же частотой и поляризацией).

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Значительный интерес представляет ЭПР в *свободных радикалах*. Свободные радикалы – это неорганические и органические молекулы, которые содержат по крайней мере один электрон с неспаренным спином. Этот метод имеет самую высокую чувствительность к наличию неспаренных электронов, которые, как известно, обладают очень высокой реакционной способностью.



Зависимость формы спектра ЭПР нитроксильного радикала
от частоты СВЧ излучения ν.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Метод ЭПР даёт уникальную информацию о парамагнитных центрах. Он однозначно различает примесные ионы, изоморфно входящие в решётку от микровключений. При этом получается полная информация о данном ионе в кристалле: валентность, координация, локальная симметрия, гибридизация электронов, сколько и в какие структурные положения электронов входит, ориентирование осей кристаллического поля в месте расположения этого иона, полная характеристика кристаллического поля и детальные сведения о химической связи. И, что очень важно, метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой.

Но спектр ЭПР это не только характеристика иона в кристалле, но и самого кристалла, особенностей распределения электронной плотности, кристаллического поля, ионности-ковалентности в кристалле и наконец просто диагностическая характеристика минерала, так как каждый ион в каждом минерале имеет свои уникальные параметры. В этом случае парамагнитный центр является своеобразным зондом, дающим спектроскопические и структурные характеристики своего микроокружения.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

ЯМР – спектроскопия

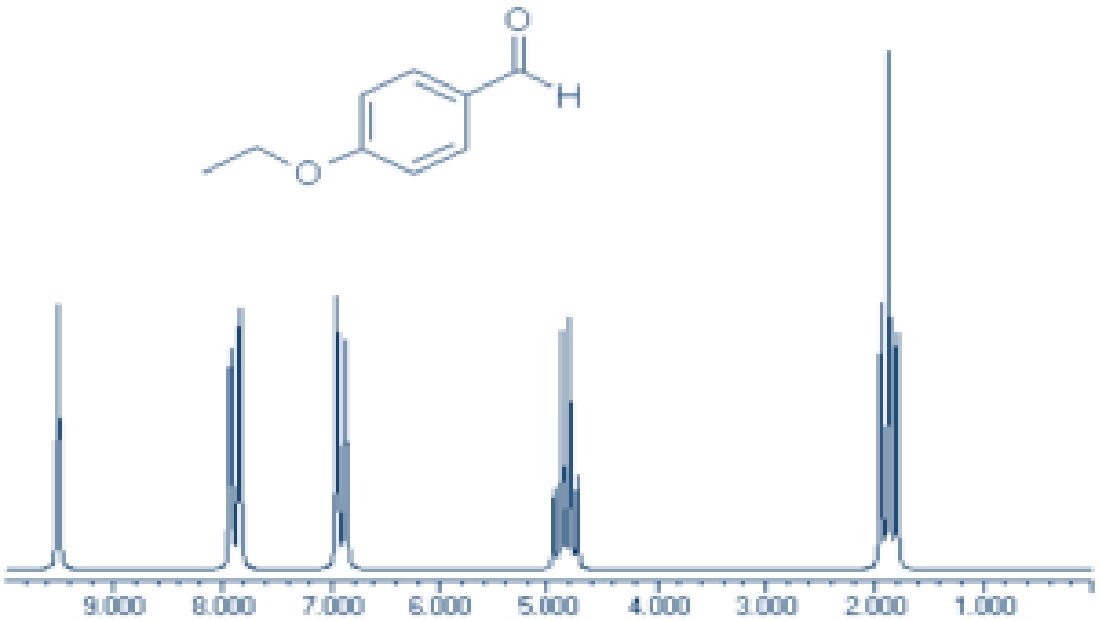
Ядерный магнитный резонанс (**ЯМР**) — резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. В основе явления ядерного магнитного резонанса лежат магнитные свойства атомных ядер, состоящих из нуклонов с полуцелым спином 1/2, 3/2, 5/2.... Ядра с чётными массовым и зарядовым числами (чётно-чётные ядра) не обладают магнитным моментом, в то время как для всех прочих ядер магнитный момент отличен от нуля.

Теории ЯМР, как квантовая, так и квазиклассическая по существу не отличаются от соответствующих теорий ЭПР. Различия являются лишь количественными и связаны с меньшими величинами расщепления ядерных уровней или меньшими величинами ядерной намагниченности.

Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого вещества.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения.



Спектр ^{1}H 4-этоксибензальдегида. В слабом поле (синглет ~9,25 м.д) сигнал протона альдегидной группы, в сильном (триплет ~1,85-2 м.д.) — протонов метила этоксильной группы.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Для качественного анализа с помощью ЯМР используют анализ спектров, основанный на таких замечательных свойствах данного метода:

a) сигналы ядер атомов, входящих в определенные функциональные группы, лежат в строго определенных участках спектра;
b) интегральная площадь, ограниченная пиком, строго пропорциональна количеству резонирующих атомов;
c) ядра, лежащие через 1-4 связи, способны давать мультиплетные сигналы в результате так называемого расщепления друг на друге.

Положение сигнала в спектрах ЯМР характеризуют химическим сдвигом их относительно эталонного сигнала. В качестве последнего в ЯМР ^{1}H и ^{13}C применяют тетраметилсилан $Si(CH_3)_4$. Единицей химического сдвига является миллионная доля (м.д.) частоты прибора.

Явление ядерного магнитного резонанса применяется не только в физике и химии, но и в медицине: организм человека — это совокупность все тех же органических и неорганических молекул. Чтобы наблюдать это явление, объект помещают в постоянное магнитное поле и подвергают действию радиочастотных и градиентных магнитных полей.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

В катушке индуктивности, окружающей исследуемый объект, возникает переменная электродвижущая сила (ЭДС), амплитудно-частотный спектр которой и переходные во времени характеристики несут информацию о пространственной плотности резонирующих атомных ядер, а также о других параметрах, специфических только для ядерного магнитного резонанса. Компьютерная обработка этой информации формирует объёмное изображение, которое характеризует плотность химически эквивалентных ядер, времена релаксации ядерного магнитного резонанса, распределение скоростей потока жидкости, диффузию молекул и биохимические процессы обмена веществ в живых тканях.

Сущность ЯМР-интроскопии (или магнитно-резонансной томографии) состоит в реализации особого рода количественного анализа по амплитуде сигнала ядерного магнитного резонанса. В обычной ЯМР-спектроскопии стремятся реализовать, по возможности, наилучшее разрешение спектральных линий. Для этого магнитные системы регулируются таким образом, чтобы в пределах образца создать как можно лучшую однородность поля.

В методах ЯМР-интроскопии, напротив, магнитное поле создается заведомо неоднородным.

Тогда есть основание ожидать, что частота ядерного магнитного резонанса в каждой точке образца имеет свое собственное значение, отличающееся от значений в других частях. Задав какой-либо код для градаций амплитуды ЯМР-сигналов (яркость или цвет на экране монитора), можно получить условное изображение (томограмму) срезов внутренней структуры объекта.

Нобелевская премия по физике за 1952 г. была присуждена Феликсу Блоху и Эдварду Миллс Пёрселлу «За развитие новых методов для точных ядерных магнитных измерений и связанные с этим открытия».

Нобелевская премия по химии за 1991 г. была присуждена Ричарду Эрнсту «За вклад в развитие методологии ядерной магнитной резонансной спектроскопии высокого разрешения».

Нобелевская премия по химии за 2002 г. (1/2 часть) была присуждена Курту Вютриху «За разработку применения ЯМР-спектроскопии для определения трехмерной структуры биологических макромолекул в растворе».

Нобелевская премия по физиологии и медицине за 2003 г. была присуждена Полу Лотербуру, Питеру Мэнсфилду «За изобретение метода магнитно-резонансной томографии».

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Колебательная спектроскопия

Колебательная спектроскопия изучает спектры поглощения и отражения, обусловленные квантовыми переходами между колебательными уровнями энергии молекул. Диапазон частот колебательных переходов — от $3 \cdot 10^{11}$ до 10^{14} Гц (волновое число от 10 до примерно 40000 $см^{-1}$).

Колебательные спектры могут быть получены либо в результате непосредственного поглощения веществом инфракрасного излучения, либо при поглощении видимого и ультрафиолетового излучения, когда часть поглощённой энергии расходуется на возбуждение молекул, а большая часть реэмиттируется веществом. Соответственно колебательная спектроскопия подразделяется на инфракрасную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния (рамановскую). Инфракрасные спектры делятся по диапазону: ближний (от 4500 $см^{-1}$ до 40000 $см^{-1}$), средний (400 - 4500 $см^{-1}$) и дальний (10 - 400 $см^{-1}$).

В химии колебательная спектроскопия используется для получения информации о структуре молекулы, для количественного анализа, для качественного анализа.

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

При этом спектры обычно интерпретируются на основе привлечения эмпирических закономерностей.

Частоты колебательных спектров используются также для расчёта силовых полей молекул, то есть для определения различного типа сил взаимодействия атомов в молекуле.

По инфракрасным спектрам поглощения можно установить строение молекул различных органических (и неорганических) веществ с относительно короткими молекулами: антибиотиков, ферментов, алкалоидов, полимеров, комплексных соединений и др. Колебательные спектры молекул различных органических (и неорганических) веществ с относительно длинными молекулами (белки, жиры, углеводы, ДНК, РНК и др.) находятся в терагерцовом диапазоне, поэтому строение этих молекул можно установить с помощью радиочастотных спектрометров терагерцового диапазона. По числу и положению пиков в ИК спектрах поглощения можно судить о природе вещества (качественный анализ), а по интенсивности полос поглощения — о количестве вещества (количественный анализ).

Қатты дене физикасы мен материалтану кафедрасы

Выводы лекции:

Комплексность диагностики: Современное материаловедение опирается на сочетание взаимодополняющих физических методов исследования для всестороннего анализа структуры, фазового состава и дефектов материалов.

Оптическая и электронная микроскопия: Оптическая микроскопия выявляет макро- и микроструктуру зёрен, тогда как электронная (РЭМ и ПЭМ) обеспечивает нанометровое разрешение для изучения морфологии поверхности, фазовых границ и дислокаций.

Рентгеноструктурный анализ (РСА): Дифракция рентгеновских лучей позволяет точно определять тип и параметры кристаллической решётки, фазовый состав, внутренние напряжения и текстуру материалов без их разрушения.

Синергия методов: Совместное применение РСА, электронной и оптической микроскопии устанавливает прямую связь «состав — структура — свойства» и повышает достоверность научного и технологического контроля.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. В чём заключается принцип действия электронного микроскопа?
2. Чем отличаются растровая и просвечивающая электронная микроскопия?
3. В чём суть явления электронного парамагнитного резонанса и какие параметры он позволяет определить?
4. Каковы физические основы ядерного магнитного резонанса?
5. Что такое химический сдвиг и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР?
6. В чём различие между ИК- и КР-спектроскопией?
7. Какие структурные характеристики можно определить методами колебательной спектроскопии?
8. Почему совмещение микроскопических и спектроскопических методов эффективно в нанотехнологиях?

Список литературных источников:

1. Egerton, R. F. Physical Principles of Electron Microscopy. — Springer, 2016.
2. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. — Wiley, 2018.
3. Claridge, T. D. W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. — Elsevier, 2016.
4. Long, D. A. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. — Wiley, 2002.
5. Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. — Wiley, 2004.
6. Боровик-Романов А. С., Горин Б. Н. Физика магнитных явлений. — М.: Наука, 1980.
7. Малышев В. В. Наноматериалы и нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2019., -320 с