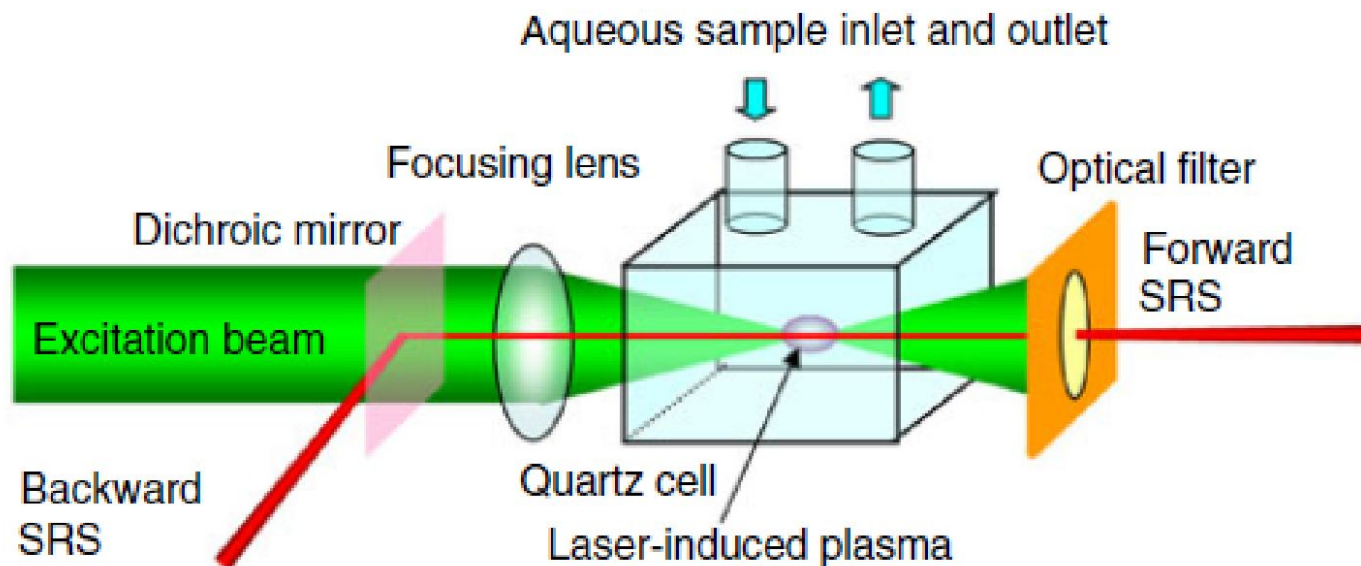


# Метод электрон-стимулированного комбинационного Рассеяния (electron-enhanced Raman scattering, EERS)

H. Yui, Y. Yoneda, T. Kitamori, and T. Sawada. Spectroscopic Analysis of Stimulated Raman Scattering in the Early Stage of Laser-Induced Breakdown in Water. Phys. Rev. Letters, 1999, vol. 82., pp. 4110-4113



Возбуждение сигнала: ИАГ-лазер (2-я гармоника), плотность мощности  $10^{11}$ - $10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>  
Регистрация – стрик-камера

# Стрик- камера

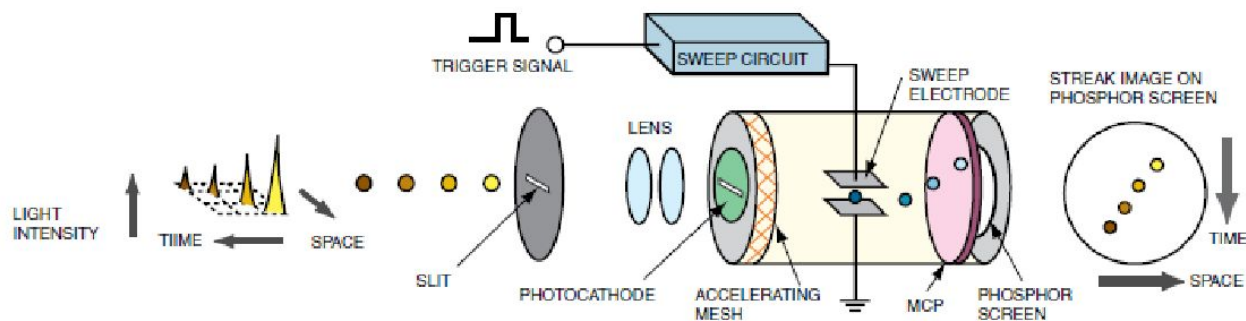
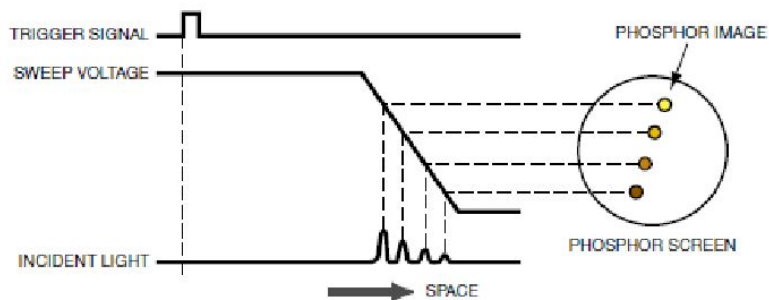
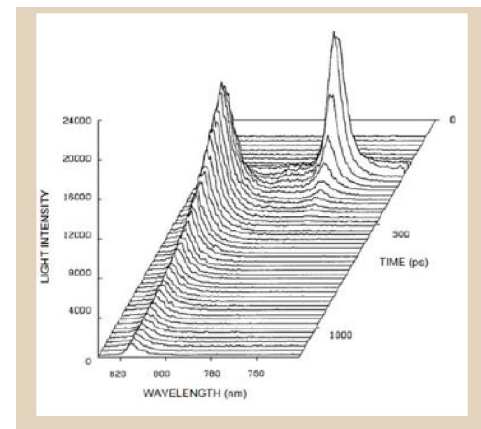
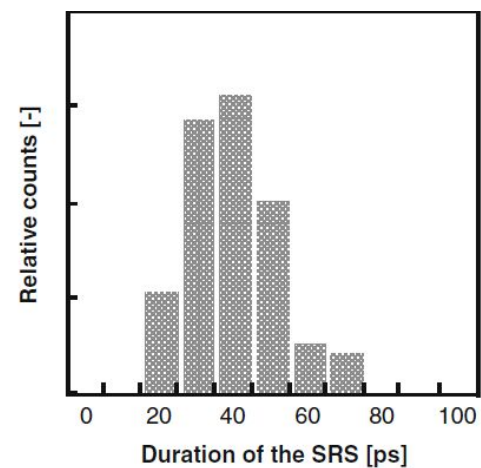
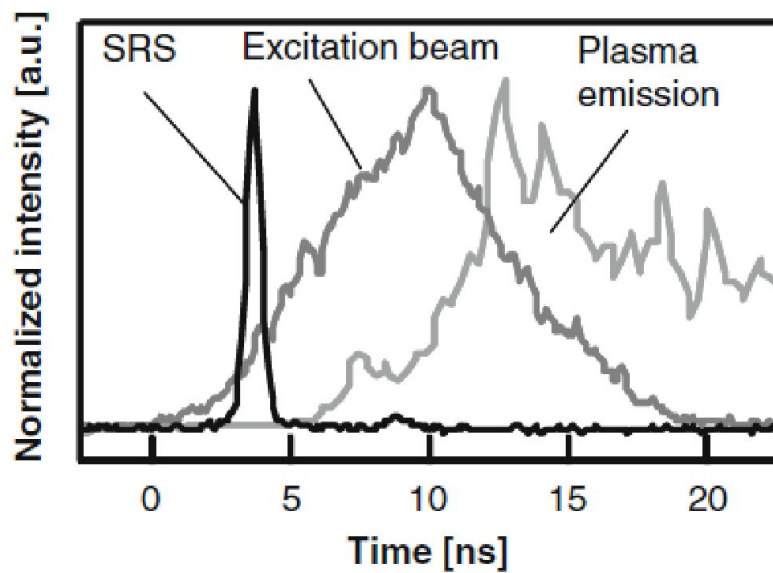
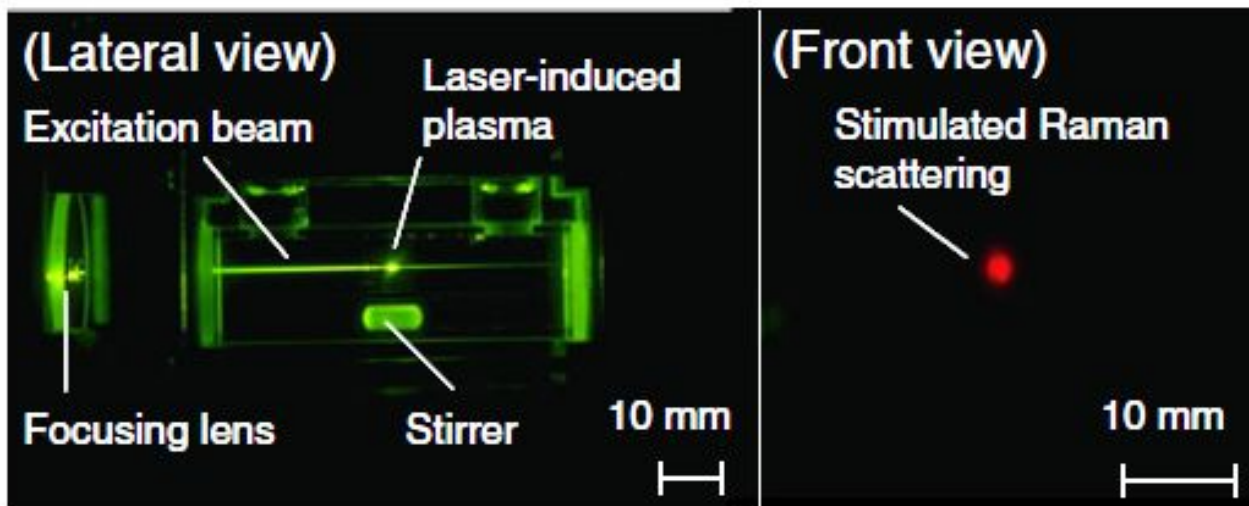


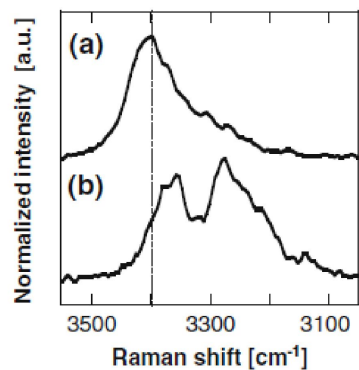
Fig.1 Operating Principle of the Streak Tube



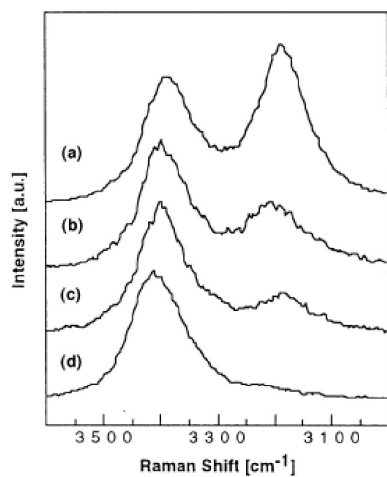
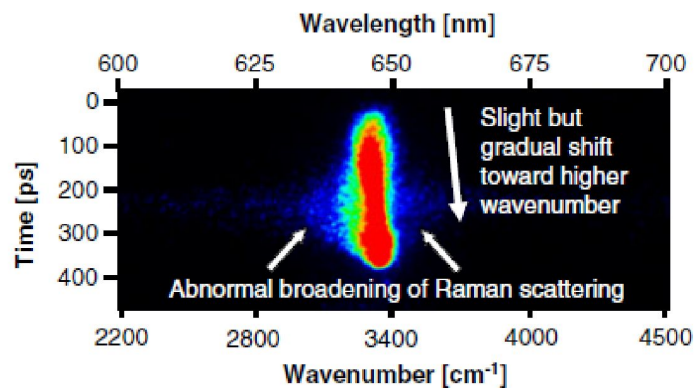
Временное разрешение до 200фс (Hamamatsu)



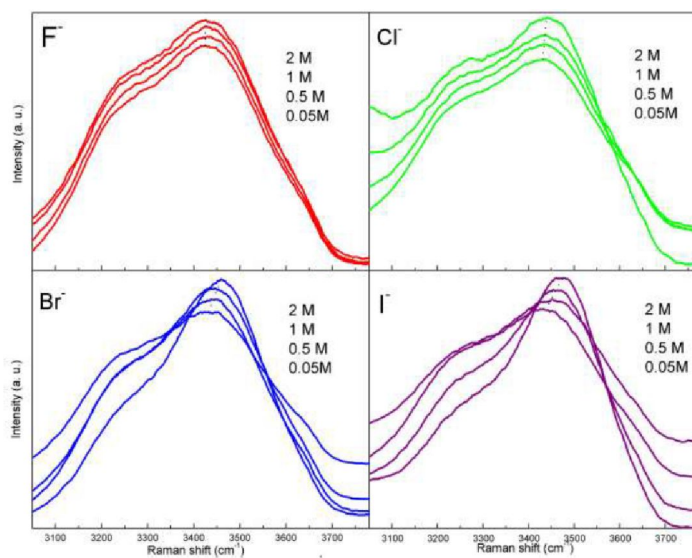


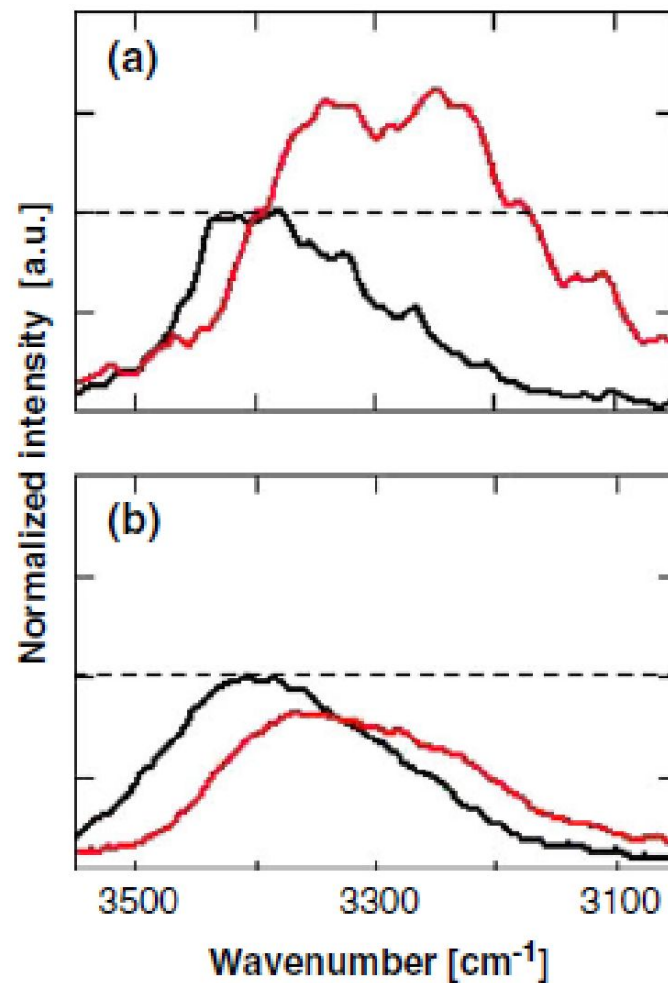
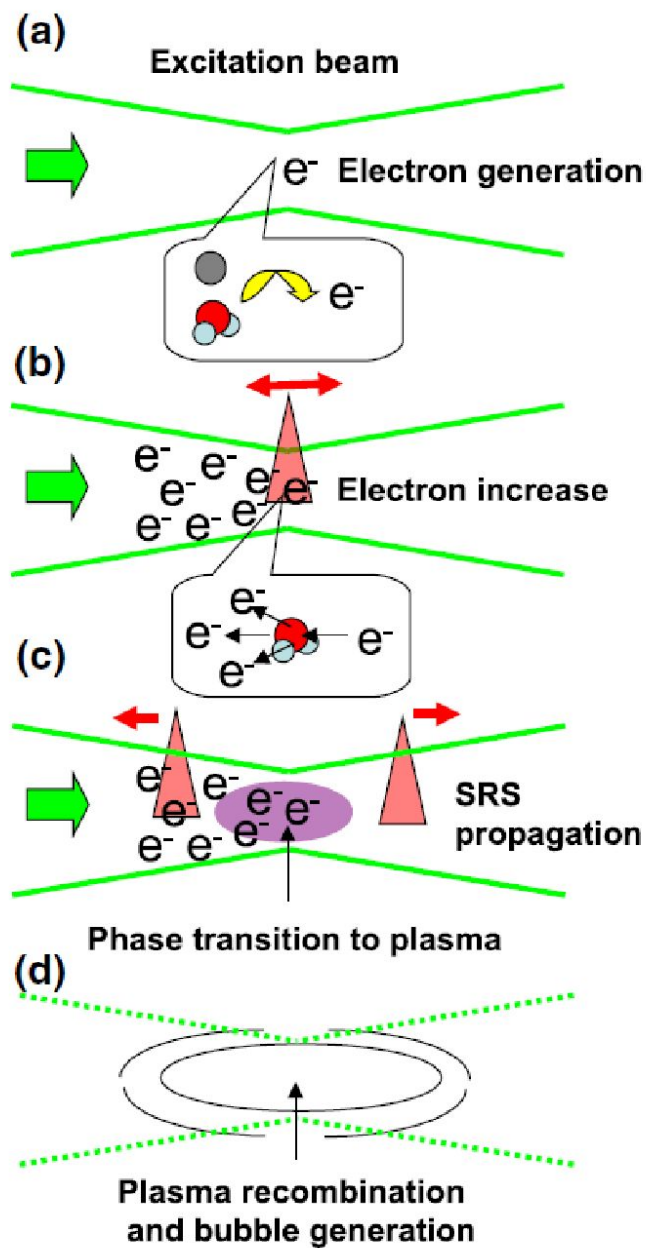


- a) рассеяние «вперед»  
 b) рассеяние «назад»



- a) чистая вода  
 d) добавлена соль KCl





a)-без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
 b) – с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
 Черный – «вперед»  
 Красный – «назад»

**Table 3** Raman and IR enhancement factors of various OH group vibrations

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Assignment	Raman EF (a.u.)	IR EF (a.u.)
3,700 <sup>a</sup>	OH stretching (free)	$2.4 \times 10^2$	$4.9 \times 10^3$
3,400 <sup>b</sup>	OH stretching (hydrogen-bonded)	$2.0 \times 10^2$	$1.2 \times 10^3$
1,650	Scissoring	$2.7 \times 10^3$	$5.6 \times 10^2$
600	Libration	$2.4 \times 10^3$	$7.7 \times 10^2$
200	Intermolecular stretching	$3.9 \times 10^4$	$9.4 \times 10^2$
60	Intermolecular scissoring	$2.3 \times 10^4$	$2.7 \times 10^3$

# Спектроскопия ИК-поглощения

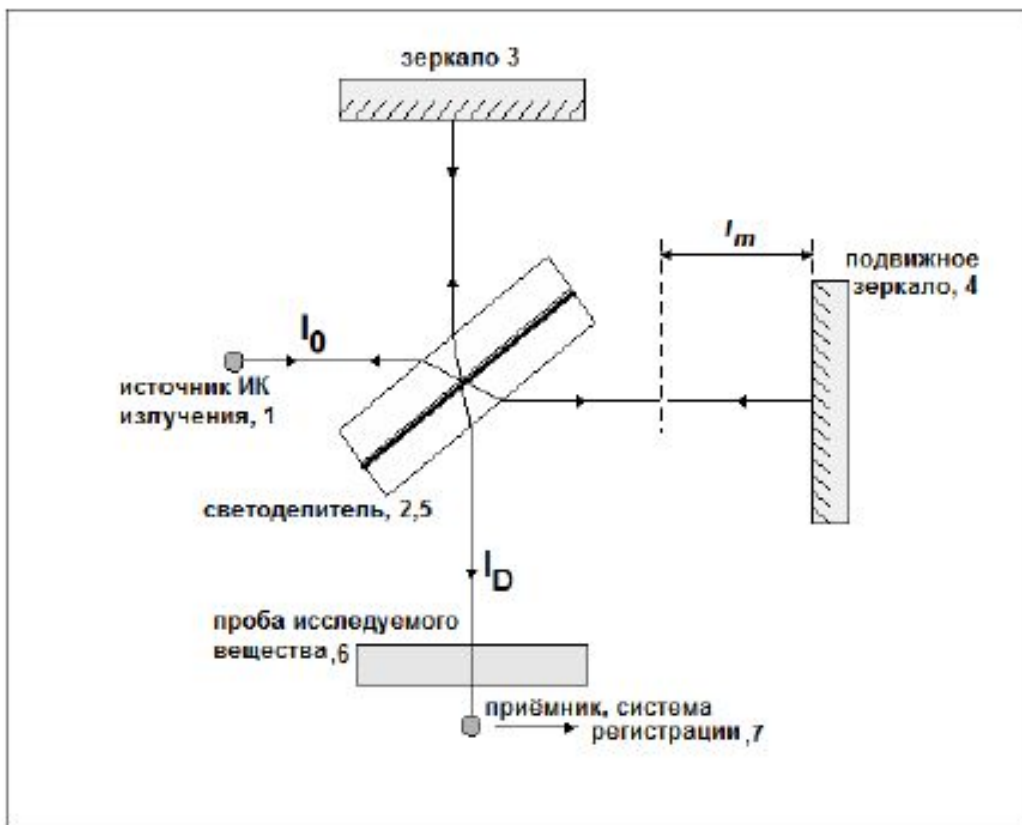
- ИК излучение открыто в 1800 г Уильямом Гершелем (повышение температуры в области, находящейся за красной границей спектра видимого излучения)
  - 1882-1903 гг. Работы Эбни, Фестинга, Кобленца. Зарегистрированы индивидуальные спектры органических и неорганических соединений
  - 1930 г. Объяснение физических основ ИК-спектроскопии. Связь ИК-спектра и колебаний дипольного момента молекулы.
  - 1940 г. Первые коммерчески доступные приборы
  - 1970 г. Первые Фурье ИК-спектрометры
- Поглощаются только волны частоты, совпадающей с частотой колебания молекулы. Колебание должно вызывать изменение дипольного момента молекулы. Молекулы, не имеющие дипольного момента, не поглощают инфракрасное излучение. Интенсивность полос в ИК-спектре пропорциональна квадрату изменения дипольного момента.

Ближняя область: 0.74-2.8 мкм

Средняя: 2.5-50 мкм

Далекая: 50-2000 мкм

# Принципы Фурье ИК-спектроскопии



Рабочий диапазон  
0.8-25 мкм (12500-400  
см<sup>-1</sup>)

Рис. 1. Схема интерферометра Майкельсона.

- |                           |                                 |
|---------------------------|---------------------------------|
| 1. Источник ИК-излучения, | 5. Компенсатор,                 |
| 2. Светоделитель,         | 6. Проба исследуемого вещества, |
| 3. Неподвижное зеркало,   | 7. Детектор ИК-излучения.       |
| 4. Подвижное зеркало,     |                                 |



Принцип действия:

Монохроматический сигнал:  $I(x) = I_0 \cos(2\pi\nu x)$

Сигнал с произвольным спектром:  $I(x) \propto \int_{\nu_1}^{\nu_2} B_\nu(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu$

Исходный спектр:  $B_\nu(\nu) \propto 2 \int_0^{2L} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx$

$I$  – интенсивность,  $x$  – разность хода,  $\nu$  – волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ),  
 $B(\nu)$  – исходный спектр,  $L$  – максимальное смещение зеркала

Измеряется эталонная интерферограмма (без пробы), затем интерферограмма с образцом.

Их отношение – спектр пропускания образца.

### Источники излучения:

Глобар (карбид кремния), штифт Нернста (оксиды циркония, тория, иттрия),  
Нагретые до температур 1200-1400°C. Рабочий диапазон длин волн 0.8-25 мкм  
(12500 – 400 см<sup>-1</sup>)

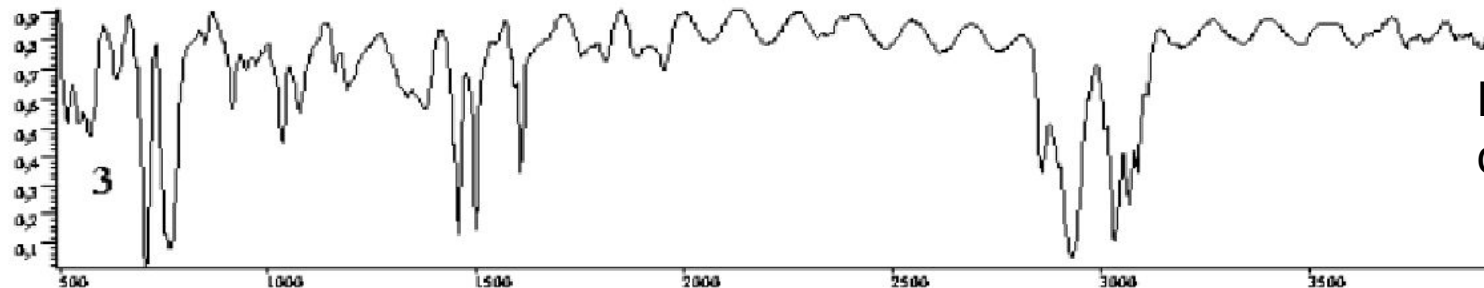
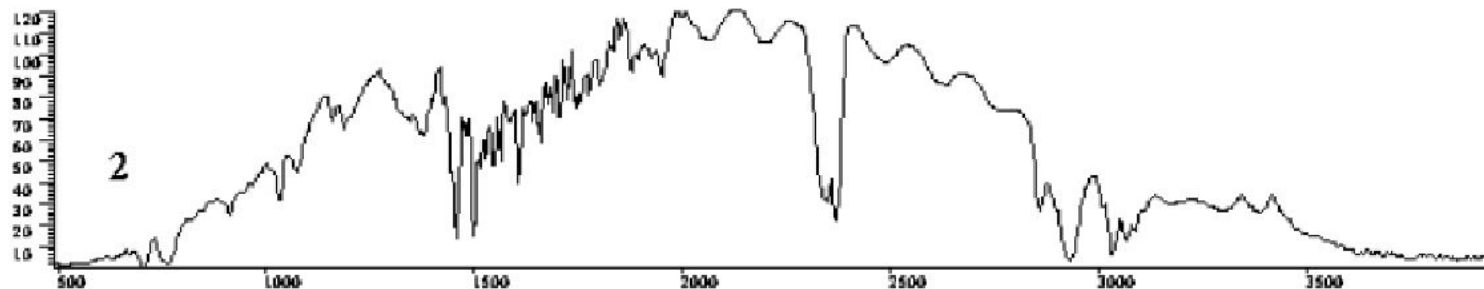
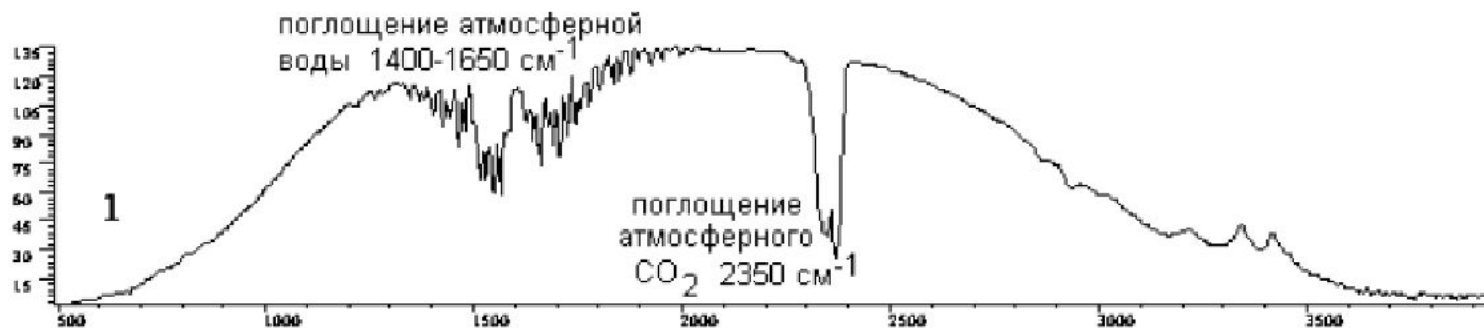
### Приемники:

Тепловые – болометры (резисторы с большим температурным коэффициентом). Эффективны при длинах волн >1.5 мкм

Фотоэлектронные – на основе внутреннего фотоэффекта – InGaAS фотодиоды,  
МСТ (Mercury-Cadmium-Tellurium)-детекторы.

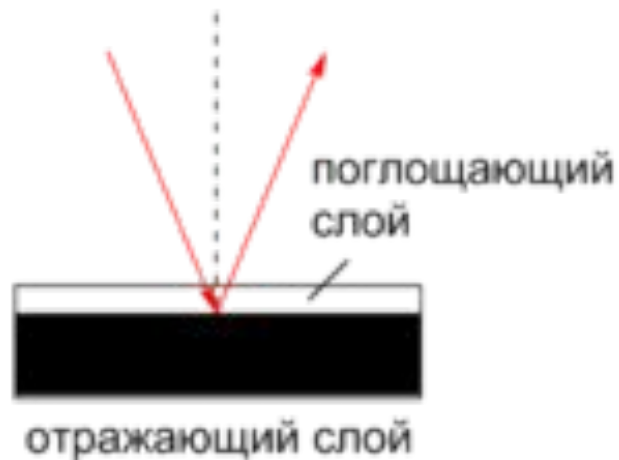
### Оптические материалы:

Т.к. оптические стекла поглощают среднее и длинноволновое ИК излучение,  
для изготовления светоделителей и кювет часто используются  
монокристаллы солей.



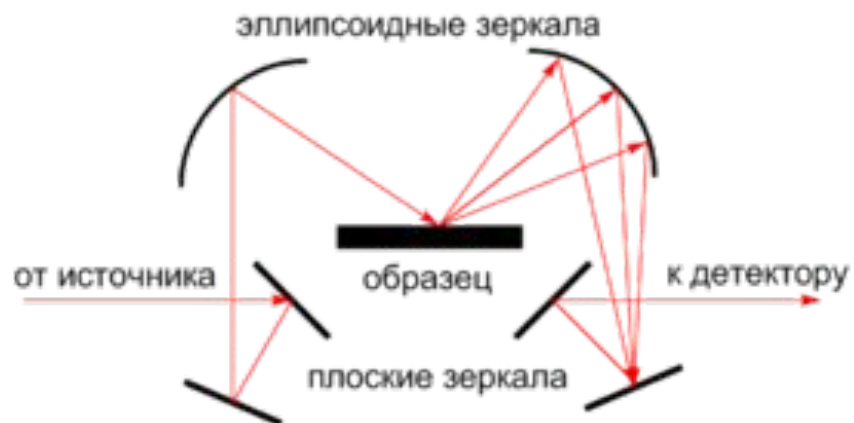
# Метод внешнего отражения

Зеркальное отражение



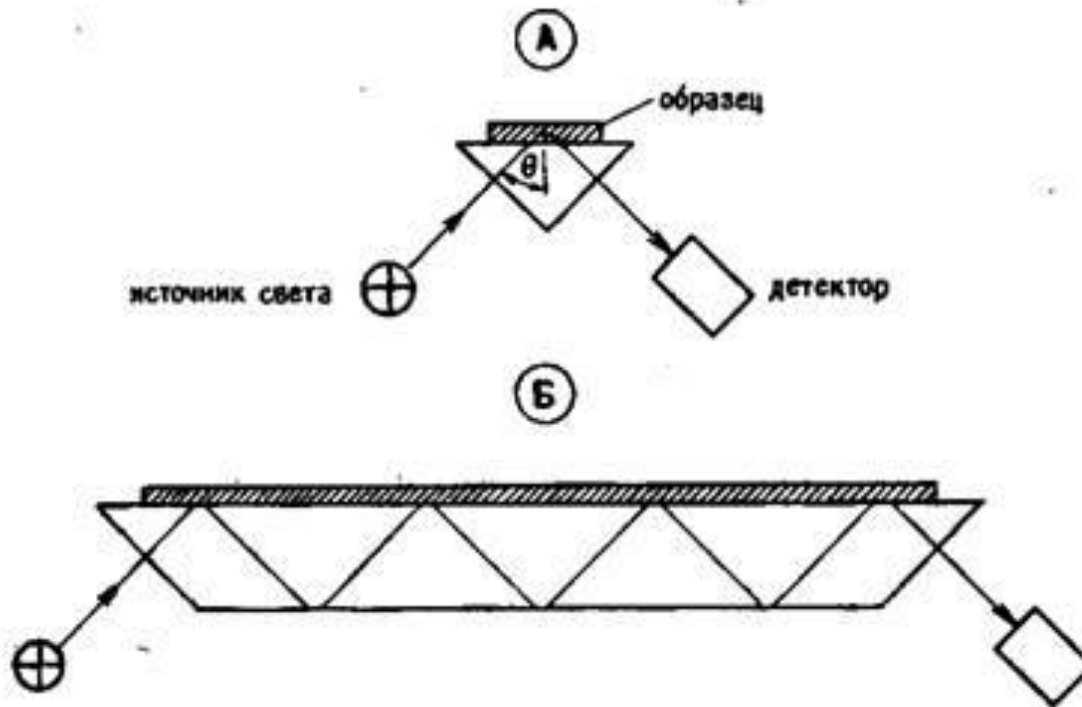
Исследование тонких пленок,  
Мономолекулярных слоев;  
ИК-микроскопия

Диффузное отражение



Исследование шероховатых  
поверхностей, порошков,  
волокнистых материалов

# Метод нарушенного полного внутреннего отражения



1. Схема различных элементов внутреннего отражения. А - призма с однократным отражением; Б - элемент с многократным внутренним отражением.

Исследование жидких сред (водных растворов).

# Интерпретация колебательных спектров

**Характеристичные колебания – колебания атомных групп, частота которых сохраняется для ряда структурно родственных молекул.**

**Область 2500-4000  $\text{см}^{-1}$ .** Валентные колебания простых связей X-H: O-H, C-H, N-H, S-H

**Область 1500-2500  $\text{см}^{-1}$ .** Валентные колебания кратных связей X=Y, X  $\equiv$  Y (C=O, C=N, C=C, C $\equiv$ C, C  $\equiv$  N)

**Область 500-1500  $\text{см}^{-1}$ .** Область «отпечатков пальцев». Валентные колебания простых связей X-Y (C-O, C-N, C-C), деформационные колебания простых связей X-H (C-H, O-H, N-H)

**Область 4000-...  $\text{см}^{-1}$ .** Полосы обертонов и составных частот.

Число полос в спектре может отличаться от числа нормальных колебаний молекулы из-за полос обертонов, составных частот, резонансов Ферми.

# Резонанс Ферми

**Резонанс Ферми** – расщепление полос внутримолекулярных колебаний в результате снятия случайного вырождения.

*Fermi E. Uber den Ramaneeffekt des Kohlendioxyds. //Z.Phys. 1931, v.71, №2, s.250-259.*

Линейная молекула  $\text{CO}_2$ . Три колебательные моды: симметричная валентная  $1351 \text{ см}^{-1}$ , деформационная  $672 \text{ см}^{-1}$ , асимметричная валентная  $2396 \text{ см}^{-1}$ . В эксперименте в области симметричных валентных колебаний наблюдается дублет  $1284 \text{ см}^{-1}$  и  $1388 \text{ см}^{-1}$ .

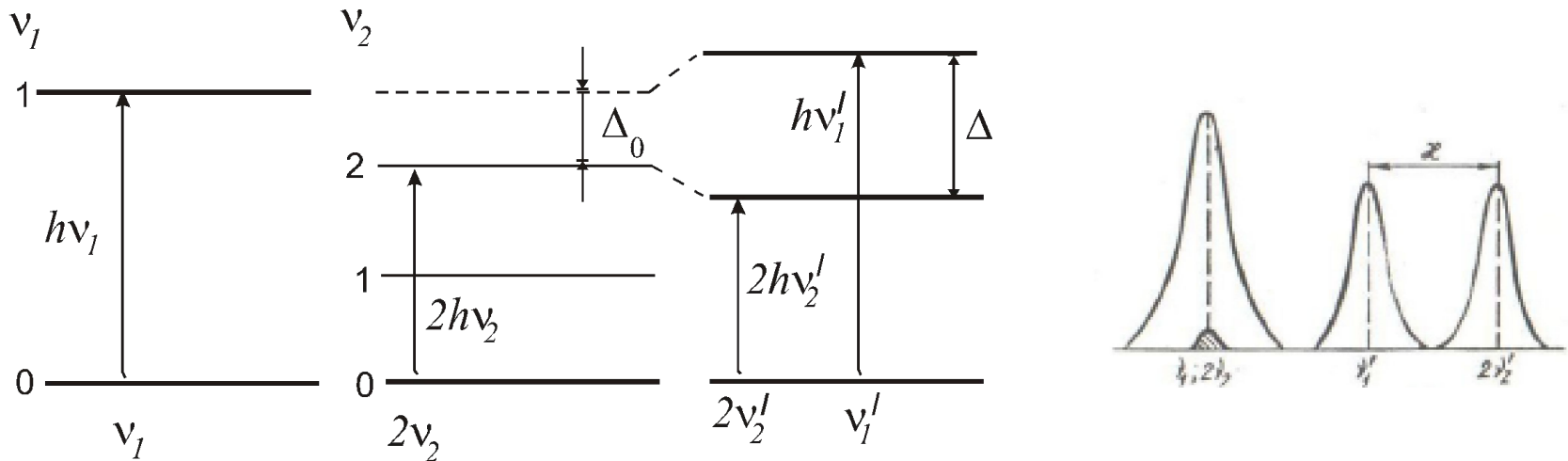


Схема резонанса Ферми типа обертона – основной тон

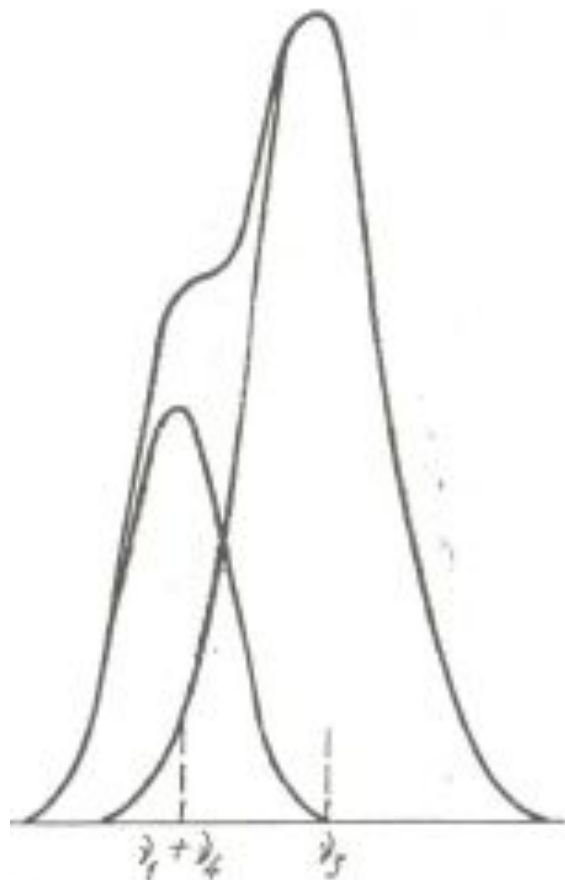


Рис. 11. Спектр комбинационного рассеяния газообразного  $\text{CCl}_4$  в области ферми-резонансного дублета полос колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_1 + \nu_4$ .

## Типы резонанса Ферми:

- Обертон – основной тон (пример – молекула  $\text{CO}_2$ )
- Основной тон – комбинация основных тонов (пример – молекула  $\text{CCl}_4$ )
- Суммарные комбинации 1-го и 2-го порядков

Резонанс Ферми характерен для парафинов, ароматический углеводородов, спиртов, ацетилена и его производных, альдегидов, всех веществ, содержащих метильные и метиленовые группы и т.д.

Резонанс между обертоном деформационных колебаний и основным тоном симметричных валентных колебаний ОН-групп вносит существенный вклад в формирование спектра валентной полосы комбинационного рассеяния воды.