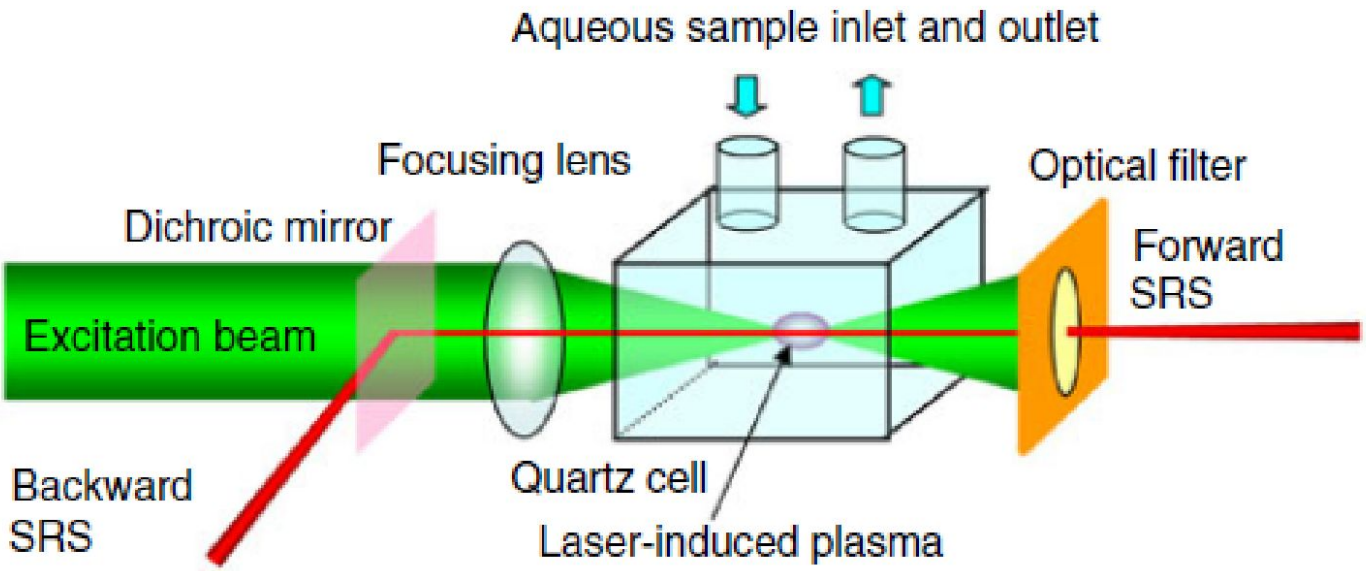
Метод электрон-стимулированного комбинационного Рассеяния (electron-enhanced Raman scattering, EERS)

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^2
Регистрация – стрик-камера

Стрик- камера

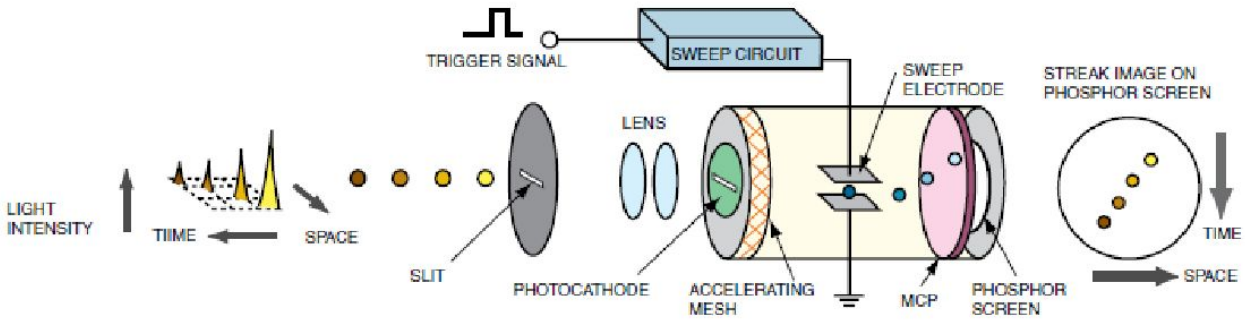
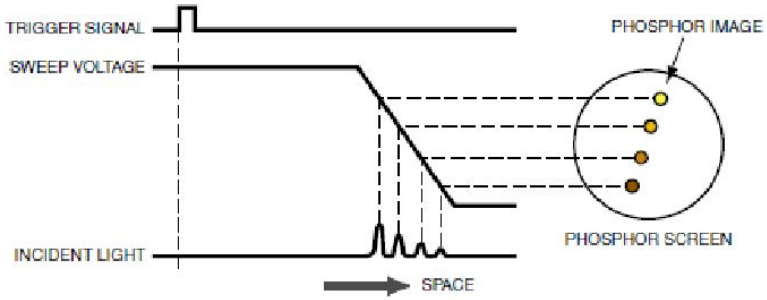
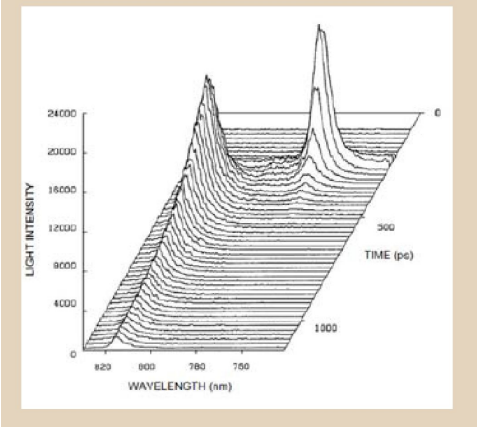
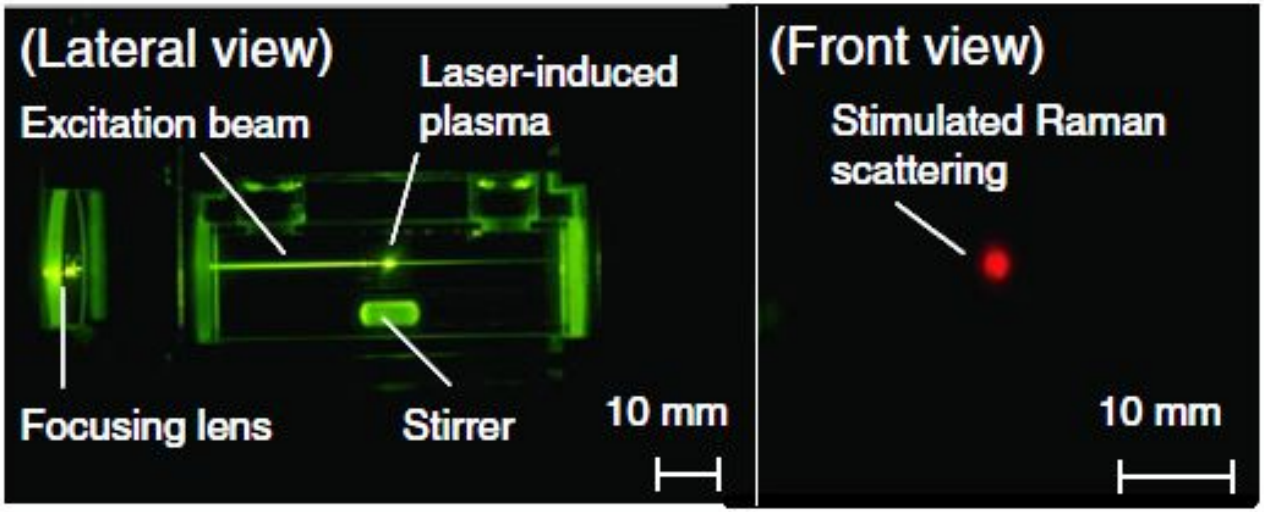


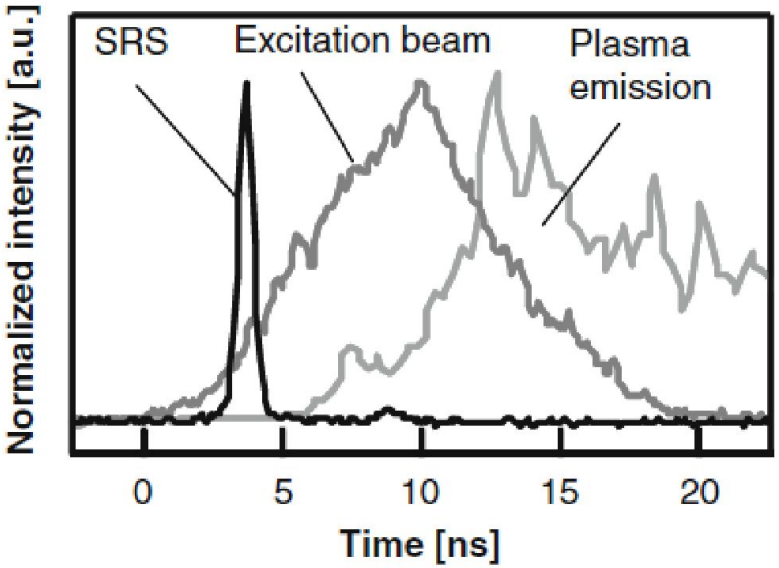
Fig.1 Operating Principle of the Streak Tube

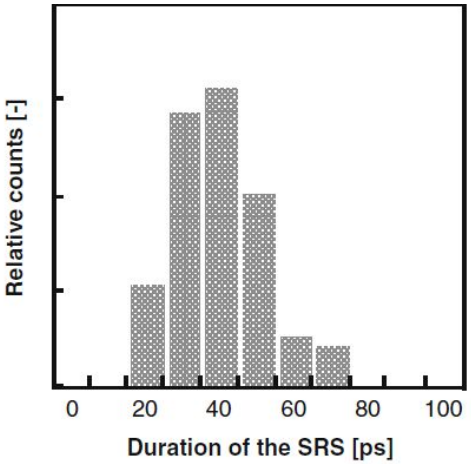


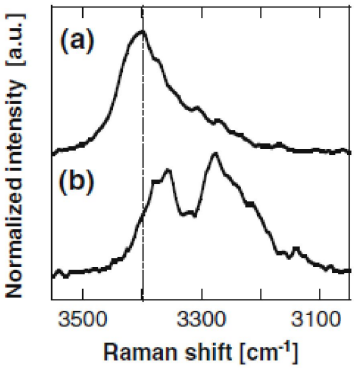
Временное разрешение до 200фс (Hamamatsu)



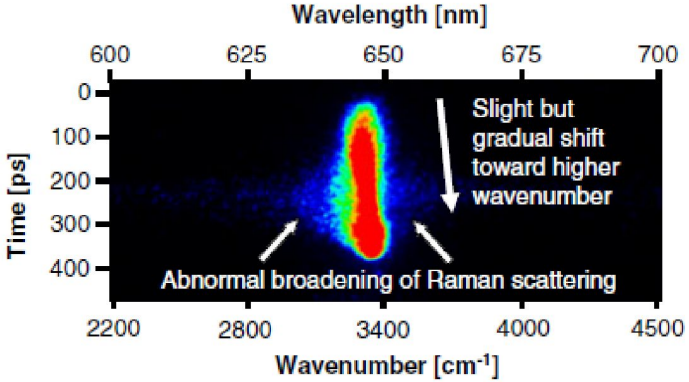

(Lateral view)
Excitation beam
Laser-induced plasma
Focusing lens
Stirrer
10 mm
(Front view)
Stimulated Raman scattering
10 mm

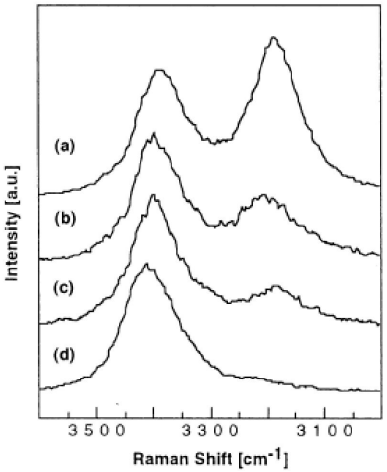

SRS
Excitation beam
Plasma emission
Normalized intensity [a.u.]
0
5
10
15
20
Time [ns]


Relative counts [-]
0
20
40
60
80
100
Duration of the SRS [ps]

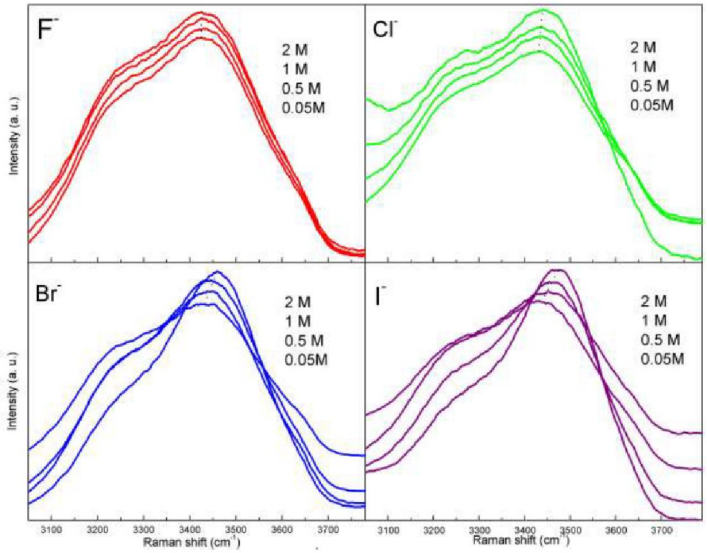


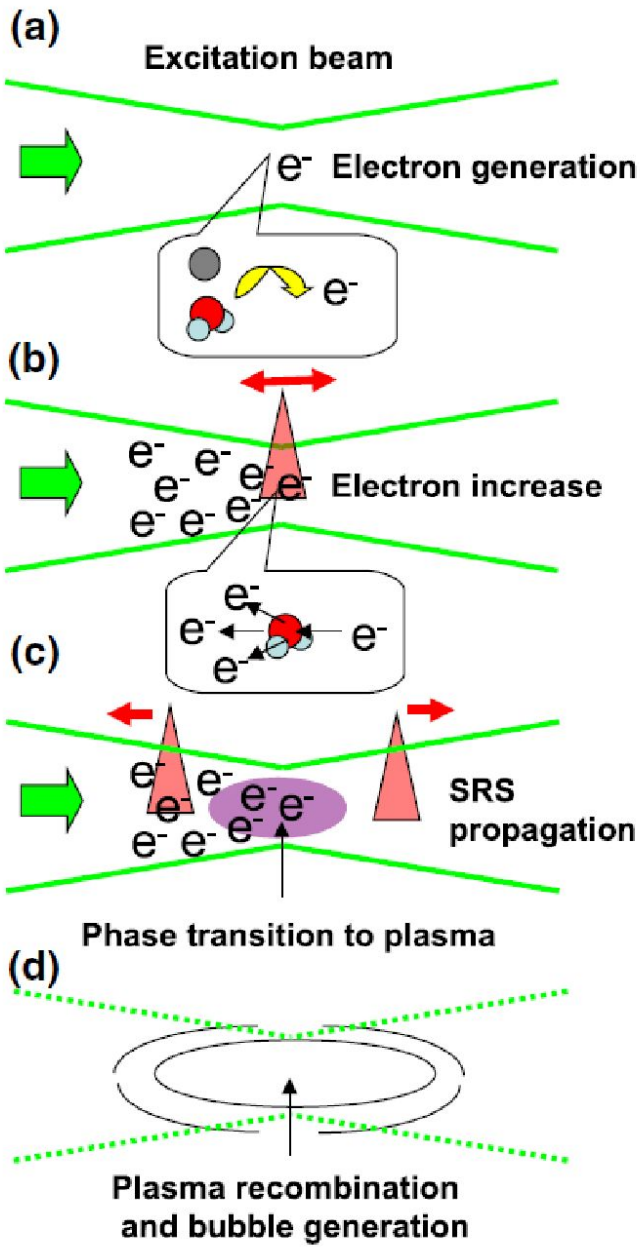
a) рассеяние «вперед»
b) рассеяние «назад»

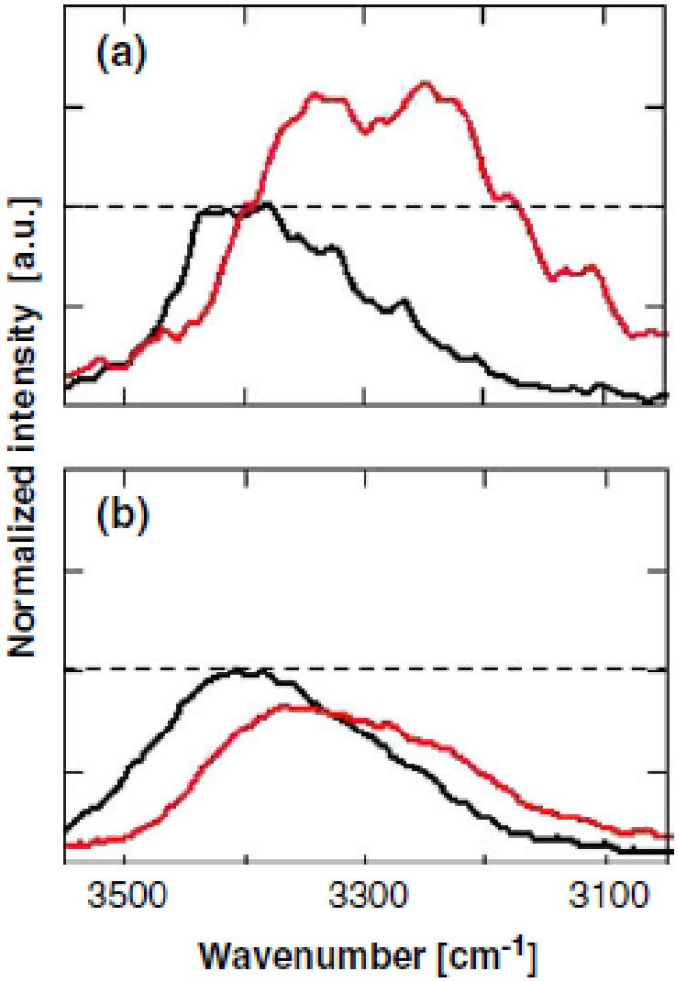




a) чистая вода
d) добавлена соль KCl







a)-без H_2O_2

b) – с H_2O_2

Черный – «вперед»

Красный – «назад»

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

Wavenumber (cm^{-1})	Assignment	Raman EF (a.u.)	IR EF (a.u.)
3,700[a]	OH stretching (free)	2.4×10^2	4.9×10^3
3,400[b]	OH stretching (hydrogen-bonded)	2.0×10^2	1.2×10^3
1,650	Scissoring	2.7×10^3	5.6×10^2
600	Libration	2.4×10^3	7.7×10^2
200	Intermolecular stretching	3.9×10^4	9.4×10^2
60	Intermolecular scissoring	2.3×10^4	2.7×10^3

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 сооединений
-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

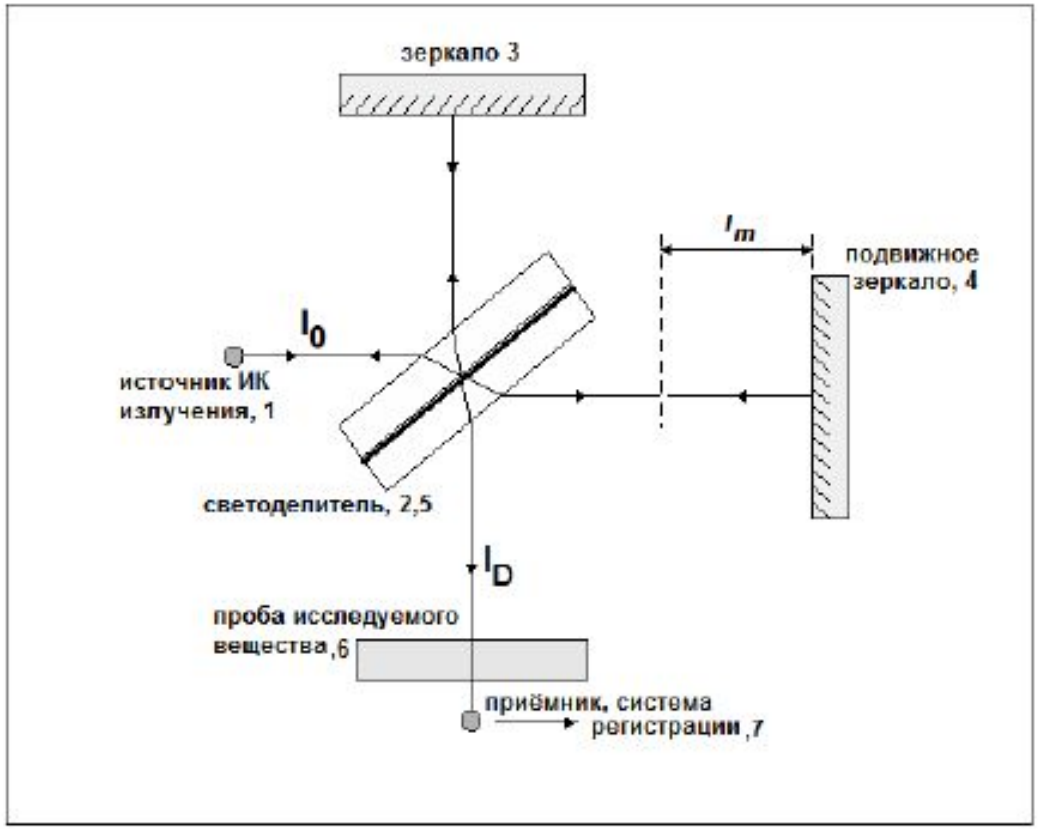


Рис. 1. Схема интерферометра Майкельсона.

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

Рабочий диапазон 0.8-25 мкм (12500-400 см$^{-1}$)

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

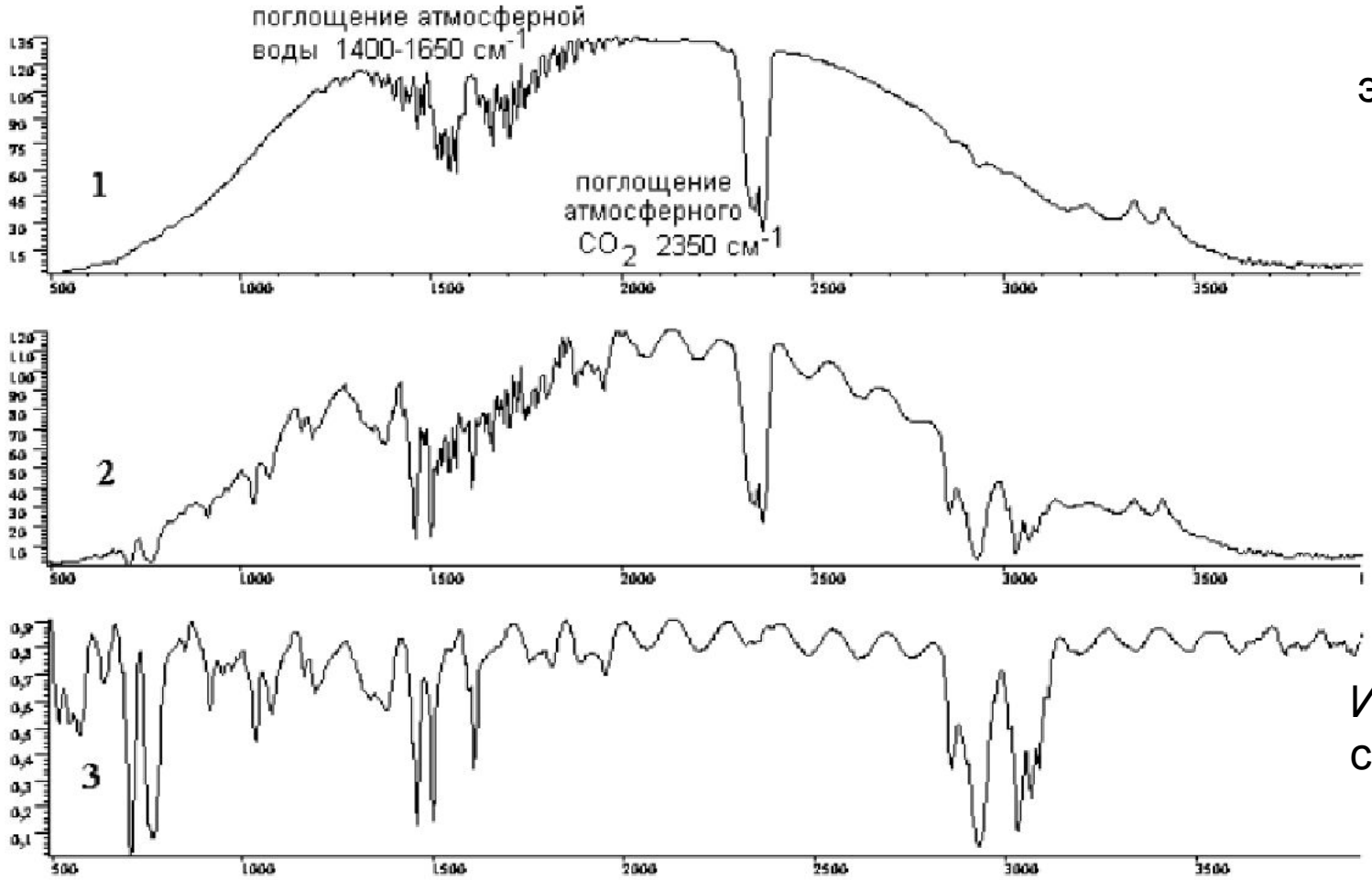
I – интенсивность, *x* – разность хода, *v* – волновое число (см$^{-1}$), *B(v)* – исходный спектр, *L* – максимальное смещение зеркала

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 $см^{-1}$)

Приемники:
Тепловые – болометры (резисторы с большим температурным коэффициентом). Эффективны при длинах волн >1.5 мкм
Фотоэлектронные – на основе внутреннего фотоэффекта – InGaAS фотодиоды, MCT (Mercury-Cadmium-Tellerium)-детекторы.

Оптические материалы:
Т.к. оптические стекла поглощают среднее и длинноволновое ИК излучение, для изготовления светоделителей и кювет часто используются монокристаплы солей.



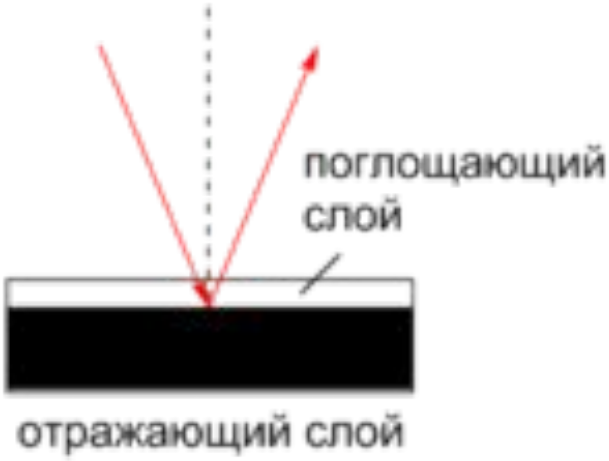
эталон

проба

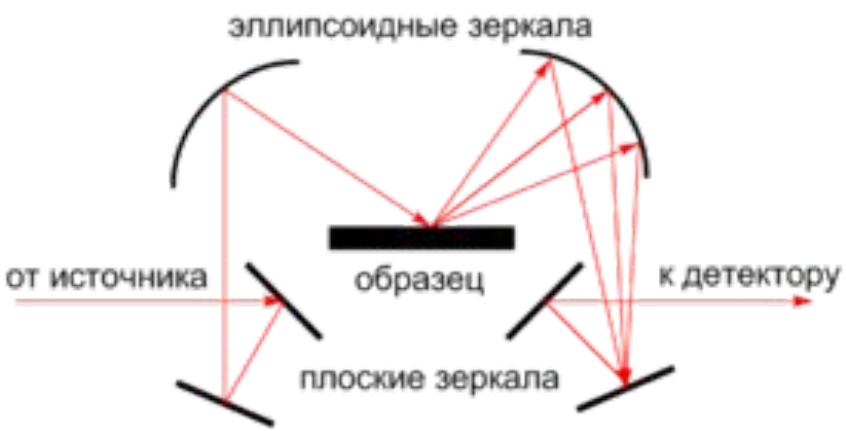
Искомый спектр

Метод внешнего отражения

Зеркальное отражение



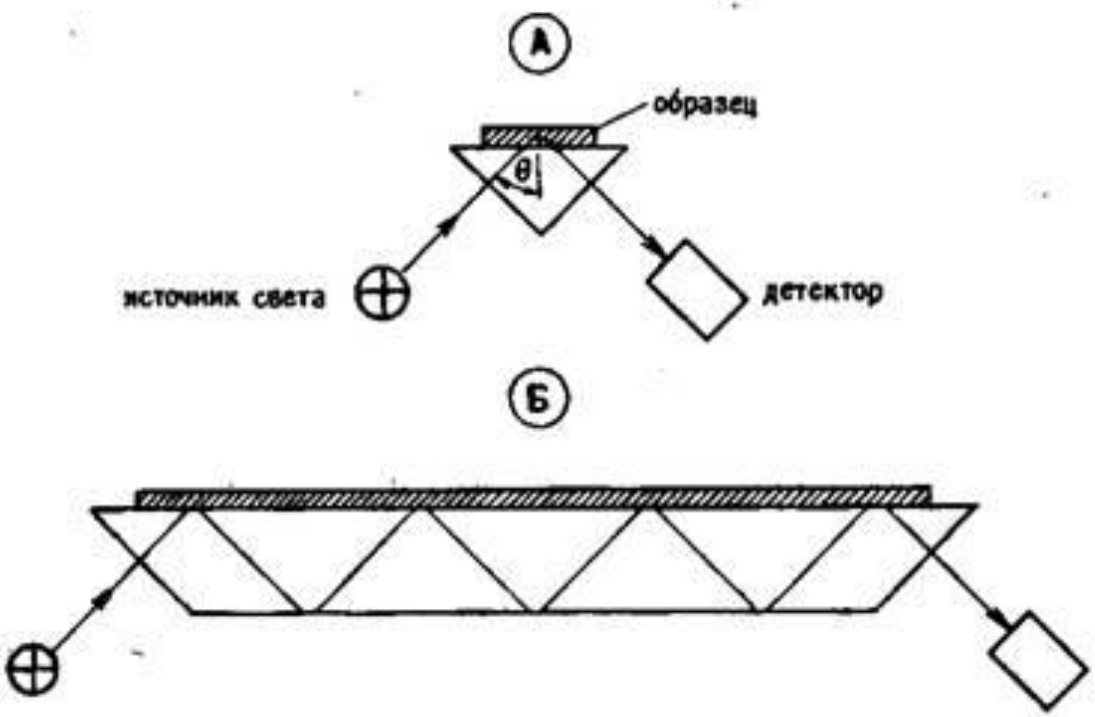
Диффузное отражение



Исследование тонких пленок,
Мономолекулярных слоев;
ИК-микроскопия

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 см$^{-1}$. Валентные колебания простых связей X-H: O-H, C-H, N-H, S-H

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

Область 500-1500 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)

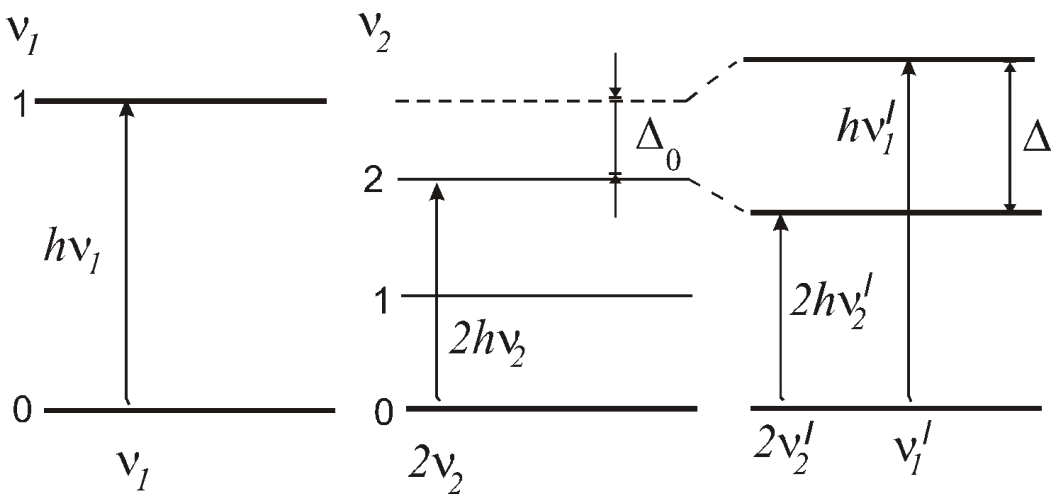
Область 4000-… см$^{-1}$. Полосы обертонов и составных частот.

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 CO_2. Три колебательные моды: симметричная валентная 1351 см$^{-1}$, деформационная 672 см$^{-1}$, асимметричная валентная 2396 см$^{-1}$. В эксперименте в области симметричных валентных колебаний наблюдается дублет 1284 см$^{-1}$ и 1388 см$^{-1}$.



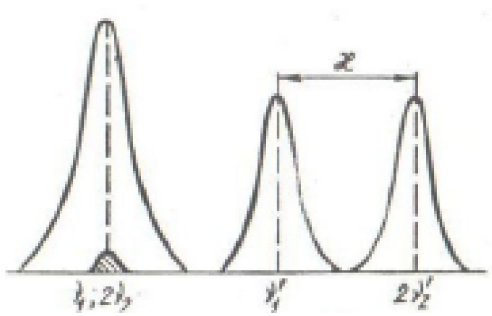


Схема резонанса Ферми типа обертон – основной тон

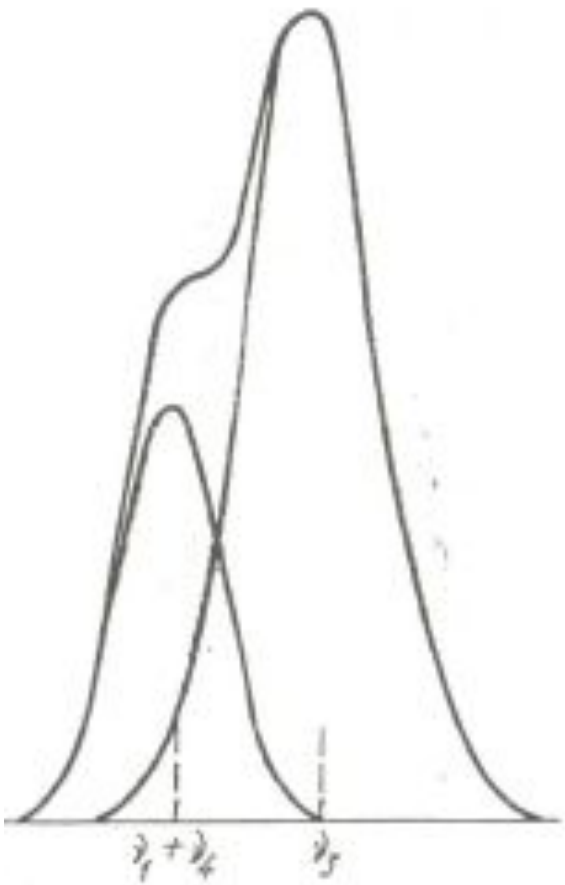


Рис. 11. Спектр комбинационного рассеяния газообразного CCl_4 в области ферми-резонансного дублета полос колебаний ν_3 и $\nu_1 + \nu_4$.

Типы резонанса Ферми:

- Обертон – основной тон (пример – молекула CO_2)
- Основной тон – комбинация основных тонов (пример – молекула 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 <u>обертоном деформационных колебаний</u> и <u>основным тоном симметричных валентных колебаний</u> ОН-групп вносит существенный вклад в формирование <u>спектра валентной полосы комбинационного рассеяния воды</u>.