

**Самаркандский государственный
университет**

**Физический факультет
Кафедра “оптика”**

РЕФЕРАТ

**Выполнила: Толибова Н.
Принимал: доц. Маматов З.У.**

**ТЕМА: ЯВЛЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Самарканд - 2016

План

1. Освоение экспериментальных методов спектроскопии комбинационного рассеяния света.
2. Краткое изложение теории эффекта комбинационного рассеяния света.

1. Освоение экспериментальных методов спектроскопии комбинационного рассеяния света

Введение Спектроскопия комбинационного рассеяния света (в иностранной литературе обозначается термином «рамановская» спектроскопия) – раздел оптической спектроскопии, изучающий взаимодействие монохроматического излучения с веществом, сопровождающееся изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на объект (возбуждающего) излучения. Комбинационное рассеяние (КР) обусловлено неупругими столкновениями фотонов с молекулами (или ионами), в ходе которых они обмениваются энергией.

Комбинационное рассеяние света (КРС) – рассеяние в газах, жидкостях и кристаллах, сопровождающееся заметным изменением частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния света, при КРС 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. КРС было открыто Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом в 1928 г. при исследовании рассеяния света в кристаллах и одновременно Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном при исследовании рассеяния света в жидкостях.

Мандельштам и Ландсберг пришли к своему открытию в поисках смещения частоты рассеянного света под влиянием модуляции падающей на вещество световой волны собственными частотами колебаний кристаллической решётки. Ч. В. Раман исходил из поиска оптического аналога явления Комптона. В зарубежной литературе комбинационное рассеяние света обычно называют эффектом Рамана.

Первооткрыватели эффекта комбинационного (рамановского) рассеяния света



Ч. В. Раман

К. С. Кришнан

Г. С. Ландсберг

Л. И. Мандельштам

Спектроскопия комбинационного рассеяния широко используется в разных областях науки и техники как аналитический метод. Спектры комбинационного рассеяния позволяют судить о структуре и фазовом составе объекта, не повреждая исследуемый образец.

Спектры КРС каждого соединения настолько специфичны, что могут служить для идентификации этого соединения и обнаружения его в смесях. Качественный и количественный анализ по спектрам КРС широко применяют в аналитической практике, особенно при анализе смесей углеводородов. Спектры комбинационного рассеяния весьма эффективны для идентификации самых разнообразных продуктов и материалов как органической (рис. 1), так и неорганической (рис. 2) природы.

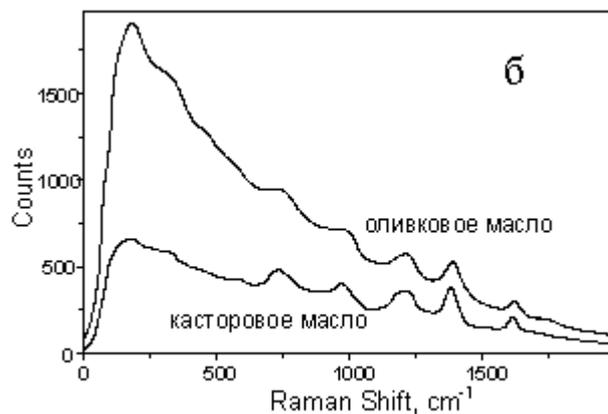
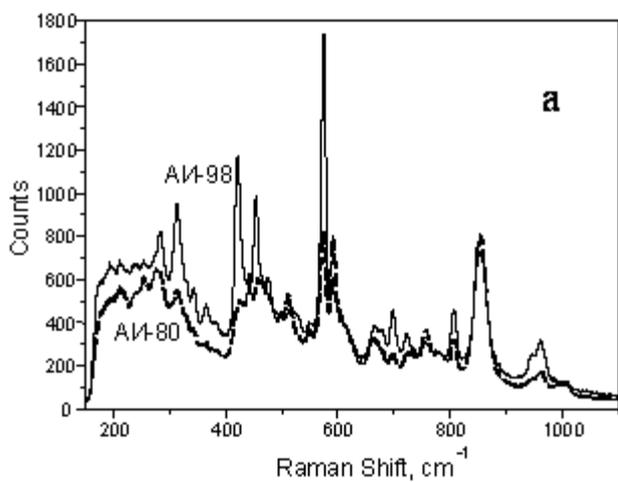
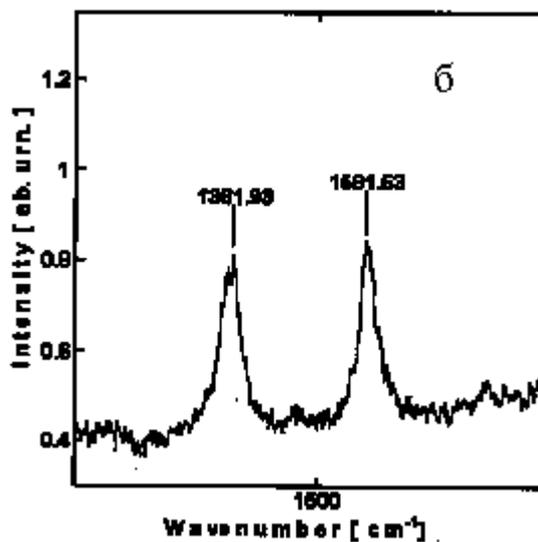
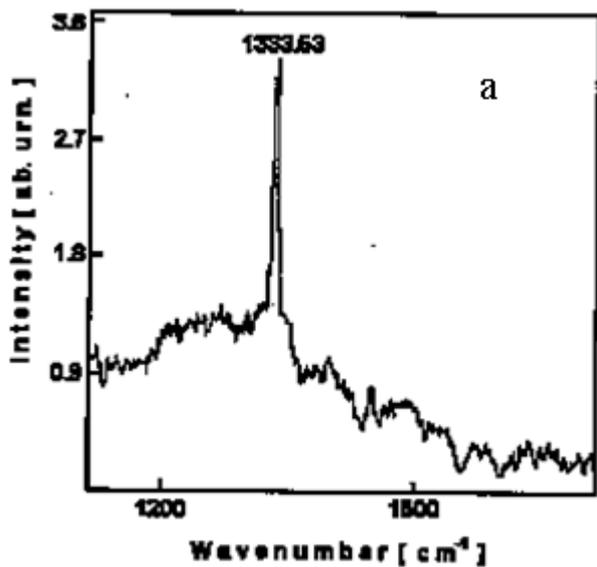


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния продуктов органической природы:

а – бензин разной марки;

б – масло различного происхождения.



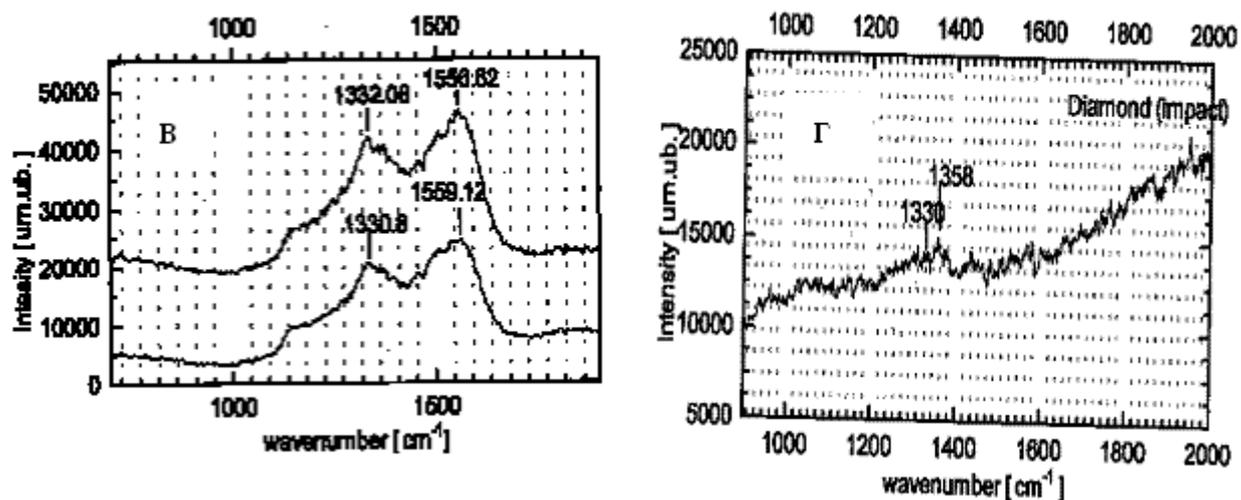


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния природного индийского алмаза (а), стеклоуглерода (б), алмазоподобной плёнки (в) и алмазного порошка (г).

Комбинационное рассеяние света в кристаллах обладает некоторыми особенностями. Колебания атомов в кристалле можно отождествить с газом фононов UT , а КРС в кристаллах рассматривать как рассеяние на фононах. Другие квазичастицы кристалла (поляритоны, магноны и др.) также можно изучать методами КРС.

Спектры комбинационного рассеяния являются одним из случаев молекулярных спектров, в которых проявляется наноструктура вещества – строение и состав образующих его молекул. Изучение КРС позволяет получать информацию о динамике вещества на наномасштабном уровне (например, о скоростях релаксационных процессов).

2. Краткое изложение теории эффекта комбинационного рассеяния света

При прохождении света через вещество рассеяние света отмечается на неоднородностях среды. Рассеяние 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. Рэлеевское рассеяние происходит без изменения частоты рассеянного света (по сравнению с падающим). Сущность же комбинационного рассеяния состоит в появлении в спектре рассеянного света новых линий с частотами, являющимися комбинациями частот падающего излучения и собственных частот молекулы (колебательных и вращательных).

Современная квантово-механическая теория комбинационного рассеяния позволяет объяснить основные экспериментальные факты. Вместе с тем, наиболее общие закономерности могут быть получены на основе использования классической электродинамики, 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 атомов описывать с помощью квантово-механических 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 $\omega_{\text{ОВ}}$, т. е. частицы среды превращаются в колеблющиеся элементарные диполи. Эти диполи испускают вторичные электромагнитные волны той же частоты $\omega_{\text{ОВ}}$, 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 вектором напряжённости электромагнитного поля световой волны \vec{E} . Поэтому, вообще говоря, поляризуемость является тензорной величиной $\alpha = \alpha_{ik}$. Но в дальнейших рассуждениях для простоты будем полагать α скалярной величиной.

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» взаимодействия фотона с молекулой:



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



в котором молекула, находившаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией, а энергия фотона растет: $\hbar\omega + E' = \hbar\omega' + E$. 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 спектром 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' . В стандартной постановке эксперимента по наблюдению КРС 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' , расположенное выше (например, из $v = 0$ в $v' = 1$) или ниже исходного v (например, из $v = 1$ в $v' = 0$). Схематическое изображение переходов при комбинационном рассеянии света приведено на рис. 3.

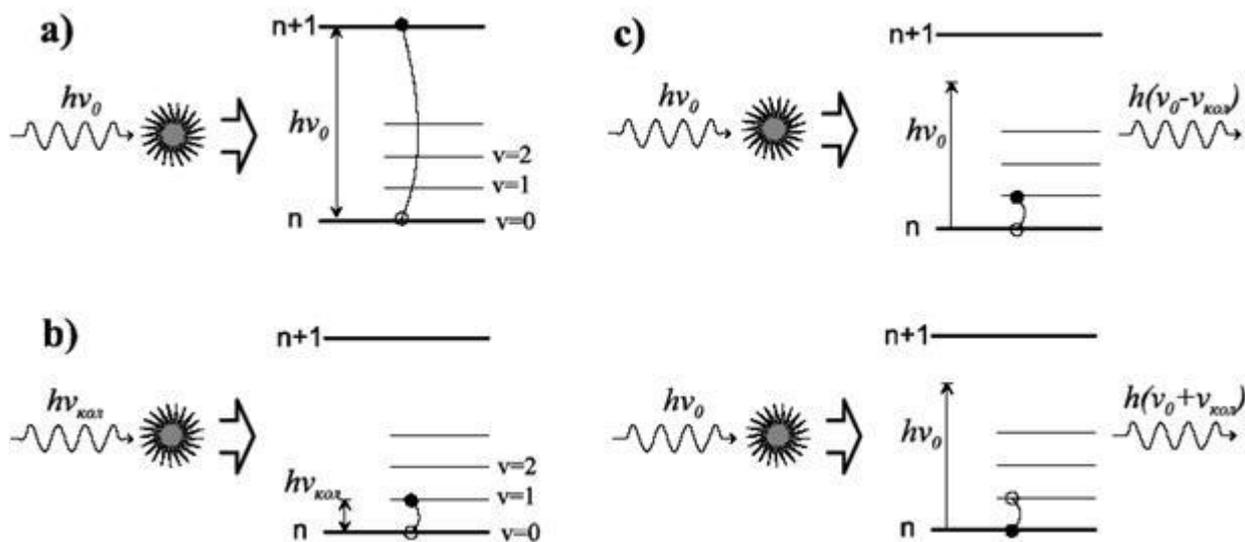


Рис. 3. Схема процессов при взаимодействии излучения с веществом: а – поглощение в оптической области; б – поглощение в ИК-области; в – комбинационное рассеяние света, сверху – стоксово, внизу – антистоксово (рисунок с сайта <http://www.phys.nsu.ru>)

Вероятность w КРС (а следовательно, интенсивность линий КРС) зависит от интенсивностей возбуждающего $I_{\text{ОВ}}$ и рассеянного I излучения: $w = aI_{\text{ОВ}}(b + J)$, где a и b —некоторые постоянные; при возбуждении КРС обычными источниками света (например, ртутной лампой) второй член мал и им можно пренебречь. Интенсивность линий КРС в большинстве случаев весьма мала, причём при обычных температурах интенсивность антистоксовых линий $I_{\text{астВ}}$, как правило, значительно меньше интенсивности стоксовых линий $I_{\text{стВ}}$. (рис. 4):

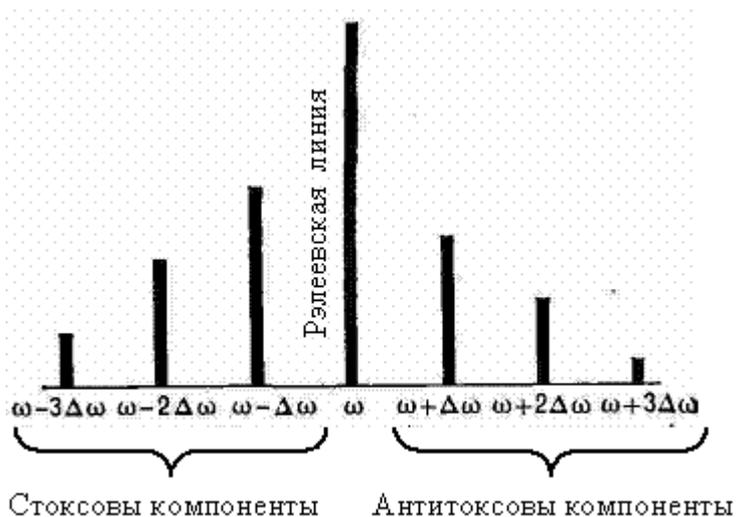


Рис. 4. Схематичное расположение стоксовских и антистоксовских компонент КРС относительно линии рэлеевского упругого рассеяния света.

Поскольку вероятность рассеяния пропорциональна числу рассеивающих молекул, то отношение $I_{\text{аств}}/I_{\text{ств}}$ определяется отношением населённостей основного и возбуждённого уровней.

При обычных температурах населённость возбуждённых уровней невелика и, следовательно, интенсивность антистоксовой компоненты мала. С повышением температуры их населённость возрастает, что приводит к увеличению интенсивности антистоксовых линий. Интенсивность линий КРС $I_{\text{КРСВ}}$ зависит от частоты ν возбуждающего света: на больших расстояниях (в шкале частот) от области электронного поглощения молекул $I \sim \nu P^{4P}$.

Структура спектров комбинационного рассеяния света (число, расположение и интенсивность в спектре линий, называемых комбинационными линиями, рамановскими линиями, сателлитами или спутниками) определяется молекулярным строением вещества. Типичные величины смещений линий комбинационного рассеяния, относительно энергии инициирующего излучения, лежат в диапазоне примерно $10P^{-3P} \div 1$ эВ.

Интенсивности линий спектров КРС чрезвычайно слаба и составляет примерно

$10P^{-5} \div 10P^{-6P}$ интенсивности рассеиваемой рэлеевской компоненты падающей световой волны. Поэтому для наблюдения спектров КРС необходимо сконцентрировать интенсивный пучок света на изучаемом объекте (рис. 5). В качестве источника возбуждающего света чаще всего применяют ртутную лампу, а с 60-х гг. прошлого столетия — лазерный луч. Рассеянный свет фокусируется и попадает в спектрограф, где спектр КРС регистрируется фотографическим или фотоэлектрическим методами.

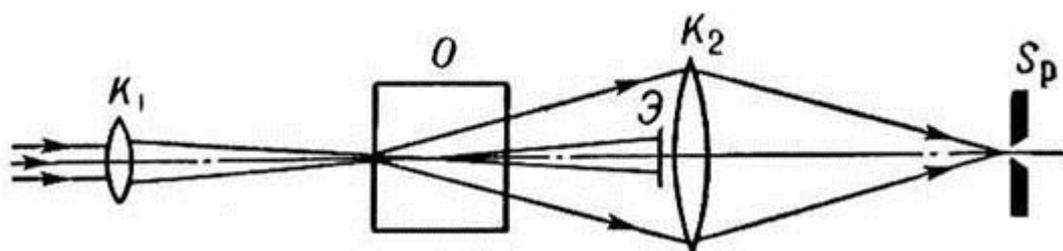


Рис.5. Схема установки для наблюдения КРС: K_{1B} , K_{2B} — фокусирующие линзы; O — объект; S_p — входная щель спектрометра; \mathcal{E} — экран или специальный оптический фильтр, предотвращающий проникновение возбуждающего излучения в регистрирующую часть установки.

Возникновение дополнительных линий в спектре рассеяния может быть объяснено исходя из представлений классической электродинамики. Взаимодействие молекулы со световой волной определяется поляризуемостью (1). Но сама поляризуемость является характеристикой молекулы, поскольку зависит от её строения. Частота падающего излучения ω примерно на два порядка больше частоты собственных колебаний молекулы ω_{0B} . 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:

$$\alpha(\mathbf{q}) = \alpha(\mathbf{0}) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{q}} \right|_{\mathbf{0}} \cdot \mathbf{q} + \dots \quad (4)$$

Колебательная координата q изменяется по гармоническому закону $q = q_0 \cos \omega t$. Поэтому индуцированный под влиянием падающего излучения ($E = E_0 \cos \omega t$) дипольный момент \vec{p} в молекуле равен

$$p(t) = \alpha E = \alpha(0) E_0 \cos \omega t + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q_0} E_0 q_0 \{ \cos[(\omega - \omega_0)t] + \cos[(\omega + \omega_0)t] \} \quad (5)$$

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 $(\omega - \omega_0)$) и синюю ($(\omega + \omega_0)$) области спектра (соответственно стоксовы и антистоксовы линии КРС). В отличие от рэлеевского, комбинационное рассеяние света некогерентно, поскольку фазы колебаний различных молекул независимы.

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):

$$N_i = N_0 \exp(-\hbar \omega / kT) \quad (5)$$

Поэтому число переходов с увеличением ω' , определяющих интенсивность стоксовых линий, больше чем с уменьшением ω' . Для характерных колебательных частот порядка 1000 см^{-1} (см^{-1} размерность в т. наз. «волновых числах» $\bar{\nu}$ - наиболее часто используемая в спектроскопии комбинационного рассеяния единица измерения спектральных сдвигов; $\bar{\nu} = 1/\lambda$)

и комнатной температуры $T = 300\text{K}$ большинство молекул находятся в основном колебательном состоянии ($\omega = 0$).

В рассмотренном изложении мы не учитывали высшие члены разложения в (4). 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, 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. Нормальное колебание «активно» в спектре инфракрасного поглощения, если при данном колебании изменяется дипольный момент молекулы.

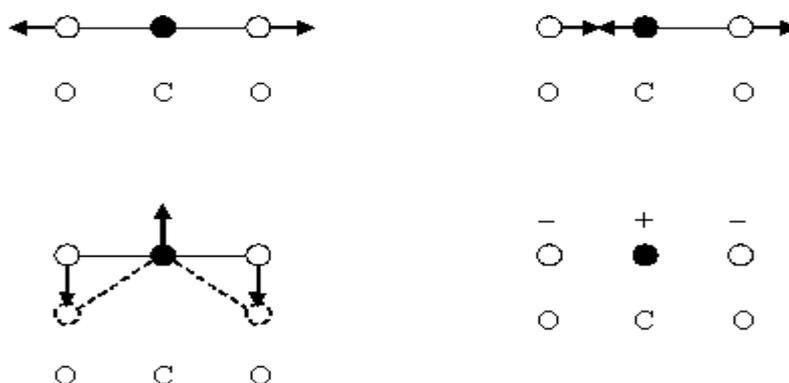


Рис. 6. Схема колебаний молекулы CO_{2B}

Рассмотрим это на примере молекулы CO_{2B}. Это линейная молекула, поэтому количество колебательных степеней свободы равно 4. На рис. 4.5.6. схематично указаны возможные виды собственных колебаний. Первое колебание (слева вверху) полностью симметричное, которое сохраняет все виды симметрии, имеющиеся в этой молекулы. Поскольку молекула имеет центр симметрии, то ее дипольный момент равен нулю, а следовательно, не может излучать (поглощать) инфракрасное излучение соответствующей частоты (в дипольном 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 вверху) – 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: $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_2 \cos^2(\omega t)$, и ею можно пренебречь. Тот факт, что переменная часть α изменяется с частотой, пропорциональной $\cos^2 \omega$, 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 2ω . 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 (структурных линий спектра) по сравнению с интенсивностью упругой релеевской линии. Линии комбинационного рассеяния в 100 000 – 1000 000 раз слабее релеевской линии рассеянного возбуждающего излучения. Решающим фактором, повлиявшим на распространение спектроскопии комбинационного рассеяния как метода исследования, стало появление измерительных систем с лазерными источниками возбуждения, оснащенных высокочувствительным приёмно-регистрирующим трактом для регистрации слабых оптических сигналов.

Литература

1. Войтюк И. И. Симметрия молекул. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1988.
2. Сушинский М. М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. М.: Наука, 1981.
3. Оптика и атомная физика / Под ред. Р. И. Солоухина. Новосибирск: Наука, 1983.
4. Бахшиев Н. Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Ленинград: ЛГУ, 1987.