

Спектроскопия комбинационного рассеяния (раман-спектроскопия)

Метод *комбинационного рассеяния* (КР) открыт в 1928 году Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ладсбергом (СССР) для кристаллов и независимо от них Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном (Индия) для жидкостей. В 1930 году им была присуждена Нобелевская премия по физике.

Комбинационное рассеяние света – *неупругое рассеяние* оптического излучения на молекулах вещества. Спектры комбинационного рассеяния, также, как и ИК-спектры поглощения, являются колебательными спектрами. Спектры КР являются *эмиссионными* спектрами. Их получают, интенсивно освещая образец монохроматическим светом и измеряя свет, рассеянный под прямым углом к направлению падающего света, как показано на рисунке 1. Далее отраженный свет распределяют по длинам волн. Для регистрации спектров КР используют спектрометры КР.

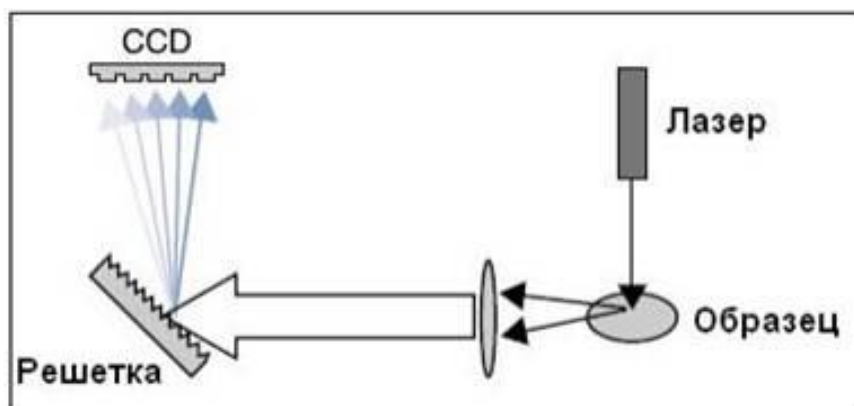


Рис. 1. Схема регистрации КР-спектров

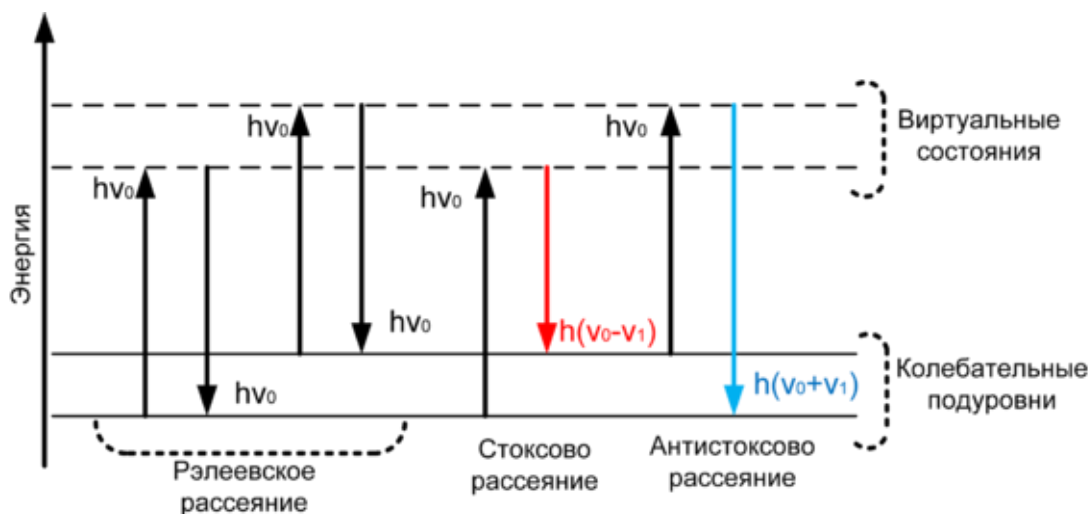
В современных спектрометрах КР применяют исключительно высокоинтенсивные монохроматические источники – лазеры: гелий-неоновый ($\lambda = 632,8$ нм), аргоновый ($\lambda = 488,0$ нм), криптоновый ($\lambda = 530,8$ нм и $647,1$ нм) и лазер на основе Nd-Y-Al-граната ($\lambda = 1064$ нм). Энергия фотонов возбуждающего света должна быть меньше энергии электронного возбуждения молекулы. В противном случае может возникнуть флуоресценция, перекрывающая спектры КР.

1. Теоретические основы метода. Как наблюдать колебательные переходы при облучении образца источником видимого света?

При так называемом рэлеевском рассеянии квант света с частотой ν_0 и энергией $h\nu_0$ сталкивается с молекулой и рассеивается с той же частотой. Если молекула находится в поле действия электрического вектора излучения, то при этом индуцируется дипольный момент D , а электроны вынуждены осциллировать с той же частотой, что и частота излучения. Осциллирующий диполь излучает энергию во всех направлениях и отвечает за рэлеевское рассеяние. Если при облучении фотон действительно поглощается, а затем испускается, то это явление носит название флуоресценции. Таким образом, различие между рассеянием и флуоресценцией имеет тонкий характер и определяется временем жизни частиц, образовавшихся в ходе столкновения фотона с молекулой.

В спектре отраженного света наблюдают линию, соответствующую использованному (возбуждающему) монохроматическому свету ν_0 , и, кроме этого, ряд слабых спектральных линий $\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4 \dots \nu_i$. Разницы $\nu_i - \nu_0$ соответствуют *характеристическим колебательным частотам* молекулы.

Линии КР имеют частоты $-\nu_0 \pm \nu_i$. Ниже приведена схема энергетических уровней, иллюстрирующая основные принципы возникновения линий комбинационного рассеяния.



Согласно этой схеме, молекула, взаимодействуя с фотоном монохроматического излучения $h\nu_0$, сначала возбуждается до какого-то неустойчивого, так называемого виртуального состояния с энергией $E_{\text{вирт}}$. Оттуда она может либо вернуться в исходное состояние, испустив квант излучения $h\nu_0$, не обмениваясь с ним энергией - это *рэлеевское рассеивание* света. Возможно, однако, заимствование молекулой части энергии фотона, т.е. отдается фотон меньшей энергии $h(\nu_0-\nu_1)$, а молекула переходит на более высокий по сравнению с исходным колебательный энергетический уровень - это *стоксово рассеивание*. Если молекула уже находилась в возбужденном колебательном состоянии, то при столкновении с фотоном она может отдавать часть своей энергии, рассеивая фотон большей энергии $h(\nu_0+\nu_1)$ и переходя на более низкий энергетический уровень - это *антистоксово рассеивание*.

Итак, модуляция частоты ν_0 падающей световой волны, помимо рэлеевского пика, приводит к получению так называемых боковых полос (нижней и верхней). Образно говоря, верхняя боковая полоса соответствует рассеянной волне, которая взяла квант от рассеивающей молекулы, а нижняя боковая полоса соответствует волне, которая отдала квант. Конечно, колебательный квант, если он действительно существует, может быть отдан, только если рассеивающая молекула уже находится в возбужденном колебательном состоянии. В связи с меньшей заселенностью более высоких уровней в соответствии с тепловым распределением молекул (по Больцману) *антистоксовых переходов в единицу времени происходит меньше, чем стоксовых*. При комнатной температуре эта вероятность приблизительно равна 0.001. Следовательно, антистоксово рамановское рассеяние чрезвычайно мало, и в практической работе используется исключительно стоксово рамановское рассеяние.

2. Закономерности рамановской спектроскопии

Важнейшей характеристикой спектров КР являются не сами частоты, а их *сдвиги относительно частоты рэлеевской линии*. Стоксовы и

антистоксовы линии располагаются симметрично относительно рэлеевской линии и образуют спектр КР. Сдвиги частот имеют значения $10 - 4000 \text{ см}^{-1}$ и совпадают с частотами в ИК-спектрах молекул.

Для каждой конкретной линии КР интенсивность $- I \sim \alpha \cdot I_0$ - функция поляризуемости молекул (α), в отличие от ИК поглощения, где интенсивность - функция дипольного момента молекул (μ). **Поляризуемость** - способность к деформации электронного облака частицы под действием электрического поля. Величина поляризуемости зависит от ориентации связей в молекуле по отношению к направлению вектора электрического поля, т.е. поляризуемость анизотропна. Это можно продемонстрировать на примере линейной молекулы CO_2 . Рассмотрим соответствующие формы колебаний, изображенные на рис. 2.

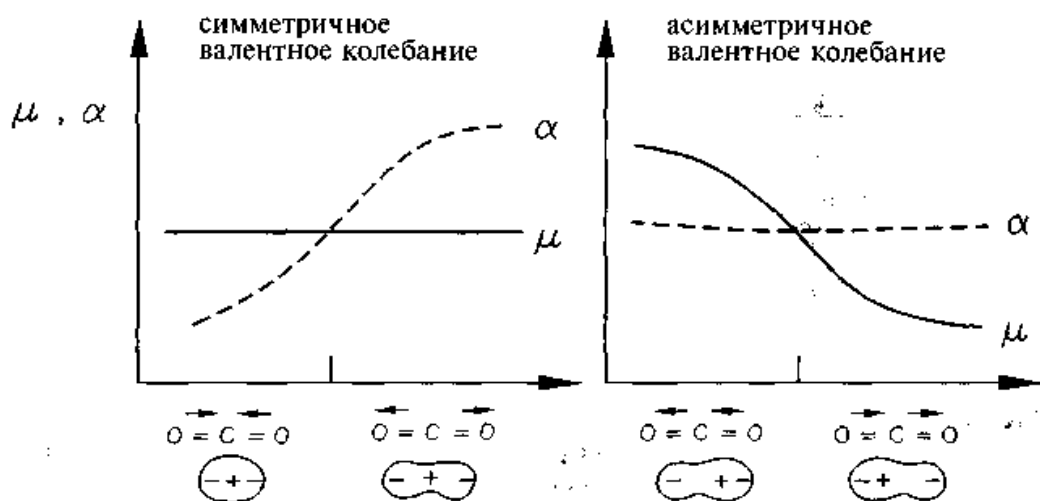


Рис. 2. Изменение поляризуемости и дипольного момента в ходе колебаний молекулы CO_2 .

Как показано на рисунке 2 при активном рамановском колебании изменяется поляризуемость (α), а при активном ИК колебании - дипольный момент (μ). При симметричных колебаниях с изменением частоты возбуждающей волны ν_0 изменяется размер «электронного облака» и его «пластичность», т.е. его поляризуемость α . Такие колебания активны в рамановских спектрах и не проявляются в ИК-спектрах. В случае асимметричных колебаний все происходит с точностью до наоборот: изменение поляризуемости практически не происходит, но наблюдается изменение электрического

дипольного момента - обязательное условие любого поглощения, которое проявляется в ИК-спектрах.

В обоих случаях (ИК- и КР-спектрах) измеряются колебания молекул, однако эти измерения основаны на разных физических явлениях. Различия в физической природе процессов рассеяния и поглощения излучения диктуют разные **правила отбора**. Для того чтобы колебание в спектре КР было активным, оно должно сопровождаться *изменением поляризуемости молекулы* – $da/dg \neq 0$. Изменение же дипольного момента приводит к ИК-активным колебаниям. **Никогда колебание не может быть активно в обоих спектрах – правило альтернативного запрета.**

Иногда пики проявляются в обоих типах спектров, но с весьма различающимися интенсивностями. Например, для молекул, имеющих центр симметрии, активные в спектре КР колебания не проявляются в ИК спектре, и наоборот. Спектры ИК и КР идеальным образом дополняют друг друга и вместе дают полную картину колебаний молекулы.

Как рэлеевское, так и комбинационное рассеяние являются относительно неэффективными процессами. В виде рэлеевского рассеяния проявляется только около 10^{-3} интенсивности падающего света и только 10^{-6} – в виде комбинационного рассеяния. Это требует очень интенсивных и в то же время монохроматичных источников света, что в настоящее время вполне возможно благодаря современным лазерам. Использование лазеров, обеспечивающих необходимую интенсивность, значительно расширило границы применения и привело к развитию ряда новых методов в спектроскопии КР, например, резонансного КР.

3. Области применения КР-спектроскопии

Спектроскопия КР применяется для изучения органических и неорганических веществ в любых агрегатных состояниях, за исключением **черных и глубокоокрашенных**, а также обладающих сильной **флуоресценцией** в видимой области спектра. По сравнению с ИК-

спектроскопией рамановская спектроскопия имеет преимущества при исследовании водных растворов, тонких волокон, микрообъектов.

Спектроскопия КР в настоящее время является стандартным методом, применяемым в химико-аналитических лабораториях и на промышленных предприятиях для контроля производственных процессов. Этап пробоподготовки минимален, измерения можно проводить прямо в стеклянных сосудах в водном растворе. Широкое применение получил данный метод при качественном и количественном анализе полимеров и эмульсий, смесей растворителей и водных технологических растворов.

В сфере аналитики объектов окружающей среды спектроскопия КР не заменима при исследованиях грунтовых и поверхностных вод. В области биомедицины изучается строение белков, полипептидов, иммуноглобулина, олигосахаридов, холестерина, липидов и других биологически активных молекул. Так как комбинированное рассеяние прозрачных пластмасс относительно невелико, этот метод вполне годится для анализа упакованных продуктов. Состав таблеток в блистерной упаковке или пищевых продуктов в пластиковой пленке удается определять, не вскрывая упаковку. Слабый спектр упаковочного материала легко убрать вычитанием.

На основе методики комбинационного рассеяния можно исследовать такие материалы, как природные и искусственные алмазы, кристаллический графит и некристаллический углерод. Это единственный метод неdestructивного способа анализа различных модификаций углерода. Он пригоден и для исследования керамических материалов.