

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КРИВОРІЗЬКИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра хімії та методики її навчання

«Допущено до захисту»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Старова Т.В.

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Реєстраційний номер № \_\_\_\_\_

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Методика вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання з використанням комп'ютерних технологій на заняттях з предмету  
«Фізико-хімічні методи аналізу»

Магістерська робота  
студентки природничого факультету  
спеціальності «Хімія»  
освітньо-кваліфікаційного \_\_\_\_\_ рівня  
«магістр»

Бичкової Аліни Віталіївни  
Науковий керівник:  
кандидат педагогічних наук  
Нечипуренко П. П.

Оцінки:  
Національна шкала \_\_\_\_\_  
Шкала ECTS \_\_\_\_ Кількість балів \_\_\_\_\_  
Члени комісії:

\_\_\_\_\_ (підпис) \_\_\_\_\_ (прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_ (підпис) \_\_\_\_\_ (прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_ (підпис) \_\_\_\_\_ (прізвище та ініціали)

## ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ПОНЯТЬ ПРО СПЕКТРОСКОПІЮ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ	9
1.1. Теоретичні основи спектроскопії комбінаційного розсіювання	9
1.2. Апаратура спектроскопії комбінаційного розсіювання і зразки	18
1.3. Якісний і кількісний аналіз за спектрами комбінаційного розсіювання	29
Висновки до розділу 1	33
РОЗДІЛ 2. ВИКОРИСТАННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У ВИКЛАДАННІ ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ»	36
2.1. Аналіз досвіду вивчення методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у закладах вищої освіти	36
2.2 Інформаційно-комунікаційні технології як засоби підтримки навчальної діяльності студентів при вивченні методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у ЗВО	41
Висновки до розділу 2	47
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ВИВЧЕННЯ МЕТОДУ СПЕКТРОСКОПІЇ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ У МЕЖАХ КУРСУ «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ» ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ	50
3.1. Розробка методичного комплексу до вивчення методу спектроскопії комбінаційного розсіювання в курсі «Фізико-хімічні методи аналізу»	50
3.2. Впровадження елементів методичного комплексу до вивчення методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у навчальний процес КДПУ	69

	3
Висновки до розділу 3	76
ВИСНОВКИ	79
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	83
ДОДАТКИ	89
ДОДАТОК А	90
ДОДАТОК Б	93

## ВСТУП

Хімія як прикладна наука вирішує безліч важливих для людства завдань: створює нові речовини та матеріали, визначає хімічний склад об'єктів, що оточують людину, з'ясовує оптимальні умови перебігу важливих для добробуту, життя та здоров'я людини процесів. У той же час, хімія – наука фундаментальна, спрямована на визначення глобальних і всеосяжних теоретичних закономірностей існування та перетворення речовин у Всесвіті. І у тому, і в іншому випадку наука хімія для вирішення поставлених перед нею задач використовує різноманітні інструменти. Одними з найбільш сучасних методів хімічного аналізу є спектральні методи, що характеризуються високою технологічністю, точністю та експресністю. Типовим представником спектральних методів хімічного аналізу є метод спектроскопії комбінаційного розсіювання (раманівської спектроскопії), якому притаманні усі переваги та недоліки спектральних методів аналізу. Цікавим також є той факт, що явища, які лежать в основі цього методу спочатку були передбачені теоретично (фундаментальна хімія), а трохи згодом знайшли своє практичне застосування (прикладна хімія). Метод раманівської спектроскопії є відносно «молодим» методом хімічного аналізу, який набув значного розвитку і впровадження у надзвичайно важливі галузі науки у останні декілька десятиліть.

Як і багато інших спектральних методів аналізу, спектроскопія комбінаційного розсіювання надає можливість проводити аналіз зразку без його руйнування, що є безумовною перевагою цього методу. Також спектри комбінаційного розсіювання можна знімати з водних розчинів сполук, на відміну від спорідненого методу інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Це надає широкі можливості для ідентифікації хімічних сполук, для on-line спостереження за перебігом реакцій органічного синтезу і полімеризації в режимі реального часу; для біохімічних досліджень, наприклад клітини, в природних умовах; для мінералогічних досліджень. Тому є необхідність

вводити вивчення даної теми для хімічних спеціальностей у закладах вищої освіти (ЗВО). Але в той же час існує проблема відсутності спектрометрів, які необхідні для отримання практичних навичок застосування цього методу. Дану проблему можна частково вирішити за допомогою комп'ютерних технологій, використовуючи різного роду моделі, наочності тощо.

Використання інформаційно-комунікаційних технологій у навчальному процесі завжди передбачало розширення можливостей користувачів стосовно візуалізації та моделювання складних для сприйняття явищ та процесів. У даному випадку інформаційно-комунікаційні технології (ІКТ) є ледь не єдиним універсальним засобом, що може забезпечити підтримку процесу вивчення спектральних методів за умов недостатньої матеріальної бази та нестачі часу на вивчення відповідних тем. Також слід зазначити, що завдяки використанню ІКТ можливо і потрібно впливати на характер навчально-пізнавальної діяльності студентів, активізувати та оптимізувати їх самостійну роботу. Використання ІКТ також змінює і діяльність викладача: окрім підготовки та проведення аудиторних занять, виникає необхідність у створенні електронної системи педагогічної підтримки (консультування, здійснення поточного контролю, проведення комп'ютерного тестування, робота з навчально-методичними матеріалами, організації та контролю самостійної роботи студентів).

Одними з найбільш часто вживаних у навчальному процесі ІКТ можна вважати технології, що спрямовані на зберігання і представлення інформації. Різними фахівцями до них пропонується зараховувати методи, способи і алгоритми, які використовуються в процесі побудови баз даних, презентаційні.

Таким чином, виявляється протиріччя між необхідністю ознайомлення майбутніх фахівців у галузі хімії з важливим і сучасним методом хімічного аналізу – раманівською спектроскопією, та недостатністю часу і матеріальної

бази в багатьох ЗВО для теоретичного та практичного опанування цього методу.

В зв'язку з вищевикладеним, ми вважаємо актуальною обрану нами тему магістерського дослідження: «Методика вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання з використанням комп'ютерних технологій на заняттях з предмету «Фізико-хімічні методи аналізу»».

**Метою магістерського дослідження** є розробка методики вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання з використанням комп'ютерних технологій при вивченні дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу» у ЗВО та оцінювання її ефективності.

Відповідно до мети дослідження були поставлені такі **дослідницькі завдання**:

– здійснити аналіз досліджуваної проблеми за літературними джерелами та джерелами мережі Інтернет;

– з'ясувати теоретичні основи методу спектроскопії комбінаційного розсіювання, його переваги, недоліки, межі застосування та необхідне для його впровадження обладнання;

– проаналізувати досвід вивчення методу спектроскопії комбінаційного у закладах вищої освіти;

– визначити можливості ІКТ у підтримці процесу вивчення методу спектроскопії комбінаційного розсіювання;

– розробити комп'ютерно-орієнтований методичний комплект з теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» для проведення занять з курсу «Фізико-хімічні методи аналізу»;

– здійснити впровадження розробленого методичного комплексу у навчальний процес студентів спеціальності 014.06 Середня освіта(Хімія) Криворізького державного педагогічного університету та здійснити аналіз ефективності запропонованої методики.

**Об'єктом дослідження** є процес вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання у ЗВО.

**Предметом дослідження** є методика вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання з використанням комп'ютерних технологій на заняттях з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу».

При проведенні даного дослідження були використані методи:

– аналізу методичної та спеціальної хімічної літератури, наукових публікацій;

– систематизація і узагальнення;

– аналіз навчальних планів та робочих програм з хімічних дисциплін для студентів ЗВО України, у яких вивчається спектроскопія комбінаційного розсіювання;

– тестування;

– спостереження;

– педагогічна рефлексія.

Вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання у студентів спеціальності Середня освіта(Хімія) Криворізького державного педагогічного університету відбувається на заняттях з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу». Знання, отримані при вивчення цього методу, можуть бути застосовані при вивченні інших хімічних дисциплін – «Органічної хімії», «Комп'ютерного моделювання хімічних процесів», «Будови речовини» тощо. Вивчення методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у вигляді окремої теми є експериментальним і передбачає розробку комп'ютерно-орієнтованого методичного комплексу для проведення одного лекційного та одного лабораторного занять, організації самостійної роботи студентів та тестування.

Нами було висунуто **гіпотезу**, що вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання можливо і доцільно організувати з використанням засобів ІКТ, що надасть можливість не лише ефективно сформулювати поняття про метод спектроскопії комбінаційного розсіювання у

студентів, але і узагальнить та поглибить їх знання щодо спектральних методів хімічного аналізу взагалі.

Передбачуване значення отриманих результатів полягає у можливості використання матеріалів даної кваліфікаційної роботи для організації вивчення методу спектроскопії комбінаційного розсіювання для студентів хімічних спеціальностей у закладах вищої освіти.

Структура роботи: робота складається із вступу, трьох розділів, висновків до розділів та загальних висновків, списку використаних джерел та додатків.



## РОЗДІЛ 1.

### ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ПОНЯТЬ ПРО СПЕКТРОСКОПІЮ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ

#### 1.1. Теоретичні основи спектроскопії комбінаційного розсіювання

Ефект комбінаційного розсіювання світла був передбачений в 1923 році австрійським фізиком-теоретиком – Адольфом Смекалом [5]. Через деякий час були написані теоретичні роботи такими вченими як Гендрік Крамерс (нідерландський фізик-теоретик), Вернер Гейзенберг (німецький фізик-теоретик), Ервін Шредінгер (австрійський фізик-теоретик) та інших.

В 1925 році французькі фізики Ів Рокар, Жан Кабан і П'єр Дор під час своїх досліджень намагалися знайти комбінаційне розсіювання світла в газах, але не змогли зафіксувати світло настільки слабкої інтенсивності.

В 1928 році комбінаційне розсіювання світла було відкрито паралельно у Калькутті та у Московському державному університеті ім. М. В. Ломоносова.

В МДУ Мандельштам Леонід Ісаакович і Григорій Самуїлович Ландсберг, починаючи з 1926 року розпочали експериментально вивчати молекулярне розсіювання світла в кристалах. В результаті чого 21 лютого 1928 року виявили ефект комбінаційного розсіювання світла – вони зареєстрували лінії спектра, які виникли в ході модуляції розсіяного світла коливаннями атомів кристалічної ґратки в оптичному діапазоні частот електромагнітного випромінення. В колоквіумі від 27 квітня 1928 р. вони повідомили про своє відкриття та опублікували наукові результати в радянському і двох німецьких журналах.

В університеті Калькутті цим питанням займалися індійські вчені Чандрасекара Венката Раман і Каріаманікам Срініваза Крішнан. Їхні дослідження розпочалися в 1921 році, коли Раман і Сешагірі Рао виявили особливості в поляризації розсіяного дистильованою водою світла при

наявності світлофільтрів в каналі детектування. В 1923 році Раман показує, що такий ефект спостерігається через присутність в середовищі якогось додаткового світіння з довжиною хвилі, що помітно відрізняється від довжини хвилі падаючого випромінювання. В цьому ж році Раман розпочинає дослідження «нового світла» в рідинах і парах. В 1928 році Раман припускає, що цей ефект є певним аналогом ефекту Комптона в оптиці, і що фотон може бути «поглинений частково», причому частини не можуть бути довільними і повинні відповідати спектрам інфрачервоного поглинання світла. Тоді Раман і Крішнан експериментально перевіряють цю гіпотезу і виявляють лінійчатий спектр досліджуваного ними випромінювання. Експериментальний матеріал, який був накопичений за багато років дозволив їм в найкоротший термін опублікувати статтю про новий вид світіння, який властивий широкому класу речовин.

За словами самого Рамана лінії спектру досліджуваного ним випромінювання в перший раз були побачені 28 лютого 1928 року, на тиждень пізніше ніж це зробили Мандельштам і Ландсберг. І хоча, фактично, індійські вчені відкрили даний ефект пізніше, на момент виходу публікації Мандельштама і Ландсберга ними було опубліковано шістнадцять робіт з цієї теми.

У 1930 році лише Раману була присуджена Нобелівська премія з фізики «за роботи з розсіювання світла і за відкриття ефекту, названого на його честь» [7].

У 1957 році Раману була також присуджена Міжнародна Ленінська премія «За зміцнення миру між народами».

Фізики не одразу зрозуміли, що ефекти знайдені Мандельштамом і Ландсбергом та Раманом одне й теж явище. До того ж зіграла роль різниця в публікаціях, тому в англійській літературі даний ефект носить назву «ефект Рамана» чи «раманівське розсіювання». В російськомовній же літературі це

явище отримало назву «комбінаційне розсіювання світла», яке використовується і по сьогодні [25].

Було встановлено, що ефект розсіювання світла виникає внаслідок зміни напрямку поширення випромінювання. Воно залежить від довжини хвилі випромінювання, розміру і форми частинок, що це випромінювання розсіюють. Спектроскопічний метод, який базується на цьому ефекті, під час якого відбувається зсув довжини хвилі розсіяного світла, називають спектроскопією комбінаційного розсіювання чи раманівською спектроскопією [34, с. 338].

Спектроскопія комбінаційного розсіювання (раманівська спектроскопія) – розділ оптичної спектроскопії, що вивчає взаємодію монохроматичного випромінювання з речовиною, що супроводжується зміною енергії розсіяного випромінювання в порівнянні з енергією випромінювання, що падає на об'єкт [24, с. 436-438].

Коливальні стани, що досліджуються методом спектроскопії комбінаційного розсіювання, є такими ж, що і в інфрачервоній спектроскопії. Спектроскопія комбінаційного розсіювання та інфрачервона спектроскопія є методами, які доповнюють один одного. Коливання, які сильно проявляються в інфрачервоному спектрі (сильні диполі) зазвичай слабо виявляються в спектрі комбінаційного розсіювання. У той же час, неполярні функціональні групи, що характеризуються дуже інтенсивними смугами комбінаційного розсіювання, як правило, дають слабкі інфрачервоні сигнали. У зв'язку з цим, спектроскопія комбінаційного розсіювання використовується не тільки як окремий метод, але і в поєднанні з інфрачервоною спектроскопією для отримання найбільш повного уявлення про природу зразка.

Якщо глибше розглянути проходження монохроматичного світла через речовину, що його поглинає, виявляється, що дуже невелика частина світлового потоку розсіюється у всіх напрямках, незважаючи на те, що речовина однорідна, причому більша частина розсіяного світла має ту ж частоту, що й світло, яке падає на речовину. Цей вид розсіювання світла

вперше був описаний і вивчений англійським фізиком Релеєм, на честь якого розсіювання світла з незмінною частотою називають релеевським розсіюванням.

Проте окрім частоти, рівної частоті падаючого світла, в розсіяному світлі виявлено більші і менші частоти, які й становлять спектр комбінаційного розсіювання [33, с. 346].

Комбінаційне розсіювання можна пояснити з точки зору двох теорій: квантової та класичної. Найбільш зручно це робити за допомогою квантової теорії. Ця теорія розглядає випромінювання частоти  $\nu$ , як потік фотонів, що мають енергією  $h\nu$ , де  $h$  – це стала Планка. Якщо уявити, що при зіткненні з молекулами фотони розсіюються і, якщо розсіювання повністю пружне, вони відхилятимуться від напрямку свого руху не змінюючи своєї енергії. При цьому на приймач, який встановлений під прямим кутом до напрямку світлового пучка, що падає будуть попадати фотони з енергією  $h\nu$ , тобто випромінювання частоти  $\nu$ .

Але можливо і те, що під час зіткнення відбудеться обмін енергією між фотонами і молекулою – такі зіткнення називаються непружними. Молекула при цьому може чи отримати, чи втратити частину своєї енергії. Випромінювання, що розсіюється з частотою, яка менша ніж у світла, що падає називається стоксовим, тоді як випромінювання з більшою частотою – антистоксовим. Оскільки перше супроводжується збільшенням енергії молекули, а друге викликає зменшення її енергії, то звичайно стоксове випромінювання більш інтенсивне, ніж антистоксове. Повна інтенсивність випромінювання, що розсіюється з частотами, які відрізняються від частоти пучка, що падає, дуже низька, і тому для його реєстрації необхідна дуже чутлива апаратура [10, с. 141].

Класична теорія комбінаційного розсіювання світла будується на фізичних принципах, причому основні з них можуть бути сформульовані наступним чином:

1. Розсіювання світла з'являється завдяки вимушеному коливанню дипольного моменту молекули, що індукується полем світлової хвилі, яка падає.

2. Світло у видимій та ближній ультрафіолетовій областях спектру розсіюється переважно електронною оболонкою молекули – ядра атомів, що утворюють «скелет» молекули, зміщуються незначно [43, с. 12].

Незважаючи на те, що класична теорія комбінаційного розсіювання надає дещо спрощену картину явища, проте вона дозволяє зрозуміти основну причину такого розсіювання – поляризованість молекули. В разі, якщо молекулу помістили в постійне електричне поле, то через те, що позитивно заряджені ядра будуть притягатися до негативного полюсу, а електрони, відповідно, до позитивного, молекула деформується. Це призведе до утворення наведеного електричного дипольного моменту (поляризації молекули). Величина наведеного диполя ( $\mu$ ) залежить як від напруги прикладеного поля ( $E$ ), так і від того, наскільки легко молекула під дією поля деформується. Можна записати:

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha E \\ E &= E_0 \sin 2\pi \nu t \end{aligned} \quad (1.1.1)$$

де  $\alpha$  – поляризованість молекули;

$E_0$  – амплітуда;

$\nu$  – частота коливань.

Осцилюючий диполь випромінює з частотою падаючого на нього випромінювання, і, таким чином, в рівнянні 1.1.1 міститься класичне пояснення релеевського розсіювання.

Якщо ж в молекулі відбуваються, крім того, деякі внутрішні рухи (наприклад, коливання або обертання), які надають періодичного впливу на здатність до поляризації, то осцилюючий диполь буде додатково зазнавати коливальних або обертальних осциляцій. Розглянемо, наприклад, коливання з частотою  $\nu_{\text{кол}}$ , які впливають на здатність до поляризації; тоді можна записати:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi\nu_{\text{кол}} t$$

де  $\alpha_0$  – рівноважна поляризованість, а  $\beta$  характеризує швидкість зміни поляризованості при коливанні. Тоді маємо

$$\mu = \alpha E = (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi\nu_{\text{кол}} t) E_0 \sin 2\pi\nu t$$

і з урахуванням тригонометричного співвідношення

$$\sin A \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)]$$

в остаточному вигляді можемо записати

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \beta E_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{\text{кол}})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{\text{кол}})t]$$

Перший член цієї формули відповідає релеєвському розсіюванню, другий містить стоксові і антистоксові частоти  $(\nu_0 \pm \nu_{\text{кол}})$  спектра комбінаційного розсіювання [10, с. 141].

У випадку, якщо коливання не впливають на здатність молекули до поляризації, то  $\beta=0$  і диполь осцилює тільки з частотою падаючого випромінювання. Таким чином, ми приходимо до загального правила: для прояву комбінаційного розсіювання молекулярне коливання повинно викликати зміну якої-небудь складової поляризованості молекули [10, с. 144].

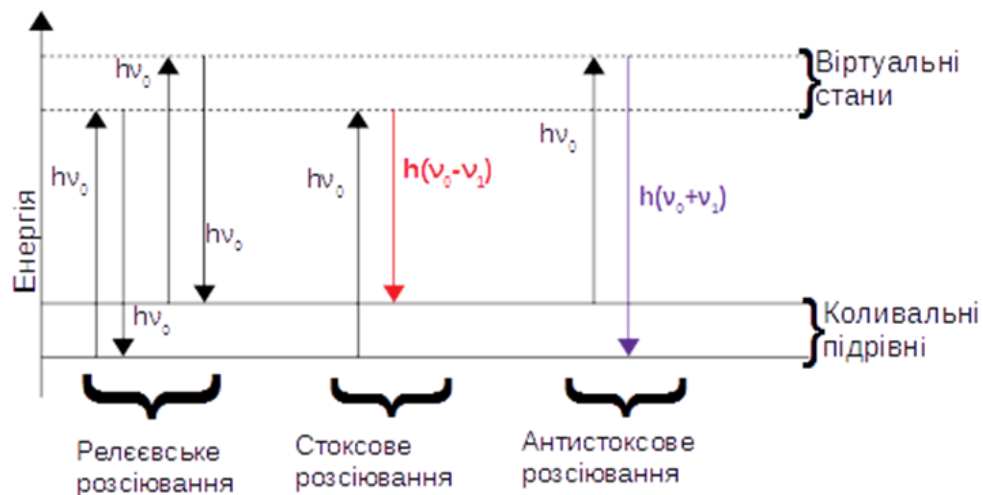


Рис. 1.1.1. Схема енергетичних переходів при комбінаційному розсіюванні світла: збуджуюче випромінювання  $h\nu_0$ ; смуги комбінаційного розсіювання з'являються при енергії фотонів  $h(\nu_0 - \nu_1)$  і  $h(\nu_0 + \nu_1)$ .

Задля наочності на рис. 1.1.1 зображена спрощена схема енергетичних переходів при комбінаційному розсіюванні світла. Ця схема відповідає двохатомній молекулі, для якої показаний тільки рівень  $\nu = 1$  [15, с. 17].

За кімнатної температури більшість молекул знаходиться на основному енергетичному рівні, саме тому стоксові процеси більш вірогідні, ніж антистоксові. Виходячи з цього, стоксова лінія комбінаційного розсіювання буде більш інтенсивна, ніж антистоксова. Але з підвищенням температури інтенсивність антистоксових ліній підвищується. Також інтенсивність ліній комбінаційного розсіювання пропорційна інтенсивності падаючого світла.

Різниця частот ( $\nu_0 \pm \nu_{\text{кол}}$ ) однакова за абсолютною величиною і відрізняється знаком, тому лінії комбінаційного розсіювання будуть знаходитися ліворуч і праворуч на однаковій відстані від лінії падаючого випромінювання [14, с. 133].

Було створено кілька різновидів спектроскопії комбінаційного розсіювання, які дозволяють збільшити чутливість (наприклад, поверхнево-посилена спектроскопія комбінаційного розсіювання), просторову роздільну здатність (мікроскопія комбінаційного розсіювання) та отримати специфічну інформацію (резонансна спектроскопія комбінаційного розсіювання).

1. Поверхнево-посилена спектроскопія комбінаційного розсіювання (SERS – Surface Enhanced Raman Scattering). Звичайно застосовується для зразків, що містять золото або срібло. Унаслідок лазерного опромінення поверхні металу утворюються плазмони – квазічастинки, що являють собою кванти коливань електромагнітного поля електронів відносно йонів електропровідності, збільшуючи електричне поле навколо металу. Оскільки інтенсивність сигналу в спектроскопії комбінаційного розсіювання пропорційна електричному полю, сигнал істотно зростає (до  $10^{11}$  разів).

2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання з оптичним пінцетом. Використовується для вивчення індивідуальних частинок, а також біохімічних процесів в клітинах, що уловлюються оптичним пінцетом – приладом, який

дозволяє маніпулювати мікроскопічними об'єктами за допомогою лазерного світла.

3. Резонансна спектроскопія комбінаційного розсіювання. Довжина хвилі збудження підбирається у відповідності з електронними переходами молекули або кристалу так, що коливальні моди, відповідні порушеному електронному стану, істотно посилюються. Це особливо важливо при вивченні великих молекул, таких як поліпептиди, в «звичайних» спектрах комбінаційного розсіювання яких виявляються сотні смуг.

4. Когерентна антистоксова спектроскопія комбінаційного розсіювання. За допомогою двох лазерних променів генеруються когерентні промені антистоксової частоти, які можуть бути далі резонансно посилені.

5. Локально посилене комбінаційне розсіювання (Tip Enhanced Raman Scattering – TERS). Принцип дії повністю відповідає поверхнево-посиленій спектроскопії комбінаційного розсіювання, з тією лише різницею, що в якості частинки, посилюючої сигнал, використовують зонд AFM. Це дає ще одну перевагу у вигляді збільшення просторової роздільної здатності [30].

Спектроскопія комбінаційного розсіювання – спектроскопічний метод, що надає можливість вивчати коливальні та обертальні частоти досліджуваної речовини в інтервалі приблизно від 2 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  ( $5 \cdot 10^6$  нм – 2500 нм;  $6 \cdot 10^{10}$  –  $1,2 \cdot 10^{14}$  Гц).

Через те, що спектри комбінаційного розсіювання дуже чутливі до природи хімічних зв'язків, кожна певна речовина, кожен матеріал має свій власний, індивідуальний спектр комбінаційного розсіювання, який є для нього аналогом «відбитку пальців». Спектри комбінаційного розсіювання органічних матеріалів, переважно складаються з ліній, що відповідають деформаційним та валентним коливанням хімічних зв'язків карбону (C) з іншими елементами, як правило, Гідрогеном (H), Оксигеном (O) і Нітрогеном (N), а також характеристичним коливанням різних функціональних груп в молекулах (гідроксильної –OH, аміногрупи –NH<sub>2</sub> тощо). Ці лінії проявляються



в діапазоні від  $600 \text{ см}^{-1}$  (валентні коливання одинарних С–С зв'язків) до  $3600 \text{ см}^{-1}$  (коливання гідроксильної –ОН групи). Крім того, в спектрах ряду органічних сполук в діапазоні  $250\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  проявляються деформаційні коливання аліфатичних карбонових ланцюжків.

Спектри комбінаційного розсіювання кристалічних ґраток містять лінії, які відповідають розсіюванню випромінювання на колективні збуджені стани ґратки, що у фізиці твердого тіла розглядаються як квазічастинки. Найбільш поширені активні переходи комбінаційного розсіювання за участю квазічастинок, що відповідають коливальним взаємодіям різної природи: оптичних і акустичних фононів, плазмонів і магنونів.

Спектри комбінаційного розсіювання двохатомних газів складаються з ліній, що відповідають обертальним і коливально-обертальним переходам.

Основні переваги методу спектроскопії комбінаційного розсіювання:

- неруйнівний;
- безконтактний;
- іноді не вимагає підготовки проби;
- надає можливість проводити аналіз твердих матеріалів і рідин, а в певних випадках також і газів;
- достатньо швидкий аналіз (від секунд до хвилин);
- можливість віддаленого безконтактного аналізу (для систем з оптичним волокном);
- можливість роботи з водними розчинами (немає накладання сигналу води як в ІЧ спектрометрії);
- застосовуються недорогі кварцові або скляні кювети (не вимагається сольова оптика як в ІЧ спектрометрії);
- можливість контролю температури / тиску / вологості в середовищах, кріостатах;

- можливість картографування зразків з високою латеральною роздільною здатністю до 1 мкм (для спектрометрів комбінаційного розсіювання з конфокальним мікроскопом);
- можливість сканування по глибині зразка, прозорого в обраному діапазоні, з проникненням углиб від 0,1 до 10 мкм (залежно від частоти джерела випромінювання);
- можливість одночасного отримання спектрів комбінаційного розсіювання і фотолюмінесценції;
- можливість комбінування спектроскопії комбінаційного розсіювання з ІЧ-Фур'є-спектроскопією, системою вимірювання часу життя флуоресценції, скануючим електронним мікроскопом СЕМ, катодолумінесценцією, атомно-силовим мікроскопом АСМ [22].

## **1.2. Апаратура спектроскопії комбінаційного розсіювання і зразки**

Інтенсивність спектрів комбінаційного розсіювання відносно низька, тому для їх реєстрації необхідна високочутлива апаратура. Раніше використовували звичайні світлосильні спектрометри для видимої області спектра, в яких у якості джерела збудження використовують ртутну лампу. На сьогоднішній день частіше використовують спектрометри, де в якості джерела збудження виступає лазер. Поява лазерних джерел збудження суттєво полегшила роботу, тому що лазер забезпечує вузький, високомонохроматичний пучок випромінювання, який може бути зосереджений на дуже маленький зразок і несе в собі порівняно велику потужність (від декількох міліват до декількох ват), це залежить від типу лазера [35, с. 340].

На рис. 1.2.1. порівнюються ці два способи збудження. Зліва показано ртутну газорозрядну лампу, яка охоплює спіраллю циліндричну кювету зі зразком. Під час роботи з такою лампою у зразок потрапляє велика частина енергії, яку вона випромінює, але ця енергія розподіляється за багатьма

лініями випромінювання пари ртуті, найбільш потужними з яких є лінії 435,8 і 253,6 нм.

Цей спосіб має три недоліки. Перший виходить з того, що джерело є протяжним, у спектрометр потрапляє помітна частина збуджуючого випромінювання. Це призводить до того, що всі лінії комбінаційного розсіювання, які віддалені менше, ніж на  $100\text{ см}^{-1}$  від збуджуючої частоти, неможливо розрізнити на фоні крил сильної лінії збуджуючого світла. Другий недолік витікає з того, що розмір кювети має бути 20–30 см в довжину і діаметр 1–2 см, тому для отримання спектру необхідна велика кількість речовини. Третій пов'язаний з тим, що лінії випромінювання пари ртуті мають доволі високі частоти, через це в зразку часто виникає флуоресценція, спектр якої накладається на доволі слабкі лінії комбінаційного розсіювання. Але при роботі з газами і зараз віддають перевагу ртутній лампі.

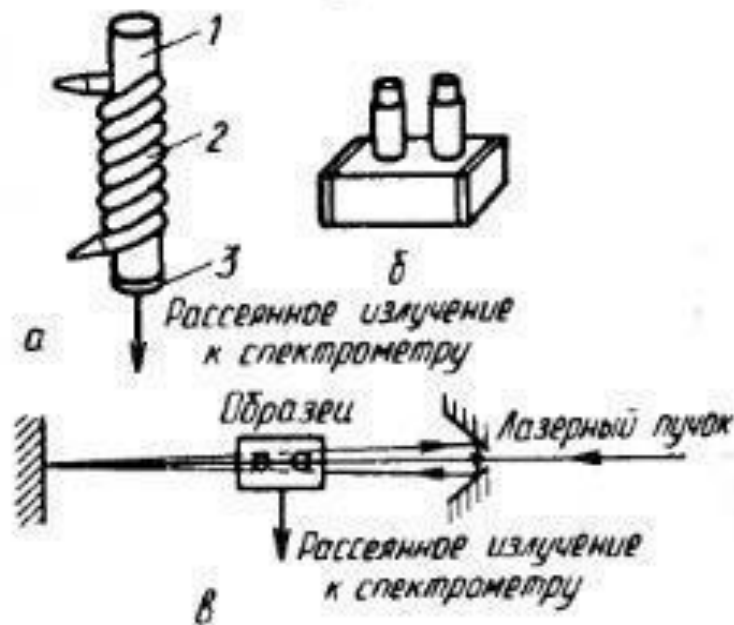


Рис. 1.2.1. *а* – збудження зразка спіралеподібною ртутною лампою; *б* – кювета для зразка при лазерному збудженні; *в* – схема установки з багатократним проходженням лазерного пучка через кювету; 1 – кювета з рідиною; 2 – ртутна лампа; 3 – площинно-паралельне вікно.

На рис. 1.2.1.(в) показано, яким чином треба пропустити через зразок промінь лазера задля того, щоб за допомогою дзеркал він декілька разів пройшов через кювету. На рисунку показано три таких проходи, але ретельним налаштуванням дзеркал можна домогтися і десяти таких проходів, збільшивши, таким чином, сигнал комбінаційного розсіювання в десять разів. Стандартна кювета для зразка в такій схемі зазвичай представляє собою кварцовий паралелепіпед, який зображений на рис. 1.2.1.(б) довжиною близько 2 см і  $0,5 \text{ см}^2$  в поперечному перерізі, який має ємності для заливання рідини; таким чином об'єм кювети дорівнює 1 мл. Можливо зменшити кількість речовини, якщо використовувати запаяну з одного боку тонку капілярну трубку, яка заповнена рідиною, а лазерний промінь направляти вздовж її осі. В такому випадку вже не можна забезпечити багаторазове проходження пучка, але незважаючи на це таким чином можна отримати спектр, з меншою інтенсивністю приблизно у 1,5–2 рази, ніж від 1 мл рідини в багатопрхідній кюветі [35, с. 340].

Лазерне випромінювання зазвичай має більш низьку частоту, ніж випромінювання ртутної лампи (гелій-неоновий лазер працює при 632,8, а аргонний – при 514,5 і 488,0 нм), і тому вірогідність того, що зразок буде флуоресцювати зменшується.

Є багато видів кювет, деякі з них зображені на рис. 1.2.2.

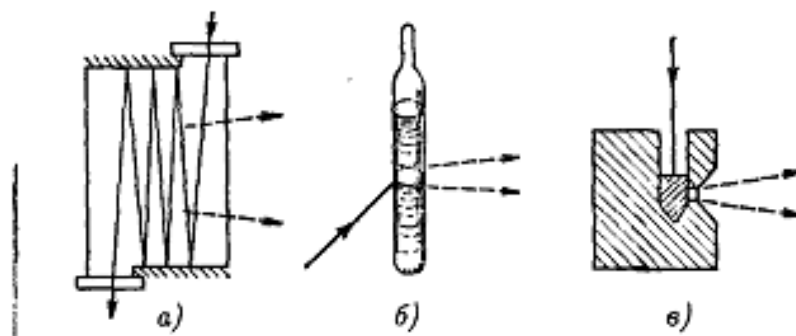


Рис. 1.2.2. Деякі типи кювет для лазерної спектроскопії. а – багатоходова газова кювета; б – капіляр для рідких та порошкоподібних зразків; в – тримач для твердих мікрозразків та розплавів.

Вибір типу лазера, який використовується для збудження, визначається вимогами конкретного експерименту. Такий вибір не представляє великих труднощів, адже є ряд фірм-виробників лазерів. Дуже зручні лазери, які мають діапазон частот від ближньої ультрафіолетової до ближньої інфрачервоної області з налаштуванням джерела випромінювання на потрібний діапазон частот [10, с. 173].

На рис. 1.2.3. подано схему основних блоків лазерного спектрометра комбінаційного розсіювання.

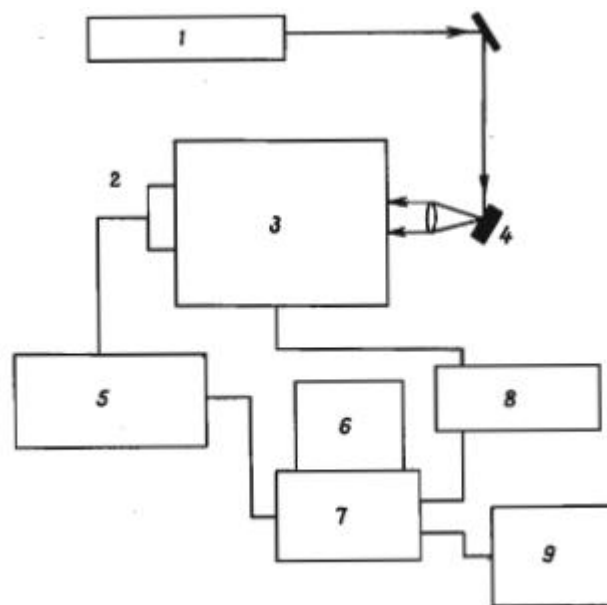


Рис. 1.2.3. Основні блоки лазерного спектрометра комбінаційного розсіювання.

1 – лазер, 2 – детектор, 3 – монохроматор, 4 – зразок, 5 – підсилювач сигналу, 6 – дисплей, 7 – комп'ютер, 8 – пульт керування, 9 – друк.

Принцип дії такого спектрометра ґрунтується на збудженні лазерним випромінюванням в зразку коливань і реєстрації випромінювання, яке розсіюється. Монохроматор, в свою чергу, має диспергуючі елементи – зазвичай голографічні ґратки [42, с. 43].

У якості детекторів в спектроскопії комбінаційного розсіювання використовуються фотомножники і багатоканальні аналізатори на кремнієвих і германієвих фотодіодах. Стандартні детектори в лазерній спектроскопії

комбінаційного розсіювання – це вакуумні фотомножники, але зараз все більше використовуються багатоканальні аналізатори, через збільшену швидкість реєстрації порівняно зі швидкістю реєстрації при використанні фотомножника. Проте максимальна спектральна роздільна здатність, яка досягається при використанні багатоканальних аналізаторів, є нижчою, ніж у випадку фотомножників.

Існує багато спектрометрів, які можна використовувати для спектроскопії комбінаційного розсіювання (спектрометри комбінаційного розсіювання Horiba Jobin Yvon T64000, Bruker RFS 100/S, ЛОМО ДФС-24, портативний спектрометр NanoRam). Основні характеристики спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 і портативного спектрометра NanoRam представлені в Додатку А і Додатку Б [31].

Через те, що бульбашки повітря, пил чи інші мікроскопічні неоднорідності середовища викликають розсіювання світла на частоті збуджуючої лінії, що створює фон в спектрі, особливо поблизу збуджуючої лінії, отримання спектру комбінаційного розсіювання вимагає ретельного очищення речовини від механічних забруднень.

Для очищення рідин використовують перегонку одразу в кювету. Іноді розчини і рідини фільтрують в кювету через спеціальні мембранні фільтри з розмірами пор порядку довжини хвилі видимого світла. Тверді зразки очищують перекристалізацією або, якщо це можливо, сублімацією безпосередньо в кювету. Якщо твердий зразок дрібнокристалічний, його можна не розтирати, а просто помістити в кювету чи капіляр.

Найбільш універсальним розчинником є вода. Вона не має ліній в спектрі комбінаційного розсіювання до  $3000\text{ см}^{-1}$ , через це можна без будь-яких перешкод з боку розчинника записувати спектри водних розчинів у широкому інтервалі хвильових чисел (зазвичай  $150\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ ). Крім того, вода не діє на матеріал кювет, які застосовуються в спектроскопії комбінаційного розсіювання. Спектр води зображений на рис. 1.2.4.

Серед органічних розчинників найчастіше застосовують тетрахлорметан ( $\text{CCl}_4$ ), тетрахлоретилен або перхлоретилен ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ) і дигідрогенсульфід ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Хоча вони і мають лінії в спектрі комбінаційного розсіювання, але знімаючи спектр в трьох різних розчинниках, можна отримати повний спектр зразка.

Існує також такий метод підготовки газоподібної проби для аналізу як матричний. Особливо ефективний цей метод для аналізу хімічно активних і нестабільних речовин, та вільних радикалів. Молекули речовини, яку визначають, рівномірно розподіляють в «матриці». В якості речовини «матриць» використовують інертні гази, наприклад аргон ( $\text{Ar}$ ). При дуже низькій температурі (5–20 К) інертний газ одночасно з досліджуваною речовиною осаджують на добре відполірованій металевій або сольовій пластинці. «Матриця» ізолює молекули досліджуваної речовини один від одного і тим самим перешкоджає їх взаємодії. Уповільненню всіх хімічних процесів сприяє і дуже низька температура проби. Спектри комбінаційного розсіювання, отримані на матрицях, відрізняються вузькими, чіткими лініями, оскільки молекули речовини не можуть вільно обертатися і лінії не мають складної коливально-обертальної структури [34, с. 358].

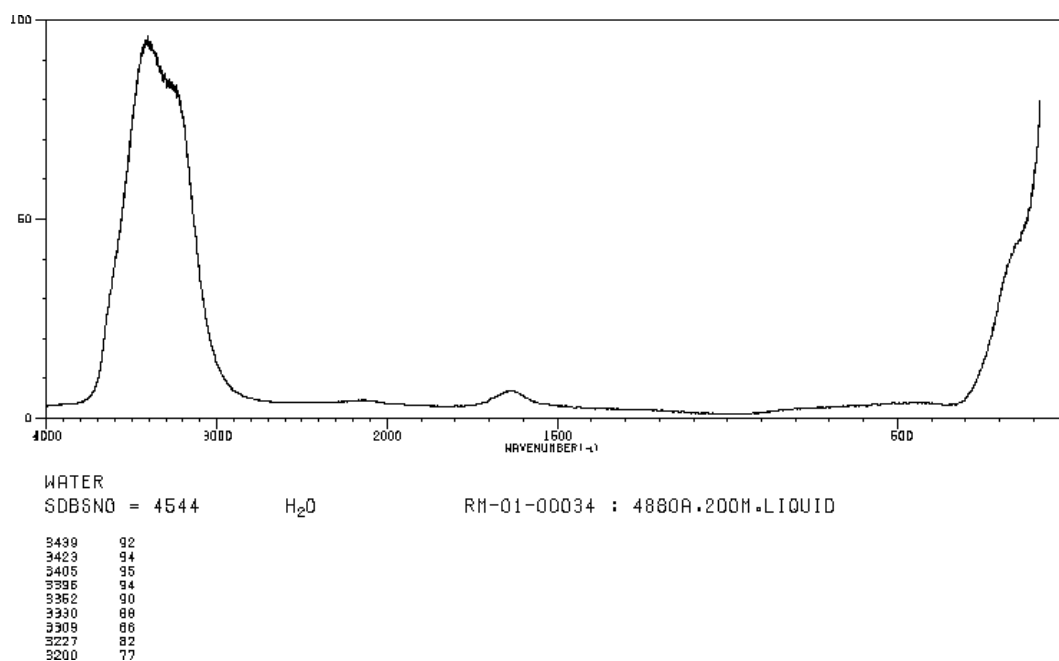


Рис. 1.2.4. Спектр комбінаційного розсіювання води[41].

Покажемо техніку вимірювання за спектроскопією комбінаційного розсіювання на прикладі лабораторної роботи.

Дана лабораторна робота знайомить з окремими питаннями фізики молекули, з деякими елементами спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (під цією назвою зазвичай об'єднують всі питання, пов'язані з явищем комбінаційного розсіювання світла: теоретичний опис і пояснення явища, експериментальні методи його дослідження, використовувана апаратура, застосування і результати дослідження).

Для спостереження спектра комбінаційного розсіювання світла необхідне джерело лінійного спектра з інтенсивними, досить сильно віддаленими один від одного лініями. До недавнього часу (а в ряді випадків і зараз) для цієї мети в основному застосовували ртутні лампи. З появою оптичних квантових генераторів (ОКГ), зокрема, газових лазерів, з'явилися можливості їх широкого застосування для збудження спектрів комбінаційного розсіювання. Висока монохроматичність, велика інтенсивність, мала розбіжність лазерного випромінювання помітно спростили умови дослідження спектрів комбінаційного розсіювання.

Полегшена реєстрація (більш інтенсивні лінії комбінаційного розсіювання), розшифровка (одна частота  $\nu_0$ ) спектрів комбінаційного розсіювання, значно знижений фон в спектрі комбінаційного розсіювання (порівняно зі спектрами комбінаційного розсіювання при їх порушенні ртутними і іншими лампами), покращені умови досліджень малих кількостей речовин.

Інтенсивність ліній комбінаційного розсіювання пропорційна інтенсивності пучка світла, який збуджує спектр комбінаційного розсіювання, і кількості молекул речовини, які розсіюють світло.

Визначають вимоги до кювети і умов її освітлення. У лабораторній роботі використовується скляна циліндрична кювета (рис. 1.2.5), що має робочий об'єм  $50 \text{ см}^3$  і діаметр 2 см.



Частина кювети (1), обернена до спектрографа, зовні укрита шаром алюмінію, що відбиває світло, на який задля закріплення нанесено шар нітролаку. Решта поверхні кювети зовні покрита чорною нітрофарбою, яка добре поглинає світло, щоб відбите стінками кювети випромінювання лазера не потрапило в щілину спектрографа. Обернений до спектрографу торець кювети закритий пласкопаралельним прозорим віконцем (2). Промінь лазера (3) під малим кутом  $\alpha$  потрапляє в кювету знизу, відбивається від верхньої потім від нижньої і т.д. стінок кювети до тих пір, поки не поглинеться у вузькій (затемненій) частині. Ємності для заливання рідини (4) і колбочка (5) використовуються для заповнення кювети очищеною речовиною (рідиною). Спочатку в ретельно вимитий кювету через ємність для заливання рідини (4) досліджувана рідина ( $\text{CCl}_4$ ) заливається в колбу (5), яка потім заморожується.

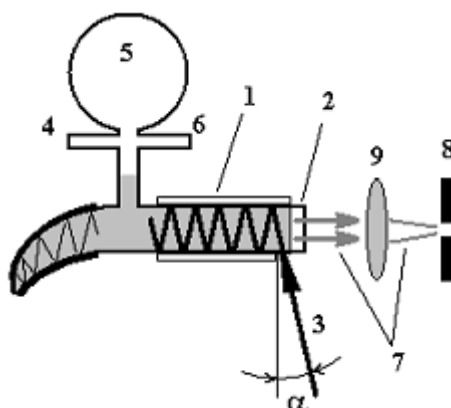


Рис. 1.2.5. Конструкція кювети: 1 – частина кювети, яка покрита шаром, що відбиває світло; 2 – прозоре вікно; 3 – промінь лазера; 4 – ємність для заповнення колби речовиною; 5 – колба; 6 – ємність для видалення вмісту кювети; 7 – розсіяне світло; 8 – вхідна щілина спектрографа; 9 – лінза.

Після цього з кювети відсмоктують рідину через ємність (6). Далі рідина за допомогою нагрівання в колбі (5) до температури кипіння переганяється в охолоджувану кювету, тобто ще раз очищується від можливих домішок (вони створюють перешкоди при дослідженнях).

У лабораторній роботі при освітленні кювети лазером застосовується один із варіантів "схеми 90°" – промінь лазера проходить через кювету з досліджуваною речовиною в напрямку, перпендикулярному лінії спостереження (рис. 1.2.5.).

Для спостереження коливальних спектрів комбінаційного розсіювання не вимагається спектрографів високої роздільної здатності. Однак, оскільки лінії комбінаційного розсіювання не надто інтенсивні, спектрографи повинні бути високоякісними, а саме, їх оптичні та інші деталі (лінзи, призми решітки, оправы, ножі щілин і т. п.) не повинні створювати фон (через розсіяння на них світла), який створює серйозні перешкоди при спостереженні слабких спектрів комбінаційного розсіювання. Крім того, спектрографи повинні бути світлосильні.

У зв'язку з цим, останнім часом широко використовують методи фотоелектричної реєстрації спектрів комбінаційного розсіювання, які, завдяки своїм перевагам, значною мірою витіснили фотографічні методи, що потребують тривалої експозиції.

У пропонованому експерименті слід:

1. Отримати спектр розсіяного випромінювання речовини ( $\text{CCl}_4$ ).
2. Розшифрувати отриманий спектр, використовуючи дисперсійну криву спектрального приладу, виміряти інтенсивності стоксових і антистоксових ліній.

Опис установки. Блок-схема приладу для отримання і дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла в  $\text{CCl}_4$  представлена на рис. 1.2.6.

У якості джерела світла, що збуджує коливальний спектр комбінаційного розсіювання в лабораторній роботі використовується гелій-кадмієвий лазер ГКЛЮ-50 безперервної дії (ОКГ). Пучок світла від ОКГ, що генерує безперервне монохроматичне випромінювання на довжині хвилі  $\lambda = 4416 \text{ \AA}$  (441,6 нм), потрапляє на поворотне дзеркало, яке спрямовує його на

стінку кювети. Слід лазерного променя в досліджуваній рідині (область розсіяння) добре спостерігається візуально з боку плаского віконця кювети.

Оскільки лінії комбінаційного розсіювання слабо інтенсивні, то необхідно в спектрограф направити якомога більшу частину світла, розсіяного молекулами  $\text{CCl}_4$ . Для цієї мети служить конденсор, який розташовується на подвійній фокусній відстані ( $f = 94$  мм) як від вхідної щілини спектрографа так і від об'єкту (область розсіювання). При цьому від кювети – об'ємного джерела випромінювання – збирається максимум розсіяного світла і прямує в спектрограф. Крім того, така схема збору світла від кювети істотно зменшує фон в спектрі комбінаційного розсіювання виникає від випромінювання, розсіяного стінками кювети.

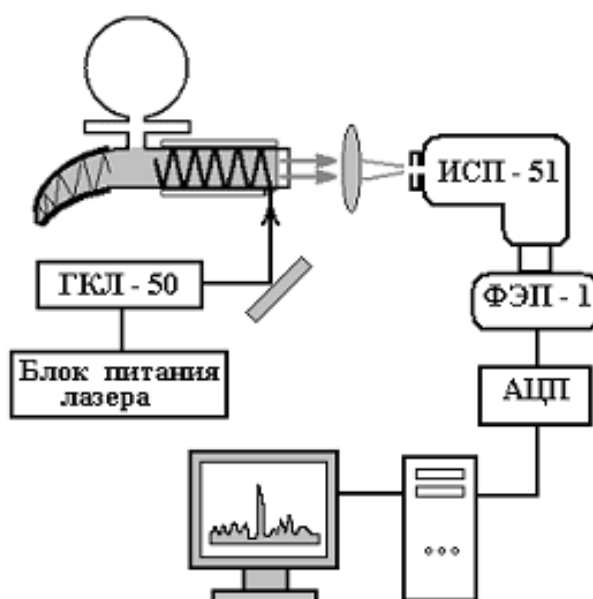


Рис.1.2.6. Блок-схема приладу. ГКЛ – 50 – гелій – кадмієвий лазер; ИСП – спектрограф; ФЭП – 1 – фотоприставка; АЦП – аналого-цифровий перетворювач.

У лабораторній роботі використовується спектрограф ИСП-51 з фотоприставкою ФЭП – 1. Розсіяне світло, що направляється на вхідну щілину спектрографа (див. рис. 1.6.2) розкладається його призмовою

системою в спектр. При повороті призмової системи спектрографа різні ділянки спектру послідовно потрапляють в вихідну щілину спектрографа і потім на катод фотомножника. Струм фотомножника посилюється (підсилювачем постійного струму) і потрапляє на вхід АЦП (аналого-цифровий перетворювач) і потім в комп'ютер. ФОП-1 сканує спектр, який зображується на екрані монітора. На рис. 1.2.7. показано зовнішній вигляд коливального спектра комбінаційного розсіювання  $\text{CCl}_4$ .

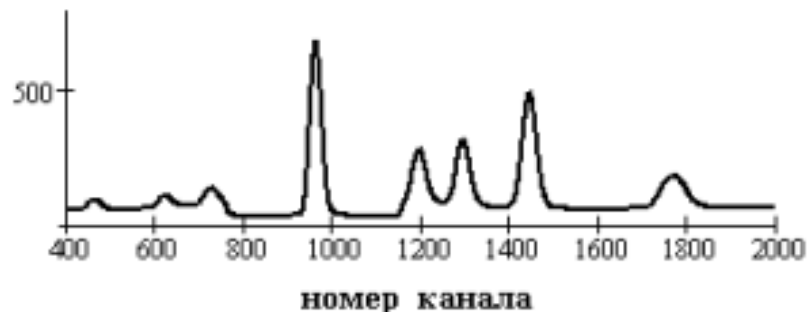


Рис.1.2.7. Коливальний спектр комбінаційного розсіювання  $\text{CCl}_4$ . Релеєвська лінія – канал 960.

Інтенсивність лінії лазера (що збуджує) навіть в розсіяному світлі велика. Тому, щоб уникнути руйнування катода ФЕМ при записі спектра розсіяного світла, його інтенсивність близько релеєвської лінії  $\lambda = 4416 \text{ \AA}$  (441,6 нм) повинна бути значно ослаблена. Для цього необхідно в процесі запису спектра поблизу релеєвської лінії (рис. 1.2.7., хвильове число  $22645 \text{ см}^{-1}$ ) на шляху лазерного променя безпосередньо у вихідного вікна ОКГ розмістити поляроїд, необхідний для ослаблення інтенсивності лазерного випромінювання [26].

При побудові раманівського спектру однією з координат зазвичай служить раманівське зміщення  $\Delta\tilde{\nu}$ , що вираховується із співвідношення:

$$\Delta\tilde{\nu} = \pm(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_R)$$

де  $\tilde{\nu}_i$  і  $\tilde{\nu}_R$  – хвильові числа падаючого і раманівського випромінювань (рис. 1.2.8).

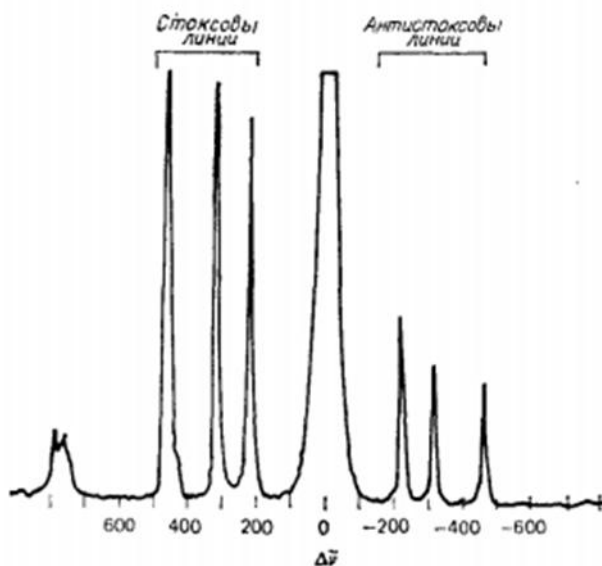


Рис. 1.2.8 Раманівський спектр рідкого  $\text{CCl}_4$ , при збудженні гелій-неоновим лазером при 632,8 нм.

Стоксові лінії, їх ще називають червоним супутником, відповідають позитивним значенням  $\Delta\bar{\nu}$ . За шкалою ординат відкладають відносну інтенсивність випромінювання, що реєструється фотомножником. Стоксові лінії завжди більш інтенсивні, ніж антистоксові, які називають фіолетовим супутником, а лінія, обумовлена розсіяним випромінюванням лазера ( $\Delta\bar{\nu} = 0$ ), набагато інтенсивніша, ніж ті й інші [43, с. 168].

### 1.3. Якісний і кількісний аналіз за спектрами комбінаційного розсіювання

В спектроскопії комбінаційного розсіювання присутність речовини в розчині, що аналізується, визначається за характерними лініями спектру. Спектр комбінаційного розсіювання є індивідуальною характеристикою речовини і тому може бути використаний для її ідентифікації та виявлення в суміші з іншими речовинами. Найчастіше спектр суміші являє собою суму спектрів всіх її компонентів. Основною перевагою спектроскопії комбінаційного розсіювання є можливість аналізувати складні

багатокомпонентні суміші і речовини, які близькі за будовою та складом. Методом спектроскопії комбінаційного розсіювання, наприклад, аналізують суміші парафінових і ароматичних вуглеводнів тощо. Також була встановлена можливість застосування лазерної спектроскопії комбінаційного розсіювання для аналізу на великих відстанях. Промінь лазера від потужного генератора направили в атмосферу і спостерігали розсіяне випромінювання за допомогою спектрометра комбінаційного розсіювання, приєднаного до відбивного телескопу. Вдалося виявити лінії азоту і кисню, що знаходяться на відстані більше кілометра від поверхні Землі. В даний час лазерний аналіз по спектрах комбінаційного розсіювання використовують для виявлення забруднень в атмосфері на досить великій висоті і за низьких їх концентрацій.

У сучасних спектрометрах комбінаційного розсіювання запис спектру проводиться безпосередньо в хвильових числах, тому основна складність полягає в ідентифікації ліній, тобто, встановлення їх належності певним функціональним групам або молекулам. Якщо суміш речовин містить багато компонентів, то спектр виявляється багатолінійним і окремі лінії різних компонентів можуть перериватися. Через це доводиться складну суміш попередньо розділяти на більш прості суміші, наприклад дробною перегонкою або хроматографією, а потім кожну суміш аналізувати окремо.

В основі структурного аналізу лежить виокремлення характеристичних структурних елементів як структурних одиниць молекул, яким відповідає стійка сукупність характеристичних ліній у спектрах комбінаційного розсіювання. Характеристичними структурними елементами у випадку парафінів є четвертинний і третинний атоми Карбону, два суміжних третинних атоми і вільний ланцюжок атомів Карбону. Відповідно з наявністю в молекулах тих чи інших характеристичних структурних елементів встановлюються чотири групи парафінів, для кожної з яких наводяться додаткові ознаки, що дозволяють робити припущення щодо деталей будови

відповідних молекул. Щоб уникнути помилок, необхідно враховувати при аналізі структури молекул всю сукупність ознак [34, с. 359].

Методи кількісного аналізу за спектрами комбінаційного розсіювання ґрунтуються на використанні лінійної залежності між інтенсивністю лінії I і концентрацією речовини C:

$$I = kC$$

де k – коефіцієнт пропорційності.

Якщо ми аналізуємо бінарну суміш речовин A і B, то залежність буде мати наступний вигляд:

$$I_A = k_A X_A, \quad (1.3.1.)$$

$$I_B = k_B X_B, \quad (1.3.2.)$$

де X – частка речовини A чи B.

Під час суворої стандартизації умов отримання спектру та аналізу даних, коефіцієнт пропорційності можливо визначити за інтенсивністю ліній чистих вихідних речовин з відношення рівнянь 1.3.1 та 1.3.2 при  $X_A=1$  і  $X_B=1$  знаходимо відношення коефіцієнтів пропорційності:

$$\left(\frac{I_A}{I_B}\right)_0 = \frac{k_A}{k_B} = k$$

Відношення інтенсивностей  $(I_A/I_B)_x$  для суміші, що аналізується, знаходиться експериментально. Воно пов'язано зі співвідношенням концентрацій:

$$\left(\frac{I_A}{I_B}\right) = k \left(\frac{X_A}{X_B}\right)$$

Звідки:

$$\left(\frac{X_A}{X_B}\right) = \frac{1}{k} \left(\frac{I_A}{I_B}\right) \quad (1.3.3.)$$

Крім того, для бінарної суміші:

$$X_A + X_B = 1, \quad (1.3.4.)$$

Розв'язування рівнянь 1.3.3 і 1.3.4 надає можливість розрахувати склад бінарної суміші:

$$X_A = \frac{(I_A/I_B)}{(I_A/I_B)+k}$$

При аналізі більш складних сумішей, ніж бінарні, також можна вживати такий прийом. Щоб знайти коефіцієнт пропорційності в такому випадку необхідно попарно скомбінувати окремі компоненти суміші. Наступним кроком буде рішення рівнянь типу 1.3.3. і 1.3.4. після експериментального визначення інтенсивності обраних ліній в спектрі проби. Часто коефіцієнт пропорційності  $k$  визначають за інтенсивністю ліній в спектрах еталонних проб відомого складу. Використовується також метод добавок і метод градуювального графіку [14, с. 137].

Оскільки лінія комбінаційного розсіювання має певну ширину, розрізняють інтенсивність лінії в її максимумі та інтегральну інтенсивність, тобто інтенсивність по всьому контуру лінії. При фотоелектричній реєстрації спектра можливе вимірювання і тієї і іншої інтенсивності ліній.

Для того, щоб виміряти інтегральну інтенсивність, вхідну щілину монохроматора роблять вузькою, а вихідну широкою. Спектральна ширина вихідної щілини повинна бути в два–три рази ширше лінії. В такому випадку інтегральна інтенсивність лінії виявляється пропорційною висоті піку на спектральній кривій.

Для того, щоб визначити інтенсивність в максимумі лінії і вхідна і вихідна щілини монохроматора повинні бути значно вужче лінії. Тоді висота піку на спектральній кривій пропорційна  $I_{\max}$ , а площа піку пропорційна інтегральній інтенсивності. Якщо ширину щілин можна порівняти з шириною лінії, то висота піку дає деяку проміжну величину інтенсивності, звану «аналітичною інтенсивністю»  $I_{\text{ан}}$ .



У таблицях зазвичай наводиться величина інтегральної інтенсивності, оскільки вона не залежить від таких характеристик спектрального приладу, як ширина щілини, роздільна здатність. Зв'язок між аналітичною та інтегральною інтенсивністю встановлюють експериментально в кожному окремому випадку [34, с. 360].

### **Висновки до розділу 1**

1. Ефект комбінаційного розсіювання вперше був передбачений Адольфом Смекалом, австрійським фізиком-теоретиком, в 1923 році. В 1928 році комбінаційне розсіювання світла було паралельно відкрито у Калькутті та у Московському державному університеті ім. М. В. Ломоносова. В МДУ Л. І. Мандельштам і Г. С. Ландсберг в 1928 році знайшли ефект комбінаційного розсіювання світла в кристалах, в цей же час індійські вчені Ч. В. Раман і К. С. Крішнан виявили комбінаційне розсіювання світла в кристалах. За це відкриття у 1930 році лише Раману була присуджена Нобелівська премія.

2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання чи раманівська спектроскопія виникає внаслідок зміни напрямку поширення випромінювання. Велика частина випромінювання, яка розсіюється зразком, має ту саму частоту, що й випромінювання, яке падає на зразок. Тим не менш, деяка кількість випромінювання, що розсіяна зразком, матиме частоту, зміщену по відношенню до частоти вихідного випромінювання. Цей ефект можна пояснити за допомогою класичної та квантової теорії: класична теорія пояснює виникнення комбінаційного розсіювання світла через явище деформації молекули при взаємодії з електромагнітним полем – поляризованості молекули; квантова теорія пояснює механізм виникнення комбінаційного розсіювання через явище обміну енергією між фотонами та електронними оболонками молекул.

3. Спектроскопія комбінаційного розсіювання та інфрачервона спектроскопія є методами, які доповнюють один одного: коливання, які сильно проявляються в інфрачервоному спектрі (сильні диполі) зазвичай слабо виявляються в спектрі комбінаційного розсіювання, і навпаки – слабо поляризовані групи дають досить потужні, у порівнянні з інфрачервоним спектром, сигнали у спектрі комбінаційного розсіювання.

4. Розрізняють декілька видів спектроскопії комбінаційного розсіювання:

- поверхнево-посилена спектроскопія комбінаційного розсіювання;
- спектроскопія комбінаційного розсіювання з оптичним пінцетом;
- резонансна спектроскопія комбінаційного розсіювання;
- когерентна антистоксова спектроскопія комбінаційного розсіювання;
- локально-посилене комбінаційне розсіювання.

5. Спектроскопія комбінаційного розсіювання – спектроскопічний метод, що дозволяє вивчити коливальні та обертальні частоти досліджуваної речовини в інтервалі приблизно від 2 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  ( $5 \cdot 10^6$  нм – 2500 нм;  $6 \cdot 10^{10}$  –  $1,2 \cdot 10^{14}$  Гц).

Спектри комбінаційного розсіювання органічних речовин переважно складаються з ліній, що відповідають деформаційним та валентним коливанням хімічних зв'язків атомів Карбону (C) з іншими елементами, як правило, Гідрогеном (H), Оксигеном (O) та Нітрогеном (N), а також характеристичним коливанням різних функціональних груп (гідроксильної – OH, аміногрупи  $-\text{NH}_2$  тощо). Ці лінії проявляються в діапазоні від 600  $\text{cm}^{-1}$  (валентні коливання одинарних C-C зв'язків) до 3600  $\text{cm}^{-1}$  (коливання гідроксильної –OH групи). Крім того, в спектрах ряду органічних сполук в діапазоні 250-400  $\text{cm}^{-1}$  проявляються деформаційні коливання аліфатичних ланцюжків.

6. Розрізняють дві частоти комбінаційного розсіювання: стоксовий (червоний) супутник і антистоксовий (фіолетовий) супутник. Вони відрізняються частотою  $\nu_R = \nu_0 \pm \nu_S$ , а також інтенсивністю – інтенсивність стоксового супутника вища, ніж антистоксового.

7. Спектроскопія комбінаційного розсіювання може бути використана як для ідентифікації хімічних сполук, так і для кількісного їх визначення:

– присутність речовини в розчині, що аналізується, визначається за характерними лініями спектру. Кожна певна речовина, кожен матеріал має свій власний, індивідуальний спектр комбінаційного розсіювання, який є для нього аналогом «відбитку пальців».

– у спектроскопії комбінаційного розсіювання застосовується два методи визначення концентрації: метод з використанням еталонної речовини і метод з використанням інтенсивності ліній індивідуальних речовин.

## РОЗДІЛ 2.

### ВИКОРИСТАННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У ВИКЛАДАННІ ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ»

#### 2.1. Аналіз досвіду вивчення методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у закладах вищої освіти

Завдяки низці переваг щодо ідентифікації та хімічного аналізу найрізноманітніших об'єктів: органічних сполук, мінералів, високомолекулярних сполук, спектроскопія комбінаційного розсіювання набуває все більшої популярності у науковому світі. Тому цілком логічно, що провідні заклади вищої освіти України вводять у навчальні програми підготовки фахівців з хімічних спеціальностей вивчення цього методу.

Нами були проаналізовані робочі програми різних ЗВО на предмет визначення місця вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання в межах дисциплін фізико-хімічного напрямку. Було переглянуто навчальні плани таких закладів вищої освіти України: Запорізький національний університет, Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, Одеський національний університет ім. І. І. Мечнікова, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Львівський національний університет імені Івана Франка, Національний фармацевтичний університет.

Аналіз навчальних планів з перелічених вище ЗВО показав, що спектроскопія комбінаційного розсіювання вивчається в межах таких дисциплін: «Фізичні методи дослідження наноматеріалів та композитів», «Фізичні методи аналізу та метрологія», «Біофізика, фізичні методи аналізу та метрологія», «Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук», «Фізичні методи дослідження».

Як засвідчують результати проведеного нами моніторингу щодо місця методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у навчальних програмах різних закладів вищої освіти, даний метод досить нечасто міститься у робочих

програмах дисциплін, і, як правило, розглядається у межах однієї теми з іншими оптичними методами хімічного аналізу. Зокрема у Львівському національному медичному університеті імені Данила Галицького метод спектроскопії комбінаційного розсіювання вивчається у межах дисципліни «Біофізика, фізичні методи аналізу та метрологія». Вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання передбачено в змістовному модулі № 13: «Спектрофотометричні методи. Методи радіоспектроскопії. Люмінесцентні методи дослідження». Причому 2 години лекційних та 2 години лабораторних занять припадає на опанування одразу трьох методів: інфрачервоної спектроскопії, спектроскопії комбінаційного розсіювання та електронного парамагнітного резонансу. На самостійну роботу студентам дається також 2 години. Можна зробити припущення, що вищезазначені методи розглядаються виключно з теоретичної точки зору, оскільки у такий обмежений час неможливо опанувати всі ці методи ще й практично [12].

У Одеському національному університеті ім. І. І. Мечнікова метод спектроскопії комбінаційного розсіювання вивчається у межах навчального курсу «Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук». Змістовий модуль № 2 «Спектральні методи» в темі «Спектри коливання (ІЧ та КР)». І хоча для вивчення даного модуля виділено 6 годин лекцій та 10 годин лабораторних занять, при перегляді опису модуля стало зрозуміло, що спектроскопія комбінаційного розсіювання у планах лабораторних робіт там не згадується. Отже можна припустити, що більшу частину виділеного часу відводять для вивчення ІЧ спектроскопії [45].

У Київському національному університеті імені Тараса Шевченка тема «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» вивчається в межах дисципліни «Фізичні методи дослідження» під час вивчення змістового модулю № 3: «Основні положення теорії ІЧ спектроскопії» в темі «Спектри комбінаційного розсіювання (СКР)». На її вивчення відводиться 2 години лекцій та 4 години самостійної роботи студентів. Лабораторні і практичні

заняття не проводяться. Можна зробити висновок, що практичних навичок з даної теми студенти не отримують взагалі [47].

У Львівському національному університеті імені Івана Франка метод спектроскопії комбінаційного розсіювання вивчається в рамках дисципліни «Фізичні методи дослідження». В змістовому модулі № 1 «Загальні основи фізичних методів дослідження» під час вивчення теми «Коливальна спектроскопія». На вивчення теми виділено по 8 годин лекцій, практичних занять та самостійної роботи. В даній дисципліні детально розглядається спектроскопія комбінаційного розсіювання [47].

У Національному фармацевтичному університеті метод спектроскопії комбінаційного розсіювання вивчають у рамках дисципліни «Фізичні методи аналізу та метрологія» в змістовому модулі № 1 «Фізичні методи аналізу» в темі 2 «Інфрачервона спектроскопія. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла». На вивчення даної теми відвели 0,5 лекційних годин, 3 години на практичні заняття та 4 години на самостійну обробку. Під час лекції окрім вищезазначеної теми викладають і основи спектральних методів аналізу [20].

У Криворізькому педагогічному університеті метод спектроскопії комбінаційного розсіювання вивчається у рамках дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу речовин» в змістовому модулі № 1 «Інструментальні методи аналізу. Спектроскопія» в темі «Інфрачервона спектроскопія». Дана тема згідно робочої програми повністю винесена на самостійну обробку [38].

У таблиці 2.1. представлений аналіз робочих програм з хімічних дисциплін для студентів ЗВО, при викладанні яких вивчається тема «Спектроскопія комбінаційного розсіювання».

Таким чином з наведених даних видно, що тема «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» вивчається у багатьох закладах вищої освіти, на різних факультетах і спеціальностях. Вивчення відбувається на лекційних і

лабораторних заняттях, але в більшості випадках виділяється недостатньо часу для набуття практичних навичок.

У закордонних закладах вищої освіти впровадження методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у навчальний процес відбувається значно ширше і має вже певні традиції та методичні напрацювання.

Зокрема, в університеті Ньюкасл спектроскопія комбінаційного розсіювання вивчається у рамках дисципліни «Інструментальний хімічний аналіз» [2].

Таблиця 2.1.

Вивчення методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у навчальних програмах різних закладів вищої освіти

№	Навчальний заклад	Дисципліна	Загальна кількість годин	К-кість годин на дану тему	К-кість годин лекцій	К-кість годин лабораторних	К-кість годин на самостійну роботу
1	Криворізький педагогічний університет	Фізико-хімічні методи аналізу речовин	144	5	-	-	5
2	Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького	Біофізика, фізичні методи аналізу та метрологія	180	6	2	2	2
3	Одеський національний університет ім. І.І Мечнікова	Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук	132	18	6	10	2
4	Київський національний університет імені Тараса Шевченка	Фізичні методи дослідження	324	6	2	-	4
5	Львівський національний університет імені Івана Франка	Фізичні методи дослідження	120	24	8	8	8
6	Національний фармацевтичний університет	Фізичні методи аналізу та метрологія	45	7,5	0,5	3	4

Також дана тема зустрічається під час вивчення дисципліни «Сучасні аналітичні методи, аналіз хімічних даних» в Університетському коледжі Корк [3].

В університеті Міссісіпі метод спектроскопії комбінаційного розсіювання використовується під час вивчення властивостей вільного радикального діоксиду хлору для запису енергії симетричного розтягу хімічних зв'язків в основному стані. Як стверджують автори статті, таке лабораторне дослідження дозволяє студентам, як дізнатися про унікальні властивості діоксиду хлору, так і закріпити їх знання про використання різних форм оптичної спектроскопії [6]. А також лабораторія фізичної хімії університету Міссісіпі застосовує використання багатопланових лабораторних робіт, які можуть нівелювати брак навчального часу. В одній з таких лабораторних робіт вони використовують поєднання спектроскопію комбінаційного розсіювання, як засіб виявлення, та квантову хімію для дослідження отриманих коливальних спектрів. Такий підхід, за словами авторів, дозволяє у короткий час, а саме за одне лабораторне заняття, дати студентам належні знання для їх професійної підготовки. Вибір для даного лабораторного заняття саме методу спектроскопії комбінаційного розсіювання вони обумовлюють тим, що цей метод все більше набуває рис повсякденності у роботі науковців [4].

Університет штату Форт та університет Мерсеру використовують поверхнево-посилену спектроскопію комбінаційного розсіювання при здійсненні неорганічних синтезів та для виконання дослідницьких лабораторних робіт вищого рівня. У заключенні автори написали, про знайдені недоліки методу, наприклад, густоти зразку, та відмітили, що завдяки експерименту та раніше отриманій теорії студенти змогли зробити власні висновки [8].

Таким чином ми бачимо, що в іноземних університетах є в наявності спектрометри комбінаційного розсіювання та їх активно використовують під



час вивченні спектральних методів аналізу. І також можна зробити висновок, що дані прилади все більше починають використовувати, а також досліджувати у різних галузях науки. До речі, сучасні спектрометри комбінаційного розсіювання так чи інакше взаємодіють з комп'ютером: мають власне програмне забезпечення, можливості поєднання з комп'ютерною технікою, виведення результатів на екран комп'ютера, збереження та опрацювання отриманих спектральних даних на комп'ютері.

## **2.2 Інформаційно-комунікаційні технології як засоби підтримки навчальної діяльності студентів при вивченні методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у ЗВО**

Інформатизація (від лат. information – пояснення, викладення) освіти є одним із головних напрямів сучасної науково-технічної революції, на якому ґрунтується перехід від індустріального етапу розвитку суспільства до інформаційного.

Інформатизація охоплює три взаємопов'язаних процеси:

а) медіатизацію (від лат. mediatuus – посередник) – удосконалення засобів збирання, збереження і поширення інформації;

б) комп'ютеризацію – удосконалення засобів пошуку та оброблення інформації;

в) інтелектуалізацію – розвиток здібностей, сприйняття і продукування інформації, тобто підвищення інтелектуального потенціалу суспільства, у тому числі використання засобів штучного інтелекту [23].

Стрімка інформатизація сучасного суспільства вимагає, в свою чергу, інформатизації освіти, активного використання інформаційно-комунікаційних технологій під час навчального процесу. Метою такого кроку є загальне удосконалення інтелектуальної діяльності та співпраці викладачів та студентів за допомогою використання інформаційно-комунікаційних технологій,

грунтовне покращення ефективності та якості підготовки фахівців з новим типом мислення, що задовольняє вимоги постіндустріального суспільства.

Інформаційно-комунікаційні технології – сукупність методів, виробничих процесів і програмно-технічних засобів, інтегрованих з метою збору, обробки, зберігання, поширення, відображення й використання інформації в інтересах її користувачів [27, с. 51].

Завдяки використанню інформаційно-комунікаційних технологій можливо впливати на характер навчально-пізнавальної діяльності студентів, активізувати їх самостійну роботу. Для покращення рівня професійної підготовки студентів можливо використання інформаційно-комунікаційних технологій для відпрацювання навичок та умінь [49, с.191].

Лекція є основною формою викладання нового навчального матеріалу у закладах вищої освіти, а тому є необхідність вводити на лекційних заняттях інформаційно-комунікативні технології. Мультимедійні презентації одна з основних можливостей для використання інформаційно-комунікативних технологій на лекційних заняттях.

У зв'язку з тим, що у вищих навчальних закладах лекція залишається основною формою представлення нового навчального матеріалу, впровадження інформаційно-комп'ютерних технологій на лекційних заняттях є першочерговим. Однією з основних можливостей застосування інформаційно-комп'ютерних технологій на лекційних заняттях є використання мультимедійних презентацій.

Мультимедійні презентації – це спосіб надання інформації за допомогою комп'ютерних програм, який поєднує в собі динаміку, звук і зображення, тобто ті чинники, які найдовше утримують увагу [32].

Використання мультимедійних технологій на лекційних заняттях, збільшує їх ефективність як з психологічної точки зору, так і з дидактичної, так як

Застосування мультимедійних технологій на лекційних заняттях, є ефективним з психологічної і дидактичної точки зору, оскільки дає нам можливість для:

- оптимізування навчального процесу для ефективного використання часу під час лекційного заняття;

- одночасного залучення декількох каналів сприймання навчальної інформації: слуховий, зоровий, механічний, емоційний;

- підвищення інформативності лекції – відсутність необхідності відображення матеріалу на дошці з використанням крейди значно збільшує кількість викладеного матеріалу;

- підвищення рівня наочності під час викладення матеріалу та використання різних форм представлення навчального матеріалу (текст, формули, графіки, рисунки, діаграми, таблиці, фотографії, анімації, відео тощо);

- тримання зв'язку з аудиторією – завдання на слайдах дозволяють швидко і якісно перевірити рівень сприйняття, розуміння і засвоєння студентами навчального матеріалу, а також здійснити необхідні пояснення і уточнення;

- створення комфортних умов для роботи викладача на лекційних заняттях [13].

Таким чином використання мультимедійних презентацій на лекційних заняттях навіть дають змогу студентам отримати певну частину навчального матеріалу, навіть якщо він не встиг його законспектувати.

На нашу думку, однією з головних переваг мультимедійної презентації, є можливість візуалізувати складні образи, що мають виникнути в уяві студентів у процесі пояснення теоретичного підґрунтя виникнення спектрів комбінаційного розсіювання, проілюструвати схеми роботи приладів та результати їх роботи – власне спектри комбінаційного розсіювання різних речовин.

Також необхідно розглянути такий вид інформаційно-комунікаційних технологій як відеоматеріали.

Відповідно до Європейської конвенції про захист культурної спадщини у формі аудіо-відео творів [19] відеоматеріалом є будь-який комплект рухомих зображень, записаних будь-яким способом і будь-яким чином, як в супроводі звуку, так і без нього, здатний передати рух.

В освітньому процесі можуть використовуватися різноманітні відеоматеріали: фільми (в тому числі художні, документальні, навчальні), що є частиною навчально-методичного комплексу, відеокурси, відеопрограми авторські (зняті на аматорську відеокамеру) тощо.

У використанні відеоматеріалів на заняттях є низка притаманних їм переваг:

- можливість більш оперативно і швидко викладати студентам навчальний контент;
- можливість використання готових матеріалів безліч разів;
- можливість перегляду відеоматеріалу з паузами, для контролю процесу навчання;
- можливість забезпечити мобільність навчання – проводити навчання в будь-який час і в будь-якому місці;
- можливості розміщення відеоматеріалів в глобальній мережі (в тому числі в режимі субтитрів) [9].

Спектральні бази даних є найбільш зручним і надійним засобом ідентифікації сполук, особливо електронно-цифрові спектральні бази, що надають можливість не лише автоматизувати (і багаторазово прискорити) процес пошуку, але і візуально оцінити ступінь подібності аналізованого і бібліотечного спектрів шляхом їх накладення на дисплеї в одному масштабі, а також виконати багатостадійний аналіз речовини складного складу. Деякі фірми, що випускають спектрометри, включають власні електронні бази даних до складу матеріального забезпечення приладу, хоча подібні бази

даних, як правило, мають невелику різноманітність об'єктів і не містять докладної інформації про них. Тому вони іноді містять запозичені з наукових публікацій перевіреної якості спектри, але без подання в електронно-цифровій формі.

Існують електронні вільно поширювані бази даних спектрів, такі як AIST (sdfs.db.aist) – база даних спектрів органічних речовин, що включає інфрачервоні спектри, спектри комбінаційного розсіювання, електронного парамагнітного резонансу, ядерної магнітно-резонансної та мас-спектрометрії [41].

Також існує окрема база даних спектрів комбінаційного розсіювання мінералів ruff [40].

Зустрічаються окремі друковані колекції спектрів, наприклад «Фур'є-ИК и Фур'є-КР спектри полімерів», де автори порівнюють інфрачервоні спектри та спектри комбінаційного розсіювання полімерів [28].

Все більше університетів долучають студентів до навчання дистанційно, створюють центри дистанційної освіти.

Дистанційна освіта – це можливість навчатися та отримувати необхідні знання віддалено від навчального закладу в будь який зручний час [18].

Найбільш популярними у нашій країні на даний момент є змішані системи навчання (blended learning). Тобто системи, які поєднують в собі традиційну систему навчання з використанням інформаційно-комунікаційних технологій, а саме дистанційного навчання. Таке поєднання дає змогу викладачам використовувати переваги обох форм навчання.

Дистанційна система Moodle набула найбільшого поширення в світі. Також існують такі системи підтримки електронного навчання, як ATutor, Claroline, Dokeos, LAMS, OLAT, OpenACS, Sakai.

MOODLE (Modular Object Oriented Distance Learning Environment) – це система управління навчальним контентом (LCMS – Learning Content Management Systems). За допомогою даної системи можна створювати

електронні навчальні курси і проводити як аудиторне (очне) навчання, так і навчання на відстані (заочне/дистанційне).

Система Moodle задовольняє усім основним критеріям, що висуваються до систем електронного навчання, зокрема таким, як:

- функціональність – наявність набору функцій різного рівня (форуми, чати, аналіз активності слухачів (студентів), управління курсами та навчальними групами тощо);

- надійність – зручність адміністрування та управління навчанням, простота оновлення контенту на базі існуючих шаблонів, захист користувачів від зовнішніх дій тощо;

- стабільність – високий рівень стійкості роботи системи стосовно різних режимів роботи та активності користувачів;

- вартість – сама система безкоштовна, витрати на її впровадження, розробку курсів і супровід – мінімальні;

- відсутність обмежень за кількістю ліцензій на слухачів (студентів);

- модульність – наявність в навчальних курсах набору блоків матеріалу, які можуть бути використані в інших курсах;

- наявність вбудованих засобів розробки та редагування навчального контенту, інтеграції різноманітних освітніх матеріалів різного призначення;

- підтримка міжнародного стандарту SCORM (Sharable Content Object Reference Model) – основи обміну електронними курсами, що забезпечує перенесення ресурсів до інших систем;

- наявність системи перевірки та оцінювання знань слухачів у режимі он-лайн (тести, завдання, контроль активності на форумах);

- зручність і простота використання та навігації – інтуїтивно зрозуміла технологія навчання (можливість легко знайти меню допомоги, простота переходу від одного розділу до іншого, спілкування з викладачем-тьютором тощо).

Система Moodle надає можливість закладам вищої освіти:

- реалізувати модульну організацію навчального процесу за вимогами Болонської декларації;
- реалізувати повнокомплектне науково-методичне забезпечення дисциплін;
- інтегруватися ЗВО до європейського науково-освітнього простору;
- включити ЗВО до світового реєстру власників електронних форм організації навчально-методичного процесу;
- створити Internet-середовище для електронних форм навчання;
- створити центр дистанційної освіти;
- забезпечити оперативний контроль навчального процесу [39, с. 7].

Можливості інтеграції навчальних ресурсів у звичайній текстовій формі, у мультимедіа-формі та засобів перевірки рівня навчальних досягнень студентів визначають зручність паралельної розробки як класичного так і електронного (дистанційного) курсів у сучасному університеті. Використання інформаційно-комунікаційних технологій суттєво розширює можливості учасників навчального процесу, зокрема при вивченні дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу», отримувати необхідні відомості, більш ефективно використовувати навчальний час та більш якісно засвоювати навчальний матеріал.

Нами також було використано можливості системи Moodle – методичні матеріали, розроблені нами для підтримки вивчення теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання», були розміщені у системі Moodle Криворізького державного педагогічного університету (доступ за покликанням: <https://moodle.kdpu.edu.ua/course/view.php?id=153>).

## **Висновки до розділу 2**

1. Аналіз навчальних планів та робочих програм різних закладів вищої освіти України показав, що тема «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» вивчається у кількох вищих навчальних закладах, на різних

факультетах і спеціальностях. Вивчення теоретичних основ та особливостей практичного застосування методу спектроскопії комбінаційного розсіювання відбувається на лекційних і лабораторних заняттях, але в більшості випадків на них виділяється недостатньо часу, зокрема, для набуття практичних навичок. У закладах вищої освіти України дана тема переважно розглядається лише теоретично або взагалі винесена на самостійне опрацювання (без аудиторних занять), в той час як у закордонних ЗВО дана тема давно і успішно інтегрована у навчальний процес, у тому числі і через проведення лабораторних занять.

2. Необхідність уведення теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» до навчальних програм дисциплін пов'язаних із вивченням фізико-хімічних методів аналізу для майбутніх хіміків та фармацевтів, визначається сучасним станом застосування методу комбінаційного розсіювання у практиці хімічних та фармацевтичних лабораторій. Сучасний фахівець у галузі хімічного аналізу повинен мати уявлення про метод спектроскопії комбінаційного розсіювання: його переваги та недоліки, особливості практичного втілення та області застосування.

3. Стрімка інформатизація сучасного суспільства вимагає, в свою чергу, інформатизації освіти, активного використання інформаційно-комунікаційних технологій під час навчального процесу. Застосування ІКТ у навчальному процесі, зокрема дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу», не лише робить процес навчання більш зручним, ефективним та цікавим, але і надає можливість ознайомитись із передовими досягненнями науки у відповідних галузях, скористатись сучасними інформаційними ресурсами, розвинути навички роботи з комп'ютерним та мережним обладнанням, що є важливою компетентністю будь-якого сучасного фахівця у галузі хімії.

4. Використання інформаційних (комп'ютерних) технологій у навчальному процесі впливає на характер навчально-пізнавальної діяльності студентів, зокрема активізує самостійну роботу студентів шляхом залучення



до навчального процесу різних електронних засобів навчального призначення. Найефективнішим вважається застосування інформаційних технологій для відпрацьовування навичок і умінь, необхідних для професійної діяльності.

5. При вивченні теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» найбільш придатними та ефективними засобами ІКТ підтримки навчальної діяльності студентів є, на нашу думку, засоби створення та відтворення мультимедійних презентацій, навчальних відеоматеріалів, а також ресурси мережі Інтернет (бази даних, спектрів, електронні навчальні ресурси тощо). На нашу думку, однією з головних переваг мультимедійних презентацій, є можливість візуалізувати складні образи, що мають виникнути в уяві студентів у процесі пояснення теоретичного підґрунтя виникнення спектрів комбінаційного розсіювання, унаочнити схеми роботи приладів та результати їх роботи – власне спектри комбінаційного розсіювання різних речовин.

6. Електронні бази даних спектрів комбінаційного розсіювання є найбільш зручним і надійним засобом ідентифікації сполук, оскільки надають можливість не тільки автоматизувати (і багаторазово прискорити) процес пошуку відповідних спектрів, але і забезпечують можливість їх візуального порівняння. Також використання спектрів комбінаційного розсіювання у процесі вивчення теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» є необхідною умовою для забезпечення якості засвоєння навчального матеріалу, оскільки їх аналіз під час занять надає можливість і візуалізувати досить складний для сприйняття матеріал, і отримати певні практичні навички роботи із відповідними спектрами. Уміння знаходити і використовувати відповідні бази даних спектрів комбінаційного розсіювання у мережі Інтернет є важливою компетентністю фахівця у галузі хімічного аналізу.

**РОЗДІЛ 3.**  
**МЕТОДИКА ВИВЧЕННЯ МЕТОДУ СПЕКТРОСКОПІЇ**  
**КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ У МЕЖАХ КУРСУ «ФІЗИКО-**  
**ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ» ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ**  
**КОМП'ЮТЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**3.1. Розробка методичного комплексу до вивчення методу спектроскопії комбінаційного розсіювання в курсі «Фізико-хімічні методи аналізу»**

Дисципліна «Фізико-хімічні методи аналізу» вивчається у другому семестрі другого курсу студентами спеціальності 014.06 Середня освіта (Хімія) і є важливою складовою професійної підготовки фахівця у галузі хімії. Необхідність вивчення основ методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у робочу навчальну програму курсу «Фізико-хімічні методи аналізу» продиктовано його широким використанням у лабораторіях по всьому світу, посиленнями на виконанні цим методом дослідження у наукових та науково-популярних джерелах та необхідністю забезпечити всебічний розгляд спектральних методів хімічного аналізу у межах даного курсу.

До цього часу метод спектроскопії комбінаційного розсіювання лише згадувався при вивченні інфрачервоної спектроскопії, як метод, що у певній мірі доповнює її. На вивчення цього методу у робочій програмі курсу «Фізико-хімічні методи аналізу» відводилось 2 години самостійної роботи. У якості експерименту ми винесли вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання у окрему тему, виділивши для цього 2 години лекцій, 2 години лабораторних робіт та 2 години самостійної роботи студентів.

Для забезпечення якісного викладання теми у процесі дослідження нами було розроблено конспект лекції на тему «Спектроскопія комбінаційного розсіювання», мультимедійну презентацію до лекції, лабораторну роботу та матеріали для анкетування студентів другого курсу. Усе разом це склало

методичний комплект з вивчення теми у межах навчального курсу «Фізико-хімічні методи аналізу», що може бути досить легко інтегрованим у загальний методичний комплект цієї дисципліни. Створені компоненти методичного комплекту були апробовані у 2018 році у Криворізькому державному педагогічному університеті у межах вивчення курсу «Фізико-хімічні методи аналізу».

Теорія спектроскопії комбінаційного розсіювання складна для сприйняття студентами, тому нами запропонована лекція з використанням мультимедіа-презентації, в якій стисло, чітко, з виділенням основних положень, подається матеріал лекції, при цьому застосовуються пояснювальні схеми, електронні ІЧ-спектри та спектри КР, таблиці, в тому числі і таблиці порівняння, що дозволяє краще засвоїти лекційний матеріал.

Нижче розміщено конспект лекції із відповідними слайдами мультимедіа-презентації до нього.

## Лекція

### *Тема «Спектроскопія комбінаційного розсіювання»*

#### **Мета:**

- ознайомити студентів з основами методу спектроскопії комбінаційного розсіювання;
- розвивати логічне та образне мислення студентів, пам'ять, уяву, вміння порівнювати, узагальнювати, виділяти головне;
- виховувати пізнавальний інтерес, формувати науковий світогляд, розширити кругозір студентів, виховувати вміння слухати та спостерігати.

**Обладнання:** комп'ютер, проектор, презентація.

**Тип заняття:** засвоєння нових знань.

### План

1. Теоретичні основи методу, його види
2. Апаратура, пробопідготовка
3. Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання
4. Порівняння методів КР і ІЧ–спектроскопії
5. Області використання методу

### 1. Теоретичні основи методу, його види

## Історія відкриття




Адо́льф Смекал      Мандельштам Л. І.      Ландсберг Г. С.

Чандрасекара Венката Раман      Каріаманікамом Срінівазом Крішнаном

Ефект комбінаційного розсіювання світла передбачив Адольф Смекал, австрійський фізик-теоретик, в 1923 р. Але зафіксувати цей ефект змогли лише в 1928 році у зв'язку з недостатньо сильною апаратурою. В 1928 році даний ефект відкрили одночасно в Росії, у Московському державному університеті ім. М. В. Ломоносова Мандельштамом Леонідом Ісааковичем і Григорієм Самуїловичом Ландсбергом і в Індії в університеті Калькутті Чандрасекаром Венката Раманом і Каріаманікамом Срінівазом Крішнаном. За

словами самого Рамана лінії спектру досліджуваного ним випромінювання в перший раз були побачені 28 лютого 1928 року, на тиждень пізніше ніж це зробили Мандельштам і Ландсберг. І хоча, фактично, індійські вчені відкрили даний ефект пізніше, на момент виходу публікації Мандельштама і Ландсберга ними було опубліковано шістнадцять робіт на цю тему.

У 1930 році лише Раману була присуджена Нобелівська премія з фізики «за роботи з розсіювання світла і за відкриття ефекту, названого на його честь».



Спектроскопія комбінаційного розсіювання (раманівська спектроскопія) – розділ коливальної спектроскопії, що вивчає взаємодію монохроматичного випромінювання з речовиною, що супроводжується зміною енергії розсіяного випромінювання в порівнянні з енергією падаючого на об'єкт випромінювання.

В основі спектроскопії комбінаційного розсіювання – КР спектроскопії лежить явище непружного розсіювання: квант світла, що падає на зразок, трохи змінює свою енергію, а отже, і частоту; ця невелика зміна пов'язана з досліджуваними рівнями енергії. Оскільки цей процес нерезонансний, він зазвичай проявляється дуже слабо.

Процес КР можна описати таким чином. При опроміненні зразка монохроматичним світлом, наприклад від лазера, спостерігається слабе розсіювання падаючого випромінювання. Розсіювання обумовлене

частинками пилу або неоднорідностями середовища (Тіндалевське розсіювання) і в меншій мірі – поляризованістю середовища (Релеєвське розсіювання). Як в тому, так і в іншому випадку розсіяне випромінювання має ту ж частоту, що і падаюче. Однак, крім цих процесів, має місце ще й третій вид розсіювання – з частотами, відмінними від частоти джерела.

Найбільш зручно пояснювати явище комбінаційного розсіювання світла за допомогою квантової теорії. Ця теорія розглядає випромінювання частоти  $\nu$ , як потік фотонів, що мають енергією  $h\nu$ , де  $h$  – це стала Планка. Якщо уявити, що при зіткненні з молекулами фотони розсіюються і, якщо розсіювання повністю пружне, вони відхилятимуться від напрямку свого руху не змінюючи своєї енергії. При цьому на приймач, який встановлений під прямим кутом до напрямку пучка, що падає будуть попадати фотони з енергією  $h\nu$ , тобто випромінювання частоти  $\nu$ .

Але можливо і те, що під час зіткнення відбудеться обмін енергії між фотонами і молекулою, таке зіткнення зветься непружним. Молекула при цьому може, чи отримати, чи втратити частину своєї енергії. Випромінювання, що розсіюється з частотою, що менше ніж у світла, що падає називається стоксовим, тоді як випромінювання з більшою частотою – антистоксове. Оскільки перше супроводжується збільшенням енергії молекули, а друге викликає зменшення її енергії, то звичайно стоксове випромінювання більш інтенсивне, ніж антистоксове. Повна інтенсивність випромінювання, що розсіюється з частотами, які відрізняються від частоти пучка, який падає дуже низька, и тому для його реєстрації необхідна дуже чутлива апаратура.

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha E \\ E &= E_0 \sin 2\pi\nu t \\ \alpha &= \alpha_0 + \beta \sin 2\pi\nu_{\text{кол}} t \\ \mu &= \alpha E = (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi\nu_{\text{кол}} t) E_0 \sin 2\pi\nu t \\ \sin A \sin B &= \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)] \\ \mu &= \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \beta E_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{\text{кол}})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{\text{кол}})t] \end{aligned}$$

Незважаючи на те, що класична теорія комбінаційного розсіювання дає кілька спрощену картину явища, проте вона дозволяє зрозуміти основну причину такого розсіювання – поляризованість молекули. В разі, якщо молекулу помістили в постійне електричне поле, то через те, що позитивно заряджені ядра будуть притягатися до негативного полюсу, а електрони відповідно до позитивного, молекула деформується. Це призведе до утворення наведеного електричного дипольного моменту (поляризації молекули). Величина наведеного диполя ( $\mu$ ) залежить як від напруги прикладеного поля ( $E$ ), так і від того, наскільки легко молекула під дією поля деформується. Можна записати:

$$\mu = \alpha E, (1)$$

$$E = E_0 \sin 2\pi\nu t, (2)$$

де  $\alpha$  – поляризованість молекули;

$E_0$  – амплітуда;

$\nu$  – частота коливань.

Осцилюючий диполь випромінює з частотою падаючого на нього випромінювання, і, таким чином, в рівнянні 2 міститься класичне пояснення релеевського розсіювання.

Якщо ж в молекулі відбуваються, крім того, деякі внутрішні рухи (наприклад, коливання або обертання), які надають періодичний вплив на здатність до поляризації, то осцилюючий диполь буде додатково відчувати коливальні або обертальні осциляції. Розглянемо, наприклад, коливання частоти  $\nu_{\text{кол}}$ , які впливають на здатність до поляризації; тоді можна записати:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi\nu_{\text{кол}}t, \quad (3)$$

де  $\alpha_0$  - рівноважна поляризованість, а  $\beta$  характеризує швидкість зміни поляризуємості при коливанні. Тоді маємо

$$\mu = \alpha E = (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi\nu_{\text{кол}}t)E_0 \sin 2\pi\nu t, \quad (4)$$

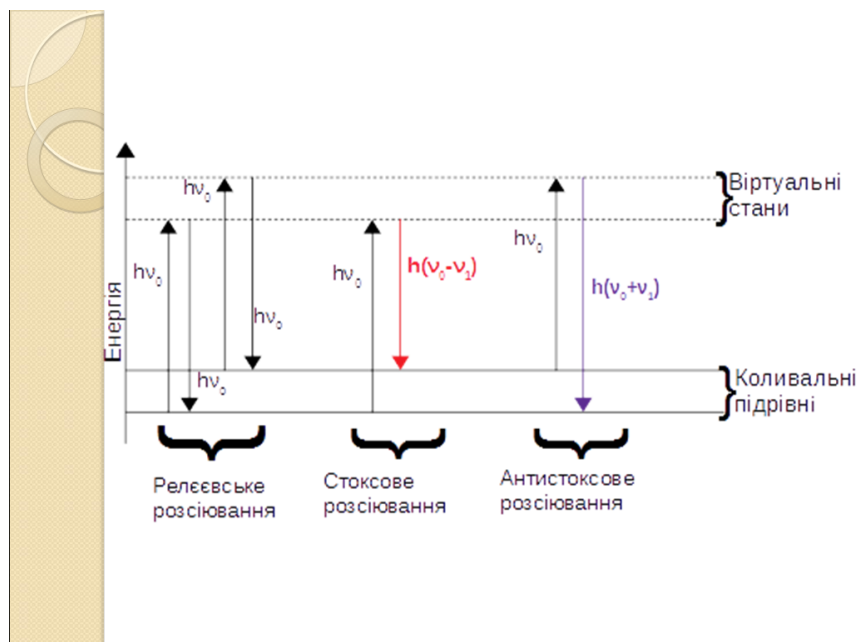
і з урахуванням тригонометричного співвідношення

$$\sin A \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)], \quad (5)$$

в остаточному вигляді можемо записати

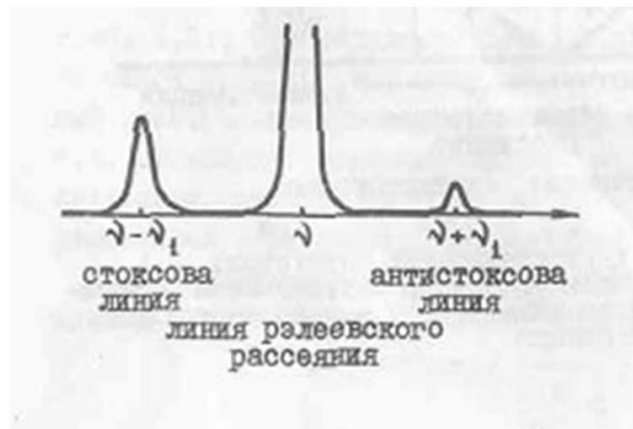
$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \beta E_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{\text{кол}})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{\text{кол}})t] \quad (6)$$

Перший член цієї формули відповідає релєєвському розсіюванню, другий містить стоксові і антистоксові частоти  $(\nu_0 \pm \nu_{\text{кол}})$  спектра комбінаційного розсіювання.





## Стоксові та антистоксові частоти



На рисунку зображені стоксові частоти, їх ще називають червоним супутником та антистоксові частоти, та фіолетовий супутник, знаходяться ліворуч і праворуч на однаковій відстані від лінії падаючого випромінювання.

## Види КР спектроскопії

- Поверхнево-посилена спектроскопія комбінаційного розсіювання (SERS - surface enhanced raman scattering)
- Спектроскопія комбінаційного розсіювання з оптичним пінцетом
- Резонансна спектроскопія комбінаційного розсіювання (РКР)
- Когерентна антистоксова спектроскопія комбінаційного розсіювання
- Локально посилене комбінаційне розсіювання (tip enhanced raman scattering – TERS).

Існують декілька видів спектроскопії комбінаційного розсіювання, які дозволяють збільшити чутливість (наприклад, поверхнево-посилена

спектроскопія комбінаційного розсіювання), просторову роздільну здатність (мікроскопія комбінаційного розсіювання) та отримати специфічну інформацію (резонансна спектроскопія комбінаційного розсіювання).

1. Поверхнево-посилена спектроскопія комбінаційного розсіювання (SERS – surface enhanced raman scattering). Зазвичай застосовується для зразків, що містять золото або срібло. В результаті лазерного опромінення поверхні металу утворюються плазмони, збільшуючи електричне поле навколо металу. Оскільки інтенсивність сигналу в спектроскопії комбінаційного розсіювання пропорційна електричному полю, сигнал істотно зростає (до  $10^{11}$  разів).

2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання з оптичним пінцетом. Використовується для вивчення індивідуальних частинок, а також біохімічних процесів в клітинах, що виловлюються оптичним пінцетом.

3. Резонансна спектроскопія комбінаційного розсіювання. Довжина хвилі збудження підбирається у відповідності з електронними переходами молекули або кристала, так що коливальні моди, відповідні порушеному електронному стану, істотно посилюються. Це особливо важливо при вивченні великих молекул, таких як поліпептиди, в «звичайних» спектрах комбінаційного розсіювання яких виявляються сотні смуг.

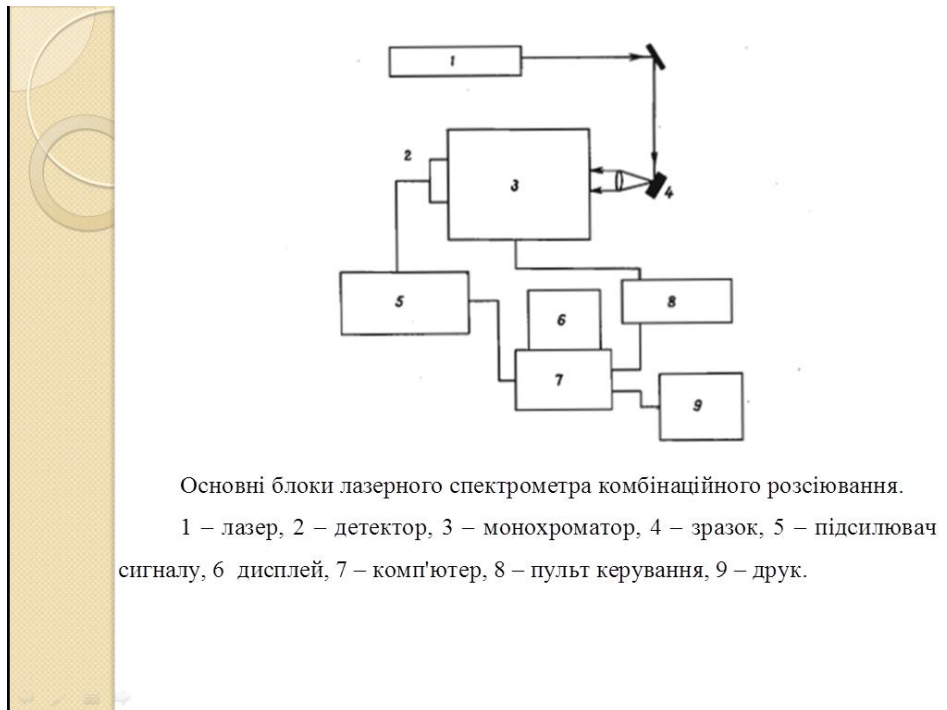
4. Когерентна антистоксова спектроскопія комбінаційного розсіювання. За допомогою двох лазерних променів генеруються когерентні промені антистоксової частоти, які можуть бути далі резонансно посилені.

5. Локально посилене комбінаційне розсіювання (tip enhanced raman scattering – TERS). Принцип дії повністю відповідає поверхнево-посиленій спектроскопії комбінаційного розсіювання, з тією лише різницею що в якості частинки, посилюючої сигнал, використовують зонд AFM. Це дає ще одну перевагу у вигляді збільшення просторової роздільної здатності.

Кожен матеріал має свій власний, індивідуальний спектр комбінаційного розсіювання, який є для нього аналогом «відбитку пальців».

## 2. Апаратура, пробопідготовка

Інтенсивність спектрів комбінаційного розсіювання відносно низька, тому для їх реєстрації необхідна високочутлива апаратура. Поява лазерних джерел суттєво полегшила роботу, тому що лазер забезпечує вузький, високомонохроматичний пучок випромінювання, який може бути зосереджений на дуже маленький зразок і несе в собі порівняно велику потужність (від декількох міліват до декількох ват), це залежить від типу лазера.



Принцип дії такого спектрометра полягає у збудженні лазерним випромінюванням в зразку коливань і реєстрації випромінювання, яке розсіюється. Монохроматор, в свою чергу, має диспергуючі елементи – звичайно голографічні решітки.

Для того, щоб отриманий спектр комбінаційного розсіювання був якісним і інформативним необхідно очистити речовину від механічних забруднень, бульбашок повітря, пилу чи інших мікронеоднорідностей, які можуть заважати, створюючи фон у спектрі.

Метод спектроскопії комбінаційного розсіювання дозволяє використовувати в якості розчинника воду. Вона не має ліній в спектрі комбінаційного розсіювання до  $3000\text{ см}^{-1}$ , через це можна без будь-яких перешкод з боку розчинника записувати спектри водних розчинів у широкому інтервалі хвильових чисел (зазвичай  $150\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ ). Крім того, вода не діє на матеріал кювет, які застосовуються в спектроскопії комбінаційного розсіювання.

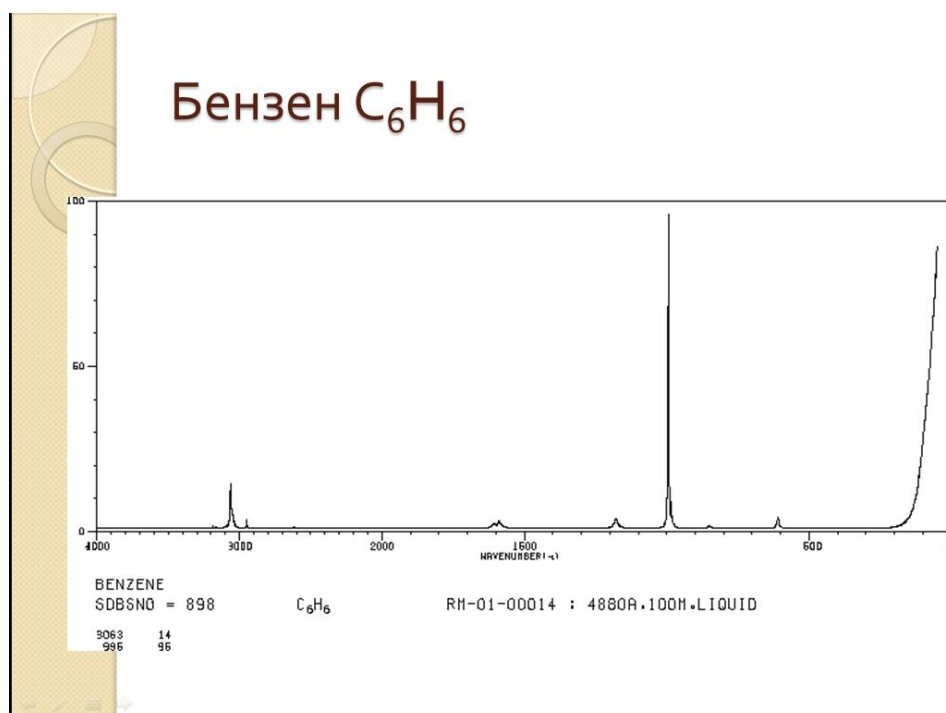


З органічних розчинників частіше за все застосовують тетрачлорметан ( $\text{CCl}_4$ ), тетрачлоретилен або перхлоретилен ( $\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$ ) і дигідрогенсульфід ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Хоча вони і мають лінії в спектрі комбінаційного розсіювання, знімаючи спектр в трьох розчинниках, можна отримати повний спектр зразка.

### **3. Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання**

В спектроскопії комбінаційного розсіювання присутність речовини в розчині, що аналізується, визначається за характерними лініями спектру. Спектр комбінаційного розсіювання є індивідуальною характеристикою

речовини і тому може бути використаний для її ідентифікації та виявлення в суміші з іншими речовинами.



Найчастіше спектр суміші являє собою суму спектрів всіх її компонентів. Основною перевагою спектроскопії комбінаційного розсіювання є можливість аналізувати складні багатокомпонентні суміші і речовини, які близькі за будовою та складом. Методом спектроскопії комбінаційного розсіювання аналізують суміші парафінових і ароматичних вуглеводнів і т. д..

#### 4. Порівняння методів КР і ІЧ–спектроскопії

ІЧ-спектроскопія придатна для дослідження майже всіх видів зразків, але деякі матеріали (полімери, монокристали, водні розчини) – дуже незручні об'єкти. Для спектроскопії КР підготувати зразки набагато простіше, крім того, її перевагою є можливість застосування скляних або кварцових кювет. Метод непридатний тільки в разі сильно забарвлених або флюоресцируючих матеріалів.

## Порівняльна характеристика зразків

	КР	ІЧ
Неприйнятні типи зразків і їх властивості	Колір, флюоресценція	Монокристали, водні розчини
Труднощі підготовки зразків:		
рідини	Майже відсутні	Майже відсутні
порошки	Теж саме	Існують
монокристали	>>	Великі
полімери	>>	Існують
окремі волокна	Можливі	Існують
гази і пари	>	Майже відсутні
Кювети	Дуже прості (скляні, кварцеві)	Складні (із галогенідів лужних металів)
Мікрозразки	Легко досліджуються (< 1 мкг)	Легко досліджуються (< 1 мкг)
Дослідження при високих та низьких температурах	Достатньо легкі	Достатньо легкі

## Порівняльна характеристика приладів

	КР	ІЧ
Джерело	Лазер	Глобар, штифт Нернста, діодний лазер
Детектор	Фотомножник	Термічний, піроелектричний
Область хвильових чисел $\Delta\nu$ (см <sup>-1</sup> )	10–4000	180–4000 (один прилад), 10–400 (інший прилад або нове джерело і детектор)
Схема фотометрування	Однопроменева	Двопроменева

В застосуваннях як спектроскопії КР, так і ІЧ-спектроскопії в хімії важливу роль відіграють характеристичні частоти. У більшості випадків дані ІЧ і КР-спектрів доповнюють один одного, і тому для повного розшифрування структури корисно і іноді необхідно мати обидва спектра.

Характеристичні або групові частоти органічних сполук і їх інтенсивності в КР- і ІЧ- спектрах

Коливання <sup>a</sup>	Область (см <sup>-1</sup> )	Інтенсивність <sup>b</sup>	
		КР	ІЧ
$\nu(\text{O-H})$	3650–3000	сл	с
$\nu(\text{N-H})$	3500–3000	ср	ср
$\nu(\equiv\text{C-H})$	3300	сл	с
$\nu(\text{C-H})$	3100–3000	с	ср
$\nu(\text{-C-H})$	3000–2800	с	с
$\nu(\text{-S-H})$	2600–2550	с	сл
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2255–2220	ср-с	с-0
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2250–2100	дс	сл-0
$\nu(\text{C=O})$	1820–1680	с-сл	дс
$\nu(\text{C=C})$	1900–1500	дс-ср	0-сл
$\nu(\text{C=N})$	1680–1610	с	ср
$\nu(\text{N-N})$ , аліфатичний замісник	1580–1550	ср	0
$\nu(\text{N-N})$ , ароматичний замісник	1440–1410	ср	0

Комбінаційне розсіювання визначається поляризуемістю хімічних зв'язків, а ІЧ-поглинання – змінами дипольного моменту.

Характеристичні або групові частоти органічних сполук і їх інтенсивності в КР- і ІЧ- спектрах

Коливання <sup>a</sup>	Область (см <sup>-1</sup> )	Інтенсивність <sup>b</sup>	
		КР	ІЧ
$\nu_2((\text{C-})\text{NO}_2)$	1590–1530	ср	с
$\nu_1((\text{C-})\text{NO}_2)$	1380–1340	дс	ср
$\nu_2((\text{C-})\text{SO}_2(\text{-C}))$	1350–1310	сл-0	с
$\nu_1((\text{C-})\text{SO}_2(\text{-C}))$	1160–1120	с	с
$\nu((\text{C-})\text{SO}(\text{-C}))$	1070–1020	ср	с
$\nu(\text{C=S})$	1250–1000	с	сл
$\delta(\text{CH}_2)$ , $\delta_s(\text{CH}_2)$	1470–1400	ср	ср
$\delta_s(\text{CH}_2)$	1380	ср-сл (с, при C=C)	с-ср
$\nu(\text{CC})$ , ароматичні сполуки	1600,1580 1500,1450 1000	с-ср ср-сл с (в моно-, м- і 1,3,5- похідних)	ср-с ср-с 0-сл
$\nu(\text{CC})$ , аліциклічні сполуки і аліфатичні ланцюги	1300–600	с-ср	ср-сл

### Характеристичні або групові частоти органічних сполук і їх інтенсивності в КР- і ІЧ- спектрах

Коливання <sup>a</sup>	Область (см <sup>-1</sup> )	Інтенсивність <sup>b</sup>	
		КР	ІЧ
$\nu_2(\text{C-O-C})$	1150–1060	сл	с
$\nu_1(\text{C-O-C})$	970–800	с–ср	сл–0
$\nu_2(\text{Si-O-Si})$	1110–1000	сл–0	дс
$\nu_1(\text{Si-O-Si})$	550–450	дс	сл–0
$\nu(\text{O-O})$	900–845	с	0–сл
$\nu(\text{S-S})$	550–430	с	0–сл
$\nu(\text{Se-Se})$	330–290	с	0–сл
$\nu(\text{C(ароматичні)-S})$	1100–1080	с	с–ср
$\nu(\text{C(аліфатичні)-S})$	790–630	с	с–ср
$\nu(\text{C-Cl})$	800–550	с	с
$\nu(\text{C-Br})$	700–500	с	с
$\nu(\text{C-I})$	660–480	с	с

### Характеристичні або групові частоти органічних сполук і їх інтенсивності в КР- і ІЧ- спектрах

Коливання <sup>a</sup>	Область (см <sup>-1</sup> )	Інтенсивність <sup>b</sup>	
		КР	ІЧ
$\delta_1(\text{CC})$ , аліфатичні ланцюги $\text{C}_n$ , $n=3, \dots, 12$ $n>12$	400–250 2495/ $n$	с–ср	сл–0
Коливання решітки в молекулярних кристалах (пібраційні та трансляційні коливання)	200–20	дс–0	с–0

<sup>a</sup>  $\nu$  – валентне коливання,  $\delta$  – деформаційне коливання,  $\nu_1$  – симетричне коливання,  $\nu_2$  – антисиметричне коливання.

<sup>b</sup> дс – дуже сильна, с – сильна, ср – середня, сл – слабка, 0 – дуже слабка або відсутня

Спектри КР особливо інформативні при наявності таких груп, як – C–S – , – S–S, – C–C–, – N = N– і – C = C–, тоді як ІЧ-спектри краще характеризують такі групи, як OH, C = O, P = O, S = O і NO<sub>2</sub>.

#### 5. Області використання методу

Спектроскопія комбінаційного розсіювання використовується у багатьох сферах.





## Області використання методу

- Мінералогія
- Мистецтво
- Археологія
- Контроль різних технологічних процесів
- Органічна хімія і хімія полімерів
- Криміналістика
- In-vivo дослідження біологічних зразків
- Фармацевтика
- Косметологія

В області мінералогії спектроскопія комбінаційного розсіювання використовується наступним чином:

- ідентифікація мінералів;
- визначення їх фазового складу;
- класифікація дорогоцінного каміння;
- вивчення рідких і газоподібних включень в дорогоцінному камінні.

Метод спектроскопії комбінаційного розсіювання дозволяє проводити ідентифікацію зразка без його руйнування. Саме тому цей метод використовується у мистецтві та археології для неруйнівної ідентифікації пігментів (в предметах мистецтва), ґрунток (в картинах), кераміки, матеріалів, що застосовувалися при будівництві і т.д.

Завдяки тому, що спектроскопія комбінаційного розсіювання дає можливість проводити безконтактні та віддалені визначення, а також повністю сумісна з аналізом водних зразків, даний метод можна використовувати для контролю складу:

- розчинів і реакційних сумішей;
- емульсій;

- паст і суспензій;
- парогазових сумішей в реакторах і над твердими речовинами;
- зливних рідин, рідких відходів.

Також спектроскопію комбінаційного розсіювання застосовують для *in-vivo* досліджень біологічних зразків, зокрема, дослідження культур мікроорганізмів, клітинних культур, тканин (у тому числі шкіри), природних волокон, вивчення процесів взаємодії лікарських засобів з живою клітиною, вивчення ракових пухлин тощо.

Інтенсивність спектрів комбінаційного розсіювання відносно низька, тому для їх реєстрації необхідна дорога високочутлива апаратура. Саме тому існує проблема відсутності спектрометрів, які необхідні для отримання практичних навичок роботи з ними та кращого розуміння спектрів КР. Дану проблему можна частково вирішити за допомогою комп'ютерних технологій.

Інструкція до виконання лабораторного заняття була викладена в електронному курсі «Фізико-хімічні методи аналізу», який розміщений в системі дистанційного навчання Moodle Криворізького державного педагогічного університету.

Лабораторне заняття розпочинається з демонстрації відеофільму, в якому показаний алгоритм роботи зі спектрометром комбінаційного розсіювання та ідентифікації невідомої речовини з використанням бази спектрів КР [33].

### **Лабораторна робота**

#### **Тема "Спектроскопія комбінаційного розсіювання"**

##### **Мета:**

- ознайомити студентів з основами роботи на спектрометрі комбінаційного розсіювання; розвинути навички роботи із електронною базою

спектрів; навчити вирішувати задачі з теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання»;

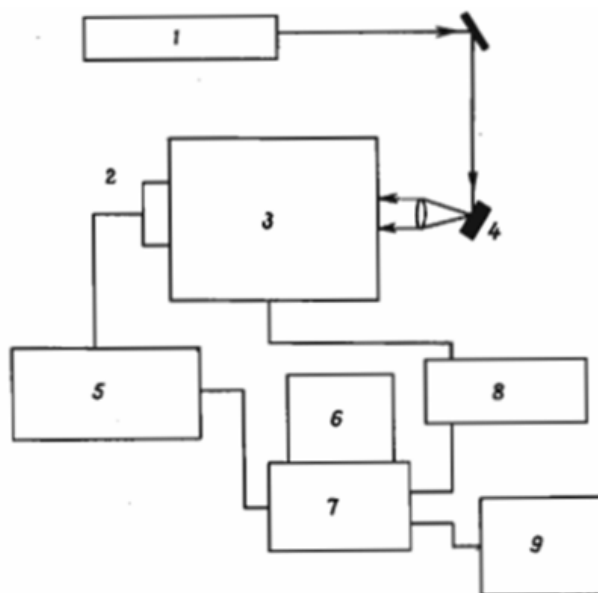
- розвивати вміння спостерігати, порівнювати та аналізувати;
- виховувати пізнавальний інтерес, формувати науковий світогляд, розширити кругозір студентів, виховувати вміння слухати та спостерігати.

**Обладнання:** комп'ютер зі можливістю виходу в мережу Інтернет.

**Тип заняття:** формування навичок і вмінь.

Перегляд навчального відео.

Ознайомлення з принциповою схемою роботи спектрометра комбінаційного розсіювання



1 – лазер, 2 – детектор, 3 – монохроматор, 4 – зразок, 5 – підсилювач сигналу, 6 – дисплей, 7 – комп'ютер, 8 – пульт керування, 9 – друк.

Робота із спектральними базами даних

1. Перейти на сайт з спектральними базами даних

[http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_result.cgi?STSI=15244810629703](http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_result.cgi?STSI=15244810629703)

2. SDBS це повністю безкоштовний сайт доступу, але кожного разу коли ви входите до бази то необхідно відмовитись від відповідальності. Коли ви натискаєте кнопку "I agree the disclaimer and use SDBS" у нижній частині домашньої сторінки, ви перейдете на сторінку пошуку.

3. Пошук починається, при натисканні кнопки "Search" після введення елементів пошуку. Клік на кнопку "Clear" видаляє всі вхідні значення.

SDBSWeb приймає як великі, так і маленькі букви, а також символи. Можна вибрати кількість відображуваних результатів на сторінці, вибравши випадаюче меню з правого боку кнопки "Clear". Результати пошуків відображаються за зростанням порядку SDBS.

4. Для пошуку за назвою сполуки треба назву вводити в поле "Compound Name" на англійській мові.

5. Для пошуку за молекулярною формулою дані необхідно вводити в поле "Molecular Formula"

6. Для того щоб результати пошуку показували і структурні формули необхідно відмітити галочкою пункт "Result Display type: with Structures"

### **Завдання**

#### **№1**

Визначте для яких з цих речовин є КР спектр:

а) анілін б) гексан в) метанол г) бензен д)  $C_2H_5Br$ (брометан) е)  $C_2H_7N$  (етиламін)

#### **№2**

Порівняйте спектри ІЧ і КР для наступних сполук:

а) вода б) бензен в) тетрахлорметан г) ацетон ( $C_3H_6O$ )

### **Задачі**

#### **№1**

Раманівський спектр чистої сполуки було отримано з використанням випромінювання аргонного іонного лазера з довжиною хвилі 488,8 нм. Раманівські лінії були знайдені при довжинах хвиль 496,6, 498,5, 506,5 і 522,0 нм. а) Розрахуйте для цих ліній значення рамановських ліній в хвильових числах, б) Яка довжина хвилі антистоксової лінії, відповідної стоксовій лінії за 522,0 нм?

## №2

Є відомості, що в сприятливих умовах, використовуючи для освітлення гелій-неоновий лазер, можна спостерігати раманівську лінію, зміщену всього на  $2 \text{ см}^{-1}$  від збуджуючого випромінювання. Які довжина хвилі і частота відповідного переходу в ІЧ-спектрі поглинання.

Студенти після вивчення теми повинні мати сформовані наступні знання та навички: знати і розуміти сутність спектроскопії комбінаційного розсіювання; розрізняти релеевське, стоксове та антистоксове розсіювання та вміти схематично зобразити їх; орієнтуватися в роботі зі спектрометром; вміти працювати зі спектральними базами даних речовин (електронними чи друкованими); охарактеризувати спектр невідомої речовини за характеристичними смугами; вміти розв'язувати задачі з теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання»; вміти розшифровувати та порівнювати ІЧ-спектри та спектри КР речовин [11].

### **3.2. Впровадження елементів методичного комплексу до вивчення методу спектроскопії комбінаційного розсіювання у навчальний процес КДПУ**

Лекційне та лабораторні заняття були проведені відповідно 10 та 24 квітня 2018 року для студентів академгрупи XI-16 у межах вивчення ними курсу «Фізико-хімічні методи аналізу».

З метою оцінювання результативності розробленого методичного комплексу та доцільності експериментальної деталізації змістового модулю 1 «Інструментальні методи аналізу. Спектроскопія» шляхом виділення на вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання 2 годин лекцій та 2 годин лабораторних занять, були проведені тестування студентів-слухачів курсу.

Тест – це стандартизоване завдання, за результатами якого роблять висновок про знання, уміння, навички (здібності, професійну придатність,

обдарованість тощо) того, кого випробовують. У сучасній теорії та практиці тестового контролю нараховується понад 20 різновидів тестів: залежно від мети, характеру та функцій контролю, характеру, форми відповіді [44].

Тести можуть бути класифіковані за:

- рівнем уніфікації (тести стандартизовані, нестандартні);
- рівнем упровадження (національні, навчального закладу, вчительські);
- статусом використання (обов'язкові, пілотні, дослідницькі);
- співвідношенням з нормами або критеріями (тести досягнень, тести порівняння або тести відбору);
- видом тестового завдання можна розділити на дві групи:
  - закриті:
    - завдання з множиною варіантів відповідей;
    - завдання альтернативних відповідей;
    - завдання множинного вибору відповідей;
    - завдання на встановлення відповідності;
    - завдання на встановлення правильної послідовності.
  - відкриті:
    - завдання вільного викладу;
    - завдання-доповнення.

Одне тестування було проведене до початку вивчення теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання», а інше – після завершення її викладання. Питання тестів створювались з таким розрахунком, щоб виявити вплив використання розробленого методичного комплексу на загальний рівень знань студентів зі спектроскопічних методів аналізу, а також їх ставлення до організації та проведення лекційного то лабораторного заняття з теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» із застосуванням розробленого методичного комплексу.

Питання вхідного тесту подані нижче.

**Вхідний тест**

1. Чи чули ви про метод спектроскопії комбінаційного розсіювання?
  - а) так
  - б) ні
2. Що вивчає коливальна спектроскопія?
  - а) спектри відбивання;
  - б) спектри поглинання;
  - в) спектри поглинання і відбивання.
3. Завдяки чому у спектрофотометрах можна виділяти певну довжину хвилі?
  - а) детектор
  - б) світлофільтр
  - в) монохроматор
4. Чому дорівнює 1 Ангстрем (Å) в нм?
  - а) 5 нм
  - б) 10 нм
  - в)  $10^{-1}$  нм
5. Зазначте в якій послідовності розташовуються області електромагнітного спектру (зі збільшенням довжини хвилі):
  - а) радіохвилі
  - б) УФ випромінювання
  - в) ІЧ випромінювання
  - г) видима ділянка світла
  - д) рентгенівське випромінювання
6. Які методи належать до коливальної спектроскопії?
  - а) ЯМР і ЕПР
  - б) ІЧ і КР спектроскопії
  - в) УФ і Рентгенівська спектроскопія

7. Які розчинники використовуються в ІЧ-спектроскопії?

а)  $H_2O$       б) Хлороформ      в)  $CCl_4$       г) Хлороформ і  $CCl_4$

8) Як ви вважаєте чи доцільно використовувати комп'ютерні технології при вивченні спектрографічних методів аналізу?

9) Як ви пропонуєте застосувати комп'ютер при вивченні спектрографічних методів аналізу?

Завдання вихідного тесту надавали можливість перевірити як рівень знань студентів з щойно завершеної теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання», так і оцінити їх рівень знань стосовно інших спектроскопічних методів, що вивчались раніше.

Таблиця 3.2.1.

Результати вхідного тестування студентів групи XI-16 при вивченні теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання»

Студент №	Оцінка
1	3
2	2,7
3	3,2
4	2,4
5	2,4
6	4
7	2
8	2
9	3
10	3
11	4
12	–

Завдання кінцевого тесту наведені нижче.



**Вихідний тест**

1. Який ефект входить в основу спектроскопії комбінаційного розсіювання?

Виберіть одну відповідь:

- a. Непружне розсіювання
- b. Пружне розсіювання
- c. Тіндалевське розсіювання

2. Знайдіть відповідності:

- |   |   |   |                          |
|---|---|---|--------------------------|
| 1 | Розсіювання, при якому молекула втрачає енергію         | a | Релеевське розсіювання   |
| 2 | Розсіювання, при якому молекула отримує енергію         | b | Стоксове розсіювання     |
| 3 | Розсіювання, при якому молекула не змінює своєї енергії | c | Антистоксове розсіювання |

3. В яких одиницях представлена вісь ОХ в спектрах КР?

- a)  $\text{см}^{-1}$  ;                      b) мкм;                      c) нм

4. Що використовується в якості джерела випромінювання в спектрометрах комбінаційного розсіювання?

Виберіть одну або декілька відповідей:

- a. Лазер
- b. Лампа розжарювання
- c. Штифт Нернста
- d. Ртутно-кварцова лампа

5. Які речовини не підходять для дослідження методом спектроскопії комбінаційного розсіювання?

Виберіть одну відповідь:

- a. Які флюоресціюють
- b. Забарвлені
- c. Забарвлені і які флуоресціюють

6. При знятті яких спектрів використовують воду як розчинник?

Виберіть одну або декілька відповідей:

- a. КР спектр
- b. ІЧ спектр
- c. Електронний спектр

Таблиця 3.2.2.

Результати вхідного тестування студентів групи XI-16 при вивченні теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання»

№студента	Оцінка
1	4
2	4,5
3	3
4	4
5	4,5
6	4,5
7	3
8	5
9	3,5
10	4,5
11	5
12	4

Задля зручності порівняння результатів вхідного і вихідного тестувань, можна оцінки, отримані студентами умовно розподілити за рівнями навчальних досягнень (табл. 3.2.3).

Результати вхідного тестування засвідчили такий розподіл студентів за рівнями навчальних досягнень при вивченні спектральних методів аналізу:

початковий (18,18%), посередній (63,64%), достатній (18,18%) та високий (0%).

Таблиця 3.2.3.

Відповідність набраних студентами під час тестування балів рівням навчальних досягнень

Кількість балів	Рівень навчальних досягнень
$\leq 2$	початковий
$> 2$	посередній
$\geq 3,5$	достатній
$\geq 4,5$	високий

Аналогічним чином було опрацьовано і результати вихідного тестування, згідно яких розподіл студентів за рівнями навчальних досягнень виглядає так: початковий (0%), посередній (16,67%), достатній (33,33%) та високий (50%).



Значне збільшення кількості студентів з достатнім та високим рівнем навчальних досягнень може свідчити про те, що методика викладання теми

«Спектроскопія комбінаційного розсіювання» і застосування розробленого методичного комплексу були ефективними і досягли поставлених задач. Також покращення навчальних досягнень студентів засвідчує і вплив навчального матеріалу, що вивчався у межах теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання», на загальну їх обізнаність у галузі спектроскопічних методів дослідження.

Слід зазначити, що ці результати є орієнтовними, оскільки обсяг вибірки респондентів дослідження є надто малим, проте вони принаймні засвідчують можливість поліпшення якості вивчення спектральних методів аналізу взагалі, та спектроскопії комбінаційного розсіювання зокрема, шляхом більш детального розгляду теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» та залученням до навчального процесу засобів інформаційно-комунікаційних технологій.

Цікавими також є пропозиції та ставлення студентів щодо методики викладання спектрографічних методів аналізу та місця інформаційно-комунікаційних технологій в ній, які вони висловили у відповідях на запитання 8 та 9 вхідного тесту.

Всі були згодні, що доцільно використовувати комп'ютерні технології при вивченні спектрографічних методів аналізу. На 9 запитання більшість відповіла, що комп'ютерні технології необхідні для побудови калібрувальних графіків та вирішення складних рівнянь і задач. Один студент відповів, що вони необхідні для побудови таблиць спектрів. Тобто можна зробити висновок, що до початку викладання теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» всі студенти, крім одного не усвідомлювали, що комп'ютерні технології можна використовувати для ідентифікації сполук за спектрами.

### **Висновки до розділу 3**

1. Викладання теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» у межах модулю 1 «Інструментальні методи аналізу. Спектроскопія»

навчального курсу «Фізико-хімічні методи аналізу» проводилось окремо у рамках експерименту. Основними методичними труднощами даної теми є високий рівень складності теоретичного матеріалу, насичений як математичними, так і графічними залежностями, а також відсутність можливості провести повноцінні лабораторні роботи з використанням даного методу і закріпити отримані теоретичні знання.

2. У процесі дослідження було розроблено конспект лекції на тему «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» та мультимедійну презентацію до неї, методичні рекомендації до проведення лабораторної роботи та комплекти завдань для тестування студентів. Усе разом це склало методичний комплект з вивчення теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» у межах навчального курсу «Фізико-хімічні методи аналізу», що може бути досить легко інтегрованим у загальний методичний комплект цієї дисципліни. Створені компоненти методичного комплексу пройшли апробацію у 2018 році у Криворізькому державному педагогічному університеті під час вивчення дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу» студентами другого курсу спеціальності 014.06 Середня освіта (Хімія).

3. Через те, що теоретичні засади спектроскопії комбінаційного розсіювання складні для сприйняття студентами, нами запропонована підтримка засобами інформаційно-комунікаційних технологій лекційного матеріалу. ІКТ надали можливість знайти відповідний матеріал та створити пояснювальні схеми, таблиці, в тому числі і таблиці порівняння методів ІЧ-спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання, знайти приклади інфрачервоних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання, що надало можливість краще візуалізувати, структурувати та урізноманітнити лекційний матеріал.

4. З метою оцінювання результативності розробленого методичного комплексу та доцільності експериментальної деталізації змістового модулю 1 «Інструментальні методи аналізу. Спектроскопія» шляхом виділення на

вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання 2 годин лекцій та 2 годин лабораторних занять, були проведені тестування серед студентів-слухачів курсу. Одне тестування було проведене до початку вивчення теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання», а інше – після завершення її викладання. Питання тестів створювались з таким розрахунком, щоб виявити вплив використання розробленого методичного комплексу на загальний рівень знань студентів зі спектроскопічних методів аналізу, а також їх ставлення до організації та проведення лекційного то лабораторного заняття з теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» із застосуванням розробленого методичного комплексу.

5. Результати вхідного тестування засвідчили такий розподіл студентів за рівнями навчальних досягнень при вивченні спектральних методів аналізу: початковий (18,18%), посередній (63,64%), достатній (18,18%) та високий (0%). Аналогічним чином було опрацьовано і результати вихідного тестування, згідно яких розподіл студентів за рівнями навчальних досягнень виглядає так: початковий (0%), посередній (16,67%), достатній (33,33%) та високий (50%).

6. Значне збільшення кількості студентів з достатнім та високим рівнем навчальних досягнень може свідчити про те, що методика викладання теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» і застосування розробленого методичного комплексу були ефективними і досягли поставлених задач. Також покращення навчальних досягнень студентів засвідчує і вплив навчального матеріалу, що вивчався у межах теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання», на загальну їх обізнаність у галузі спектроскопічних методів дослідження. Результати отримані в ході тестування студентів є орієнтовними, оскільки розмір вибірки респондентів є надто малим, проте їх достовірність, як і удосконалення створеного методичного комплексу, можна буде здійснити у майбутньому під час вивчення відповідної теми іншими групами студентів.

## ВИСНОВКИ

1. Спектроскопія комбінаційного розсіювання чи раманівська (назва на честь одного з її першовідкривачів) спектроскопія була винайдена у 1920-х роках. Поява спектрів комбінаційного розсіювання обумовлена зміною напрямку поширення випромінювання. Велика частина випромінювання, яка розсіюється зразком, має ту саму частоту, що й випромінювання, яке падає на зразок. Тим не менш, деяка кількість випромінювання, що розсіяна зразком, матиме частоту, зміщену по відношенню до частоти вихідного випромінювання. Цей ефект можна пояснити за допомогою класичної та квантової теорії: класична теорія пояснює виникнення комбінаційного розсіювання світла через явище деформації молекули при взаємодії з електромагнітним полем – поляризованості молекули; квантова теорія пояснює механізм виникнення комбінаційного розсіювання через явище обміну енергією між фотонами та електронними оболонками молекул.

2. Розрізняють дві частоти комбінаційного розсіювання: стоксовий (червоний) супутник і антистоксовий (фіолетовий) супутник. Вони відрізняються частотою  $\nu_R = \nu_0 \pm \nu_S$ , а також інтенсивністю – інтенсивність стоксового супутника вища, ніж антистоксового.

3. Спектроскопія комбінаційного розсіювання та інфрачервона спектроскопія є методами, які доповнюють один одного: коливання, які сильно проявляються в інфрачервоному спектрі (сильні диполі) зазвичай слабо виявляються в спектрі комбінаційного розсіювання, і навпаки – слабо поляризовані групи дають досить потужні, у порівнянні з інфрачервоним спектром, сигнали у спектрі комбінаційного розсіювання.

4. Спектроскопія комбінаційного розсіювання може бути використана як для ідентифікації хімічних сполук, так і для кількісного їх визначення:

– присутність речовини в розчині, що аналізується, визначається за характерними лініями спектру. Кожна певна речовина, кожен матеріал має

свій власний, індивідуальний спектр комбінаційного розсіювання, який є для нього аналогом «відбитку пальців»;

– у спектроскопії комбінаційного розсіювання застосовується два методи визначення концентрації: метод з використанням еталонної речовини і метод з використанням інтенсивності ліній індивідуальних речовин.

5. Сучасний фахівець у галузі хімічного аналізу повинен мати уявлення про метод спектроскопії комбінаційного розсіювання (його переваги та недоліки, особливості практичного втілення та області застосування), оскільки цей метод знаходить дуже широке застосування у практиці хімічного аналізу. Саме цим і обумовлена необхідність уведення теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» до навчальних програм дисциплін пов'язаних із вивченням фізико-хімічних методів аналізу для майбутніх хіміків та фармацевтів. Проте аналіз навчальних планів та робочих програм різних закладів вищої освіти України показав, що тема «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» вивчається у кількох вищих навчальних закладах, причому в більшості випадків на лекційні та лабораторні заняття виділяється недостатньо часу, що можна пояснити недостатнім поширенням цього методу аналізу у дослідницьких та навчальних лабораторіях через високу вартість обладнання для його здійснення.

6. Застосування ІКТ у навчальному процесі, зокрема дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу», має на меті зробити процес навчання більш зручним, ефективним та цікавим, а також надає можливість ознайомитись із передовими досягненнями науки у відповідних галузях, скористатись сучасними інформаційними ресурсами, розвинути навички роботи з комп'ютерним та мережним обладнанням, що є важливою компетентністю будь-якого сучасного фахівця у галузі хімії. Використання ІКТ у навчальному процесі впливає на характер навчально-пізнавальної діяльності студентів, зокрема активізує самостійну роботу студентів шляхом залучення до навчального процесу різних електронних засобів навчального призначення.



7. При вивченні теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» найбільш придатними та ефективними засобами ІКТ підтримки навчальної діяльності студентів є, на нашу думку, засоби створення та відтворення мультимедійних презентацій, навчальних відеоматеріалів, а також ресурси мережі Інтернет (бази даних, спектрів, електронні навчальні ресурси тощо). Використання електронних баз даних спектрів комбінаційного розсіювання надало можливість автоматизувати і прискорити процес пошуку відповідних спектрів, а також забезпечує підвищення якості засвоєння навчального матеріалу, оскільки їх аналіз під час занять надає можливість і візуалізувати досить складний для сприйняття матеріал, і отримати певні практичні навички роботи із відповідними спектрами.

8. Оскільки різноманітні засоби ІКТ, у тому числі засоби підтримки дистанційного навчання, надають можливість реалізувати різні форми роботи студентів (очну, самостійну та дистанційну), задля підвищення ефективності навчального процесу та його осучаснення було використано ресурси системи Moodle на сайті Криворізького державного педагогічного університету, де було створено відповідні електронні матеріали для вивчення теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання».

9. Створений методичний комплект з вивчення теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання», що включав конспект лекції на тему «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» та мультимедійну презентацію до неї, методичні рекомендації до проведення лабораторної роботи та комплекти завдань для тестування студентів, пройшов апробацію у 2018 році у Криворізькому державному педагогічному університеті під час вивчення дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу» студентами другого курсу спеціальності 014.06 Середня освіта (Хімія).

10. З метою оцінювання результативності розробленого методичного комплексу та доцільності експериментальної деталізації змістового модулю 1 «Інструментальні методи аналізу. Спектроскопія» шляхом виділення на

вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання 2 годин лекцій та 2 годин лабораторних занять, були проведені тестування серед студентів-слухачів курсу. Порівняння результатів вхідного та вихідного тестувань може свідчити про те, що методика викладання теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання» і застосування розробленого методичного комплексу були ефективними і досягли поставлених задач. Також покращення навчальних досягнень студентів засвідчує і вплив навчального матеріалу, що вивчався у межах теми «Спектроскопія комбінаційного розсіювання», на загальну їх обізнаність у галузі спектроскопічних методів дослідження. Результати отримані в ході тестування студентів є орієнтовними, оскільки розмір вибірки респондентів є надто малим, проте їх достовірність, як і удосконалення створеного методичного комплексу, можна буде здійснити у майбутньому під час вивчення відповідної теми іншими групами студентів.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Inexpensive Raman Spectrometer for Undergraduate and Graduate Experiments and Research [Електронний ресурс] / Christian Mohr, Claire L. Spencer, and Michael Hippler // Journal of Chemical Education, 2010. – 87 (3). – С. 326-330 – Режим доступу: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed800081t>
2. Instrumental Chemical Analysis [Електронний ресурс] / The University of Newcastle – Режим доступу: <https://www.newcastle.edu.au/course/CHEM3110>
3. Modern Analytical Techniques, Chemical Data Analysis and GLP [Електронний ресурс] / University College Cork – Режим доступу: <https://www.ucc.ie/admin/registrar/modules/?mod=CM6012>
4. Raman Spectroscopy as the Method of Detection for Constructing a Binary Liquid – Vapor Phase Diagram [Електронний ресурс] / Debra J. Scardino, Austin A. Howard, Matthew D. McDowell, and Nathan I. Hammer // Journal of Chemical Education, 2011. – 88 (8). – С. 1162-1165 – Режим доступу: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed100016g>
5. Smekal A. Zur Quantentheorie der Dispersion / A. Smekal // Die Naturwissenschaften. – 1923. – Iss. 11 (43). – P. 873–875.
6. Sutton Sarah C. Introducing Students to a Synthetic and Spectroscopic Study of the Free Radical Chlorine Dioxide [Електронний ресурс] / Sarah C. Sutton, Walter E. Cleland, and Nathan I. Hammer // Journal of Chemical Education, 2017. – 94 (4). – С. 515-520 – Режим доступу: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jchemed.6b00599>
7. The Nobel Prize in Physics 1930 [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1930/index.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/index.html).

8. Use of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy in Inorganic Syntheses for an Upper-Level Exploratory Lab [Електронний ресурс] / Robin M. Bright, Caryn S. Seney, Sarah Wright // Journal of Chemical Education, 2007. – 84 (1). – С. 132 – Режим доступу: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed084p132>
9. Беленкова И. В. Использование видеоматериалов в образовательном процессе / И. В. Беленкова // Инновации в профессиональном и профессионально-педагогическом образовании : материалы 22-й Международной научно-практической конференции, 18-20 апреля 2017 г., г. Екатеринбург / Рос. гос. проф.-пед. ун-т. – Екатеринбург : Издательство РГППУ, 2017. – С. 192-194.
10. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл. – М. : Мир, 1985. – 384 с.
11. Бичкова А. В. Методика вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання з використанням комп'ютерних технологій у ВНЗ / А. В. Бичкова // Експериментальні та теоретичні дослідження в сучасних науках: матеріали Міжнародної науковопрактичної конференції 5 серпня 2018 року у м. Суми: зб. наук. праць «ЛОГОС» / відп. за випуск Голденблат М.А. // ГО «Європейська наукова платформа». – Обухів: Друкарня ФОП Гуляєва В.М., 2018. – Т.3. – с. 120.
12. Біофізика, фізичні методи аналізу та метрологія: Робоча програма – Львів: ЛНМУ ім. Данила Галицького, 2015. – 30 с.
13. Бурдейна Н. Б. Використання мультимедійних презентацій на лекційних заняттях з фізики / Н. Б. Бурдейна, Л. Ю. Благодаренко, М. І. Шут // Збірник наукових праць Кам'янець–Подільського національного університету імені Івана Огієнка. Серія педагогічна – Кам'янець-Подільський, 2013. – №19. – С. 264 – 267.

14. Васильев В. П. Аналитическая химия: в 2 ч. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов. / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1989. – 384 с.
15. Граселли Дж. Применение спектроскопии КР в химии / Дж. Граселли, М. Снейвили, Б. Балкин. – М.: Мир, 1984. – 216 с., ил.
16. Гуревич Р. С. Інформаційно-комунікаційні технології в професійній освіті майбутніх фахівців / Р. С. Гуревич, М. Ю. Кадемія, М. М. Козяр ; за ред. член-кор. НАПН України Гуревича Р. С. – Львів: Вид-во «СПОЛОМ», – 2012. – 502 с.
17. Гуржій А. М., Жук Ю. О., Волинський В. П. Засоби навчання: навчальний посібник. – К., ІЗМН, 1997. – 208 с.
18. Дистанційна освіта [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://mon.gov.ua/ua/osvita/visha-osvita/distancijna-osvita>
19. Європейська конвенція про захист культурної спадщини у формі аудіо-відео творів (ETS N 183) [Електронний ресурс] / Рада Європи. – 8 листопада 2001. – Режим доступу : [http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/994\\_569](http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/994_569).
20. Зміни та доповнення до робочої програми з дисципліни «Фізичні методи аналізу та метрологія» – Харків: НФаУ, 2015. – 5 с.
21. Золотарев В. М. Методы исследования материалов фотоники: элементы теории и техники. Учебное пособие. / В. М. Золотарев. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. – 275 с.
22. Інформація о методі рамановської (КР) спектроскопії [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [http://www.laserportal.ru/content\\_429](http://www.laserportal.ru/content_429)
23. Коваль Т. І. Підготовка викладачів вищої школи: інформаційні технології у педагогічній діяльності: навч.-метод. посіб [Електронний ресурс] / Т. І. Коваль, С. О. Сисоєва, Л. П. Сущенко. – К. : Вид. центр

- КНЛУ. – 2009. – 380 с. – Режим доступа до ресурсу:  
<https://nmetau.edu.ua/file/131.pdf>
24. Комбинационного рассеяния спектроскопия // Химическая энциклопедия: В 5 т.: Даффа – Меди / Под ред.: Кнунянц И. Л. – М. : Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 671 с.
25. Комбинационное рассеяние света [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу :  
[https://ru.wikipedia.org/wiki/Комбинационное\\_рассеяние\\_света](https://ru.wikipedia.org/wiki/Комбинационное_рассеяние_света).
26. Комбинационное рассеяние света. Лабораторная работа № 4 / [Горяга Г. И., Дегтерева В. В., Красильников С. С. и др.]; под ред. С. С. Красильников. – Учеб. пособие. – М. : Издательский отдел УНЦ ДО, 2005. – 26 с.
27. Крупський Я. В. Тлумачний словник з інформаційно–педагогічних технологій : словник/ Я. В. Крупський, В. М. Михалевич. – Вінниця: ВНТУ, 2010. – 72с.
28. Купцов А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров (Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров) / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
29. Кэри П. Применения спектроскопии КР и РКР в биохимии: Пер. с англ. / П. Кэри — М.: Мир, 1985, — 272 с., ил.
30. Ларионов А. И. Нанометрология: Спектроскопия комбинационного рассеяния [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу:  
[http://www.nanometer.ru/2017/12/10/skr\\_528285.html](http://www.nanometer.ru/2017/12/10/skr_528285.html)
31. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу:  
<http://kirensky.ru/ru/institute/labs/lms/ramansp>
32. Нарушевич А. Г. Использование мультимедийных презентаций в учебном процессе [Электронный ресурс] / А.Г. Нарушевич // Первое

- сентября. – 2010. – №10. – Режим доступа : [http://rus.1september.ru/view\\_article.php?id=201001002](http://rus.1september.ru/view_article.php?id=201001002).
- 33.Общее представление аналитических рамановских систем [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://www.youtube.com/watch?v=4-SF8iYLEdw>.
- 34.Орешенкова Е. Г. Спектральный анализ: Учебник для техникумов / Е. Г. Орешенкова. – М. : Высшая школа, 1982. – 375с.
- 35.Основы аналитической химии : в 2 т. / [Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 1996. – Т. 2. – 461 с.
- 36.Полюга Г. Використання мультимедійних технологій у навчальному процесі ВНЗ / Галина Полюга [Електронний ресурс] // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія: педагогіка– 2008 – №8. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/vikoristannya-multimediynih-tehnologiy-u-navchalnomu-protsesi-vnz>.
- 37.Про затвердження Положення про дистанційне навчання [Електронний ресурс] : Постанова Кабінету Міністрів України № 466 від 25.04.2013 р. — Режим доступа : <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0703-13>.
- 38.Робоча програма дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу речовин» – Кривий Ріг: КПУ, 2015. – 13 с.
- 39.Система електронного навчання ВНЗ на базі MOODLE: Методичний посібник / Ю. В. Триус, І. В. Герасименко, В. М. Франчук // За ред. Ю. В. Триуса. – Черкаси. – 220 с.
- 40.Спектральна база даних для мінералів [Електронний ресурс] – Режим доступа : <http://ruff.info/>
- 41.Спектральна база даних для органічних сполук [Електронний ресурс] – Режим доступа : [https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi)

42. Стенсел Дж. Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе / Дж. Стенсел. – М. : Мир, 1994. – 254 с.
43. Сущинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов / М. М. Сущинский. – М. : Наука, 1969. – 576 с.
44. Тестування як ефективний метод перевірки професійної компетентності студентів [Електронний ресурс] – Режим доступу: [https://ru.osvita.ua/school/lessons\\_summary/edu\\_technology/15024/](https://ru.osvita.ua/school/lessons_summary/edu_technology/15024/)
45. Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук: Робоча програма навчальної дисципліни – Одеса: ОНУ ім. І.І. Мечнікова, 2013. – 10 с.
46. Фізичні методи дослідження наноматеріалів та композитів: Навчальна програма курсу. – Запоріжжя: ЗНУ, 2007. – 7 с.
47. Фізичні методи дослідження: Робоча навчальна програма – К: КНУ ім Т. Шевченка, 2009. – 20 с.
48. Фізичні методи дослідження: Робоча програма навчальної дисципліни – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2016. – 11с.
49. Фіцула М. М. Педагогіка вищої школи : Навч. посіб / М. М. Фіцула. – К.: Академвидав, 2014. – 456 с.
50. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа / Г. Юинг. – М.: Мир, 1989. – 608 с.



## ДОДАТКИ

## ДОДАТОК А

### Портативний спектрометр NanoRam

Портативний спектрометр NanoRam є компактним спектрометром комбінаційного розсіювання з вбудованою комп'ютерною системою, який має широку область застосування в різних галузях промисловості. Розроблений для можливості користування нефахівцями, прилад NanoRam дуже простий у використанні, управляється однією рукою, використовується для ідентифікації та перевірки матеріалів. Використовуючи переваги спектроскопії комбінаційного розсіювання, такі як простота підготовки зразків, проведення аналізу на робочому місці, висока роздільна здатність як для якісного, так і для кількісного аналізу, можливість аналізувати органічні та неорганічні речовини, NanoRam одночасно знижує витрати і підвищує продуктивність. Зображення NanoRam представлено на Рис. Д.В.1.



Рис. Д.В.1. Спектрометр NanoRam.

Характерні особливості:

- не потребує пробопідготовки зразка (аналіз проводиться через прозорі контейнери);
- високоселективна і точна перевірка матеріалів на придатність/непридатність;

- програмне забезпечення розроблене відповідно до CFR 21 (фармакологічна промисловість);
- захищене з'єднання через Інтернет;
- приймач з термоелектронним охолодженням забезпечує високі межі детектування, стабільність і відтворюваність вимірів;
- великий сенсорний дисплей на полімерно-органічних світлодіодах, зі зручним для користувача інтерфейсом, призначений для користувачів, які не є технічними фахівцями;
- пило- та волого захищений корпус.

#### Сфери застосування:

- ідентифікація пентаеритриттетранітрату (PETN), гексогена (RDX), тринітротолуолу (TNT) і сполучних речовин у складі вибухових матеріалів;
- аналіз невідомих порошків, рідин і гелів;
- ідентифікація та аналіз токсичних розчинів і складових біологічної зброї;
- неруйнівна ідентифікація наркотичних препаратів;
- ідентифікація сировини при виробництві харчових продуктів;
- розпізнавання бактерій і / або забруднюючих речовин у продуктах харчування;
- ідентифікація лікарських добавок: підсилювачів смаку у фруктових напоях;
- аналіз забруднених або помилково маркованих хімікалій;
- ідентифікація відмінностей алмазу від силікату цирконію;
- ідентифікація фальсифікованих ліків;

#### Специфікація:

- Довжина хвилі збудження – 785 нм  $\pm 0,5$  нм, стабільність  $< 0,5$  см<sup>-1</sup>.  
ширина лінії  $< 2,0$  см<sup>-1</sup>.

- Вихідна потужність лазера – 300 мВт, макс. регулювання з кроком 10%.
- Спектральний діапазон – від  $176 \text{ см}^{-1}$  до  $2900 \text{ см}^{-1}$ .
- Спектральна роздільна здатність –  $\sim 9 \text{ см}^{-1}$  при 912 нм.
- Тип детектора – ПІ охолоджуюча, лінійна ПЗС-матриця.
- Екран – Сенсорний екран високої яскравості.
- Сканер штрих-коду – Лінійний і 2D стандартний.
- Програма: NanoRam® OS (вбудований), NanoRam® ID (ПК).
- Формати даних: .txt, .csv, .spc.
- Зв'язок: локальна мережа, WiFi.
- Батарея що перезаряджається: іон-літієва батарея, > 5 годин роботи.
- АС адаптер: Вихід: DC 12 В, 2 А мінімум.
- Вага: 1,2 кг.
- Розміри: 22 см x 10 см x 5 см.
- Робоча температура: від  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $+40 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Температура при зберіганні: від  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $+60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## ДОДАТОК Б

### Спектрометр комбінаційного розсіювання Horiba Jobin Yvon T64000

На Рис. Д.В.2. зображений спектрометр комбінаційного розсіювання Horiba Jobin Yvon T64000



Рис. Д.В.2. Спектрометр комбінаційного розсіювання Horiba Jobin Yvon T64000

Основні характеристики:

- Потрійний монохроматор. Можливі два режими: з додаванням і відніманням дисперсії
- Робочий діапазон частот  $0.5-8000 \text{ см}^{-1}$  (залежить від довжини хвилі збудження та якості зразка)
- Роздільна здатність в режимі віднімання дисперсії: від  $0.2 \text{ см}^{-1}$  (стандартно  $2 \text{ см}^{-1}$ ) при збудженні  $514 \text{ нм}$ .
- Збудження  $\text{Ar}^+$  лазер:  $514 \text{ нм} - 2,2 \text{ Вт}$ ;  $488 \text{ нм} - 1,5 \text{ Вт}$ ;  $514 \text{ нм} - 2,7 \text{ Вт}$ ;  $476 \text{ нм} - 0,8 \text{ Вт}$ ;  $458 \text{ нм} - 0,4 \text{ Вт}$ ;  $454 \text{ нм} - 0,1 \text{ Вт}$ ; (Можливе використання іншого лазера)
- Можливо дослідження рідких і твердих речовин в стандартних умовах.

- Температурний діапазон:
  - в мікрокамері 80-850 К;
  - в макрокамері 10-350 К, 200-750 К (потрібна роздільна установка)
- Діапазон тисків: 0.1-25 ГПа; + Температура 297-673 К
- Розмір зразка:
  - в температурній мікрокамері товщина 1.5 мм розмір  $8 \times 8 \text{ мм}^2$
  - в температурній макрокамері товщина 5 мм розмір до  $20 \times 20 \text{ мм}^2$
  - в камері високого тиску  $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ мм}^3$
- Має мікроскопічну приставку. Область фокусування 5 мкм.  
Області застосування:
  - визначення наявності речовини в сумішах твердих і рідких речовин;
  - реєстрації змін структури речовини, фазових переходів в твердому тілі при температурах 520-930 К;
  - визначення чистоти матеріалів;
  - характеристики якості синтезу нових речовин;
  - визначення неоднорідного просторового розподілу включень речовин-домішок у зразку зі складанням карти розподілу домішки;
  - вивчення динаміки хімічних процесів за часом;
  - експрес-контроль технологічних виробництв.