

Комбинационное рассеяние света.

Составитель и ведущий преподаватель:

Лившиц Александр Маркович

При освещении вещества монохроматическим излучением происходит рассеяние света. При детальном изучении рассеянного излучения можно заметить, что спектр последнего состоит из линий с частотой, совпадающей с частотой падающего света, а также из новых линий, число и частоты которых зависят от молекулярного строения вещества. Возникновение в рассеянном свете смещенных частот по отношению к частоте падающего излучения и является комбинационным рассеянием света (КРС).

Рассмотрим отдельно классическую и квантовую теории КРС.

Классическая теория

Пусть вещество облучается светом с напряженностью электрического поля E :

$$E = E_0 \cos 2\pi\omega t, \quad (1)$$

где E_0 – амплитуда,

ω – частота,

t – время.

В молекулах вещества при этом будет индуцироваться дипольный момент μ , колеблющийся с частотой облучающего его света и равный:

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi\omega t = \mu_0 \cos 2\pi\omega t, \quad (2)$$

где α – поляризуемость.

При этом интенсивность рассеянного света, обусловленная колебаниями дипольного момента, будет пропорциональна ω^4 и μ_0^2 , т.е.

$$I \sim \omega^4 (\alpha E_0)^2. \quad (3)$$

Но на колебания дипольного момента влияют собственные колебания ядер молекул. Это влияние осуществляется через поляризуемость α , которая зависит от расстояния между ядрами молекулы, т.е.

$$\alpha = f(r), \quad (4)$$

где r – расстояние между какими-то определенными двумя ядрами.

При малых смещениях ядер около положения равновесия:

$$r - r_e = A \cos 2\pi\Omega t, \quad (5)$$

где r_e – равновесное расстояние между ядрами,

A – амплитуда колебания,

Ω – частота колебания.

Разложим $f(r)$ в ряд:

$$\alpha = \alpha(r_e) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)_{r=r_e} \cdot (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial r^2}\right)_{r=r_e} \cdot (r - r_e)^2 + \dots \quad (6)$$

Будем рассматривать в (6) только первые два члена, тогда

$$\begin{aligned} \mu = & \left[\alpha(r_e) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)_{r=r_e} \cdot A \cdot \cos 2\pi\Omega t \right] E_o \cos 2\pi\omega t = \alpha(r_e) E_o \cos 2\pi\omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)_{r=r_e} \cdot \\ & AE_o \cos 2\pi(\omega - \Omega)t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)_{r=r_e} \cdot AE_o \cos 2\pi(\omega + \Omega)t. \end{aligned} \quad (7)$$

Из (7) видно, что индуцированный дипольный момент μ , а значит, и интенсивность рассеянного света складывается из трех периодически меняющихся компонент с частотами ω – релеевское рассеяние, $\omega - \Omega$ – КРС (стоксова компонента) и $\omega + \Omega$ – КРС (антистоксова компонента).

Из сказанного выше следует, что в спектрах КРС активными будут те колебания молекул, которые сопровождаются изменением поляризуемости.

Как следует из (7) и (3), интенсивность линий КРС пропорциональна $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)_{r=r_e}^2$.

Квантовая теория

Рассмотрим рис. 1, на котором изображена структура энергетических уровней молекулы: 1 – основное электронное состояние молекулы, a, b, c, d – колебательные уровни основного состояния, 2 – состояние молекулы, поглотившей квант света.

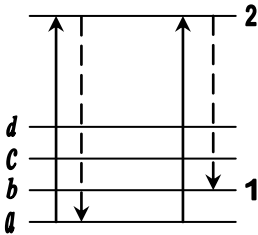


Рис. 1

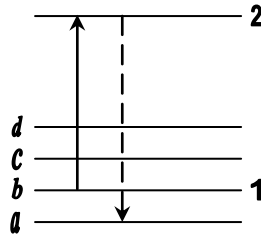


Рис. 2

Молекула при падении на нее кванта света $h\omega$ может совершать следующие переходы:

а) если молекула находится в самом низшем состоянии $1a$, что наиболее вероятно, то, получая энергию $h\omega$, она переходит в соответствующее возбужденное состояние, например, 2 (см. рис. 1 слева). Затем, испуская квант первоначальной частоты, переходит в прежнее состояние $1a$. Этот случай соответствует релеевскому рассеянию;

б) как и в первом случае, молекула из состояния $1a$ переходит в состояние 2 , но возвращается в состояние, имеющее некоторую избыточную колебательную энергию, например, $1b$ (см. рис. 1 справа). При этом испускается квант меньшей энергии $h(\omega - \Omega)$, где $h\Omega$ – энергия колебательного состояния $1b$. Этот случай соответствует стоксовой компоненте КРС и является менее вероятным, а значит, и менее интенсивным по сравнению с релеевским случаем;

в) когда на молекулу падает квант $h\omega$, молекула уже находится в возбужденном колебательном состоянии, например, в $1b$ (см. рис. 2). Поглощая квант, она переходит в состояние 2 , а затем, излучая энергию, спускается в основное состояние $1a$. Испущенный квант имеет энергию $h(\omega + \Omega)$, что соответствует антистоксовой компоненте. Принимая во внимание малую заселенность уровня $1b$ по отношению с уровнем $1a$, легко показать, что интенсивность антистоксовой компоненты меньше, чем стоксовой.

Характеристики линий КРС (частота, интенсивность, степень деполаризации и полуширина) определяются строением рассеивающих молекул и их взаимодействием с окружающей средой. Поэтому КРС позволяет исследовать структуру различных молекул.

Установка для получения спектров КРС

Регистрация спектров КРС представляет собой сложную задачу. Во-первых, это связано с малой интенсивностью КРС. Во-вторых, трудность возникает в том, что одновременно со слабыми линиями КРС регистрируется и возбуждающее излучение. Все это накладывает ряд требований на аппаратуру, предназначенную для регистрации КРС. Схема установки представлена на рис. 3.

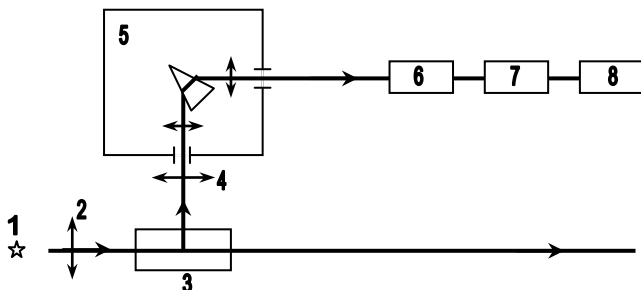


Рис. 3

Свет от источника излучения 1 фокусируется линзой 2 на кювету с исследуемым веществом 3. Рассеянный свет направляется линзой 4 на входную щель монохроматора 5. На выходе монохроматора стоит приемник излучения 6, сигнал с которого через усилитель 7 подается на регистрирующее устройство 8 (микроамперметр).

Рассмотрим требования, предъявляемые к элементам схемы.

Источник света 1 должен иметь интенсивный линейчатый спектр с узкими линиями. В настоящей работе используется твердотельный лазер с диодной накачкой. $\lambda = 532$ нм.

Осветительная система 2 и 4 должна по возможности более полно использовать поток, испускаемый источником, и в то же время исключить попадание в монохроматор света, отраженного от стенок кюветы и других частей установки.

Монохроматор желательно выбирать с большей светосилой

(светосила $\sim \frac{D}{f}$, где D – диаметр действующего отверстия прибора, f –

фокусное расстояние камерного объектива). При этом в прибор можно направить большее количество рассеянного света, что облегчит регистрацию спектров КРС.

Приемник излучения должен обладать достаточной чувствительностью в исследуемой области спектра для заметной регистрации КРС. В описываемой схеме используется фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79 с максимумом спектральной чувствительностью $\lambda \sim 600$ нм.

Цель работы

Целью настоящей лабораторной работы является овладение навыками работы на установках, предназначенных для регистрации слабых потоков, наблюдение спектров КРС какого-либо вещества (бензол, четыреххлористый углерод) и определение колебательных энергий молекулы.

Выполнение работы

1. Собрать схему установки по рис. 3.
 2. Включить в сеть твердотельный лазер.
 3. Заполнить кювету исследуемым веществом.
 4. Отъюстировать установку таким образом, чтобы на входную щель попало изображение сфокусированного лазерного луча, проходящего через кювету с веществом.
 5. Получить на выходе монохроматора линию релеевского рассеяния света.
 6. Включить в сеть высоковольтный блок питания ФЭУ.
 7. Закрывать входную и выходную щели монохроматора и включить высокое напряжение.
- Внимание!** Перед включением высокого напряжения обязательно поставить шунт микроамперметра на самую грубую шкалу – 100 μ а; и только после включения высокого напряжения выбрать наиболее удобную шкалу измерений.
8. Поставить ширины входной и выходной щелей монохроматора такой величины, чтобы сигнал на микроамперметре, соответствующий релеевскому рассеянию, составлял $\sim 50 - 100 \mu$ а.
 9. Изменяя длину волны света, падающего на приемник излучения, найти максимумы линий КРС и отметить их положение по показаниям барабана монохроматора.
 10. Посчитать частоты и энергии колебаний молекулы исследуемого вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бахшиев Н.Г.* Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Изд. ЛГУ, 1987. Гл. УШ.
2. *Граселли Дж., Снейвили М., Балкин Б.* Применение спектроскопии КР в химии. М.: Мир, 1984. Гл.1.
3. *Суцинский М.М.* Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969.
4. *Конингстайн И.А.* Введение в теорию комбинационного рассеяния света. М.: Мир, 1975.
5. *Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И.* Техника и практика спектрального анализа. М.: Наука, 1976.
6. *Лебедева В.В.* Экспериментальная оптика. М.: изд. МГУ 1994. Гл. 5,9.