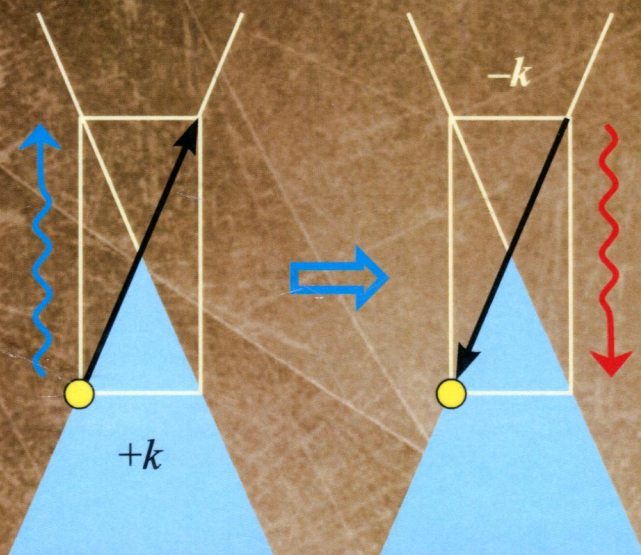


Б.А. КОЛЕСОВ

ПРИКЛАДНАЯ КР-СПЕКТРОСКОПИЯ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Б.А. Колесов

ПРИКЛАДНАЯ КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Ответственный редактор
член-корреспондент РАН *Н.В. Суровцев*



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2018

УДК 544
ББК 22.344
К60



Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 18-13-00010, не подлежит продаже

Рецензенты

д-р физ.-мат. наук *Л.Н. Мазалов*
д-р физ.-мат. наук *А.Г. Милёхин*

Колесов Б.А.

К60 Прикладная КР-спектроскопия / Б.А. Колесов; отв. ред.
Н.В. Суровцев; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т неоргани-
ческой химии; Мин-во образ. и науки РФ, Новосиб. нац. ис-
след. гос. ун-т. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. – 397 с.

В настоящей книге излагаются вопросы колебательной спектроскопии, главным образом спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния. Монография включает теоретическое описание эффектов ИК-поглощения и рамановского рассеяния, колебаний молекул, анализ колебаний по симметрии, характеристику фононов в кристаллах и эффектов, связанных с поглощением и рассеянием на фононах. Рассмотрены свойства колебательных полос (частота, интенсивность, поляризация, полуширина), нелинейные эффекты и эффекты ангармонизма в колебательных спектрах. Дано описание экспериментальной техники получения раман-спектров. В последних главах изложены результаты исследования колебательных спектров молекулярных кристаллов, характеристик водородных связей, поведения изолированных молекул в полостях кристаллов методом рамановской спектроскопии. Обсуждаются спектры наночастиц, различных форм углерода, магнитных возбуждений.

Книга рассчитана на научных сотрудников, работающих в области химии, минералогии, биологии, а также на студентов физических и химических специальностей.

*Утверждено к печати Ученым советом
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. КОМБИНАЦИОННОЕ (РАМАНОВСКОЕ) РАССЕЯНИЕ СВЕТА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КРАТКОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ	5
1.1. Упругое и неупругое рассеяние света	–
1.2. Элементарная теория рассеяния на колебаниях	8
1.3. Полуклассический и квантово-механический подходы	11
Глава 2. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ	19
2.1. Гармонический осциллятор в классической механике	–
2.2. Квантово-механический гармонический осциллятор	21
2.3. Колебания многоатомных молекул. Вековое уравнение	29
2.4. Вращательные состояния двухатомных молекул	34
Глава 3. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛОВ	37
3.1. Типы фононов в кристаллах	–
3.2. Дисперсия фононов	38
3.3. Плотность фононных состояний	43
3.4. Правила отбора по волновому вектору	44
3.5. Эффекты взаимодействия в полярных кристаллах	45
Глава 4. СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ	52
4.1. Симметрия колебаний молекул, координаты симметрии и эквивалентные координаты	–
4.2. Матрицы преобразования колебательных координат	55
4.3. Вырожденные и невырожденные колебания	56
4.4. Группы симметрии молекул и кристаллов	59
4.5. Неприводимые представления	60
4.6. Симметрия колебаний кристаллов	65
Глава 5. АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ ПО СИММЕТРИИ	69
5.1. Анализ колебаний молекул	–
5.2. Анализ колебаний кристаллов	72
5.3. Число колебаний	87

Глава 6. РАМАН-ТЕНЗОР И ПРАВИЛА ОТБОРА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ	89
6.1. Тензор поляризуемости и раман-тензор	–
6.2. Физические причины возникновения правил отбора	91
6.3. Правила отбора для процессов второго порядка	94
Глава 7. ТЕХНИКА РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ	98
7.1. Блок-схема раман-спектрометра	–
7.2. Типы спектральных устройств для раман-спектроскопии	99
7.3. Поляризационные измерения	108
7.4. «Утечка» поляризации	109
7.5. Фурье-раман спектроскопия	110
7.6. Физические и технические особенности ИК- и раман-спектроскопии	113
7.7. Единицы измерения	114
Глава 8. ЧАСТОТА, ИНТЕНСИВНОСТЬ, ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ШИРИНА ЛИНИЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ	116
8.1. Частота колебаний	–
8.2. Интенсивность линий в спектрах КР	123
8.3. Поляризация линий в спектрах КР	130
8.4. Ширина спектральной линии	137
Глава 9. АМПЛИТУДА И АНГАРМОНИЗМ КОЛЕБАНИЙ	138
9.1. Амплитуда колебаний	–
9.2. Ангармонизм колебаний	139
9.3. Зависимость частот колебаний от температуры. Ангармонические вклады	141
9.4. Ангармоническое взаимодействие нормальных колебаний	154
9.5. Изотопозамещение	157
9.6. Нулевые колебания	160
Глава 10. НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАМАНОВСКОМ РАССЕЯНИИ	164
10.1. Вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР)	165
10.2. Гиперкомбинационное рассеяние (Hyper Raman, HR)	166
10.3. Когерентное антистоксово рамановское рассеяние (CARS) ...	167
10.4. Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)	169
10.5. Резонансное рассеяние (Resonance Raman, RR)	170
Глава 11. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ	173
Ча с т ь I. Основные свойства	–
11.1. Определение водородной связи	–
11.2. Водородная связь O–H...O	175

11.3. Водородная связь N–H···O	181
11.4. Слабые связи C–H···Y. «Синий» сдвиг	184
11.5. Физические аспекты особенностей водородных связей	185
Часть II. Таутомеризм протонов на водородных связях	187
11.6. Кристаллические колебания терефталевой кислоты	191
11.7. Особенности колебательного спектра бензойной кислоты ...	199
11.8. Квантовые эффекты в колебательных спектрах при низкой температуре	203
Глава 12. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЫ H₂O В ПОЛОСТИ БЕРИЛЛА И ДРУГИХ МИНЕРАЛОВ	205
12.1. H ₂ O, тип I	206
12.2. H ₂ O, тип II	214
12.3. H ₂ O в полостях других минералов	217
Глава 13. СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ...	223
13.1. Общие замечания	–
13.2. Методические особенности	225
13.3. Спектры кристаллов аминокислот	232
13.4. «Аномальные» изменения интенсивностей низкочастотных мод в L-аланине	238
13.5. Делокализация колебаний в кристаллах соединений с ацетамидной группой	244
13.6. Экситонные состояния в раман-спектрах молекулярных кристаллов	256
Глава 14. РАССЕЯНИЕ СВЕТА СТЕКЛАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ	262
14.1. Фононный спектр в дефектных кристаллах. «Складывание» зон	–
14.2. Бозонный пик	263
14.3. Локализация фононов в наночастицах	264
14.4. Моделирование спектра рассеяния на наночастицах кремния	266
14.5. Другие методы моделирования спектра рассеяния на наночастицах кремния	271
14.6. Электронный конфайнмент в нанокристаллах	273
Глава 15. ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ КР РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА	274
15.1. Спектры графита	–
15.2. Углеродные нанотрубки	278
15.3. Графен	280

Глава 16. РАССЕЯНИЕ НА СПИНОВЫХ ВОЛНАХ В КРИСТАЛЛАХ	284
ПРИЛОЖЕНИЯ	295
Приложение А. Элементарные и примитивные ячейки кристаллов ...	297
Приложение Б. Симметрия молекул и кристаллов	301
Приложение В. Построение координат симметрии	324
Приложение Г. Таблицы характеров	328
Приложение Д. Корреляционные таблицы	339
Приложение Е. Правила отбора для комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения	349
Приложение Ж. Преобразование раман-тензора	352
Приложение З. Частоты характеристических колебаний	357
Приложение И. Колебания молекулярных ионов	370
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	387