

Н. В. Фатеев

Комбинационное рассеяние света

Оборудование: непрерывный He-Cd лазер ($\lambda = 441.6$ нм $P_{\text{вых}} = 20$ мВт), дифракционный монохроматоре МДР-41 с блоком управления, фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-100) с источником питания, кювета с исследуемым веществом, оптическая система для фокусировки лазерного излучения в кювету, линза для фокусировки рассеянного излучения на входную щель монохроматора, АЦП (аналого-цифровой преобразователь) и компьютер.

Цель работы: изучение явления спонтанного комбинационного рассеяния света и определение собственных частот колебаний молекулы CCl_4 .

Введение

Начиная с 1926 г., Л.И. Мандельштам¹ и Г.С. Ландсберг² развернули в МГУ экспериментальное изучение молекулярного рассеяния света в кристаллах. В результате этих исследований 21 февраля 1928 г. они обнаружили эффект комбинационного рассеяния света. О своем открытии они сообщили на коллоквиуме от 27 апреля 1928 г. Позднее опубликовали соответствующие научные результаты в советском и двух немецких журналах. В том же 1928 г. индийские ученые Ч.В. Раман³ и К.С. Кришнан⁴ искали некую комптоновскую компоненту рассеянного солнечного света в жидкостях и парах. Неожиданно для себя они обнаружили явление комбинационного рассеяния света. По словам самого Рамана: «Линии спектра нового излучения в первый раз удалось наблюдать 28 февраля 1928 года». Таким образом, комбинационное рассеяние света индийские физики впервые наблюдали на неделю позже, чем Ландсберг и Мандельштам. Тем не менее, Нобелевская премия по физике 1930 года была присуждена лишь одному Раману (по досадной ошибке Нобелевского комитета), а комбинационное рассеяние света в иностранной литературе с тех пор носит название «эффект Рамана».

¹ Мандельштам Леонид Исаакович (1879-1944), советский физик. В 1928г. открыл (совместно с Г. С. Ландсбергом) комбинационное рассеяние света в кристаллах, провел основополагающие исследования по нелинейным колебаниям, академик АН СССР (1929), Ленинская премия (1931), Сталинская премия (1942). В честь него назван кратер (кратер Мандельштама) на обратной стороне Луны.

² Ландсберг Григорий Самуилович (1890-1957), советский физик. В 1928г. (совместно с Л. И. Мандельштамом) открыл явление комбинационного рассеяния света, положил начало отечественной спектроскопии органических молекул и изучению межмолекулярных взаимодействий в газах, жидкостях и твердых телах, разработал методы спектрального анализа металлов и сплавов (Государственная премия СССР, 1941), сложных органических смесей, в том числе моторного топлива, автор известного курса оптики, редактор популярного «Элементарного учебника физики. Награжден 2 орденами Ленина, а также медалями.

³ Раман Чандрасекхара Венката (1888-1970), индийский физик. В 1928 открыл (совместно с К.С. Кришнаном в Университете Калькутты) явление комбинационного рассеяния света. Нобелевская премия по физике 1930 года была одному присуждена присуждена Ч.В. Раману за работы по рассеянию света и за открытие эффекта, названного по его имени. В 1941 награжден медалью Франклина, Бхарат Ратна (1954), ленинская премия мира (1957).

⁴ Кришнан Кариманикам Сриниваса (1898-1961), индийский физик. В 1928 открыл (совместно с Ч.В. Раманом) явление комбинационного рассеяния света. В 1954 году и награжден Падма от правительства Индии в 1954 году, первым лауреат престижной премии Bhatnagar (1958).

Комбинационное рассеяние света (КР) — рассеяние в газах, жидкостях и кристаллах, сопровождающееся заметным изменением частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния света, при КР в спектре рассеянного излучения наблюдаются спектральные линии, отсутствующие в линейчатом спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появляющихся линий (называемых комбинационными линиями или спутниками) определяется молекулярным строением вещества. Комбинационное рассеяние света, это очень интересное и важное с точки зрения применений физическое явление. Ландсберг и Мандельштам искали в спектре света, рассеянного кристаллами кристаллического кварца, новые дискретные спектральные линии, вызванные модуляцией рассеянного света упругими тепловыми волнами, частоты которых лежат на акустической ветви дисперсионной кривой. Нашли они, однако, новые линии, возникшие в результате модуляции рассеянного света более высокими частотами, лежащими на оптической ветви дисперсионной кривой,— комбинационное рассеяние света. Раман и Кришнан искали в свете, рассеянном жидкостями и парами, свет измененной частоты, предполагая, что существует оптический аналог эффекта Комптона, а обнаружили комбинационное рассеяние света.

Один из физиков высказался по поводу КР: «Этого не может быть, потому что если бы это было так, то это означало бы, что мы видим, как «говорит» молекула». Такое удивление можно понять. Действительно, ведь это было впервые, когда взаимодействие света с веществом, «пассивным» и неподвижным, в отсутствие внешних электрических и магнитных полей приводит к появлению в спектре дополнительных спектральных линий. Теперь это явление известно всем из общего курса физики и кажется естественным, но 80 лет назад оно казалось чудом. Возникающие дополнительные линии являются комбинацией частот возбуждающего света с частотой собственных колебаний вещества, поэтому Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам назвали это новое явление комбинационным рассеянием света.

Спектры комбинационного рассеяния являются одним из случаев молекулярных спектров, в которых проявляется строение и состав молекулы. Спектроскопия комбинационного рассеяния широко используется в химии и биохимии как аналитический метод. Кроме этого спектры комбинационного рассеяния позволяют получать информацию о динамике в веществе (например, о скорости релаксационных процессов).

Краткая теория

При прохождении света через вещество рассеяние света отмечается только на неоднородностях среды, оно становится существенным, когда эти неоднородности по своим размерам приближаются к длине волны падающего света. Одним из видов неоднородностей в чистом веществе могут быть флуктуации плотности, возникающие вследствие теплового движения молекул. Рассеяние, происходящее на флуктуациях плотности, называется молекулярным или рэлеевским, оно происходит без изменения частоты рассеянного света (по сравнению с падающим). Сущность же комбинационного рассеяния состоит в появлении в спектре рассеянного света новых частот, являющихся комбинациями частот падающего излучения и собственных частот молекулы (колебательных и вращательных).

Современная квантовомеханическая теория комбинационного рассеяния позволяет объяснить основные экспериментальные факты. Вместе с тем, наиболее общие закономерности могут быть получены на основе использования классической теории, привлекая квантовые представления лишь в тех случаях, когда без них невозможно обойтись.

Будем рассматривать взаимодействие фотонов с атомами (и сами фотоны), используя классическую электродинамику, а состояния атома описывать с помощью квантовомеханических представлений. При прохождении электромагнитной волны в веществе индуцируется дипольный момент за счет смещения электронов в поле волны от положения равновесия. Соответственно у каждой частицы появляется дипольный момент:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (1)$$

где α — поляризуемость частицы.

Переменное поле световой волны приводит к вынужденным колебаниям дипольного момента \vec{p} с частотой падающего излучения ν_0 , т. е. частицы среды превращаются в колеблющиеся элементарные диполи. Эти диполи испускают вторичные электромагнитные волны той же частоты ν_0 , обуславливающие при оптических неоднородностях (например, из-за флуктуаций плотности молекул) рассеяние света. Именно этот процесс, происходящий без изменения частоты рассеянного света, и называется рэлеевским рассеянием.

Будем считать, что интенсивность падающего света мала, и поэтому будем рассматривать только линейные по интенсивности процессы. Необходимо также отметить, что в общем случае молекулы могут обладать анизотропией. В этом случае индуцированный дипольный момент \vec{p} не будет совпадать по направлению с электрическим полем \vec{E} . Поэтому, вообще говоря, поляризуемость является тензорной величиной $\alpha = \alpha_{ik}$. Но в дальнейших рассуждениях для простоты будем полагать α скаляром.

Комбинационное рассеяние света возникает вследствие того, что движение электронов в молекуле связано с колебаниями ядер. Взаимное расположение ядер определяет поле, в котором находится электронное облако. Способность электронного облака деформироваться под действием электрического поля электромагнитной волны зависит от конфигурации ядер в данный момент и в случае внутримолекулярных колебаний изменяется с их частотой. И, наоборот, при деформации электронного облака могут возникнуть колебания ядерного остова молекулы.

Сам процесс комбинационного рассеяния можно представить себе как «реакцию» фотона с молекулой,

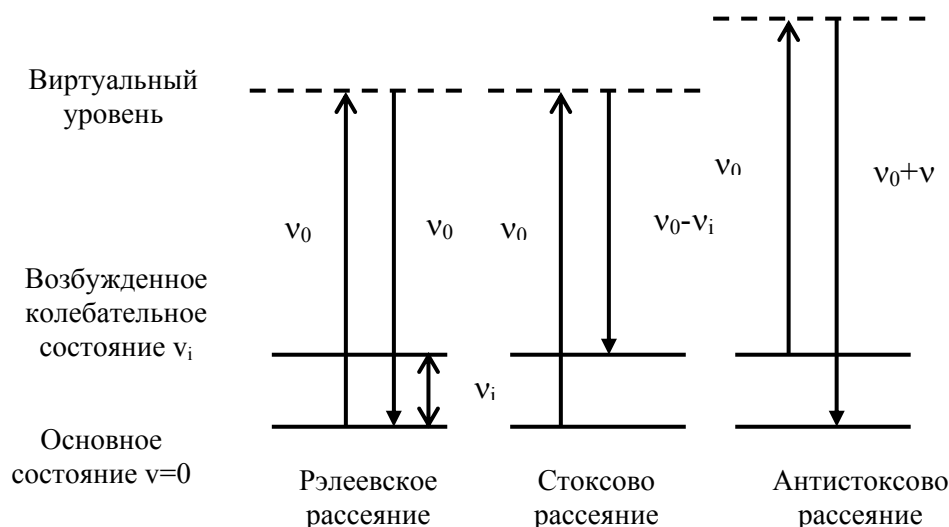


в которой внутренняя энергия молекулы A увеличивается ($E_A \rightarrow E_{A'} = E_A + \Delta E$), а энергия фотона, соответственно, уменьшается ($h\nu_i = h\nu_0 - \Delta E$). Возможен также процесс



в котором молекула, находившаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией, а энергия фотона растет: $h\nu_i = h\nu_0 + \Delta E$ т. е. в спектре рассеянного света, кроме частоты основного излучения, появляются новые компоненты. Эти новые частоты в спектре рассеяния (которые зависят от строения молекулы) и называются компонентами комбинационного рассеяния. Процесс, соответствующий «реакции» (2), дает линии «стоксова» рассеяния, а соответствующий «реакции» (3) – «антистоксова» рассеяния.

Иначе говоря, комбинационное рассеяние света является процессом неупругого рассеяния фотонов, при этом происходит изменение внутреннего состояния молекулы. Молекула переходит из одного энергетического состояния E (описываемого квантовыми числами n, v, j – электронным, колебательным и вращательным соответственно) в другое E_i . В стандартной постановке эксперимента по наблюдению КР исследуемое вещество облучается частотой, на которой данное вещество не поглощает, т. е. квант света недостаточно велик, чтобы перевести молекулу в возбужденное электронное состояние. Однако взаимодействие такого кванта приводит к возмущению электронной оболочки молекулы, которая перестраивается, приводя к изменению колебательного состояния ядерного скелета. При этом молекула переходит в новое колебательное состояние v_i , расположенное выше (например, из $v = 0$ в $v_i = 1$) или ниже исходного v (например, из $v_i = 1$ в $v = 0$). Схематическое изображение переходов при комбинационном рассеянии света приведено на рис. 1.



Возникновение
исходя из предст:

Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней, формирующих спектр КР

быть объяснено
е молекулы со

световой волной определяется поляризуемостью (1). Но сама поляризуемость является характеристикой молекулы, поскольку зависит от строения молекулы. Частота падающего излучения ν примерно на два порядка больше частоты собственных колебаний молекулы ν_i . Поэтому можно считать, что поляризуемость молекулы меняется вместе с ними, а наведенный дипольный момент медленно модулируется.

Полагая, что поляризуемость α зависит от расстояния между ядрами (а точнее, от колебательной координаты q), разложим $\alpha(q)$ в ряд:

$$\alpha(q) = \alpha(0) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 q + \dots \quad (3)$$

Колебательная координата q изменяется по гармоническому закону $q = q_0 \cos(2\pi\nu_i t)$. Поэтому индуцированный под влиянием падающего излучения с напряженностью $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$. Дипольный момент p в молекуле равен:

$$p(t) = \alpha E = \alpha(0) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 E_0 q_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_i)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_i)t] \} \quad (4)$$

Таким образом, из-за модуляции вынужденных колебаний индуцированного дипольного момента колебаниями ядерного остова молекулы в спектре рассеяния появляются новые частоты-спутники, сдвинутые относительно частоты падающего излучения в красную с частотой $(\nu_0 - \nu_i)$ и синюю $(\nu_0 + \nu_i)$ области спектра (соответственно стоксовые и антистоксовые линии КРС). В отличие от рэлеевского, комбинационное рассеяние света некогерентно, поскольку фазы колебаний различных молекул независимы. Заметим, что в соответствии с формулой (4) линии комбинационного рассеяния исчезают, когда $\left| \partial \alpha / \partial q \right|_0 = 0$, иначе говоря, они характеризуют только те движения атомов в молекуле, которые приводят к изменению электрической поляризуемости молекулы.

Аналогично процессам поглощения и испускания света атомами, интенсивность переходов пропорциональна количеству молекул, находящихся в соответствующем состоянии i , которое определяется распределением Больцмана (если начальные и конечные состояния молекулы вырождены, то следует учесть кратность вырождения):

$$N_i = \exp(-h\nu_i / kT) \quad (5)$$

Поэтому число переходов с увеличением ν_i , определяющих интенсивность стоксовых линий, больше чем с его уменьшением. Для характерных колебательных частот порядка 1000 см^{-1} (наиболее часто используемые в спектроскопии комбинационного рассеяния единицы) и комнатной температуры $T = 300 \text{ К}$ большинство молекул находятся в основном состоянии с $\nu = 0$.

Выражения для интенсивности красных (стоксовых) и фиолетовых (антистоксовых) спутников:

$$I_{st} = A(1 - \exp(-h\nu_i / kT))^{-1} \quad (6)$$

$$I_{as} = A^1(1 - \exp(-h\nu_i / kT))^{-1} \exp(-h\nu_i / kT) \quad (7)$$

где $A/A^1 \sim [(v - \nu_i)/(v + \nu_i)]^4$. Из приведенных выражений следует, что при приближении температуры к абсолютному нулю интенсивность красного спутника стремится к некоторому постоянному пределу, между тем как интенсивность фиолетового спутника стремится к нулю, а отношение интенсивностей этих спутников следующее:

$$I_{st} / I_{as} = A / A^1 \exp(h\nu_i / kT) \quad (8)$$

При стоксовом рассеянии с частотой $(\nu - \nu_i)$ молекула из состояния $\nu=0$ переходит в состояние $\nu_i=1$, а при антистоксовом – из $\nu=1$ в $\nu_i=0$. Поскольку из закона распределения Больцмана (5) заселенность состояния $\nu=0$ больше, чем $\nu=1$, интенсивность стоксовых линий всегда выше, чем антистоксовых, поэтому в спектрах обычно измеряют именно стоксовы линии. При повышении температуры, интенсивность антистоксовых линий растет из-за частичного теплового заселения возбужденных колебательных состояний E_i . Интенсивность стоксовых линий КР пропорциональна $(\nu_0 - \nu_i)^4$ при $\nu_0 \ll \nu_{эл}$ ($\nu_{эл}$ – частота электронного перехода), а при $\nu_0 = \nu_{эл}$ резко возрастает (резонансное КР). Согласно классической теории интенсивность линий КР пропорциональна интенсивности возбуждающего излучения.

В рассмотренном изложении не учитывались высшие члены разложения в (3). Учет членов второго порядка приведет к появлению в спектре рассеяния линий с удвоенной частотой нормальных колебаний, а также к комбинации частот двух различных колебаний. Но интенсивность этих линий существенно меньше, чем линий, соответствующих первым членам разложения (соотношения примерно такое же, как между нормальным рамановским рассеянием и рэлеевским).

Таким образом, собственные колебания вещества приводят к появлению в спектре рассеянного света дополнительных частот разной интенсивности, связанных с этими колебаниями, и, следовательно, со структурой вещества. Для молекулы из N атомов количество колебательных степеней свободы равно $3N-6$, а для линейной молекулы $3N-5$. Но в экспериментальных спектрах комбинационного рассеяния в случае молекул, обладающих симметрией, число линий часто оказывается меньшим. Это связано с тем, что некоторые нормальные колебания в симметричных молекулах могут быть вырождены, т. е. число нормальных частот молекулы оказывается меньше числа колебательных степеней свободы. Кроме того, не все нормальные частоты могут наблюдаться в спектре комбинационного рассеяния из-за запрета по соображениям симметрии. Строгие рассуждения о том, какие колебания видны, а какие – нет, в спектре комбинационного рассеяния, основаны на использовании аппарата теории групп [1], которая позволяет классифицировать колебания, определить их вырождение, к какому виду они относятся (валентные или деформационные). Но основные идеи доступны и с помощью качественных рассуждений.

Комбинационное рассеяние света связано с изменением поляризуемости молекул за счет колебаний ядерного скелета молекулы. При этом существенна именно способность к изменению – производная по нормальной координате в уравнении (3), а не величина самой поляризуемости. Поэтому нормальное колебание будет «активно» в спектре комбинационного рассеяния, если оно приводит к таким изменениям поляризуемости. Для сравнения, в инфракрасном поглощении важно изменение величины дипольного момента под действием возбуждающего излучения. Поэтому нормальное колебание «активно» в спектре инфракрасного поглощения, если при данном колебании изменяется дипольный момент молекулы.

Рассмотрим это на примере молекулы CO_2 . Это линейная молекула, поэтому количество колебательных степеней свободы равно 4. На рис. 2 схематично указаны возможные виды

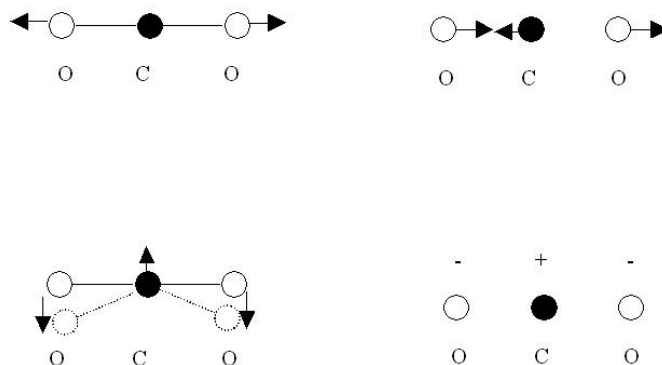


Рис. 2. Схема колебаний молекулы CO_2

собственных колебаний (подробнее в [2]). Первое колебание (слева сверху) полностью симметричное, которое сохраняет все виды симметрии, имеющиеся в этой молекуле. Поскольку молекула имеет центр симметрии, то ее дипольный момент равен нулю, а следовательно, не может изучать (поглощать) инфракрасное излучение соответствующей частоты (в электродипольном приближении). А в спектре комбинационного рассеяния это колебание, напротив, наблюдается (говорят, что колебание «активно»), поскольку при таком колебании изменяется расстояние между атомами, а значит, сильно изменяется поле, в котором находятся валентные электроны молекулы, и, как следствие, изменяется поляризуемость молекулы.

Второе колебание (справа сверху) – антисимметрично (относительно центра симметрии). В тот момент, когда одна половинка молекулы растянута, другая сжата, поэтому линейные вклады их в полную модуляцию взаимно компенсируются, а из разложения (4) остаются последующие члены,

т. е. модуляция поляризуемости пропорциональна квадрату амплитуды колебаний молекулы: $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_2 \cos^2(2\pi\nu_0 t)$, и ею можно пренебречь. Тот факт, что переменная часть α изменяется с частотой ν_1 , легко видеть и из формы колебаний (форма молекулы повторяется через каждые полпериода).

Следующее колебание двукратно вырождено – это изгибные колебания во взаимно перпендикулярных плоскостях (слева внизу – колебания в плоскости рисунка, справа внизу – с выходом из плоскости рисунка). Эти колебания дают дипольное излучение и не дают комбинационного рассеяния. Последний факт легко понять. Действительно, представив себе изменение формы молекулы через половину периода, мы получаем, в сущности, ту же картину, т. е. модуляция поляризации происходит только на частоте $2\nu_i$. Двойная частота возникает из модуляции, пропорциональной квадрату амплитуды колебания молекулы, и такой модуляцией следует пренебречь. Говорят, что такое колебание не активно в комбинационном рассеянии.

Приведенный пример показывает, что наиболее простым для рассуждений является случай молекул, обладающих центром симметрии. В случае симметричных колебаний (относительно центра симметрии) дипольный момент таких молекул не изменяется. Поляризуемость молекулы, наоборот, сильно изменяется при таких колебаниях, так как в этом случае изменяется расстояние между ядрами, а значит, и поле, в котором находится электронное облако, следовательно, и способность электронного облака к деформации. В случае антисимметричных колебаний форма молекулы искажается, что приводит к изменению дипольного момента молекулы. Поляризуемость же при таком колебании не меняется. Для таких молекул существует «правило альтернативного запрета»: «При наличии в молекуле центра симметрии колебания, разрешенные в спектрах комбинационного рассеяния, запрещены в инфракрасных спектрах, и наоборот». Строгая теория позволяет установить не только способность колебаний к проявлению в экспериментальных спектрах, но и то, какой тип рассеяния разрешен (скалярный или анизотропный), степень поляризации рассеянного света. Степень поляризации рассеянного света является еще одной важной экспериментальной характеристикой (наряду с положением и интенсивностью линий), позволяющей делать выводы об анизотропии молекул, их симметрии. Главная экспериментальная трудность при измерении спектров комбинационного рассеяния – это низкая интенсивность комбинационных спутников по сравнению с интенсивностью возбуждающей линии (различия на несколько порядков). Решающим фактором, повлиявшим на распространение спектроскопии комбинационного рассеяния как метода исследования, стало появление лазера.

Особенности спектра комбинационного рассеяния четыреххлористого углерода. В данной работе исследуется спектр комбинационного рассеяния молекулы CCl_4 , которая имеет форму правильного тетраэдра с атомом углерода в центре тетраэдра (рис. 3). Число ее нормальных

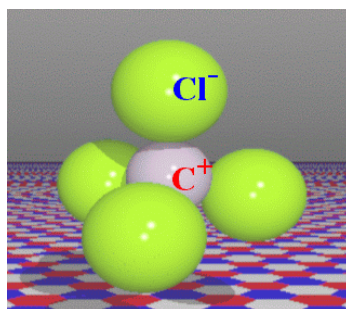
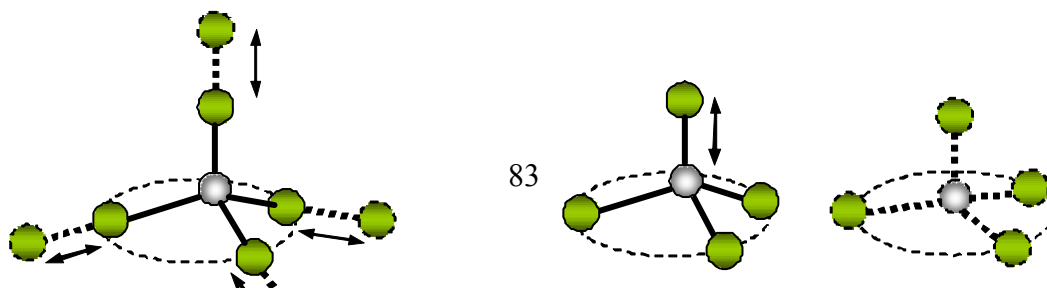


Рис. 3. Схема молекулы четыреххлористого углерода.

колебаний равно 9. Многие из них, однако, имеют одинаковые частоты.

Рассмотрим виды колебаний молекулы четыреххлористого углерода и вклад, который они дают в спектр комбинационного рассеяния (рис. 4, 5).



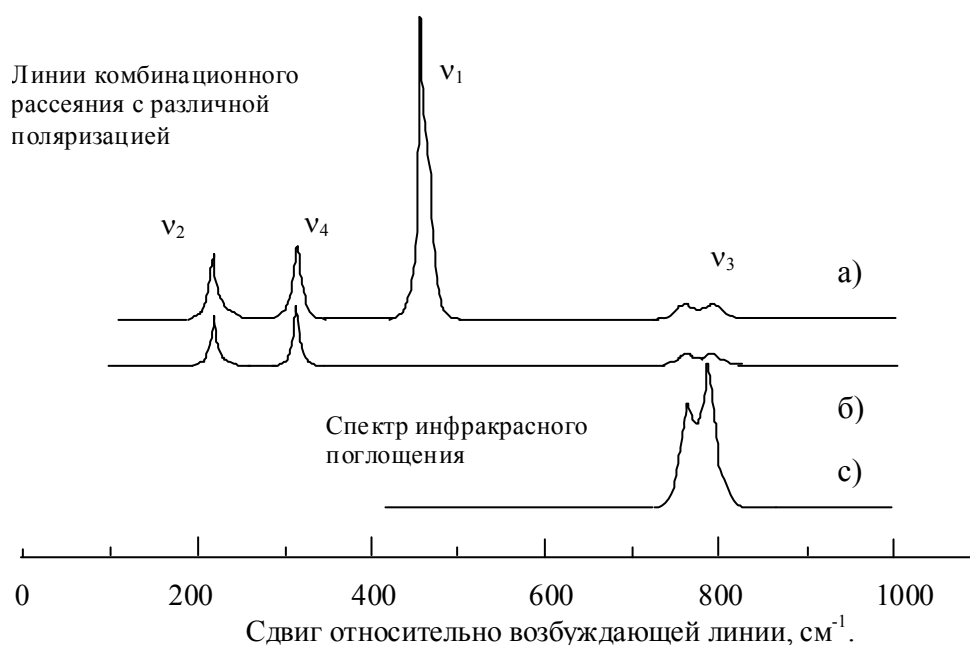


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния молекулы CCl_4 : а) – круговая поляризация лазерного излучения; б) – линейная поляризация лазерного излучения; в) – спектр инфракрасного поглощения молекулы CCl_4 .

Как видно, сателлиты спектра комбинационного рассеяния молекулы CCl_4 заметно поляризованы. Подробнее об этом см. в [7]. Мы рассмотрим подробно лишь колебание ν_1 , т.к. его поляризационные свойства наиболее ярко проявляются в нашей постановке эксперимента. Дело в том, что полностью симметричное колебание ν_1 можно рассматривать как колебание диполя. На рис. 6 изображена диаграмма направленности излучения диполя. Излучение лазера, используемого в нашем эксперименте, имеет вертикальную линейную поляризацию. Вследствие этого, полностью

поляризованная компонента V_1 оказывается практически подавлена в регистрируемом спектре комбинационного рассеяния. Для ее наблюдения излучение лазера нужно преобразовать в круговую поляризацию при помощи четвертьволновой пластинки.

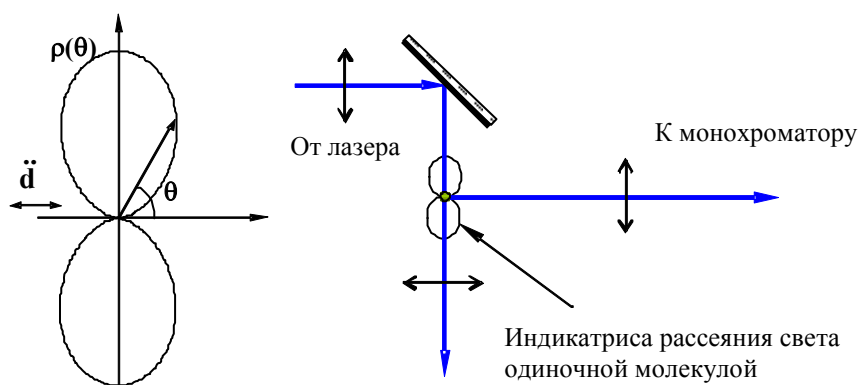


Рис. 6. Слева: диаграмма направленности излучения диполя с дипольным моментом \mathbf{d} , справа: КР света с вертикальной линейной поляризацией.

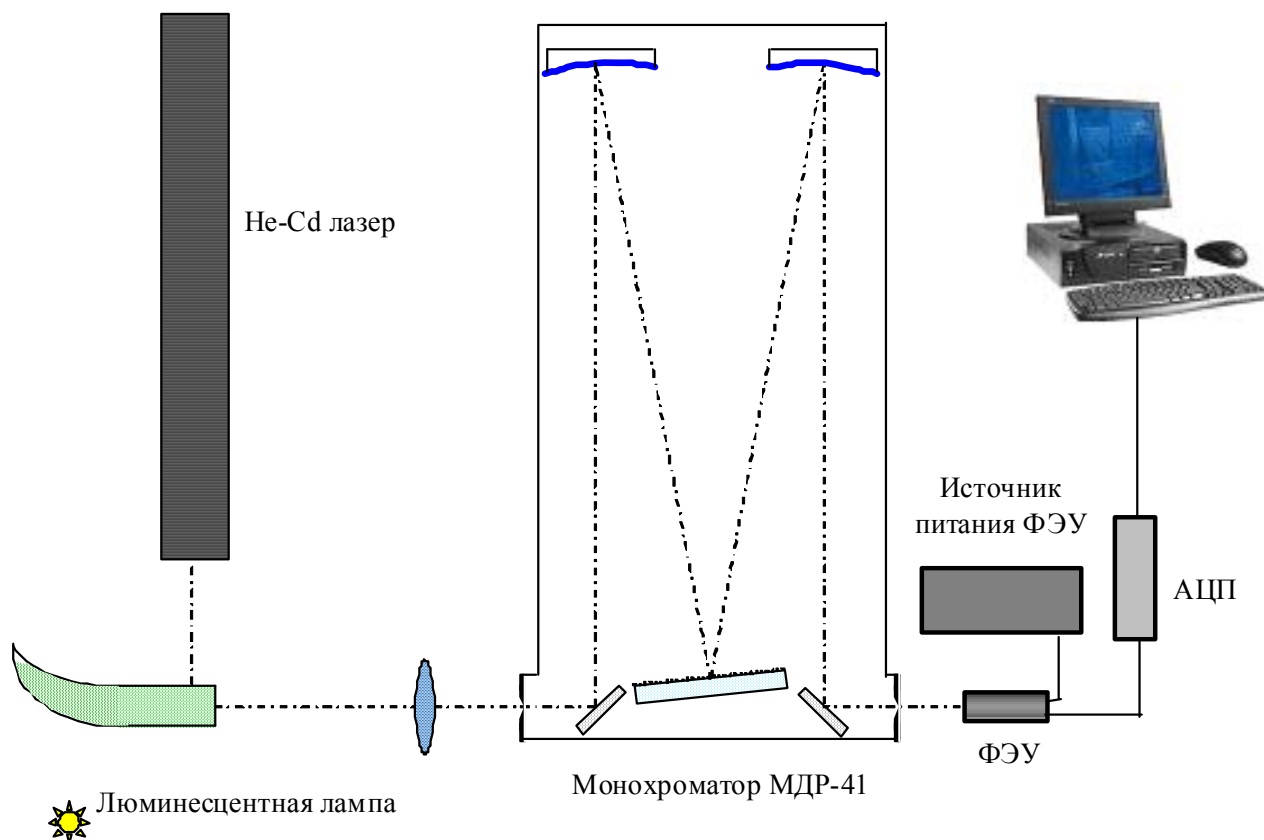


Рис. 7. Схема экспериментальной установки для наблюдения спектра комбинационного рассеяния

Описание установки

Работа выполняется с использованием дифракционного монохроматора МДР-41. Внешний вид экспериментальной установки представлен на рис. 7, 8. В качестве источника света используется гелий-кадмиевый лазер ($\lambda = 441.6$ нм, $P_{\text{вых}} = 20$ мВт), излучение которого фокусируется оптической системой в кювету с исследуемым веществом. В установке реализована наиболее часто используемая в спектроскопии комбинационного рассеяния регистрация рассеянного света под 90° . Свет, рассеянный исследуемым веществом, в данном случае раствором четыреххлористым углерода CCl_4

попадает на входную щель дифракционного монохроматора. После монохроматора через выходную щель рассеянный свет попадает на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Интенсивность рассеянного света записывается с помощью АЦП (аналого-цифрового преобразователя) и компьютера. Развертка спектра обеспечивается поворотом дифракционной решетки монохроматора при помощи специального электродвигателя (шагового двигателя). Шаговый двигатель (ШД) соединяется с валом решетки через систему шестерней. Блок управления ШД позволяет вращать решетку с девятью различными скоростями.



Рис. 8. Фотография экспериментальной установки для наблюдения спектра комбинационного рассеяния

Спектр комбинационного рассеяния нужно записать дважды: при линейной и круговой поляризации излучения лазера. Для изменения поляризации лазера с линейной на круговую, на его выходное окно нужно надеть оправку с четвертьволновой пластинкой.

Задание.

1. Определите положения и интенсивности стоксовых и антистоксовых спутников комбинационного рассеяния.
2. Вычислите отстройку стоксовых и антистоксовых спутников от возбуждающей линии в Ангстремах, Гц и см⁻¹. Если количество стоксовых и антистоксовых спутников не совпадает, то объясните это явление.
3. По полученным длинам волн определите частоты собственных колебаний молекул исследованного вещества.
4. Оцените температуру вещества в кювете. Если полученная величина отличается от комнатной температуры, то объясните почему.

Требования, предъявляемые к отчету. Отчет должен содержать:

1. Краткую физическую картину физического явления комбинационного рассеяния.
1. Оптическую схему установки.
3. Процедуры измерения и обработки результатов.
4. Таблицу длин волн всех линий комбинационного рассеяния и соответствующие им волновые числа.
5. Среднее значение частот нормальных колебаний, с указанием погрешности и сравнение полученных результатов с частотами нормальных колебаний молекулы CCl₄.

Контрольные вопросы.

1. Краткая классическая теория комбинационного рассеяния

2. Краткая квантовая теория комбинационного рассеяния
3. Отличия между рэлеевским и комбинационным рассеянием.
4. Можно ли зарегистрировать комбинационное рассеяние, используя в качестве источника другой лазер, например гелий-неоновый?
5. Дать объяснение числу зарегистрированных спутников.
6. Объясните отличия в зарегистрированных спектрах комбинационного рассеяния при разных поляризациях излучения лазера.
7. Чему равна разница в длинах волн переходов между двумя соседними спутниками?
8. Известно, что хлор имеет два стабильных изотопа: ^{35}Cl и ^{37}Cl . Очевидно, это приведет к появлению тонкой структуры у спутников комбинационного рассеяния. На сколько компонент расщеплен спутник ν_1 ? Оцените предельную величину расщепления в см^{-1} .
9. Почему регистрация рассеянного излучения проводится под углом 90° к направлению распространения лазерного излучения?

Приложение 1. Практические применения КР.

После опубликования первых статей по исследованию комбинационного рассеяния света в мире выполнены и опубликованы многие тысячи оригинальных исследований, написаны десятки книг и множество обзорных статей, а число работ в настоящее время все продолжает расти, что потребовало издания специальных журналов. Уже много лет выходят журналы «Journal of Raman Spectroscopy» и «Raman News Letters».

В настоящее время комбинационное рассеяние света широко применяется для изучения состава и строения вещества. На основе метода КРС возможен качественный и количественный анализ сложных органических смесей, определение состава которых другими методами весьма затруднительно, а в ряде случаев даже невозможно. Молекулярный анализ по спектрам комбинационного рассеяния стал распространенным методом исследования и нашел применение при решении ряда практически важных задач.

Не менее важны применения КР для изучения структуры молекул и определения характеризующих их параметров. Данные, доставляемые спектрами комбинационного рассеяния (инфракрасными спектрами), позволяют определить частоты внутримолекулярных колебаний и силы, действующие между атомами в молекулах, а также важные электрооптические параметры последних. Наконец, спектры комбинационного рассеяния с успехом применяются для исследования конденсированного состояния, позволяя выяснить тонкие особенности строения жидкостей и кристаллов. Исследования частотной зависимости спектра, интенсивности компонент и их поляризации дает обширные сведения о строении молекул, квазиупругих связях внутри молекул.

С помощью спектров КРС можно измерять частоты собственных колебаний молекул и кристаллов. Это открывает широкие возможности для идентификации веществ и исследования происходящих в них превращений под влиянием внешних воздействий. Приведем несколько примеров. Одно и то же вещество может иметь несколько модификаций, скажем, углерод бывает в форме графита, алмаза и аморфной фазы. Химический или спектральный анализы не дают возможности отличить эти фазы, но спектры КР для них будут различаться, поскольку для комбинационного рассеяния важен не только химический состав вещества, но и его структура. С помощью КР можно изучать процессы плавления кристаллов и кристаллизации жидкостей, исследовать химические реакции в растворах, фиксировать появление на поверхности твердых тел тонких пленок и характеризовать их структуру, и т. д. Изменение температуры, давления и других внешних факторов приводят к изменению симметрии решетки некоторых кристаллов (структурные фазовые превращения). Перестройка кристаллической решетки, естественно, приводит к изменению ее колебательного спектра, и КР является тонким инструментом для анализа этих превращений. Выводы о структуре вещества по спектрам комбинационного рассеяния связаны с установлением свойств симметрии молекул, которыми определяются правила отбора в колебательных спектрах. Данные о числе линий, их интенсивности и поляризации - даже грубокачественные — позволяют во многих случаях решить вопрос о наличии у исследуемой молекулы тех или иных элементов

симметрии. Для простейших молекул этих данных часто бывает достаточно для выбора между той или иной возможной моделью и установления реальной геометрической конфигурации молекулы.

Поскольку в процессе КР участвуют колебательно – вращательные переходы в молекулах с правилами отбора отличными от ИК поглощения, то он является дополнительным методом исследования ИК спектров. Кроме того чувствительность регистрации на несколько порядков выше, поскольку спектры КР регистрируются на длине волны отличной от длины волны возбуждающего излучения. В этом случае применение оптически селективирующего прибора (например, монохроматора) позволяет существенно ослабить вредные наводки.

Появление в 60-х годах лазерных источников света не только позволило существенно развить прежние традиционные исследования комбинационного рассеяния света (КР), но, что самое главное, позволило найти и изучить новые явления, создать новые методы экспериментального исследования. Лазерные источники света и двойные и тройные спектрометры, использующие голографические решетки и многопроходные интерферометры Фабри — Перо, позволили получить спектры, отличающиеся огромным контрастом от 10^7 до 10^{13} , что открыло возможность исследовать КР света в металлах, изучить взаимодействие фотонов с целым рядом других возбуждений, таких, как магноны, плазмоны, поверхностные поляритоны, КРС на дефектах и примесях в кристаллах и др.

В настоящее время множество фирм выпускают КР спектрометры различных модификаций, с применением различных типов лазеров, в том числе полупроводниковых. Это делает их миниатюрными. Для примера приведем, что первые эксперименты (1928г.) проведены с регистрацией спектров на фотопластинку с экспозицией 15 часов. Современные образцы КР спектрометров производят запись спектров за время не превышающей несколько секунд. Например, в настоящее время серьезно обсуждается проект о посылке на Марс КР спектрометра с автоматическим космическим аппаратом для структурного анализа грунта.

Комбинационное рассеяние света оказывается весьма эффективным инструментом изучения фазовых переходов. Особенно существенные результаты изучения фазовых переходов были получены с новыми техническими средствами исследования. При фазовом переходе должно существовать колебание, частота которого по мере приближения к температуре перехода уменьшается, и, наконец, соответствующая линия КРС сливается с рэлеевской линией той же частоты, что и возбуждающий свет. Такие частоты колебаний в кристалле соответствующие им линии КРС называют «мягкими модами».

Использование мощных лазеров на рубине привело к открытию вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР). При модуляции добротности лазера на рубине при помощи ячейки Керра, наполненной нитробензолом, было обнаружено, что, кроме света лазера с $\lambda=6943$ А, в излучении присутствует еще интенсивный направленный свет с длиной волны около 7500 А. Вскоре было выяснено, что в нитробензоле возникает ВКР и дополнительное излучение соответствует линии теплового комбинационного рассеяния света $\nu_i = 1345$ см⁻¹. В отличие от теплового рассеяния, вынужденное рассеяние является рассеянием когерентным.

Использование лазеров, генерирующих пикосекундные импульсы, позволило развить прямые методы измерения быстропротекающих процессов и, в частности, времен жизни молекулы в возбужденном колебательном состоянии в конденсированных средах. Стало возможным производить прямые измерения времен порядка $10^{-12} - 10^{-13}$ сек. В ряде случаев изучена временная динамика интенсивности линии ВКР и определены времена затухания их интенсивности. Эти методы открывают широкие возможности исследований разнообразных тонких процессов, протекающих в молекулах и кристаллах, и изучения кинетики межмолекулярных взаимодействий.

Кроме того для увеличения соотношения сигнал/шум было создано несколько разновидностей КР спектроскопии.

1. Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS – surface enhanced raman scattering). Обычно применяется для образцов, содержащих золото или серебро. В результате лазерного облучения поверхностью металла образуются плазмоны, увеличивая электрическое поле вокруг металла. Поскольку интенсивность сигнала в КР пропорциональна электрическому полю, сигнал существенно возрастает (до 10^{11} раз).

2. Резонансная рамановская спектроскопия. Длина волны возбуждения подбирается в соответствие с электронными переходами молекулы или кристалла, так что колебательные моды, соответствующие возбужденному электронному состоянию, существенно усиливаются. Это особенно важно при изучении больших молекул, таких как полипептиды, в «обычных» КРС спектрах которых проявляются сотни полос. При этом чувствительность регистрации возрастает в $10^2 - 10^6$ раз.

3. Рамановская спектроскопия с оптическим пинцетом. Используется для изучения индивидуальных частиц, а также биохимических процессов в клетках, улавливаемых оптическим пинцетом – прибором, который позволяет манипулировать микроскопическими объектами с помощью лазерного света.

4. Когерентная анти-стоксова рамановская спектроскопия (КАРС). С помощью двух лазерных лучей генерируются когерентные лучи анти-стоксовой частоты, которые могут быть далее резонансно усилены. Эта методика дает возможность без спектрального прибора прецизионно исследовать контур линии антистоксова комбинационного рассеяния с высоким разрешением.

5. TERS (tip enhanced raman scattering). Принцип действия полностью соответствует поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии, с той лишь разницей, что в качестве частицы усиливающей сигнал используют зонд AFM. Это дает еще одно преимущество в виде увеличения пространственного разрешения.

В заключении приведем неполный список применения эффекта КР в нашем обществе:

1. Применения в нанотехнологии.

Обычные методы спектроскопии КР ограничиваются пространственным разрешением в микронных масштабах. С помощью новых методов и материалов, информация может быть получена из структур на субмикронных и нанометровых масштабах. Стыковка спектрометра КРС с микроскопом позволило добиться разрешения 250 nm. Зонд TERS обеспечивает дополнительно повышение разрешения до величин, ограничивающих дифракцией.

2. Биологические и биомедицинские применения.

Спектроскопия КРС продемонстрировала высокую чувствительность отличить раковую, предраковую и нормальную тканей, и ее чувствительности к изменениям в клетках метаболитов и белковых структур, продемонстрировав его конкурирующую способность над другими спектроскопическими методами. Произвольный выбор длины волны излучения от ультрафиолетового (УФ) и ближнего инфракрасного диапазона возбуждающего лазера позволяет избежать спектральной области с самой сильной флуоресценции, которую следует избегать. В дополнение к флуоресценции, большинство из биологических образцов, могут быть классифицированы как слабые рассеиватели КРС с пигментными материалами (таких, как сосудистая ткань), которые из-за сильного поглощения энергии лазера более склонны к лазерному разрушению. На рис. 16 приведен хеометрический анализ тканей пищевода, который выявил, что концентрация гликогена является основным отличием между клетками разной зрелости.

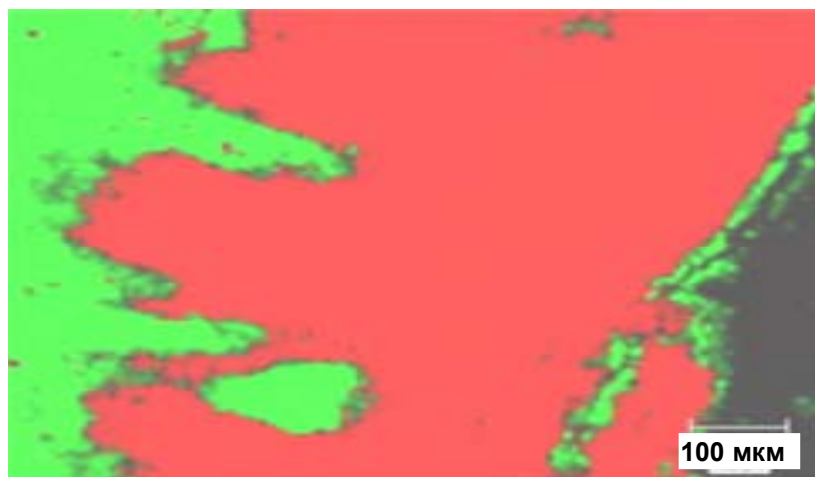


Рис. 9. Хеометрический анализ тканей пищевода, полученный с помощью КР

3. Полупроводники.

Ключевой задачей в быстро развивающейся области микроэлектроники является контроль качества при миниатюризации процессов. Одними из главных случаев возникновения брака изделий является деформация возникающие в связи с несоответствием коэффициентов теплового расширения различных материалов. Способность микроскопии комбинационного рассеяния для контроля напряжения и других параметров, делают его эффективным инструментом во всем процессе производства полупроводниковых устройств.

4. Применения в искусстве.

При реставрации произведений искусства возникает ряд проблем. Во-первых, поверхность старых предметов с течением времени подвергаются механическим воздействиям и окружающей атмосферы,

приводящие к деградации первоначального состава покрытия (краски, пигменты, лаки и т.д.). Поскольку КР анализ обладает неразрушающим свойством, то этим он обладает идеальным свойством для диагностики. Во-вторых, он позволяет провести анализ на месте. Вторым не последним примером можно привести. Это анализ плащаницы Христа.

5. Применения в судебной медицине .

Учитывая, что КР неразрушающий метод, он имеет преимущество, что могут определить следовых количеств веществ, без ущерба повреждения предмета. Также анализ производится с помощью стеклянных или пластиковых контейнеров. Высокая чувствительность, оперативность и возможностей визуализации с помощью микроскопа являются ключевыми требованиями, где правоохранительные органы требуют детальной информации о материалах, для получения успешного судебного преследования. КР используется в международной практике как метод успешного завершения трудных судебных расследований, таких как анализ активных лекарственных форм и анализа подлинности чернил на документах. Информация о загрязнителях могут помочь правоохранительным органам в выявлении источников незаконных веществ. На рисунке 17 приведено изображение показывающее распределение загрязнения на поверхности таблетки экстази. Информация о загрязнителях могут помочь правоохранительным органам в выявлении источников незаконных веществ.

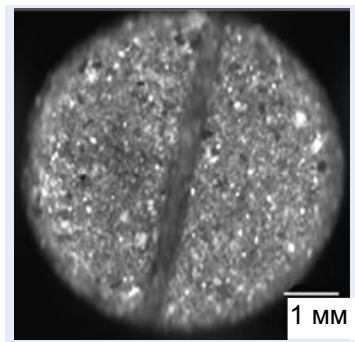


Рис. 10. Распределение загрязнения на поверхности таблетки экстази, полученное при помощи КР.

6. Применения в геммологии, геологии и минералогии

В области геммологии, КР широко используются для идентификации алмазов. Были ли они искусственно изготовлены или являются природными. КРС используется также для выявления включений, шпаклевки, восков и других методов реставрации в драгоценных камнях. В геологии и минералогии был использован для определения различия между разными видами песчаника, анализу метеоритов, минеральных песков и др.

7. Применение в материаловедении.

Структурный анализ композиционных материалов, полимеров, катализаторов и др. Например, недавнее исследование трещины в стальных конструкциях ядерных реакторов. Выявлено, что трещина была вызвана окислением.

8. Применение в углеродной промышленности.

Спектроскопии КР широко применяется в углеродной промышленности для контроля качества алмазоподобного углерода, покрытий, и для исследования характеристик структуры и хиральности углеродных нанотрубок.

10. Применение в фармацевтике.

Спектроскопия КР широко используется на многих этапах создания фармацевтической продукции и производственных процессов. Область применения простирается от мониторинга и контроля производственных процессов большого масштаба, к профилированию распределения активных фармацевтических ингредиентов. На рис.18 показано химическое изображение фармацевтической таблетки. Изображение было получено за 4 минуты, при этом он составлен из 10 000 отдельных спектральных изображений. Этот результат впоследствии был проанализирован с помощью хемометрического анализа.

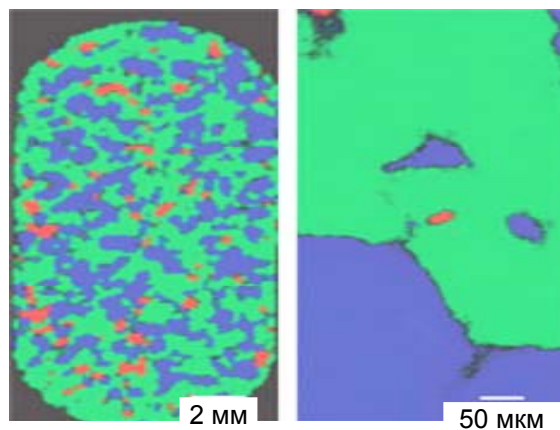


Рис.11. Изображение фармацевтической таблетки, полученное с помощью КР.

Библиографический список

1. Сборник задач по аналитической механике / Сост. Г. Л. Коткин, В. Г. Сербо. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1978.
2. Войтюк И. И. Симметрия молекул. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1988.
3. Сущинский М. М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. М.: Наука, 1981.
4. Оптика и атомная физика / Под ред. Р. И. Солоухина. Новосибирск: Наука, 1983.
5. Бахшиев Н. Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Ленинград: ЛГУ, 1987.
6. Наберухин Ю. И. Лекции по молекулярной спектроскопии, Новосибирск: Изд-во НГУ, 1978.
7. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии: Пер. с англ.— М.: Мир, 1985