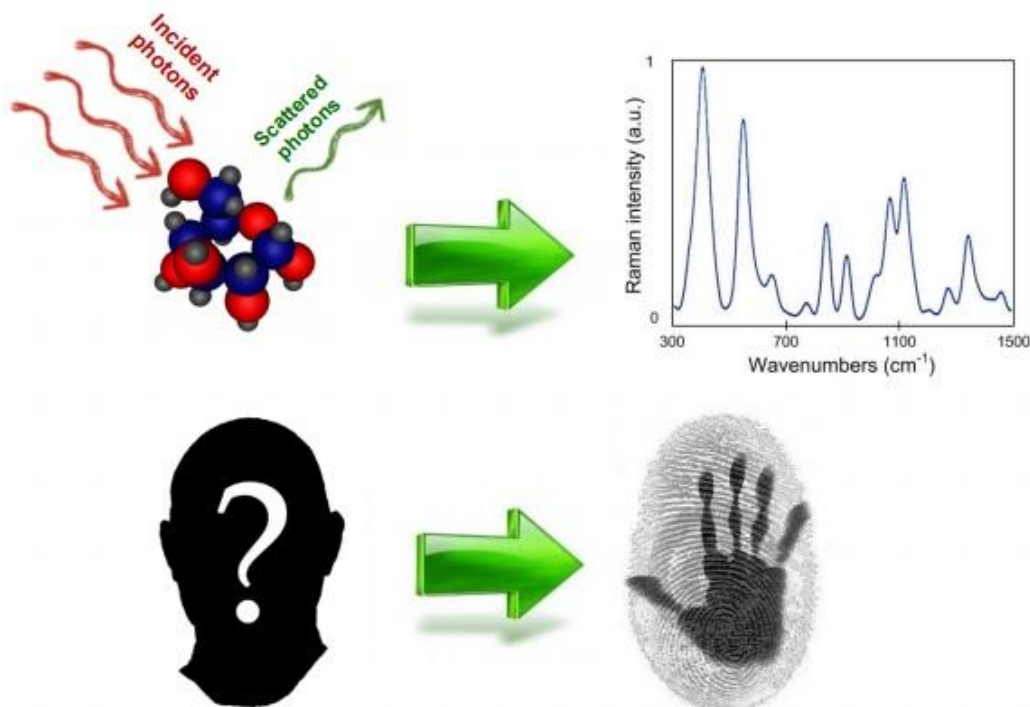




НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІ

**7M07103 - МАТЕРИАЛТАНУ ЖӘНЕ ЖАҢА МАТЕРИАЛДАР
ТЕХНОЛОГИЯСЫ**

5 (2/0/1/2) КРЕДИТ

СЕМЕСТР: 1, КҮЗ, 2025- 2026 ОҚУ ЖЫЛЫ

ДӘРІСКЕР – КЕРИМКУЛОВА АЛМАГУЛЬ РЫСКУЛОВНА

9-Дәріс

Наноматериалдарды зерттеуде спектроскопиялық әдістерді қолдану

Дәрістің мақсаты

Наноматериалдарды зерттеуде спектроскопиялық әдістердің (UV-Vis, FTIR/IR, Раман, фотолюминесценция т.б.) мүмкіндіктерін түсіндіру; өлшемдік әсерлер, беттік химия, ақаулар мен функционалдандыруды айқындауда осы әдістердің ақпараттылығын көрсету және нәтижелерді ғылыми түрде интерпретациялау дағдысын қалыптастыру.

Дәрістің міндеттері

Наноқұрылымдардағы кванттық шектеу, плазмондық резонанс, фонондар және беттік күй ұғымдарын байланыстыра отырып, спектр–қасиет арақатынасын түсіндіру.

Негізгі спектроскопиялық әдістердің жұмыс принципін, өлшеу параметрлерін (толқын ұзындығы, энергетикалық ажырату, интегралдау уақыты, лазер қуаты, вакуум шарттары т.б.) сипаттау.

Раман, FTIR және XPS деректері арқылы құрылымдық реттік/дисордер, функционалдық топтар, тотығу дәрежесі мен элементтік/химиялық құрамды анықтау алгоритмін беру.

PL және UV-Vis спектрлерінен тыйым салынған аймақ ені (Eg), экситондық шыңдар, өлшем бойынша ығысу (blue/red-shift) сияқты көрсеткіштерді талдау.

SERS/TERS, картографиялау (mapping) және қашықтықтан/кеңістіктік ажыратымдылығы жоғары өлшеулердің артықшылықтары мен шектеулерін салыстыру.

In-situ/operando спектроскопияны пайдаланып (жылу өңдеу, газ адсорбциясы, электрокатализ кезінде) фазалық/химиялық өзгерістерді уақыт бойынша қадағалау мысалдарын қарастыру.

Өлшеу деректерін өңдеу: базалық сызықты түзету, шумды сүзу, шыңдарды сәйкестендіру/деконволюция, калибрлеу және қателікті бағалау.

Конкретті міндет үшін (мысалы, беткі функционал топтарды табу, қоспаларды анықтау, нанобөлшек өлшемін бағалау) тиісті әдісті/жабдықты таңдауға арналған шешім ағашын қолдану.

Қауіпсіздік пен этика: лазер/крио/вакууммен жұмыс істеу талаптары, үлгіні зақымдамау (laser heating, beam damage) стратегиялары.

Қысқа кейс-стади: көміртекті наноматериалдар, металл нанобөлшектер және оксидті наноқабаттар бойынша спектрлерді интерпретациялау және қорытынды жазу.

ИҚ-спектроскопиясының ашылу тарихы

- ❑ 1800 жылы Уильям Гершель жарықтың әртүрлі түстерін қыздыру әсері бойынша эксперимент жасап көрінетін спектрдің қызыл шетінен көрінбейтін сәулеленуді тапты, оны инфрақызыл сәулелер деп атады.
- ❑ XIX ғасырдың аяғы мен XX ғасырдың басында ғалымдар инфрақызыл сәулеленуді өлшеу және анықтау үшін болометр сияқты аспапты жасады. Бірақ инфрақызыл спектроскопия XX ғасырдың ортасында ғана қалыптаса бастады.
- ❑ 1940 жылдан бастап жарық көзінен, монохраматордан және детектордан тұратын дисперсиялық спектрометрлер қолданыла бастады. Алайда, олардың жылдамдығы баяу және төмен ажыратымдылық сияқты кемшіліктері болды.
- ❑ 1960 жылдың ортасында Фурье түрлендіру (FT) техникасының пайда болуымен бұл салада прогрес қарқынды түрде дами бастады.
- ❑ Алғашқы коммерциялық ИҚ-Фурье спектрометрлері 1970 жылдардың ортасында кең тарады.

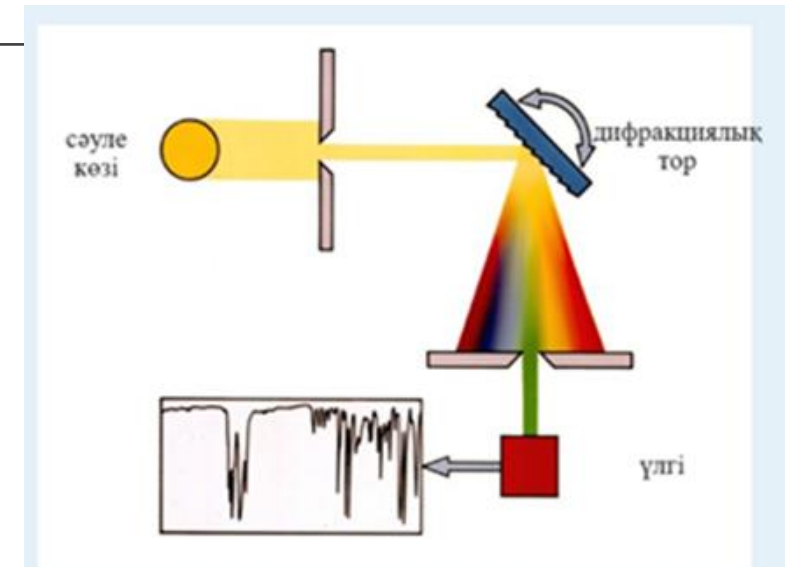
ИНФРАҚЫЗЫЛ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфрақызыл спектроскопия - инфрақызыл сәуле көрінетін диапазоннан тыс электромагниттік спектр аймағын алады. Оның көрінетін жарықпен салыстырғанда ұзын толқындары (әдетте 2,5–25 микромметр) бар. Молекула ИҚ сәулесін сіңіргенде, оның атомдары белгілі бір жиіліктерде вибрация тудыра бастайды. Бұл тербелістер молекуланың құрылымына, атомдар арасындағы байланыс түріне және жалпы конфигурацияға байланысты.

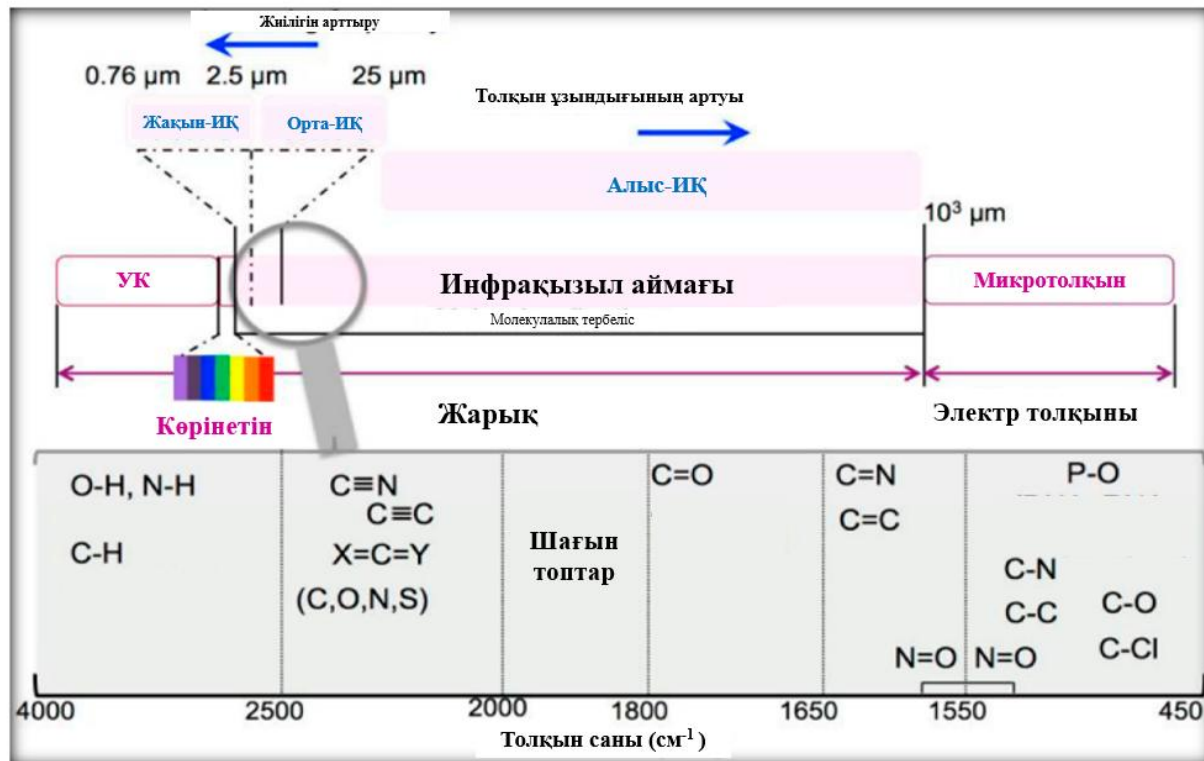
Әрбір молекулада оның химиялық сәйкестігін анықтайтын саусақ ізі сияқты ерекше тербелмелі спектр бар. Үлгінің ИҚ-спектрін талдау арқылы ғалымдар бар молекулалардың түрлерін анықтай алады (1-сурет).

ИҚ спектроскопиясының жұмыс принципі келесідей:

- Жарықтың үлгімен әрекеттесуі: ИҚ спектрометрі молекулалардан тұратын үлгіге сәуле жібереді. Үлгідегі молекулалар осы сәулеленудің бір бөлігін олардың діріл және айналу режимдеріне сәйкес сіңіреді.
- Жұтылуды өлшеу: спектрометрдегі Детектор үлгі арқылы өткен сәулеленудің қарқындылығын өлшейді. Өлшенген жұтылу мәні сәулеленудің жиілігіне (немесе толқын санына) және үлгі молекулаларындағы сәйкес тербеліс пен айналу ауысуларына байланысты.
- Спектрді алу: үлгі арқылы өткеннен кейін сәулеленудің жұтылған қарқындылығы спектр түрінде көрсетіледі, онда толқын саны немесе жиілігі көлденең ось бойымен, ал жұтылу шамасы тік ось бойымен тұндырылады. Спектр үлгідегі молекулалардың бірегей "ізін" білдіреді



1-сурет. ИҚ-спектроскопиясының жұмыс принципі

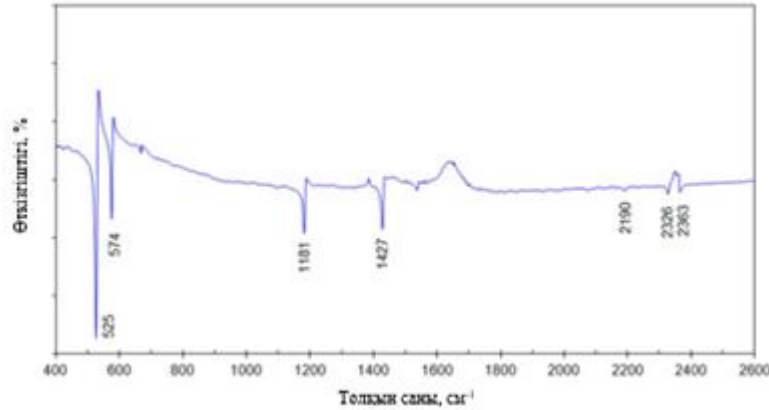


2 - сурет. ИҚ-спектроскопиясының аймағы

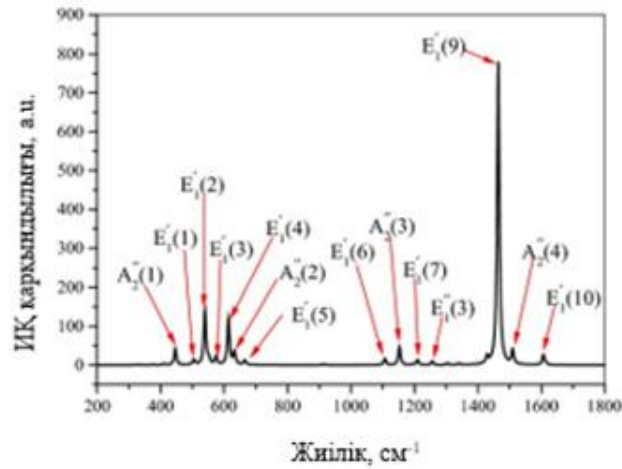
ИҚ-спектроскопия-заттардың молекулалық құрылымын зерттеу үшін кеңінен қолданылатын әдіс. ИҚ-спектроскопия 3 аймаққа бөлінеді (2-сурет): алыс-ИҚ (FIR), орта-ИҚ (MIR) және жақын-ИҚ (NIR).

- ❑ Жақын-ИҚ (NIR): Жоғары энергияға ие, шамамен 14000 - 4000 см⁻¹. Бұл аймақ көрінетін спектрлермен байланысты және гармоникалық тербелістерді қоздыруға қабілетті.
- ❑ Орта-ИҚ (MIR): Бұл аймақ орташа энергияға ие, шамамен 4000-400 см⁻¹.
- ❑ Алыс-ИҚ (FIR): Төмен энергияға ие, шамамен 400-10 см⁻¹. Электромагниттік спектрдің радиолокациялық және микротолқынды аймақтарына жақын. Спектроскопияда айналмалы қозғалыс үшін қолдануға болады.

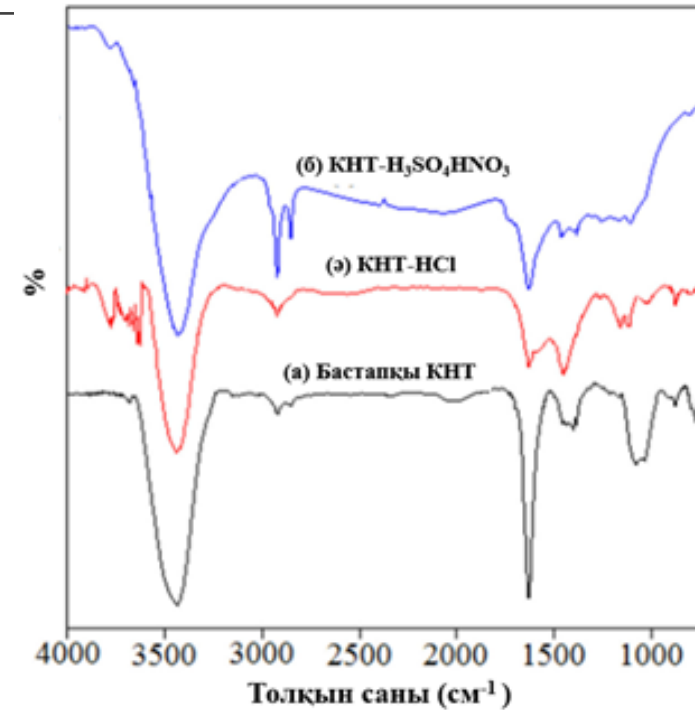
Наноматериалдарды ИҚ-спектроскопиясын қолдана отырып талдау



3 - сурет. Ум-Сохрингкев өзенінен табылған C60 фуллереннің инфрақызыл спектрінің 400-2600 см⁻¹ диапазонындағы көрінісі

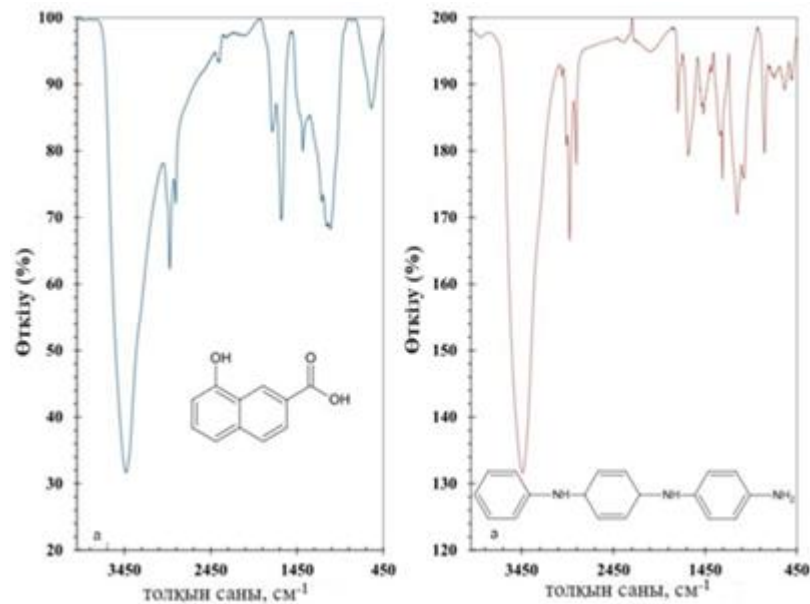


4 - сурет. Негізгі күйдегі C70 фуллеренінің ИҚ-спектрі



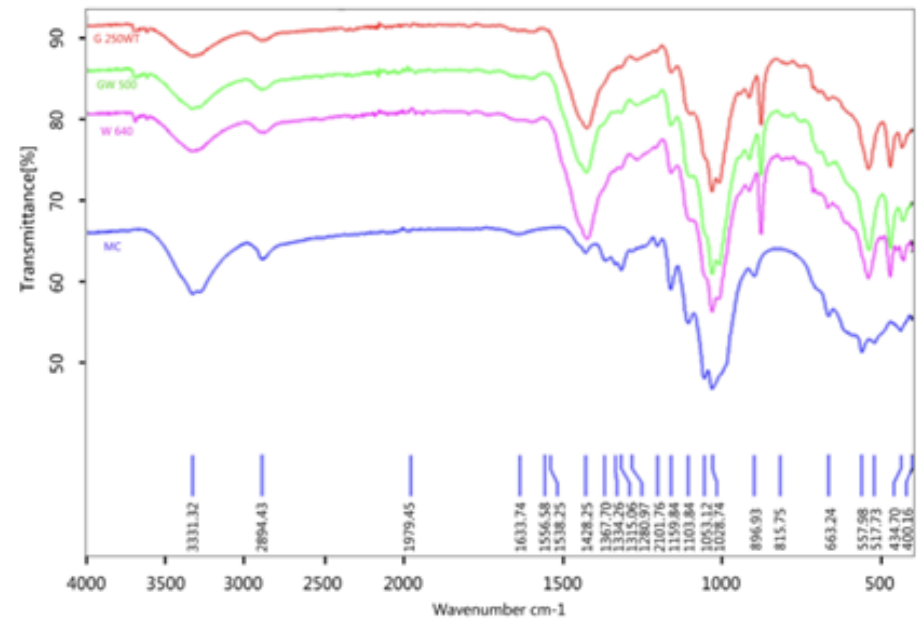
5 - сурет. КНТ-дің ИҚ-спектрлері: (а) бастапқы КНТ, (ә) НСІ-мен өңделген КНТ, (б) Н₃SO₄ және НNO₃ қоспасымен өңделген КНТ

Графендерді ИҚ спектрлік әдісі арқылы талдау



6 - сурет. ГО (а) және ГО-ПАНИ (ә) үлгілерінің ИК-Фурье-спектрлері

Көміртекті талшықтарды ИҚ спектроскопиясы арқылы талдау



7 - сурет. Микрокристалды целлюлозамен салыстырғандағы ағаш массасының целлюлоза талшықтарының ФТ-ИҚ спектрлері

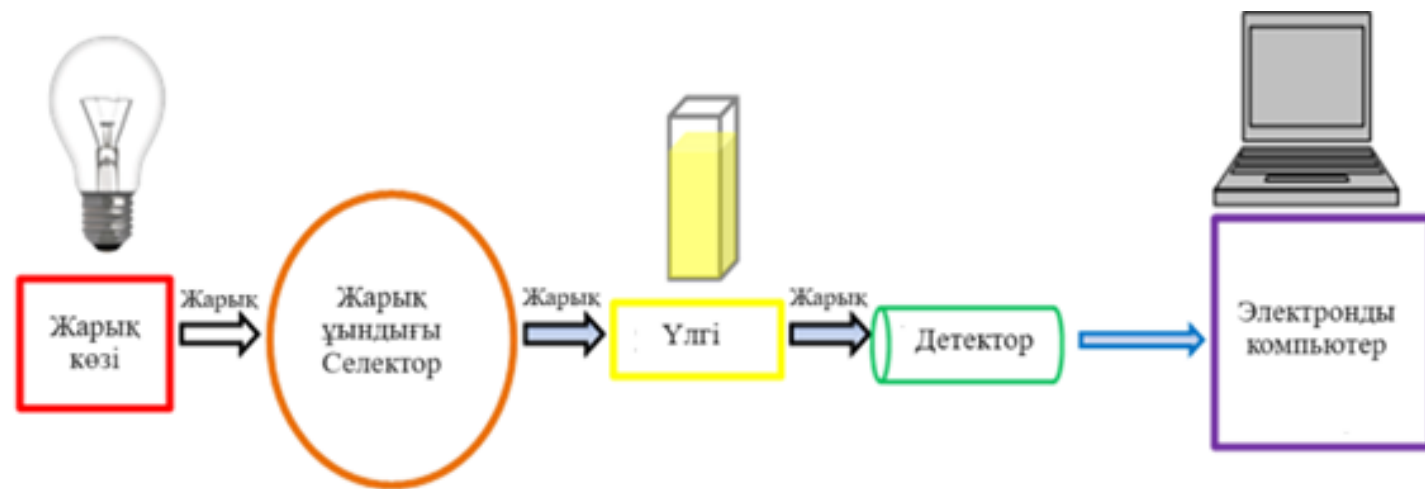
УЛЬТРАКҮЛГІН СПЕКТРОСКОПИЯ

Ультракүлгін (УК) спектроскопия – химиялық заттар мен олардың қасиеттерін зерттеу үшін *спектрдің ультракүлгін бөлігіндегі электромагниттік сәулеленуді* қолданатын талдау әдісі. Бұл әдіс молекулалардың электрондық құрылымын талдауға, олардың концентрациясын анықтауға, сондай-ақ заттардың әртүрлі сипаттамаларын зерттеуге мүмкіндік береді. Ол сондай-ақ концентрацияларды анықтауда, қышқыл-негіздік, таутомерлік тепе-теңдіктің сандық сипаттамаларын алуда, реакцияларды кинетикалық бақылауда, күңгірт және фотохимиялық процестерде аралық өнімдерді анықтау мен сипаттауда, сольватация құбылыстарын зерттеуде және т.б. үшін кеңінен қолданылатын маңызды аналитикалық әдіс болып табылады.

Ультракүлгін спектроскопия, сондай-ақ ультракүлгін көрінетін спектроскопия деп те аталады, молекулалардың ультракүлгін (ультракүлгін) және көрінетін (көрінетін) жарықты жұтылуын, өткізуін және шағылысуын зерттеу үшін кеңінен қолданылатын аналитикалық әдіс. Бұл әдіс молекулалардың электрондық құрылымы, соның ішінде конъюгацияланған жүйелердің болуы, электрондық энергия деңгейлері арасындағы ауысулар және хромофорларды анықтау туралы құнды ақпарат береді.

УК спектроскопиясының жұмыс істеу принципі

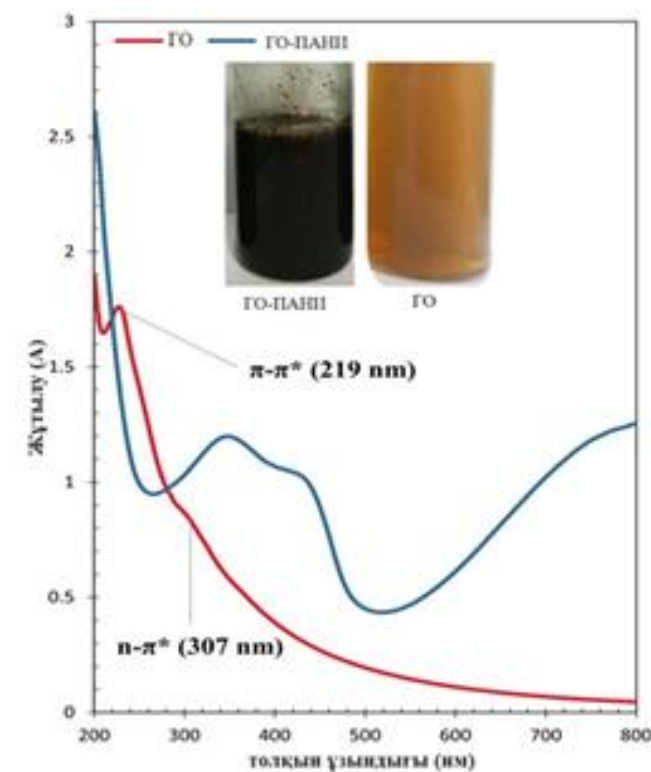
Ультракүлгін көрінетін спектроскопияның негізгі принципі - ультракүлгін немесе көрінетін жарықтың үлгі арқылы өтуі және әртүрлі толқын ұзындықтарындағы жарықтың жұтылуын немесе өтуін өлшеу. Ультракүлгін немесе көрінетін жарық молекуламен әрекеттескенде, оны молекула жұтып, *энергия деңгейлері арасында электронды ауысулар тудыруы мүмкін*. Жұтылған энергия молекуланың негізгі және қозған күйлері арасындағы энергия айырмашылығына сәйкес келеді. 6-шы суретте УК спектрофотометрінің негізгі компоненттерінің жеңілдетілген сызбанұсқасы келтірілген.



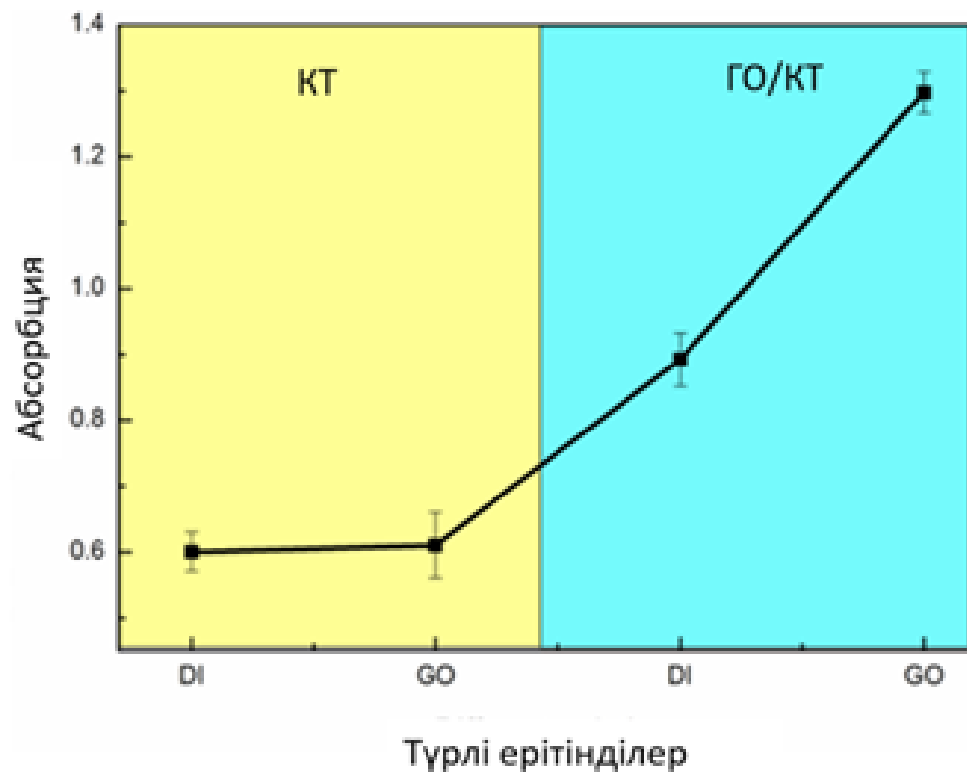
6 - сурет. УК спектрофотометрінің негізгі компоненттерінің жеңілдетілген сызбанұсқасы

УК спектрлік әдісін наноматериалдарды зерттеуде қолдану

ГО және ГО–ПАНИ сулы ерітінділерінің УК жұтылу спектрлері 7-ші суретте көрсетілген. ГО УК көрінетін спектр аймағында екі шың бар: 219 нм-де күшті және өткір жұтылу шыңы және 307 нм-де қарқындылығы төменірек, бұлар π - π^* электрон–орбиталдық ($C=C$ хош иісті байланыстар) және корбанилдық топтармен ($C=O$) байланысты n - π^* ауысымдарына сәйкес. ГО–ПАНИ УК көрінетін спектр аймағында π - π^* ауысымына сәйкес келетін шыңның жоғалғанын байқауға болады. Бұл ПАНИ-дың ГО қабаттарында қалың болып тұнуынан бензол сақиналарының жұтылуын әлсірететінін көрсетеді. 300–500 нм толқын ұзындығының диапазонында байқалған шыңдар ГО парақтарымен байланысқан ПАНИ молекулаларына сәйкес, полярондық ауысуды (полярон– π^*) білдіреді.



Көміртекті талшықтарды УК-спектроскопиясы арқылы талдау.



УК-спектроскопия көміртекті талшықтарды талдау үшін қолданылады, бұл олардың оптикалық қасиеттері мен құрылымын электронды ауысулар деңгейінде зерттеуге мүмкіндік береді. Лу 3. және тағы да ғалымдар жұмыстарында графен оксидін (ГО) кедір-бұдырлық, суланғыштық сияқты көміртекті талшықтың (КТ) бетінің қасиеттерін өзгерту үшін пайдаланды, ал ГО/КТ гибриді талшығы жаңа электрофоретикалық тұндыру әдісі арқылы алынды және әртүрлі әдістермен, соның ішінде УК-спектроскопиясы арқылы да зерттелді оның нәтижесі 7-ші суретте келтірілген.

РАМАН СПЕКТРОСКОПИЯСЫ (КОМБИНАЦИЯЛЫҚ ШАШЫРАУ СПЕКТРОСКОПИЯСЫ)

Раман спектроскопия әдісі монохроматты жарықтың резонанстық раман шашырау құбылысына негізделген.

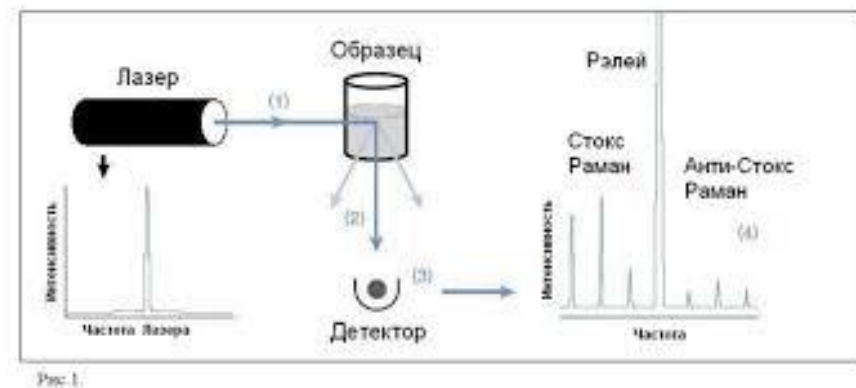
1928 ж. үнді ғалымдары С.В. Раман мен К.С. Кришнан Раман спектроскопиясын ашқан және лазер сәулесінің зат молекулаларымен әрекеттесуі кезінде Раман эффектісін қолданған. Жарық фильтрінің көмегімен шашыраған сәулелер алынған жарық сәулесінен оқшауланады, олар түсетін сәуледен жиілігі басқа спектрлік сызықтардың бірегей жиынтығы түрінде күшейтіледі және жазылады.

Шашырау спектрлері органикалық молекулалардағы да, бейорганикалық кристалдық торлардағы да химиялық байланыстардың табиғатына өте сезімтал. Осы қасиеттерінің арқасында Раман шашырауы химия, геология, экология, материалтану, косметология және сот сараптамасында кеңінен қолданылады.

<https://www.mteon.ru/2024/03/23/raman-spectroscopy/>

Раман спектроскопиясының ашылу тарихы, жұмыс істеу принципі

Раман спектроскопиясы затқа лазер сәулесін түсіруді және заттың бетінен шашыраған жарықты талдауды қамтиды. Серпімсіз жарық шашырауы кезінде Стокс және антистокс ауысулары орын алады. Стокс ауысуында фотон жұтылған фотонға қарағанда энергиясы азырақ шығарылады, ал Стоксқа қарсы өту жағдайында фотон жұтылған фотонға қарағанда жоғары энергиямен шығарылады. Түскен және шашыраған жарық арасындағы жиіліктегі айырмашылығы әдетте толқын санының бірліктерімен (см^{-1}) көрсетілген **Раман ығысуы ретінде өлшенеді**. Бұл Раман ауысуы зат молекулаларының діріл және айналу күйлері туралы ақпаратты қамтиды.

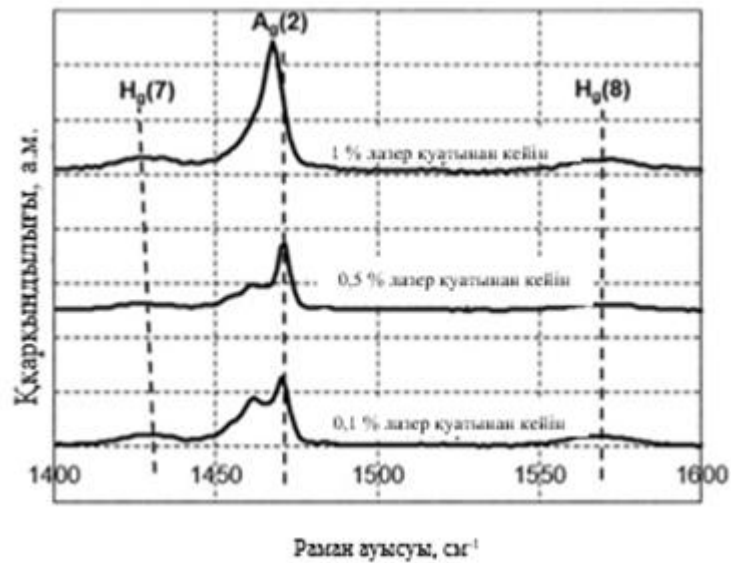


Материядан шашыраған жарықтың көп бөлігі әдетте Рэлейдің шашырауы болып табылады, ал Раманның шашырауы аз ғана бөлігін құрайды. Бұл Раман спектроскопиясының сезімталдығын шектейді, өйткені техника Раманның шашыраңқы жарығын анықтауға негізделген. Лазер қарқындылығын арттыру Раман шашырауын арттыруға және әдістің сезімталдығын арттыруға көмектеседі. Дегенмен, бұл лазердің жоғары қарқындылығына байланысты үлгінің ықтимал зақымдалуына әкелуі мүмкін.

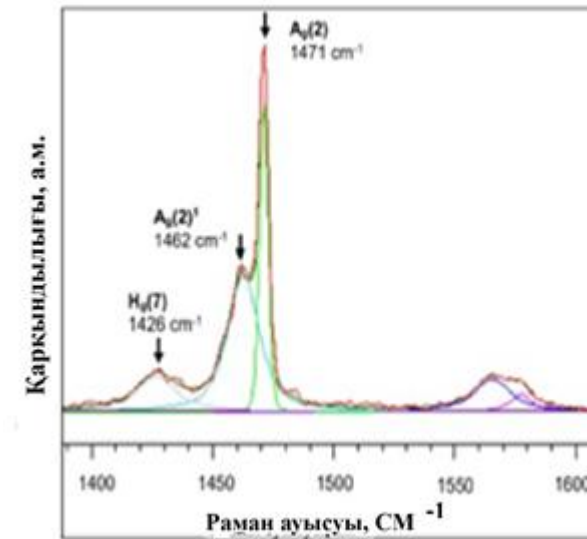
Раман спектроскопиясының артықшылықтары:

- Бұзбайтын: ИҚ спектроскопиясы сияқты, Раман спектроскопиясы бағалы немесе нәзік материалдарды талдауға мүмкіндік береді, үлгіні зақымдамайды.
- Жоғары ерекшелік: жарықтың комбинациялық шашырау спектрлері ИҚ спектроскопиясымен салыстырғанда ұқсас молекулаларды ажыратуды жеңілдететін жоғары спецификалық дәрежеге ие.
- Сумен үйлесімділік. Раман спектроскопиясы құрамында су бар үлгілерді талдауға мүмкіндік береді, бұл ИҚ-спектроскопиясы үшін қиын болуы мүмкін.
- Кеңістіктік ажыратымдылық. Жарықтың комбинациялық шашырауының жаңа әдістері үлгінің микроскопиялық ерекшеліктерін талдауға мүмкіндік беретін жақсы кеңістіктік ажыратымдылықты қамтамасыз етеді.

Раман спектроскопиясын наноматериалдарды зерттеуде қолдану



Лазер қуаты 0,1%, 0,5% және 1% болған кезде C60 фуллереннен алынған комбинациялық шашырау спектрлері



0,1% лазерлік қуатта C60 фуллереннен алынған раман спектрлері: Ag(2) қысу режимінің деконволюциясы

Әдебиеттер

1. Höppener, C., Aizpurua, J., & Deckert, V. (2024). Tip-enhanced Raman scattering. *Nature Reviews Methods Primers*, 4, 47. <https://doi.org/10.1038/s43586-024-00323-5>
2. Jin, S., Han, H., Li, Y., & Yang, Z. (2024). Noble metal-free SERS: Mechanisms and applications. *Analyst*, 149(3), 727–756. <https://doi.org/10.1039/D3AN01669B>
3. Mahanty, S., et al. (2024). A review on nanomaterial-based SERS substrates for crop stress monitoring. *Science of the Total Environment*, 932, 173944. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173944>
4. Zou, Y., et al. (2025). Advances and applications of dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nanoscale*, 17, 1234–1263. <https://doi.org/10.1039/D4NR04239E>
5. Al-Amin, K., et al. (2025). Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: A tutorial review. *Nanoscale Advances*, 7, 1–28. <https://doi.org/10.1039/D5NA00522A>
6. Pasieczna-Patkowska, S., Cichy, M., & Flieger, J. (2025). Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in characterization of green synthesized nanoparticles. *Molecules*, 30(3), 684. <https://doi.org/10.3390/molecules30030684>
7. Arif, M., et al. (2024). UV–Vis spectroscopy in the characterization and applications of smart microgels and their hybrids: A tutorial review. *RSC Advances*, 14, 31234–31260. <https://doi.org/10.1039/D4RA07643E>
8. Bols, M. L., et al. (2024). In situ UV–Vis–NIR absorption spectroscopy and catalysis. *Chemical Reviews*, 124(20), 11955–12022. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00602>
9. Mondal, J., et al. (2024). Advancements in semiconductor quantum dots: Expanding the frontiers of nanoscience. *Journal of Materials Chemistry C*, 12, 23345–23388. <https://doi.org/10.1039/D4TC01396D>
10. Nilsson, A., et al. (2025). X-ray and photoelectron spectroscopy of surface chemistry. *Surface Science Reports*, 78(2), 100709. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2024.100709>
11. Bagus, P. S., et al. (2024). X-ray photoelectron spectroscopy as a useful tool to study the electronic structure. *Surface Science Reports*, 77(1), 100681. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2024.100681>
12. . Su, Z., et al. (2025). Probe of nanocatalysts in-action by ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Nano Research (Instruments & Methods)*, 5, 945–967. <https://doi.org/10.26599/NR.2025.94907709>
13. Roldán Cuenya, B., et al. (2024). Introduction: Operando and in situ studies in catalysis and electrocatalysis. *Chemical Reviews*, 124(14), 8501–8503. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00184>
14. Prajapati, A., et al. (2025). Best practices for in-situ and operando techniques within heterogeneous electrocatalysis. *Nature Communications*, 16, 12345. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-57563-6>
15. Höppener, C. (2024). Tip-enhanced Raman scattering (PrimeView). *Nature Reviews Methods Primers*, 4, 48 (visual summary). <https://doi.org/10.1038/s43586-024-00337-z>