

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 неорганической химии; Мин-во образ. и науки РФ, Новосиб. нац. исслед. 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	11.3. Водородная связь N-H...O	181
6.1. Тензор поляризуемости и раман-тензор	—	11.4. Слабые связи C-H...Y. «Синий» сдвиг	184
6.2. Физические причины возникновения правил отбора	91	11.5. Физические аспекты особенностей водородных связей	185
6.3. Правила отбора для процессов второго порядка	94	Часть II. Таутомеризм протонов на водородных связях	187
Глава 7. ТЕХНИКА РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ	98	11.6. Кристаллические колебания терефталевой кислоты	191
7.1. Блок-схема раман-спектрометра	—	11.7. Особенности колебательного спектра бензойной кислоты ...	199
7.2. Типы спектральных устройств для раман-спектроскопии	99	11.8. Квантовые эффекты в колебательных спектрах при низкой температуре	203
7.3. Поляризационные измерения	108	Глава 12. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЫ H ₂ O В ПОЛОСТИ БЕРИЛЛА И ДРУГИХ МИНЕРАЛОВ	205
7.4. «Утечка» поляризации	109	12.1. H ₂ O, тип I	206
7.5. Фурье-раман спектроскопия	110	12.2. H ₂ O, тип II	214
7.6. Физические и технические особенности ИК- и раман-спектроскопии	113	12.3. H ₂ O в полостях других минералов	217
7.7. Единицы измерения	114	Глава 13. СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ...	223
Глава 8. ЧАСТОТА, ИНТЕНСИВНОСТЬ, ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ШИРИНА ЛИНИЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ	116	13.1. Общие замечания	—
8.1. Частота колебаний	—	13.2. Методические особенности	225
8.2. Интенсивность линий в спектрах КР	123	13.3. Спектры кристаллов аминокислот	232
8.3. Поляризация линий в спектрах КР	130	13.4. «Аномальные» изменения интенсивностей низкочастотных мод в L-аланине	238
8.4. Ширина спектральной линии	137	13.5. Делокализация колебаний в кристаллах соединений с ацетамидной группой	244
Глава 9. АМПЛИТУДА И АНГАРМОНИЗМ КОЛЕБАНИЙ	138	13.6. Экситонные состояния в раман-спектрах молекулярных кристаллов	256
9.1. Амплитуда колебаний	—	Глава 14. РАССЕЯНИЕ СВЕТА СТЕКЛАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ	262
9.2. Ангармонизм колебаний	139	14.1. Фононный спектр в дефектных кристаллах. «Складывание» зон	—
9.3. Зависимость частот колебаний от температуры. Ангармонические вклады	141	14.2. Бозонный пик	263
9.4. Ангармоническое взаимодействие нормальных колебаний	154	14.3. Локализация фононов в наночастицах	264
9.5. Изотопозамещение	157	14.4. Моделирование спектра рассеяния на наночастицах кремния	266
9.6. Нулевые колебания	160	14.5. Другие методы моделирования спектра рассеяния на наночастицах кремния	271
Глава 10. НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАМАНОВСКОМ РАССЕЯНИИ	164	14.6. Электронный конфайнмент в нанокристаллах	273
10.1. Вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР)	165	Глава 15. ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ КР РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА	274
10.2. Гиперкомбинационное рассеяние (Hyper Raman, HR)	166	15.1. Спектры графита	—
10.3. Когерентное антистоксово рамановское рассеяние (CARS) ...	167	15.2. Углеродные нанотрубки	278
10.4. Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)	169	15.3. Графен	280
10.5. Резонансное рассеяние (Resonance Raman, RR)	170		
Глава 11. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ	173		
Часть I. Основные свойства	—		
11.1. Определение водородной связи	—		
11.2. Водородная связь O-H...O	175		

Глава 16. РАССЕЙАНИЕ 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