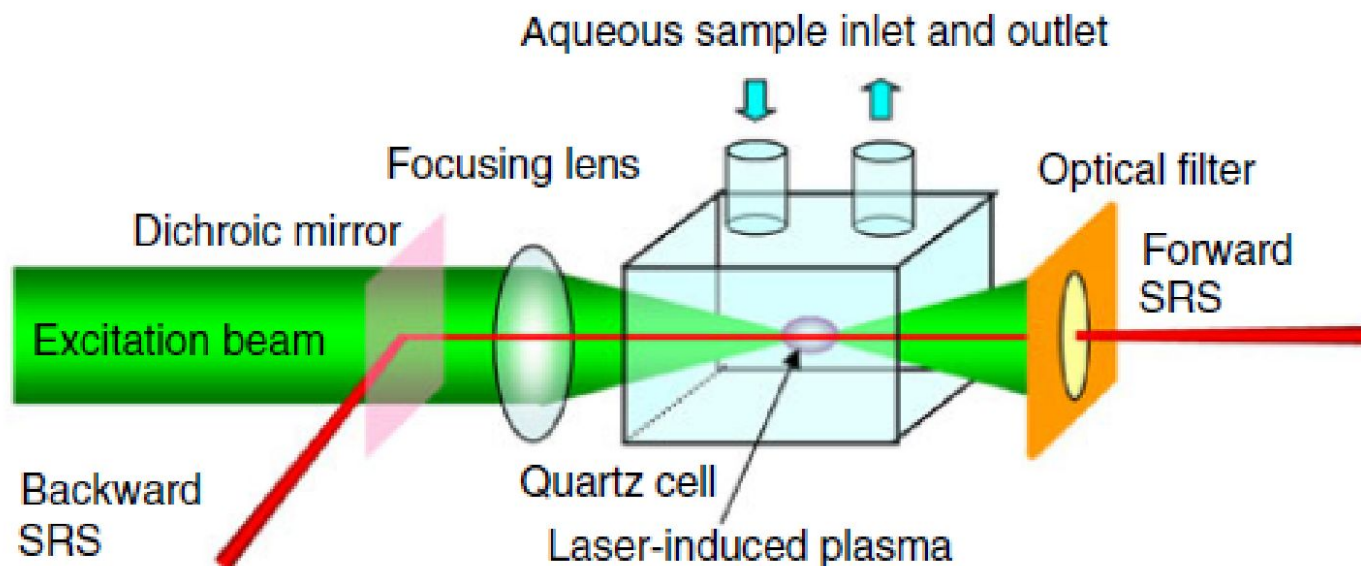


Метод электрон-стимулированного комбинационного Рассеяния (electron-enhanced Raman scattering, EERS)

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/см²
Регистрация – стрик-камера

Стрик- камера

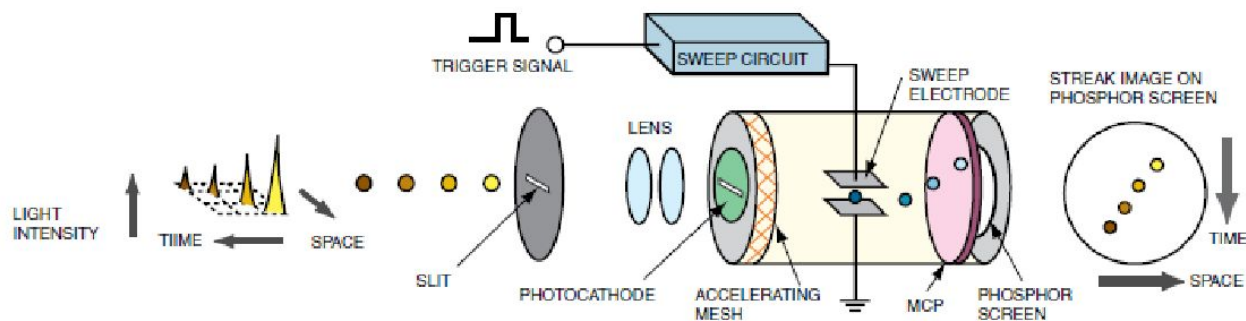
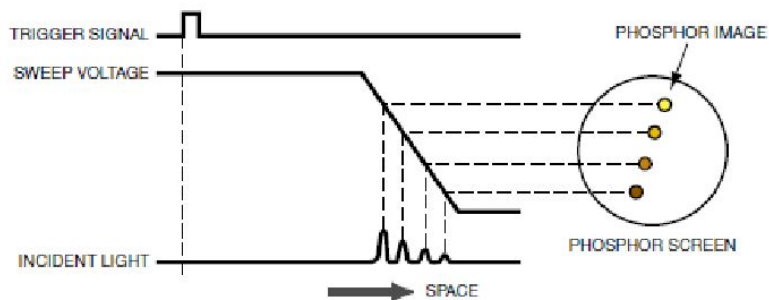
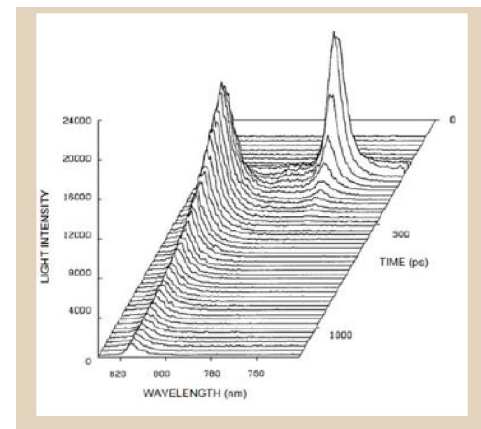
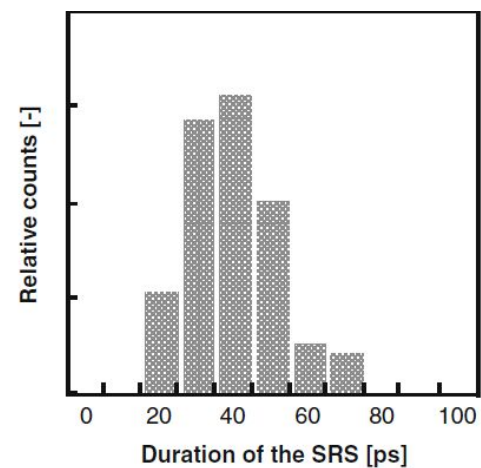
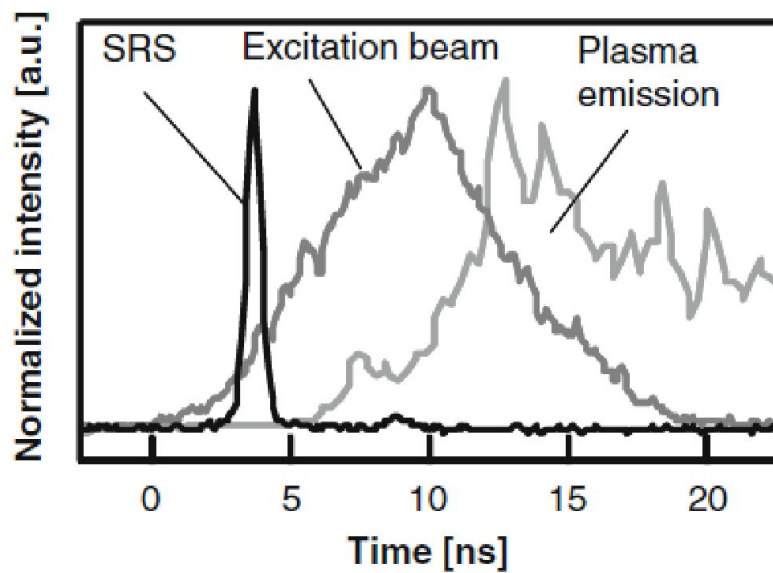
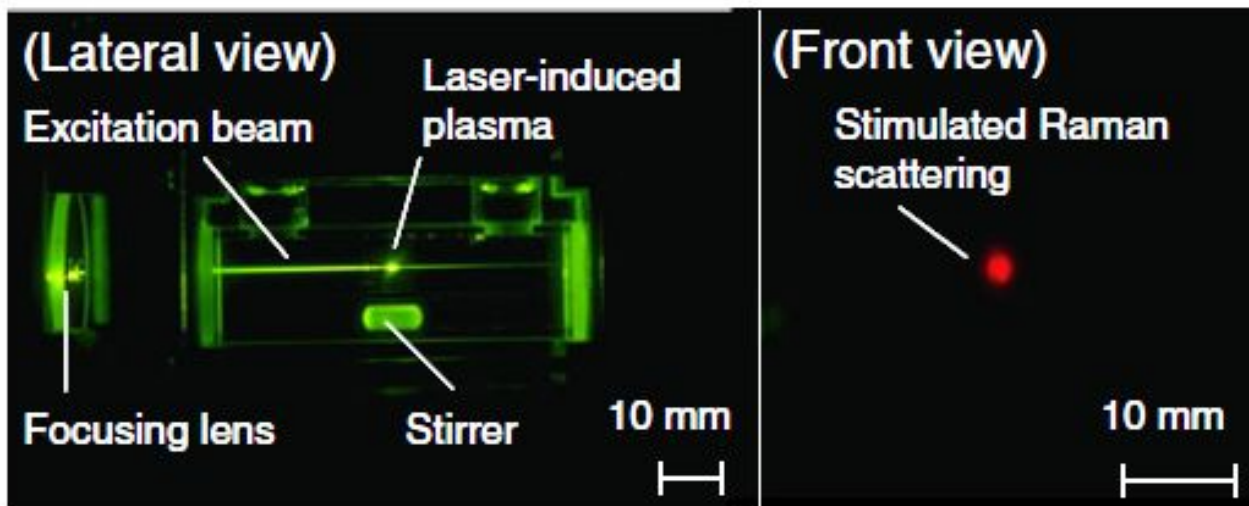


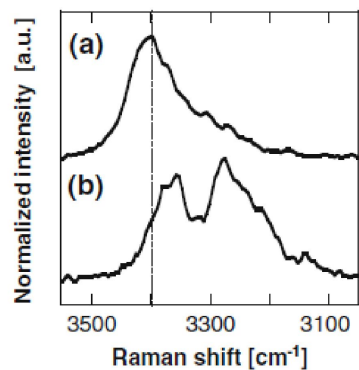
Fig.1 Operating Principle of the Streak Tube



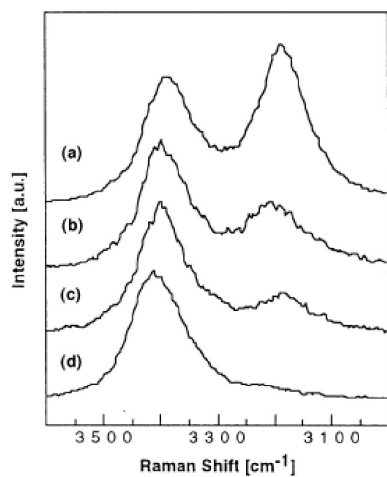
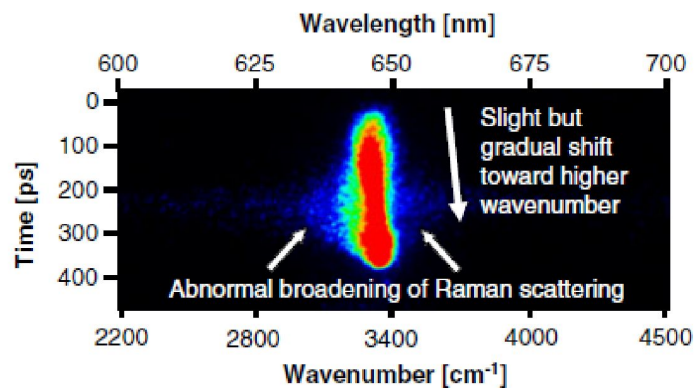
Временное разрешение до 200фс (Hamamatsu)



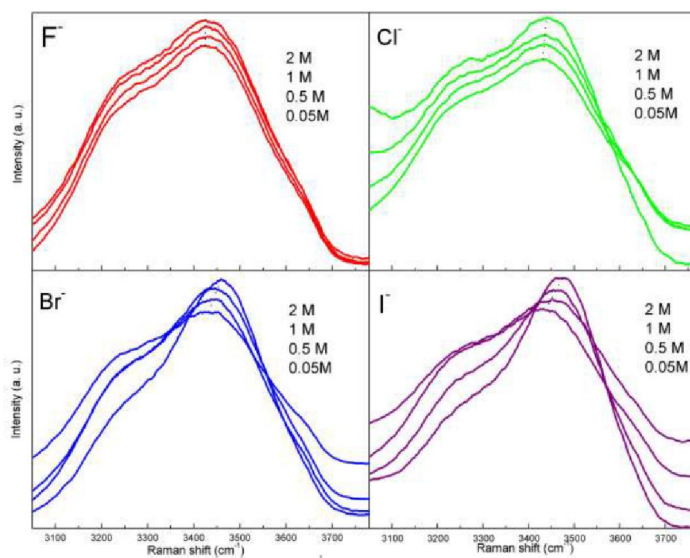


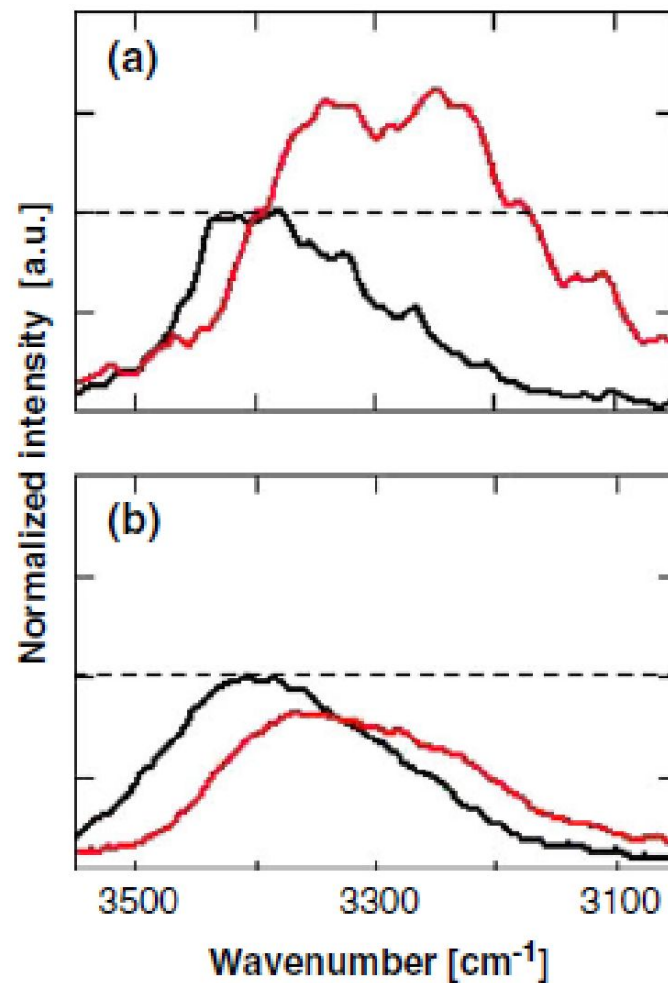
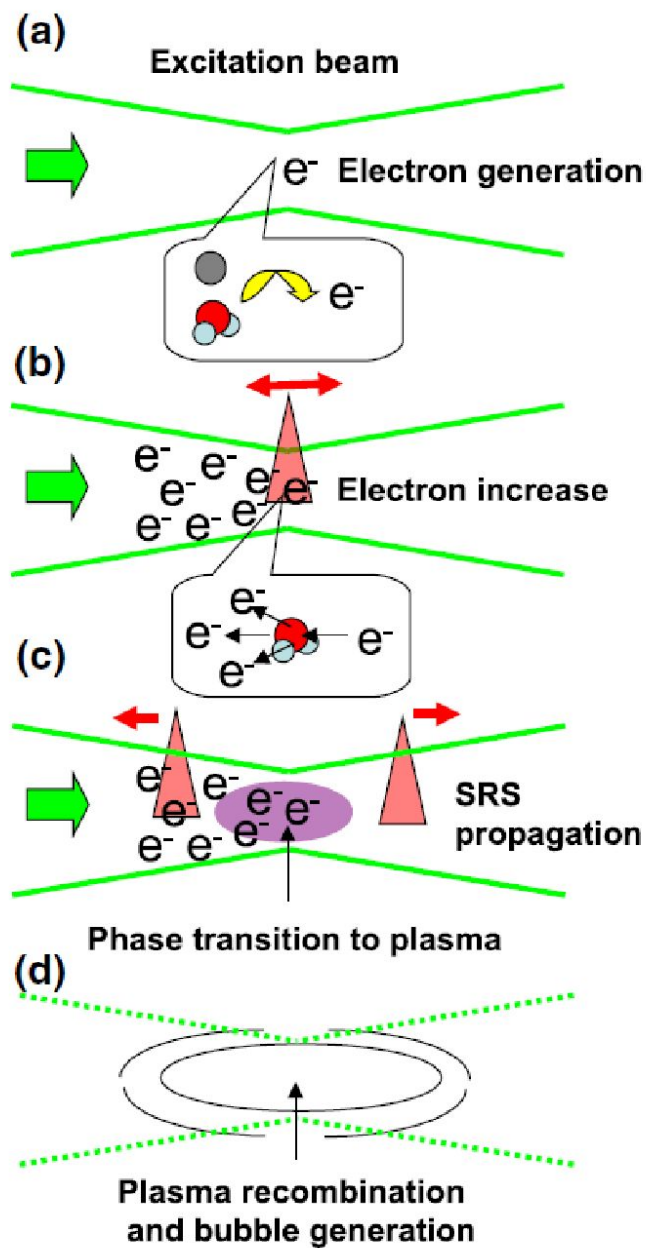


- a) рассеяние «вперед»
b) рассеяние «назад»



- a) чистая вода
d) добавлена соль KCl





a) - без H_2O_2
 b) - с H_2O_2
 Черный - «вперед»
 Красный - «назад»

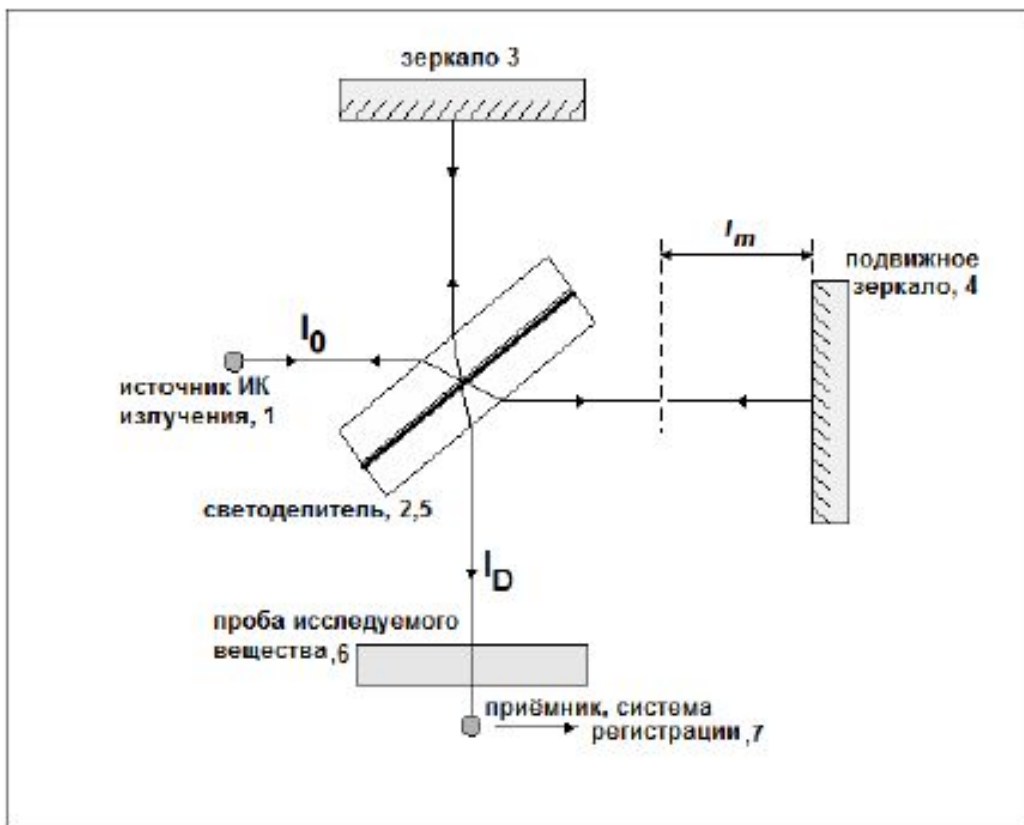
Table 3 Raman and IR enhancement factors of various OH group vibrations

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 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⁻¹)

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, ν – волновое число (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⁻¹)

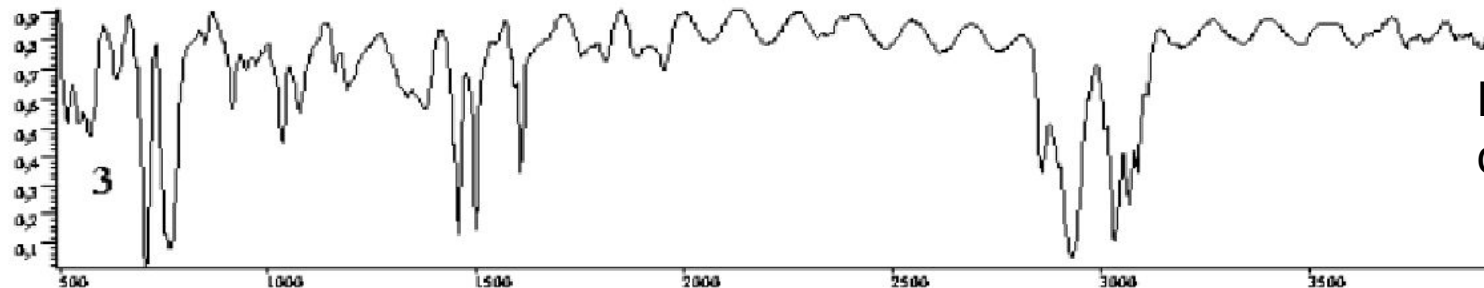
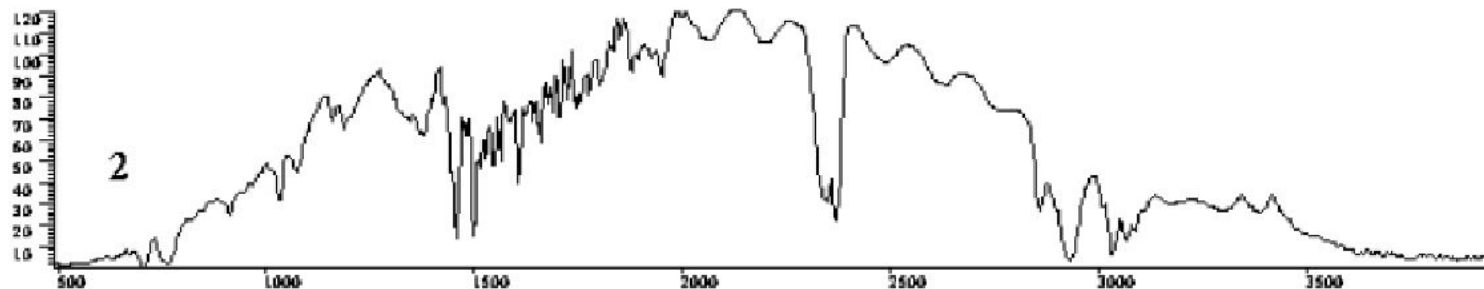
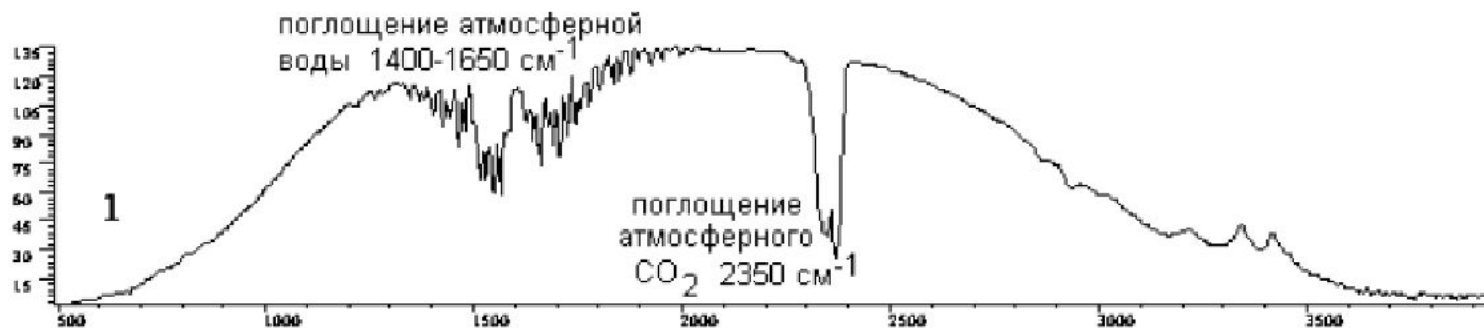
Приемники:

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.

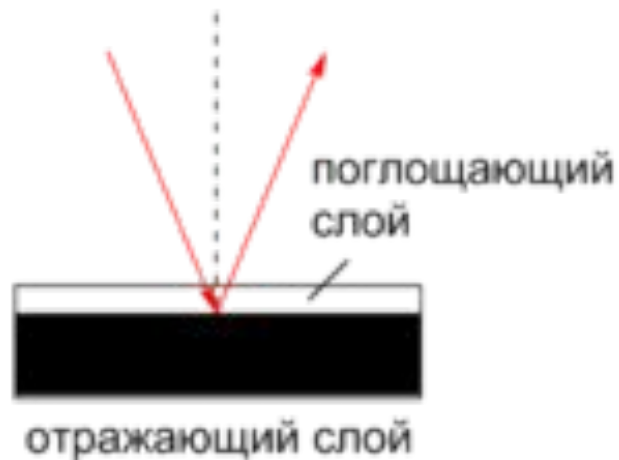
Оптические материалы:

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



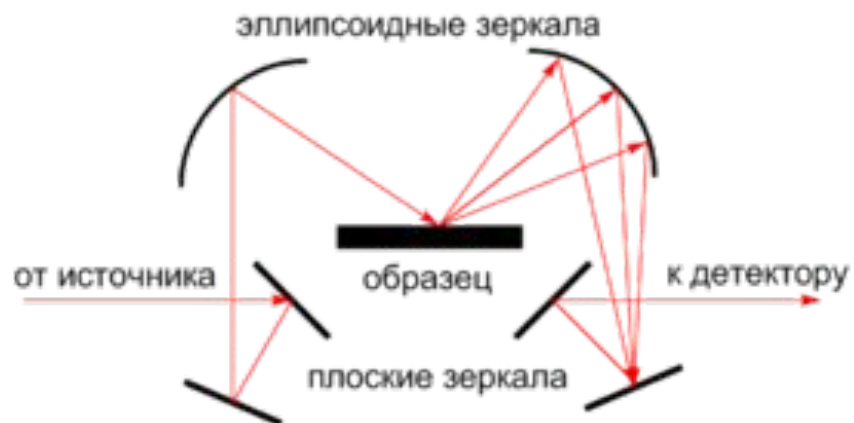
Метод внешнего отражения

Зеркальное отражение



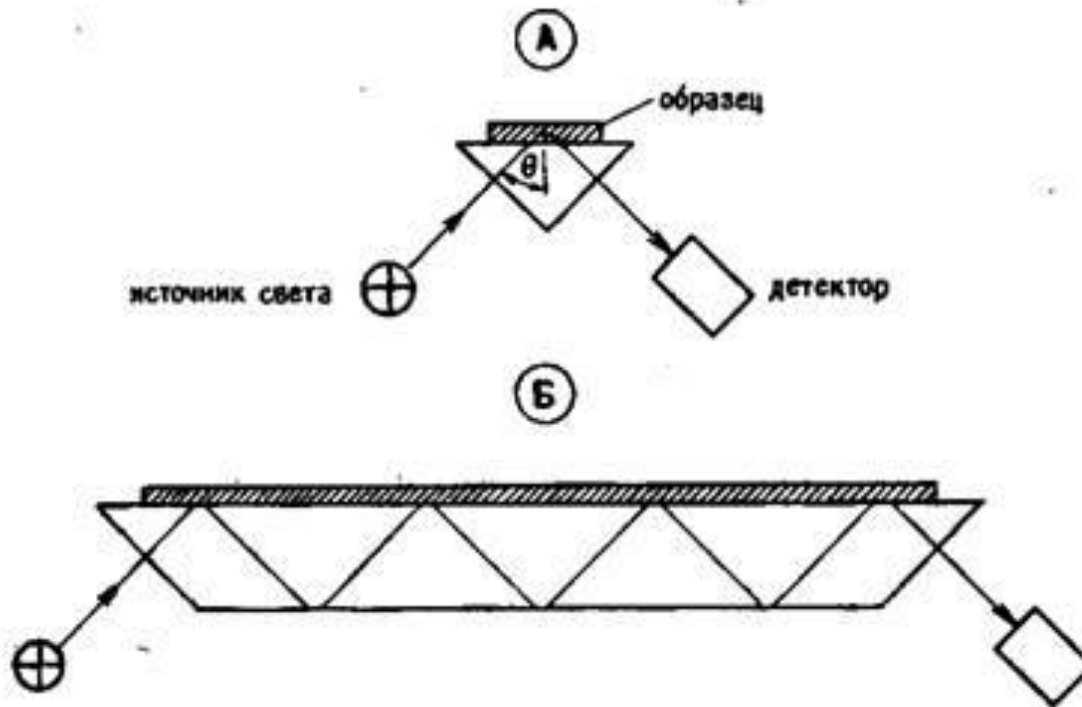
Исследование тонких пленок,
Мономолекулярных слоев;
ИК-микроскопия

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 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} .

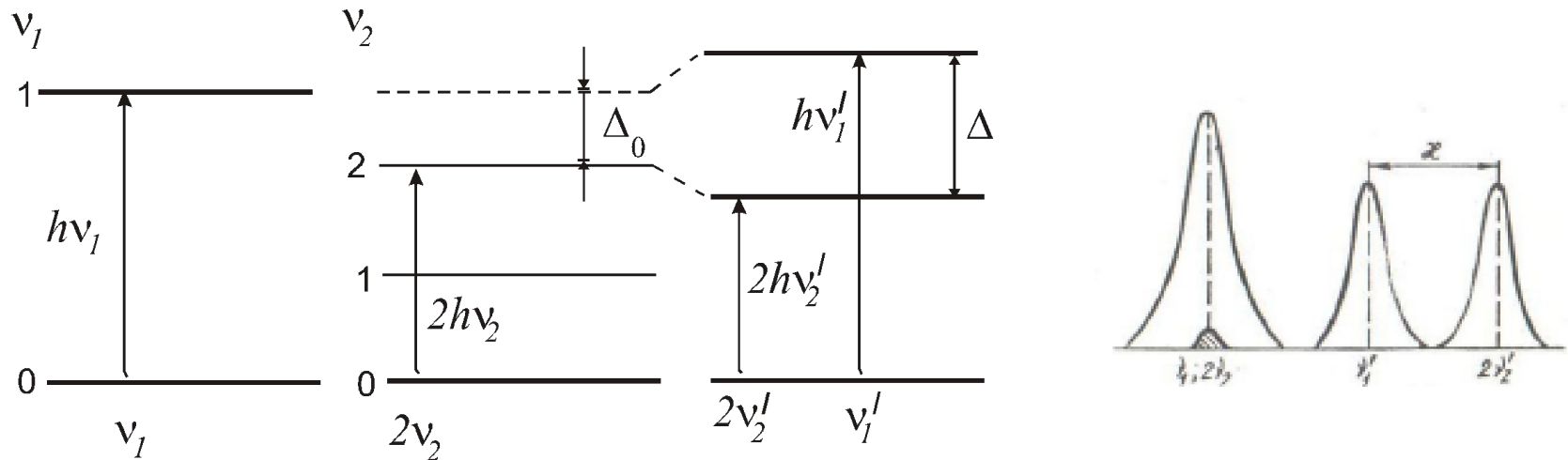


Схема резонанса Ферми типа обертона – основной тон

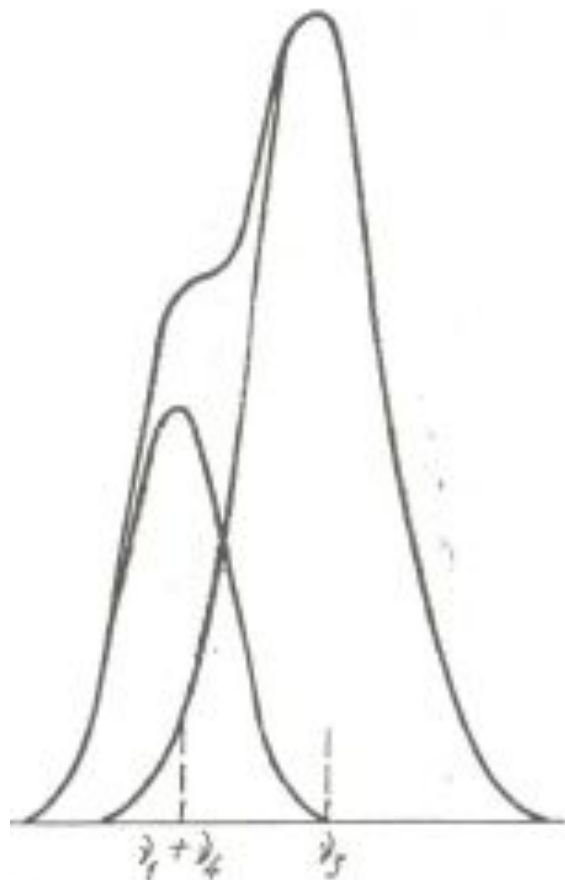


Рис. 11. Спектр комбинационного рассеяния газообразного CCl_4 в области ферми-резонансного дублета полос колебаний ν_3 и $\nu_1 + \nu_4$.

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