



# Методы исследования

Е.А.Гудилин

А.В.Шевельков

ФНМ, химический  
факультет,

НОЦ по  
нанотехнологиям МГУ

[www.fnm.msu.ru](http://www.fnm.msu.ru)

[www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru)

# Информация, получаемая из различных методов исследования

1. Состав соединения
2. Идентификация соединения и фазовый анализ
3. Строение молекул
4. Кристаллическая структура соединений
5. Строение электронных оболочек и энергия электронов
6. Распределение зарядов в молекуле и кристалле
7. Особенности химической связи в молекуле и твердом теле
8. Динамика атомов и молекул в соединении
9. Термодинамические характеристики соединения
10. Реакционная способность соединений
11. Кинетика образования и распада соединений

# Основные группы методов

## Химический анализ

### Дифракционные методы

рентгенография, нейтронография, электронография

### Спектральные методы

колебательная спектроскопия (ИК, КР), резонансная спектроскопия (ЯМР, ЯКР, ЭПР, ЯГР), электронная спектроскопия (УФ-вид., ФЭС, РЭС, Оже)

### Термические методы

термография (ДТА, ДТГ), калориметрия (ДСК)

### Микроскопия

электронная микроскопия (ПЭМВС, РЭМ), СЗМ, оптическая микроскопия

### Электрофизические и магнитные методы

резистивные измерения, магнетохимия

# Дифракционные методы исследования

наиболее важные методы при исследовании  
кристаллических твердых тел!

## Методы:

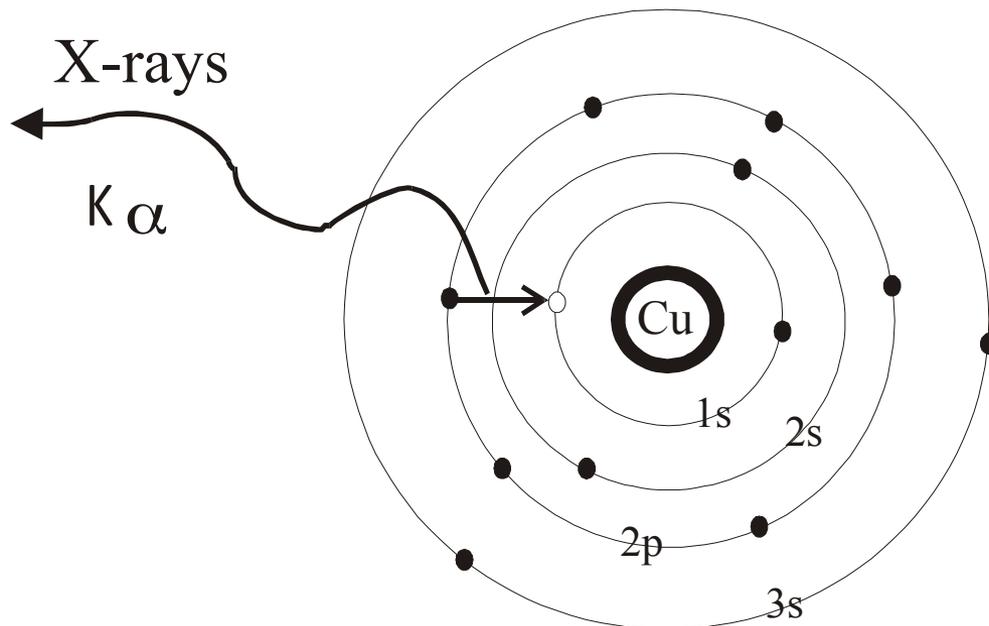
1. дифракция рентгеновских лучей
2. дифракция электронов
3. дифракция нейтронов

## Получаемая информация:

1. фазовый состав смеси (продуктов реакции)
2. идентификация твердых тел
3. параметры элементарной ячейки
4. размер частиц и степень аморфизации
5. кристаллическая структура твердого тела

# Рентгеновское излучение

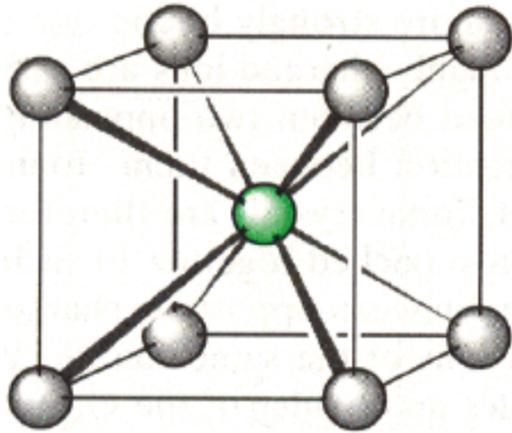
- ✓ Рентгеновские лучи образуются при бомбардировке металлической мишени электронами высокой энергии
- ✓ Электроны высокой энергии выбивают электроны внутренних оболочек атомов
- ✓ На место выбитых электронов перемещаются электроны с более удаленных оболочек, испуская при переходе рентгеновские лучи
- ✓ Длина волны рентгеновского излучения зависит от природы мишени



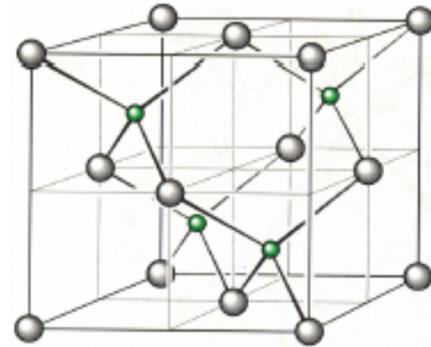
Cr	0.22909 nm
Fe	0.19373 nm
<b>Cu</b>	<b>0.15418 nm</b>
Mo	0.07107 nm
Ag	0.05608 nm

# Дифракция

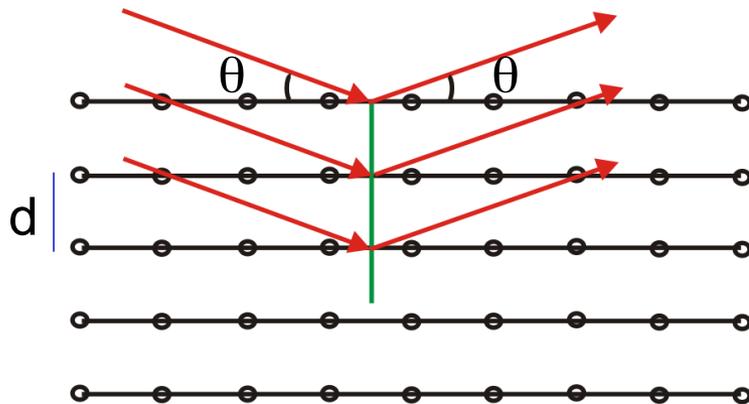
Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Лучи, рассеянные разными атомами, интерферируют, складываясь или вычитаясь.



CsCl



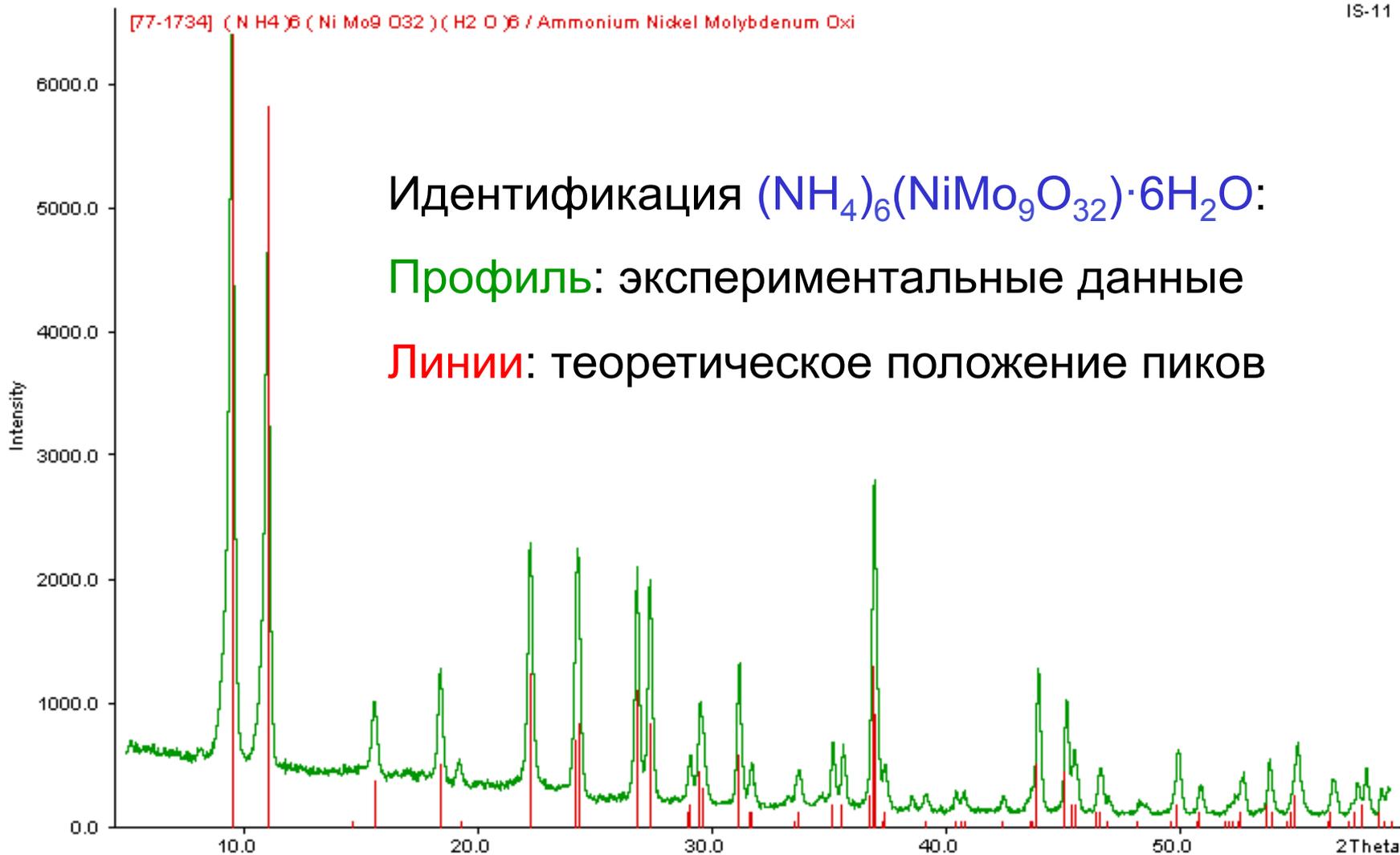
ZnS



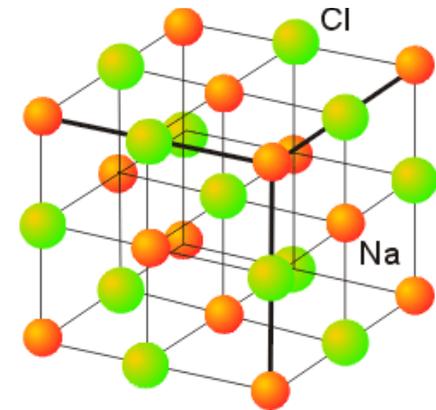
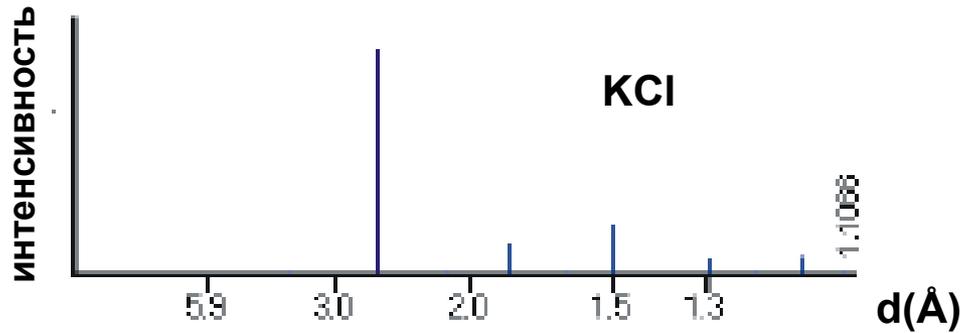
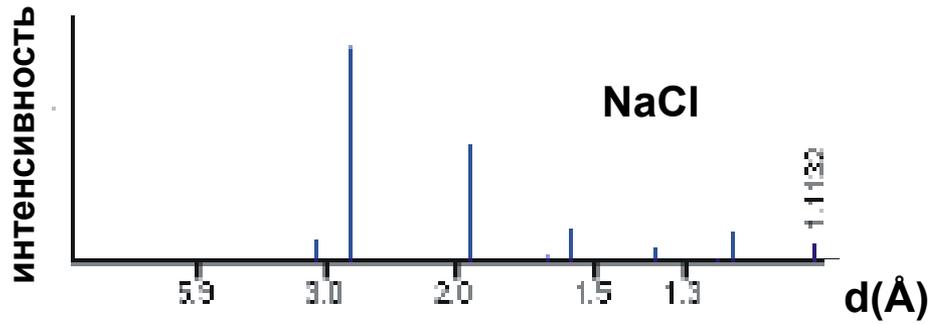
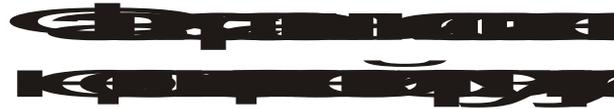
Закон Брэгга:  
 $2d \sin \theta = n\lambda$

# Идентификация соединений

IS-11

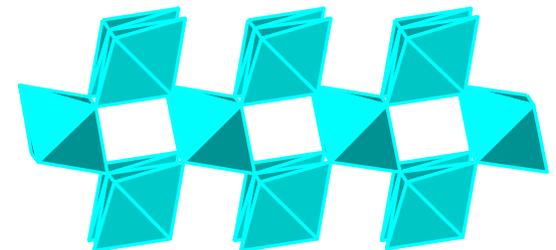
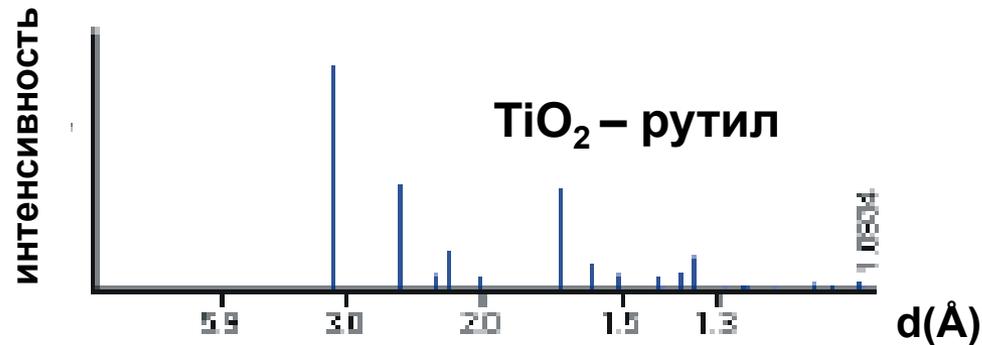
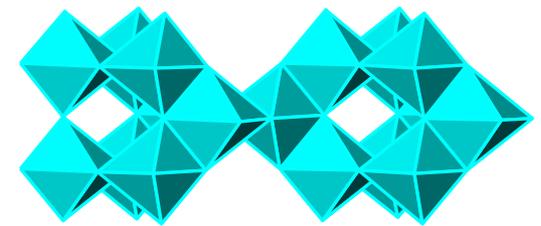
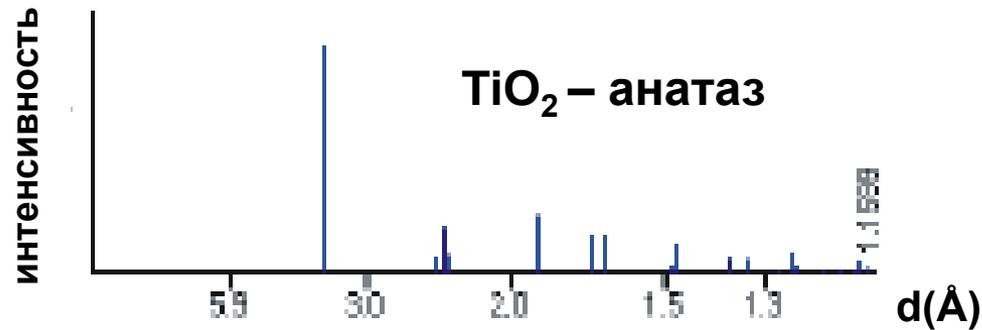
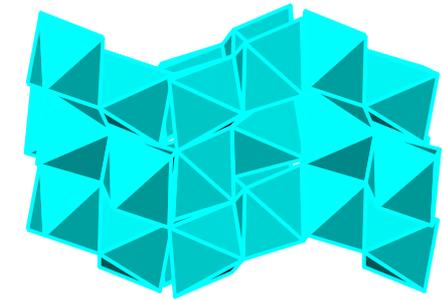
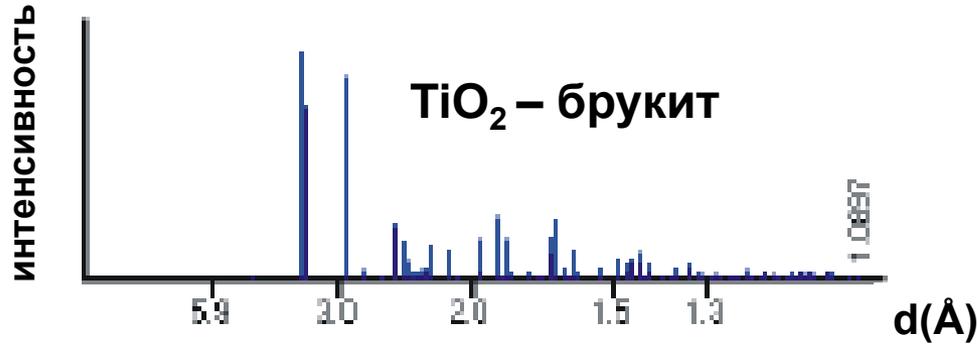


# Фазовый анализ – 1

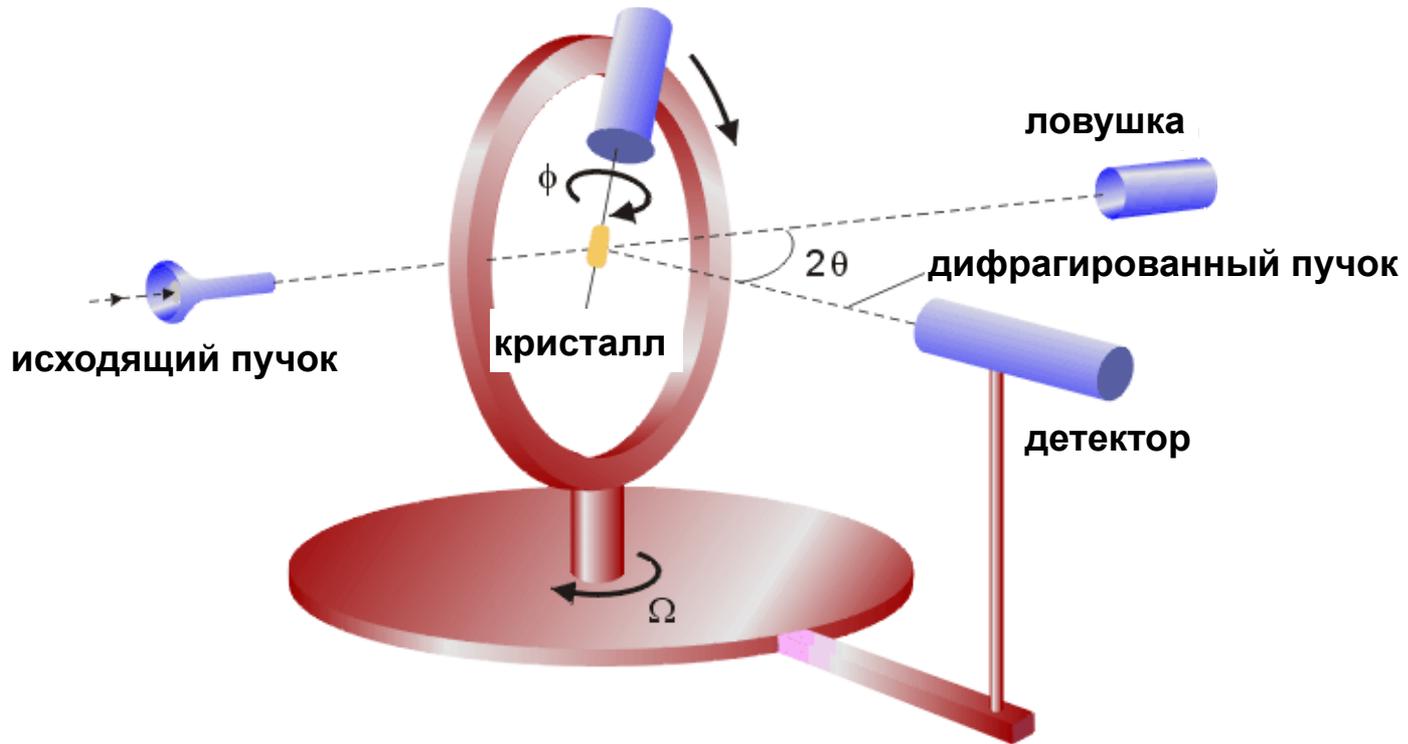


# Фазовый анализ – 2

Фазы с одинаковым составом, но разными структурами



# Решение кристаллической структуры

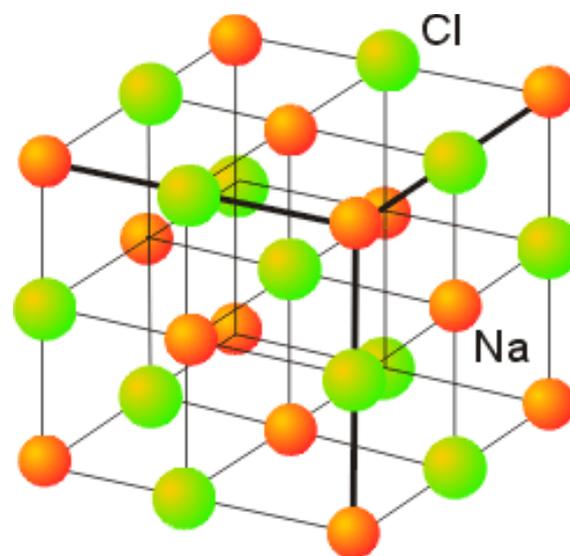
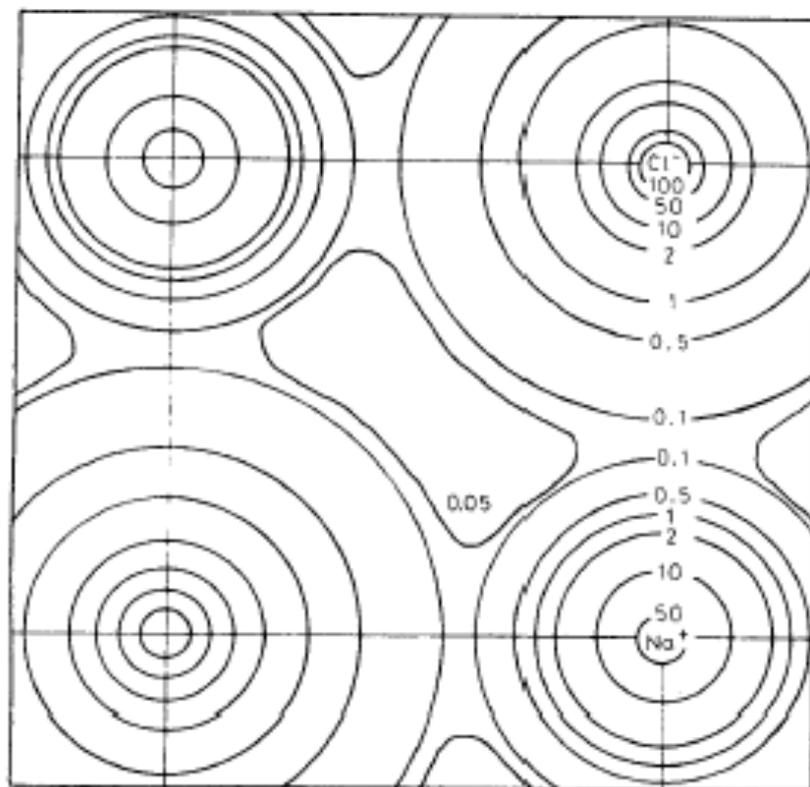


## Основные параметры кристаллической структуры:

1. Сингония и параметры элементарной ячейки
2. Координаты атомов, длины связей и величины валентных углов
3. Фактор достоверности

# Определение электронной плотности

Электронная плотность по данным  
рентгеновской дифракции



Карта электронной плотности NaCl

# Магнетохимия

При наличии неспаренного электрона  
возникает парамагнетизм

Соединения с неспаренным электроном парамагнитны

Соединения без неспаренных электронов диамагнитны

Парамагнитные вещества втягиваются магнитным полем,

Диамагнитные вещества выталкиваются магнитным полем

# Магнетохимия

В веществе, помещенном в магнитное поле напряженностью  $H$ , развивается намагниченность

$$M = \chi H,$$

где  $\chi$  – магнитная восприимчивость.

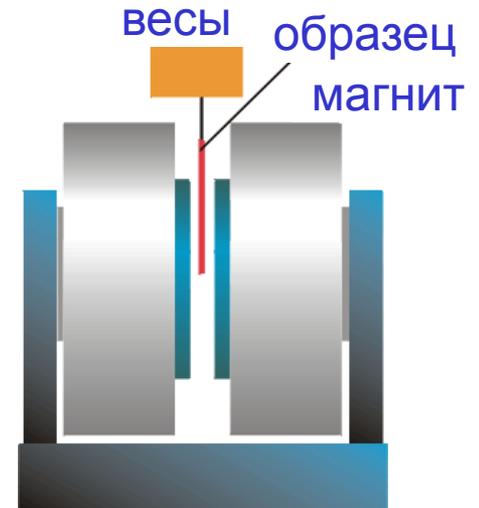
$\chi$  мала и отрицательна для **диамагнетиков**,

$\chi$  мала и положительна для **парамагнетиков**

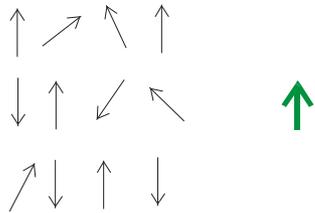
*а также*

$\chi$  велика и положительна для **ферромагнетиков**

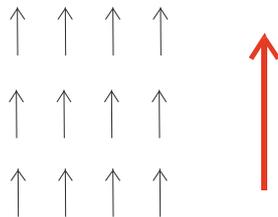
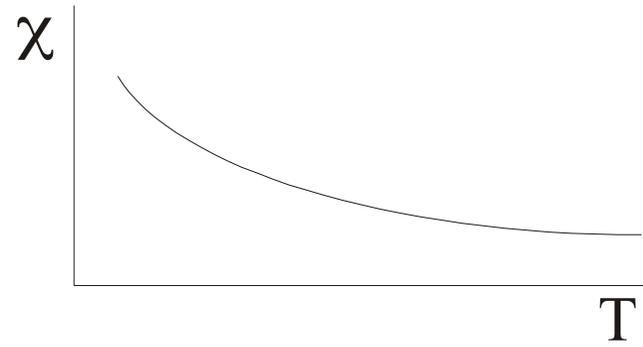
$\chi$  велика и отрицательна для **сверхпроводников**



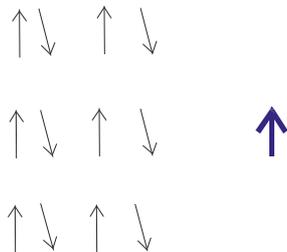
# Кооперативный магнетизм



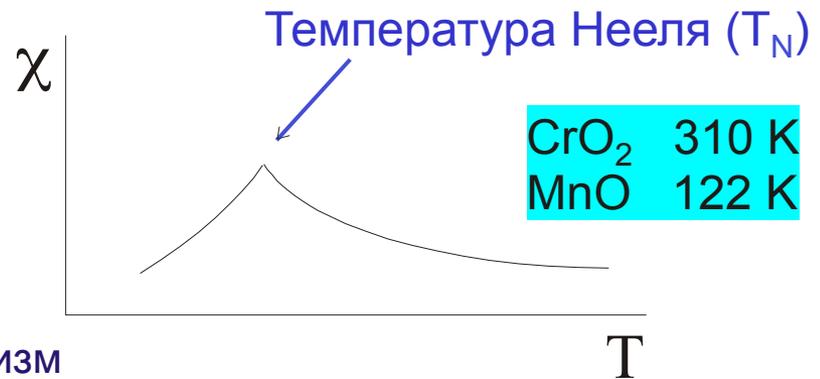
Парамагнетизм  
Кюри-Вейса



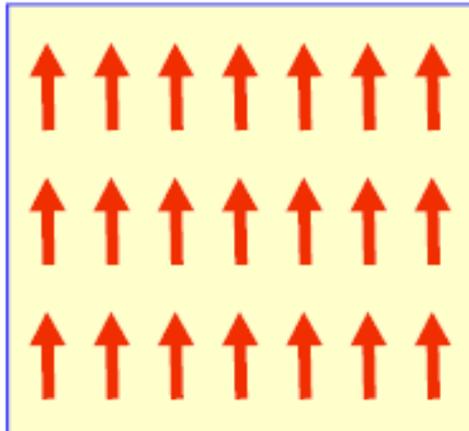
Ферромагнетизм



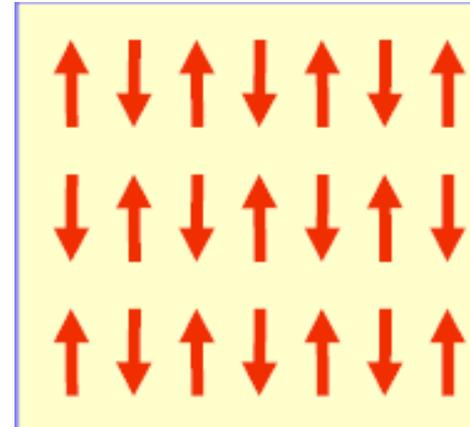
Антиферромагнетизм



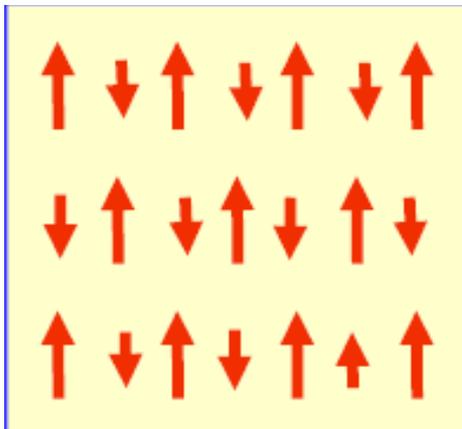
# Типы магнитного упорядочения



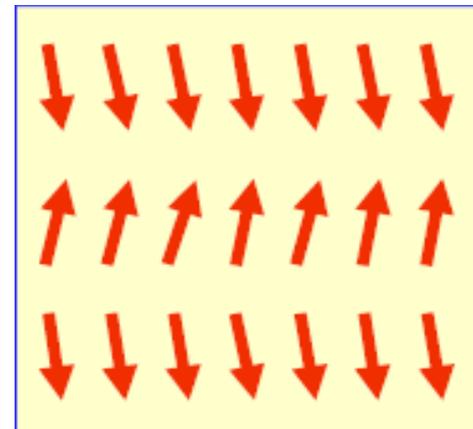
ферромагнетизм



антиферромагнетизм



ферримагнетизм



«СКОШЕННЫЙ»  
антиферромагнетизм

# Спектральные методы исследования

## Что такое спектр?

1) Система атомов устойчива в определенных состояниях, которым соответствуют значения энергии  $E_0 < E_1 < E_2 < E_3 < \dots$

2) Переход из состояния с  $E_i$  в состояние с  $E_j$  связан с электромагнитным излучением или поглощением, причем

$$\Delta E = E_i - E_j = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu} = kT$$

$h$  – постоянная Планка,  $6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж · с

$\nu$  – частота излучения ( $\text{с}^{-1}$ , Гц)

$c$  – скорость света,  $2.997 \cdot 10^8$  м/с

$\lambda$  – длина волны излучения (м, см, нм)

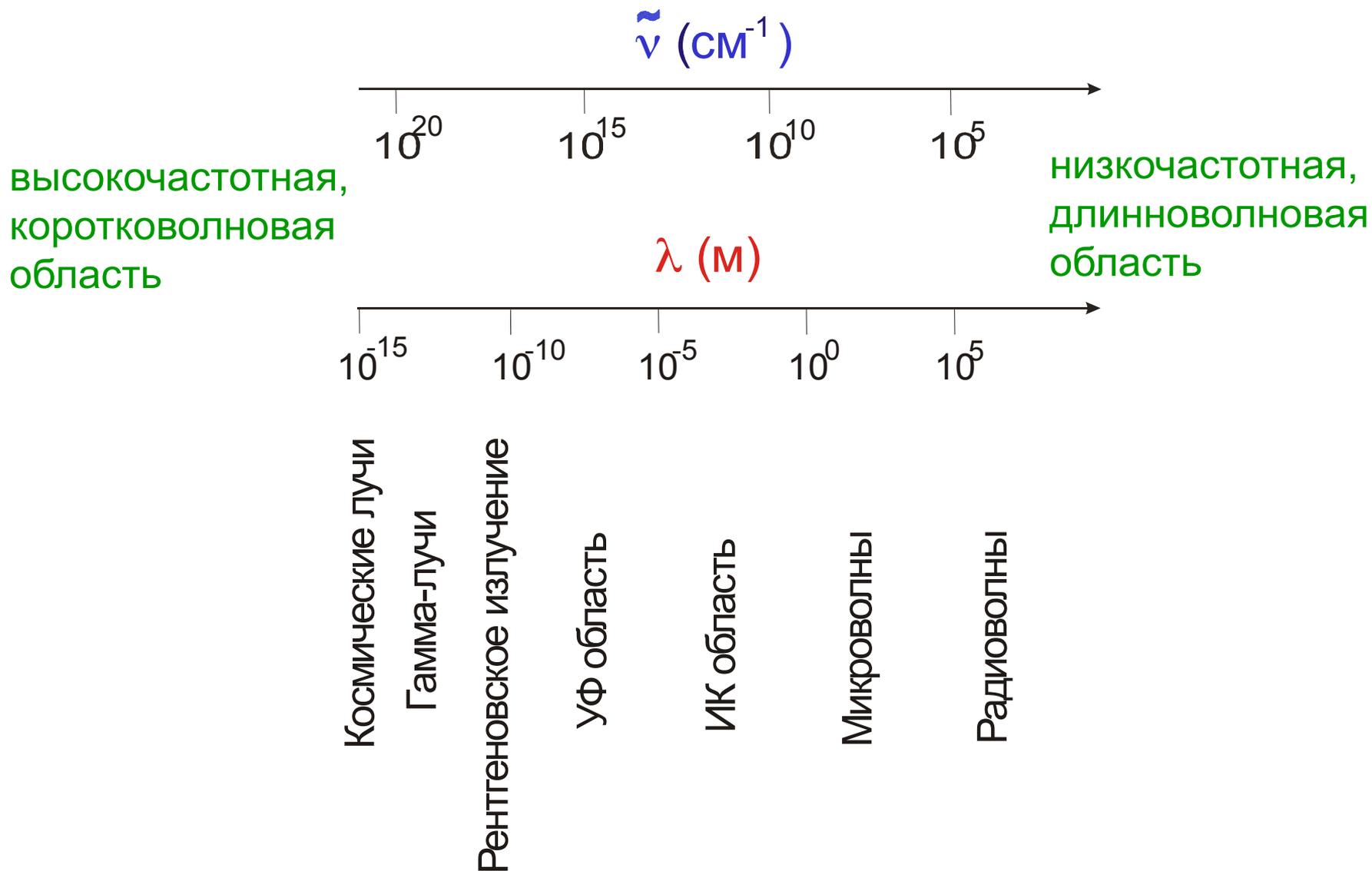
$\tilde{\nu}$  – волновое число ( $\text{см}^{-1}$ )

$k$  – константа Больцмана,  $1.381 \cdot 10^{-23}$  Дж/К

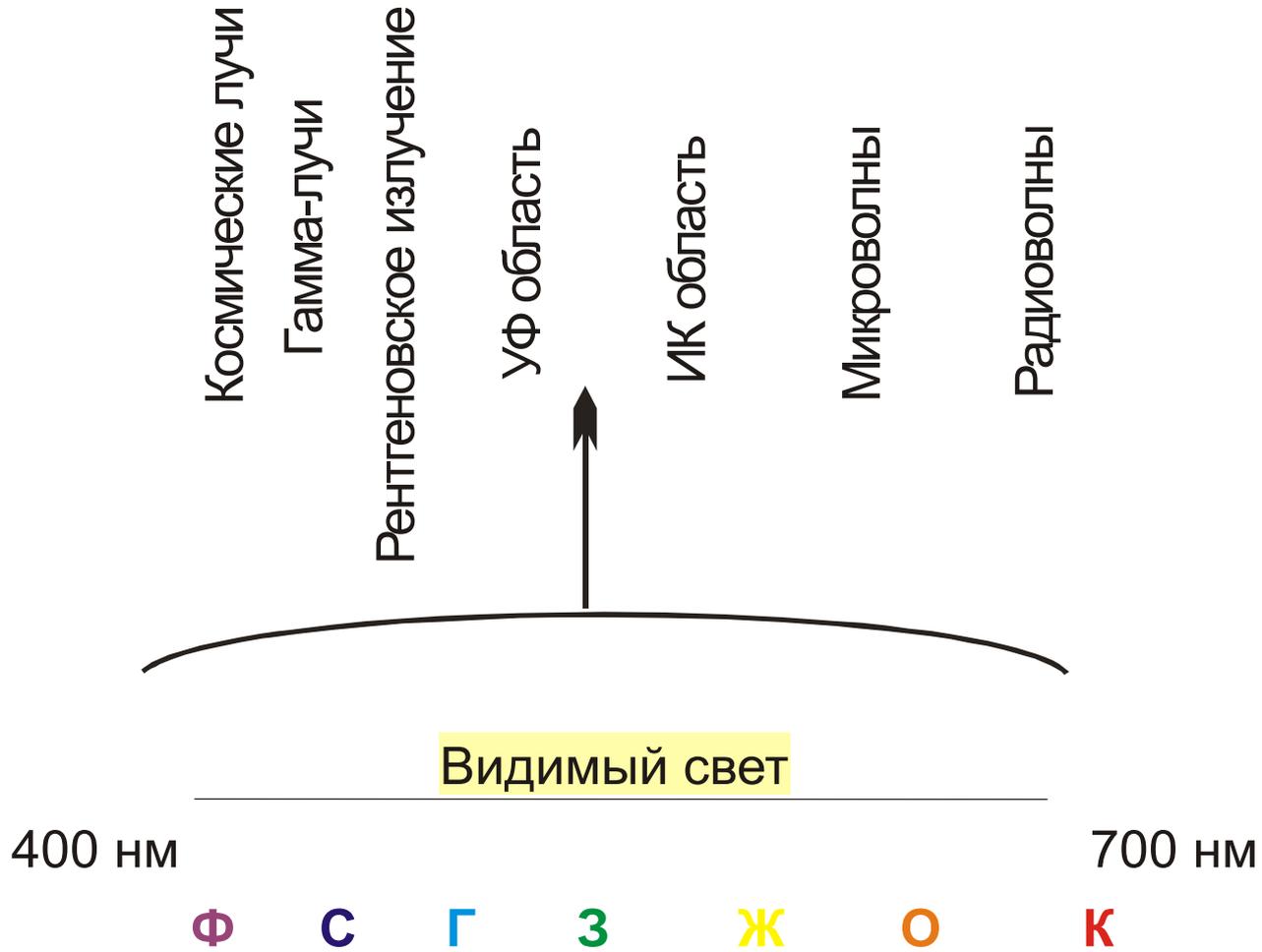
$T$  – абсолютная температура (К)

3) Набор дискретных переходов на разных частотах называется **спектром**

# Шкала частот и длин волн



# Видимый свет



# Электромагнитные волны и спектроскопия

Шкала / спектр	гамма-лучи	X-лучи	УФ область	видимый свет	ИК область	микроволны	радиоволны
частота, Гц	$10^{20}-10^{18}$	$10^{18}-10^{17}$	$10^{17}-10^{15}$	$10^{14}$	$10^{13}-10^{12}$	$10^{12}-10^9$	$10^9-10^7$
волновое число, $\text{см}^{-1}$	$10^{10}-10^8$	$10^8-10^7$	$10^7-10^5$	$10^4$	$10^3-10^2$	$10^2-10^{-1}$	$10^{-1}-10^{-3}$
длина волны, см	$10^{-10}-10^{-8}$	$10^{-8}-10^{-7}$	$10^{-7}-10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^1$	$10^1-10^3$
энергия, эВ	$10^7-10^5$	$10^5-10^3$	$10^3-10^1$	1	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^{-5}$	$10^{-8}-10^{-7}$
спектроскопия	ЯГР	РФЭС	УФ-вид.		ИК, КР	ЭПР	ЯМР, ЯКР

# Электронные спектры (УФ-вид. спектроскопия)

Электронные спектры обусловлены переходами между электронными энергетическими уровнями.

*Чем определяются электронные спектры?\_*

Для **атомов**

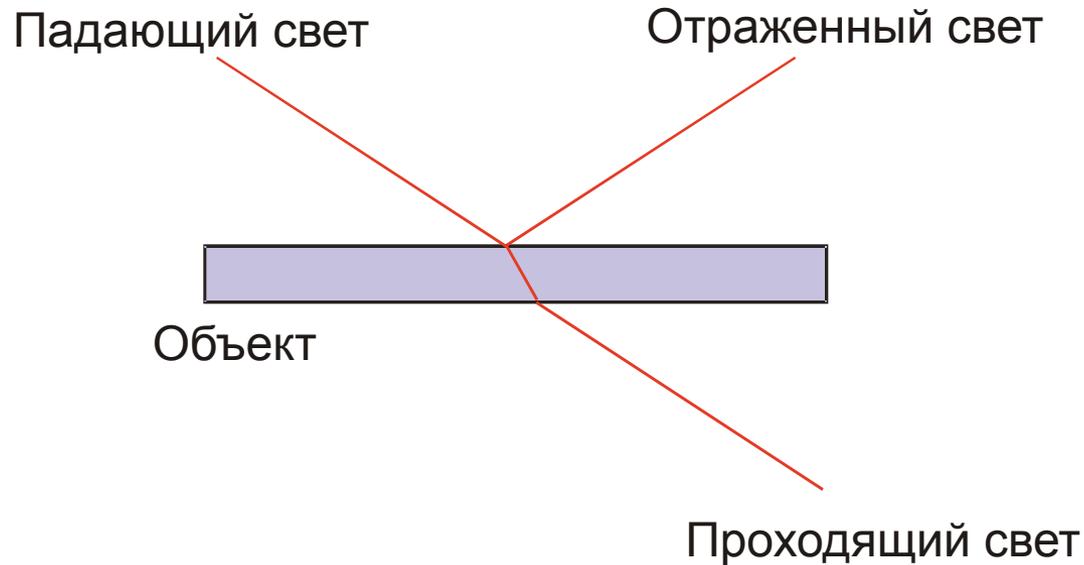
– электронной конфигурацией атомов

Для **комплексов**

– электронной конфигурацией центрального иона и его окружением

Электронные переходы в **комплексах** имеют энергию, соответствующую **УФ** и **видимой** областям электромагнитного спектра

# Дополнительность цвета

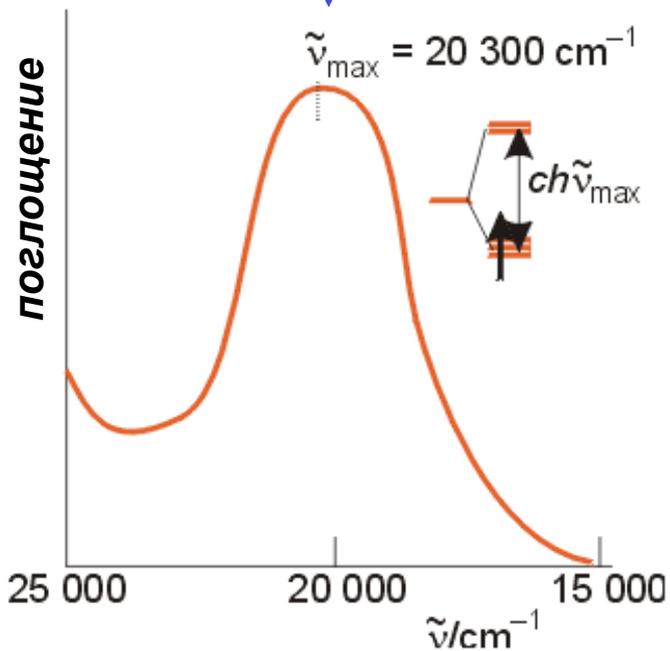


Комплексы, поглощающие в видимой области спектра, имеют разную окраску в проходящем и отраженном свете

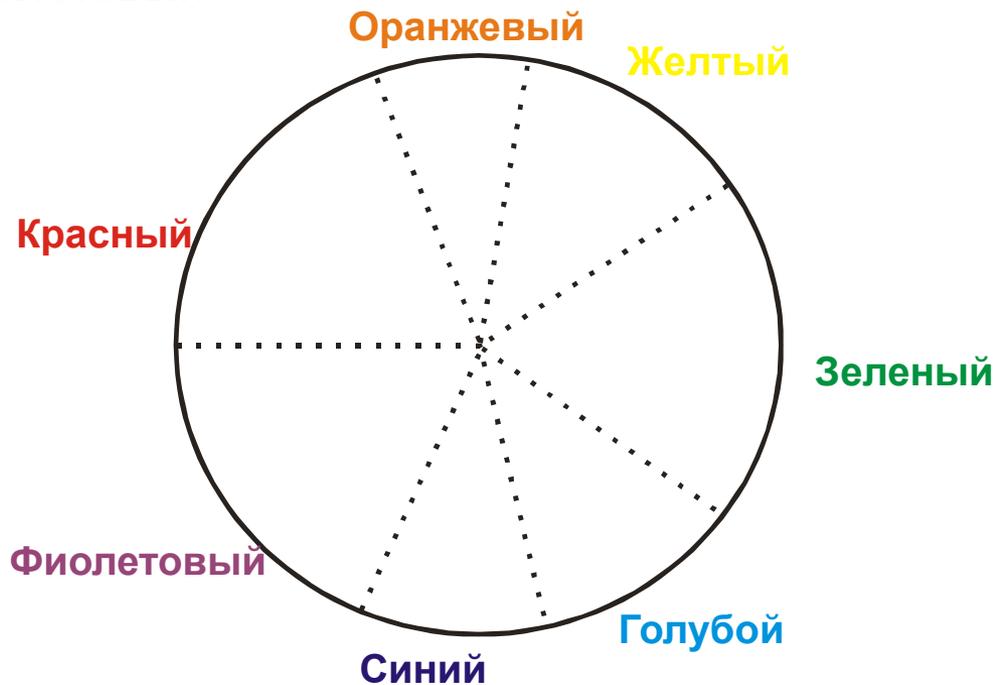
# Окраска комплексов



желтый; дополнительный – фиолетовый



“Колесо Ньютона”



$$E = ch\tilde{\nu}_{\text{max}} N_A \text{ (кДж/моль)}$$

# Колебательная спектроскопия (ИК, КР)

Каждая молекула представляется как набор шариков (атомы) и пружин (связи между ними)

Применяется модель гармонического осциллятора:

При отклонении от равновесного положения возникает возвращающая сила  $F$ :

$$F = -kx$$

$k$  – силовая константа,  $x$  – параметр смещения.

Энергия колебания гармонического осциллятора:

$$E \sim h\nu = (h/2\pi) (k \cdot \mu)^{1/2}$$

( $\mu$  – эффективная масса)

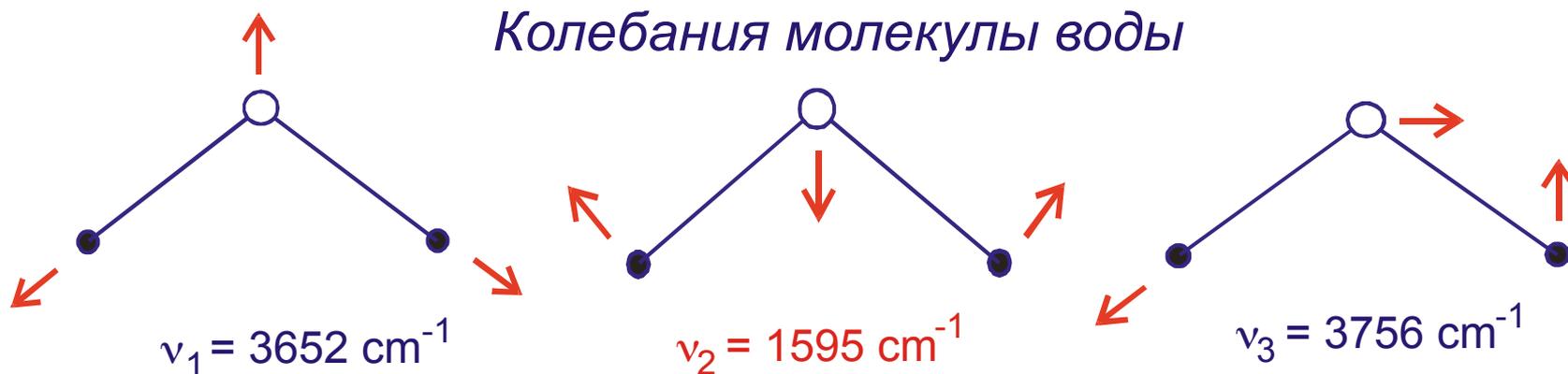
Колебания проявляются в диапазоне  $40 - 4000 \text{ см}^{-1}$

соответствует ИК-области

# Колебания молекул

Для каждой молекулы есть свой набор колебаний с характеристическими частотами

Их число определяется формулой  $3N-6$  или  $3N-5$  для линейных молекул



Частоты смещаются, если вода – лиганд.

Смещение зависит от:

- 1) природы и степени окисления ц.а.
- 2) дентатности воды как лиганда

$\nu_1$   $\nu_3$  **3600 - 3320**

$\nu_2$  **1650 - 1600**

# ИК-спектр гипса

$\text{cm}^{-1}$

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500



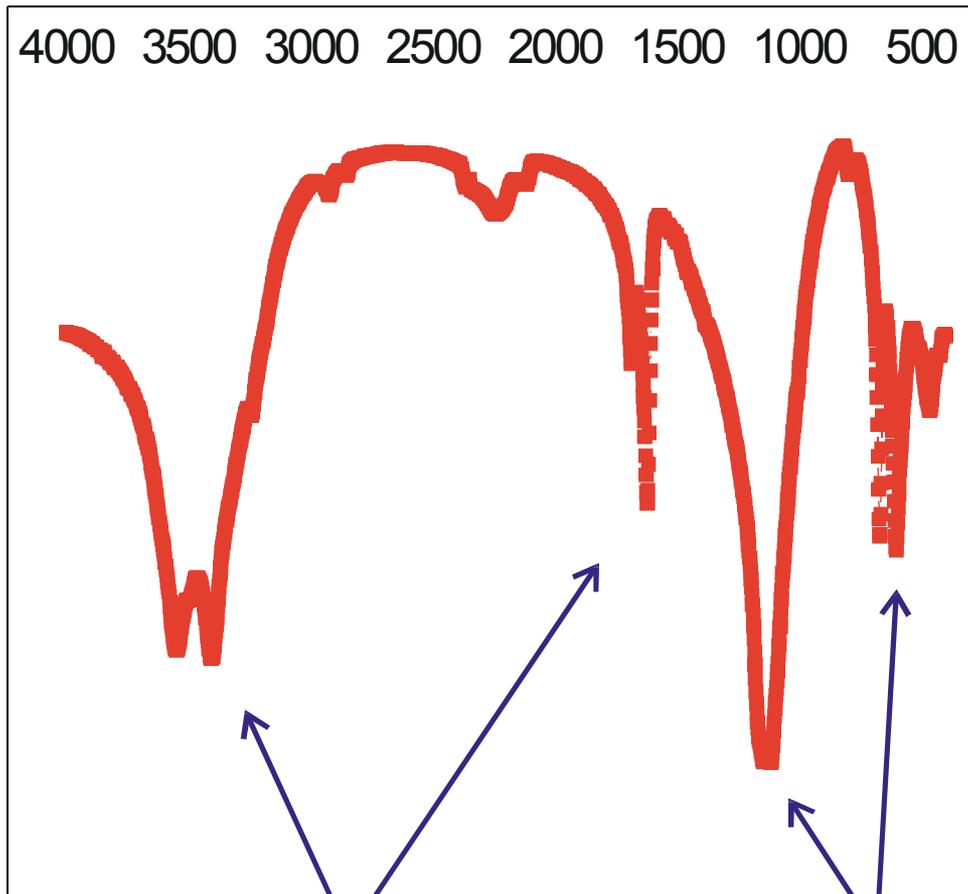
A



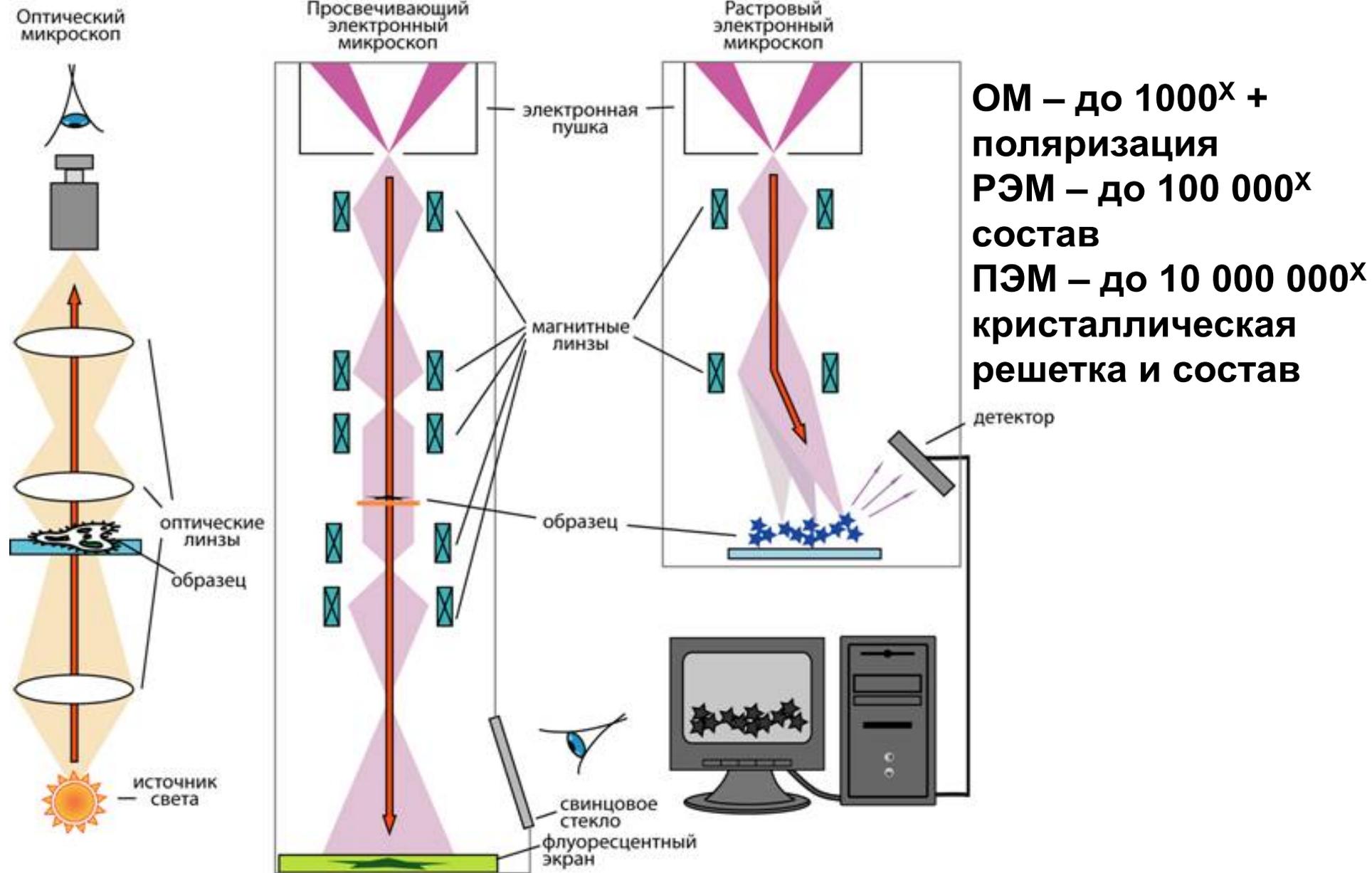
$\text{H}_2\text{O}$



$\text{SO}_4^{2-}$

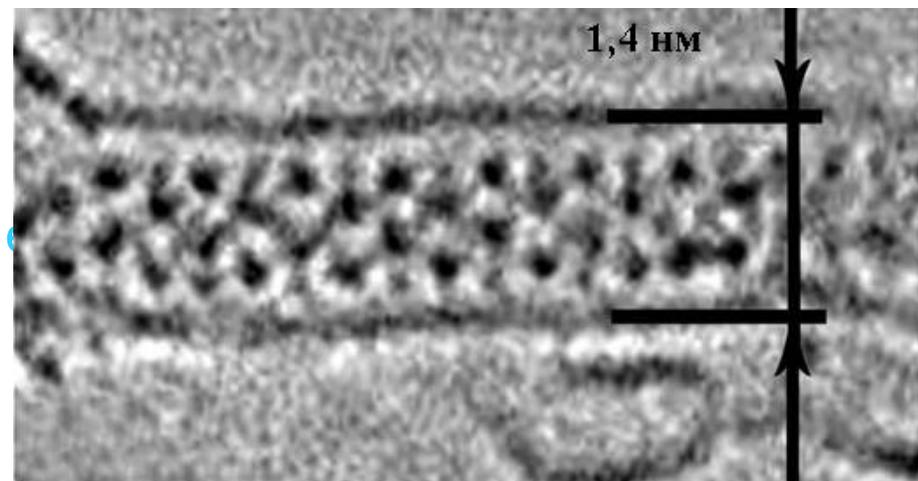
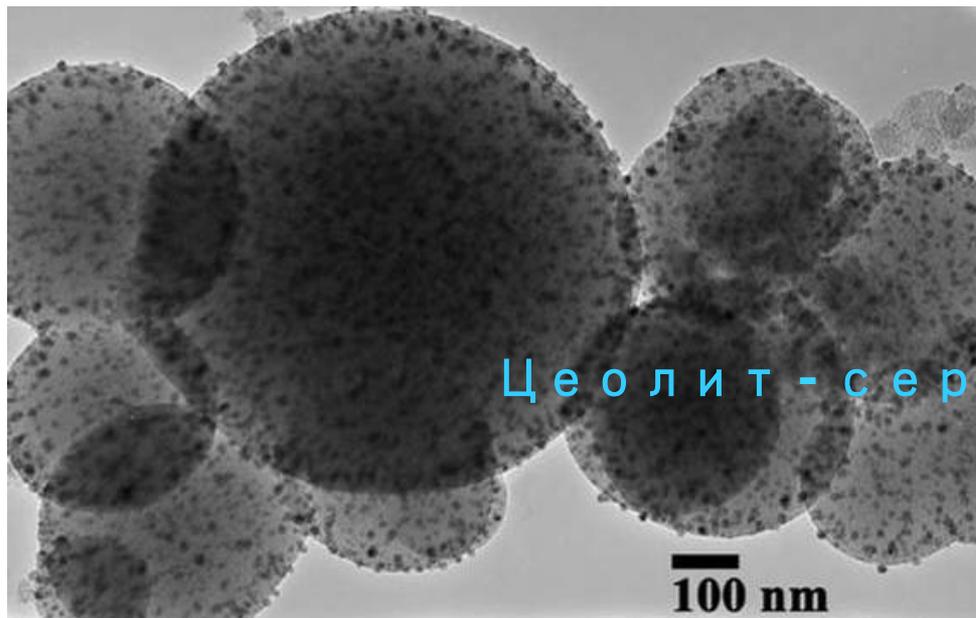
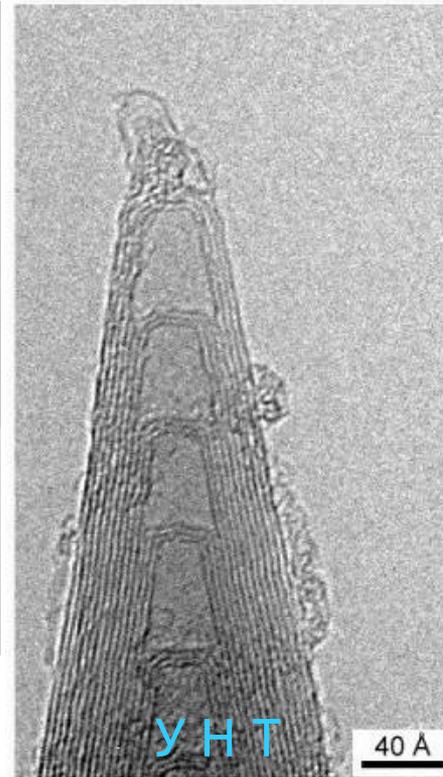


# Электронная микроскопия



**ОМ – до  $1000^{\times}$  + поляризация**  
**РЭМ – до  $100\ 000^{\times}$  состав**  
**ПЭМ – до  $10\ 000\ 000^{\times}$  кристаллическая решетка и состав**

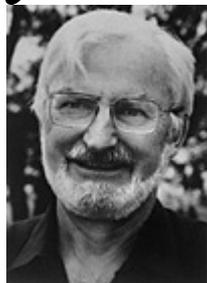
# Просвечивающая ЭМ



# Сканирующая туннельная микроскопия

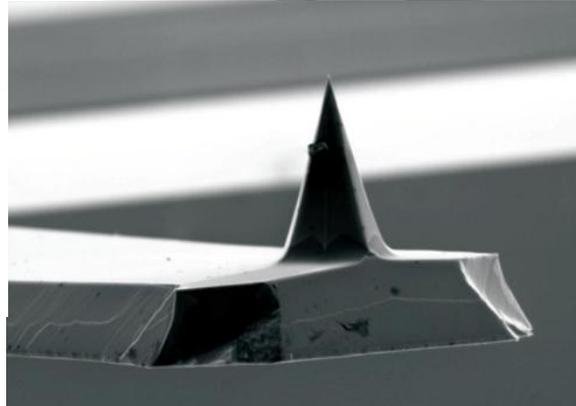


Gerd Binnig

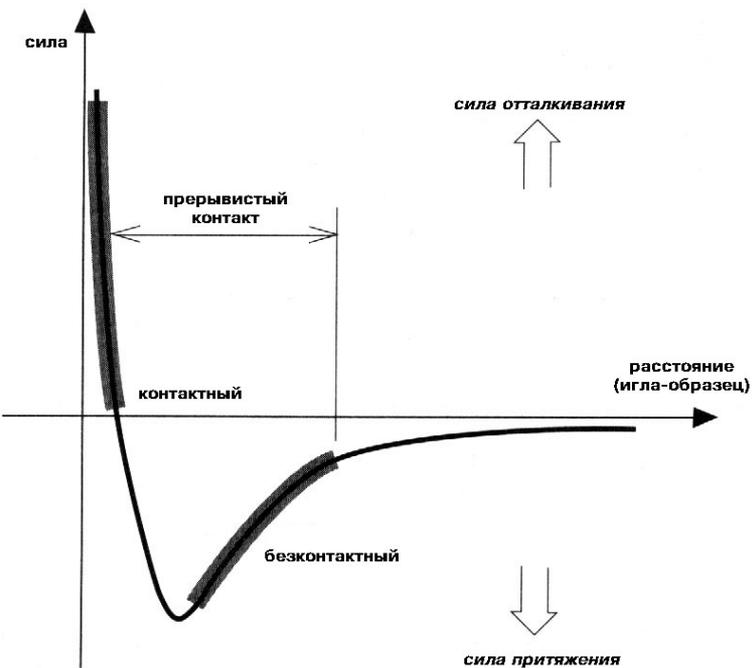


Heinrich Rohrer

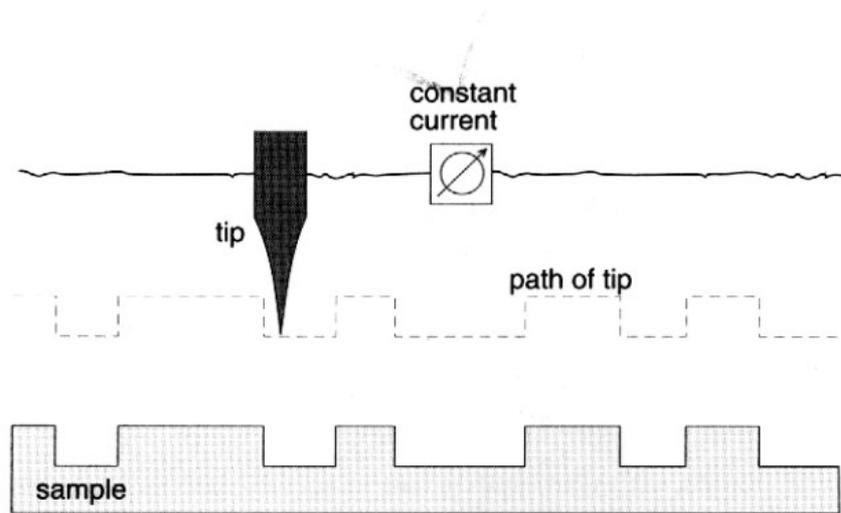
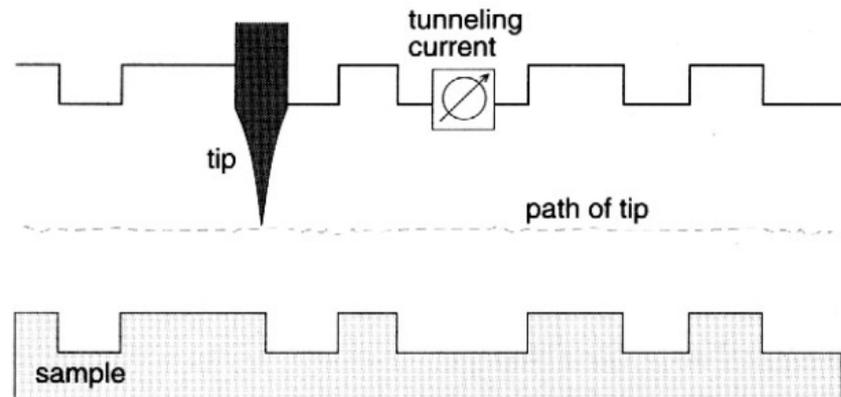
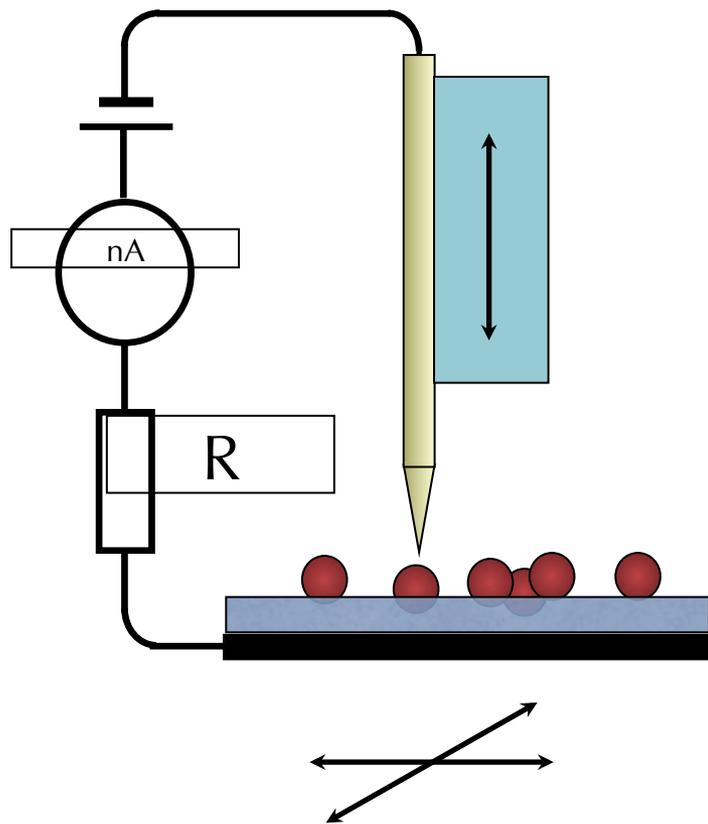
1981 создание первого СТМ, получение атомарного разрешения (IBM, Цюрих) - 1986 (Нобелевская премия)

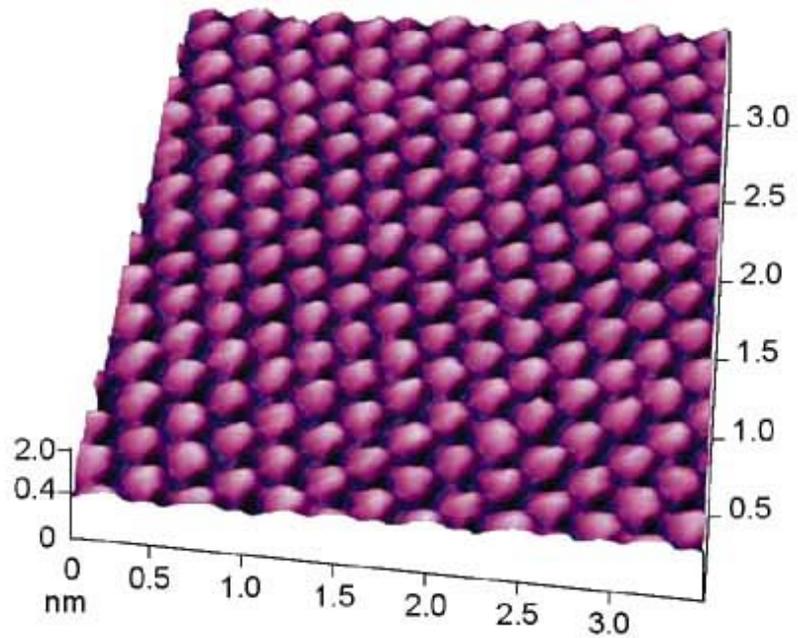


Mag = 5.00 K X 10µm EHT = 5.00 kV VWD = 15 mm Signal A = SE2 MSU HSMS Photo No. = 9862 Date = 5 Jul 2005

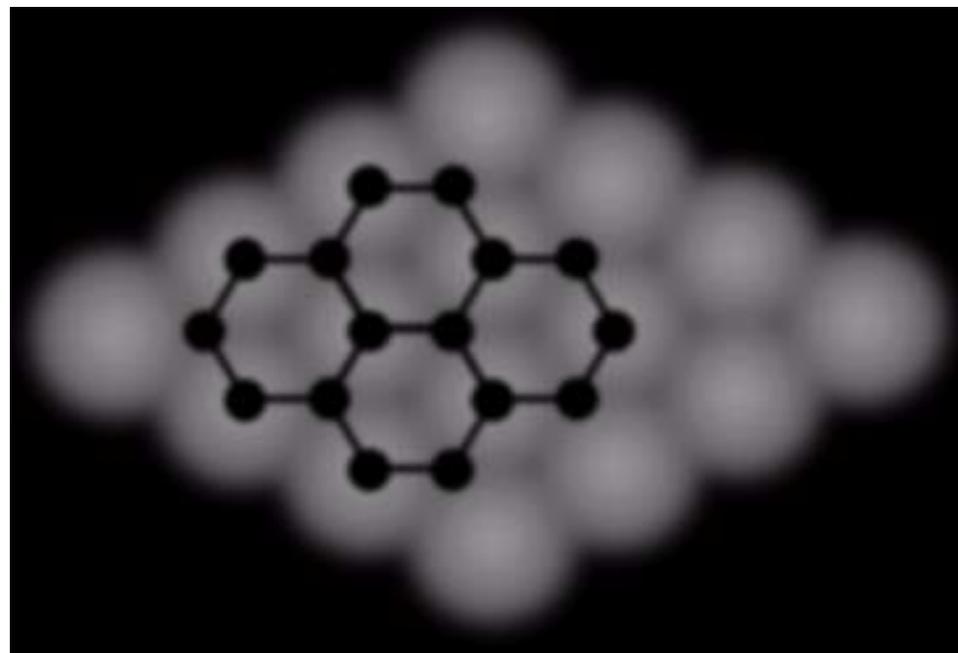


# Сканирующая Туннельная Микроскопия

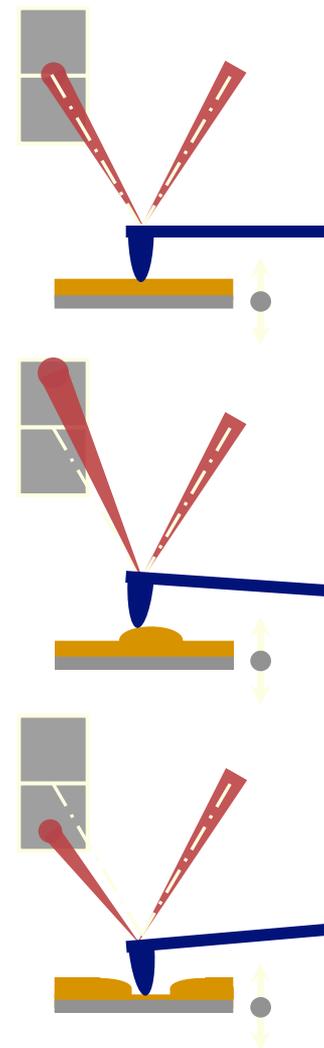
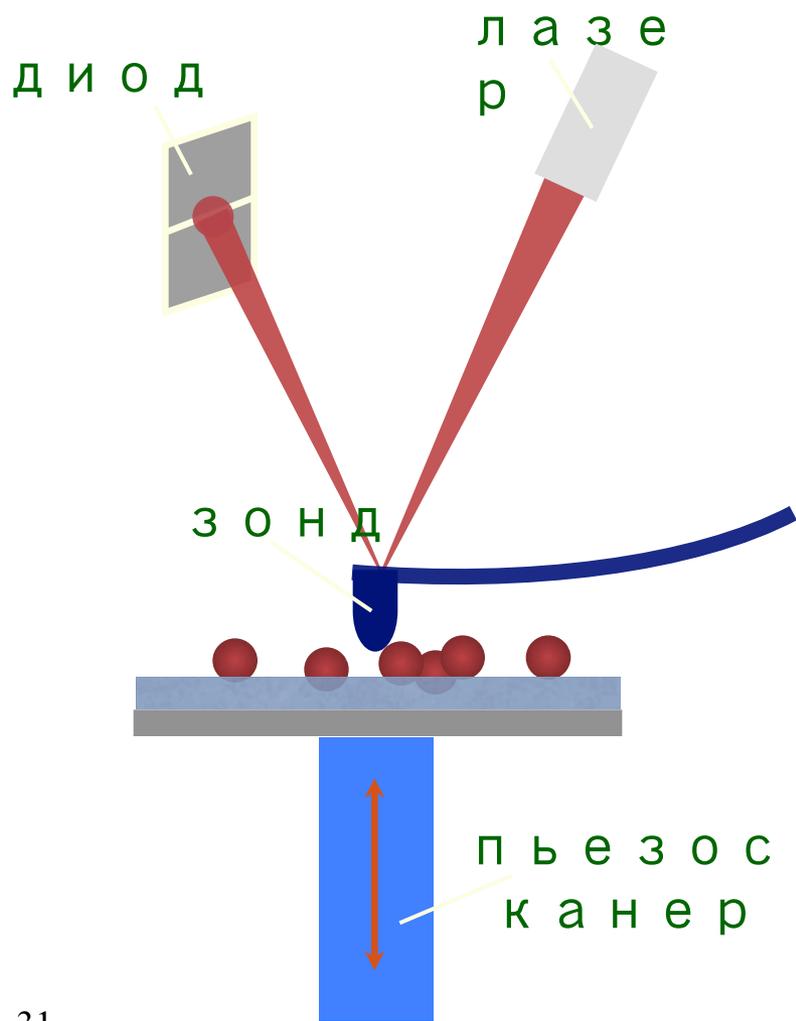




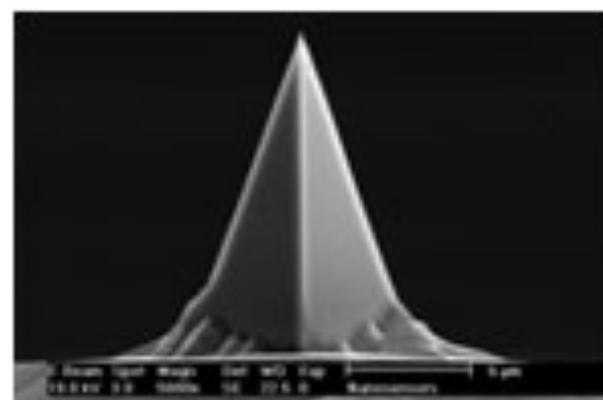
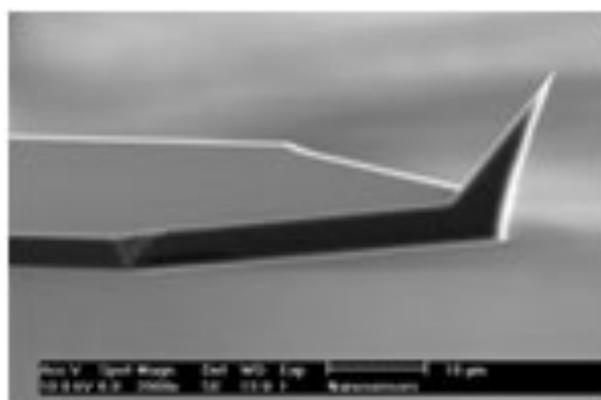
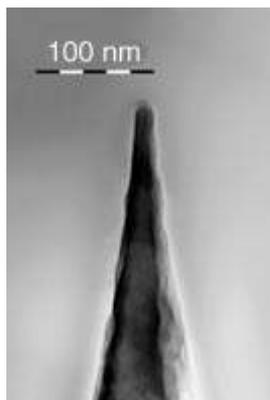
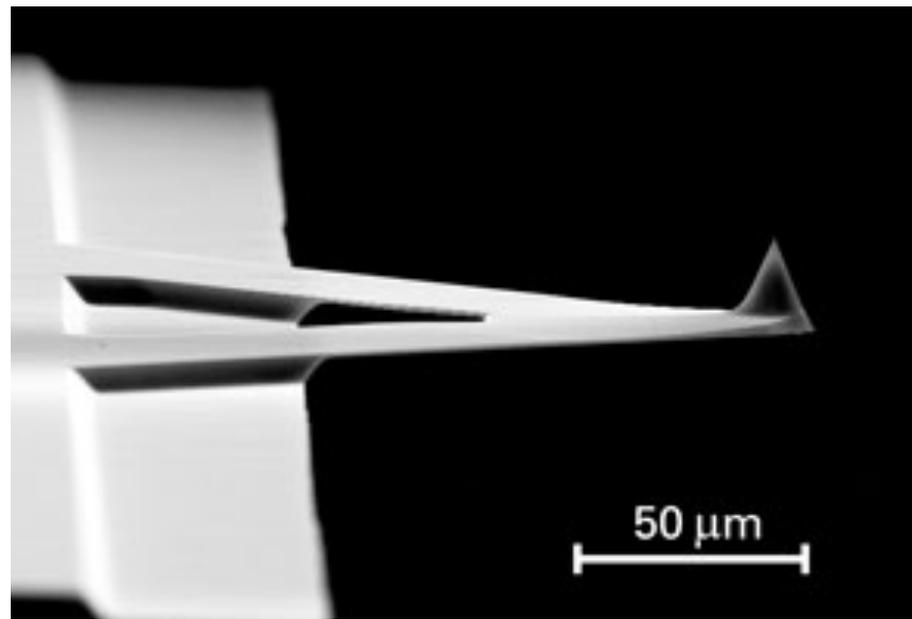
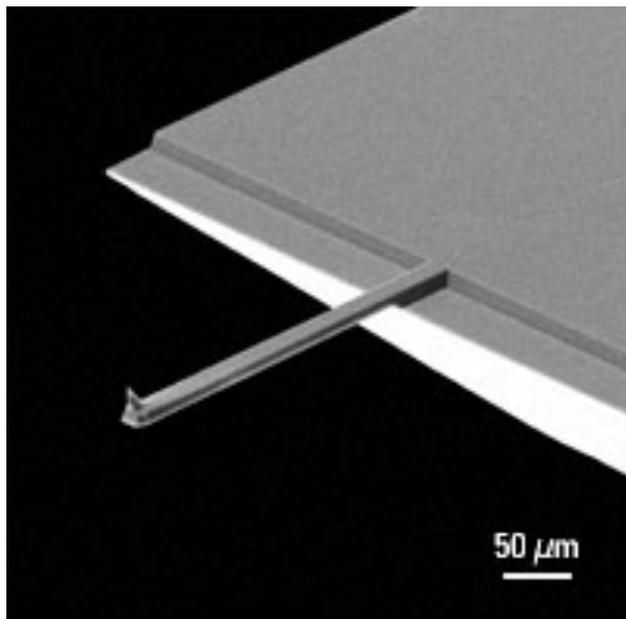
Пиролитический  
графит в вакууме



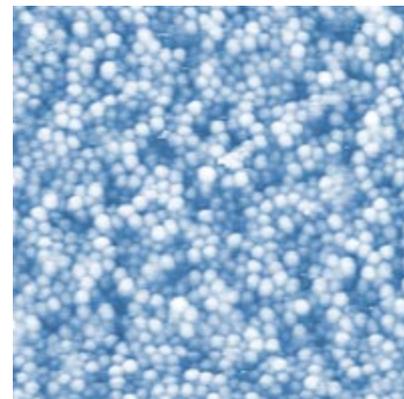
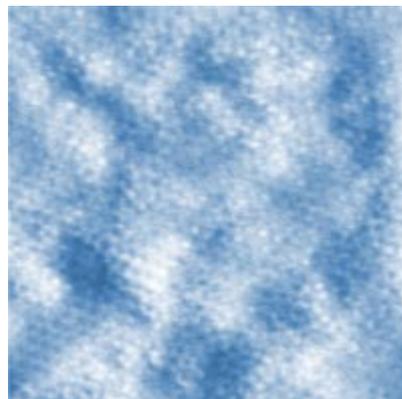
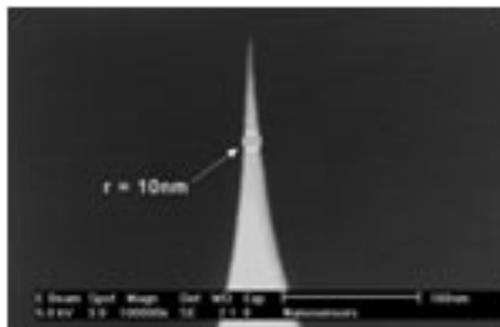
# Атомно-Силовая Микроскопия



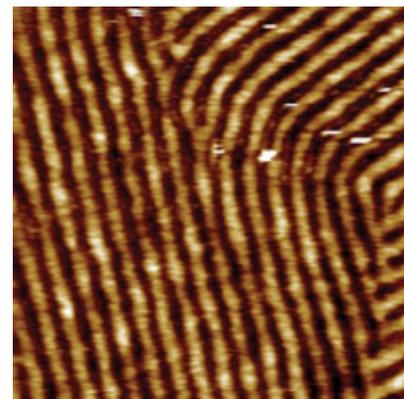
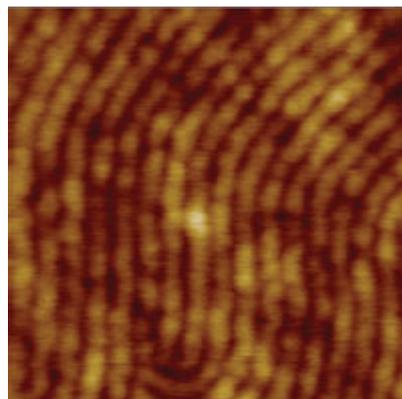
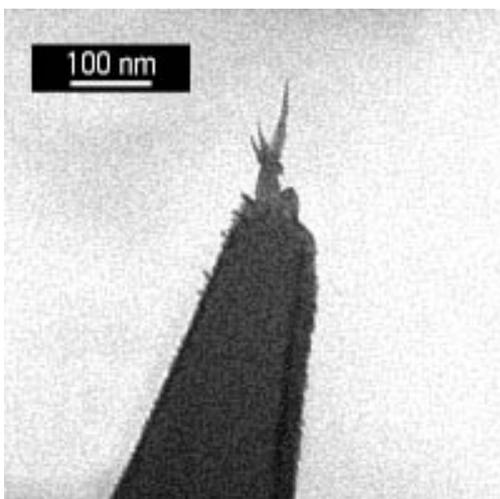
# АСМ Зонды



# АСМ Зонды высокого разрешения

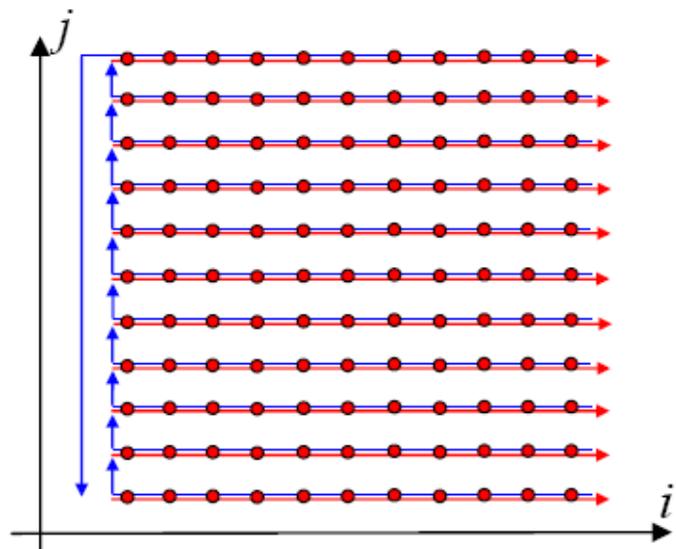
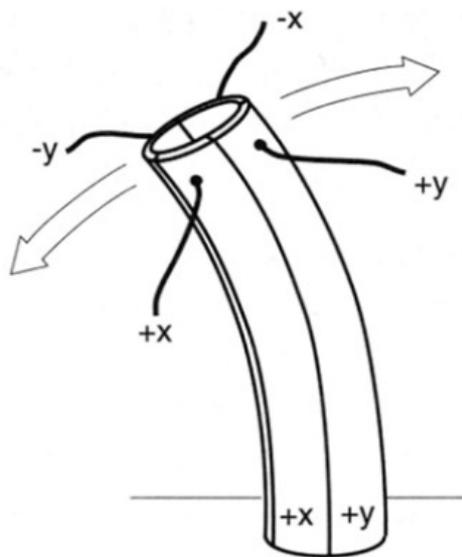


дендримеры

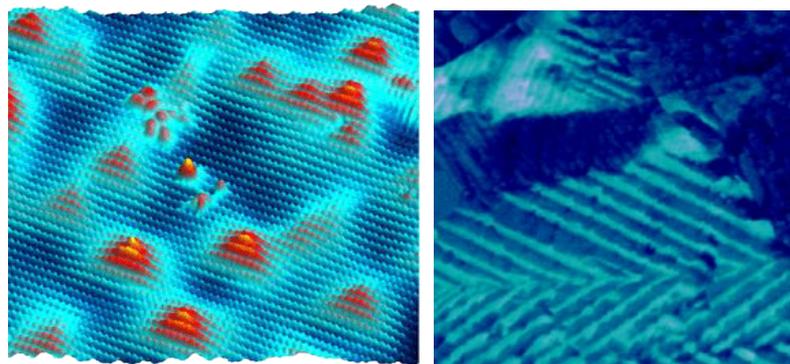


жидкие кристаллы

# Сканирующая Зондовая Микроскопия

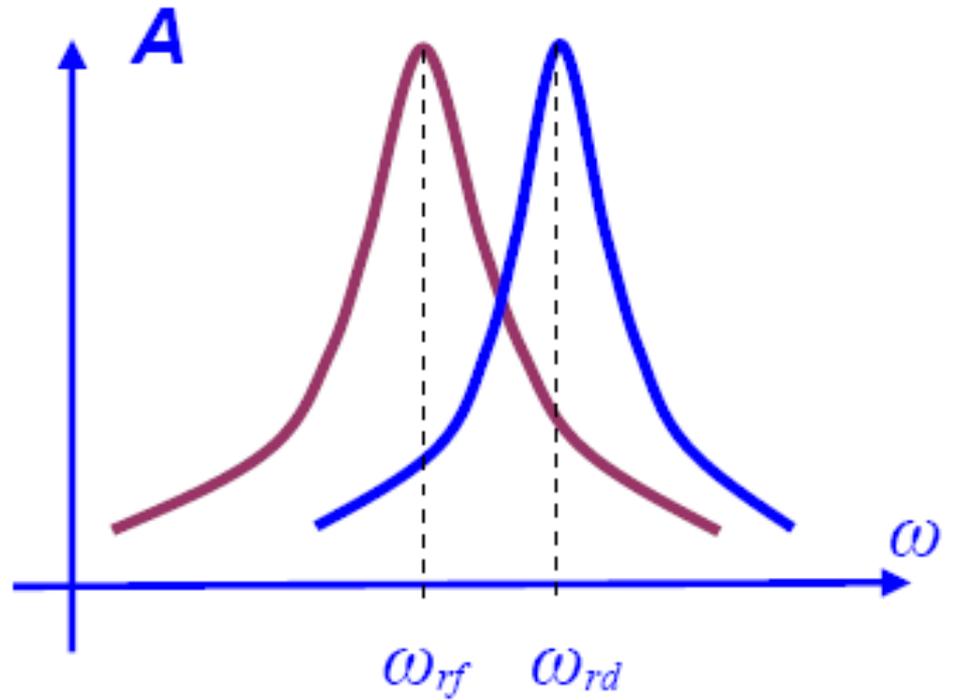
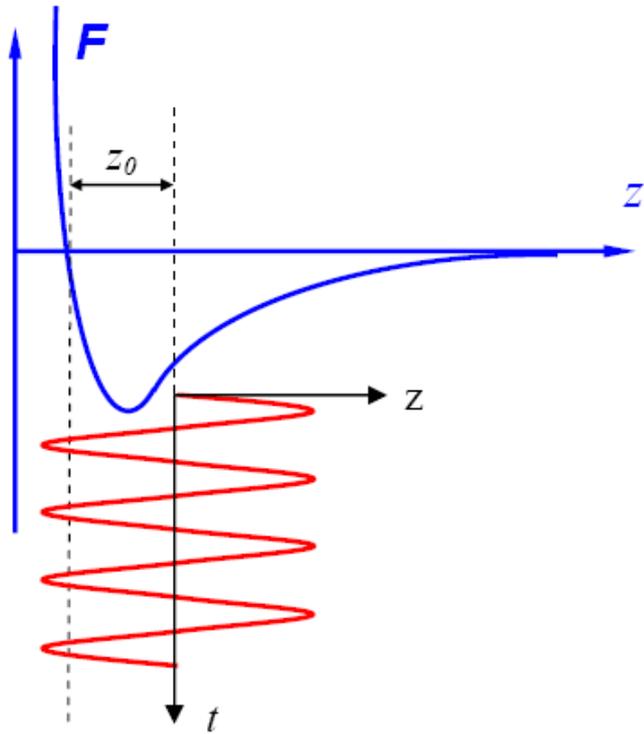


3D и 2D визуализация



# Атомно-Силовая Микроскопия

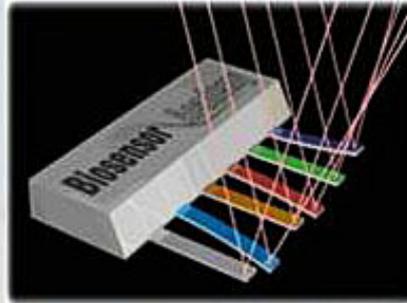
tapping mode™ и безконтактные режимы



## Атомные Весы

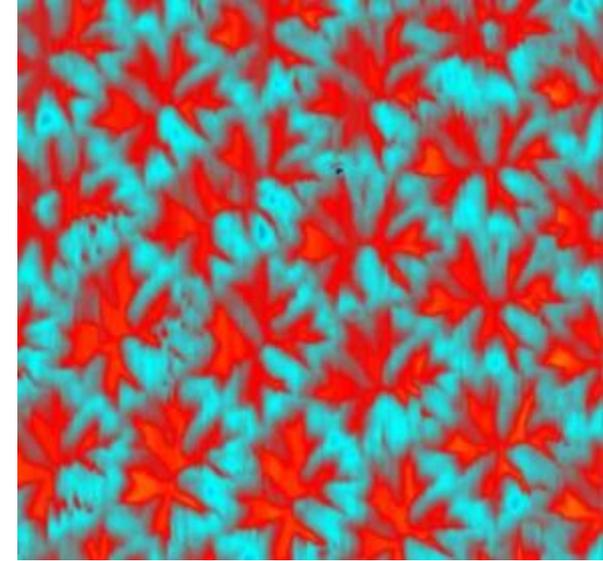
### Принцип работы:

- 1) Связывание детектируемого вещества в среде с химически модифицированным кантилевером
- 2) Образование монослойной пленки на кантилевере
- 3) Изгиб кантилевера за счет сил поверхностного натяжения в пленке
- 4) Детектирование изгиба лазерно-оптической системой



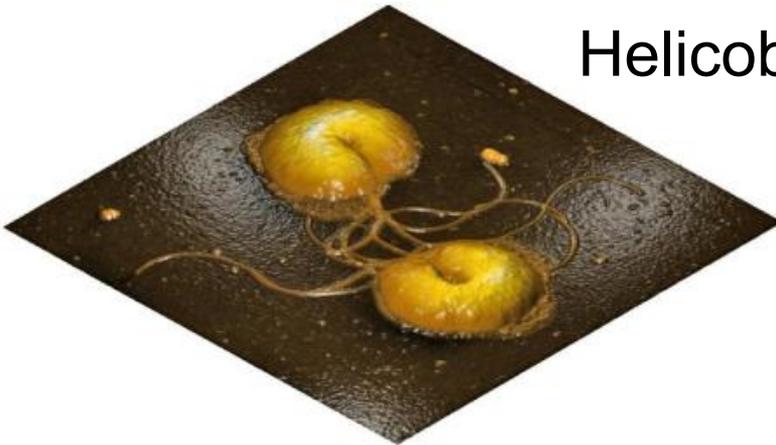
### Применение:

- Сверхточное взвешивание частиц в среде (точность  $10^{-19}$  г)
- Изучение свойств монослойных пленок
- Сверхчувствительный анализатор веществ в среде (в биологии, медицине, криминалистике)



## Магнитная пленка наночастица

## Helicobacter pylori



## Проводимость ОУНТ

