

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана  
Факультет: Машиностроительные технологии (МТ)  
Кафедра: Электронные технологии в машиностроении (МТ 11)



МГТУ  
им. Н.Э. Баумана

# Физико-химические основы нанотехнологий

Сидорова

Светлана

Владимировна

*канд. техн. наук,*

*доцент кафедры МТ 11*

*МГТУ им. Н. Э. Баумана*



# **Модуль 2**

## **«Методы анализа наноматериалов и наносистем»**

### **Лекция 1.6**

#### **«Методы анализа наноразмерных материалов»**

# Методы анализа наноразмерных материалов



1. Зондовые методы микроскопии
2. Сканирующая электронная микроскопия
3. Просвечивающая электронная микроскопия
4. Люминесцентная микроскопия
5. Дифракционные методы
6. Рентгеновская спектроскопия
7. Электронная спектроскопия
8. Терагерцовая спектроскопия
9. Фемто- и наносекундная спектроскопия
10. Рамановская спектроскопия
- 11. Магнито-резонансные методы**
12. Масс-спектрометрия
13. Наногравиметрия

# МАГНИТО-РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ



В основе резонансных методов лежат различные виды *резонансных явлений*.

Разновидности метода магнитного резонанса:

- ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – 1945 г.,
- электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – 1941 г.,
- ферромагнитный резонанс (ФР) – 1949 г.,
- антиферромагнитный резонанс (АФР) – 1951 г.

Можно определять структуру твердых тел, жидкостей, молекул, магнитные и квадрупольные моменты атомных ядер, валентность ионов, электрические и магнитные свойства атомов и молекул.

Эти методы применяются для качественного и количественного анализа веществ.

- 1) Исследуются квантовые переходы между близко расположенными уровнями энергии. Это делает возможным изучение таких взаимодействий в веществе, которые вызывают очень малые расщепления энергетического уровня, незаметные для оптической спектроскопии.
- 2) Ширина и форма линий может быть измерена с очень большой точностью.
- 3) Большая точность позволяет измерять тонкие детали спектров, связанные с малыми сдвигами уровней систем, участвующих в поглощении радиоволн.

# Магнито-резонансные методы (ЯМР)

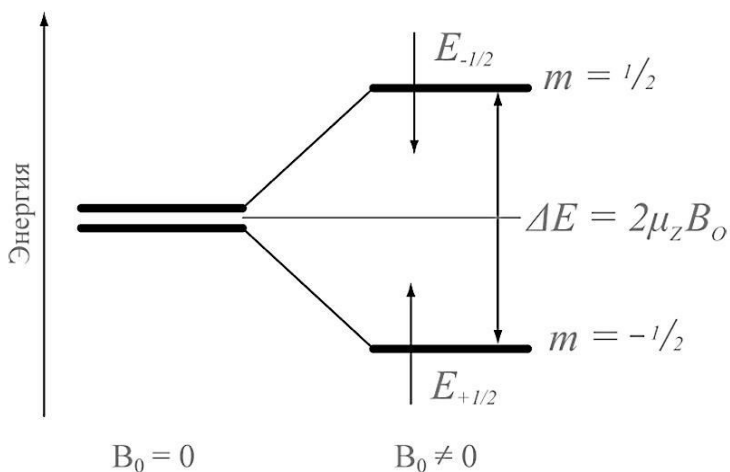


МГТУ  
им. Н.Э. Баумана

**Ядерный магнитный резонанс** (сокр., ЯМР (англ. nuclear magnetic resonance сокр., NMR)) — резонансное поглощение электромагнитного излучения в радиочастотной области веществом с ненулевым спином ядра атома, находящимся во внешнем магнитном поле.

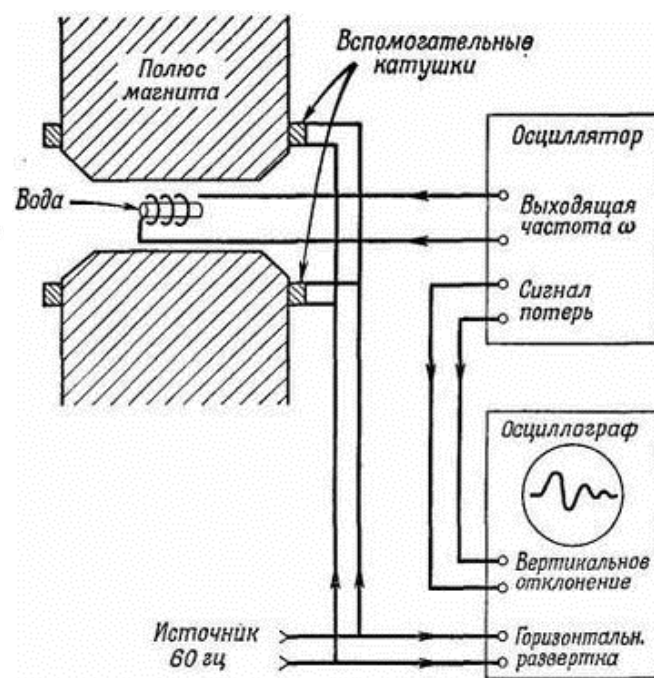
Метод исследования структуры различных материалов, в частности, композитов, керамик, полимеров, гетерогенных катализаторов, биологических веществ.

Можно использовать для выявления внутренних дефектов в объектах, изучения различных динамических процессов, таких, как химические реакции, фазовые переходы и т.п.

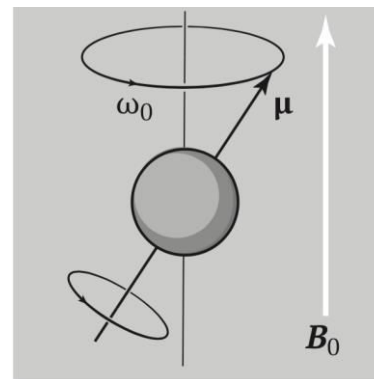


при отсутствии внешнего магнитного поля      при наложении внешнего магнитного поля

*Зеемановское расщепление уровней энергии ядра в магнитном поле в случае ядерного спина  $I = 1/2$ .*



Пример схемы оборудования ЯМР



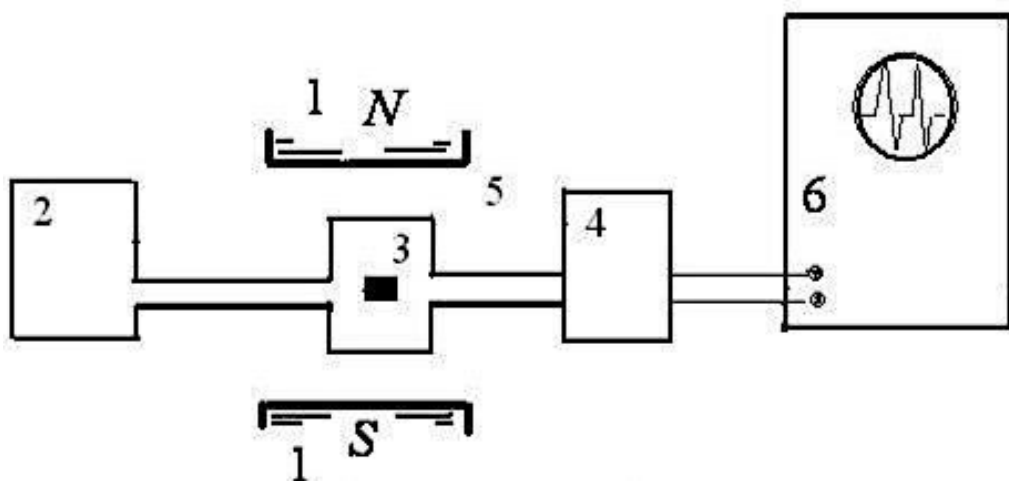
*Ядро с ненулевым спином в магнитном поле ведет себя как волчок – прецессирует вокруг направления магнитного поля*

# Магнито-резонансные методы (ЭПР)



МГУ  
им. Н.Э. Баумана

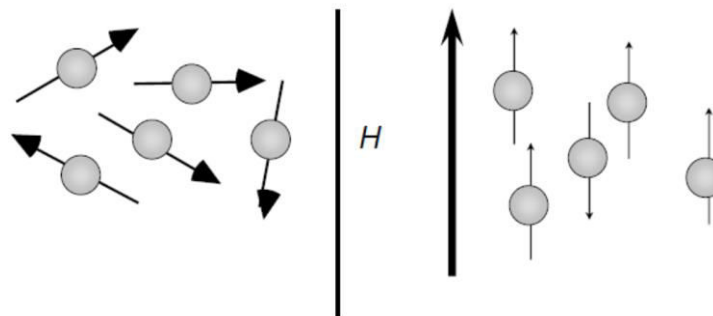
**Электронный парамагнитный резонанс** – резонансное поглощение (излучение) электро-магнитных волн радиочастотного диапазона ( $10^9$ - $10^{12}$  Гц) парамагнетиками, парамагнетизм которых обусловлен электронами. ЭПР - частный случай более общего явления - магнитного резонанса. Лежит в основе радиоспектроскопических методов исследования вещества.



Блок-схема спектрометра ЭПР:

- 1 – электромагнит (постоянное поле);
- 2 – генератор СВЧ;
- 3 – поглощающая ячейка;
- 4 – электронная схема;
- 5 – образец;
- 6 - осциллограф

Данный метод, представляющий собой один из видов спектроскопии, применяется при исследовании кристаллической структуры элементов, химии живых клеток, химических связей в веществах.



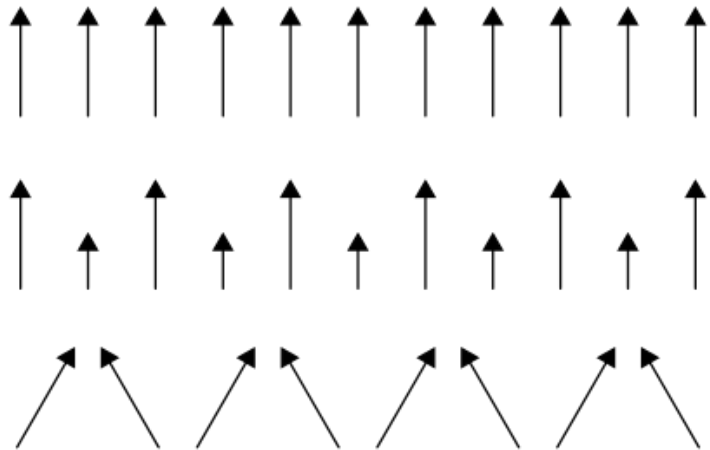
Ориентация электронов во внешнем магнитном поле

# Магнито-резонансные методы (ФР и АФР)



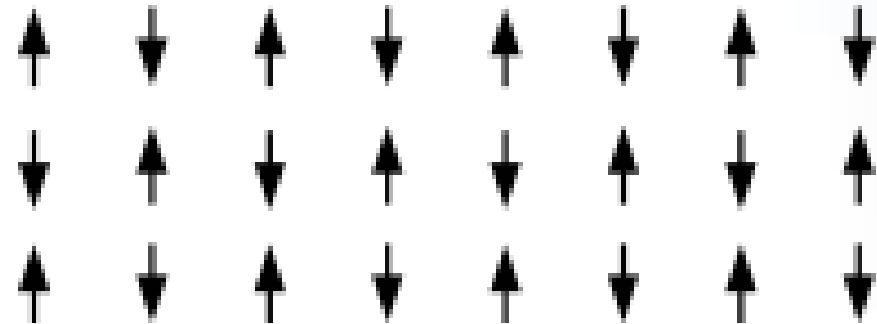
## Ферромагнитный резонанс –

возбуждение во всём объёме образца колебаний однородной прецессии вектора намагниченности, вызываемых магнитным СВЧ-полем, перпендикулярным постоянному намагничивающему полю.



*Ферромагнетик — упорядочивание магнитных моментов.*

**Антиферромагнитный резонанс** – одна из разновидностей электронного магнитного резонанса, проявляется как резкое возрастание поглощения электромагнитной энергии, проходящей через антиферромагнетик, при определенных (*резонансных*) значениях частоты  $\nu$  и напряженности приложенного магнитного поля  $H$ .



*Антиферромагнетик — магнитные моменты вещества направлены противоположно и равны по силе*



# Методы анализа наноразмерных материалов

1. Зондовые методы микроскопии
2. Сканирующая электронная микроскопия
3. Просвечивающая электронная микроскопия
4. Люминесцентная микроскопия
5. Дифракционные методы
6. Рентгеновская спектроскопия
7. Электронная спектроскопия
8. Терагерцовая спектроскопия
9. Фемто- и наносекундная спектроскопия
10. Рамановская спектроскопия
11. Магнито-резонансные методы
- 12. Масс-спектрометрия**
13. Наногравиметрия



# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ



**Масс-спектрометрия** (масс-спектроскопия, масс-спектрография, масс-спектральный анализ, масс-спектрометрический анализ) — метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации представляющих интерес компонентов пробы.

Один из мощнейших способов качественной идентификации веществ, допускающий также и количественное определение.

Можно сказать, что масс-спектрометрия — это «взвешивание» молекул, находящихся в пробе.

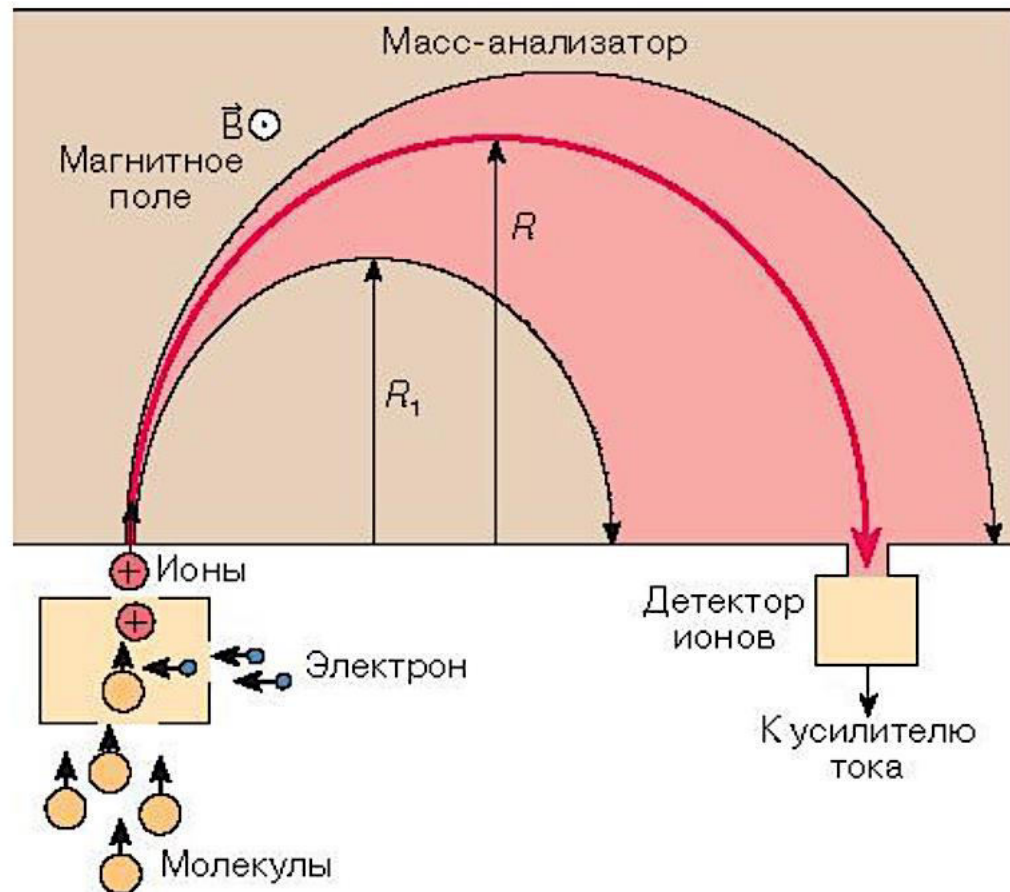


*Блок-схема масс-спектрометра*

# Масс-спектрометрия



## Принцип метода



*Схема ионизации методом электронного удара и  
разделения ионов по массам в магнитном масс-  
анализаторе*

- Пробу вводят в источник ионизации, где молекулы ионизируются.
- Образующиеся положительные ионы выводятся из зоны ионизации, ускоряются электрическим полем и одновременно фокусируются в пучок.
- Нейтральные молекулы удаляются вакуум-насосом.
- Поток ускоренных ионов попадает в масс-анализатор, где ионы разделяется по массе.
- Разделенные пучки ионов попадают в детектор, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается и регистрируется.

Задачи, решаемые с помощью масс-спектрометрии

- Идентификация веществ
- Химический анализ смесей
- Элементный анализ
- Изотопный анализ
- Разделение изотопов

# Масс-спектрометрия



Способы ионизации атомов и молекул зависят от конкретной цели анализа.

Способ ионизации	Аналитическое использование
Электронный удар (электронная ионизация)	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических ионов
Химическая ионизация	Анализ органических соединений
Электроспрей (электрораспыление)	Анализ крупных (до нескольких млн дальтон) молекул
Лазерное излучение	
Бомбардировка пучком ионов	

# Методы анализа наноразмерных материалов



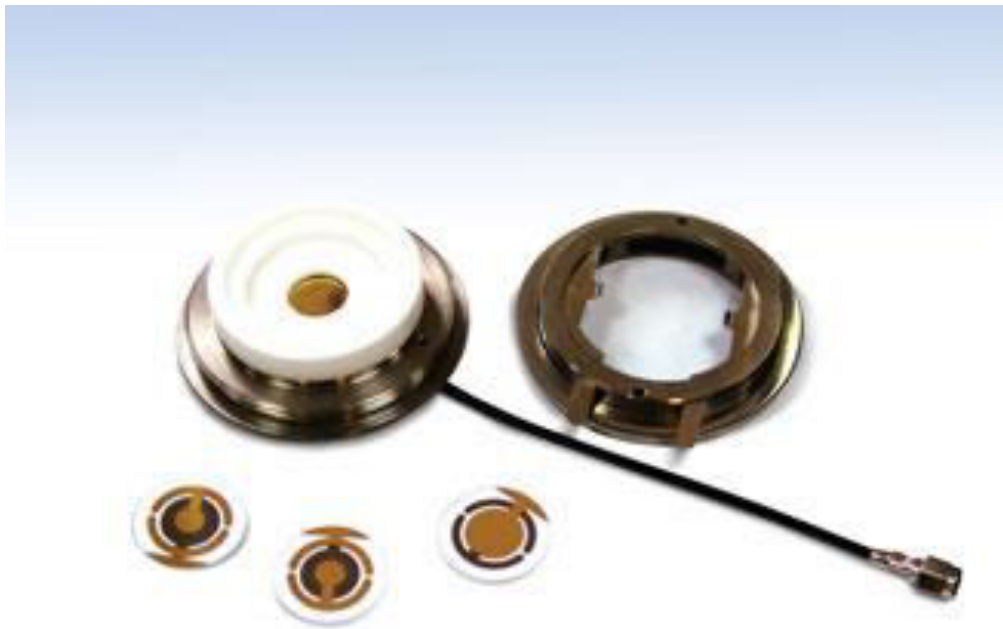
1. Зондовые методы микроскопии
2. Сканирующая электронная микроскопия
3. Просвечивающая электронная микроскопия
4. Люминесцентная микроскопия
5. Дифракционные методы
6. Рентгеновская спектроскопия
7. Электронная спектроскопия
8. Терагерцовая спектроскопия
9. Фемто- и наносекундная спектроскопия
10. Рамановская спектроскопия
11. Магнито-резонансные методы
12. Масс-спектрометрия
13. Наногравиметрия

# «НАНОВЗВЕШИВАНИЕ»

## Наногравиметрия

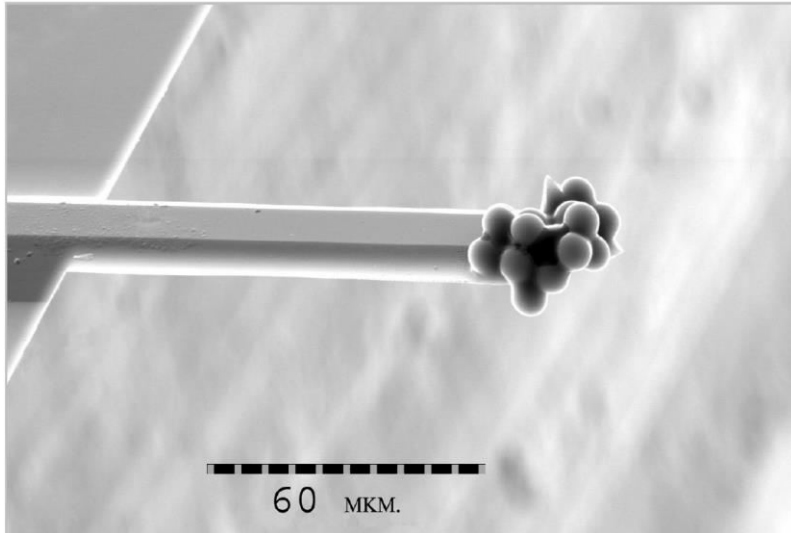


**Наногравиметрия** (англ. quartz crystal nanobalance сокр., QCN) — инструмент измерения массы, принцип работы которого основан на зависимости частоты колебаний кварцевого резонатора (датчика микровесов) от количества вещества, нанесенного на его поверхность.

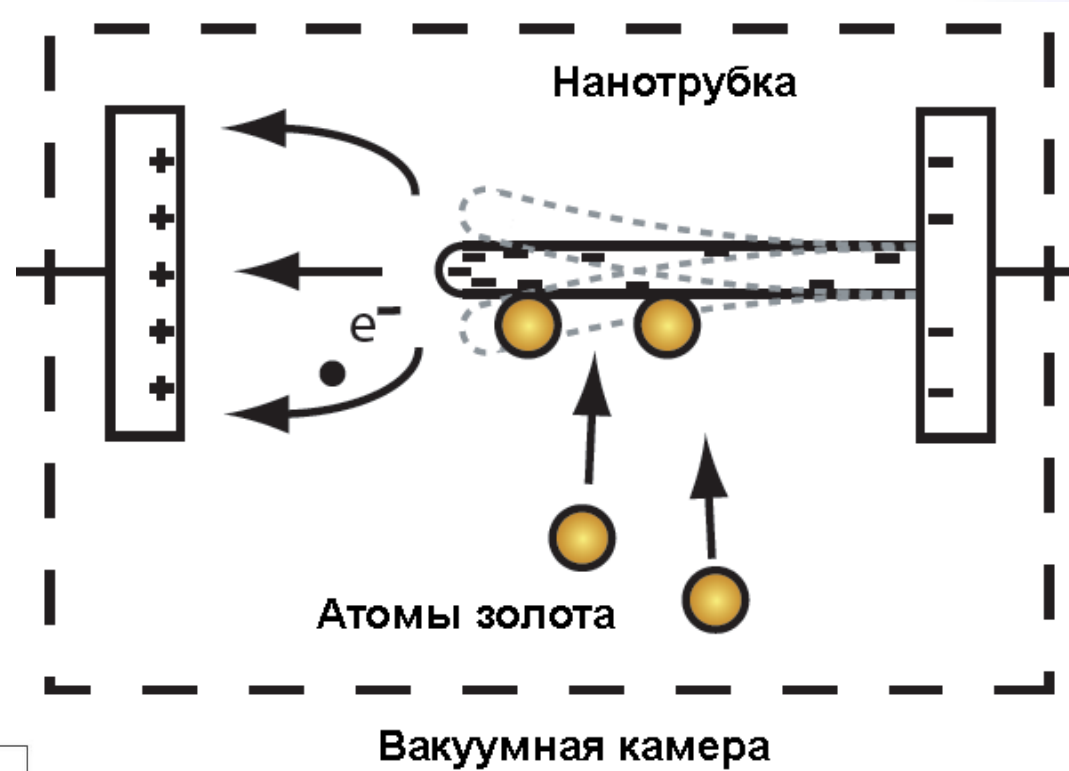


Основу кварцевых нановесов составляет кварцевая пластина, вырезанная из монокристалла кварца под определенным углом. Сверху и снизу этой пластины нанесены золотые электроды. При подключении к этим электродам переменного напряжения пластина начинает колебаться за счет явления обратного пьезоэффекта. При определенной частоте переменного напряжения в такой колебательной системе наступает резонанс. При осаждении вещества на поверхности этого устройства происходит изменение резонансной частоты пластины, на основании которого рассчитывается масса осажденного вещества.

# Наногравиметрия



Нановзвешивание микрочастиц  
– полистирольные шарики



Частота резонатора  
составила 328,5 МГц.

Присоединение 1 зг  
 $= 10^{-21}$  г  
соответствует  
уменьшению  
частоты резонатора  
на  $\Delta f = 0,104$  МГц.

