

Санкт-Петербургский государственный университет

Комбинационное рассеяние света в конденсированных средах

Описание лабораторной работы

Санкт-Петербург

2020

Печатается по решению Ученого совета физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.
Протокол № 01 от 14 января 2020 г

В.Ф.Агемян, А.Ю. Серов, М.Б. Смирнов. Комбинационное рассеяние света в конденсированных средах. Описание лабораторной работы.
Оригинал макет представлен авторами.

Учебно-методическое пособие является описанием лабораторной работы четвертого модуля "Лаборатории экспериментальной физики" – "Спектроскопические методы измерений в физике конденсированного состояния", выполняемой студентами бакалавриата физического факультета СПбГУ в 6-ом семестре. В работе исследуются спектры комбинационного рассеяния в кристаллах и жидкостях.

Рецензенты: доктор физ.-мат. наук, проф. О.Ф. Вывенко, кандидат физ.-мат. наук, доцент Р.В. Чербунин.

Комбинационное рассеяние света

Введение

Исследование атомов, молекул и твердых тел методами оптической спектроскопии дает обширную информацию о свойствах этих объектов. Наиболее распространенными методами являются регистрация и последующий анализ спектров люминесценции, поглощения, отражения и рассеяния света.

Существует несколько видов рассеяния света. Рассеяние на флуктуациях плотности в газах и жидкостях и на неоднородностях в твердых телах не сопровождается изменением частоты падающей (возбуждающей) электромагнитной волны (энергии фотонов) и называется релеевским рассеянием (упругое рассеяние). В неупругом рассеянии спектральные составы света, возбуждающего рассеяние, и рассеянного света различаются. Рассеяние, которое вызывается взаимодействием света с колебаниями атомов в молекулах газа или жидкостях или с колебаниями оптического типа в кристалле, называется комбинационным рассеянием (КР). Оптическими называются колебания кристаллической решетки, способные взаимодействовать с падающим на кристалл светом. В англоязычных источниках этот тип рассеяния называют рамановским (Raman scattering). В кристаллах наблюдается также и рассеяние на акустических (гиперзвуковых) колебаниях. Его называют рассеянием Мандельштама-Бриллюэна.

В нашей работе исследуется КР в молекулярной жидкости и/или в кристалле. Спектр КР позволяет определить симметрию и частоту (энергию) колебаний атомов, составляющих исследуемый объект. Напомним, что частота колебаний определяется массами колеблющихся атомов и упругостью валентных связей между ними. Движение атомов в кристалле или молекуле можно описывать набором колебаний с определенными амплитудами и частотами ($q_m \cos \Omega_m t$) или набором колебательных квантов фононов – тепловых квазичастиц. Температура объекта определяется амплитудой колебаний (концентрацией колебательных квантов, фононов).

КР является наиболее информативным методом для изучения колебательных спектров, в частности, в кристаллах КР используется при исследовании фазовых переходов, поскольку перестройка кристаллической решетки, естественно, сопровождается изменением симметрии и энергии фононов.

Мы ограничимся изучением КР, в процессе которого в исследуемой системе рассеяние одного фотона сопровождается либо рождением, либо уничтожением одного колебательного кванта. Этим процессам в спектре КР соответствуют две компоненты, энергии которых отличаются от энергии падающего фотона на величину колебательного кванта [низкочастотная стоксовская (S) и высокочастотная антистоксовская (AS) компоненты]. При понижении температуры объекта до абсолютного нуля интенсивность AS компоненты стремится к нулю, интенсивность S компоненты стремится к некоторой конечной

величине, то есть она наблюдается при любой температуре. При увеличении температуры интенсивности этих компонент выравниваются.

Классическая модель КР

Рассмотрим простую модель, объясняющую происхождение S и AS компонент. Падающая электромагнитная волна $E \cos \omega_0 t$ индуцирует в среде дипольный момент μ , изменение которого во времени, в свою очередь, возбуждает электромагнитную волну, такой процесс и называется рассеянием света. Соотношение между E и μ дается формулой

$$\mu_i = \alpha_{ik} E_k \cos \omega_0 t, \quad (1)$$

где значки i и k определяют проекции μ и E на оси координат x, y, z , α_{ik} – поляризуемость системы, которая является тензором второго ранга. Величина поляризуемости зависит от мгновенного расположения атомов в молекуле или кристалле, так что ее можно представить в следующем виде (для простоты значки i и k убираем):

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_m (d\alpha/dq_m) q_m \cos \Omega_m t, \quad (2)$$

где Ω_m – частоты собственных колебаний системы.

Подставляя (2) в (1), получим:

$$\mu = \alpha_0 E \cos \omega_0 t + \sum_m (d\alpha/dq_m) q_m \cos \Omega_m t E \cos \omega_0 t. \quad (3)$$

Если ограничиться в (3) первым членом, получим индуцированный падающим светом дипольный момент с частотой колебаний ω_0 – релеевское рассеяние на несмещенной частоте. Если учитывать второй член в (3), то после его преобразования с помощью известной тригонометрической формулы мы получим индуцированные дипольные моменты, излучающие электромагнитные волны на комбинированных частотах $(\omega_0 - \Omega_m)$ и $(\omega_0 + \Omega_m)$, которые соответствуют S и AS компонентам спектра рассеяния.

Формально появление суммарных и разностных частот выглядит довольно просто. Однако, возникает вопрос о механизме взаимодействия света с колебательной системой молекулы или кристалла. Процесс рассеяния света является более сложным по сравнению с поглощением света и люминесценцией, которым соответствуют переходы электрона «вверх» и «вниз» между стационарными (реальными) уровнями энергии. Например, КР в кристалле кварца можно наблюдать, направив на него луч гелий-неонового лазера. Излучение этого лазера находится в красной области спектра, тогда как поглощение света кварцем начинается в ультрафиолетовой области. В этих условиях возбуждение электрона на более высокий стационарный уровень невозможно. Разобраться в этом вопросе помогают квантово-механические представления о взаимодействии света с веществом.

Квантовомеханическая модель КР

Первоначально изучаемая нами система находится в основном электронном состоянии и в определенном колебательном состоянии. Под действием оптического возбуждения она может перейти в более высокое электронное

состояние, которое может быть либо стационарным (поглощение света), либо так называемым виртуальным. Такие состояния существуют для всех значений энергии в области «прозрачности» вещества. Эти состояния являются суперпозицией реальных состояний системы – их линейной комбинацией. Переход в виртуальное состояние и соответствует рассмотренному нами случаю возбуждения КР в кристалле кварца лучем гелий-неонового лазера. При возвращении системы в первоначальное *электронное* состояние излучаются световые кванты, которые мы воспринимаем как рассеяние света нашим объектом. Отметим, что система проводит в возбужденном виртуальном состоянии очень короткое время по сравнению со временем характерном для возбужденного стационарного состояния.

Если система возвращается на первоначальный колебательный уровень,

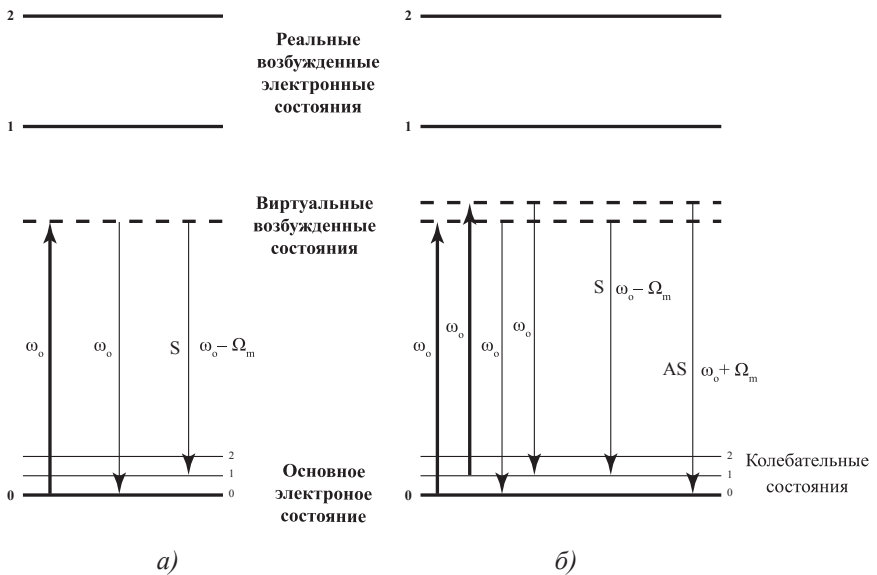


Рис. 1. Квантовомеханическая модель КР а) низкая температура, б) высокая температура.

энергии возбуждающих и рассеянных фотонов одинаковы (релеевское рассеяние). В том случае, когда конечное состояние отличается от первоначального по числу колебательных квантов, рассеянный свет содержит S и AS компоненты (см. схему на Рис. 1 а,б).

Эта схема позволяет качественно понять и температурную зависимость отношения интенсивностей S и AS компонент. Если у невозбужденной системы заселен только нижайший колебательный уровень исходного электронного состояния (Рис. 1 а, низкая температура), AS компонента в спектре КР отсутствует. Если заселены и более высокие колебательные уровни (Рис. 1 б, высокая температура), в спектре КР наблюдаются обе компоненты.

Для количественной оценки температурной зависимости соотношения S и AS компонент следует вспомнить, что соотношение заселенностей уровней

колебательных состояний системы описывается статистикой Бозе-Эйнштейна. Согласно этой статистике выражение, определяющее отношение интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент, выглядит следующим образом:

$$\frac{I_{stoks}}{I_{antistoks}} = \exp\left(\frac{h\nu_{кол}}{kT}\right), \quad (4)$$

где $h\nu_{кол}$ – энергия фонона, участвующего в процессе рассеяния света, k_B – постоянная Больцмана, T – температура образца. Отсюда получаем:

$$T = \frac{h\nu_{кол}}{k \ln\left(\frac{I_{stoks}}{I_{antistoks}}\right)}. \quad (5)$$

Таким образом, экспериментально измеренные энергия фонона и соотношение интенсивностей соответствующих ему компонент спектра рассеяния позволяют определить температуру образца. Преимущество такого метода по сравнению с другими термометрическими методами связано с возможностью фокусировки возбуждающего светового луча в малой области образца, что позволяет измерять локальную температуру, то есть исследовать распределение температуры по образцу.

Схема экспериментальной установки

Настоящая работа выполняется на экспериментальной установке, собранной на базе двойного дифракционного спектрометра ДФС-12 с обратной линейной дисперсией 5 Å/мм, схема которой представлена на рис. 2. В приборе используются реплики профилированной дифракционной решетки, имеющие 600 штрихов на миллиметр и работающие во втором порядке. Использование схемы двойного монохроматора при исследовании спектров комбинационного рассеяния позволяет не только увеличить в два раза дисперсию прибора, но и существенно улучшить соотношение сигнал – шум. Это особенно важно при исследовании слабых сигналов линий антистоксового комбинационного рассеяния. Рассмотрим принципиальную схему установки.

Свет полупроводникового лазера, рассеянный в образце, фокусируется объективом 1 при помощи поворотного зеркала 2 на входную щель прибора 12. Входная щель находится в фокусе зеркального параболического объектива 3, после которого параллельный пучок света падает на дифракционную решетку 4. Свет, дифрагированный на решетке, после отражения от зеркального параболического объектива 5 фокусируется на промежуточную щель 6, которая выделяет узкий диапазон спектра. Это делает невозможным попадание постороннего света, рассеянного на элементах первого монохроматора, в систему регистрации. Свет, прошедший через промежуточную щель, которая находится в фокусе зеркального параболического объектива 7, отражается от него и падает на вторую дифракционную решетку 8. После вторичной дифракции зеркальный параболический объектив 9 через поворотное зерка-

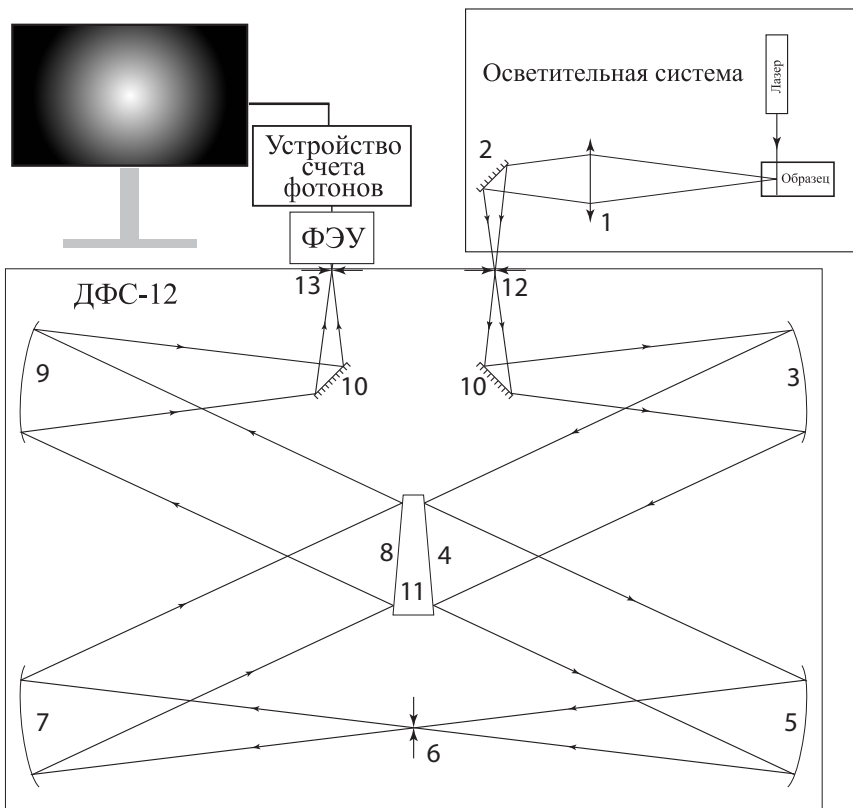


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 – объектив осветительной системы, 2 – поворотное зеркало, 3, 5, 7, 9 – зеркальные параболические объективы, 4, 8 – дифракционные решетки, 6 – промежуточная щель, 10 – плоские зеркала, 11 – блок дифракционных решеток, 12 – входная щель прибора, 13 – выходная щель прибора.

ло 10 фокусирует свет на выходную щель прибора 13. Обе дифракционные решетки смонтированы в едином блоке, сканирование спектра осуществляется поворотом блока дифракционных решеток вокруг его оси. Вышедший из прибора световой поток направляется на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) с подключенным к нему устройством счета фотонов.

Кванты света, падающие на фотокатод ФЭУ, порождают на аноде ФЭУ электрические импульсы, которые имеют некоторый разброс по амплитуде. Поэтому при регистрации спектров имеет смысл учитывать импульсы с амплитудами, находящимися в узком интервале. Такой метод регистрации реализуется в схеме счета фотонов и позволяет улучшить соотношение сигнал – шум.

Экспериментальная установка

Внешний вид экспериментальной установки представлен на рис. 3. Луч полупроводникового лазера (1) фокусируется на исследуемый образец, находящийся внутри металлического кожуха (2). Ток лазера контролируется ручкой «Current Set» блока питания (3). Лазерное излучение, рассеянное в образце, фокусируется на входную щель спектрального прибора осветительной системой (4). ФЭУ и система регистрации расположены внутри корпуса (5).

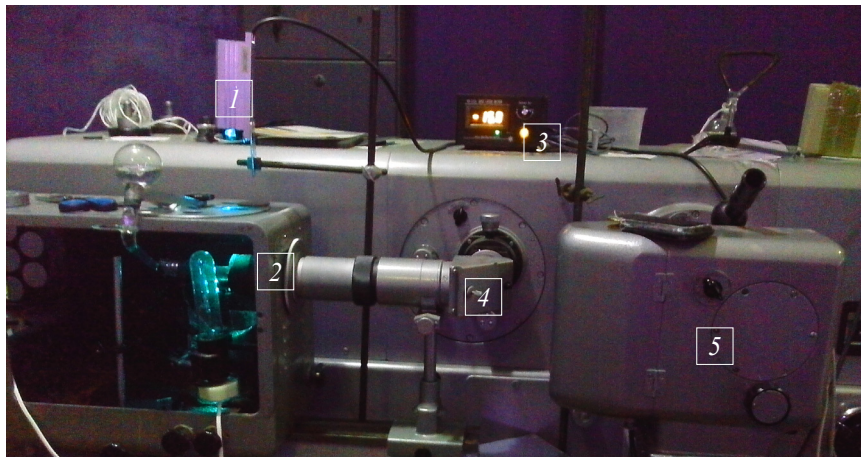


Рис.3. Внешний вид экспериментальной установки. 1 – полупроводниковый лазер, 2 – металлический кожух с образцом, 3 – блок питания полупроводникового лазера, 4 – осветительная система, 5 – корпус с ФЭУ и системой регистрации.

Напряжение на ФЭУ регулируется высоковольтным блоком питания (рис. 4). В металлическом кожухе (Рис. 5) рядом с образцом (1) расположена ртутная лампа (2), дающая реперные линии в исследуемом спектре.



Рис. 4. Высоковольтный блок питания ФЭУ.

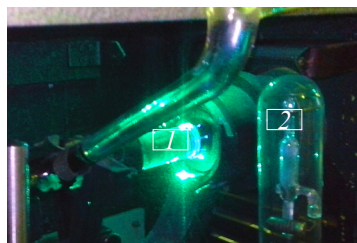


Рис. 5. Расположение образца и лампы внутри кожуха. 1 – образец, 2 – ртутная лампа

На Рис.6 представлены органы управления спектрометром ДФС-12. 1, 2 – тумблеры включения сканирования прибора и выбора направления сканирования, 3 – ручка выбора скорости сканирования при положении ручки 4

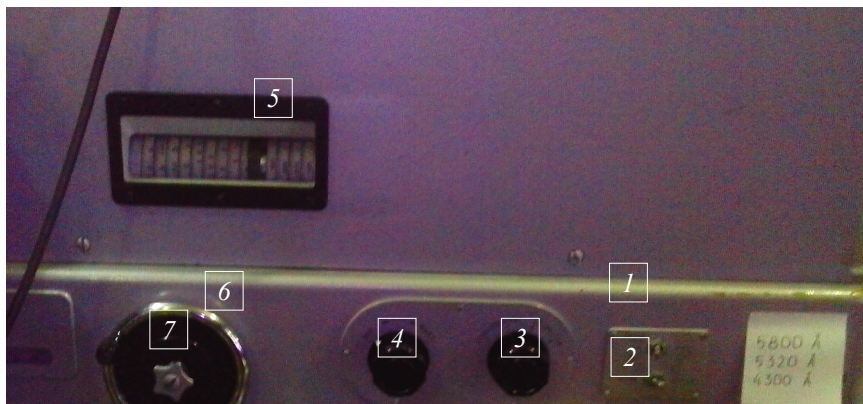


Рис. 6. Система управления спектрометром ДФС-12. 1, 2 – тумблеры включения сканирования прибора и выбора направления сканирования, 3 – ручка выбора скорости сканирования, 5 – барабан длин волн, 6 – ручка установки длины волны. 7 – фиксирующая гайка.

в позиции «вкл.», 5 – барабан длин волн, 6 – ручка установки длины волны с фиксирующей гайкой 7.

Порядок выполнения работы

Перед началом регистрации спектра необходимо перевести прибор на начальную длину волны. Для этого, ослабив гайку 7 (Рис. 6), поворотом ручки 6 следует установить барабан длин волн в положение начала записи, закрепить гайку 7 и убедиться в том, что лазер и ртутная лампа включены. Далее запускаем на рабочем столе компьютера программу управления регистрирующим устройством «dFs12» и включаем в ней кнопку «Запуск Измерений» (Рис. 7). После чего включаем тумблер 1 (Рис. 6) сканирования прибора. При прохождении

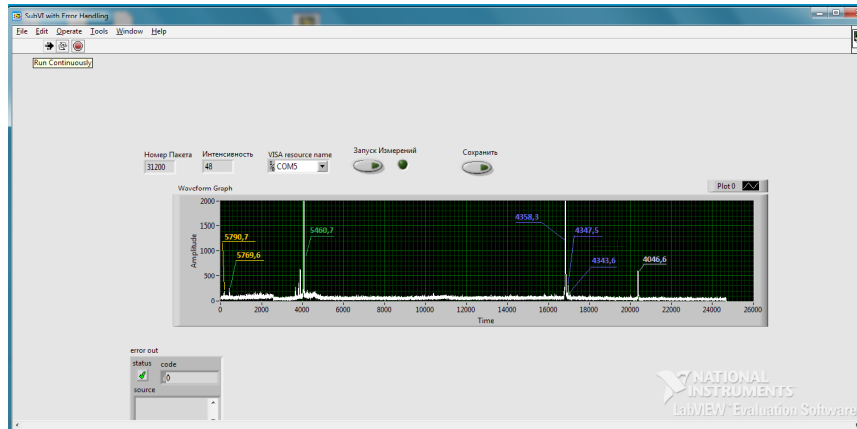


Рис. 7. Внешний вид окна программы управления работой системы регистрации «dFs12».

дении области спектра 5300-5340 Å на пути луча лазера необходимо поставить ослабляющий фильтр, чтобы не повредить ФЭУ лазерным излучением. При достижении конечной длины волны следует остановить сканирование прибора тумблером 1 и работу программы «dFs12» повторным нажатием кнопки «Запуск Измерений». Не забудьте сохранить полученные данные в файле под вашим именем и скопировать этот файл, а также файл со спектром ртути на свой USB-флеш-накопитель.

Порядок обработки спектра

Файл с данными содержит колонку чисел, представляющих собой величины сигнала ФЭУ (интенсивность), зарегистрированные через одинаковые промежутки времени (то есть, через одинаковые промежутки длин волн). С помощью этих данных следует построить градуировочный график и зависимость интенсивности сигнала от длины волны. Для дальнейшей работы необходимо иметь спектр в координатах интенсивность – волновое число. Перевод спектра, зависящего от длины волны, в спектр, зависящий от волнового числа, не является простой задачей, и чтобы сделать это правильно следует ознакомиться с приложением, находящимся в конце описания. В полученном спектре надо определить волновые числа (ν) линий комбинационного рассеяния и их интенсивности. Сравнивая полученные волновые числа со значениями, представленными в таблицах 1 и 2, следует определить исследуемое вещество. Используя формулу 5 и величины интенсивностей S и AS компонент, можно определить температуру образца.

Содержание отчета

1. Оптическая схема установки с указанием хода лучей в осветительной системе и в спектрометре,
2. Условия, при которых регистрировался спектр (ширина щели, скорость сканирования),
3. Градуировочный график и формула градуировочной прямой с погрешностями,
4. Длина волны лазерной линии и ее волновое число с погрешностями,
5. Таблица с результатами измерений. (См. таблицу 1)

Таблица 1. Таблица для внесения результатов измерения

Длина волны линии (Å)	Погрешность (Å)	Волновое число линии (см ⁻¹)	Погрешность (см ⁻¹)	Разность $\nu_{кр} - \nu_{лазера}$ (см ⁻¹)	Погрешность (см ⁻¹)	Интенсивность линии

6. Определение исследованного вещества на основе сравнения полученных данных с известными значениями волновых чисел колебаний ряда веществ (Таблицы 2 и 3)
7. Формула для расчета температуры образца по соотношению интенсивностей S и AS компонент и результаты расчета температуры для всех компонент с погрешностями.

Таблица 2. Волновые числа колебательных мод (фононов) в кристаллических решетках LiNbO_3 , LiTaO_3 и NaNbO_3 (см^{-1}).

LiNbO_3 (см^{-1})	LiTaO_3 (см^{-1})	NaNbO_3 (см^{-1})
150	143	121
252	210	203
276	254	230
323	315	248
380	359	279
432	383	294
579	463	557
633	592	602

Таблица 3. Волновые числа линий комбинационного рассеяния некоторых органических жидкостей (см^{-1}). В таблице даны волновые числа наиболее низких колебательных мод.

C_6H_{12} (см^{-1})	C_6H_6 (см^{-1})	CCl_4 (см^{-1})	CHCl_3 (см^{-1})	C_7H_8 (см^{-1})	C_8H_{10} (см^{-1})
384	607	217	262	217	313
427	850	313	366	346	386
785	979	459	667	521	459
802	984	760	761	623	645
1029	992	790	1215	729	671
1158	999	-	3020	786	702
1267	1178	-		812	810

Контрольные вопросы

1. Какие виды рассеяния вы знаете?
2. Опишите классическую модель КР.
3. В чем заключается различие классической и квантовомеханической моделей КР?
4. Чем определяется температурная зависимость отношения интенсивностей S и AS компонент рассеяния?
5. Какие преимущества при регистрации спектров КР дает использование двойного монохроматора и системы счета фотонов?

Приложение

Длина волны света связана с его волновым числом простым соотношением

$$v = \frac{1}{n\lambda},$$

где n – показатель преломления среды, λ – длина волны света в среде, v – волновое число. Сделав простую подстановку и полагая $n = n_{\text{воздуха}} = 1.00029$, можно получить соотношение

$$v(\text{см}^{-1}) = \frac{10^7}{1.00029 \cdot \lambda (\text{нм})}. \quad (\text{п1})$$

Данное соотношение не учитывает зависимость коэффициента преломления воздуха от длины волны, однако учет этой зависимости практически не повлияет на результаты наших расчетов.

При регистрации спектра с помощью спектрометра в каждой точке спектра (λ_i) на фотокатод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) падает поток фотонов $\Phi(\lambda_i)$ в спектральном диапазоне $\Delta\lambda = \Lambda(\lambda_i) \cdot \Delta x$, где $\Lambda(\lambda_i)$ – обратная линейная дисперсией прибора, Δx – ширина его щели. Сигнал, возникающий в ФЭУ, пропорционален этому потоку:

$$\Phi(\lambda_i) \cdot \Delta\lambda \sim I(\lambda_i). \quad (\text{п2})$$

Поскольку в данной работе измеряются волновые числа, соответствующие оптическим переходам, то удобно использовать зависимость величины потока не от длины волны, а от волнового числа, выраженного в обратных сантиметрах. Поэтому нам необходимо перейти от λ_i к v_i и от $\Phi(\lambda_i)$ к $\Phi(v_i)$

Используя выражение (п1), можно получить:

$$\Delta v = \frac{10^7 \Delta\lambda}{1.00029\lambda^2}.$$

Очевидно, что

$$\Phi(v_i) \Delta v = \Phi(\lambda_i) \Delta\lambda \sim I(\lambda_i).$$

Таким образом

$$\Phi(v_i) \frac{10^7 \Delta\lambda}{1.00029\lambda^2} \sim I(v_i).$$

Отсюда получаем, что зависимость потока фотонов от волнового числа при условии постоянства $\Delta\lambda$ можно представить следующим образом:

$$\Phi(v [cm^{-1}]) \sim I \left(\frac{10^7}{1.00029\lambda [nm]} \right) \frac{(\lambda [nm])^2}{1.00029}.$$

При условии постоянства ширины щели Δx это выражение выглядит следующим образом:

$$\Phi(v [cm^{-1}]) \sim I \left(\frac{10^7}{1.00029\lambda [nm]} \right) \frac{\left(\Lambda(\lambda) \left[\frac{nm}{mm} \right] \Delta x [mm] \right)^2}{1.00029}$$

Сравнение двух последних формул с выражением п1 показывает, что соотношение амплитуд компонент спектра рассеяния зависит от того, в каких координатах построен спектр – $I(\lambda)$ или $I(v)$.

Еще одной причиной, влияющей на соотношение амплитуд линий в разных частях спектра, является зависимость чувствительности ФЭУ от длины волны падающего света. В данной работе этот фактор можно не учитывать т.к. в изучаемом диапазоне его чувствительность меняется слабо и может лишь немного повлиять на расчетную температуру образца для высоких колебательных мод.

Литература

1. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М. М Сущинский, Изд. «Наука», Главная редакция физ.-матем. литературы, 1969, – 576 с.
2. Практикум по спектроскопии Под редакцией проф. Л. В. Левшина. Изд «Московского университета» 1976, – 320 с.
3. Рассеяние света в твердых телах. Под редакцией М. Кардона. М.: Мир, 1979. – 392 с.
4. Спектрометр ДФС-12. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. ЛОМО. 1973, – 33 с.

