

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГАОУ ВО "Новосибирский национальный
исследовательский государственный университет"

Факультет естественных наук

УТВЕРЖДАЮ

Декан ФЕН НГУ, профессор



Резников В.А.

«29» августа 2014 г.

Колебательная спектроскопия твердых тел

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс «Колебательная спектроскопия твердых тел» предназначен для студентов четвертого курса ФЕН НГУ, специальность 020201 «Фундаментальная и прикладная химия». В состав комплекса включены рабочая программа дисциплины «Колебательная спектроскопия твердых тел», банк обучающих материалов, банк контролирующих материалов.

Составил:

д. х. н., проф. Б.А.Колесов

© Новосибирский государственный университет, 2014
©Колесов Б.А., 2014

Содержание

Аннотация	4
1. Цели освоения дисциплины	5
2. Место дисциплины в структуре ООП	5
3. Компетенции обучающегося, формируемые при освоении дисциплины	5
4. Структура и содержание дисциплины	6
5. Образовательные технологии	8
6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов	9
7. Фонд оценочных средств для проведения аттестации по итогам освоения дисциплины: показатели, критерии оценивания компетенций, типовые контрольные задания.	9
8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	10
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины	10

Аннотация

Дисциплина «Колебательная спектроскопия твердых тел» относится к вариативной части профессионального цикла ООП по специальности 020201 «Фундаментальная и прикладная химия». Дисциплина реализуется на факультете естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Новосибирский государственный университет (НГУ) кафедрой химии твердого тела (КХТТ). Дисциплина изучается студентами четвертого курса факультета естественных наук в 8 семестре.

Цели курса – дать студентам базовые знания, умения и навыки по колебательной (ИК и КР) спектроскопии кристаллов. Умение интерпретировать колебательные спектры совершенно необходимо при изучении многих разделов химии, например, химических связей и межмолекулярных взаимодействий.

Дисциплина нацелена на формирование профессиональных компетенций ПК-4, ПК-9, ПК-11 выпускника в части формирования способности использовать в профессиональной деятельности специализированные знания основных разделов колебательной спектроскопии кристаллов.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, домашние задания, консультации, самостоятельная работа студента и её контроль преподавателями с помощью заданий, допуск к экзамену, экзамен.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль успеваемости: домашние задания, контрольные работы, задания для самостоятельного решения.

Промежуточная аттестация: экзамен.

Общая трудоемкость рабочей программы дисциплины составляет 2 зачетных единицы.

- занятия лекционного типа – 32 часа;
- самостоятельная работа обучающегося в течение семестра, не включая период сессии – 22 часов;
- промежуточная аттестация (подготовка к сдаче экзамена и экзамен) – 18 часов;

Объем контактной работы обучающегося с преподавателем (занятия лекционного типа, семинарского типа, групповые консультации, экзамен) составляет 38 часов.

Работа с обучающимися в интерактивных формах составляет 32 часа.

1. Цели освоения дисциплины

Курс «Колебательная спектроскопия твердых тел» предназначен для обучения студентов-химиков основам современных спектральных методов исследования кристаллов.

Основной целью освоения курса является ознакомление с: 1) теоретическим описанием комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения света кристаллами; 2) теорией колебаний молекул; 3) теорией колебаний кристаллов; 4) представлением о симметрии колебаний; 5) анализом колебаний молекул и кристаллов по симметрии; 6) правилами отбора в колебательных спектрах; 7) способами получения колебательных (ИК и КР) спектров; 8) описанием спектральных параметров колебательных мод (положения максимума, ширины и интенсивности; 9) ангармонизмом колебаний; 10) рассеянием света в стеклах и наночастицах; 11) проявлением в колебательных спектрах водородных связей и их свойствами; 12) рассеянием света на колебаниях молекул в полостях кристаллов; 13) рассеянием света в молекулярных кристаллах. Такие знания необходимы для подготовки квалификационной работы бакалавра химии на факультете естественных наук.

2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина «Колебательная спектроскопия твердых тел» относится к вариативной части (профильные дисциплины) профессионального цикла ООП по специальности 020201 «Фундаментальная и прикладная химия».

Дисциплина «Колебательная спектроскопия твердых тел» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Математический анализ;
- Физика;
- Атомный практикум;
- Физическая химия;
- Неорганическая химия;
- Химия твердого тела (строение и свойства твердых тел, методы исследования твердых тел)
- Строение вещества (природа и теория химической связи, молекулярная спектроскопия).
- Методы кристаллоструктурных исследований
- Физические методы исследования твердых тел

Результаты освоения дисциплины «Колебательная спектроскопия твердых тел» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Институтская практика
- Итоговая государственная аттестация.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины

Профессиональные компетенции:

- *использование основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применение методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-4);*
- *понимание принципов работы и умение работать на современной научной аппаратуре при проведении научных исследований (ПК-9);*
- *знание основ теории фундаментальных разделов химии (прежде всего неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, химии биологических объектов, химической технологии) (ПК-11)*

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- **Знать:** основы теории возникновения ИК поглощения и комбинационного рассеяния света в кристаллах, основы методик обработки данных и работы с современными базами структурных данных, основы анализа колебательных спектров и определения основных структурных, физических и химических свойств соединений.
- **Уметь:** получить колебательный спектр моно- и поликристаллических образцов, а также провести корректную обработку полученных спектральных данных.
- **Владеть:** навыками применения основных экспериментальных методик колебательной спектроскопии кристаллов, программными комплексами для обработки спектральных данных, базами кристаллохимических данных

4. Структура и содержание дисциплины

Дисциплина «Колебательная спектроскопия твердых тел» представляет собой полугодовой курс, читаемый на 4-м курсе факультета естественных наук НГУ в 8 семестре. Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы, 72 академических часа.

№ п/п	Раздел дисциплины	Неделя	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)				Промежуточная аттестация
			Всего	Аудиторные часы		Сам. работа	
				Лекции	Лаб. раб.		
1	Теория неупругого рассеяния света.	1	3	2		1	
2	Теория колебаний молекул.	2	3	2		1	
3	Теория колебаний кристаллов.	3	3	2		1	
4	<i>Контрольные вопросы по лекциям 1-3.</i>	4	3	2		1	
5	Симметрия колебаний.	5	3	2		1	
6	Анализ колебаний молекул и кристаллов по симметрии.	6	3	2		1	
7	Раман-тензор и правила отбора в колебательных спектрах	7	3	2		1	
8	<i>Контрольные вопросы по лекциям 5-7.</i>	8	3	2		1	
9	Техника спектроскопии КР.	9	3	2		1	
10	Частота, ширина и интенсивность линий в колебательных спектрах.	10	3	2		1	
11	Амплитуда и ангармонизм колебаний.	11	4	2		2	
12	<i>Контрольные вопросы по лекциям 9-11.</i>	12	4	2		2	

13	Рассеяние света в стеклах и наночастицах.	13	4	2		2	
14	Водородная связь.	14	4	2		2	
15	Колебания молекул H ₂ O в полостях кристаллов.	15	4	2		2	
16	Колебания молекулярных кристаллов. <i>Контрольные вопросы по лекциям 14-16.</i> Общая консультация.	16	4	2		2	
17	Презентации студентов по выбранным темам рефератов. Экзамен		18				18
18							
Всего			72	32		22	18

Программа курса лекций

- 1. Теория рассеяния света.** Упругое и неупругое рассеяние света. Элементарная теория рассеяния на колебаниях. Полуклассический и квантово-механический подходы.
- 2. Колебания молекул.** Гармонический осциллятор в классической механике. Квантово-механический гармонический осциллятор. Амплитуда колебаний. Вращательные состояния двухатомных молекул. Колебания многоатомных молекул. Вековое уравнение.
- 3. Колебания кристаллов.** Типы фононов в кристаллах. Дисперсия фононов. Зоны Бриллюэна. Плотность фононных состояний. Правила отбора по волновому вектору. Эффекты взаимодействия в полярных кристаллах.
- 4. Симметрия колебаний.** Симметрия колебаний молекул, координаты симметрии и эквивалентные координаты. Матрицы преобразования колебательных координат. Вырожденные и невырожденные колебания. Группы симметрии молекул и кристаллов. Неприводимые представления. Симметрия колебаний кристаллов.
- 5. Анализ колебаний молекул по симметрии.** Физические основы анализа колебаний молекул. Анализ колебаний на примере тетраэдрической молекулы.
- 6. Анализ колебаний кристаллов по симметрии.** Физические основы анализа колебаний кристаллов. Анализ колебаний на примере кристаллов кремния, граната, графита. Число колебаний.
- 7. Раман-тензор и правила отбора в колебательных спектрах.** Тензор поляризуемости и раман-тензор. Физические причины возникновения правил отбора. Правила отбора для процессов второго порядка.

8. **Техника КР-спектроскопии.** Блок-схема КР-спектрометра. Типы спектральных устройств для КР-спектроскопии. Поляризационные измерения. «Утечка» поляризации.
9. **Физические и технические особенности ИК- и КР-спектроскопии.** Физические разновидности рамановского рассеяния. Единицы измерения.
10. **Частота колебаний.** Физическая и химическая характеристика частоты колебаний. Распространенные примеры. Характеристические колебания. Кристаллические эффекты. Модовое поведение. Взаимодействие колебаний.
11. **Ширина и интенсивность линий в колебательных спектрах.** Ширина спектральной линии. Интенсивность линий в спектрах КР на примере колебательного спектра кристалла циркона. Поляризация линий в спектрах КР.
12. **Амплитуда и ангармонизм колебаний.** Амплитуда колебаний. Ангармонизм колебаний. Зависимость частот колебаний от температуры. Ангармонические вклады. Ангармоническое взаимодействие нормальных колебаний. Изотопозамещение. Нулевые колебания.
13. **Рассеяние света в стеклах и наночастицах.** Фононный спектр в дефектных кристаллах. «Складывание» зон. Бозонный пик. Локализация фононов в наночастицах. Моделирование спектра рассеяния на наночастицах кремния.
14. **Водородная связь.** Определение водородной связи и основные свойства. Водородная связь O-H...O. Водородная связь N-H...O. слабые C-H...Y связи. «Синий» сдвиг. Физические аспекты особенностей водородных связей.
15. **Колебания молекул H₂O в полостях кристаллов.** Колебания молекулы H₂O в полостях берилла и других минералов. H₂O, тип I. H₂O, тип II. H₂O в полостях других минералов.
16. **Колебания молекулярных кристаллов.** Общие замечания. Методические особенности. Спектры кристаллов аминокислот. «Аномальные» изменения интенсивностей низкочастотных мод в L-аланине. Особенности водородной связи в кристаллах бензойной кислоты при низкой температуре

5. Образовательные технологии

Учебный курс «Колебательная спектроскопия твердых тел» читается классическим способом – читаются лекции и проводятся семинары с постановкой промежуточных вопросов. При подаче материала лекционного курса используется мультимедийная техника. На экран выводятся определения, основные понятия, а также графические иллюстрации, помогающие наглядно подать материал. Все семинарские занятия проводятся в интерактивной форме. Обсуждаются способы решения поставленных задач, оптимальность предложенных решений.

Поощряется элемент соревновательности. Существенным элементом образовательных технологий является не только умение студента найти решение задачи, но и способность доходчиво донести его до всей аудитории. Умение ответить на вопросы сокурсников и преподавателя развивает навыки, которые будут необходимы в дальнейшей профессиональной деятельности студента. На контрольные вопросы студенты отвечают, как у доски, так и письменно. Каждому студенту предлагается свой вариант.

Всюду, где это допускается уровнем знаний и подготовки студентов, материал лекционного курса увязывается с современными исследованиями различных соединений. Специально указываются темы, активно обсуждающиеся в текущей профессиональной научной литературе и планах дальнейших работ в институтах, в которых студенты проходят научную практику. Все лабораторные работы проводятся на реально работающих установках.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов.

Самостоятельная работа студентов поддерживается следующим учебным пособием:

1. Б.А. Колесов, Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии, Новосибирск, издательство СО РАН, 2009.

Система контроля включает текущий (по ходу семестра) контроль освоения практического материала, а также экзамен.

Текущий контроль осуществляется в ходе семестра путем проведения контрольных работ и ответов на контрольные вопросы.

Окончательная оценка работы студента в течение семестра происходит на экзамене. Экзамен проводится в конце семестра в экзаменационную сессию по билетам в письменной и устной форме.

7. Фонд оценочных средств для проведения аттестации по итогам освоения дисциплины: показатели, критерии оценивания компетенций, типовые контрольные задания

Освоение компетенций оценивается по двухбалльной шкале «сформирована / не сформирована».

Положительная оценка по дисциплине выставляется в том случае, если заявленная компетенция ПК-1 сформирована в полном объеме в части, относящейся к формированию способности использовать специализированные знания в области рентгенографии в профессиональной деятельности. Для допуска к экзамену студентам ответить на контрольные вопросы в рамках семинаров и сделать презентацию по выбранной теме.

Примерные темы рефератов:

1. Исследование температурной зависимости параметров колебательных мод неорганических соединений.
2. Исследование структурных фазовых переходов в ИК- и КР спектроскопии.
3. Исследование магнитных фазовых переходов в кристаллах.

4. Влияние изотопического состава соединений на колебательные спектры.
5. Проявление нулевых колебаний в спектрах КР при низких температурах.
6. Исследование состояния включенных молекул в полости кристалла. Взаимодействие «гость-хозяин».
7. Особенности колебательного спектра наночастиц.
8. Особенности колебательных спектров углеродных материалов: алмаза, графита, фуллеренов, углеродных нанотрубок, графена.
9. Проявление ангармонизма колебаний в спектрах КР при различных температурах.

Образец билета на экзамене:

1. Физический процесс и основные положения теории рамановского рассеяния.
2. Стоксово и антистоксово рассеяние.
3. Рэлеевское рассеяние в упорядоченных и неупорядоченных средах.
4. Зависимость интенсивности рассеяния от длины волны падающего излучения в прозрачных средах.
5. Неприводимые представления. Характеры неприводимых представлений.

8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Обязательная литература:

1. Б.А. Колесов, Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии, Новосибирск, издательство СО РАН, 2009.

Дополнительная литература:

1. М.А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, «Эдиториал УРСС», Москва, 2001.
2. А. Пуле, Ж.-П. Матье, Колебательные спектры и симметрия кристаллов, «Мир», Москва, 1973.
3. Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов, Оптические колебательные спектры кристаллов, «Наука», Москва, 1984..
4. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, «Наука», Москва, 1978.
5. Рассеяние света в твердых телах. Под редакцией М. Кардоны. Выпуски I-IX, «Мир», Москва,

Интернет-ресурсы: <http://phys.nsu.ru/ok03/Manuals.html>

9. Материально-техническое обеспечение дисциплины

1. Для практикума: ИК Фурье спектрометр Bruker Vertex 80; КР спектрометр, Triplemate, SPEX; LabRAM HR Evolution, ИИХ СО РАН.

2. Аудитории в ИНХ СО РАН, оборудованные всем необходимым для чтения лекций (доска, экран, компьютер, мультимедийный проектор).

II. Банк обучающих материалов, рекомендации по организации самостоятельной работы студентов.

Б.А. Колесов, Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии, Новосибирск, издательство СО РАН, 2009.

Примечание: это электронное пособие доступно на сайте ФЕН
<http://phys.nsu.ru/ok03/Manuals.html>

III. Банк контролирующих материалов

Тема №1 «Теория неупругого рассеяния света»

- 1.1. Значение колебательной спектроскопии в исследовании химических соединений.
- 1.2. Процесс возникновения спектров ИК и КР.
- 1.3. Стоксово и антистоксово рассеяние.
- 1.4. Элементарная теория рассеяния.
- 1.5. Полуклассическая и квантовая теории рассеяния.
- 1.6. Сравнение элементарной и квантовой теории рассеяния.
- 1.7. Особенности рассеяния при приближении частоты возбуждения к частоте электронного перехода.

Тема №2. «Теория колебаний молекул»

- 2.1. Классический осциллятор.
- 2.3. Квантовый осциллятор.
- 2.2. Колебания многоатомных молекул.
- 2.4. Нормальные колебания и нормальные координаты.
- 2.5. Вековое уравнение.
- 2.6. Вращательные состояния двухатомных молекул.

Тема 3. «Теория колебаний кристаллов».

- 3.1. Типы фононов в кристаллах.
- 3.2. Дисперсия фононов.
- 3.3. Зоны бриллюэна.

- 3.4. Плотность фононных состояний. Особенности ван Хова.
- 3.5. Правила отбора по волновому вектору.
- 3.6. Продольно-поперечное расщепление колебаний в полярных кристаллах.

Тема №4. «Симметрия колебаний»

- 4.1. Симметрия колебаний молекул, координаты симметрии и эквивалентные координаты.
- 4.2. Матрицы преобразования колебательных координат.
- 4.3. Вырожденные и невырожденные колебания.
- 4.4. Группы симметрии молекул и кристаллов.
- 4.5. Неприводимые представления.
- 4.6. Симметрия колебаний кристаллов.

Тема №5. «Анализ колебаний молекул и кристаллов по симметрии»

- 5.1. Анализ колебаний молекул.
- 5.2. Полное колебательное представление.
- 5.3. Общая процедура анализа колебаний кристаллов по симметрии.
- 5.4. Анализ колебаний смешанных ионно-ковалентных кристаллов.
- 5.5. Внешние и внутренние колебания кристаллов.
- 5.6. Выбор корреляций между неприводимыми представлениями позиционной и кристаллической структур.
- 5.7. Статическое и динамическое расщепление внутренних колебаний.
- 5.8. Трансляционные и либрационные колебания.

Тема №6 «Раман-тензор и правила отбора в колебательных спектрах»

- 6.1. Поляризуемость молекул и кристаллов. Раман-тензор.
- 6.2. Преобразование координат.
- 6.3. Преобразование Раман-тензора.
- 6.4. Физические причины возникновения правил отбора по симметрии.
- 6.5. Правила отбора процессов рассеяния первого порядка.
- 6.6. Правила отбора процессов рассеяния второго порядка. Прямое произведение.

Тема №7 «Техника спектроскопии КР»

- 7.1. Блок-схема спектрометра КР.
- 7.2. Современные типы спектрометров КР.
- 7.3. Разрешающая способность спектрального устройства.
- 7.4. Конфокальность и передача изображения на входную щель.

- 7.5. Контур спектральной линии.
- 7.6. Поляризационные измерения.
- 7.7. «Утечка» поляризации.
- 7.8. В чем физические и технические особенности ИК- и КР-спектроскопии.
- 7.9. Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние.
- 7.10. Резонансное рассеяние.
- 7.11. Гиперкомбинационное рассеяние.
- 7.12. Когерентное антистоксово и когерентное стоксово рамановское рассеяние.

Тема №8 «Частота, ширина и интенсивность линий в колебательных спектрах»

- 8.1. Концепция характеристических колебаний. Особенности и пределы применимости. Роль характеристических колебаний в колебательной спектроскопии.
- 8.2. Кристаллические эффекты в колебательных спектрах.
- 8.3. Физические основы конечной ширины линии. Связь с временем жизни и распадом фонона.
- 8.4. Интенсивность линий в спектрах КР.
- 8.5. Зависимость интенсивности от температуры.
- 8.6. Поляризация линий и угловая зависимость интенсивности колебательной моды.

Тема №9. «Амплитуда и ангармонизм колебаний»

- 9.1. Вывести выражение для амплитуды колебаний.
- 9.2. Величина амплитуды колебаний по отношению к длине связи.
- 9.3. Форма реального потенциала межатомного взаимодействия.
- 9.4. Разложение потенциала взаимодействия и типы ангармонизма.
- 9.5. Ангармонические вклады.
- 9.6. Ангармонические вклады в кристаллах с различными типами химической связи.
- 9.7. Ангармоническое взаимодействие нормальных колебаний.
- 9.8. Влияние изотопозамещения на колебательные спектры.
- 9.9. Проявление нулевых колебаний в спектрах изотопочистых составов .

Тема №10. «Рассеяние света в стеклах и наночастицах»

- 10.1. Проявление дефектности кристалла в фоннном спектре.
- 10.2. Причина «складывания» зон.
- 10.3. Возникновение бозонного пика в неупорядоченных средах.
- 10.4. Локализация фононов в наночастицах.
- 10.5. Моделирование спектра рассеяния на наночастицах.

Тема №11. «Водородная связь».

- 11.1. Типы водородных связей.
- 11.2. Природа водородной связи и основные характеристики.
- 11.3. Особенности O-H...O водородной связи.
- 11.4. N-H...O связь.
- 11.4. C-H...Y водородная связь.
- 11.5. Физические аспекты особенностей водородных связей

Тема №12. «Колебания молекул H₂O в полостях кристаллов».

- 12.1. Частота колебаний H₂O в полостях кристаллов.
- 12.1. Полуширина линий колебаний H₂O.
- 12.3. Определение ориентации H₂O в полости.
- 12.4. Характер взаимодействия H₂O с кристаллическим окружением.
- 12.5. Свободное вращение H₂O в полости берилла.
- 12.6. Проявление ядерной изомерии в спектрах H₂O в берилле.

Тема №13. «Колебания молекулярных кристаллов.».

- 13.1. Межмолекулярные взаимодействия в молекулярных кристаллах.
- 13.2. Особенности в приготовлении образцов и регистрации спектров молекулярных кристаллов.
- 13.3. Общая характеристика колебательных спектров молекулярных кристаллов.
- 13.4. Что дают поляризационные измерения ориентированных молекулярных кристаллов.
- 13.5. Роль температурных измерений в исследовании молекулярных кристаллов.
- 13.6. Измерения степени ангармоничности колебательных мод.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и с ОС ВПО, принятым в ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, с учетом рекомендаций ООП ВПО по специальности 020201 «Фундаментальная и прикладная химия»..

Автор: Колесов Борис Алексеевич, д.х.н., профессор кафедры химии твёрдого тела ФЕН, зав. лаб. ИНХ СО РАН

Программа одобрена на заседании кафедры химии твердого тела 29 августа 2014 г.

Секретарь кафедры, к.х.н.  Т. Н. Дребушак