

УДК 543.42

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ РАМАНОВСКИХ (КР) СПЕКТРОМЕТРОВ «HORIBA JOBIN YVON»

С.С.Букалов

Научно-технический центр по спектроскопии КР РАН

119991, Москва, Вавилова, 28

buklei@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 25 апреля 2007 г.

В статье описан опыт использования рамановских (КР) спектрометров «HORIBA Jobin Yvon» в НТЦ КР РАН. Даны основы двух основных экспериментальных методов колебательной спектроскопии (инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света). Рассмотрены два типа Рамановских спектрометров, представленных на мировом рынке (дисперсионные лазерные Раман (КР) спектрометры, Фурье Раман-спектрометры). Описаны отличительные особенности техники современной КР спектроскопии и преимущества спектроскопии КР перед ИК спектроскопией.

Ключевые слова: спектроскопия КР, лазерные КР спектрометры, колебательная спектроскопия

**Букалов Сергей Сергеевич - руководитель
Научно-технического центра по спектроскопии
КР РАН.**

**Область научных интересов: спектроскопия
КР, молекулярная динамика, фазовые
переходы, sp^2 углеродные материалы,
наноматериалы, полимерные материалы.**

Автор более 150 научных работ.

Колебательная спектроскопия располагает двумя основными экспериментальными методами, которые позволяют наблюдать колебательные спектры. Однако очень часто химики подразумевают под колебательными спектрами молекул исключительно спектры инфракрасного поглощения (ИК спектры), совсем забывая о существовании второго, зачастую более информативного, очень удобного, неdestructивного, но в силу ряда причин менее распространенного метода комбинационного рассеяния света (КР). Как в том, так и в другом случае частоты спектров определяются частотами собственных колебаний ядер в молекуле, однако механизм взаимодействия электромагнитного поля с веществом при этом существенно различен.

Известно, что при обычных способах наблюдения ИК спектров поглощения молекула облучается непрерывным спектром данного диапазона длин волн. В результате взаимодействия происходит поглощение молекулой тех квантов, которые соответствуют её собственным частотам колебаний. Энергия ИК-кванта (порядка десятых долей эВ) соответствует переходам между колебательными подуровнями основного электронного состояния (рисунок).

В случае комбинационного рассеяния света на молекулу падают кванты монохроматического света с частотой ν_0 в видимой области спектра. Энергия квантов $h\nu_0$ (порядка нескольких эВ) существенно больше разности энергий колебательных подуровней в молекуле $\Delta E_{\text{кол}}$, однако меньше разности между энергиями основного и

возбужденного электронного состояний $\Delta E_{э,л}$ (рисунок). В момент соударения кванта с молекулой суммарная энергия системы равна:

$$E_{н} = E_0 + h\nu_0,$$

где $E_{н}$ – энергия виртуального уровня возбуждения, E_0 – энергия молекулы в основном электронном состоянии, $h\nu_0$ – энергия падающего излучения.

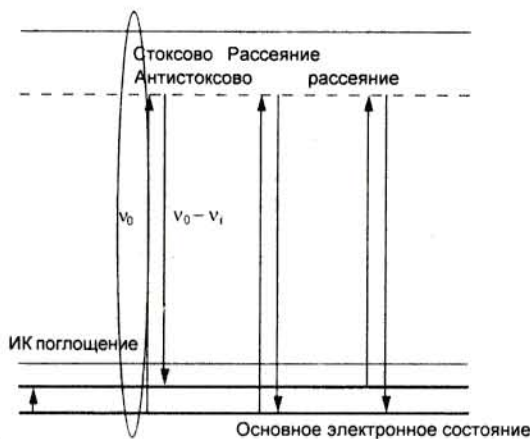


Рис.1. Электронные переходы при комбинационном рассеянии света

Уровень $E_{н}$ является неустойчивым, молекула возвращается в одно из стационарных состояний с излучением кванта рассеянного света. Этот переход может происходить двояко:

А. Осуществляется механизм упругого соударения, в результате чего как молекула, так и квант света сохраняют свою первоначальную энергию; меняется лишь направление движения кванта, то-есть, имеет место так называемое «рэлеевское рассеяние» без изменения частоты (рисунок).

Б. Происходит неупругое соударение кванта с молекулой, с последующим мгновенным перераспределением энергии системы. При этом наиболее вероятен процесс, когда молекула отбирает у кванта часть его энергии, расходуя её на возбуждение своих колебательных подуровней, квант же рассеивается с меньшей частотой $\nu_{расс}$.

$$h\nu_0 - h\nu_{расс} = \Delta E_{пол},$$

то-есть в данном случае имеет место комбинационное рассеяние или Раман эффект, при котором частоты внутримолекулярных колебаний наблюдаются как разности $\nu_{пол} = \nu_0 - \nu_{расс}$. Квантово-статистические оценки показывают, что интенсивность комбинационного рассеяния на 3-5 порядков меньше, чем интенсивность рэлеевского рассеяния.

Таким образом, частоты в спектрах КР, наблюдаемые в видимой области спектра как разности частот падающего и рассеянного света, являются частотами нормальных колебаний в молеку-

ле; интенсивности линий КР определяются изменением поляризуемости молекулы в процессе колебания ядер.

Частоты колебаний в молекуле можно наблюдать и с помощью ИК спектров поглощения, интенсивность полос в которых определяется изменением дипольного момента в процессе колебания. Поскольку механизм взаимодействия фотонов с молекулой в этих двух случаях различен, то спектры КР и ИК спектры не исключают, а взаимно дополняют друг друга. Правила отбора для ИК и КР спектров имеют совершенно различную природу. Например, для молекул, имеющих центр симметрии, переходы, разрешенные в ИК, запрещены в КР, и, наоборот, переходы, наблюдаемые в КР спектре, не разрешены в ИК спектре (альтернативный запрет). В случае отсутствия у молекулы центра симметрии, полносимметричные колебания, как правило, более интенсивны в КР, а антисимметричные и вырожденные - в ИК спектре. Сопоставление интенсивностей ИК и КР спектров несет в себе ценную информацию о симметрии молекул.

В настоящее время Раман-спектрометры, представленные на мировом рынке подразделяют на два типа:

1. Дисперсионные лазерные Раман спектрометры (дисперсионные спектрометры комбинационного рассеяния света или просто – КР спектрометры);
2. Фурье Рамановские спектрометры.

Эти два типа спектрометров различаются физическими принципами, которые лежат в основе их конструкции.

Современная спектроскопия КР, использующая дисперсионные лазерные КР спектрометры последнего поколения, является сегодня наиболее адекватным инструментом для структурных спектральных исследований прежде всего различных наноструктур, включая нанотрубки, различных модификаций sp^2 углерода (стеклоуглерод, углеродные волокна, DLC пленки, фуллериты, шунгиты, графиты различного генезиса, алмазы как природные, так и искусственные), а также различных композиционных материалов.

Отличительными особенностями техники современной КР спектроскопии сегодня являются:

- высокое спектральное разрешение и высокая чувствительность приемно-регистрающей схемы, использование охлаждаемых ССD детекторов;
- применение микроскопов, позволяющих получать спектры КР с высоким пространственным разрешением для объектов порядка 1 мм;

- современная оптическая архитектура и элементная база спектральных приборов;
- малый уровень собственного «паразитного рассеянного света» в спектрометре,;
- использование узкополосных «notch» фильтров для подавления сигнала Рэлеевского рассеяния и, как следствие, возможность получения информации о колебаниях кристаллической решетки;
- применение оптических волокон и специальных осветительных головок для дистанционной работы;
- возможность получения спектров КР на удалении до 100 метров от объекта, включая особо опасные зоны, например изучение спектров КР графитовых стержней в реакторе.
- применение в качестве возбуждающих источников света широкого набора лазеров в диапазоне NIR-Vis-UV, что играет существенную роль при исследовании объектов различной окраски, возможность регистрации спектров флуоресценции наравне с КР.

По сравнению с ИК спектроскопией спектроскопия КР имеет ряд преимуществ.

1. Для получения спектра КР не требуется специального приготовления образца. Спектроскопия КР позволяет легко исследовать молекулярные структуры в различных агрегатных состояниях, идентифицировать микровключения (при использовании конфокальной оптики), проводить анализ поверхности образца, тонких пленок.
2. Метод КР является неdestructивным, для получения спектра КР требуется значительно меньше вещества, чем для получения ИК спектра.
3. Использование микроскопов в спектрометрах КР позволяет проводить 3D картографирование образцов
4. В отличие от ИК спектроскопии, где приходится использовать солевую оптику, причем разную в разных областях, в КР возможно получение спектра за одну съемку, одно сканирование, ис-

пользуя стеклянную оптику, а также один источник излучения и один приемник.

5. В спектре КР легко наблюдаются низкие частоты, что позволяет изучать свойства кристаллических решеток, исследовать фазовые превращения

6. При съемке спектров КР применяют стеклянные кюветы, что позволяет с одной стороны при изучении растворов использовать в качестве растворителя воду, а с другой стороны исследовать окислительно нестойкие вещества путём запаривания в инертной атмосфере в стеклянные капилляры.

7. Поскольку интенсивность линий КР связана с поляризуемостью электронной оболочки, спектры КР чрезвычайно чувствительны к сопряжению, что особенно важно при исследовании соединений с кратными связями.

8. Спектроскопия КР обладает уникальными возможностями для проведения дистанционного контроля процессов в зонах повышенной опасности, в том числе и реакторах.

В Российской академии наук и, в частности, в Научно-техническом центре по спектроскопии КР РАН используется целая гамма современных дисперсионных лазерных Рамановских спектрометров фирмы «HORIBA Jobin Yvon». Эти приборы построены на базе классических оптических схем монохроматоров с использованием последних достижений современного оптического дизайна. В качестве диспергирующих элементов в этих приборах используются высококачественные голографические дифракционные решетки с различным числом штрихов на миллиметр, которые также выпускаются фирмой «HORIBA Jobin Yvon».

Различные типы лазерных КР спектрометров фирмы «HORIBA Jobin Yvon» эксплуатируются в НТЦ КР РАН уже на протяжении более 30 лет. Приборы хорошо себя зарекомендовали, их отличают уникальные метрические характеристики, высокая надежность и стабильность в работе.

* * * * *

EXPERIENCE IN APPLICATION OF THE RAMAN SPECTROMETERS MANUFACTURED BY HORIBA JOBIN YVON
S.S.Bukalov

Practical experience of Raman spectrometers manufactured by HORIBA Jobin Yvon in the Scientific and Technological Raman Centre of the Russian Academy of Science is described. Basic principles of two experimental methods of vibrational spectroscopy (infra-red absorption and Raman effect) are given. Two types of the Raman spectrometers submitted to the world market (dispersive laser Raman spectrometers and Fourier Raman spectrometers) are specified. Special features of technical equipment for modern Raman spectroscopy are described, as their advantages compared to IR spectroscopy are given.

Keywords: molecular spectroscopy, IR spectroscopy, Raman spectroscopy