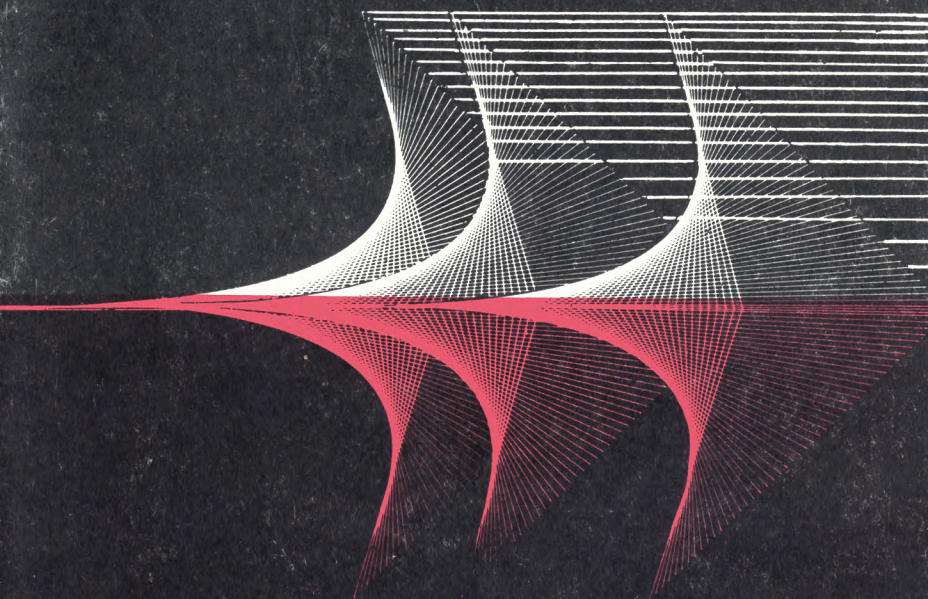


НОВОЕ
В ЖИЗНИ, НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

ЗНАНИЕ



6/1978

СЕРИЯ
ФИЗИКА

М. М. Сущинский
КОМБИНАЦИОННОЕ
РАССЕЯНИЕ

НОВОЕ
В ЖИЗНИ, НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

Серия «Физика»
№ 6, 1978 г.
Издается ежемесячно с 1946 г.

М. М. Сущинский,

доктор физико-математических наук

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1978

СОДЕРЖАНИЕ

1. Молекулярное рассеяние света	3
2. Открытие комбинационного рассеяния света .	9
3. Методы получения и исследования спектров комбинационного рассеяния света	16
4. Исследование строения молекул	26
5. Аналитические применения спектров рассеяния	41
6. Комбинационное рассеяние света в кристаллах	46
7. Изменения спектров рассеяния при фазовых переходах	56
Заключение	64

Сушинский М. М.

С91 Комбинационное рассеяние. М., «Знание», 1978.

64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия «Физика», 6. Издается ежемесячно с 1946 г.)

В брошюре рассказывается о сложной истории исследований в области рассеяния света, приведшей к открытию комбинационного рассеяния света. Сообщается о современных методах получения и исследования спектров комбинационного рассеяния света и их применениях к исследованию строения молекул и кристаллов. Приводятся многочисленные примеры разнообразных применений этого явления в химии, технологии, физике твердого тела, а также биохимии и биологии.

Брошюра рассчитана на широкие круги читателей, интересующихся современной физикой и химией.

20405

535
22.34

I. Молекулярное рассеяние света

Рассеяние света принадлежит к числу широко распространенных и общеизвестных оптических явлений. Всякий раз, когда свет распространяется в неоднородной среде, часть его отклоняется частичками среды. Поэтому при наблюдении сбоку по отношению к направлению светового луча в среде можно видеть более или менее интенсивный след этого луча.

Закономерности рассеяния света и все существенные черты явления очень сильно зависят от размеров неоднородностей среды. Размеры эти оцениваются по отношению к длине волн λ падающего света. Напомним, что для видимой области спектра длина волны меняется от $\lambda = 0,8 \cdot 10^{-4}$ см (красный конец спектра) до $\lambda = 0,4 \cdot 10^{-4}$ см (фиолетовый конец спектра). При размерах частиц, составляющих несколько λ , закономерности рассеяния света довольно сложны. Так, угловое распределение рассеянного излучения оказывается резко несимметричным — вперед по лучу падающего света рассеяние гораздо сильнее, чем в обратном направлении; появляются дополнительные вторичные максимумы рассеянного света. Рассеянный свет поляризован, но поляризация его неполная и зависит от размеров частиц. Обнаруживается зависимость интенсивности рассеянного света от размеров и от формы частиц, а также от того, из какого вещества они состоят. Соответственно иногда меняется цвет рассеивающей среды. Например, коллоидные растворы золота на просвет кажутся пурпурными при малых частицах и синими при более крупных.

Более общие закономерности проявляются в том случае, когда размеры рассеивающих частиц составляют малую долю длины волны. Для грубой ориентировки можно считать частицы малыми, если их поперечник d равен $0,01—0,1\lambda$. При этом угловое распреде-

ление интенсивности рассеянного света оказывается симметричным по отношению к направлениям по лучу (вперед) и обратному (назад). Рассеянный свет почти полностью поляризован. Далее, при прохождении через среду белого света рассеянный свет всегда приобретает синеватую окраску, а прошедший через среду — красноватый оттенок. Отсюда легко заключить, что световые волны с меньшей длиной волны рассеиваются сильнее, чем световые волны с большей длиной волны. В связи с этими наблюдениями уже давно было высказано предположение о том, что голубой цвет неба обусловлен рассеянием солнечного света на мелких неоднородностях, имеющих в атмосфере. Вопрос о природе этих неоднородностей имеет принципиальное значение, и мы обсудим его более подробно.

Вначале было сделано предположение, что голубой цвет неба можно объяснить за счет рассеяния солнечного света на пылинках, плавающих в воздухе. Для проверки этого предположения было предпринято тщательное изучение рассеянного атмосферой света в высокогорных лабораториях, расположенных вдали от всяких источников пыли. Можно было ожидать, что в отсутствие пылинок интенсивность рассеянного света снизится, а цвет его приблизится к белому, т. е. станет менее синим. Результаты этих опытов оказались противоположными тому, что ожидалось: в чистом горном воздухе интенсивность рассеянного света не уменьшилась, а голубизна неба стала еще более насыщенной.

Для того чтобы найти выход из создавшегося положения, известный английский ученый Рэлей предположил, что неоднородностями, обуславливающими рассеяние света, являются не посторонние частички, а сами молекулы среды. В небольшом объеме, занятом какой-либо частицей воздуха, диэлектрическая проницаемость ϵ отличается от диэлектрической проницаемости пустого пространства ϵ_0 . Известная формула связывает диэлектрические проницаемости с соответствующими показателями преломления:

$$n = \sqrt{\epsilon}; \quad n_0 = \sqrt{\epsilon_0}.$$

Вследствие различия показателей преломления в маленьких объемах, занятых частицами, и в окружающем их пространстве среда становится оптически неоднородной, а это приводит к рассеянию света. Разви-

вая эти идеи, Рэлей в 1899 г. пришел к следующей формуле для интенсивности I рассеянного света:

$$I = I_0 \frac{9\pi^2 \epsilon_0^2 N (v')^2}{2\lambda^4 L^2} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} \right)^2 (1 + \cos\Theta). \quad (1)$$

Здесь N — число частиц в рассеивающем объеме, v' — объем рассеивающей частицы, Θ — угол рассеяния, L — расстояние от рассеивающего объема до точки наблюдения, I_0 — интенсивность падающего света. Предполагается, что падающий свет естественный (т. е. не поляризованный).

Формула Рэля правильно описывает закономерности рассеяния света. Интенсивность рассеянного света оказывается обратно пропорциональной четвертой степени длины волны, что находится в полном соответствии с упоминавшимися выше наблюдениями цвета при рассеянии белого света в среде и может объяснить голубой цвет неба. Соотношение

$$I = \frac{A}{\lambda^4}$$

получило название закона Рэля. В формулу Рэля входит число рассеивающих молекул N . Благодаря этому при надлежащей постановке опытов из измерений интенсивности рассеянного света удалось найти число Авогадро (число молекул в одной граммолекуле газа). Найденное значение хорошо согласовалось с данными других опытов.

Принципиальное значение работы Рэля состояло в том, что она положила начало учению о молекулярном рассеянии света, связав это явление не со случайными примесями в среде, а с ее молекулярной структурой.

Можно было бы подумать, что теория Рэля дает окончательное решение проблемы о рассеянии света в свободной от примесей, или, как говорят, оптически пустой среде. В действительности это был лишь первый шаг в решении данной проблемы, так как основные физические представления, на которых покоится вывод формулы Рэля, при более внимательном рассмотрении оказались несостоятельными.

Рассмотрим этот вопрос более подробно. Предположим, что плоская волна с длиной волны λ распространяется в однородной среде в направлении, указанном на рис. 1 жирными стрелками. Рассмотрим на волно-

вом фронте два одинаковых по размерам и форме, а в остальном произвольных объемчика v и v^* . Под действием падающей волны в этих объемчиках возникают электрические дипольные моменты, которые меняются во времени с той же частотой, какую имеет падающая волна. Колебания электрических моментов создают вторичные электромагнитные волны (на рис. 1 они изо-

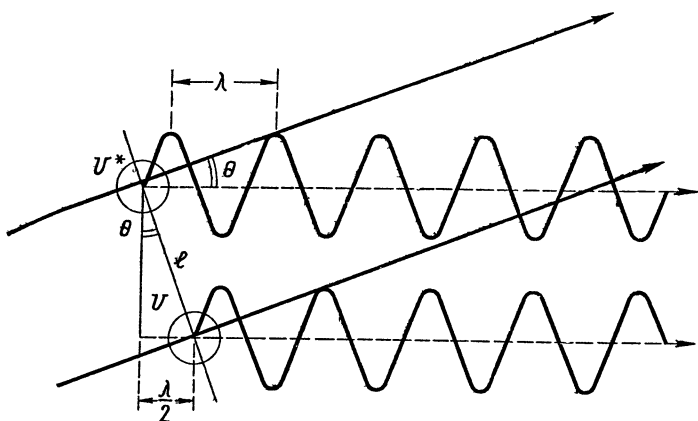


Рис. 1. Интерференция волн при рассеянии света

бражены синусоидами), амплитуды которых одинаковы, а фазы смещены на величину, зависящую от положения рассматриваемых объемчиков. При всяком угле рассеяния Θ можно выбрать объемчики v и v^* на таком расстоянии l один от другого, что испускаемые ими волны будут иметь противоположные фазы. Для этого нужно лишь, чтобы выполнялось условие:

$$l = \frac{\lambda}{2} \sin \Theta.$$

Такие волны будут гасить друг друга, и никакого рассеянного света под углом Θ наблюдаться не будет. Только при $\Theta = 0$, т. е. в направлении падающего пучка, в соответствии с законом прямолинейного распространения света, будет распространяться излучение, т. е. будет наблюдаться проходящая волна.

Проведенное выше рассмотрение, касающееся распространения света в однородной среде, было хорошо известно Рэлею. Однако он считал, что если учесть движение молекул в объемчиках v и v^* , то такое рассуж-

дение уже не годится. Согласно Рэлею смещения молекул создают беспорядочные смещения фаз испускаемых ими вторичных волн. Такие волны, разности фаз между которыми меняются беспорядочным образом, представляют собой взаимно несогласованные или некогерентные волны. При суммировании некогерентных волн они не гасят друг друга. Полную интенсивность света, рассеянного под данным углом Θ , можно найти, просуммировав интенсивности световых волн, рассеянных каждой молекулой. Результатом таких вычислений и была полученная Рэлеем формула для интенсивности рассеянного света.

В рассуждениях Рэля не учтено одно важное обстоятельство. На это впервые обратил внимание в 1907 г. Л. И. Мандельштам, в то время совсем еще молодой физик, приехавший из России в Германию для пополнения своего образования. Дело в том, что расстояния между молекулами малы по сравнению с длиной волны. Вывод Рэля о нарушении когерентности волн, рассеиваемых молекулами, верен для отдельных молекул, находящихся на больших расстояниях одна от другой (по сравнению с λ). В действительности же свет рассеивается на совокупности близко расположенных молекул. Внутри небольших объемчиков v и v^* (см. рис. 1) под действием падающего света все молекулы будут колебаться в одной и той же фазе и испускать когерентные волны. Тепловое движение молекул приведет к замене в рассматриваемых объемчиках одних молекул другими. Но вследствие вынужденного характера колебаний они будут испускать волны с той фазой, которая определяется положением рассматриваемых объемчиков, и движение молекул в этом смысле ничего не меняет. Поскольку волны, испускаемые объемчиками v и v^* , когерентны, то они будут гасить друг друга. Таким образом, указание Рэля на роль теплового движения молекул не меняет вывода об отсутствии рассеяния света в однородной среде, к которому мы пришли выше.

После критических замечаний Мандельштама стало ясно, что молекулярное рассеяние света в среде обусловлено какой-то физической причиной, нарушающей оптическую однородность среды. Такая причина вскоре (в 1908 г.) была указана М. Смолуховским для частного случая вещества, находящегося вблизи критической

точки. Напомним, что при переходе вещества из жидкого состояния в газообразное при некоторых значениях давления и температуры теряется различие между газом и жидкостью. Эти значения давления и температуры и определяют критическую точку для данного вещества. Вблизи критической точки наблюдается любопытное явление: среда начинает очень сильно рассеивать свет. Это явление получило название критической опалесценции. Смолуховский показал, что причиной критической опалесценции является резкое возрастание сжимаемости вещества вблизи критической точки.

Вследствие большой сжимаемости плотность вещества в разных элементарных объемах среды может быть существенно различной, а это ведет к нарушению однородности среды. Таким образом, причиной критической опалесценции в конечном счете являются случайные отклонения, флуктуации, плотности среды в различных точках. Вследствие большой сжимаемости вещества вблизи критической точки флуктуации плотности становятся столь велики, что среда становится оптически грубо неоднородной или «мутной».

В применении к газам и жидкостям, находящимся при обычных (не критических) условиях, идея о флуктуациях плотности как о причине молекулярного рассеяния света была развита А. Эйнштейном в 1910 г. В свете этой идеи становится ясно, в чем именно состоит погрешность рассуждений Рэлея, приводящих к выводу о невозможности молекулярного рассеяния света. В самом деле, в этих рассуждениях молчаливо предполагалось, что в объемчиках v и v^* (см. рис. 1), имеющих одинаковую величину и форму, содержится одинаковое число молекул. Это как раз и неверно. Согласно статистическим представлениям в результате теплового движения число молекул в выделенных объемах среды v и v^* все время меняется, колеблясь около своего среднего значения \bar{N} .

В объемах v и v^* , вообще говоря, будет всегда находиться неодинаковое число молекул, что обуславливает различие показателей преломления среды в указанных объемах. А это и является причиной оптической неоднородности среды.

Мы не будем подробно обсуждать выражение для интенсивности рассеянного света, которое следует из

сформулированных выше представлений о флуктуациях плотности. Отметим лишь, что зависимость от числа частиц в этой формуле и формуле Рэлея более или менее случайно оказалась одинаковой. Поэтому совпадение числа Авогадро, найденного из экспериментов по рассеянию света, с значением, найденным другими методами, которому в свое время придавалось большое значение, в действительности не может служить доказательством правильности теории Рэлея.

2. Открытие комбинационного рассеяния света

Дальнейшее развитие учения о рассеянии света оказалось тесно связанным с теоретическим и экспериментальным исследованием рассеяния в кристаллах. Тепловое движение в кристаллах существенно отличается от теплового движения частиц в газах и жидкостях. Поскольку все частицы в кристалле «привязаны» к узлам кристаллической решетки значительными межмолекулярными силами, то тепловое движение в кристаллах сводится в основном к колебаниям этих частиц около их положений равновесия. Флуктуации плотности, т. е. случайные скопления или разрежения частиц в отдельных точках, происходят и в кристаллах, искажая их правильную структуру. Они должны «распыхиваться» под действием межмолекулярных сил, стремящихся вернуть кристалл к его правильной структуре. В результате в кристалле возникают упругие волны, распространяющиеся по всем направлениям. Действительно, всякая цепочка частиц в кристалле, связанных межмолекулярными силами, аналогична небольшой пружинке. Если в каком-либо месте такой пружинки вызвать уплотнение или разрежение, то оно не останется локализованным, а начнет разбегаться в виде волны растяжений и сжатий. Такие волны возникают, конечно, и в некристаллических телах, но в кристаллах роль их особенно велика вследствие большой величины межмолекулярных сил.

Представление об упругих волнах, возникающих в кристалле вследствие теплового движения частиц, было успешно применено немецким физиком П. Дебаем в 1912 г. для расчета теплоемкостей одноатомных кри-

сталлов. Естественно, что упругие волны вызывают оптическую неоднородность кристалла и должны приводить также к рассеянию света. Однако экспериментально обнаружить молекулярное рассеяние света в кристаллах оказалось значительно труднее, чем в газах и жидкостях. Для таких опытов нужны очень чистые и прозрачные кристаллы, получить которые не просто. Всегда остается сомнение, не вызвано ли наблюдаемое рассеяние света посторонними примесями, неоднородностями и т. п.

Впервые молекулярное рассеяние света в кристаллах было надежно установлено в работах советского физика Г. С. Ландсберга в 1926 г. Им был установлен важный критерий, позволяющий отделить молекулярное рассеяние от рассеяния на загрязнениях в кристалле. Этот критерий состоит в том, что интенсивность рассеянного света, обусловленного загрязнениями, не зависит от температуры, тогда как интенсивность молекулярного рассеяния возрастает с температурой, поскольку при этом усиливаются тепловое движение и связанные с ним флуктуации. Пользуясь этим критерием и выполнив измерения интенсивности рассеянного света в очень чистых кристаллах, Г. С. Ландсберг выделил ту часть рассеянного света, которая растет с температурой и, следовательно, несомненно представляет собой молекулярное рассеяние.

Представление об упругих тепловых волнах в кристаллах оказалось очень плодотворным при решении вопроса о спектральном составе рассеянного света. Этот вопрос впервые был поставлен в работе Л. И. Мандельштама в 1918 г.¹ До этого в экспериментальных и теоретических исследованиях рассеяния света молчаливо предполагалось, что длина волны падающего и рассеянного света одна и та же. Выше говорилось о том, что при рассеянии белого света происходит изменение его цвета — он обогащается излучением с более короткими длинами волн в соответствии с законом Рэлея $I \sim 1/\lambda^4$. Однако здесь речь идет лишь об относительном увеличении интенсивности коротковолнового излучения. Если же на среду направлен не белый, а монохроматический

¹ Соответствующая заметка Л. И. Мандельштама «О рассеянии света неоднородной средой» была опубликована в 1926 г., когда часть полученных им результатов была уже найдена французским физиком Л. Бриллюэном.

свет с определенной длиной волны, то, как предполагалось, при рассеянии не происходит никаких изменений длины волны.

Заслуга Л. И. Мандельштама состояла в том, что он связал представление об упругих тепловых волнах в кристаллах с учением о модуляции электромагнитных волн, развитым до этого в радиотехнике. В результате был получен принципиально новый вывод об усложнении спектрального состава света при рассеянии его в среде.

При рассеянии монохроматического излучения в кристаллах роль «несущей» волны выполняет падающий свет, а модуляция осуществляется упругими волнами в среде. Поэтому в рассеянном свете, так же как при модуляции волны в радиочастотном диапазоне, можно ожидать появления добавочных «боковых» частот. Модуляция может происходить по достаточно сложному закону, однако основной вывод об усложнении спектрального состава света при его рассеянии в среде сохраняется в любом случае. Более детальное рассмотрение показывает, что спектральная структура рассеянного света и расстояние между компонентами этой структуры существенно зависят от угла рассеяния Θ .

Экспериментальные исследования спектрального состава рассеянного света были предприняты Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом в 1927 г. в лаборатории Московского университета. В опытах были использованы очень чистые кристаллы кварца. Для этого кристалла при угле рассеяния $\Theta = 90^\circ$ по расчету относительное смещение частоты должно было составлять $\frac{\Delta\omega}{\omega} = 3,5 \cdot 10^{-5}$, т. е. 0,003%. Такое изменение частоты

можно уверенно констатировать, если использовать для наблюдений спектральный прибор с высокой разрешающей способностью, например интерферометр Фабри—Перо.

Реально опыты по случайной причине были поставлены в другой форме. Вот как их описывает Г. С. Ландсберг²:

«Отсутствие интерференционных спектральных аппаратов достаточной разрешающей силы заставляло искать обходных решений. Была предпринята попытка

² Цитируется по кн.: Г. С. Ландсберг. Избранные труды. Изд-во АН СССР, 1958, с. 375.

установить изменение длины волны рассеиваемого света методом резонансного поглощения, состоящего в том, что в качестве первичного света применяется свет резонансной линии ртути (2537 Å), а рассеянный свет направляется в обычный призматический спектрограф сквозь фильтр из паров ртути. Таким образом, спектрограф небольшой разрешающей силы, примененный в этих опытах, не предназначался, конечно, для наблюдения ничтожного изменения длины волны, составляющего тонкую структуру рассеянного света, а должен был играть вспомогательную роль.

Однако полученные в процессе исследования спектрограммы обнаружили слабые следы спектральной линии, характеризующейся значительно бóльшим изменением длины волны, чем ожидаемое по теории. Тщательные и весьма разнообразные проверки показали реальность наблюдаемого явления, установив с полной несомненностью наличие в рассеянном свете длин волн, заметно отличающихся от первичной длины волны».

Таким образом было открыто новое явление, названное комбинационным рассеянием света. Оно, конечно, находится в полном соответствии с исходной идеей Л. И. Мандельштама о модуляции падающей световой волны собственными колебательными процессами, происходящими в среде. Однако в отличие от первоначальных предположений о модуляции упругими волнами, обусловленными флуктуациями, наблюдаемые при комбинационном рассеянии света новые линии обусловлены колебаниями частиц в кристаллах или атомов в молекулах, происходящими со значительно более высокой частотой.

Судя по сохранившимся черновым записям, первые надежные снимки спектров комбинационного рассеяния света в кристаллическом кварце были получены Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом 21 февраля 1928 г. Однако публикация их сообщения о сделанном открытии несколько затянулась, и к моменту его выхода в свет в печати уже появились три заметки индусского физика Ч. В. Рамана об его исследованиях рассеяния света в жидкостях. В своих работах Раман исходил из поисков оптического явления, аналогичного эффекту Комптона, открытого за несколько лет до того при изучении рассеяния рентгеновских лучей. Явление Комптона состоит в том, что при рассеянии монохрома-

тического рентгеновского излучения в веществе со слабо связанными электронами (например, в парафине) длина волны рассеянного излучения оказывается большей, чем длина волны падающего излучения (величина смещения длины волны зависит от угла рассеяния). В заметках Рамана сообщалось о появлении новых спектральных линий при рассеянии света в органических жидкостях (бензол, толуол).

Таким образом, явление комбинационного рассеяния света оказалось открытым одновременно и независимо в Москве (в кристаллах) и в Калькутте (в жидкостях). В зарубежной литературе оно обычно называется эффектом Рамана, хотя факт одновременного и независимого открытия этого явления Раманом и Мандельштамом и Ландсбергом, по-видимому, ни у кого не вызывает сомнений.

Явление комбинационного рассеяния света сразу вызвало огромный интерес и стало изучаться во многих лабораториях во всем мире. Основные закономерности явления были найдены в первых работах Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга. Оказалось, что смещение частот комбинационных линий одинаково для любых возбуждающих линий. При этом всякая возбуждающая линия сопровождается определенным для данного вещества набором комбинационных линий или сателлитов, расположенных симметрично относительно возбуждающей линии. Каждая пара сателлитов получается в результате модуляции падающей световой волны с частотой ω_0 колебанием с одной из собственных частот рассеивающей среды ω_k , причем частоты сателлитов равны: $\omega' = \omega_0 - \omega_k$; $\omega'' = \omega_0 + \omega_k$. Поскольку частоты сателлитов получаются при комбинации частоты падающей волны с собственными частотами среды, то и явление было названо «комбинационным рассеянием света». Интенсивность сателлитов, смещенных от возбуждающей линии в сторону больших длин волн, или «красных» сателлитов, всегда больше, чем интенсивность сателлитов, смещенных в сторону меньших длин волн или «фиолетовых» сателлитов³. Было установлено

³ Английский ученый Стокс установил правило, согласно которому в спектрах фотолюминесценции основная часть излучения смещена в сторону больших длин волн от возбуждающей линии. По аналогии с этим явлением красные сателлиты обычно называются стоксовыми, а фиолетовые — антистоксовыми.

соответствие смещений частот в спектрах комбинационного рассеяния с частотами ω_k , наблюдаемыми в инфракрасных спектрах поглощения. Такое соответствие вполне естественно, поскольку в обоих случаях проявляются одни и те же частоты колебаний вещества (подробнее этот важный вопрос будет рассмотрен в следующем разделе).

Явление комбинационного рассеяния света может быть легко интерпретировано на основе квантовых представлений. Согласно квантовой теории система (например, молекула) характеризуется совокупностью энергетических состояний, в которых она может находиться. В первом приближении можно считать, что энергия молекулы E складывается из трех частей: электронной энергии E_a , колебательной энергии E_k и вращательной энергии E_v :

$$E = E_a + E_k + E_v.$$

Обычно $E_a \gg E_k \gg E_v$. Под влиянием падающего света молекула может перейти из одного энергетического состояния в другое. Если квант падающего света $\hbar\omega$ достаточно велик (видимая или ультрафиолетовая области спектра), то молекула, поглотив этот квант, может перейти из невозбужденного электронного состояния в возбужденное. В случае инфракрасного излучения величина кванта достаточна лишь для того, чтобы, поглотив его, молекула перешла из невозбужденного в возбужденное колебательное состояние.

При комбинационном рассеянии света молекула реально не поглощает квант видимого или ультрафиолетового света, но «усваивает» небольшую часть его, переходя из одного колебательного состояния в другое. Квант падающего света $\hbar\omega_0$ может быть недостаточно велик для того, чтобы молекула могла, поглотив его, перейти в возбужденное электронное состояние. Однако он все же настолько «сотрясает» электронную оболочку молекулы, что появляется вероятность изменения ее колебательного состояния. Если при этом в начале процесса молекула находилась в невозбужденном колебательном состоянии ($v=0$), то она переходит в возбужденное колебательное состояние ($v=1$) (рис. 2). Рассеянный квант имеет энергию $\hbar\omega'$, удовлетворяющую равенству:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_k, \quad (a)$$

где $\hbar\omega_K$ — колебательная энергия E_K молекулы в первом возбужденном колебательном состоянии (см. рис. 2, а). Если же молекула находилась в возбужденном колебательном состоянии, то при комбинационном рассеянии она может перейти в невозбужденное состояние (переход $v=1 \rightarrow v=0$). Тогда рассеянный квант $\hbar\omega''$ будет больше падающего в соответствии с очевидным равенством (см. рис. 2, б):

$$\hbar\omega'' = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_K. \quad (6)$$

Процесс (а) соответствует стоксову, процесс (б) — антистоксову комбинационному рассеянию. Последний процесс возможен только в том случае, когда молекула уже находится в возбужденном колебательном состоянии. Число таких молекул невелико и быстро уменьшается с увеличением их колебательной энергии. Поэтому вероятность антистоксова рассеяния при больших колебательных частотах ω_K гораздо меньше вероятности стоксова рассеяния для той же колебательной частоты. Соответственно интенсивность антистоксовых линий меньше интенсивности соответствующих стоксовых линий.

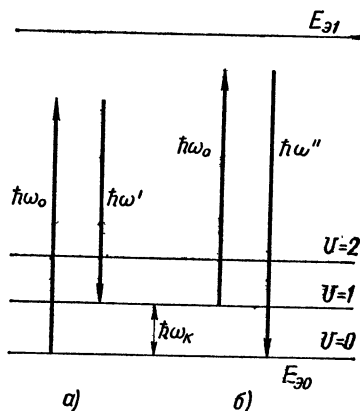


Рис. 2. Схема переходов при комбинационном рассеянии света:

а) стоксовы переходы; б) антистоксовы переходы

В заключение вернемся к тому небольшому расщеплению линий в спектрах рассеянного света, обусловленному тепловыми флуктуациями, в поисках которого было открыто явление комбинационного рассеяния света. Оно было экспериментально обнаружено сначала в опытах Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга, а затем, при более тщательной постановке эксперимента, в поставленных по их предложению опытах советского физика Е. Ф. Гросса.

Е. Ф. Гроссу удалось более детально исследовать тонкую структуру линий рассеяния и подтвердить тео-

рию Л. И. Мандельштама также и с количественной стороны. В ходе этих опытов было обнаружено существование резкой тонкой структуры не только при рассеянии в кристаллах, но и при рассеянии в жидкостях. В дальнейшем в результате многочисленных экспериментальных и теоретических работ советских и зарубежных исследователей были выявлены новые интересные особенности расщепления линий. Само явление тонкой структуры спектральных линий при рассеянии света получило название явления Мандельштама—Бриллюэна.

3. Методы получения и исследования спектров комбинационного рассеяния света

Линии в спектрах комбинационного рассеяния света обычно очень слабы. В типичном случае их интенсивность составляет 10^{-5} — 10^{-6} от интенсивности возбуждающей линии. Кроме того, они располагаются на более или менее сильном, маскирующем их сплошном фоне, обусловленном обычным рассеянием светового фона источника на неоднородностях среды, люминесценцией исследуемого вещества и имеющихся в нем загрязнений и другими причинами. Поэтому для получения спектров высокого качества необходимо принимать целый ряд мер. Разработана специальная аппаратура, применяются методы тщательной очистки исследуемых веществ, съемки и обработки полученных спектров. В целом спектроскопия комбинационного рассеяния в настоящее время представляет обширный самостоятельный раздел современной спектроскопии.

После открытия явления комбинационного рассеяния в течение длительного времени наиболее распространенным источником света для возбуждения спектров была ртутная лампа. Спектр ртути в дуговом разряде содержит несколько сильных линий в видимой и ультрафиолетовой областях, каждая из которых дает свою систему линий рассеяния. Схема установки для исследования рассеяния жидкостей приведена на рис. 3. Ци-

линдрический сосуд, содержащий исследуемую жидкость (предварительно тщательно очищенную) оканчивается, с одной стороны, плоским окошечком, а с другой — зачерненным изогнутым отростком, препятствующим попаданию в спектральный аппарат паразитного света источника. Параллельно сосуду расположена ртутная лампа. Для наилучшей концентрации света внутри рассеивающего вещества лампа помещена в одном, а сосуд с веществом — в другом фокусе эллиптического рефлектора. Кювета с проточной водой предохраняет сосуд с веществом от нагревания. Линза K собирает рассеянный свет на щели спектрографа Sp . Спектры регистрируются фотографическим методом с использованием специальных фотопластинок особо высокой чувствительности.

Необходимо заметить, что для получения спектров на описанной установке при фотографической регистрации требуются обычно экспозиции в несколько часов (иногда несколько десятков часов). Впоследствии были разработаны фотоэлектрические методы регистрации спектров рассеяния с использованием высокочувствительных фотоумножителей. Количество вещества, необходимое для исследования, составляет несколько граммов. Во многих случаях приходилось также считаться с близостью линий ртутного спектра, что приводит к перекрыванию спектров, возбужденных разными линиями, и затрудняет их расшифровку.

Существенный прогресс в спектроскопии комбинационного рассеяния связан с применением лазеров. Лазер

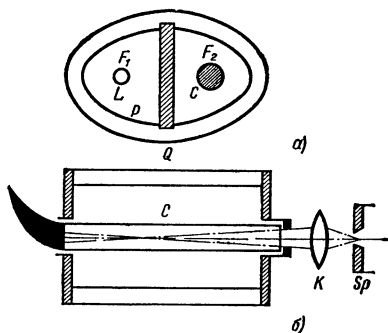


Рис. 3. Схема установки для получения спектров рассеяния в жидкостях:

C — сосуд с исследуемым веществом; L — ртутная лампа; P — эллиптический рефlector; Q — кювета с проточной водой; K — конденсорная линза; Sp — спектрограф; а) сечение в плоскости, перпендикулярной направлению рассеяния света; б) сечение вертикальной плоскостью, проходящей через ось сосуда

как будто специально создан для возбуждения спектров рассеяния, настолько удачно сочетаются в нем все положительные свойства такого источника. В излучении лазера имеется небольшое число линий, часто всего одна, причем паразитный сплошной фон очень слаб. Линии имеют большую интенсивность при малой собственной спектральной ширине. Из лазера луч выходит почти параллельным пучком, поэтому световым пучком удобно управлять: передавать при помощи плоских зеркал на большие расстояния по ломаному пути, а затем концентрировать внутри небольшого объема рассеивающего вещества при помощи линзы. На рис. 4

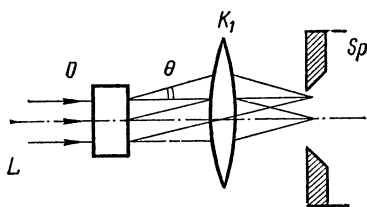


Рис. 4. Схема установки для получения спектров рассеяния при использовании лазеров. Прозрачный объект (кристалл) наблюдается «на просвет»;

K_1 — конденсорная линза; O — образец; Sp — щель спектрографа; L — пучок лазерного излучения

показана одна из схем установки для получения спектров комбинационного рассеяния при помощи лазеров.

Применение лазеров прежде всего позволило значительно уменьшить количество вещества, необходимое для исследования. Несложная стандартная вспомогательная аппаратура дает возможность получать спектры рассеяния жидкостей и кристаллов при пробе весом $\sim 0,001$ г.

Это означает, что из одной капли жидкости можно приготовить несколько десятков проб! Благодаря этому стали доступны для исследования трудно синтезируемые, а также редкие природные вещества. Большая мощность лазерных возбуждающих линий позволила значительно сократить время, необходимое для получения спектров рассеяния.

Развитие спектроскопии комбинационного рассеяния в последние годы происходило также и в направлении усовершенствования спектральной аппаратуры и приемников излучения. Спектральные приборы должны сочетать высокую светосилу с большой разрешающей способностью, что само по себе представляет трудную задачу. Дополнительным является требование сни-

жения интенсивности паразитного света, рассеянного в приборе. Этот рассеянный свет появляется из-за того, что излучение с длиной волны возбуждающей линии вместе с исследуемым излучением проникает в прибор и рассеивается на внутренних его деталях. Поскольку интенсивность возбуждающей линии гораздо больше интенсивности линий рассеяния, то даже относительно слабое нерегулярное рассеяние этой линии создает фон, особенно сильный и неприятный в области самой возбуждающей линии. Этот фон затрудняет исследование линий комбинационного рассеяния в области порядка 100 см^{-1} от возбуждающей линии с обычными приборами. А между тем во многих веществах, особенно в кристаллах, в этой области находится много интересных линий.

Для снижения фона вблизи возбуждающей линии в настоящее время применяются специально сконструированные двойные и даже тройные монохроматоры. Для характеристики успехов в решении данной задачи упомянем, что французская фирма «Жобен-Ивон» выпускает спектральные приборы, в которых ширина недоступной для исследования области спектра вблизи возбуждающей линии сокращена до 10 см^{-1} .

Использование высокочувствительных приемников излучения в соединении со специальными электронными схемами позволяет значительно снизить время, необходимое для регистрации спектров КР. В обычных установках время записи полного спектра КР составляет теперь 10—30 мин. В последнее время появились устройства, позволяющие получать спектры рассеяния (точнее участки этих спектров, наиболее интересные для исследователя) за время порядка 10^{-9} и даже 10^{-11} с. Это открывает возможность следить за ходом быстротекущих химических реакций, а также фиксировать проявляющиеся при реакциях неустойчивые промежуточные соединения, возбужденные состояния, свободные радикалы и т. п.

Опишем кратко одно из подобных устройств (по данным работы французских ученых М. Бридо и др., опубликованной в 1976 г.). В этой работе возбуждение спектров рассеяния производится импульсом излучения в области 5300 Å , причем длительность импульса составляет $25 \cdot 10^{-12}$ с. Рассеянное излучение от образца в направлении, перпендикулярном возбуждающему излу-

нию, проецируется на плоскость входной щели спектрометра. В этих условиях линии спектра рассеяния оказываются столь слабыми, что их нельзя зарегистрировать на фотопленке. Поэтому выбранная область спектра шириной порядка 1000 см^{-1} проецируется на фотокатод трубки трехкаскадного усилителя изображения, обладающего коэффициентом усиления $10^4\text{--}10^5$. На флуоресцирующем выходном экране трубки получается достаточно яркое изображение спектра. Это изображение фокусируется на фотокатод трубки анализатора с запоминающим устройством и может наблюдаться на телевизионном экране как обычный спектр, подобный спектру на фотопленке. Более удобно наблюдение спектра на экране осциллографа. В этом случае наблюдаемый спектр аналогичен спектру, получаемому при фотоэлектрической регистрации, когда ось абсцисс представляет ось частот, а ось ординат — ось интенсивностей соответствующих комбинационных линий.

Применение лазеров значительно облегчило исследование спектров рассеяния при низких и высоких температурах. Образец может быть помещен в зависимости от поставленной задачи в криостат или в печь. В это устройство легко ввести луч лазера для возбуждения спектров. Рассеянный свет выходит через специальное окно. При помощи сравнительно несложной аппаратуры удается получать спектры рассеяния в интервале температур от $4,2\text{ К}$ (температура жидкого He) до 1000°С . Исследование спектров рассеяния при изменении температуры представляет особый интерес при изучении фазовых переходов в кристаллах.

Наряду с исследованиями при очень низких и при высоких температурах применение лазеров сделало возможным изучение спектров рассеяния света при высоких давлениях. В последнее время выполнены обширные исследования газов, жидкостей и кристаллов при давлениях до 10 кбар . Представляют большой интерес исследования спектров рассеяния при постоянной температуре, но переменном давлении. В этих исследованиях удается зафиксировать изменения межмолекулярных взаимодействий, обусловленные повышением давления. Изучение спектров рассеяния кристаллов при постепенном повышении давления позволяет исследовать фазовые переходы, обусловленные изменением давления.

Выше говорилось о том, что применение лазеров дало возможность значительно уменьшить количество вещества, необходимое для возбуждения спектров комбинационного рассеяния. В последнее время в этом направлении сделан дальнейший шаг: разработаны методы, позволяющие исследовать спектры рассеяния микроскопических объектов. Французский ученый М. Деле и его сотрудники создали новый прибор, представляющий собой соединение микроскопа и спектрометра комбинационного рассеяния. Поскольку этот новый метод, который можно назвать методом микроскопической спектрометрии комбинационного рассеяния света, представляет большой интерес, мы опишем его несколько подробнее.

В рассматриваемом приборе луч лазера направляется на исследуемый микроскопический объект. Для определенности мы будем предполагать, что этот объект представляет собой порошок, состоящий из кристалликов нескольких разных веществ. При облучении такой смеси лучом лазера каждый из компонентов смеси начинает «светиться» в тех узких областях спектра, в которых расположены его линии комбинационного рассеяния.

Изображение микрообъекта, полученное таким образом, находится в некоторой плоскости перед входной щелью спектрометра. Одновременно с излучением, имеющим длину волны лазера, в спектрометр поступает рассеянное кристалликами излучение, имеющее сложный спектральный состав. Для каждого компонента кристаллического порошка это рассеянное излучение имеет свой набор длин волн, соответствующий спектру рассеяния данного компонента.

В плоскости за выходной щелью спектрометра получают изображения микрообъекта в свете возбуждающей линии лазера и в свете комбинационных линий каждого компонента. Эти изображения смещены одно относительно другого на расстояния, пропорциональные колебательным частотам соответствующих линий рассеяния. Таким образом, изображения всех компонентов кристаллической смеси оказываются пространственно разделенными. Они усиливаются при помощи электронно-оптического преобразователя и затем могут исследоваться раздельно.

Исследование изображений, получаемых в данном

приборе, осуществляется с использованием нескольких вариантов оптических и электронных схем.

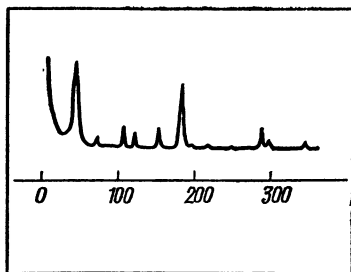
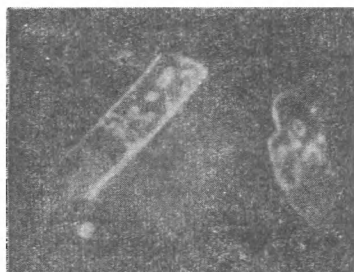
Пусть, например, исследуемый объект представляет собой смесь кристалликов двух веществ: HgBr_2 и MoO_3 . Спектры комбинационного рассеяния смеси этих веществ и соответственно изолированных HgBr_2 и MoO_3 представлены на правой стороне рис. 5. В спектре КР HgBr_2 наиболее интенсивная линия имеет частоту 188 см^{-1} , в спектре MoO_3 может быть отмечена линия 156 см^{-1} .

На рис. 5 слева представлены изображения кристаллической смеси, получаемые при помощи микроскопа, соединенного с комбинационным спектрометром, на длине волны возбуждающей линии лазера и соответственно на длинах волн комбинационных линий 188 см^{-1} и 156 см^{-1} . Линия лазера дает изображение всех компонентов смеси, комбинационная линия 188 см^{-1} — только кристалликов HgBr_2 , комбинационная линия 156 см^{-1} — только кристалликов MoO_3 . Таким образом, получается ясная картина распределения кристалликов в микроскопическом препарате.

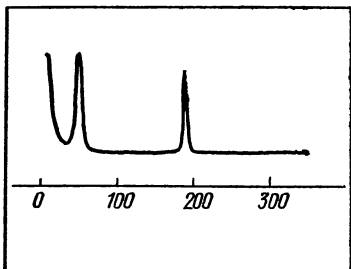
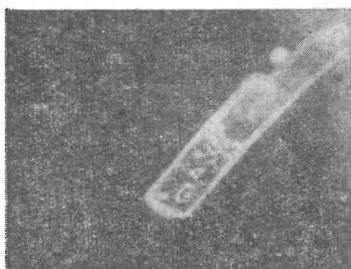
Описанный прибор может использоваться как микронзонд. В этом случае выделяется рассеянное излучение от одного из микрокристалликов и записывается при помощи обычных методов весь спектр рассеяния этого кристаллика. По спектру можно легко идентифицировать данный кристаллик, т. е. установить его химический состав и кристаллическую структуру. Этим методом можно установить характер посторонних включений в образцах, что представляет большой интерес для геологии и геохимии, а также для многих отраслей промышленности.

Применения метода микроскопической спектрометрии рассеяния весьма перспективны при оптимизации технологических процессов, в микроэлектронике, в дефектоскопии и т. д. Несомненный интерес представляет дальнейшее совершенствование метода для использования его в биохимии и биологии.

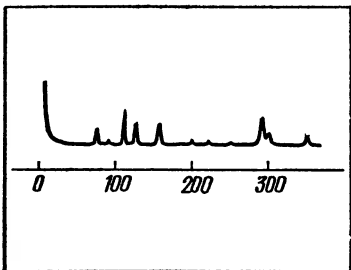
Перейдем к вопросу о той информации, которая может быть получена при обработке спектров комбинационного рассеяния. Для каждой линии спектра эта информация находит количественное выражение в значениях четырех параметров: частоты $\Delta\nu$, интенсивности I , ширины линии δ и степени деполяризации ρ . При из-



а)



б)



в)

Рис. 5. Микрокристаллики (слева) и их спектры КР (справа): а) смесь кристалликов HgBr_2 и MoO_3 ; б) кристаллики HgBr_2 в свете линии 188 см^{-1} ; в) кристаллики MoO_3 в свете линии 156 см^{-1}

менении условий съемки спектров (температуры образца, направлений падающего и рассеянного света, для кристаллов — ориентации образца) вид спектра и значения указанных параметров, вообще говоря, изменяются, что дает дополнительные данные об исследуемом объекте. При обработке спектров прежде всего измеряются значения указанных параметров для каждой линии.

Частота $\Delta\nu$. Эта величина определяет положение рассматриваемой линии в спектре относительно возбуждающей линии. Как указывалось выше, частота $\Delta\nu$ равна колебательной частоте молекулы или кристалла и совпадает с частотой, определяемой из инфракрасных спектров поглощения (подробнее об этом будет сказано ниже). Единицей измерения служат обратные сантиметры (см^{-1}). Частоты колебательных комбинационных линий лежат в области от 100 до 4000 см^{-1} . Для общей ориентировки заметим, что для зеленой линии спектра с $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ частота равна 20 000 см^{-1} .

Интенсивность линии I . Характеризует эффективность комбинационного рассеяния при данном колебательном процессе. Различают интенсивность в пике линии I_0 (расстояние от вершины линии до уровня фона) и интегральную интенсивность I_∞ , пропорциональную площади, ограниченной контуром линии. Обычно интенсивности выражают в условной шкале, в которой за 1 или за 100 принимают интенсивность какой-либо удобной для измерений линии легко доступного вещества — эталона. При этом оба вещества — исследуемое и эталон — снимают в одних и тех же условиях.

Более сложны измерения абсолютных интенсивностей линий спектра рассеяния, пропорциональных отношению интенсивностей этих линий к интенсивности возбуждающей линии. При таких измерениях необходимо учитывать ряд искажающих факторов: возможное изменение угла, под которым попадают в прибор рассеянный свет и излучение возбуждающей линии, изменение дисперсии прибора при переходе от линии спектра рассеяния к возбуждающей линии и др.

Ширина линии δ . Обычно под шириной линии подразумевается расстояние между точками контура данной линии на высоте, соответствующей $I_0/2$. Эта величина часто называется также полушириной. Принимаются иногда другие определения.

Ширина выражается обычно в тех же единицах, что и частота, т. е. в см^{-1} . Необходимо заметить, что наблюдаемая ширина линии в спектре не совпадает, вообще говоря, с ее истинной шириной. Дело в том, что съемка спектров рассеяния производится при конечной ширине щели спектрального аппарата. Кроме того, нужно учитывать несовершенство его оптической системы, конечную ширину возбуждающей линии и другие искажающие факторы. Поэтому даже при съемке спектра с бесконечно узкой линией рассеяния мы получили бы профиль линии с некоторой конечной шириной. Факторы, искажающие профиль линии и ее ширину, можно учесть, если измерить наблюдаемую ширину возбуждающей линии. Здесь этот вопрос мы подробно обсуждать не будем.

Степень деполяризации ρ . Эта величина характеризует состояние поляризации данной линии рассеяния. Для пояснения этого понятия предположим, что на цилиндрический сосуд с рассеивающим веществом перпендикулярно к его оси падает возбуждающее излучение. Рассеянный свет наблюдается по направлению оси сосуда (ось Y). Поместим на пути рассеянного света поляризационную призму N , которая в зависимости от ее ориентировки будет пропускать световые колебания, характеризуемые вектором E' , направленные по оси X' или оси Z' . Обозначим через I_x интенсивность рассеянного света с колебаниями электрического вектора по оси X' и соответственно I_z — с колебаниями электрического вектора по оси Z' . Степень деполяризации называется отношение:

$$\rho = \frac{I_x}{I_z}.$$

Пусть E — электрический вектор падающей световой волны, p — электрический момент, индуцируемый ею в молекуле. Если бы электрооптические свойства молекулы по всем направлениям были одинаковы, т. е. молекула была изотропна, то направления E и p были бы также одинаковы и компонента $I_x = 0$. В действительности в большинстве случаев проявляется анизотропия электрооптических свойств молекулы. При этом направления E и p не совпадают, т. е. появляется составляющая интенсивности I_x и $\rho \neq 0$. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены в следующем разделе.

4. Исследование строения молекул

Спектр комбинационного рассеяния представляет собой индивидуальную и притом очень выразительную характеристику рассеивающей молекулы. Число и расположение линий в спектре и численные значения характеризующих их параметров определяются строением молекулы, причем существенное значение имеет ее симметрия. Однако связь между строением молекул и их спектрами рассеяния усложнена тем, что она проявляется не непосредственно, а только через колебания молекул.

Молекула, состоящая из N атомов, с точки зрения механики представляет собой систему с $3N$ степенями свободы. Из них три степени свободы соответствуют поступательному движению и еще три — вращательному движению. Остающиеся $n=3N-6$ степеней свободы соответствуют различным колебаниям молекулы. Исключение составляют линейные молекулы. Вращательное движение вокруг оси, на которой расположены атомы линейной молекулы, не изменяет физического состояния молекулы. Поэтому вращательных степеней свободы у линейной молекулы всего две, и она имеет $n=3N-5$ колебательных степеней свободы. Таким образом, нелинейная трехатомная молекула H_2O имеет три, а линейная трехатомная молекула CO_2 — четыре колебательные степени свободы.

Амплитуды колебаний атомов в молекулах, вообще говоря, невелики. Поэтому колеблющуюся молекулу можно в первом приближении рассматривать как систему, совершающую малые колебания около положения равновесия. Теория таких систем хорошо разработана. Важнейшим ее результатом является то, что сложное колебательное движение системы распадается на n собственных или нормальных колебаний, где n — число колебательных степеней свободы системы. Каждое нормальное колебание совершается с определенной частотой и амплитудой, причем так, как если бы система не совершала никаких других колебаний. Система, совершающая нормальные колебания, аналогична системе с одной колебательной степенью свободы. Это сложное колебательное движение, в котором участву-

ют несколько атомов, описывается единственной переменной величиной — нормальной координатой Q_i ($i = 1, 2, \dots, n$, где n — число колебательных степеней свободы молекулы). Частоты нормальных колебаний называются собственными частотами системы.

Именно частоты нормальных колебаний проявляются в спектрах комбинационного рассеяния света и в спектрах инфракрасного поглощения. Следует иметь в виду, что некоторые собственные частоты могут совпадать. Колебания, частоты которых совпадают, называются вырожденными. Молекулы могут обладать дважды вырожденными (совпадают две частоты) и трижды вырожденными (совпадают три частоты) колебаниями. При наличии вырожденных колебаний полное число линий в колебательных спектрах соответственно уменьшается.

В качестве примера вырожденных колебаний можно привести колебания линейной симметричной молекулы типа молекулы CO_2 , при которых молекула деформируется — изгибается (рис. 6). Такие деформационные колебания могут происходить в двух взаимно перпендику-

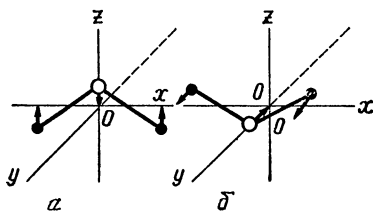


Рис. 6 Вырожденные колебания линейной симметричной молекулы

лярных плоскостях XZ и XY , проходящих через ось молекулы. Подобные колебания независимы друг от друга, но, очевидно, должны иметь совпадающие частоты, т. е. являются дважды вырожденными. Соответственно линейная симметричная трехатомная молекула имеет четыре нормальных колебания, из которых два деформационных колебания происходят с одной и той же частотой.

Свойства собственных колебаний молекулы, в том числе возможность вырождения колебаний, определяются ее симметрией. Элементами симметрии молекул являются центр симметрии, плоскость симметрии, ось

симметрии и зеркально-поворотная ось. Молекула может обладать одновременно многими элементами симметрии.

Если молекула обладает некоторым элементом симметрии, то по отношению к этому элементу ее колебания могут быть симметричными или антисимметричными. При симметричных колебаниях симметрия молекулы по отношению к данному элементу симметрии не нарушается. Если же колебание антисимметрично, то при таком колебании симметрия молекулы не сохраняется. В качестве примера на рис. 7 изображены симметричное Q_s и антисимметричное Q_a колебания

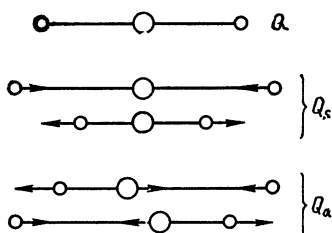


Рис. 7. Колебания молекулы CO_2 . Q — равновесная конфигурация; Q_s — симметричные колебания; Q_a — антисимметричные колебания

молекулы CO_2 . При вырожденных колебаниях симметрия молекулы также не сохраняется.

Если какое-либо колебание молекулы симметрично по отношению ко всем ее элементам симметрии, то оно называется полносимметричным. При полносимметричных колебаниях симметрия молекулы в каждый момент времени одна и та же. В качестве примера можно привести колебания

молекулы бензола C_6H_6 . Остов этой молекулы состоит из шести атомов углерода, расположенных по углам правильного шестиугольника. С каждым из атомов углерода соединен атом водорода. Колебание, при котором все одностипные атомы одновременно приближаются к центру или удаляются от него, очевидно, является полносимметричным. Ясно также, что возможны два таких колебания: при одном из них атомы водорода и атомы углерода движутся в одном и том же направлении, при другом — в противоположных направлениях.

Оказывается, полносимметричные колебания молекулы всегда могут проявиться в ее спектре рассеяния, причем им соответствуют, как правило, наиболее интенсивные линии. Антисимметричные и вырожденные колебания не всегда могут проявиться в спектре. Поэтому число линий в спектре комбинационного рассеяния часто меньше полного числа собственных колебаний.

В качестве примера рассмотрим молекулу CCl_4 , которая имеет форму тетраэдра. Число атомов в этой молекуле $N=5$, поэтому она имеет девять нормальных колебаний. Однако из них два колебания трижды вырождены, а одно дважды вырождено. Поэтому в колебательных спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения могут проявиться максимум четыре линии. В действительности в спектре рассеяния (рис. 8) проявляются только три линии: полносиммет-

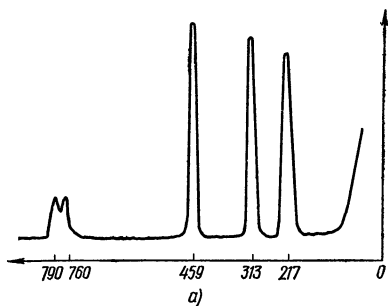
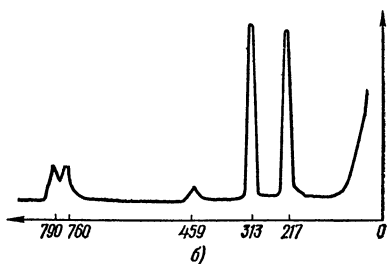


Рис. 8 Спектры рассеяния молекулы CCl_4 , снятые с поляризационной призмой, пропускающей колебания электрического вектора E , перпендикулярные (а) и параллельные (б) оси возбуждающего светового пучка. Линия 459 см^{-1} — полносимметричная, линии 217 и 313 см^{-1} — трижды вырожденные. Линии в области $760\text{—}780\text{ см}^{-1}$ принадлежат спектру второго порядка



ричная $\Delta\nu_1=459\text{ см}^{-1}$ и две трижды вырожденных $\Delta\nu_2=217\text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_3=313\text{ см}^{-1}$. Дважды вырожденное колебание в спектре рассеяния молекулы CCl_4 не проявляется. Заметим, что подобные «запрещенные» в спектре комбинационного рассеяния линии могут проявляться в спектре инфракрасного поглощения, и, наоборот; колебания, «запрещенные» в инфракрасном спектре, могут проявиться в спектре рассеяния. Таким образом, эти спектры как бы дополняют друг друга.

Вопрос о том, какие именно из нормальных колебаний молекулы могут проявиться в ее спектре комбинационного рассеяния, или инфракрасном спектре, требует более подробного рассмотрения.

Заметим, что закономерности в спектре рассеяния имеют, по существу, квантовый характер. Однако в первом приближении многие из них могут быть поняты и на основе более простого классического подхода, которым мы и ограничимся. Согласно классической теории взаимодействие света с молекулой приводит к тому, что поперечное электрическое поле E световой волны, действуя на подвижные электрические заряды молекулы, заставляет их смещаться — положительные заряды в одном направлении, отрицательные в противоположном. Вследствие этого в молекуле под действием электрического поля E индуцируется электрический момент p , который периодически изменяется во времени с частотой световой волны ω_0 . Связь между величинами p и E описывается формулой:

$$p = \alpha E = \alpha E_0 \cos \omega_0 t.$$

Величина α , которая характеризует способность зарядов молекулы смещаться под действием электрического поля, называется поляризуемостью молекулы. Направления векторов p и E , вообще говоря, не совпадают, т. е. молекула является оптически анизотропной (мы уже упоминали об этом в предыдущем разделе).

Итак, под действием световой волны молекула превращается в электрический диполь, колеблющийся с частотой ω_0 . Такая электрическая система сама испускает электромагнитные волны с той же частотой ω_0 . Эти волны и обуславливают рассеяние света, причем интенсивность рассеянного света пропорциональна величине $|p|^2$.

Частота колебаний электромагнитных волн, соответствующих видимой и ближней ультрафиолетовой областям спектра, настолько велика, что с этой частотой успевают смещаться только электроны, образующие внешнюю оболочку молекулы. Сравнительно тяжелые ядра атомов, образующие «скелет» молекулы, смещаются незначительно. Однако это не означает, что движением ядер в молекуле вообще можно пренебречь. Дело в том, что взаимное расположение ядер определяет собой то внутреннее электрическое поле, в котором находится электронное облако молекулы. Способность этого электронного облака деформироваться под действием электрического поля световой волны зависит от конфигурации ядер в данный момент. Таким образом,

движение ядер оказывает существенное влияние на способность электронной оболочки молекулы деформироваться, т. е. на поляризуемость молекулы. При внутримолекулярных колебаниях поляризуемость α , вообще говоря, меняется с частотой этих колебаний. Обратная деформация электронного облака под действием световой волны изменяет силы взаимодействия атомных ядер. Следовательно, при подобных деформациях могут возникнуть колебания скелета молекулы. Этот сложный характер взаимодействия атомных ядер и электронной оболочки определяет собой многие черты явления комбинационного рассеяния света.

Предположим, что молекула совершает некоторое нормальное колебание, которое описывается нормальной координатой $Q_i = Q_{i0} \cos \Omega_i t$, где Ω_i — частота данного нормального колебания. Согласно вышесказанному поляризуемость молекулы будет изменяться с той же частотой, т. е. $\alpha = \alpha(Q_i)$. Полагая Q_i малой величиной, мы можем разложить поляризуемость в ряд:

$$\alpha(Q_i) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_i^2} \right)_0 Q_i^2 + \dots$$

Ограничиваясь в этом ряде членом, линейным по Q_i , имеем⁴:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 Q_{i0} \cos \Omega_i t.$$

При этом электрический момент принимает вид:

$$\begin{aligned} p = & [\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 Q_{i0} \cos \Omega_i t] E_0 \cos \omega_0 t = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 Q_{0i} E_0 \cos (\omega_0 + \Omega_i) t + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 Q_{0i} E_0 \cos (\omega_0 - \Omega_i) t. \end{aligned}$$

Это выражение определяет спектральный состав рассеянного света, так как интенсивность рассеянного света пропорциональна p^2 . Как можно видеть, в рассеянном

⁴ Отброшенный член описывает спектры второго порядка, соответствующие обертонам и составным частотам. В спектрах КР жидкостей интенсивности линий КР второго порядка обычно малы (см. линии в области 770—790 см⁻¹ в спектре CCl₄ (рис. 8)). В кристаллах подобные линии имеют большое значение (см. раздел 6).

свете присутствуют три линии: несмещенная с частотой ω_0 и комбинационные с частотами $\omega_0 - \Omega_i$ и $\omega_0 + \Omega_i$. Интенсивности комбинационных линий, пропорциональные квадратам соответствующих им компонент дипольного момента, пропорциональны квадрату производной поляризуемости по нормальной координате, т. е.

$$I_i = a E_c^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0^2 Q_{i0}^2 = a I_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0^2 Q_{i0}^2.$$

Отметим, что появление в выражении для p членов, зависящих от $\omega_0 \pm \Omega_i$, является результатом модуляции колебаний электронного облака молекулы нормальными колебаниями скелета в соответствии с исходными идеями Л. И. Мандельштама, приведшими к открытию комбинационного рассеяния света.

Из полученной формулы следует, что линии комбинационного рассеяния будут иметь не равную нулю интенсивность лишь в том случае, когда при данном нормальном колебании с частотой $\nu_i = \Omega_i / 2\pi$ меняется поляризуемость молекулы, т. е. способность ее электронного облака к деформациям. Заметим, что для поглощения инфракрасного излучения с частотой ν_i необходимо, чтобы при нормальном колебании изменялся электрический момент молекулы. Таким образом, условия, определяющие интенсивности линий в спектрах КР и в спектрах инфракрасного поглощения, существенно различны. Эти интенсивности (а также степень деполаризации линий рассеяния) зависят от симметрии соответствующего нормального колебания.

Мы не можем рассматривать здесь детально теорию, позволяющую установить «правила отбора», т. е. возможность проявления в спектрах комбинационного рассеяния или инфракрасного поглощения колебаний той или иной симметрии. Однако в одном важном случае, когда молекулы обладают центром симметрии, правила отбора можно установить исходя из наглядных представлений. При симметричных колебаниях таких молекул, например рассмотренной выше молекулы CO_2 , дипольный момент молекулы не меняется — как и в отсутствие колебаний, он остается все время равным нулю. Поляризуемость молекулы при симметричном колебании существенно меняется, так как в этом случае меняются и расстояния между ядрами и поляризуемость молекулы. Таким образом, симметричные отно-

сительно центра симметрии колебания разрешены в спектрах рассеяния и запрещены в инфракрасных спектрах. Если же молекула колеблется антисимметрично относительно центра симметрии, то форма ее искажается, и она приобретает электрический момент, меняющийся в процессе колебания. Такое колебание разрешено в спектрах инфракрасного поглощения. Поляризуемость же в этом случае не меняется, поэтому оно запрещено в спектре рассеяния.

Итак, при наличии в молекуле центра симметрии колебания, разрешение в спектрах рассеяния, запрещены в инфракрасных спектрах, и наоборот. Это правило носит название альтернативного запрета.

Теория колебаний молекул дает также указания о поляризации линий комбинационного рассеяния. При наблюдении рассеяния жидкостями и газами в направлении, перпендикулярном падающему свету (при естественном падающем свете), оказывается, что все линии рассеяния, кроме полносимметричных, имеют степень деполяризации $\rho = 6/7$. Для полносимметричных линий $0 \leq \rho \leq 6/7$. Примером сильно поляризованной полносимметричной линии комбинационного рассеяния может служить линия 459 см^{-1} в спектре CCl_4 (см. рис. 8, б). Аналогичные правила существуют и для других условий наблюдения (в кристаллах закономерности в значениях поляризации линий более сложны).

Таким образом, детальное исследование спектров комбинационного рассеяния и сопоставление их с инфракрасными спектрами позволяют делать выводы о симметрии нормальных колебаний и отсюда — о симметрии молекул. Этим путем из нескольких предполагаемых моделей молекулы может быть найдена реальная модель, отвечающая закономерностям в наблюдаемых спектрах. Данный метод с успехом использовался для установления строения многих молекул. Вероятно, наиболее важным примером применения колебательных спектров является установление истинной модели молекулы бензола. Для этой молекулы в течение длительного времени была общепринята модель с чередующимися простыми и двойными связями (рис. 9, а). В подобной модели отсутствует центр симметрии. После того как были детально изучены спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры молекулы бензола, оказалось, что в них отсутствуют совпадающие частоты.

Отсюда можно было сделать вывод, что для молекулы бензола справедлив альтернативный запрет, т. е. что она имеет центр симметрии. С этим заключением согласуется только модель молекулы в виде правильного шестиугольника, по углам

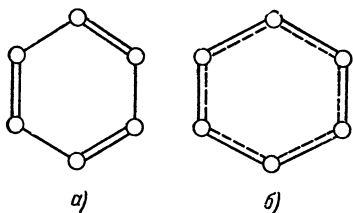


Рис. 9. Модель молекулы бензола:

а — без центра симметрии;
б — с центром симметрии

которого располагаются атомы углерода, и с выровненными связями (рис. 9, б). Прежнюю модель пришлось отбросить, что имело принципиальное значение для развития органической химии.

Описанный выше метод определения структуры молекул на основе свойств симметрии линий в колебательных спектрах

наиболее эффективен в случае сравнительно простых молекул. Для сложных многоатомных молекул учет свойств симметрии часто оказывается недостаточным, так как в спектрах рассеяния появляется очень много линий, часто взаимно перекрывающихся, и установить, какая из них принадлежит колебанию данной симметрии, оказывается трудно. Однако существуют другие закономерности, которые позволяют установить особенности строения даже очень сложных молекул по их спектрам рассеяния.

Сопоставление спектров соединений, обладающих общими структурными признаками, показало, что в спектрах комбинационного рассеяния этих соединений часто обнаруживаются одни и те же частоты. Подобные частоты получили название характеристических — они связаны с колебаниями, характерными для данного структурного элемента, и как бы сигнализируют о его наличии в молекуле. Дальнейшие исследования показали, что не только частоты, но и другие параметры линий рассеяния (интенсивность, степень деполяризации, ширина) часто сохраняются при переходе от одного соединения к другому, обладающему тем же структурным элементом. В качестве примера в табл. 1 приведены данные для молекул, обладающих двойной связью $C=C$.

Таким образом, существуют некоторые структурные

Таблица 1

Характеристические линии двойной связи C=C

Соединение	$\Delta\nu$	I	ρ	δ
$C=C-C-C$	1642	360	0,12	6,1
$C=C-C-C-C-C$	1642	380	0,16	6,2
$C=C-C-C-C-C-C-C$	1642	400	0,15	7,2
$C=C-C-C$ C	1654	350	0,17	6,5

элементы молекул, которым в ряде близких по своему строению соединений соответствуют в спектрах рассеяния близкие по своим параметрам линии. Такие линии называются характеристическими линиями. Следует подчеркнуть, что далеко не всякая комбинация атомов или химических связей обладает свойствами характеристичности. Кроме того, структурный элемент молекулы, вполне характеристичный в некоторой группе соединений, иногда теряет свою характеристичность в другой группе. Особенно

типичным является потеря структурным элементом своей характеристичности при появлении в молекуле другого характеристического структурного элемента. Происходит как бы «подавление» характеристических свойств одного структурного элемента другим, более сильным характеристическим структурным элементом.

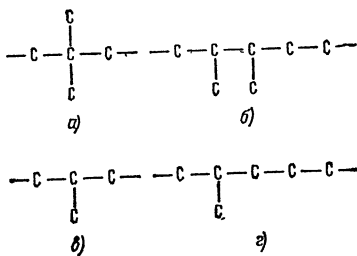


Рис. 10. Характеристические структурные элементы парафинов

Изучение спектров рассеяния позволяет выявить те особенности строения молекул, которым реально соответствуют в спектрах характеристические линии, в том числе установить «иерархию» характеристических структурных элементов. Например, для простейших органических соединений — парафинов — наиболее сильным характеристическим структурным элементом является четвертичный атом углерода (рис. 10, а), более слабым — два смежных третичных атома, еще более сла-

бым — изолированный третичный атом (рис. 10, б, в). Последним в этом ряду характеристическим структурным элементом является цепочка атомов углерода, идущая от разветвления в молекуле (рис. 10, г).

Выявление характеристических структурных элементов с присущей каждому из них совокупностью характеристических линий является первым шагом на пути установления соответствия между строением молекул и их спектрами комбинационного рассеяния. Второй шаг представляет собой изучение закономерностей изменения параметров характеристических линий. Эти параметры не остаются абсолютно неизменными при переходе от одного соединения к другому, обладающему тем же самым характеристическим структурным элементом. Притом небольшие изменения параметров характеристических линий часто, в свою очередь, очень характерны. Например, незначительное увеличение частоты связи $C=C$ при появлении возле нее разветвления (см. табл. 1) отнюдь не случайно: оно служит признаком соседства этой двойной связи с разветвленным атомом углерода.

Знание закономерностей в спектрах рассеяния позволяет делать важные выводы о строении молекул по их спектрам. В ряде случаев этим путем удастся полностью установить химическое строение молекулы. Иногда достаточно беглого ознакомления со спектром, чтобы установить некоторые особенности рассеивающей молекулы. Например, большая характеристичность валентных колебаний связей $C-H$, $C=C$, $N-H$ позволяет сразу сделать заключение о присутствии указанных групп в изучаемом веществе (табл. 2).

Интенсивность линий комбинационного рассеяния часто весьма чувствительна к взаимодействию разных функциональных групп в молекуле, расположению заместителей и связей, пространственной конфигурации молекулы и т. п. Поэтому метод комбинационного рассеяния дает иногда уникальные данные об особенностях строения молекул. Для иллюстрации мы рассмотрим влияние на интенсивность линий рассеяния сопряженных кратных связей, типа связи $C=C$.

Как указывалось выше, двойной связи $C=C$ соответствует в спектрах рассеяния линия с частотой около 1640 см^{-1} , параметры которой обладают резко выраженной характеристичностью. Если в молекуле рассе-

Характеристические частоты валентных колебаний
некоторых химических групп

Связь	Область частот, см ⁻¹	Химические соединения
—C—H	2850—2980	Парафины, нафтенy
=C—H	3000—3080	Непредельные углеводороды
≡ C—H	3270—3305	Производные ацетилена
Si—H	2100—2200	Кремнийорганические соединения
N—H	3330—3340	
C=C	1640—1680	
N=O	1610—1640	
P=O	1200—1320	
P=S	550— 750	

ивающего вещества имеются две такие двойные связи, разделенные несколькими простыми связями, то частота и степень деполаризации сохраняются, а интенсивность увеличивается примерно в 2 раза (аддитивность интенсивностей). Новые интересные явления наблюдаются, когда две двойные связи C=C разделены одной простой связью C—C. В этом случае двойные связи C=C «сопряжены»: они сильно взаимодействуют, что проявляется в изменении свойств всей молекулы. В спектрах рассеяния этот эффект сопряжения проявляется в небольшом уменьшении частоты линии, соответствующей двойной связи C=C, увеличении ее степени деполаризации и резким возрастанием интенсивности. Значительно увеличивается интенсивность не только при сопряжении связей C=C между собой, но и при сопряжении их с кратными связями другого типа (C=O, C=N, C≡C и т. п.), а также при сопряжении кратных связей с ароматическими кольцами (типа кольца молекулы бензола) и подобных колец между собой.

Наиболее простой случай сопряжения кратных связей наблюдается в непредельных углеводородах. Данные для нескольких соединений этого типа представлены в табл. 3.

Как можно видеть, при переходе от молекул с одной группой C=C к молекуле диаллила, имеющего две

Влияние сопряжений связей $C=C$
на интенсивность линий КР

Вещество	Формула	$\Delta\nu$, см ⁻¹	I_{∞}
Пентен-1	$C=C-C-C-C$	1642	370
2-метилпентен-2	$C-C=C-C-C$ C	1677	500
Диаллил	$C=C-C-C-C=C$	1642	950
Дипропенил	$C-C=C-C=C-C$	1657 1668	10 000
Аллооцимен	$C-C=C-C=C-C=C-C$ C C	1628 1649	

такие группы, разделенные несколькими простыми связями, интенсивность линии рассеяния удваивается, остальные ее параметры сохраняются. В данном случае сопряжения связей не происходит, каждая такая связь действует независимо от другой, в результате чего и наблюдается простое удвоение интенсивности линии 1642 см⁻¹. В молекуле дипропенила происходит сопряжение двух связей $C=C$, что проявляется в увеличении интенсивности линий рассеяния, принадлежащих этой связи, примерно в 20 раз. В молекуле аллооцимена сопряжены три связи $C=C$. Соответственно интенсивность линий рассеяния возрастает еще примерно в 18 раз. Таким образом, по интенсивности линий комбинационного рассеяния в области 1640 см⁻¹ можно сделать однозначные заключения о наличии в молекулах непредельных углеводородов сопряженных кратных связей.

До сих пор, говоря о строении молекулы, мы имели в виду ее химическое строение. Однако при одном и том же химическом строении молекулы могут отличаться пространственным расположением групп атомов — существуют пространственные изомеры молекулы. Эти пространственные изомеры имеют каждый свой спектр рассеяния.

Рассмотрим простейший случай поворотной изомерии. Вращение одной части молекулы относительно дру-

гой около внутренней химической связи, вообще говоря, сопровождается изменением потенциальной энергии U системы. Если представить ее как функцию угла поворота ϕ , то полученная кривая имеет ряд максимумов и минимумов. Минимумы соответствуют наиболее стабильным конфигурациям молекулы.

Для поведения молекулы существенное значение имеют высота потенциального барьера (разница между соседними максимумом и минимумом) и разность энергии ΔE между различными минимумами. В зависимости от соотношения между этими величинами и величиной kT , характеризующей энергию теплового движения молекулы, можно выделить три типа изомерии.

1. Если все потенциальные барьеры велики по сравнению с kT , то молекула не переходит из одной стабильной конфигурации в другую. При этом геометрические изомеры могут быть отделены один от другого.

2. Если высота барьера сравнима с kT , то стабильные конфигурации могут достаточно быстро переходить одна в другую. При этом устанавливается динамическое равновесие между отдельными поворотными изомерами, которые не отделяемы один от другого.

3. Если изменения U при вращении малы по сравнению с kT , то происходит почти свободное вращение.

Особый интерес представляет изучение методами спектроскопии комбинационного рассеяния поворотных изомеров, которые не могут быть разделены и исследованы обычными методами (случай 2). Само явление поворотной изомерии было непосредственно доказано впервые немецким спектроскопистом К. Кольраушем именно при изучении спектров рассеяния некоторых органических соединений. Изучение этого явления очень важно с точки зрения определения термодинамических свойств молекул, а также для выяснения вопросов, связанных с механизмом и скоростью реакций. Кроме того, поскольку торможение вращения в основном определяется силами, действующими между химически не связанными атомами или их группами, то изучение поворотной изомерии открывает путь также для выяснения природы этих сил.

При изменении температуры меняются условия равновесия и соответственно относительные концентрации поворотных изомеров. Эти процессы легко проследить по интенсивности линий в спектрах рассеяния, причем

можно найти разность ΔE внутренней энергии поворотных изомеров.

При кристаллизации из жидкой фазы часто остается лишь один наиболее стабильный в этих условиях изомер, благодаря чему спектр комбинационного рассеяния значительно упрощается, в нем сохраняются линии только одного изомера. Реальная геометрическая конфигурация этого изомера, если она обладает некоторой симметрией, может быть довольно легко определена по его спектрам рассеяния и инфракрасного поглощения. Более сложную задачу представляет установление геометрической конфигурации всех изомеров, присутствующих одновременно в жидкой или газовой фазах. Для решения этой задачи необходимо провести расчет колебательных частот для каждого возможного изомера и сопоставить их с данными эксперимента.

До сих пор мы занимались исключительно колебательными спектрами рассеяния. Важные сведения о строении молекул могут быть получены также путем исследования вращательных спектров. В этом случае частоты линий комбинационного рассеяния определяются переходами (см. рис. 2), при которых изменяется вращательное состояние молекулы.

Согласно законам квантовой механики вращательная энергия молекулы может принимать не произвольные, а лишь некоторые дискретные значения, которые определяются квантовыми числами. В случае линейных молекул вращательная энергия молекулы равна:

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1).$$

Здесь I — момент инерции молекулы, J — вращательное квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2, 3, ...

При переходах молекулы из одного вращательного состояния в другое квантовое число J изменяется. Из теории следует, что в комбинационном рассеянии проявляются лишь такие переходы, при которых (в случае линейных молекул) изменение вращательного квантового числа равно $\Delta J = 0, \pm 2$. Все другие переходы запрещены. В соответствии с этим изменение частоты $|\Delta \nu|$ во вращательных спектрах комбинационного рассеяния линейных молекул равно:

$$|\Delta \nu| = 4B \left(J + \frac{3}{2} \right).$$

Величина B называется вращательной постоянной молекулы. Таким образом, вращательный спектр рассеяния линейных молекул представляет собой последовательность равноотстоящих линий, расположенных симметрично с каждой стороны от возбуждающей линии.

Расстояние между линиями вращательного спектра рассеяния определяется моментами инерции молекулы. Измерение этих расстояний позволяет с большой точностью определить моменты инерции и по ним — геометрические параметры молекулы: расстояния между атомами (длины связей) и валентные углы. Естественно, этот метод эффективен лишь для простых молекул. Его большим достоинством является то, что он применим к неполярным молекулам, для исследования которых методы микроволновой спектроскопии непригодны. Поэтому в данном случае метод вращательных спектров рассеяния удачно дополняет другие методы.

5. Аналитические применения спектров рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния каждого соединения в целом настолько специфичны, что могут служить для идентификации этого соединения и для обнаружения его в смесях. Благодаря этому спектроскопия рассеяния дает основу для разработки методов качественного молекулярного спектрального анализа разнообразных смесей.

Линии в спектрах комбинационного рассеяния имеют более или менее значительную ширину (в типичном случае — несколько см^{-1}), а интервал, в котором располагается спектр рассеяния, в общем, невелик (наиболее интересные линии лежат обычно в области от 200 до 1600 см^{-1}). Поэтому в смесях, содержащих много компонентов, некоторые линии могут перекрываться, а спектр смеси в целом становится столь сложным, что в нем трудно бывает разобраться. Соответственно для увеличения эффективности молекулярного анализа по спектрам рассеяния приходится предварительно разделять сложную смесь на ряд более простых смесей. Для этой цели может служить, например, дробная перегонка в вакууме. В результате разгонки смеси получается

большое число фракций с температурами кипения в узком интервале. Каждая фракция содержит небольшое число компонентов и может с успехом исследоваться методами комбинационного рассеяния.

При молекулярном спектральном анализе смесей всегда необходимо учитывать межмолекулярное взаимодействие, которое может исказить спектр того или иного компонента смеси. Такие искажения особенно часто проявляются при использовании для анализа инфракрасных спектров поглощения. Это вполне естественно, поскольку в инфракрасных спектрах проявляются те колебания, при которых меняется дипольный момент молекулы. Переменная часть дипольного момента сильно зависит от того, какие молекулы окружают данную колеблющуюся молекулу. Спектры комбинационного рассеяния более устойчивы, поскольку они определяются изменением поляризуемости молекулы, а эта величина сравнительно мало зависит от межмолекулярных взаимодействий. Поэтому спектр рассеяния смеси часто образуется аддитивным сложением спектров компонентов. Если в состав какого-либо из компонентов смеси входят кислород, азот, галогены и некоторые другие элементы, то аддитивность спектра рассеяния смеси нарушается. В спектре смеси могут появиться новые линии, которых нет ни в одном из спектров компонентов, происходит смещение частот некоторых линий, меняются их интенсивность и ширина. Однако такие изменения обнаруживаются обычно лишь в узких областях спектра, причем их можно предвидеть. Поэтому сохраняется возможность молекулярного анализа смеси по линиям в участках спектра рассеяния, мало подверженных воздействию межмолекулярных сил.

В основе количественного молекулярного анализа по спектрам рассеяния лежат измерения интенсивностей линий. Как правило, интенсивности линий рассеяния можно считать пропорциональными числу рассеивающих молекул. Поэтому в смесях интенсивности линий данного компонента пропорциональны его объемной концентрации. Отступления от подобной простой зависимости обычно невелики, и их можно учесть путем введения поправок, зависящих от характера смеси.

Молекулярный анализ по спектрам рассеяния получил широкое распространение в нефтяной, химической и других отраслях промышленности. Этим методом бы-

ли исследованы, например, бензиновые фракции нескольких десятков нефтей из различных месторождений СССР. Такой анализ дал указание о путях наилучшей переработки и использования этих нефтей, а также позволил сделать заключения об их происхождении.

Методы спектроскопии рассеяния особенно удобны для исследования прозрачных жидкостей и кристаллов. Однако в настоящее время успешно развиваются и методы получения и исследования спектров порошков, стекол, окрашенных веществ. Значительно усовершенствованы также методы получения спектров газов. При применении лазеров большой мощности удается даже получать спектры рассеяния атмосферы и обнаруживать загрязняющие ее примеси на высотах ~ 100 м. Благодаря этому область аналитических применений комбинационного рассеяния значительно расширяется.

Представляет большой интерес сравнительно новый метод исследования вещества, молекулы которого вкраплены в твердую «матрицу», состоящую из молекул другого, химически очень инертного вещества. Такая матрица изолирует молекулы исследуемого вещества одну от другой и позволяет исключить эффекты, обусловленные их взаимодействием. Этим методом могут изучаться очень активные в химическом отношении молекулы, отдельные радикалы, нестабильные соединения. В последнем случае исследования проводятся при низких температурах, обычно в интервале 4—20 К.

Для приготовления матрицы используются благородные газы, например аргон. Молекулы такого газа осаждаются на охлаждаемую до низкой температуры подложку из отполированного металла, соли или другого, подходящего по своим свойствам твердого материала. Одновременно осаждаются на подложку молекулы исследуемого вещества, которые должны равномерно распределяться в веществе матрицы, образуя в ней своеобразный «раствор».

Для получения спектра комбинационного рассеяния луч лазера направляется на поверхность матрицы под некоторым углом к ней. Рассеянный свет, распространяющийся от матрицы внутри телесного угла, не захватывающего зеркально отраженный луч, направляется при помощи оптической системы в спектрометр.

Помимо преимуществ, обусловленных возможностью исследовать молекулы с малым временем жизни, метод

матричной изоляции обладает еще одной интересной особенностью. Молекулы, растворенные в матрице, утрачивают способность свободного вращения. Поэтому в их колебательном спектре линии не имеют сложной структуры, обусловленной взаимодействием колебательного и вращательного движений. Соответственно спектр комбинационного рассеяния упрощается, и линии в нем становятся более резкими и узкими, что дает большие преимущества при исследовании изотопозамещенных соединений.

Для иллюстрации метода матричной изоляции приведем результаты, относящиеся к изучению спектров системы ксенон—хлор при относительном содержании компонентов 25:1. При температуре 4,2 К спектр комбинационного рассеяния матрицы такого состава содержит одну линию около 540 см^{-1} , соответствующую колебаниям молекулы Cl_2 . Эта линия обладает сложной структурой, обусловленной наличием у хлора нескольких изотопов.

Если перед осаждением на подложку смесь ксенона с хлором подвергнуть воздействию микроволнового разряда, то при тех же условиях съемки спектр комбинационного рассеяния усложняется. В нем появляется новая линия 253 см^{-1} , которая соответствует полносимметричным колебаниям неустойчивой в обычных условиях молекулы XeCl_2 .

Использование спектров рассеяния дает уникальные возможности для исследования продуктов жизнедеятельности организмов и биологических объектов. В этом случае исследуемые молекулы обычно находятся в водном растворе, из которого их нельзя выделить, не разрушив. Основной трудностью в подобных исследованиях является то, что интересные с точки зрения биохимии и биологии соединения имеют очень малые концентрации. Эту трудность удается обойти, используя резонансные спектры комбинационного рассеяния.

Резонансное комбинационное рассеяние света было открыто советским ученым П. П. Шорыгиным в ходе работ, посвященных изучению спектров рассеяния вблизи полосы электронного поглощения и в области самой полосы поглощения. Если возбуждающая линия приближается к области собственного электронного поглощения данного вещества, то наблюдается резкое увеличение интенсивности некоторых линий рассеяния. При

этом возрастает также поглощение света, но при малых концентрациях вещества этот эффект не имеет существенного значения. Дело в том, что при разбавлении смеси поглощение света уменьшается по экспоненциальному закону, а интенсивности линий рассеивания — по линейному. Благодаря этому в резонансной области удастся получать спектры рассеяния при очень малой концентрации интересующих исследователя молекул. Для биохимии и биологии основной интерес представляют очень сложные молекулы. Обычные спектры комбинационного рассеяния таких молекул из-за обилия линий бывает трудно интерпретировать. В резонансном спектре линий немного, иногда всего одна, что облегчает решение задачи. В последние годы для получения резонансных спектров рассеяния применяются перестраиваемые по частоте лазеры. Это позволяет успешно исследовать многие сложные объекты, в том числе даже молекулы, входящие в состав живого организма.

Интересный пример, показывающий возможности спектроскопии комбинационного рассеяния при исследовании процессов жизнедеятельности организма, дает появившееся в 1976 г. сообщение немецких спектроскопистов Х. Альбрехта и Д. Бретингера. В их работе исследовались процессы окисления и восстановления гемоглобина в крови живого человека. Были получены спектры резонансного комбинационного рассеяния крови в различных стадиях этих процессов.

Трудность работы состояла в том, что образцы крови при освещении их излучением лазера довольно сильно флуоресцировали. Кроме того, оказалось, что под действием излучения лазера в синей области спектра кровь начинала свертываться. Поэтому можно было использовать только излучение в зеленой или желтой областях спектра. Определенную трудность представляло также выделение линий комбинационного рассеяния гемоглобина из общего спектра крови.

На рис. 11 показаны 3 из 22 спектров, записанных в течение цикла окисления — восстановления крови. Две поляризованные линии *A* окисленного и восстановленного гемоглобина могут быть использованы для определения его полной концентрации. Интенсивность линии *F* дает концентрацию только окисленного гемоглобина. Сумма интенсивностей линий *A* остается в течение всего цикла постоянной. Следовательно, отношение интен-

сивности линии F к сумме интенсивностей линий A прямо пропорционально концентрации окисленного гемоглобина и может служить показателем насыщения крови кислородом.

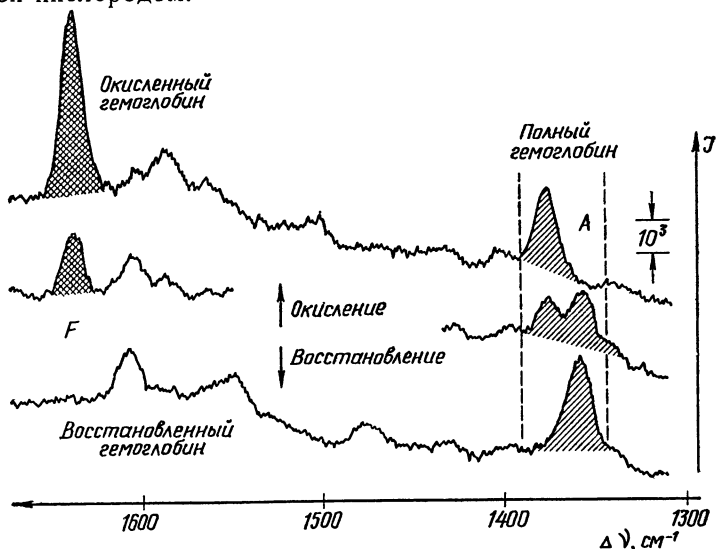


Рис. 11. Резонансные спектры рассеяния крови человека в процессе окисления (стрелка вверх) и восстановления (стрелка вниз) гемоглобина

6. Комбинационное рассеяние света в кристаллах

Выше уже упоминалось о некоторых особенностях колебательного движения в кристаллах. Благодаря сильной связи всех атомов кристалла изменение положения одного из них приводит к смещению всех остальных атомов. Поэтому колебательное движение превращается в фононы — плоские упругие волны, распространяющиеся во всем кристалле. Фонон можно рассматривать как некоторую «квазичастицу» с энергией $\hbar\omega$ и волновым вектором k ($k=2\pi/\lambda$, где λ — длина волны). В отличие от фотонов, существующих в любой среде, фононы существуют только внутри кристалла. Аналогично фононам вводятся другие «квазичастицы» кристалла (см. ниже).

В отличие от комбинационного рассеяния в жидкостях и газах в кристаллах удовлетворяется не только закон сохранения энергии:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega' + \hbar\omega,$$

но и закон сохранения импульса:

$$\hbar k_0 = \hbar k + \hbar k',$$

где k_0, k' — волновые векторы фотонов падающего и рассеянного излучения. Процесс комбинационного рассеяния в кристалле можно рассматривать как неупругое рассеяние на фононах (или соответственно других квазичастицах). В процессе рассеяния первого порядка участвуют два фотона и один фотон, в процессах второго порядка — два фотона и два фотона и т. д. При этом в процессах стоксова рассеяния фононы рождаются, а в процессе антистоксова рассеяния исчезают.

Величины ω и k для каждого колебания в кристалле связаны некоторым дисперсионным уравнением, в которое входят также константы, характерные для рассеивающего кристалла. Обычно дисперсионное уравнение имеет сложный вид, и зависимость $\omega(k)$ трудно представить в аналитическом виде. Поэтому широко используется графический метод представления указанной зависимости.

В качестве примера на рис. 12 изображена такая зависимость для линейной цепочки из атомов двух типов, расположенных попеременно на одинаковом расстоянии a друг от друга. Уравнения движения в этом случае имеют простой вид, и задача может быть решена до конца. Как видим, дисперсионная кривая $\omega(k)$ в этом случае распадается на две ветви: акустическую и оптическую. Подобные ветви возникают так-

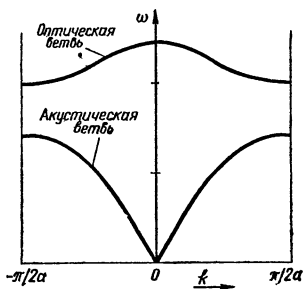


Рис. 12. Зависимость $\omega(k)$ для случая двухатомной линейной цепочки

же в двумерных и трехмерных решетках. В случае трехмерной решетки, состоящей из N элементарных пространственных ячеек, в каждой из которых имеется n атомов, возможны $3Nn$ частот колебаний. Эти колебания группируются в $3n$ ветвей. Из них три ветви имеют частоты, которые при $k \rightarrow 0$ также стремятся к нулю. Эти

три ветви называются акустическими. Остальные $3n-3$ ветви имеют частоты, которые при $k=0$ не обращаются в нуль; они называются оптическими.

Поскольку кристалл состоит из огромного числа частиц (равного nN), а полное число нормальных колебаний, как упоминалось выше, равно $3nN$, можно было бы ожидать, что спектры КР кристаллов будут иметь большое число линий и полос, т. е. будут очень сложны. В действительности это соображение справедливо только для спектров рассеяния второго порядка, а спектры первого порядка имеют ограниченное, часто очень небольшое число линий. Например, в спектре рассеяния первого порядка алмаза всего одна линия. Такая сравнительно простая структура спектров рассеяния первого порядка обусловлена следующим обстоятельством.

В соответствии с законами сохранения энергии и импульса для рассеяния первого порядка модуль волнового вектора фонона, участвующего в рассеянии, должен быть того же порядка величины, что и модуль волнового вектора фотона, т. е. $k \approx k_0 = 2\pi/\lambda$. Эта величина значительно меньше, чем величина π/d , где d — линейный размер элементарной ячейки кристалла⁵. Действительно, для видимого света $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$, тогда как период кристаллической решетки $d < 5 \text{ \AA}$. Соответственно при комбинационном рассеянии первого порядка все допустимые значения k очень малы. Практически можно считать, что в спектрах рассеяния первого порядка участвуют лишь фононы с волновыми векторами $k_0 \approx 0$. На дисперсионных кривых им соответствуют точки, лежащие на пересечении этих кривых с вертикальной осью (см. рис. 12). Нетрудно видеть, что максимально возможно число нормальных частот в спектре рассеяния первого порядка кристалла не может превышать числа оптических дисперсионных ветвей, т. е. $3n-3$. В результате спектры первого порядка кристаллов по своему общему виду не отличаются от спектров жидкостей или газов: они практически состоят из отдельных достаточно резких линий.

Положение меняется при переходе к спектрам второго порядка. Как упоминалось выше, в процессе рассеяния второго порядка принимают участие два фонона. Пусть их волновые векторы равны k_1 и k , тогда за-

⁵ В случае линейной цепочки атомов двух сортов длина элементарной ячейки равна a ,

кон сохранения импульса при комбинационном рассеянии второго порядка можно записать в виде:

$$k_0 = k' \pm k_1 \pm k_2;$$

знак плюс соответствует стоксовым, знак минус — антистоксовым переходам. Так как абсолютная величина волновых векторов фотонов мала по сравнению с величиной π/d , то для волновых векторов фононов, участвующих в процессе рассеяния, приближенно выполняются соотношения $k_1 \pm k_2 \approx 0$.

Отсюда следует, что в процессе рассеяния второго порядка могут принимать участие фононы с любой величиной волновых векторов: если их длина велика, то нужно лишь, чтобы их направления были почти параллельны или антипараллельны. Поэтому в спектре второго порядка находят отображение все точки дисперсионных кривых кристалла. Благодаря этому по спектрам рассеяния второго порядка можно изучать закон дисперсии кристалла, представляющий большой интерес, так как этим законом определяются многие свойства кристалла.

Полученные результаты дают указание об общем виде спектра КР второго порядка. Как следует из рис. 12, колебания кристалла, относящиеся к одной и той же дисперсионной ветви, соответствует целая полоса частот. При образовании спектра второго порядка КР комбинируют два колебания и соответствующие им полосы частот складываются. Вследствие этого вместо резких линий в спектрах КР второго порядка возникают более или менее широкие полосы, на которых проявляются отдельные максимумы.

Спектр рассеяния кристалла существенно зависит от его симметрии. Как и в молекулах, все нормальные колебания кристалла подразделяются по классам симметрии. При данных геометрических условиях опыта в спектре могут проявиться только колебания определенных классов симметрии, причем каждому классу симметрии соответствует определенная поляризация линий комбинационного рассеяния.

Линии некоторых классов симметрии при данной геометрии опыта (а часто и при любых условиях опыта) оказываются «запрещенными» в спектре рассеяния. Поэтому спектр сильно упрощается, притом чем выше симметрия кристалла, тем больше оказывается для него

«запретов». Как уже говорилось, большую пользу приносит параллельное исследование спектров рассеяния инфракрасного поглощения, так как линии, запрещенные в одном из этих спектров, могут проявиться в другом. Так, например, для полярных кубических кристаллов типа NaCl спектры комбинационного рассеяния первого порядка полностью запрещены, но инфракрасные спектры разрешены.

Используя «правила отбора», можно полностью «расшифровать» колебательные спектры простых кристаллов, т. е. для каждой линии или полосы указать класс симметрии соответствующего колебания. Часто удается решить и обратную задачу: если структура кристалла неизвестна, то по колебательным спектрам можно определить его симметрию. Естественно, что по мере усложнения строения кристалла все более трудной становится и расшифровка его спектра. Тем не менее некоторые интересные особенности строения кристалла довольно наглядно проявляются в спектре комбинационного рассеяния. Изучение этих спектров также позволяет найти важные механические и электрооптические константы кристалла. Поэтому изучение спектров рассеяния кристаллов получило в последние годы очень широкое распространение. Ниже мы ограничимся несколькими простыми примерами.

1. Молекулярные кристаллы

Мы предполагали до сих пор, что пространственная решетка кристалла состоит из атомов или простых ионов. Во многих случаях в узлах кристаллической решетки располагаются сложные ионы или целые нейтральные молекулы. Подобные кристаллы называются молекулярными. Колебания молекулярных кристаллов подразделяются на внешние и внутренние. Внешние колебания — это колебания друг относительно друга групп атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки. Внутренние колебания — это колебания атомов внутри указанных групп.

Спектр рассеяния молекулярных кристаллов имеет более сложный вид, чем спектр кристаллов, решетка которых состоит из простых частиц. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, в спектре появляются линии, соответствующие внутренним колебаниям молекул (или сложных ионов), находящихся в узлах решетки. Во-вторых, возникает возможность колебательного дви-

жения, при котором молекулы, как целое, изменяют свое положение или ориентацию в элементарной ячейке кристалла. Такие колебания называются соответственно трансляционными или ориентационными колебаниями кристалла (вращательными качаниями).

Силы взаимодействия молекул, образующих молекулярный кристалл, обычно меньше внутримолекулярных сил. Поэтому частоты внешних колебаний оказываются, как правило, гораздо меньше частот внутренних колебаний. Соответственно линии рассеяния, относящиеся к внешним колебаниям, занимают область спектра шириной порядка 100 см^{-1} , непосредственно примыкающую к возбуждающей линии. Эта область спектра рассеяния называется спектром низких частот молекулярного кристалла. В область низких частот попадают линии рассеяния, соответствующие ориентационным колебаниям (вращательные качания) и поступательному движению молекул друг относительно друга (трансляционные колебания). Следует заметить, что разделение колебаний низких частот на ориентационные и трансляционные не всегда возможно. Иногда сложное колебание включает в себя и перемещения молекулы, и ее качания.

При понижении температуры линии в спектре низких частот удаляются от возбуждающей линии. Этот эффект, по-видимому, обусловлен сближением молекул в результате сжатия вещества при понижении температуры, что вызывает увеличение сил взаимодействия молекул и соответственно возрастание частот колебаний. Смещение частот имеет плавный (почти линейный) характер и достигает иногда нескольких десятков см^{-1} . Аналогичное явление наблюдается при всестороннем сжатии вещества. Так, например, линии кристаллического бензола, имеющие при обычных условиях частоты 63 и 105 см^{-1} , при давлении 720 атм имеют частоты 66 и 112 см^{-1} соответственно.

С повышением температуры, кроме снижения частот, наблюдается уширение линий в спектре низких частот. При приближении к температуре плавления кристалла линии все более расплываются, и когда кристалл плавится — совсем исчезают.

Линии рассеяния, соответствующие внутренним колебаниям молекулярного кристалла, обнаруживают значительно большую устойчивость по отношению к из-

менению температуры и фазовым переходам. Воздействие поля кристаллической решетки на внутренние колебания молекул представляет собой довольно тонкий эффект, который проявляется в небольшом смещении и расщеплении некоторых линий. Последнее явление наиболее интересно. Оно может быть объяснено двумя механизмами:

а) под действием статического поля кристалла происходит изменение «правил отбора» для внутримолекулярных колебаний; в результате некоторые запрещенные частоты могут стать активными, а вырожденные частоты — расщепиться;

б) одинаковые колебания молекул, находящихся в элементарной ячейке, воздействуют резонансно друг на друга; в результате частоты также могут расщепиться.

Теория показывает, что число компонент расщепленной линии не может превышать числа молекул в элементарной ячейке. Первый механизм расщепления носит название статического, второй — динамического, или давыдовского (он был впервые предложен советским физиком А. С. Давыдовым).

Оба типа расщеплений обнаружены экспериментально в спектрах комбинационного рассеяния. Если молекулярный кристалл может существовать в нескольких кристаллических модификациях, то у каждой из них расщепление линий имеет характер, обусловленный симметрией именно этой модификации. Поэтому изучение расщепления линий рассеяния может дать указания о строении данной модификации кристалла.

2. Пьезоэлектрические кристаллы. Поляритоны

В пьезоэлектрических кристаллах, не имеющих центра симметрии, оказывается возможным рассеяние на полярных колебаниях решетки, связанных с изменением дипольного момента. Комбинационное рассеяние на полярных колебаниях обладает некоторыми специфическими свойствами.

Полярные колебания ионов кристалла сопровождаются возникновением электромагнитных волн, вообще говоря, взаимодействующих с чисто механическими колебаниями. В результате механические колебания уже нельзя полностью отделить от электромагнитных. Действительно, такие колебания являются одновременно и механическими (поскольку они связаны с движением.

тяжелых частиц — ионов) и электромагнитными (поскольку они связаны с колебательным движением электрически заряженных частиц, ведущим к образованию электромагнитных волн). Сильное «перемешивание» механических колебаний кристалла с электромагнитными происходит фактически лишь в определенной области частот, а именно в условиях резонанса двух колебательных подсистем кристалла: чисто механической и электромагнитной. При очень больших частотах ионы не раскачиваются электромагнитным полем вследствие их большой массы; соответствующие колебания ионов являются чисто механическими. Если же имеет место резонанс механической и электромагнитной подсистем, то происходит полное перемешивание механических и электромагнитных колебаний. Квазичастицы кристалла, соответствующие таким смешанным колебаниям, называются поляритами.

В случае полярных колебаний частота линий спектра комбинационного рассеяния зависит от величины и направления волнового вектора \mathbf{k} квазичастицы кристалла, участвующей в процессе рассеяния. Соответственно частота линии зависит от направления волнового вектора \mathbf{k} рассеянного фотона. Анализ соотношений, выражающих законы сохранения энергии и импульса при комбинационном рассеянии света в кристаллах, приводит к выводу, что модуль волнового вектора рассеянного фотона \mathbf{k}' при стоксовом рассеянии уменьшается с увеличением угла Θ между направлением падающего и рассеянного фотонов. Оказывается, что если этот угол мал, то осуществляются особо благоприятные условия для возбуждения поляритонов, причем при малых Θ частота поляритонов сильно зависит от величины этого угла. Одновременно и частота рассеянного фотона сильно зависит от угла рассеяния Θ . Такие условия возбуждения рассеяния осуществляются в экспериментах, в которых используется схема, изображенная на рис. 4.

Зависимость частоты линий КР от угла Θ при рассеянии на поляритах особенно наглядно проявляется при фотографической регистрации спектров. Предположим, что для наблюдения спектров комбинационного рассеяния используется схема, изображенная на рис. 4. При этом на различные участки щели спектрографа попадают лучи рассеянного света, идущие под

разными углами Θ к оси. Вследствие сильной зависимости частоты рассеянной линии от угла Θ спектр приобретает очень своеобразный вид. Линии, соответствующие рассеянию на поляритонах, изгибаются в виде «колокольчика».

3. Комбинационное рассеяние на магнонах и плазмонах

Как упоминалось выше, в кристаллах могут существовать квазичастицы весьма разнообразного происхождения. В этом разделе мы рассмотрим кратко два типа квазичастиц, не связанных непосредственно с упругими волнами в кристалле.

Во многих отношениях представляет большой интерес изучение спектров комбинационного рассеяния в магнитных материалах, атомы которых имеют отличные от нуля спины, ориентированные в определенном порядке. В ферромагнетиках спины параллельны с одной и той же ориентацией, в антиферромагнетиках спины соседних магнитных ионов антипараллельны.

При нарушении ориентации одного из спинов, поскольку все они связаны, эта дезориентация передается соседним спинам, вызывая волну. Подобные волны называются спиновыми волнами или магнонами.

При наличии в кристалле свободных носителей зарядов возможны колебания плотности этих носителей, которые распространяются в виде продольных волн. Подобным волнам соответствуют квазичастицы, называемые плазмонами. В частности, они могут существовать в полупроводниковых кристаллах, где свободные отрицательные носители — это электроны, а положительные носители — «дырки».

4. Кристаллы с дефектами

До сих пор мы рассматривали только комбинационное рассеяние света в идеальных кристаллах. В реальных кристаллах имеются всегда некоторые искажения решетки, содержатся посторонние примеси и т. п. Поэтому их спектры, вообще говоря, отличаются от спектров идеального кристалла.

Наличие точечных дефектов в кристалле (атомов или ионов примеси, вкрапленных в его решетку) наиболее ярко проявляется в нарушении правил отбора. Линии, запрещенные правилами отбора, установленными для идеального кристалла, могут проявиться в спектре кристалла, симметрия которого нарушена из-за на-

личия дефектов. Например, в идеальных кристаллах типа NaCl все линии рассеяния первого порядка запрещены. В кристаллах с примесью этот запрет снимается, и появляются линии комбинационного рассеяния. Если съемку спектров рассеяния проводить при низких температурах, когда спектр второго порядка в области низких частот ослаблен, то «запрещенный» спектр проявляется особенно отчетливо. Он содержит богатую информацию о колебаниях решетки кристалла и об изменениях колебаний вблизи дефекта.

Большой интерес представляет случай, когда примесь в кристалле являются молекулы или сложные ионы, которые нельзя считать «точечными» дефектами. Поле решетки изменяет внутримолекулярные колебания такой примеси, что приводит к изменению параметров соответствующих линий рассеяния. В свою очередь примесь воздействует на колебания решетки и изменяет параметры линий рассеяния самого кристалла. Кроме того, в спектрах находят свое отображение либрационное движение и переориентации молекул примеси.

Рассмотрим в качестве примера движение иона OH^- в кристалле NaCl. При наличии этой примеси при температуре 2 К в области вблизи возбуждающей линии наблюдаются пики низкочастотных колебаний с частотами 3,2; 11,5; 14,5 и 21,0 см^{-1} . В области внутреннего колебания иона OH^- с частотой 3651 см^{-1} при низких температурах (от 36 до 2 К) наблюдается большое число дополнительных максимумов интенсивности, размывающихся при повышении температуры. Тот же ион в кристаллах KCl и KBr в низкочастотной области не дает отдельных пиков — появляется лишь бесструктурная полоса в области 30 см^{-1} . Кроме того, в указанных кристаллах в спектрах рассеяния обнаруживается линия в области 300 см^{-1} , которую можно интерпретировать как относящуюся к либрационному колебанию иона OH^- вокруг оси, проходящей через центр масс системы. Значительная разница в спектрах рассеяния при наличии иона OH^- в кристалле NaCl, с одной стороны, и в кристаллах KCl и KBr, с другой, позволяет сделать заключение о том, что во втором случае имеется существенное взаимодействие заторможенного вращения иона OH^- с решеткой. Этот пример показывает, что спектры рассеяния позволяют изучать весьма тонкие вопросы, относящиеся к динамике реальных кристаллов.

7. Изменения спектров рассеяния при фазовых переходах

Как известно, очень многие твердые тела могут существовать в нескольких кристаллических модификациях, отличающихся одна от другой своей симметрией, строением элементарной ячейки и т. п. Каждая кристаллическая модификация устойчива в определенном интервале температур и давлений. Поэтому при изменении этих величин происходят фазовые переходы одной кристаллической модификации в другую. Каждый фазовый переход происходит при определенной температуре и определенном давлении, хотя практически «неустойчивая» форма кристалла часто существует еще достаточно долго за пределами своего интервала устойчивости.

Все изменения строения кристаллов, происходящие при фазовых переходах, очень отчетливо проявляются в спектрах рассеяния. Изменение симметрии кристалла приводит к тому, что меняются «правила отбора». Вследствие этого некоторые колебания оказываются «запрещенными» и соответствующие линии комбинационного рассеяния исчезают из спектра или, наоборот, снимаются некоторые «запреты» и при фазовом переходе появляются новые линии. Изменяется также состояние поляризации ряда линий. По существу каждая кристаллическая модификация имеет свой собственный спектр комбинационного рассеяния. В спектре молекулярных кристаллов наблюдаются обычно линии, общие для разных кристаллических модификаций. Подобные линии принадлежат одним и тем же внутримолекулярным колебаниям. Но в этом случае изменение симметрии кристалла при фазовом переходе часто вызывает расщепление линий рассеяния (или, наоборот, устраняет причину расщепления, и линии сливаются).

В настоящее время спектроскопия рассеяния очень широко применяется для изучения фазовых переходов, происходящих при изменении температуры или давления.

а) Фазовые переходы при изменении температуры

Уже в одной из первых работ по комбинационному рассеянию в кристаллах Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам обнаружили изменение спектра при фазовом

переходе. В их работе изучалось рассеяние в кварце, который испытывает фазовый переход при температуре 573°C (при этой температуре α -кварц переходит в β -кварц). Наблюдались линии 207 и 466 см^{-1} . Оказалось, что линия 466 см^{-1} с ростом температуры уширяется, но положение ее максимума выше точки перехода почти не меняется. Линия 207 см^{-1} с повышением температуры сильно размывается и смещается по направлению к возбуждающей линии. Вблизи точки перехода эта линия становится едва заметной, а выше точки перехода, т. е. в β -кварце, совсем исчезает.

Детальное изучение фазовых переходов методом комбинационного рассеяния света началось значительно позже, после того как академик В. Л. Гинзбург и английский ученый В. Кокрен указали на некоторые особенности поведения отдельных линий комбинационного рассеяния вблизи точек фазового перехода второго рода. При таких переходах происходят характерные изменения кристаллических решеток, которые можно описать в одних случаях как смещение подрешеток кристалла в направлении одного из нормальных колебаний, в других — как упорядочение положения решеток вдоль некоторых колебаний. Первые называются переходами типа смещения, вторые — переходами типа порядок-беспорядок. Согласно теории частота одной или нескольких линий рассеяния при приближении к точке фазового перехода второго рода стремится к нулю, а интенсивность ее сильно возрастает. Соответствующие подобным линиям колебания кристаллов получили название «мягкой моды». При указанном переходе интенсивность несмещенной линии также сильно возрастает.

Теоретические работы В. Л. Гинзбурга и В. Кокрена стимулировали многочисленные экспериментальные работы, целью которых было обнаружение мягкой моды. Исследования колебательных спектров кристаллов вблизи точек фазового перехода первого и второго рода проводились главным образом в связи с сегнетоэлектрическими свойствами этих кристаллов.

Сегнетоэлектриками называются кристаллы, обладающие самопроизвольно поляризованными областями (доменами), существующими в отсутствие внешнего поля. Сегнетоэлектрики отличаются высокой диэлектрической проницаемостью ϵ , что обусловило их широкое

применение в электротехнике, радиотехнике и электронике. Высокое значение диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков связано с их доменной структурой: во внешнем электрическом поле происходит переориентация доменов и кристалл сравнительно легко поляризуется.

Сегнетоэлектрическое состояние наблюдается лишь в определенном интервале температур. Фазовый переход кристалла между сегнетоэлектрической (полярной) и параэлектрической (неполярной) модификациями происходит при определенной температуре T_K , называемой точкой Кюри. Характерной особенностью сегнетоэлектриков является то, что при приближении к точке Кюри происходит очень быстрое возрастание диэлектрической проницаемости.

Отметим, что по отношению к электрическому полю сегнетоэлектрики ведут себя аналогично ферромагнетикам по отношению к магнитному полю. Поэтому сегнетоэлектрики иногда называют ферроэлектриками. Такая аналогия позволяет легко уяснить многие свойства сегнетоэлектриков.

Одним из наиболее интересных сегнетоэлектриков является титанат бария $BaTiO_3$. В чистом титанате бария сегнетоэлектрический фазовый переход является переходом первого рода, но близким к переходу второго рода. Поэтому можно было ожидать, что в колебательном спектре титаната бария проявится колебание, соответствующее мягкой моде, хотя частота его при $T \rightarrow T_K$, строго говоря, не должна обращаться в нуль. Поиски мягкой моды проводились как методами далекой инфракрасной спектроскопии, так и методами комбинационного рассеяния света. Обнаружить линию, которую можно было бы однозначно интерпретировать как мягкую моду, не удалось. Такой результат оказался типичным для большого числа других сегнетоэлектриков.

В результате длительной и упорной работы многих исследователей как в Советском Союзе, так и за рубежом были найдены в конце концов кристаллы, в колебательных спектрах которых наблюдаются линии со свойствами мягкой моды. Однако явление оказалось усложненным вследствие того, что при приближении к точке фазового перехода проявляются эффекты, не предусмотренные теорией.

В качестве примера сошлемся прежде всего на данные для кристалла NaClO_3 . Этот кристалл имеет сегнетоэлектрический переход при $T=593$ К. Исследования спектров комбинационного рассеяния проводились в интервале температур от 83 до 483 К. Единственная линия кристалла NaClO_3 , испытывающая заметное смещение по частоте, соответствует ориентационным колебаниям. При температуре 45°C она имеет частоту 179 см^{-1} . При нагревании кристалла от 83 до 483 К эта линия смещается на 45 см^{-1} (рис. 13), причем ее интенсивность также растет с температурой. Таким образом, эффекты, предсказываемые теорией, качественно подтверждаются.

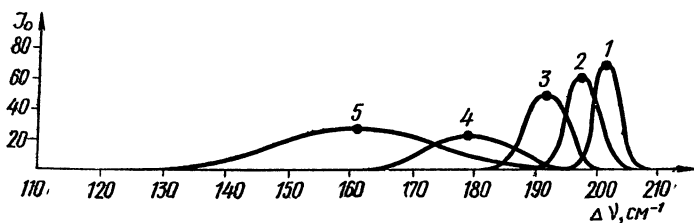


Рис. 13. Изменения параметров линии КР кристалла NaClO_3 с температурой:

1 — $T=83$ К; 2 — $T=113$ К; 3 — $T=203$ К; 4 — $T=318$ К; 5 — $T=483$ К.
 I — интенсивность в максимуме линии. Контуры линий построены с учетом их полуширин

Новым эффектом, обнаруженным экспериментально, является значительное уширение линии, связанной с сегнетоэлектрическим переходом. На рис. 13 приведены контуры рассматриваемой линии при разных температурах. Ширина этой линии при нагревании кристалла от 83 до 483 К возрастает от 5 до 44 см^{-1} . При более высоких температурах линия настолько расплывается, что обнаружить ее на общем сплошном фоне становится затруднительно. Поэтому получить спектры комбинационного рассеяния при температуре выше 483 К не удается.

Хорошее соответствие данных эксперимента с теорией мягкой моды обнаруживается для кристалла $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$. Этот кристалл имеет сегнетоэлектрический переход второго рода при температуре $T_K=451$ К. На рис. 14 показаны спектры комбинационного рассеяния

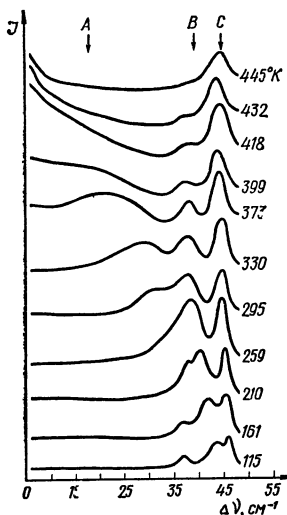


Рис. 14. Спектры рассеяния $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ в сегнетоэлектрической фазе при разных температурах

в области низких частот при различных температурах ниже точки сегнетоэлектрического перехода⁶. При низких температурах хорошо видны три линии, которые соответствуют колебаниям, условно обозначенным на рисунке буквами А, В и С. С возрастанием температуры линия, соответствующая колебанию С, уширяется, но ее положение почти не меняется, и она сохраняется в высокотемпературной фазе кристалла. Линия, соответствующая колебанию В, сильно меняется с повышением температуры. Вблизи 270 К колебание В взаимодействует с колебанием А, что ведет к «отталкиванию» частот и характерному переходу энергии от одного колебания к другому. Интенсивность линии, соответствующей колебанию В,

сильно зависит от температуры: она быстро уменьшается с возрастанием температуры и становится равной нулю выше точки фазового перехода.

Колебание А соответствует мягкой моде. Частота его сильно уменьшается при приближении температуры к точке фазового перехода. Интенсивность линии КР, соответствующей этому колебанию, всегда остается выше, чем интенсивность линии, соответствующей колебанию В. Выше 400 К линия, соответствующая мягкой моде, сильно расплывается, и измерение ее положения становится затруднительным. При температурах выше T_K мягкая мода не существует.

Как можно видеть, для данного кристалла поведение мягкой моды следует предсказаниям теории. В настоящее время известны еще несколько кристаллов, для которых поведение колебательного спектра при прибли-

⁶ Приводятся результаты, полученные в работе японского ученого К. Хисано и английского ученого Ж. Ф. Райана (1972 г.).

жении температуры к точке T_K хорошо согласуется с теорией. Однако для огромного большинства кристаллов такого согласия не наблюдается. Это дало повод бразильскому ученому С. П. С. Порто в 1976 г. выступить против всей концепции мягкой моды. В нашу задачу не входит разбор дискуссии по этому вопросу, но некоторые дополнительные замечания будут сделаны.

б) Фазовые переходы при изменении давления

Техника исследований спектров рассеяния кристаллов при фазовых переходах, происходящих при неизменной температуре, но переменном давлении, значительно более сложна, чем в рассматриваемом выше случае фазовых переходов при изменении температуры. Действительно, для осуществления таких переходов нужны давления порядка нескольких кбар и выше. Соответственно исследуемый кристалл должен находиться в массивной и прочной металлической кювете, способной выдержать подобные давления. Сложную проблему представляет конструкция окон в такой кювете для прохода возбуждающего излучения и вывода рассеянного излучения. Стеклоянные окна не выдерживают больших давлений, поэтому для высоких давлений, не превосходящих, однако, 10 кбар, применяют окна из сапфира. Для более высоких давлений используются окна из алмаза.

Следует сказать, что трудности эксперимента при больших давлениях искупаются большой ценностью данных, получаемых из спектров рассеяния кристаллов при таких давлениях. Подобные исследования можно проводить при самых низких температурах, когда линии спектров очень узкие и резкие. Исследование молекулярных кристаллов, состоящих из наиболее простых двухатомных молекул, дает возможность достаточно точно интерпретировать получаемые данные. В связи с этим спектроскопия комбинационного рассеяния кристаллов и фазовых переходов в них при изменении давления в настоящее время получила значительное развитие.

Рассмотрим, например, данные, полученные при изучении спектров рассеяния молекулярного кристалла, состоящего из молекул азота. Эти исследования были выполнены при температуре 4,2 К. При этой температуре и давлении около 4 кбар происходит фазовый переход, при котором α -фаза кристалла N_2 переходит в

γ -фазу этого кристалла. В обеих фазах наблюдается расщепление внутримолекулярного колебания молекулы на две давидовские компоненты. Частоты этих компонент лежат вблизи соответствующей частоты газа (пунктирная линия на рис. 15). Значками A_g и T_g обозначена симметрия колебаний.

С повышением давления частоты вначале плавно увеличиваются, пока давление не достигнет значения, при котором происходит фазовый переход $\alpha \rightarrow \gamma$. При этом давлении происходит скачкообразное изменение частот, причем симметрия соответствующих им колебаний меняется (символы A_{1g} и B_{2g} на рис. 15). После фазового

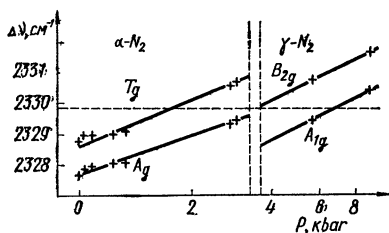


Рис. 15. Зависимость от давления частот и давидовского расщепления линий комбинационного рассеяния в твердом азоте при температуре 4,2 К.

перехода повышение давления снова вызывает плавное увеличение частот обоих колебаний.

Наблюдаемое изменение частот колебаний в молекулярном кристалле N₂ говорит об изменении внутримолекулярных сил в молекуле N₂ с увеличением плотности вещества и соответственно

уменьшением расстояния между атомами азота. Эти данные представляют интерес в связи с решением сложной задачи о силах взаимодействия атомов в двухатомных молекулах.

С точки зрения изучения мягкой моды представляют большой интерес исследования спектров рассеяния сурьмянистого сульфоиода SbSI. В работе американского физика П. С. Пирси (1976 г.) были исследованы спектры рассеяния этого кристалла в зависимости от давления и температуры.

Кристалл SbSI имеет тройную точку при давлении 1,4 кбар и температуре 295 К. При температуре 292 К и атмосферном давлении в этом кристалле происходит сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода. В тройной точке данный переход становится переходом второго рода. При более низких температурах и соответственно более высоких давлениях переход остается переходом второго рода. Поэтому изучение спектров

комбинационного рассеяния SbSI позволяет изучать мягкую моду в условиях, наиболее близких к тем, для которых была разработана теория.

Зависимость спектра рассеяния от давления изучалась при температуре $T=119$ К. При этой температуре фазовый переход происходит при давлении $P=4,54$ кбар. В процессе уменьшения давления ниже точки перехода вначале ($P=4,49$ кбар) появляется «плечо» на возбуждающей линии, которое соответствует проявлению мягкой моды. Дальнейшее уменьшение давления приводит к смещению мягкой моды от нулевой частоты к хорошо выраженному максимуму, положение которого вскоре становится стабильным.

При своем движении мягкая мода взаимодействует с другими колебаниями решетки кристалла SbSI . Это взаимодействие проявляется в спектрах, снятых при давлениях 1,8 и 3,0 кбар.

Приведенный пример кристалла SbSI наглядно показывает, что для сопоставления данных эксперимента с теорией мягкой моды нужно, чтобы действительно выполнялись условия, для которых эта теория была разработана. Многочисленные расхождения эксперимента с предсказаниями теории, о которых говорилось выше, по-видимому, обусловлены прежде всего тем, что в экспериментах исследовались спектры комбинационного рассеяния кристаллов с фазовым переходом первого рода, но близкого к фазовому переходу второго рода. Однако, что означает «близость» таких переходов, по существу, остается неясным. Кроме того, в теории не учитывается взаимодействие мягкой моды с другими колебаниями решетки кристалла, а также затухание колебаний, относящихся к мягкой моде, увеличивающееся при повышении температуры. Кристалл SbSI оказался очень удачным в том смысле, что указанные взаимодействия колебаний разного типа в нем, по-видимому, очень малы, а эффект уширения линий комбинационного рассеяния оказался подавленным благодаря тому, что исследования проводились при постоянной и притом достаточно низкой температуре. Благодаря всему этому экспериментальные данные по изучению спектров комбинационного рассеяния показали очень хорошее соответствие с ожидаемым по теории поведением мягкой моды.

Заключение

В 1978 г. отмечается пятидесятилетие со дня открытия комбинационного рассеянного света. В этой брошюре мы попытались дать беглый очерк развития физических идей, которые в конечном счете привели к открытию этого замечательного явления. Как можно видеть, в развитии этих идей приняли участие многие выдающиеся физики XX века. Само открытие произошло как бы «случайно». Но эта случайность была подготовлена всем развитием современной физики. В особенности ясно это следует из анализа теоретических и экспериментальных работ Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга.

Наблюдая едва заметные спектральные линии, авторы открытия комбинационного рассеяния света вряд ли думали о применении его спектров. История развития исследований в этой области физики оказалась достаточно сложной. В ней были свои подъемы и спады. Но теперь уже с несомненностью вырисовываются перспективы широкого практического применения спектроскопии комбинационного рассеяния как ведущего метода исследований в различных отраслях промышленности, в химии, в физике твердого тела, а также в биохимии и биологии.

Михаил Михайлович Сущинский

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ

Гл. отраслевой редактор *В. П. Демьянов*

Редактор *К. А. Кутузова*

Мл. редактор *Н. А. Львова*

Обложка художника *М. А. Дорохова*

Худож. редактор *М. А. Гусева*

Техн. редактор *Л. А. Кирякова*

Корректор *В. В. Каночкина*

ИБ № 2022

Т 08411. Индекс заказа 84006 Сдано в набор 21.03.78 г. Подписано к печати 10.05.78 г. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2. Бум. л. 1,0. Печ. л. 2,0. Усл. печ. л. 3,36. Уч.-изд. л. 3,42. Тираж 49 650 экз. Издательство «Знание». 101835, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Заказ 605. Типография Всесоюзного общества «Знание», Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
Цена 11 коп.

