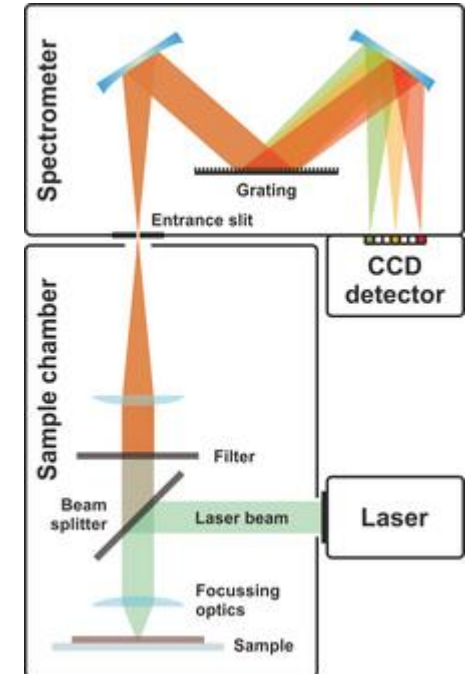


## Дәріс - 7. Раман спектроскопиясын наноматериалдарды зерттеуде қолдану.



Дәріскер: х.ғ.к., қауымдастырылған профессор Керимкулова А.Р.

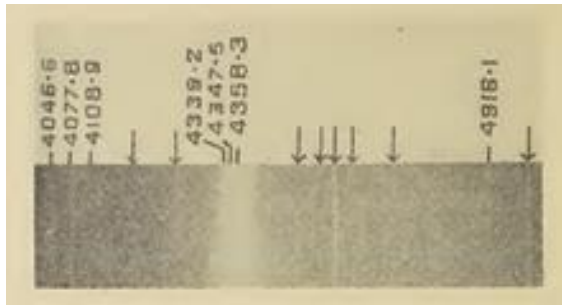
# Раман спектроскопиясының ашылу тарихы



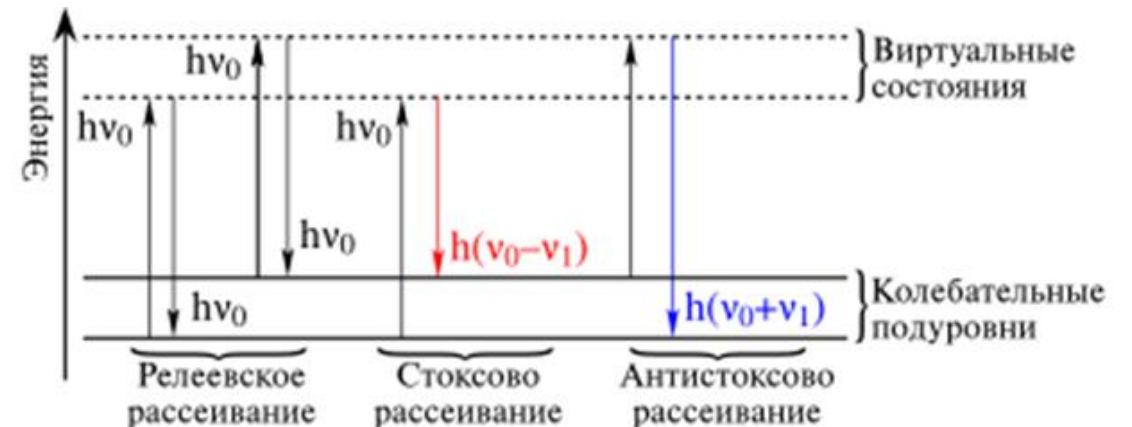
Раман спектроскопиясы заттың химиялық құрылымы мен физикалық қасиеттері туралы ақпарат алу үшін жарықтың заттың молекулалық байланыстарымен әрекеттесуін пайдаланатын талдау әдісі.

Әдістің негізін қалаушылардың бірі үнді физигі Ч.В.Раман (1928 жылы).

Жарық үлгімен әрекеттескенде жарықтың жиілігі немесе толқын ұзындығы зат атомдары мен молекулаларының айналу, тербеліс және деформациялық қозғалыстарына байланысты өзгереді. Жарық жиілігінің бұл өзгерісі Раман ығысуы деп аталады.

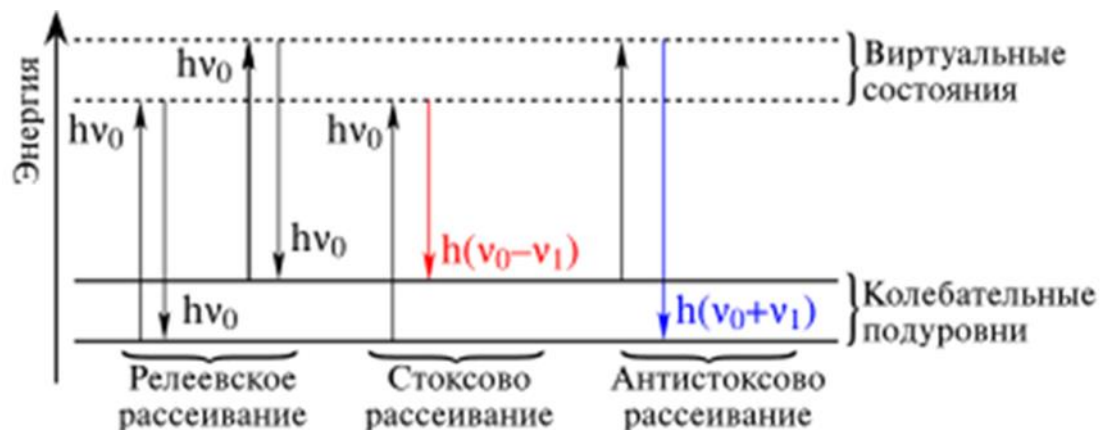


Раман мен Кришнан алған бензолдың алғашқы Раман спектрлерінің бірі



# Раман спектроскопиясының 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<sup>-1</sup>) 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 шашыранқы 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 беретін 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 қолдану:

Раман спектроскопиясы әртүрлі салаларда қолданылады, соның ішінде:

- Материалтану: материалдарды анықтау, фазалық ауысуларды зерттеу, полимерлік құрылымдарды талдау.
- Химия: белгісіз қосылыстардың сипаттамаларын анықтау, реакциялардың барысын бақылау, байланыстыру механизмдерін зерттеу.
- Биология: биомолекулаларды талдау, жасушалық процестерді зерттеу, микроорганизмдерді анықтау.
- Фармацевтика: дәрі-дәрмектердің құрамын тексеру, дәрі-дәрмектерді жеткізу жүйесін талдау.
- Сот сараптамасы: қылмыс орнында материалдарды анықтау, белгісіз заттарды талдау.

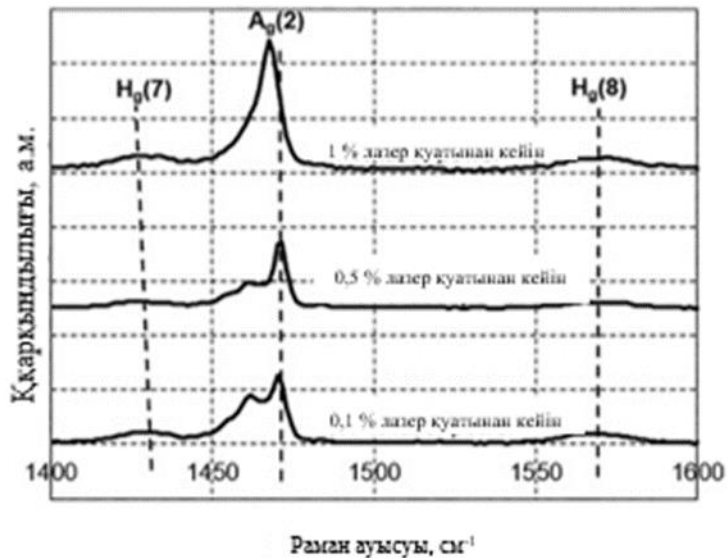
## Раман спектроскопиясының шектеулері:

- Флуоресценцияға кедергі. Кейбір үлгілер Раман сигналына кедергі келтіруі мүмкін флуоресценцияны көрсетеді, бұл талдауды қиындатады.
- Әлсіз сигнал. Жарықтың комбинациялық шашырауы-қуатты лазерлер мен күрделі жабдықты қажет ететін Рэлей шашырауымен салыстырғанда әлсіз құбылыс.
- Түсті үлгілер. Ашық түсті үлгілер Раман сигналын азайту үшін лазер сәулесін сіңіре алады.

## Раман спектроскопиясын фуллерендерді зерттеуде қолдану

### С60 фуллереннің термиялық және термомеханикалық жүктемесінің Раман сигналдарына әсері

- Жарықтың комбинациялық шашырау спектрлері Renishaw inVia QNT5394 (Renishaw GmbH, Германия) жабдықтарындағы Nd:YAG лазердің көмегімен 532 нм толқын ұзындығында алынған.
- 94-ші суретте лазер қуаты 0,1%, 0,5% және 1% болған кезде С60 фуллерен жарығының негізгі шашырау режимдері көрсетілген.



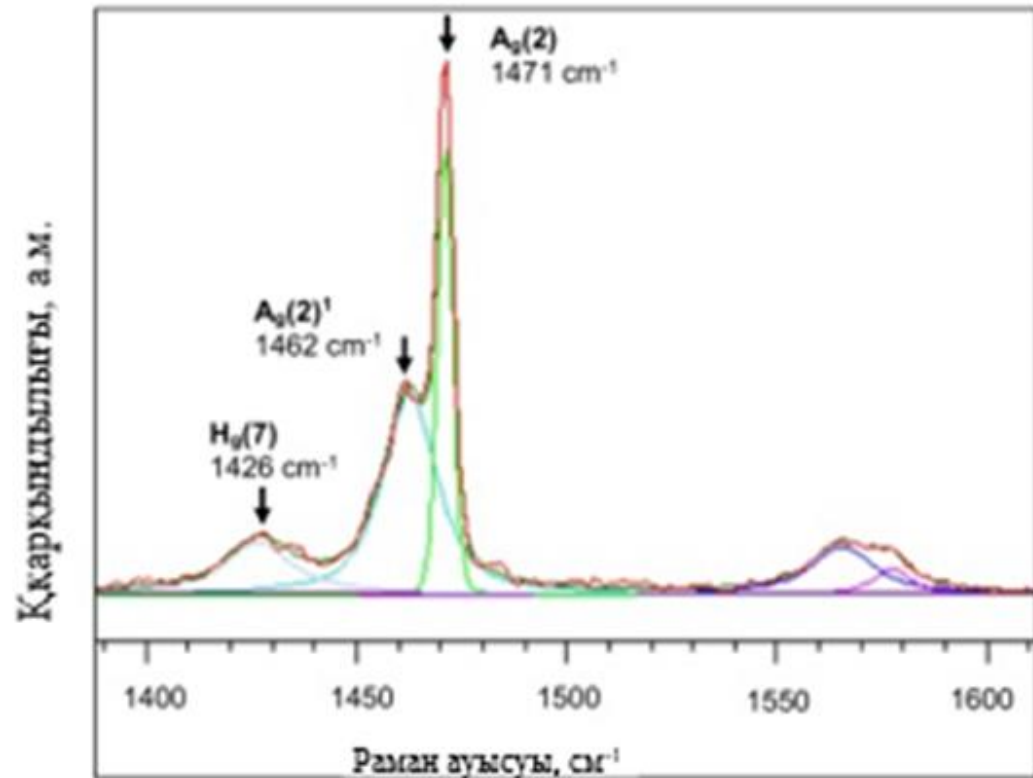
1-сурет. Лазер қуаты 0,1%, 0,5% және 1% болған кезде С60 фуллереннен алынған комбинациялық шашырау спектрлері

Шамамен 1469 см-1-де Ag(2) бесбұрышты қысу режимі, шамамен 1424 см-1-де Hg(7) режимі және 1541 см-1-де Hg(8) режимі көрсетілген. 0,1% және 0,5% сәулеленумен салыстырғанда 1% лазерлік қуатта Ag(2) режимінің қызыл ауысуы байқалады.

Сонымен қатар, әсіресе 0,1% және 0,5% лазерлік қуаттылығы төмен комбинациялық жарық шашырау спектрлерінен Ag(2) режимінің бірнеше жолаққа бөлінетінін көруге болады.

0,1% лазерлік қуатпен Ag(2) режимінің кем дегенде екі жолағын анық анықтауға болады. Олар 1462 см<sup>-1</sup> және 1471 см<sup>-1</sup>-де орналасқан (2-сурет, 1-кесте). Осы зерттеуде 1462 см<sup>-1</sup> позициясындағы жолақ Ag(2)<sup>1</sup> деп аталады, ал 1471 см<sup>-1</sup> позициясы бар шың жоғарыда аталған фуллерен саусақ ізі бесбұрышты қысу C60 моделіне жатқызылады.

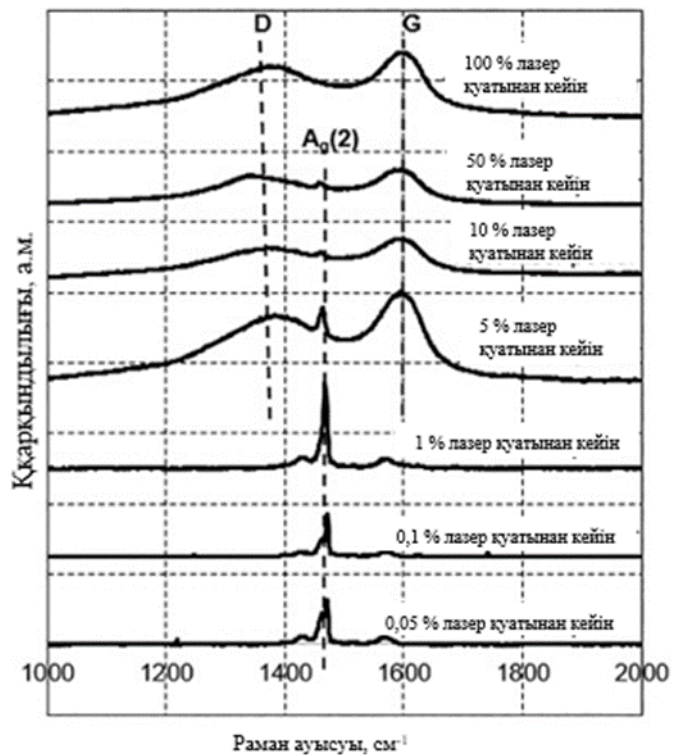
1-кесте. 45 МВт Nd-YAG лазерінің әртүрлі қуаттылығымен сәулеленуден "алынған" күйдегі C60 фуллереннің комбинациялық шашырау деректері



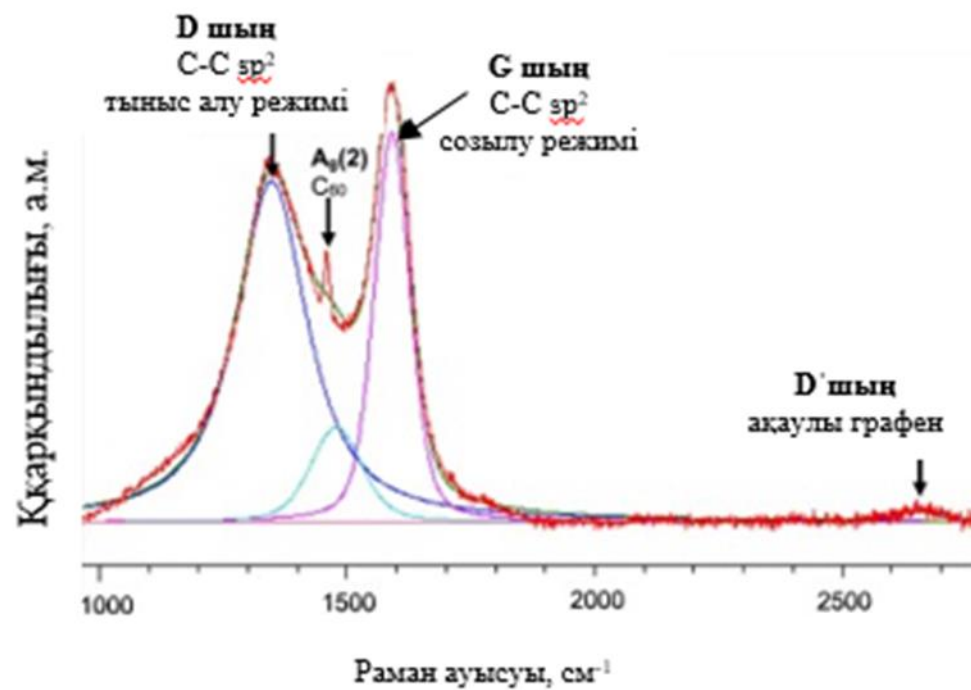
Лазер қуаты, %	H <sub>g</sub> (7) шыңы орны, см <sup>-1</sup>	A <sub>g</sub> (2) шыңы полимерлеу позициясы, см <sup>-1</sup>	A <sub>r</sub> (2) <sup>1</sup> полимерленген димерлер позициясы, см <sup>-1</sup>	A <sub>r</sub> (2) <sup>2</sup> полимерленген сызықтық тізбектер позициясы, см <sup>-1</sup>	H <sub>g</sub> (8) шыңы орны, см <sup>-1</sup>	A <sub>g</sub> (2): A <sub>g</sub> (2) <sup>1</sup> қарқындылық қатынасы	A <sub>g</sub> (2): A <sub>g</sub> (2) <sup>2</sup> қарқындылық қатынасы
0,1	1426,86	1470,99	1462,71	–	1565,69	2.30	–
0,5	1428,89	1470,78	1462,61	1455,00	1567,68	1.07	2,9
1,0	1431,81	1468,00	1462,78	1457,00	1571,11	1,83	4.4

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

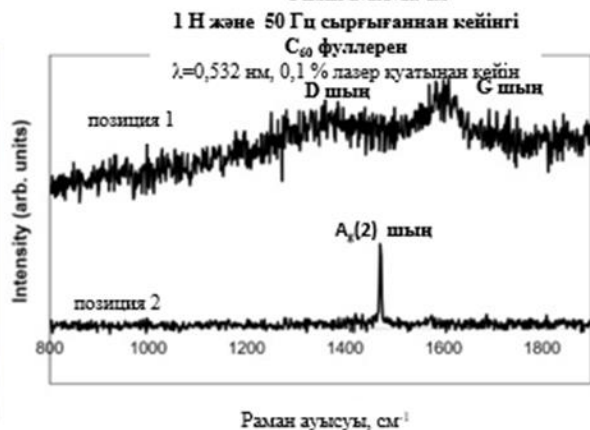
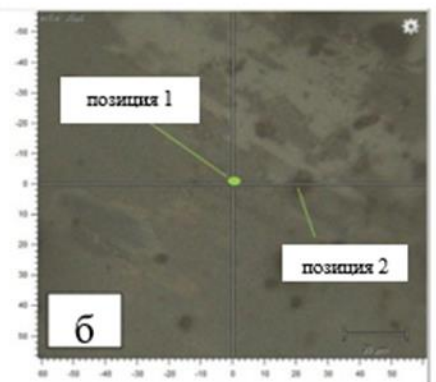
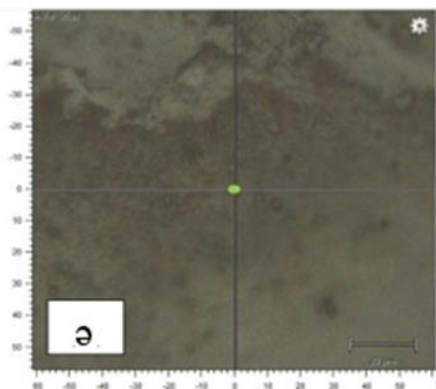
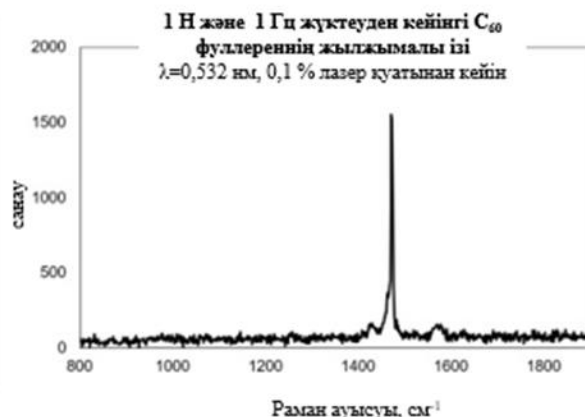
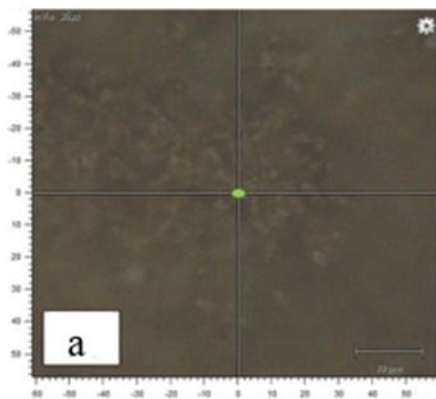




3-сурет. Лазер қуаты 0,05%, 0,1%, 1%, 5%, 10%, 50% және 100% C60 фуллереннен алынған комбинациялық шашырау спектрлері

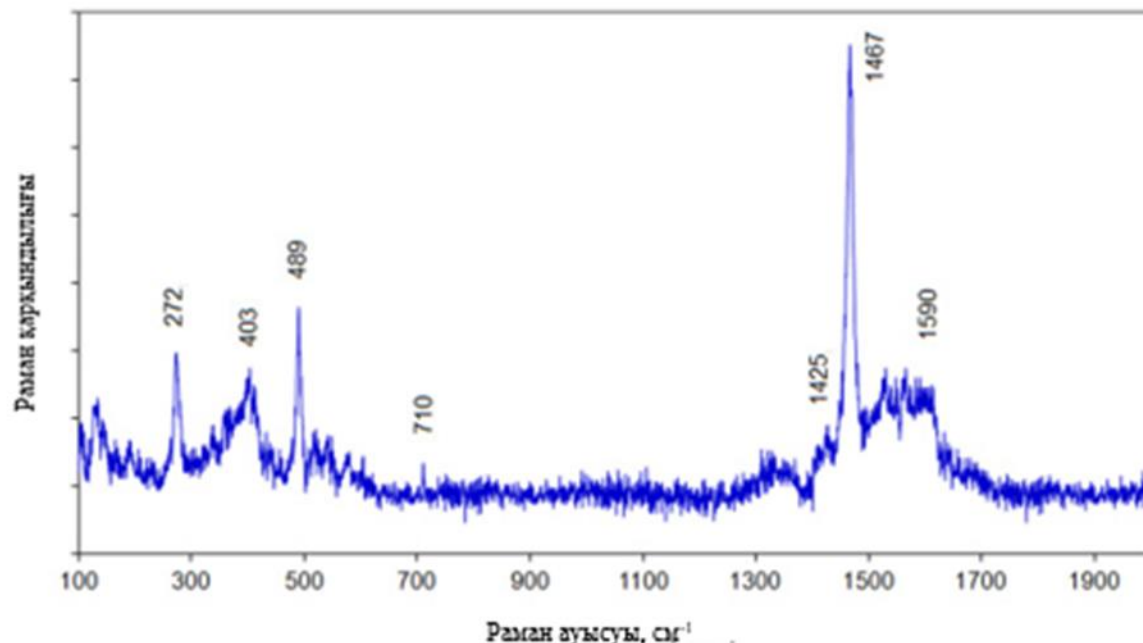


4-сурет. Ақаулы графен лазердің белгілі бір қуатында жарықтың комбинациялық шашырау спектрлері



5-сурет. Қалыпты күші 1 Н және жиілігі (а) 1 Гц, (ә) 10 Гц және (б) 50 Гц болатын трибомеханикалық жүктемеден кейін медициналық мақсаттағы  $ZrO_2$  жүктелген  $C_{60}$  фуллеренің беттік және Рамандық спектрлері. Раман спектроскопиясын өлшеу позициялары жасыл түспен белгіленген (532 нм)

## Үндістандағы Мегалая штатында орналасқан Ум-Сохрингкев өзенінен иридийге бай бор-палеоген (К-Pg) шекаралық қабаттарынан табылған C60 табиғи фуллеренін зерттеу

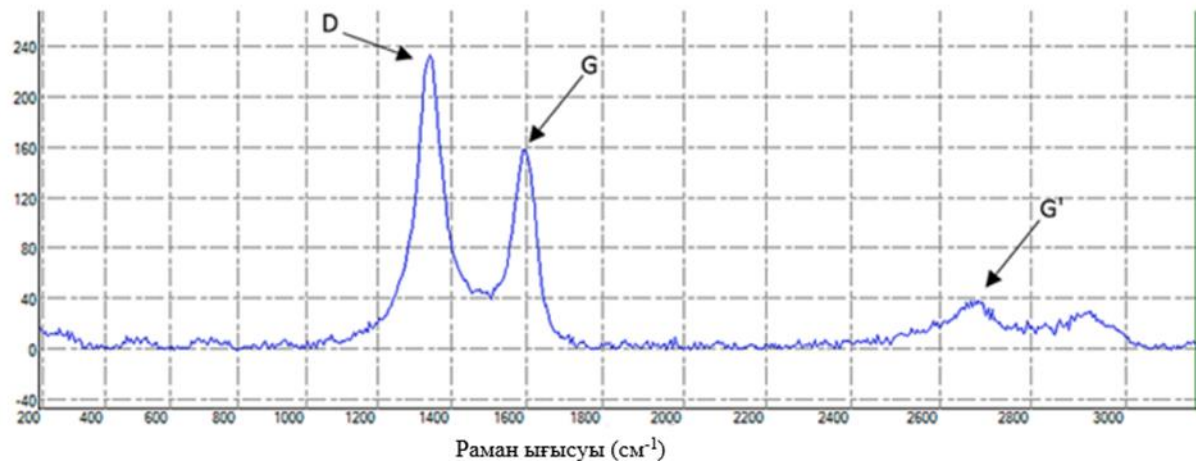


6-сурет. Ум-Сохрингкев өзенінен табылған C60 фуллереннің 100-2000 см<sup>-1</sup> диапазонындағы комбинациялық шашырау спектрі [3]

Бастапқы C60 фуллереннің комбинациялық шашырау спектрі 270, 431, 493, 708, 773, 1099, 1248, 1426, 1469 және 1572 см<sup>-1</sup> сипаттамалық шыңдарды көрсетеді. C60 фуллерен спектрлері шамамен 493 және 1469 см<sup>-1</sup> болды және олар 60 көміртек атомының симметриялы радиалды тыныс алу қозғалысына сәйкес келетін Ag(1) режимі және бес бұрышты Ag(2) пинч модасы ретінде анықталды, бұл бесбұрышты көміртектердің тангенциалды созылу режиміне сәйкес келеді. Қалған шыңдар 270, 431, 708, 773, 1099, 1248, 1426, 1469 және 1572 см<sup>-1</sup> Hg(1)-Hg(8) режимдерімен корреляцияланған.

# Раман спектроскопия әдісімен КНТ зерттеулері

- Али Мухаммад және т.б. зерттеушілер Fe-Mo қатысында CVD әдісімен БҚКНТ өсіріп алды.
- БҚКНТ Раман шашырау спектрінде (7-сурет) 1339 см<sup>-1</sup>, 1591 см<sup>-1</sup> және 2662 см<sup>-1</sup> жиіліктерінде D, G және G' шыңдарымен байланысты үш жолақ анықталды. Екі өлшемді алтыбұрышты тордың тербелісімен G және G' кернеуінің шыңдары. БҚКНТ ID/IG қатынасы 1,47 көрсетті, бұл көміртекті нанотүтікшелердің сапасын көрсетеді [4].



7-сурет. БҚКНТ-нің Раман спектрі [4]

# Әдебиеттер

- [1] Андрюков Б. Г. и др. Рамановская спектроскопия-современная диагностическая технология для изучения и индикации возбудителей инфекций (обзор) //Современные технологии в медицине. – 2019. – Т. 11. – №. 4. – С. 161-174
- [2] Annett Dorner, Uwe Ritter, Jens Moje, Emma Freiberger, Peter Scharff // Effect of fullerene C60 thermal and tribomechanical loading on Raman signals // Diamond and Related Materials Volume 126, June 2022, 109036
- [3] Gilmour, S.S. Russell, J.W. Arden, M.R. Lee, I.A. Franchi, C.T. Pillinger // Terrestrial carbon and nitrogen isotopic ratios from Cretaceous-Tertiary boundary nanodiamonds // Science, 258 (1992), pp. 1624-1626, 10.1126/science.258.5088.1624
- [4] Ali Mohammadi, Marzieh Sadat Hosseini, Fariba Bagheri, Hajar Safari, Yegane Shadfar, Ali Sharafi, Hamed Rezaeejam, Afsoon Aghaei, Hossein Danafar // Synthesis of curcumin loaded single walled carbon nanotubes: Characterization and anticancer effects in vitro // Results in Chemistry 7 (2024) 101370

# Бақылау сұрақтары:

1 нұсқа	2 нұсқа
1 Сканерлеуші электронды микроскоптар қандай артықшылықтар мен кемшіліктерге ие?	1. Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы фуллерендер мен графендерді зерттеу қандай нәтиже береді?
2 Атомдық – күштік микроскоп арқылы наноқұрылымдарды зерттеу қалай жүзеге асырылады?	2. Жарықтандырғыш электронды микроскоптар қандай артықшылықтар мен кемшіліктерге ие?
3 ИҚ спектроскопия арқылы көміртекті наноқұрылымдарды зерттеуде үлгіні даярлау қалай жүзеге асырылады?	3 Наноматериалдарды ИҚ спектроскопиясын қолдана отырып талдау қалай жүзеге асырылады?