



Спектроскопия комбинационного рассеяния

Первооткрыватели эффекта комбинационного рассеяния света



Г. С. Ландсберг



Л.И. Мандельштам



Ч. В. Раман



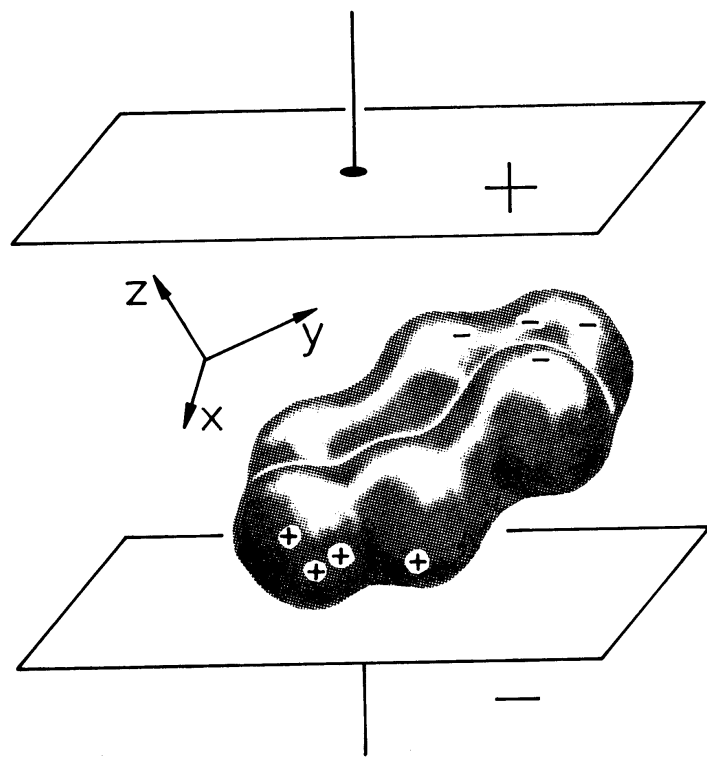
К. С. Кришнан



Экспериментально были установлены следующие закономерности комбинационного рассеяния:

- При изменении частоты возбуждающего света совокупность сателлитов и разности между частотой сателлита и возбуждающего излучения остаются одними и теми же и изменяются только при переходе к другому веществу.
- Каждому сателлиту, смещенному в низкочастотную область соответствует сателлит, смещенный в высокочастотную область. Первые называют стоксовыми или красными линиями КР, вторые - антистоксовыми или фиолетовыми линиями КР.
- Интенсивность антистоксовых линий значительно меньше интенсивности стоксовых. Интенсивность антистоксовых линий быстро увеличивается с ростом температуры, тогда как интенсивность стоксовых практически не меняется.
- Частоты КР совпадают с собственными частотами колебаний в ИК области того же вещества, хотя не всем линиям КР соответствуют линии ИК и наоборот. Соотношение интенсивностей разных линий в ИК и КР может значительно отличаться.
- Линии КР более или менее поляризованы. Степень поляризации различных линий КР неодинакова и не находится в прямой связи с поляризацией основной линии рассеянного света. Характер поляризации стоксовой и антистоксовой линий, соответствующих одному и тому же сдвигу КР одинаков и не зависит от частоты возбуждающего света.

Классическая теория КР

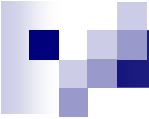


$$\vec{P} = f(\vec{E})$$

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots$$

$$\vec{P}^{(1)} \gg \vec{P}^{(2)} \gg \vec{P}^{(3)}$$

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} + \frac{1}{2}\beta \cdot \vec{E}^2 + \frac{1}{6}\gamma \cdot \vec{E}^3$$


$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}$$

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

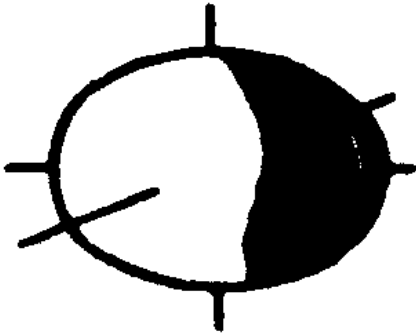
$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx} \quad \alpha_{yz} = \alpha_{zy} \quad \alpha_{xz} = \alpha_{zx}$$

Система главных осей поляризуемости XYZ

$$\begin{bmatrix} P_X \\ P_Y \\ P_Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{bmatrix}$$

Эллипсоид поляризуемости

Пусть известна система главных осей поляризуемости XYZ



Поле, в котором вектор E равен единице и не меняет своей величины

$$E^2 = E_X^2 + E_Y^2 + E_Z^2 = 1.$$

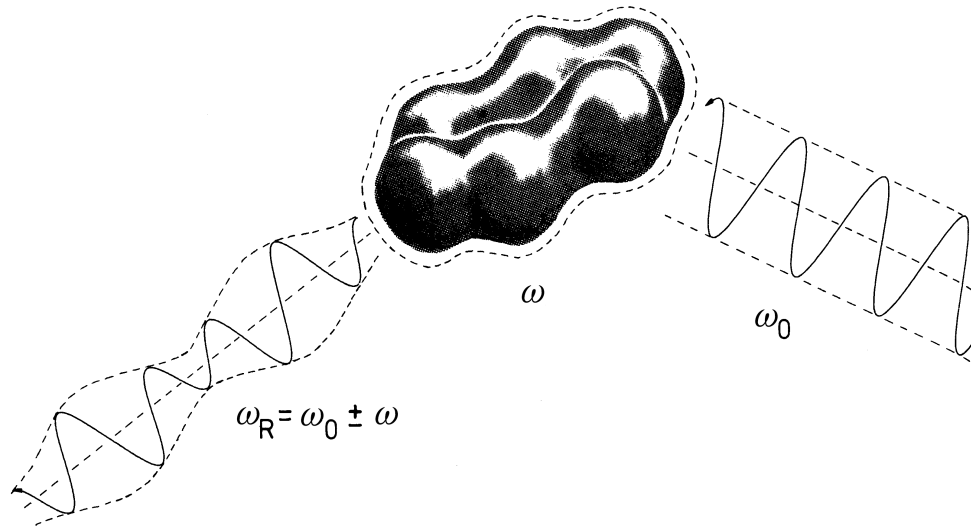
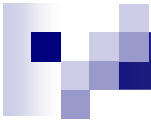
$$P_X = \alpha_{XX} E_X,$$

$$P_Y = \alpha_{YY} E_Y,$$

$$P_Z = \alpha_{ZZ} E_Z$$

Уравнение эллипсоида поляризуемости

$$P_X^2/\alpha_{XX}^2 + P_Y^2/\alpha_{YY}^2 + P_Z^2/\alpha_{ZZ}^2 = 1$$

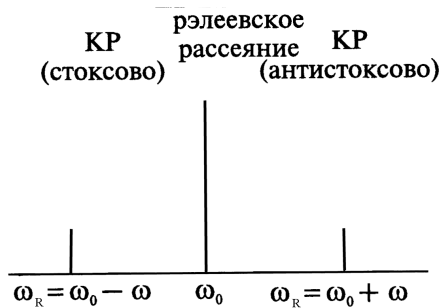


$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}$$

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

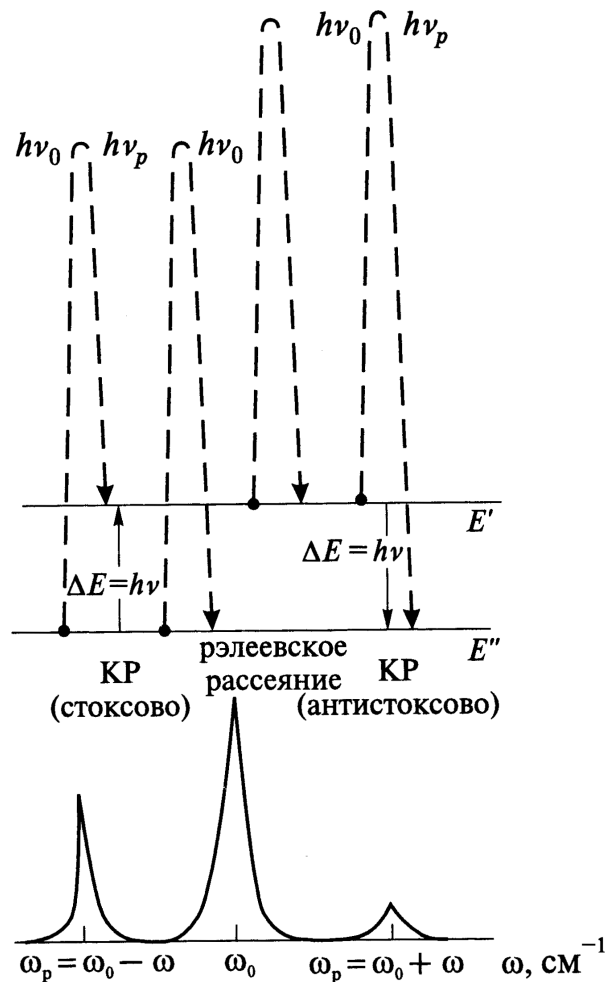
$$q = q_0 \cos(\omega t + \delta)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t)$$



$$p(t) = \alpha E = \alpha(0) E_0 \cos(\omega_0 t) + \\ + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 E_0 q_0 (\cos((\omega_0 - \omega)t + \delta) + \cos((\omega_0 + \omega)t + \delta))$$

Квантово-механический подход в спектроскопии спонтанного КР



$$P_{ab} \neq 0 = \langle \Psi_a | \bar{P} | \Psi_b \rangle$$

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots$$

$$P = \alpha \cdot E$$

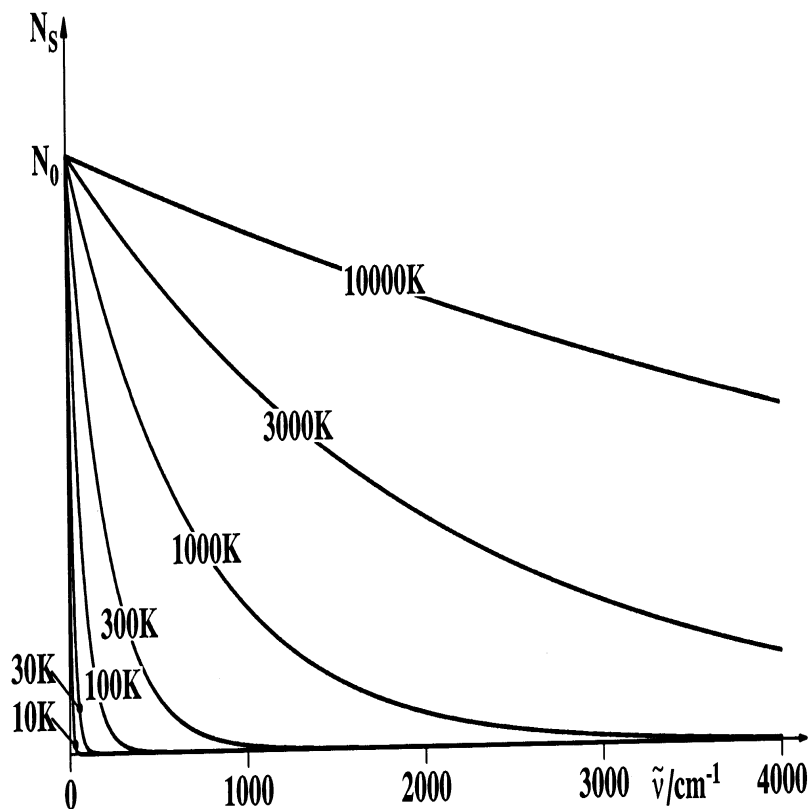
$$(\alpha_{xy})_{ab} = \langle \Psi_a | \alpha_{xy} | \Psi_b \rangle$$

$$(\alpha_{xy})_{ab} = \alpha_{xy} \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \Psi_a | Q_k | \Psi_b \rangle$$

$n_a = n_b$ для рэлеевского рассеяния

$n_b = n_a \pm 1$ для комбинационного рассеяния

Зависимость интенсивности антистоксовых линий от температуры



Распределение Больцмана
для молекул, находящихся в
различных колебательных состояниях

$$N_i = N_0 \exp(-\hbar\omega/KT)$$

Соотношение интенсивностей одноименных
стоксовых и антастоксовых линий

$$I_{\text{ст}}/I_{\text{аст}} = ((\omega_0 - \omega)/(\omega_0 + \omega))^4 \exp(\hbar\omega/KT)$$

Поляризация в спектрах КР

Средняя поляризуемость

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

Анизотропия поляризуемости

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)]$$

Среднеквадратичные значения элементов тензора поляризуемости

$$\overline{(\alpha_{xx})^2} = \overline{(\alpha_{yy})^2} = \overline{(\alpha_{zz})^2} = \frac{1}{45} [45(\bar{\alpha})^2 + 4\gamma^2]$$

$$\overline{(\alpha_{xy})^2} = \overline{(\alpha_{yz})^2} = \overline{(\alpha_{zx})^2} = \frac{1}{15} \gamma^2$$

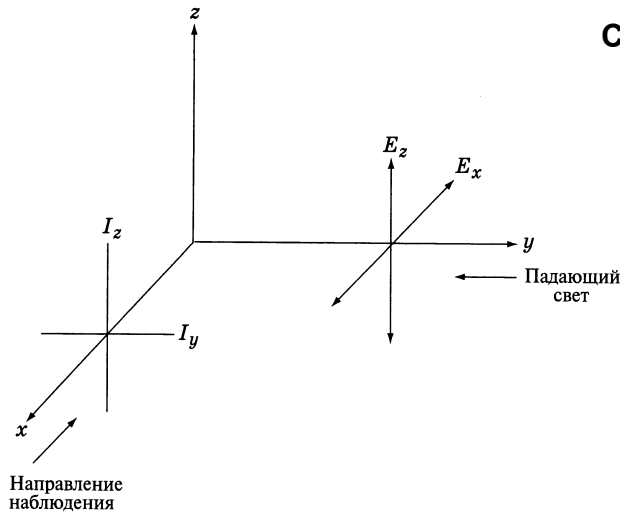
Компоненты наведенного дипольного момента

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yz} E_z, \quad P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zz} E_z$$

Степень деполаризации при $E_x = E_y$

$$\rho_n = \frac{I_y}{I_z} = \frac{\alpha_{yx}^2 E_x^2 + \alpha_{yz}^2 E_z^2}{\alpha_{zx}^2 E_x^2 + \alpha_{zz}^2 E_z^2}$$

$$\rho_n = \frac{I_y}{I_z} = \frac{6\gamma^2}{45(\bar{\alpha})^2 + 7\gamma^2}$$



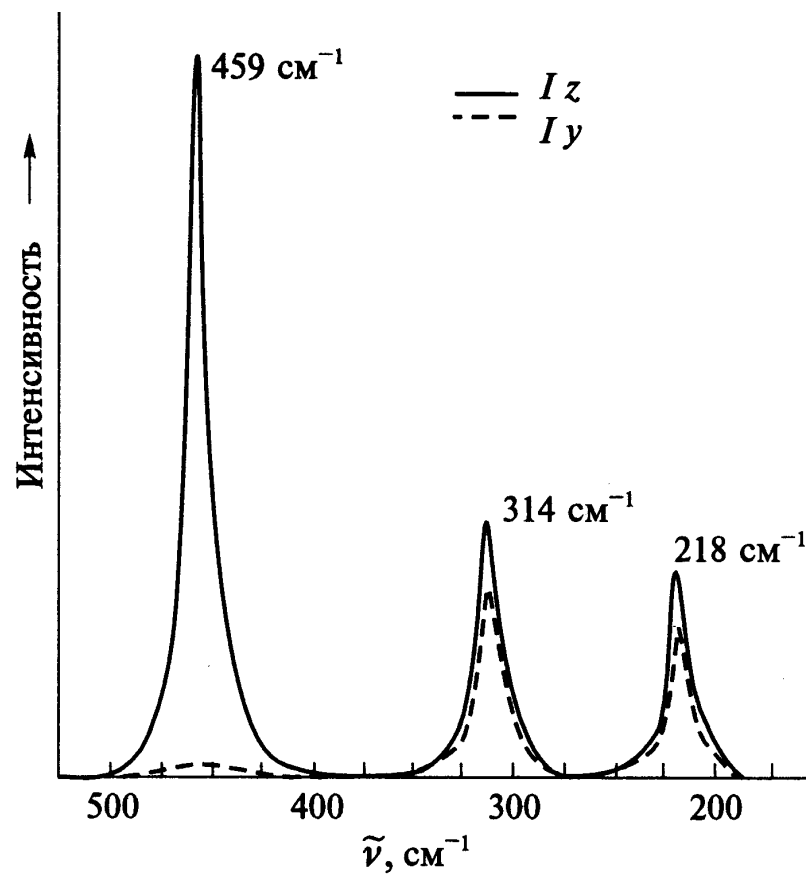
$$0 \leq \rho_n < 6/7$$

- поляризованная линия


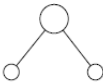

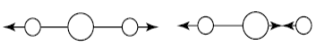
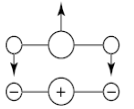
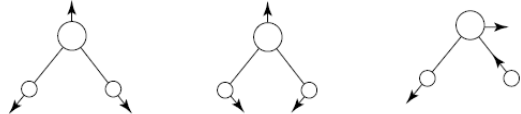
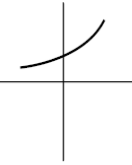
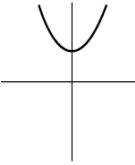
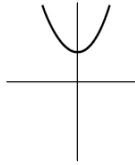
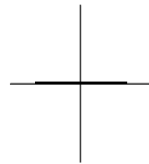
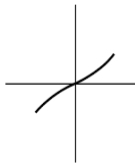
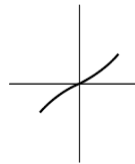
$$\rho_n = 6/7$$

- неполносимметричные колебания

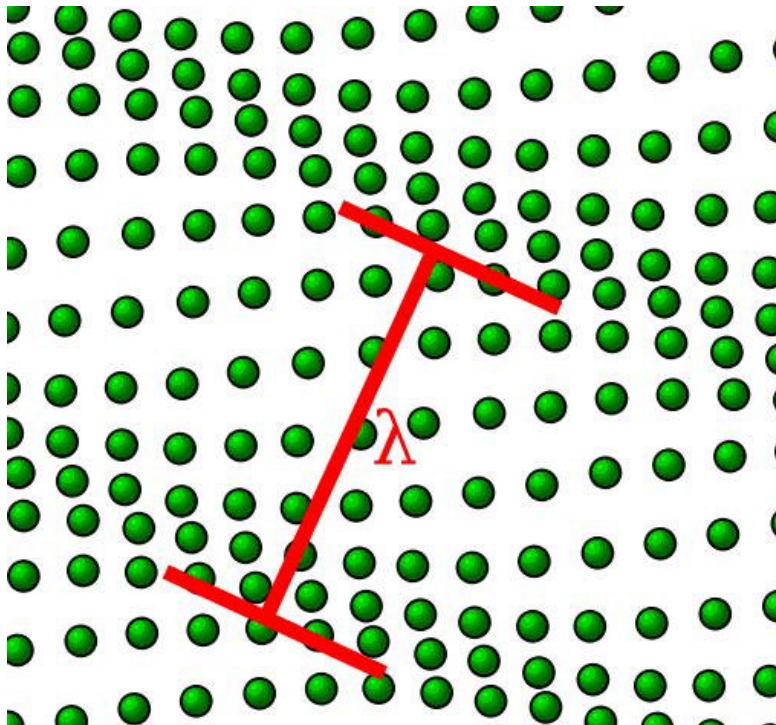
КР спектр CCl_4 , полученный при двух направлениях поляризации



Изменение поляризуемости и дипольного момента вблизи равновесного положения ядер для трехатомных молекул

Молекула			
Колебательная мода			
Изменение поляризуемости по нормальной координате			
Производная поляризуемости вблизи равновесного положения ядер	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Активность в КР	Да	Нет	Нет
Изменение дипольного момента по нормальной координате			
Производная дипольного момента вблизи равновесного положения ядер	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Активность ИК	Нет	Да	Да

Рассеяние излучения на коллективных возбужденных состояниях решетки



Акустические фононы

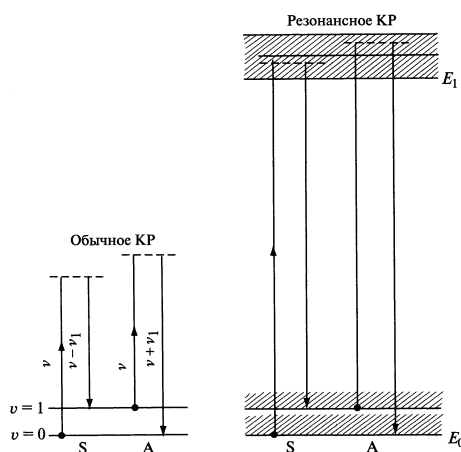
Оптические фононы

Плазмоны

Поверхностные плазмоны

Магноны

Резонансное КР



В случае спонтанного КР	В случае резонансного КР
1) интенсивное релеевское рассеяние и относительно слабые основные полосы КР;	1) интенсивности основных полос КР и релеевского рассеяния могут быть одинаково большими;
2) полосы обертонов и комбинированные полосы, малоинтенсивные по сравнению с основными полосами;	2) интенсивность обертонов и комбинированных полос больше или равна интенсивности основных полос;
3) интенсивность рассеянного света пропорциональна ν^4 , где ν - частота падающего света;	3) относительные интенсивности обертонов имеют неустойчивые значения;
4) относительные интенсивности стоксова и антистоксова рассеяния могут быть рассчитаны с помощью множителя Больцмана;	4) число обертонов и/или комбинированных полос ограничивается по симметрии правилами отбора;
5) рассеяние происходит быстро, практически мгновенно;	5) ширина полос обертонов данной молекулы зависит от частоты возбуждения и от основных характеристик электронных уровней молекулы;
6) ослабление интенсивности рассеянного молекулой света связано с разрушением ее структуры или изменением химической природы;	6) интенсивности рассеянного света не описываются законом ν^4 и довольно трудно прогнозируются;
7) полосы рассеянного света широкие, их форма не зависит от частоты падающего света.	7) форма полос резонансного спектра зависит от частоты возбуждения;
	8) большее по сравнению с обычным КР время рассеяния: как правило, оно составляет 10^{-12} - 10^{-5} с.

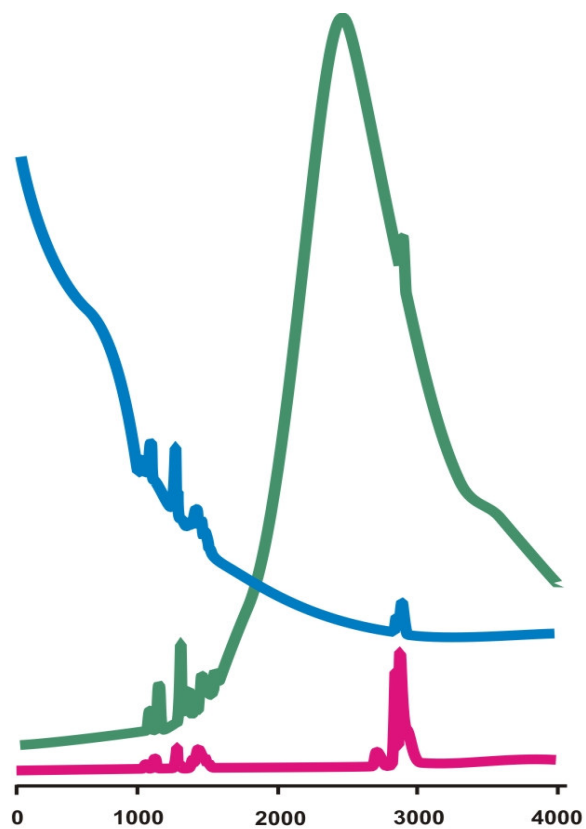


Усиленное по поверхностью КР (УПКР)

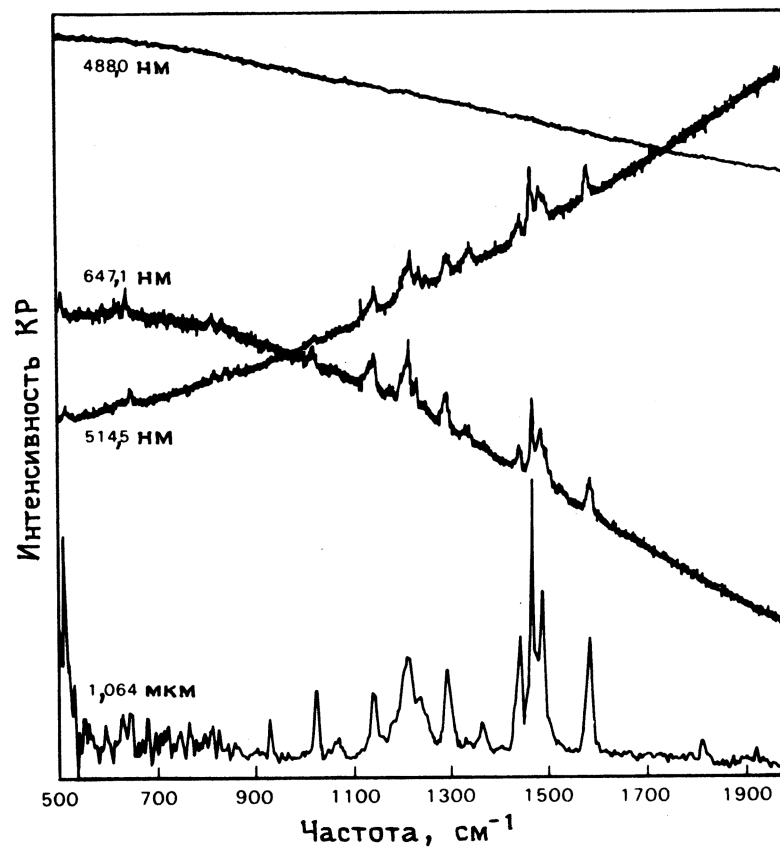
1. Полосы нормальных колебаний адсорбированных молекул, которые либо малоинтенсивны, либо запрещены правилами отбора для объемной фазы, могут быть очень интенсивны в спектре УПКР.
2. Профили возбуждения (т. е. интенсивность полосы КР как функция частоты возбуждающего излучения) в УПКР существенно различаются.
3. Возбуждение р-поляризованным светом (светом, поляризованным в плоскости падения) приводит, как правило, к большей интенсивности УПКР, чем в случае возбуждения s-поляризованным светом (светом, поляризованным перпендикулярно плоскости падения).
4. Спектры УПКР, как правило, деполяризованы, в то время как в спектрах обычного КР адсорбированных частиц полосы сильно поляризованы.
5. Интенсивность спектров УПКР не обязательно линейно возрастает с увеличением концентрации адсорбата.
6. Полосы спектра УПКР смещены относительно соответствующих полос объемной фазы, и их положение в спектре зависит от частоты возбуждающего излучения.

Ag, Au, Cu, Pd, In, Hg, Tl, Al, Li, Na, K, Ga, Zn, Cd,

Влияние частоты возбуждающего света на вид спектра КР



Влияние люминесценции



Изменение соотношения
сигнал/шум

Схема КР-спектрометра с двойным монохроматором

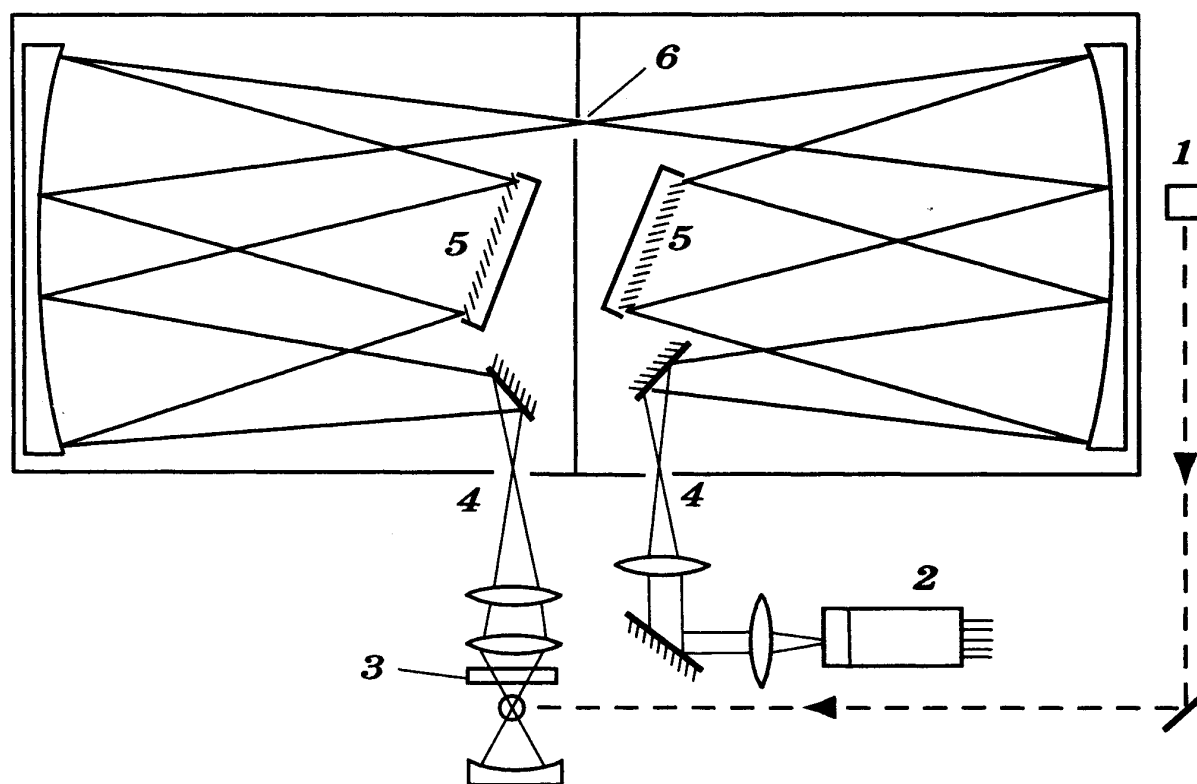
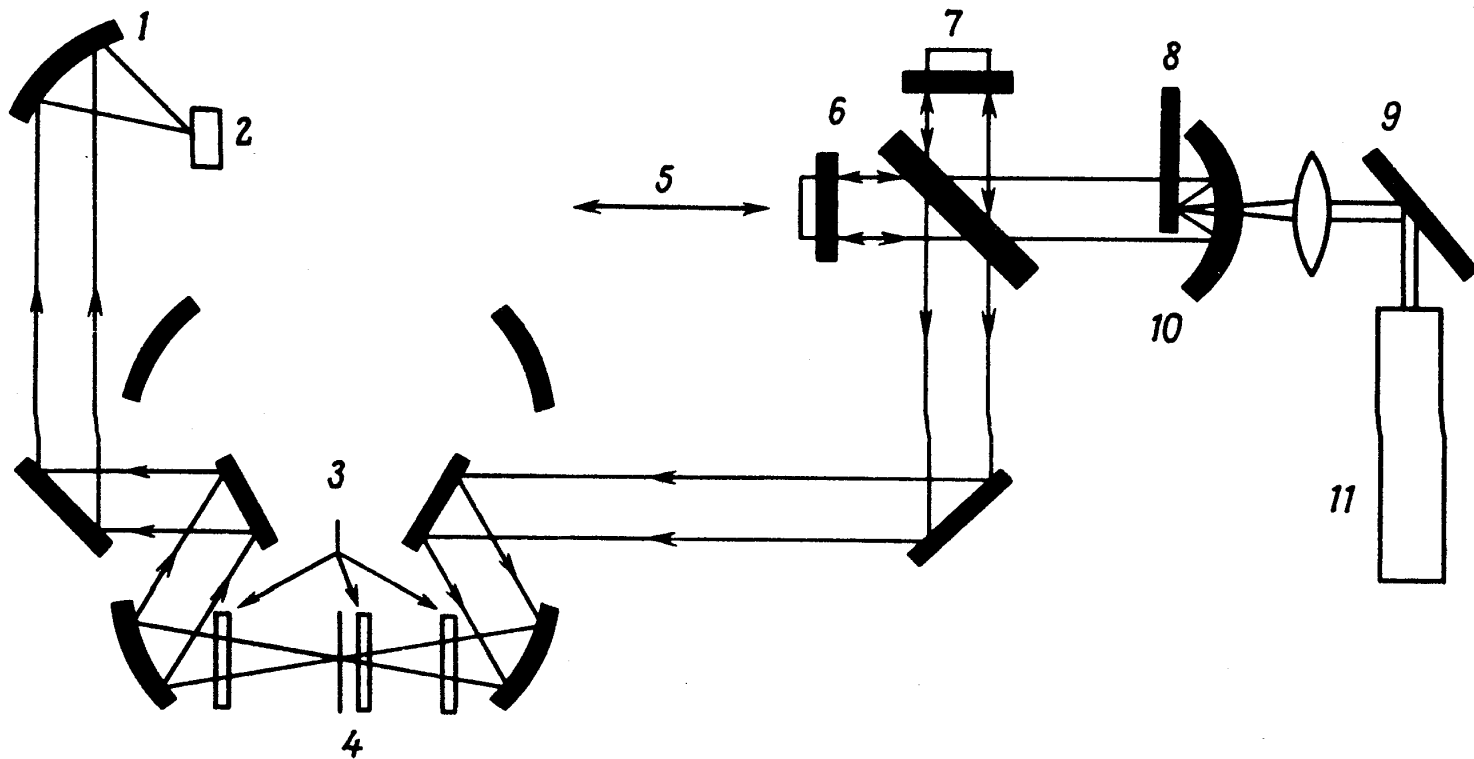
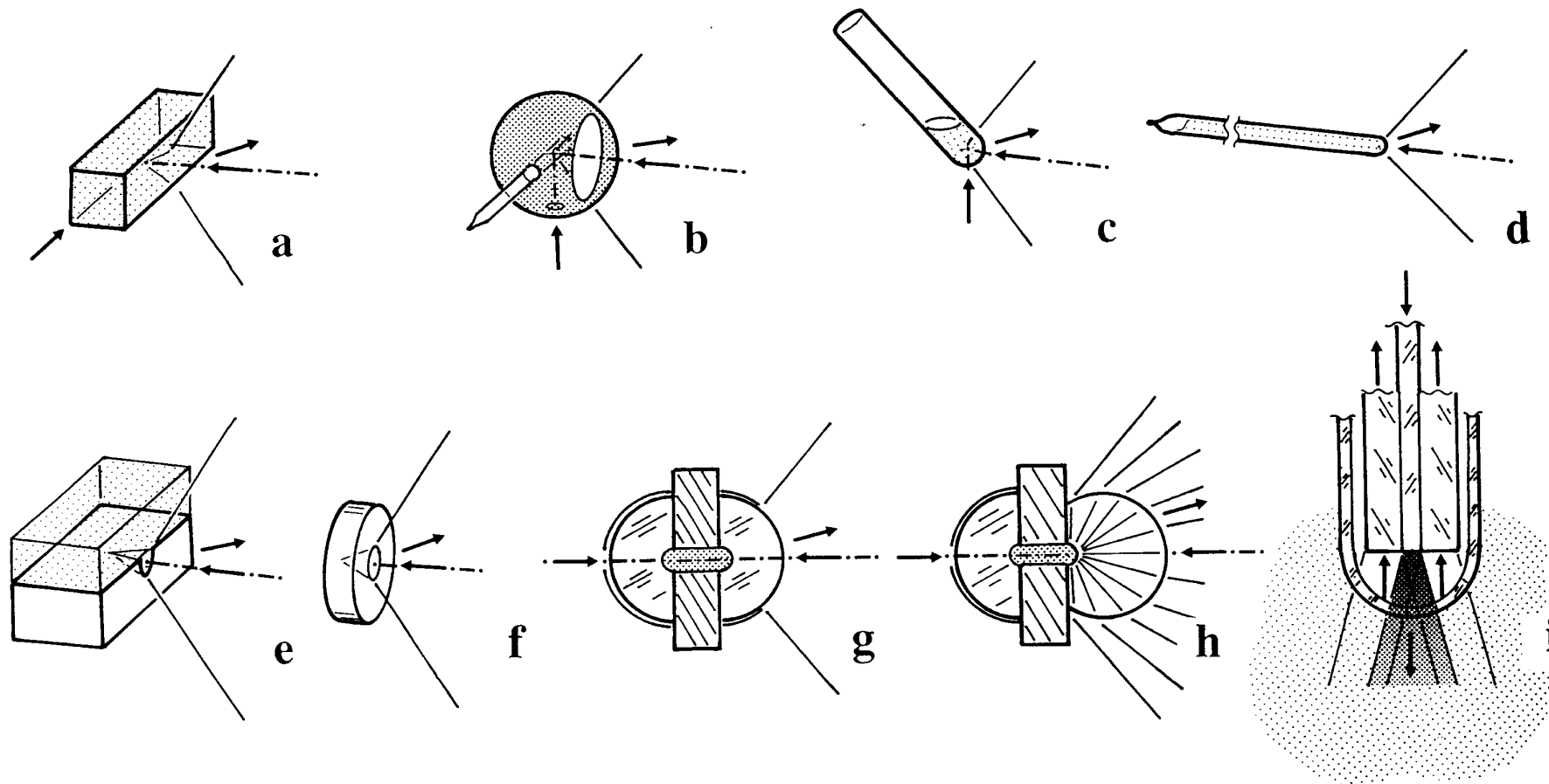


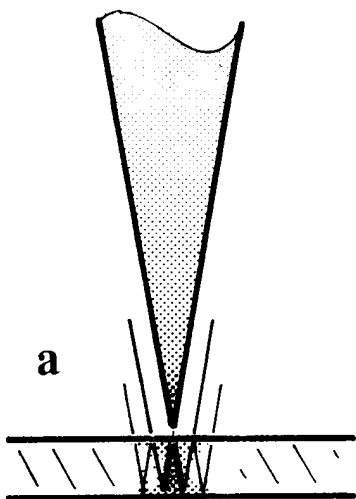
Схема КР-спектрометра с Фурье-преобразованием



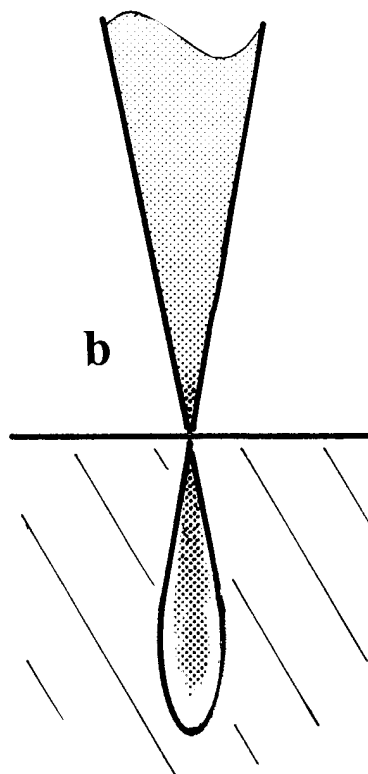
Способы съемки спектров КР



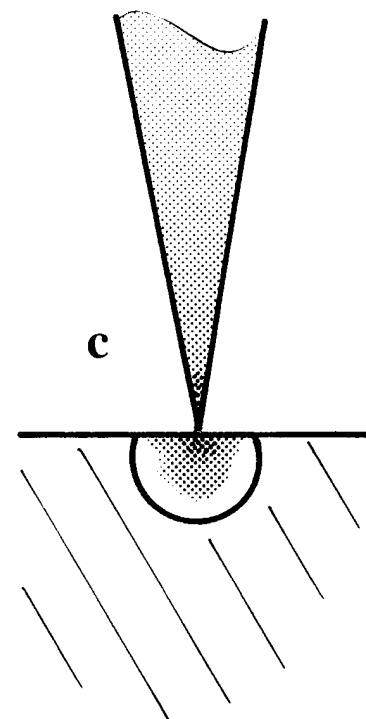
Глубина проникновения возбуждающего излучения в образец



пленка

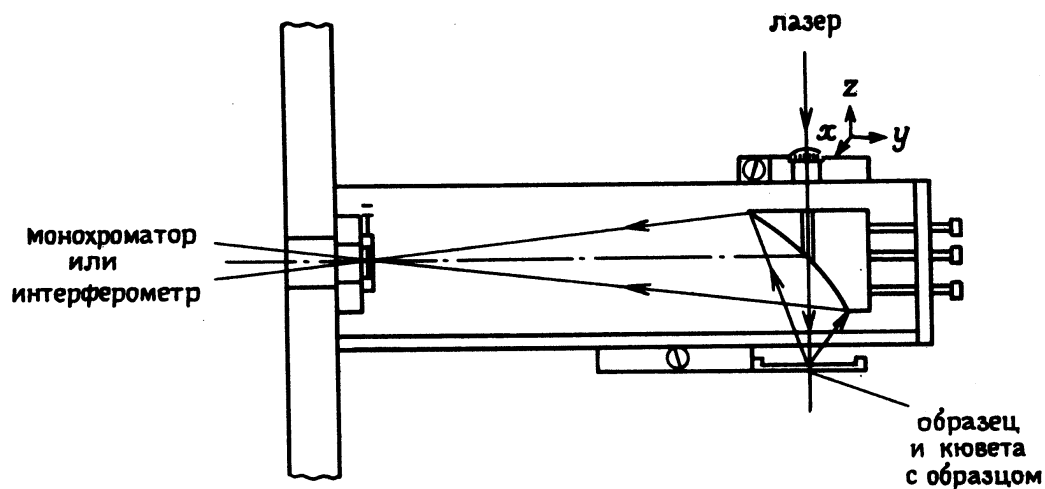
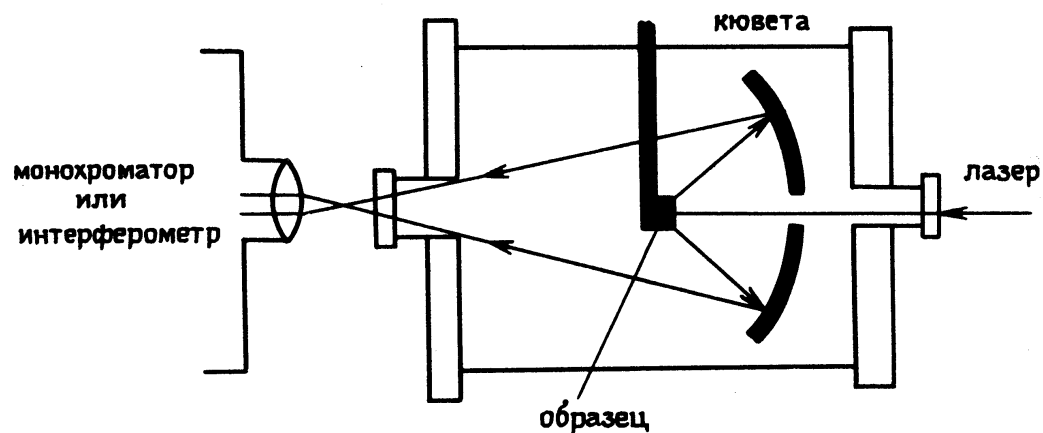
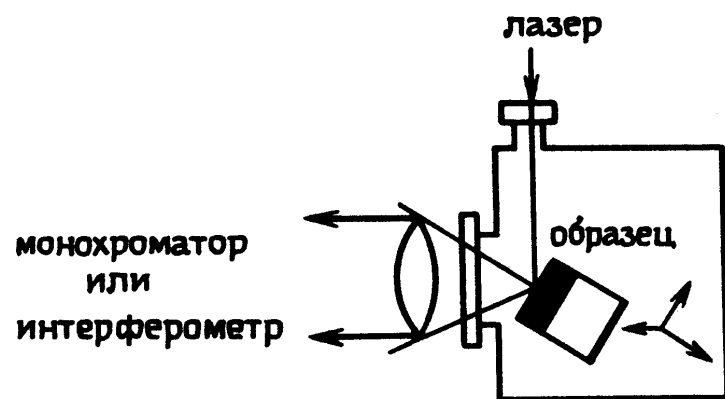


прозрачная среда

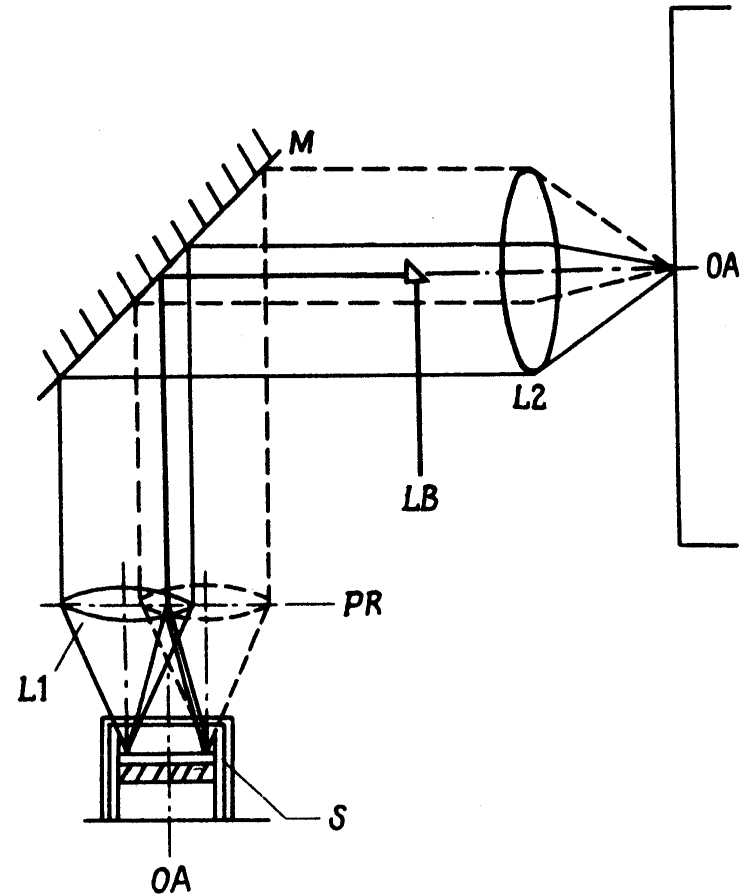
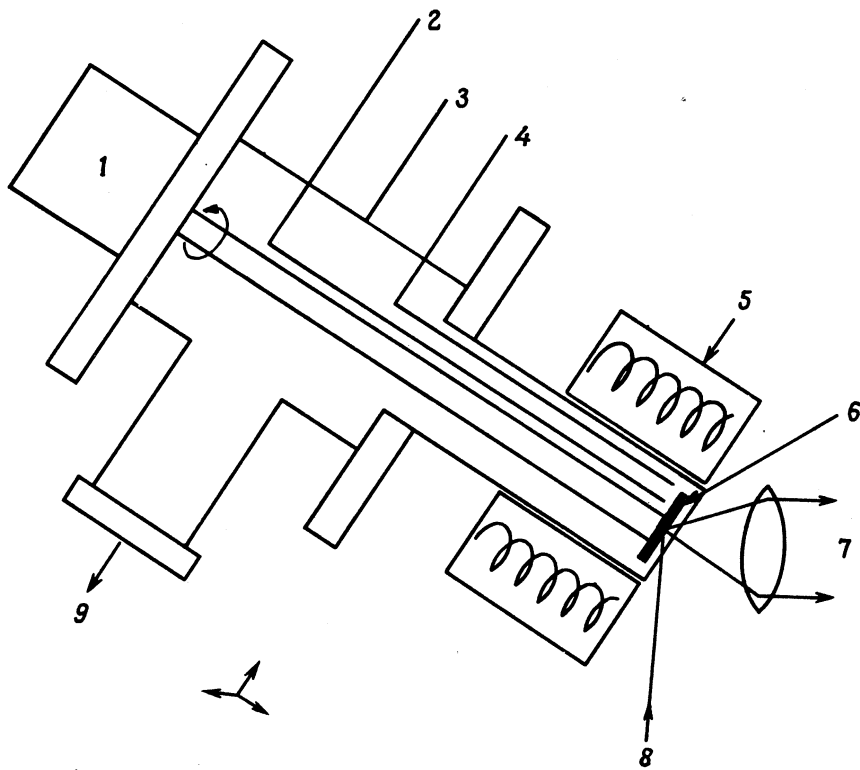


рассеивающая среда







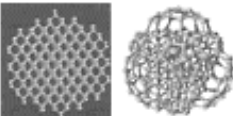
Способы съемки спектров КР порошков

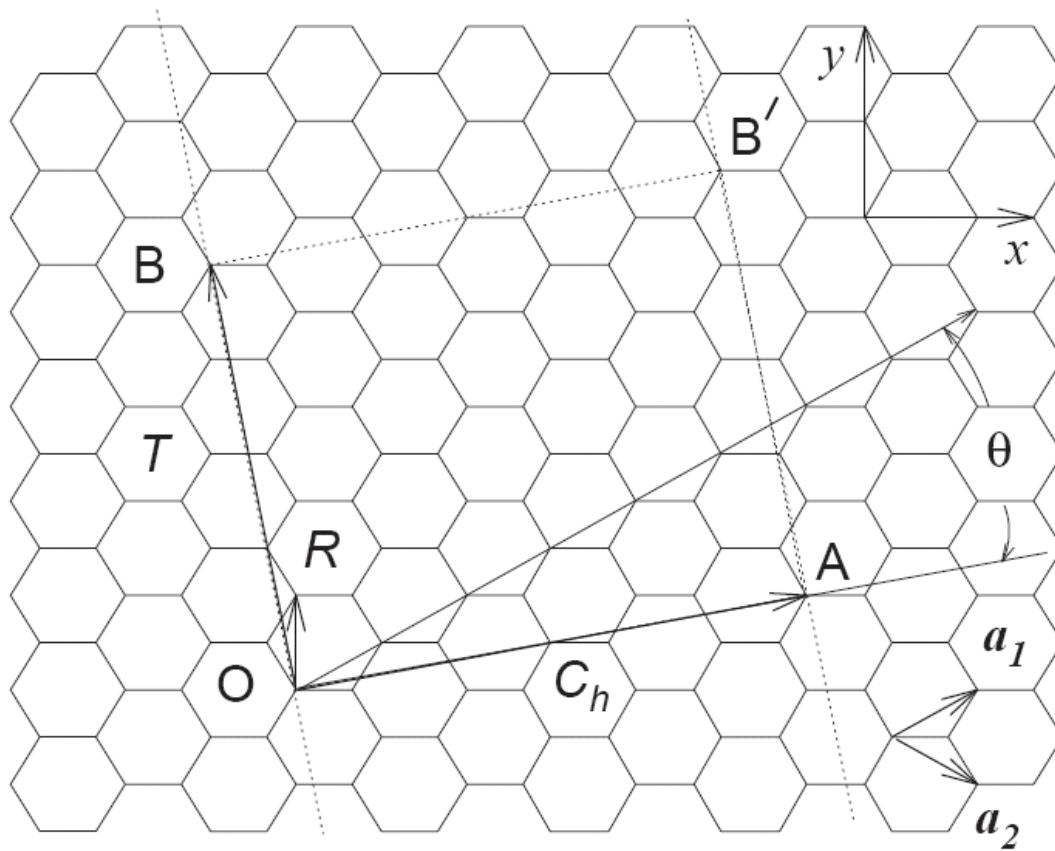
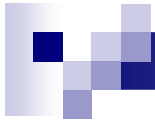


Способы предотвращения разогрева образца

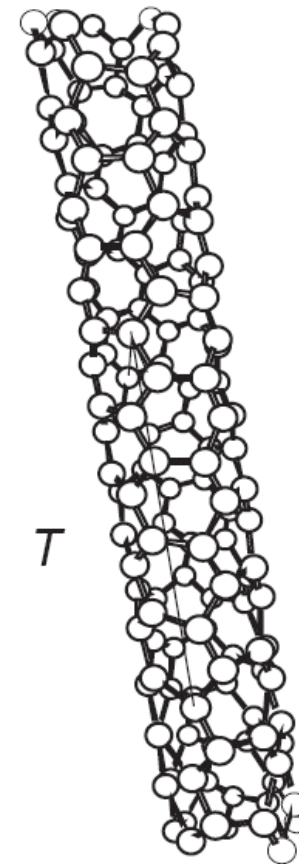


Углеродные наноразмерные структуры

схематичное изображение	название	характеристичный размер
	фуллерены	наименьший : C_{20} распространенный : C_{60}
	углеродные "луковицы" (слои как в луковице)	внешний диаметр (D): 10nm-1 μ m внутренний диаметр : 0.7-1 nm ($\sim C_{60}$)
	однослойные углеродные нанотрубки ОУНТ	Диаметр: типичный : 1-10nm Диапазон D: 0.4-100 nm Длина типичная : 50 nm-1 μ m Диапазон длин : 1 nm - 10 μ m
	многослойные углеродные нанотрубки МУНТ	Длина: 10 nm - 1 μ m Внешний D: 2.5-30 nm
	"канаты" из ОУНТ	Обычно: 10-100 трубок в канате
	графеновый слой	10-15 nm
	наночастицы алмаза	Средний размер: 4-5 nm минимальный : 1.8 nm



(a)



(b)

Интерпретация полос, наблюдаемых в КР-спектрах графита и одностенных углеродных нанотрубок

Название моды	ν (cm ⁻¹)	Пояснение
TA (in-plane transverse acoustic)	288	колебание в плоскости
LA (longitudinal acoustic)	453	продольное колебание
RBM (radial breathing mode)	$248/d_t$	радиальное колебание, наблюдается только на нанотрубках
IFM ⁻	750	комбинационная мода oTO-LA
oTO (out-of-plane transverse optic)	860	ИК-активная мода в графите
IFM ⁺	960	комбинационная мода oTO + LA
D	1350	LO или iTO мода, междольное рассеяние
LO (longitudinal optic)	1450	LO мода, междольное рассеяние
BWF	1550	Плазменная мода
G	1582	КР-активная мода графита
M ⁻	1732	обертон oTO моды
M ⁺	1755	обертон oTO моды
iTOLA	1950	комбинационная мода iTO и LA
G'	2700	обертон D моды
2LO	2900	обертон LO моды
2G	3180	обертон G моды