

ПРЕДИСЛОВИЕ

Спектральные методы исследования играют большую роль в изучении состава и строения вещества. Важное место среди них занимает спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света, которая наряду со спектроскопией инфракрасного (ИК) поглощения относится к методам молекулярной спектроскопии. Оба метода служат исследованию структурных особенностей вещества и решению аналитических задач.

Методы ИК и КР позволяют изучать колебания атомов в молекулах газов и жидкостей, ионов и молекулярных групп в кристаллах. Они имеют примерно равные возможности, а в ряде случаев удачно дополняют друг друга. Однако, методы ИК спектроскопии в практике исследований получили более широкое распространение. Такое положение обусловлено тем, что для получения спектров КР необходимы источники мощного монохроматического излучения. Поэтому до изобретения оптических квантовых генераторов (лазеров) спектроскопия КР сталкивалась с большими экспериментальными трудностями. Широкое внедрение в практику лазерных источников сделало технику эксперимента КР сравнительно простой.

Число исследований, выполняемых методом КР, быстро растет. В настоящее время имеются эффективные методы получения спектров КР не только жидкостей и монокристаллов, но и поликристаллических образцов, порошков, стекол, поглощающих объектов и газов. Метод позволяет получать спектры в очень широком частотном диапазоне, требует малого количества исследуемого вещества, дает возможность дистанционного (до нескольких километров) зондирования удаленных объектов.

Все вышеупомянутые возможности метода КР спектроскопии позволяют с успехом использовать его в минералогии для изучения состава и структуры природных и синтетических образцов.

ВВЕДЕНИЕ

Явление комбинационного рассеяния света было открыто в 1928 г. одновременно советскими учеными Г.С.Ландсбергом и Л.Н.Мандельштамом и индийскими учеными Ч.Раманом и К.Кришнаном. (В зарубежной литературе спектры КР называют рамановскими по имени одного из первооткрывателей эффекта КР).

Существо явления КР состоит в том, что при облучении какого-либо вещества монохроматическим светом в спектре света, рассеянного молекулами вещества, обнаруживается не только спектральная линия источника света (называемая возбуждающей), но также и другие линии, которые имеют частоты, смещенные по сравнению с возбуждающей. Эти линии называются линиями комбинационного рассеяния.

Чтобы наглядно объяснить явление КР и определить место спектроскопии КР среди других видов оптической спектроскопии рассмотрим некоторые типы переходов молекул из одних энергетических состояний в другие. Молекулярная спектроскопия изучает в основном переходы, связанные с излучением, поглощением или рассеянием (перезлучением) электромагнитной энергии. При взаимодействии электромагнитного излучения с молекулами вещества может происходить поглощение света. Это возможно в случае, когда энергия фотонов совпадает с энергией разрешенных энергетических переходов в молекуле. При этом молекула переходит из исходного энергетического состояния в возбужденное (рис. 1, а).

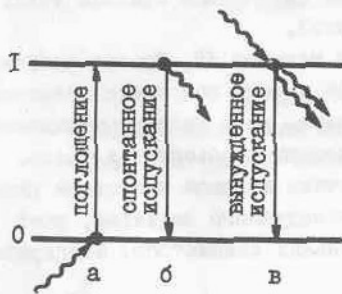


Рис. 1. Схема однофотонных излучательных переходов.

Из возбужденного состояния молекула может перейти в прежнее разными путями: 1) самопроизвольно (спонтанно), при этом испускается квант электромагнитного излучения

(рис. 1, б); 2) вынужденно (рис. 1, в) под действием кванта той же самой энергии; при этом действующий квант и вновь образованный распространяются в одном направлении и в одинаковой фазе, т.е. происходит усиление света; это явление используется в квантовых генераторах (см. гл. У, § 1); 3) безызлучательно, т.е. разменивая свою энергию на тепловые колебания.

Рассмотренные переходы называются однофотонными. Они используются для получения спектров поглощения (в том числе ИК спект-

ров) и испускания (эмиссионных). В последнем случае молекулы должны быть предварительно переведены в возбужденное состояние. Это достигается в условиях газового разряда, в экзотермической химической реакции, действием высокой температуры, воздействием электромагнитного излучения. Спектры испускания, полученные при облучении образца электромагнитным излучением, называются спектрами флуоресценции.

Кроме однофотонных возможны многофотонные переходы. В этом случае молекула одновременно поглощает или испускает два или более фотона. Вероятность многофотонных переходов мала, поэтому мала и интенсивность их спектров. Наблюдаются они с большим трудом, чем спектры однофотонных переходов.

При двухфотонном переходе, изображенном на рисунке 2, а, одновременно поглощаются два фотона с энергией $h\nu$; их суммарная энергия совпадает с энергией электронного возбуждения молекулы. Следует отличать двухфотонные процессы от процессов последовательного (ступенчатого) поглощения фотонов, разделенного во времени (рис. 2, б).

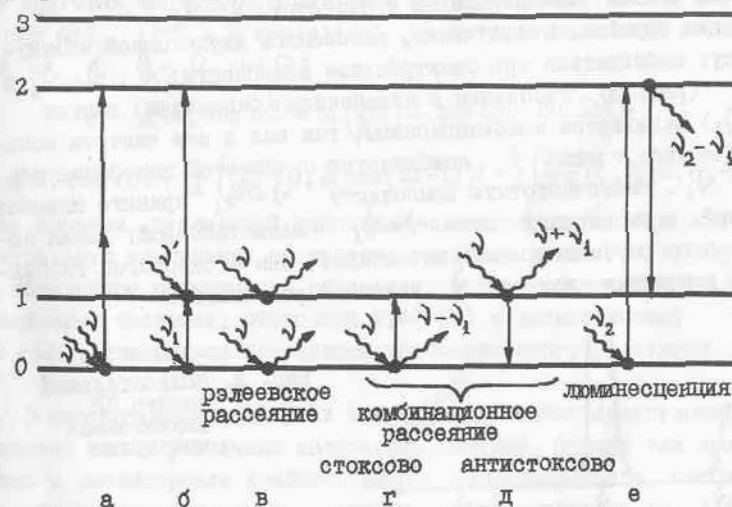


Рис. 2. Схема двухфотонных и двухступенчатых переходов: а - двухфотонное поглощение; б - двухступенчатое возбуждение; в - рэлеевское рассеяние; г, д - комбинационное рассеяние; е - люминесценция

Эффект КР относится к другому типу двухфотонных переходов (рис. 2, г, д). Обычно он наблюдается, когда энергия квантов возбуждающего излучения меньше энергии электронного возбуждения молекулы. При выполнении этого условия молекула после взаимодействия с квантом света может остаться в прежнем энергетическом состоянии, переизлучая квант той же самой энергии (рис. 2, в). Однако, возможен и другой тип взаимодействия, когда молекула, поглотив часть энергии кванта, перейдет в новое, более высокое энергетическое состояние (рис. 2, г), одновременно испуская квант света с меньшей энергией $hc(\nu - \nu_1)$. Вероятность переходов первого типа много больше, чем второго (примерно на 4-5 порядков).

При комнатной и более высоких температурах часть молекул вещества находится в возбужденных энергетических состояниях, поэтому возможны такие переходы, когда в результате взаимодействия с квантом монохроматического света молекула перейдет на более низкий энергетический уровень, одновременно испуская квант света большей энергии $hc(\nu + \nu_1)$ (рис. 2, д). Вследствие низкой населенности колебательно возбужденных состояний, число таких переходов еще меньше, чем переходов с частотой $\nu - \nu_1$.

Таким образом, в излучении, рассеянном двухатомной молекулой будут наблюдаться три спектральные компоненты: ν , $\nu - \nu_1$ и $\nu + \nu_1$ (рис. 3). Рассеяние с изменением (смещением) частот ($\nu \pm \nu_1$) называется комбинационным, так как в нем частота монохроматического света ν комбинирует с частотой колебания молекулы ν_1 . Низкочастотную компоненту $\nu - \nu_1$ принято называть стоксовой, а высокочастотную $\nu + \nu_1$ - антистоксовой; линия антистоксового рассеяния менее интенсивна, чем стоксового. Рассеяние без изменения частоты ν называют рэлеевским.

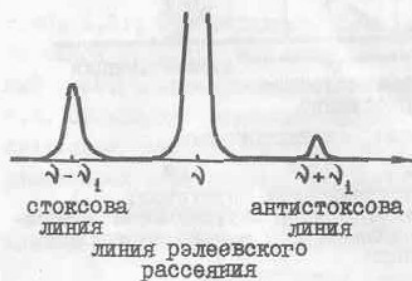


Рис. 3. Колебательный спектр КР двухатомной молекулы.

Как уже отмечалось, природы комбинационного рассеяния и люминесценции различны. КР - это процесс, связанный с двухфотонными переходами, а люминесценция - с двумя последовательными однофотонными переходами (рис. 2, в). Вследствие большей вероятности (примерно на 4 порядка) однофотонных переходов, интенсивность спектров люминесценции во много раз больше, чем спектров КР. Поэтому при одновременном проявлении этих двух процессов, люминесценция может мешать регистрации спектра КР, полностью перекрывая его.

С позиции электродинамики эффект КР можно описать следующим образом. Всякий изменяющийся во времени электрический диполь P является источником электромагнитного излучения. Под действием световой волны на молекуле создается электрический дипольный момент $\vec{P} = \alpha \vec{E}$, где \vec{E} - поле световой волны, а α - поляризуемость молекулы. В колеблющейся молекуле α не является константой, а зависит от расстояния r между атомами:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) Q + \dots, \text{ где } Q = \Delta z.$$

Если круговая частота возбуждающей световой волны ω и $E = A \cos \omega t$ (где A - амплитуда), а частота колебаний молекулы Ω и $Q = Q_0 \cos \Omega t$, то

$$P = A \alpha_0 \cos \omega t + A \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) Q_0 \cos \omega t \cdot \cos \Omega t = \\ = A \alpha_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) Q_0 A \cos(\omega + \Omega)t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) Q_0 A \cos(\omega - \Omega)t.$$

Таким образом, переменный дипольный момент молекулы содержит спектральную компоненту на частоте световой волны $P(\omega)$, служащую источником рэлеевского рассеяния, и две компоненты на комбинационных частотах: стоксовой $P(\omega - \Omega)$ и антистоксовой $P(\omega + \Omega)$, являющиеся источником комбинационного рассеяния света.

В многоатомных молекулах и кристаллах может существовать несколько типов различных колебаний. Поэтому, прежде чем приступить к рассмотрению комбинационного рассеяния света, необходимо установить способы их описания. Этому посвящены гл. I и II. В гл. III рассматриваются условия, определяющие существование комбинационного рассеяния света в кристаллах. В гл. IV рассматриваются различные области применения спектроскопии КР света, даны примеры исследования минералов. В гл. V приводятся методи-