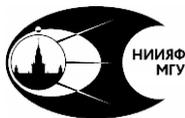




МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
НИИЯФ имени Д.В.СКОБЕЛЬЦИНА

# Комбинационное рассеяние света

Лабораторная работа № 4

Москва  
2022

УДК 539.142+539.183(076.5)  
ББК 22.344.337  
П18

**Горяга Г.И., Дегтерёва В.В., Красильников С.С., Красильникова Н.А., Паршинцев А.А., Чопорняк Д.Б.**

**Комбинационное рассеяние света. Лабораторная работа № 4.** — Изд. 3-е, испр. и доп. — М.:Физический факультет МГУ, 2022 — 31 с.:ил.

В учебном пособии рассматривается задача атомного практикума физического факультета, посвященная комбинационному (рамановскому) рассеянию. Данная задача позволяет студентам изучить особенности квантовомеханического описания физики молекул, посредством изучения эффекта комбинационного рассеяния. При выполнении задачи студенты знакомятся с физикой молекул, в том числе с адиабатическим приближением, вкладом колебательной и вращательной энергии молекул.

Учебное пособие предназначено для студентов естественнонаучных специальностей высших учебных заведений, обучающихся по программам подготовки бакалавров, магистров и специалистов.

УДК 539.142+539.183(076.5)  
ББК 22.344.337

© Горяга Г.И., Дегтерёва В.В., Красильников С.С., Красильникова Н.А., Паршинцев А.А., Чопорняк Д.Б., 2005–2022

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>4</b>
<b>1 Классическое описание КР</b>	<b>5</b>
<b>2 Квантово-механическое описание КР</b>	<b>7</b>
<b>3 Приближение Борна-Оппенгеймера</b>	<b>10</b>
3.1 Структура энергетических уровней и спектры двухатомных молекул . . . . .	13
3.2 Электронный терм молекулы . . . . .	16
<b>4 Колебания многоатомных молекул</b>	<b>18</b>
<b>5 Экспериментальная установка</b>	<b>25</b>
<b>6 Задание</b>	<b>29</b>
<b>Список литературы</b>	<b>29</b>

## Введение

Комбинационное рассеяние (КР) света (или эффект Рамана) было открыто в феврале 1928 г. индийскими физиками Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном при исследовании рассеяния света в жидкостях [**Raman**] и приблизительно в это же время отечественными физиками Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом (сотрудниками МГУ имени М.В. Ломоносова) при исследовании рассеяния света в кристаллах [**LandsbergG; LandsbergR**]. В 1930 году Ч.В. Раману была присуждена Нобелевская премия по физике «за его работы по рассеянию света и за открытие эффекта, названного по его имени».

Суть явления комбинационного рассеяния состоит в том, что в спектре рассеянного света помимо релеевского рассеяния на частоте линии возбуждающего света присутствуют дополнительные линии, расположенные с длинноволновой (стоксовы компоненты) и коротковолновой (антистоксовы компоненты) сторон от релеевской линии. Частота, интенсивность, степень поляризации, ширина и другие параметры этих дополнительных линий однозначно определяются внутренней структурой рассеивателя – его внутримолекулярными, межмолекулярными или решетчатыми колебаниями. Поэтому КР света является тонким инструментом для анализа строения молекул и выявления структуры химических связей.

Спектры КР света каждого химического соединения уникальны и, поэтому, могут быть использованы для идентификации соединения и обнаружения его в смесях.

Механизм рассеяния состоит в возбуждении колебаний ядер внутри молекулы под действием падающей световой волны. Собственные колебания с характерными для молекулы частотами модулируют частоту падающей световой волны, в результате в спектре рассеянного излучения появляются линии с меньшей частотой

(стоксовы компоненты) и большей частотой (антистоксовы компоненты), чем частота падающей световой волны.

## 1 Классическое описание КР

Рассмотрим двухатомную молекулу. Падающая на молекулу световая волна  $E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t + \varphi)$  индуцирует в молекуле дипольный момент  $P$ , связанный с вектором электрического поля соотношением

$$P(q) = \alpha(q)E(t), \quad (1)$$

в котором поляризуемость молекулы  $\alpha(q)$ , как и дипольный момент  $P(q)$ , являются функцией расстояния между ядрами молекулы  $q$ . В классической теории поляризуемость молекулы  $\alpha$  является феноменологической величиной. Считая колебания малыми, поляризуемость молекулы  $\alpha(q)$ , как и дипольный момент  $P(q)$ , можно разложить в степенной ряд около равновесного положения ядер  $q_0$ :

$$\alpha(q) = \alpha(q_0) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=q_0} (q - q_0) + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{\partial^n \alpha}{\partial q^n} \right)_{q=q_0} (q - q_0)^n, \quad (2)$$

тогда дипольный момент  $P(q)$ , индуцированный под действием световой волны  $E(t)$ , можно представить как

$$P(q) = \alpha(q)E(t) = \alpha(q_0)E(t) + \Delta\alpha(q)E(t), \quad (3)$$

где  $\Delta\alpha(q) = \alpha(q) - \alpha(q_0)$  – характеризует дополнительную поляризуемость молекулы, возникающую в результате колебания ее ядер и деформации электронной оболочки.

Первое слагаемое в (3)

$$P_0 = \alpha(q_0)E(t) = \alpha(q_0)E_0 \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (4)$$

характеризует когерентное релеевское рассеяние на частоте падающего света  $\omega_0$ .

Как отмечалось выше, в результате модуляции колебаний индуцированного момента колебаниями ядер, в спектре рассеянного света появляются частоты  $\omega_0 - \omega_i$  и  $\omega_0 + \omega_i$ , то есть рассеяние происходит с изменением частоты.

Интенсивность линий комбинационного рассеяния согласно классической электродинамике пропорциональна квадрату производной поляризуемости по колебательной координате  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_0^2$ .

Действительно, энергия колебаний, которую диполь излучает по всем направлениям в единицу времени, рассчитывается по формуле

$$W = \frac{2}{3c^3} \left(\frac{d^2 P}{d^2 t}\right)^2. \quad (5)$$

Тогда усредненная по времени интенсивность комбинационного рассеяния света отдельной молекулы для стоксовой и антистоксовой компонент определяется как

$$J^C = \frac{(\omega_0 - \omega_i)^4}{12c^3} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_0^2 \varepsilon_0^2 \quad (6)$$

для  $\omega^C = \omega_0 - \omega_i$  и

$$J^A = \frac{(\omega_0 + \omega_i)^4}{12c^3} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_0^2 \varepsilon_0^2 \quad (7)$$

для  $\omega^A = \omega_0 + \omega_i$ .

Комбинационное рассеяние света некогерентно, так как каждая молекула колеблется независимо от других. Поэтому интенсивность стоксовых и антистоксовых линий пропорциональна числу рассеивающих молекул в единице объема вещества

$$J = A(\omega_0 \pm \omega_i)^4 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0^2 J_0 N_0, \quad (8)$$

где  $J_0$  – интенсивность падающего света,  $N_0$  – число молекул в единице объема вещества,  $A$  – некая константа.

Таким образом, на основании классической теории можно заключить, что интенсивность комбинационных линий не зависит от температуры, то есть фактически одинакова для стоксовых и антистоксовых компонент (так как практически всегда  $\omega_0 \gg \omega_i$ ).

Эксперимент не подтверждает эти выводы. А именно, классическая теория не объясняет, почему в эксперименте интенсивность антистоксовых линий растет при повышении температуры рассеивающего вещества и, не дает количественного описания роста интенсивности.

Достаточно полная и последовательная теория явления КР может быть развита только с помощью квантовой теории излучения.

## 2 Квантово-механическое описание КР

В квантовой теории КР рассматривается как двухэтапный процесс. Если молекула, находящаяся в основном состоянии, с энергией  $E_0$ , поглощает первичный фотон с энергией  $\hbar\omega_0$  и переходит в состояние с энергией  $E_0 + \hbar\omega_0$ , то возбужденная молекула может возвратиться в основное состояние  $E_0$  испустив фотон той же частоты  $\omega_0$  (релеевская линия), либо перейти в некоторое возбужденное состояние с большей энергией  $E_i = E_0 + \hbar\omega_i$ , испустив фотон с энергией

$\hbar\omega^C = \hbar(\omega_0 - \omega_i)$ , в результате чего появится стоксова линия (компонента) (см. рис. 1а).

Если же первоначально молекула находилась в возбужденном состоянии с энергией  $E_i$ , затем поглотив фотон  $\hbar\omega_0$  попадает в состояние с энергией  $E_i + \hbar\omega_0$  и, вернется в основное состояние  $E_0$ , испустив фотон частоты  $\hbar\omega^A = \hbar(\omega_0 + \omega_i)$ , то появится антистоксова компонента (см. рис. 1б).

Таким образом, квантовая теория приводит к тем же частотным соотношениям, что и классическая. Различия же в интенсивностях стоксовых и антистоксовых компонент квантовая теория КР света объясняет следующим образом. Поскольку вероятность рассеяния пропорциональна числу рассеивающих молекул, интенсивность стоксовых  $J^C$  и антистоксовых  $J^A$  компонент определяется населенностями основного  $E_0$  и возбужденного  $E_i$  состояний молекул.

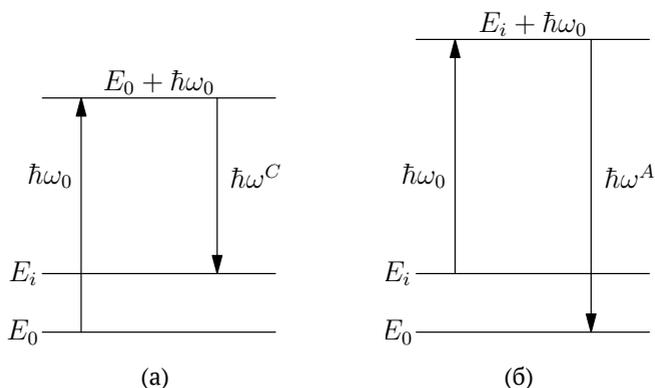


Рис. 1. Схема квантовых переходов при комбинационном рассеянии света: (а) стоксова компонента; (б) антистоксова компонента.

Населенность уровней определяется бoльцмановским распределением в соответствии с которым

$$\frac{J^A}{J^C} = \frac{(\omega_0 + \omega_i)^4}{(\omega_0 - \omega_i)^4} \exp\left(\frac{-\hbar\omega_i}{k_B T}\right), \quad (9)$$

откуда следует, что

$$\ln \frac{J^A}{J^C} = 4 \ln \frac{\omega_0 + \omega_i}{\omega_0 - \omega_i} - \frac{\hbar\omega_i}{k_B T}. \quad (10)$$

Учитывая, что  $\omega_0 \gg \omega_i$ , из (10) получаем линейную зависимость  $\ln J^A/J^C$  от  $1/T$

$$\ln \frac{J^A}{J^C} \approx 8 \frac{\omega_i}{\omega_0} - \frac{\hbar\omega_i}{k_B T}. \quad (11)$$

Вопросу зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния от температуры посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ [**Gerzberg; Elyshevish; Kolesov**] и др.

Полученные данные для газов, как правило, не противоречат вышеизложенной теории. В жидкостях зависимость интенсивности от температуры существенно отличается от теоретической. Несомненно, что здесь сказывается влияние межмолекулярных взаимодействий на интенсивности линий и на распределение молекул по колебательным уровням. В кристаллах также, наряду с линиями у которых температурная зависимость интенсивности согласуется с теоретической, имеются линии с аномальной зависимостью интенсивности от температуры. Отметим здесь также, что ряд экспериментов с жидкостями в определенной области температур дали хорошее согласие с формулой (11). Для четыреххлористого углерода  $\text{CCl}_4$ , используемого в настоящей задаче, формула (11) хорошо выполняется в области температур  $14 \dots 55^\circ\text{C}$  [**Gerzberg**].

### 3 Приближение Борна-Оппенгеймера

Как известно, спектры свободных атомов состоят из отдельных линий, длины волн которых характеризуют переходы между энергетическими состояниями электронов в атоме. В случае молекул приходится иметь дело с более сложными спектрами, которые нельзя объяснить с помощью модели, используемой при описании атомных спектров. Это связано с тем, что при соединении атомов в молекулы их электронные оболочки соединяются. Электрическое поле перестает быть сферически симметричным. Появление новых степеней свободы движения в молекуле приводит к усложнению структуры молекулярных спектров.

Как и в атоме, в молекуле имеется быстрое движение электронов, с этим связана электронная энергия молекулы  $E_e$ , кроме этого происходит периодическое изменение относительного расположения ядер – колебательное движение, и периодическое изменение ориентации молекулы как целого – вращательное движение молекулы. Этим движениям соответствуют два вида энергии: колебательная  $E_\nu$  и вращательная  $E_J$ . Полную энергию молекулы можно рассматривать как сумму энергий электронного, колебательного и вращательного движения:

$$E = E_e + E_\nu + E_J. \quad (12)$$

Такое разделение возможно в силу слабой зависимости друг от друга степеней свободы движения молекулы, представляющих соответствующие виды движений и их энергий. Электронная, колебательная и вращательная энергии существенно отличаются по вели-

чине, их соотношение может быть представлено оценкой

$$E_E : E_v : E_J \approx 1 : \sqrt{m/M} : m/M, \quad (13)$$

где  $m$  – масса электрона,  $M$  – приведенная масса ядер. Эту оценку нетрудно провести на примере двухатомной молекулы.

Кулоновское отталкивание ядер в молекуле компенсируется отрицательным электронным объемным зарядом, сосредоточенным между ними. Если  $R$  – межъядерное расстояние, то импульс электрона, локализованного между ядрами, согласно соотношению неопределенностей, можно оценить величиной

$$p_e \sim \frac{\hbar}{R}. \quad (14)$$

Кинетическая энергия электрона, следовательно, имеет порядок величины

$$E_e \sim \frac{p_e^2}{m} \sim \frac{\hbar^2}{mR^2}. \quad (15)$$

Поскольку кинетическая и потенциальная энергия электрона – это величины одного порядка (теорема вириала):

$$\frac{\hbar^2}{mR^2} \sim \frac{e}{R^2}, \quad (16)$$

то размер молекулы оказывается величиной порядка атомного размера (боровского радиуса  $a_0$ ):

$$R \sim \frac{\hbar^2}{me^2} = a_0 \approx 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad (17)$$

а энергия электрона в молекуле – порядка атомных энергий:

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \sim 10 \text{ эВ}. \quad (18)$$

Колебательное движение ядер друг относительно друга определяется частотой колебаний  $\omega \sim \sqrt{k/M}$ , где  $M$  – приведенная масса ядер,  $k$  – константа упругой связи.

В разложении потенциала  $U$  в ряд Тейлора по малым смещениям ядер от положения равновесия  $x = R - R_0$

$$U(R) \cong U(R_0) + \left. \frac{d^2U(R)}{dx^2} \right|_{R_0} \frac{(R - R_0)^2}{2} + \dots \quad (19)$$

величина  $\left. \frac{d^2U(R)}{dx^2} \right|_{R_0}$  определяет константу упругой связи  $k$ . Полагая для оценки

$$\left. \frac{d^2U(R)}{dx^2} \right|_{R_0} \sim \frac{U(R_0)}{R_0^2} \sim \frac{E_e}{R_0^2}, \quad (20)$$

и, используя формулы (17) и (18), получим:

$$k \cong \frac{\hbar^2}{mR_0^4},$$

$$E_\nu \sim \hbar \sqrt{\frac{k}{M}} \sim E_e \sqrt{\frac{m}{M}}. \quad (21)$$

Следовательно

$$E_\nu/E_e \sim \sqrt{m/M} \ll 1. \quad (22)$$

Вращательная энергия по порядку величины определяется формулой жесткого ротатора:

$$E_J = \frac{J^2}{2I}, \quad (23)$$

где  $J$  – момент количества движения (момент импульса) молекулы,  $I = MR_0^2$  – ее момент инерции. Согласно правилу квантования, момент количества движения равен  $J = \hbar \sqrt{J(J+1)}$ . Тогда энергия

вращательного движения молекулы имеет порядок величины

$$E_J \sim \frac{\hbar^2}{MR^2}, \quad (24)$$

а соотношение ее с электронной есть

$$\frac{E_J}{E_e} \sim \frac{m}{M} \ll 1. \quad (25)$$

Таким образом, характерные значения этих энергий:

$$\begin{aligned} E_e &\sim 1 \dots 0 \text{ эВ}, \\ E_\nu &\sim 10^{-2} \dots 10^{-1} \text{ эВ}, \\ E_J &\sim 10^{-4} \dots 10^{-3} \text{ эВ}. \end{aligned}$$

В действительности различные степени свободы молекулы, хотя и слабо связаны между собой, их взаимодействия проявляются в тонких деталях молекулярных спектров. Спектр двухатомной молекулы существенно отличается от спектров атомов. Наличие колебательных и вращательных степеней свободы приводит к тому, что оптические спектры излучения и поглощения молекул имеют «полосатый» вид в отличие от «линейчатых» спектров атомов.

### 3.1 Структура энергетических уровней и спектры двухатомных молекул

Молекула, как и атом, является микроскопической системой, которая подчиняется квантовым законам и обладает совокупностью стационарных состояний с определенными значениями энергии – набором дискретных уровней энергии. Уровни энергий молекул определяются из решений уравнений Шредингера.

Для такого сложного образования как молекула решение этого уравнения возможно только приближенными методами. Впервые приближенное решение уравнения Шредингера для простейшей молекулы  $\text{H}_2^+$  было предложено в 1927 г. М. Борном и Р. Оппенгеймером [Born1927]. На основании приближения Борна-Оппенгеймера (адиабатического приближения) проводится разделение уравнения Шредингера на отдельные уравнения для электронной и ядерной подсистем [Landau3; Bogatskaya].

Из-за большого различия в массах ядра и электроны представляют две слабо связанные между собой подсистемы – тяжелую и легкую. Ядра движутся настолько медленно, что их можно считать в первом приближении неподвижными. Поэтому допустимо использовать теорию возмущений с малым параметром  $m/M \ll 1$  для разделения ядерных и электронных переменных в уравнении Шредингера.

Запишем уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (26)$$

где  $\hat{H}$  – гамильтониан молекулы:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}, \quad (27)$$

в котором первые два члена – операторы кинетической энергии ядер и электронов,  $V_{nn}$ ,  $V_{ne}$ ,  $V_{ee}$  – члены, соответствующие потенциальной энергии взаимодействия ядер, электронов с ядрами и электронов между собой,  $E$  – допустимое значение энергии системы,  $\psi$  – волновая функция молекулы, полностью определяющая ее состояние. Основное допущение этого приближения состоит в том, что вол-

новая функция  $\psi = \Psi(r, R)$  может быть представлена в виде произведения  $\Psi_e(r, R) \cdot \Phi_n(R)$ , где  $\Phi_n(R)$  – волновая функция, описывающая движение ядер и зависящая только от координат ядер  $R \equiv R_1, R_2, \dots$ , а  $\Psi_e(r, R)$  – волновая функция электронов, зависящая от координат электронов  $r \equiv r_i, r_j, \dots$  и ядер  $R$ , но координаты ядер входят в нее только как параметры. Обычно параметрическую зависимость от координат ядер для двухатомной молекулы записывают, вводя межъядерное расстояние  $R$ .

В адиабатическом приближении вклад кинетической энергии ядер в уравнение (26) мал, поэтому при использовании метода разделения движений в данном уравнении можно пренебречь вкладом кинетической энергии ядер (т.е. оператором  $-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2$ ):

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e(R) \Psi_e(r, R), \quad (28)$$

$$\hat{H}_e = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}. \quad (29)$$

Уравнение (28) описывает движение электронов в поле **неподвижных ядер**. В этом уравнении для электронного состояния  $\Psi_e(r, R)$  энергия  $E_e(R)$  есть полная энергия электронов, включающая энергию электростатического отталкивания  $V_{nn}$  ядер. Величину  $E_e(R)$  называют **электронным термом**.

Так как электроны движутся значительно быстрее ядер, то энергия электронов принимает значения, соответствующие положению ядер. Прибавив к энергии электронов кулоновскую энергию отталкивания ядер получаем потенциальную энергию, под влиянием которой ядра совершают колебания. Таким образом, электронный терм и есть, фактически, потенциальная энергия взаимодействия ядер. Действительно, при учете ядерного движения для функции состоя-

ния ядер  $\Phi_n(R)$  при разделении переменных в уравнении (26), электронный терм играет роль потенциальной энергии взаимодействия ядер:

$$\left[ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + E_e(R) \right] \Phi_n(R) = E \Phi_n(R). \quad (30)$$

Здесь  $E$  – полная энергия всей системы, то есть электронов и ядер – уже не зависит от параметра  $R$ , а является константой, как и должно быть в стационарном состоянии замкнутой системы.

## 3.2 Электронный терм молекулы

Как отмечалось ранее, электронный терм характеризует зависимость энергии электронов с учетом энергии взаимодействия ядер – их притяжения и отталкивания – от расстояния между ними.

Взаимодействие атомов в молекуле, естественно, зависит от состояний, в которых они находятся. Вид потенциальных кривых взаимодействия ядер (электронные термы) зависит от исходных состояний сближающихся атомов.

Рассмотрим сначала сближение двух невозбужденных атомов А и В, и **примем**, что при  $R_{AB} \rightarrow \infty$  энергия системы равна нулю:

$$U(R_{AB} \rightarrow \infty) = 0.$$

Сближение двух невозбужденных атомов дает некоторый электронный терм молекулы  $U_{A+B}(R)$ , см. рис. 2. Характерными параметрами терма являются: равновесное межъядерное расстояние  $R_0$ , энергия диссоциации  $D$  и энергия терма при  $R_{AB} \rightarrow \infty$ . Характерными параметрами терма являются также «ширина» его потенциала  $\Delta R$  – величина, которую мы введем пока условно, не определяя ее точно.

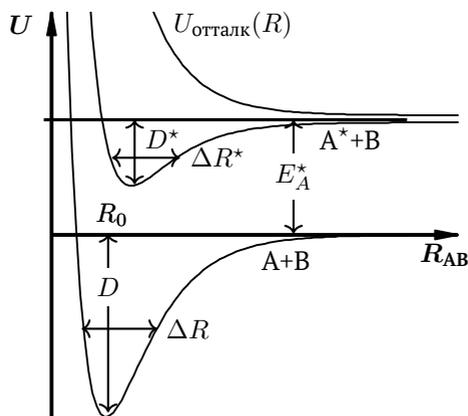


Рис. 2. Электронные термы двухатомной молекулы.

Если один из сближающихся атомов возбужден, например  $A^*$ , то при  $R_{A^*B} \rightarrow \infty$  энергия системы равна энергии возбуждения  $E_{A^*}$ . При сближении атомов  $A^*$  и  $B$  мы получим другой электронный терм молекулы  $U^*(R_{A^*B})$  с другими характерными параметрами  $R_0^*$ ,  $D^*$  и  $\Delta R^*$ . Естественно  $U(R_{A^*B} \rightarrow \infty) \rightarrow E_{A^*}$ , это терм возбужденной молекулы. *Ниже все параметры, относящиеся к терму возбужденной молекулы будем отмечать звездочкой  $*$ .*

При некоторых исходных состояниях атомов они могут вовсе не испытывать притяжения, а лишь отталкиваться. В этом случае получается другой характерный терм – отталкивательный (или «разлетный»)  $U_{\text{отталкик}}(R)$  (см. рис. 2). Попав в такое электронное состояние молекула разлетается на атомы. Отталкивательный терм имеет лишь два характеризующих его параметра – крутизну и энергию при  $R_{AB} \rightarrow \infty$ .

Разность энергий элеронных молекулярных термов имеет порядок величины энергий электронов, т.е. (см. (18)) энергий уровней атомов.

*Естественно, в различных электронных состояниях молекула будет иметь и различные колебательные частоты, и различные моменты инерции.*

## 4 Колебания многоатомных молекул

При КР света изменение частоты первичного излучения сопровождается переходом рассеивающих молекул на другие колебательные или вращательные уровни КР с изменением электронного состояния молекул, которое наблюдается лишь в небольшом числе случаев. В настоящем разделе уделяется некоторое внимание собственным колебаниям многоатомных молекул.

Как и в случае двухатомной молекулы, электронный терм играет роль потенциальной энергии для колебательного движения ядер. В случае многоатомной молекулы ее электронная энергия  $E_e$  зависит уже не от одного параметра – расстояния между ядрами, как для двухатомной молекулы, а от нескольких относительных координат – расстояний между ядрами. Минимальное значение этой энергии определяет равновесные межъядерные расстояния, вокруг которых происходит колебательное движение ядер.

Любые смещения ядер в системе координат, связанной с молекулой, могут быть описаны с помощью так называемых нормальных координат  $Q_k$ . При непрерывном изменении координат  $Q_k$  функция энергии  $E_e(Q_k)$  представляет собой поверхность. Такая поверхность называется потенциальной поверхностью многоатомной молекулы. Обычно потенциальная поверхность рассматривается как функция координат ядер  $E'_e = E_e(Q) + V(R_{\alpha\beta}(Q))$  (для двухатомной моле-

кулы это кривая, изображенная на рис. 2, где  $V(R_{\alpha\beta}(Q))$  – значение кулоновской энергии отталкивания ядер, которая также, очевидно, должна зависеть только от относительного расположения ядер и является, следовательно, функцией нормальных координат. Величина  $E'_e$  характеризует полную энергию молекулы в зависимости от ее геометрии. Ясно, что если соответствующая поверхность будет иметь минимум, то возможно устойчивое состояние молекулы с геометрией, отвечающей этому минимуму. Если же поверхность такова, что такого минимума нет, то устойчивое состояние невозможно. Потенциальная энергия будет своя для каждого электронного состояния, отвечающая данному собственному значению  $E_e$ . Поскольку вклад ядерного члена  $V(R_{\alpha\beta}(Q))$  в  $E'_e$  для различных электронных состояний будет одним и тем же (для одной и той же системы нормальных координат), то все различные виды потенциальных поверхностей для разных электронных состояний будут определяться только  $E_e(Q)$ . Функция  $E_e(Q)$  является решением уравнения Шрёдингера для электронной волновой функции состояния многоатомной молекулы (аналог уравнения (28) для двухатомной молекулы).

Молекулы разделяют на линейные, у которых все ядра лежат на одной прямой ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), плоские – ядра которых лежат в одной плоскости ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) и неплоские – ядра которых образуют пространственную структуру (рис. 3).

Молекула может обладать центром симметрии, плоскостями и осями симметрии ( $n$ -го порядка, если при повороте вокруг этой оси на угол  $2\pi/n$  система переходит в себя).

Если молекула состоит из  $N$  атомов, то число колебательных (внутренних) степеней свободы равно  $3N - 6$  (6 степеней свободы принадлежат поступательному и вращательному движению молекулы как целого) в общем случае, и  $3N - 5$  в частном случае линейной

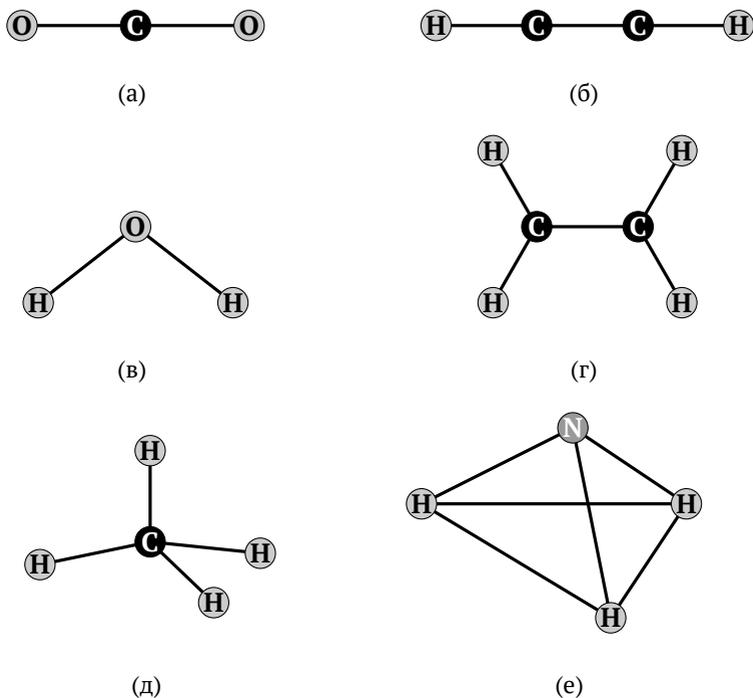


Рис. 3. Структура некоторых молекул:  
 линейные – (а) двуокись углерода  $\text{CO}_2$  и (б) ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;  
 плоские молекулы – (в) вода  $\text{H}_2\text{O}$  и (г) этилен  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;  
 неплоские молекулы – (д) метан  $\text{CH}_4$  и (е) аммиак  $\text{NH}_3$ .

молекулы. Каждой колебательной степени свободы в гармоническом приближении соответствует нормальное колебание с определенной частотой  $\omega_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ).

Если нескольким нормальным колебаниям соответствует одна и та же частота  $\omega_i$ , то ее называют кратной частотой, а соответствующие колебательные состояния – вырожденными. Вырождение обусловлено свойствами симметрии молекулы.

Для молекул низшей симметрии (не имеющих осей симметрии выше второго порядка  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) все частоты колебаний различны.

Для молекул средней симметрии (имеющих оси симметрии выше второго порядка, например линейные) имеются дважды вырожденные колебания. Молекулы высшей симметрии имеют также и трижды вырожденные колебания.

В гармоническом приближении энергия колебательных уровней молекулы определяется суммой колебательных энергий гармонических осцилляторов по всем колебательным степеням свободы, возбужденным в данном электронном состоянии:

$$E^{(0)} = \sum_i \hbar\omega_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right), \quad (31)$$

где  $v_i = 1, 2, 3, \dots$  – колебательные квантовые числа,  $d_i$  – степень вырождения  $i$ -го колебания.

Кубические и квадратичные члены разложения потенциальной поверхности электронного терма во втором приближении теории возмущений дают вклад в энергию:

$$E^{(2)} = \sum_{i,j} \hbar\omega_{i,j} \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left( v_j + \frac{d_j}{2} \right), \quad (32)$$

где  $\omega_{i,j}$  – постоянная ангармоничности  $j$ -го колебания.

На рис. 4 стрелками показаны колебания молекул различных видов симметрии. Среди колебаний есть такие, которые обусловлены изменением межъядерного расстояния (длиной связи), – это **валентные** колебания. Колебания, при которых происходит деформация угла между химическими связями, называют **деформационными**. Колебания могут сопровождаться сохранением симметрии – **симметричные** колебания, либо ее нарушениями – **антисимметричные** колебания (рис. 4).

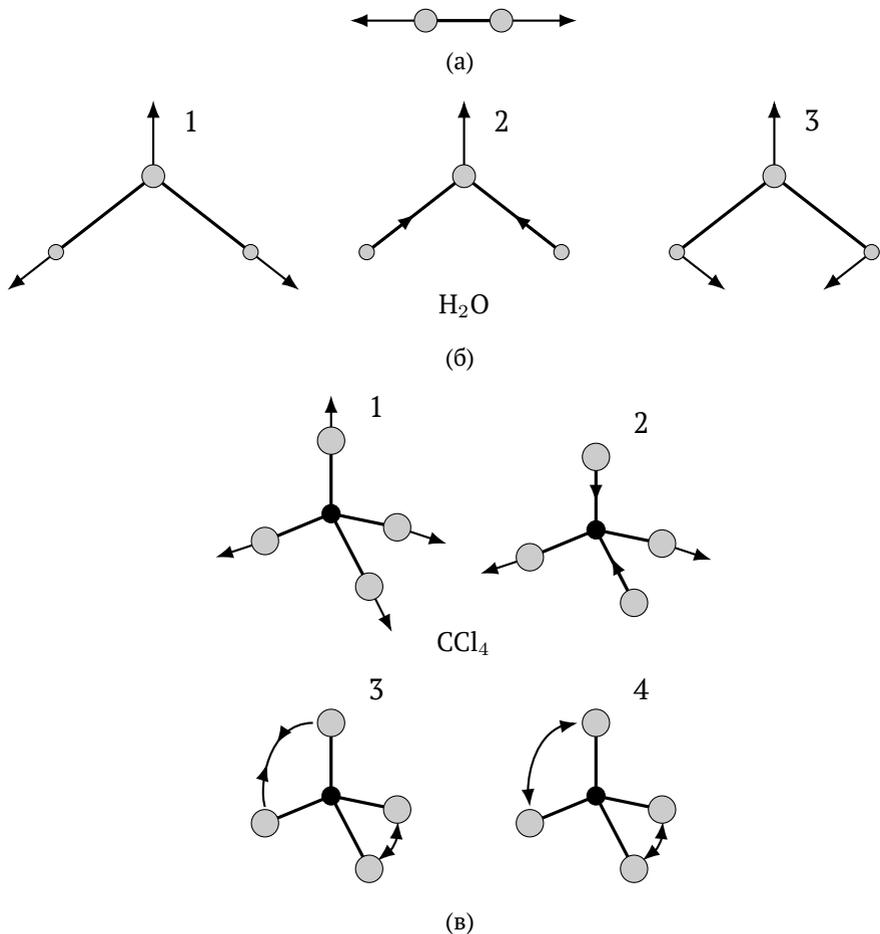


Рис. 4. Схематическая картина колебаний молекул:

(а) двухатомная молекула;

(б) молекула  $H_2O$ : 1 – симметричное валентное колебание, 2 – антисимметричное валентное колебание, 3 – деформационное колебание;

(в) молекула  $CCl_4$ : 1 – симметричное валентное колебание, 2 – антисимметричное валентное колебание, 3,4 – деформационные колебание.

Как уже отмечалось, в основе теории колебательных спектров лежит представление о молекуле как о системе материальных точек, совершающих колебания около положения равновесия. Эта теория позволяет связать частоты колебаний, непосредственно определенных по частотам линий в спектре КР, с константами упругой связи, характеризующими взаимодействие атомов в молекулах.

Для ряда симметричных молекул можно легко получить оценку величин отдельных ее параметров, если задачу о многоатомной молекуле свести к оценке характеристик двухатомной молекулы. Проиллюстрируем такой подход на примере молекулы  $\text{CCl}_4$ .

Атомы хлора расположены в вершинах правильного тетраэдра. Полагая, что нормальные колебания  $\text{CCl}_4$  не зависят друг от друга и рассматривая только валентно-симметричные колебания C – Cl получим следующее.

Связь атомов в молекуле осуществляется внешними электронами, которые становятся общими для обоих атомных остовов. Поэтому в определенном приближении электронную энергию можно рассматривать как оценку величины энергии связи – энергии диссоциации, то есть

$$E_{diss} = E(R_\infty) - E(R_0) \approx E_e = \frac{\hbar^2}{2m_e R_0^2} \quad (33)$$

Электронный терм молекулы (рис. 2) вблизи минимума можно считать потенциалом гармонического осциллятора:

$$E_e(R) = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2, \quad (34)$$

где  $k$  – константа упругой связи. Экстраполяция до значений энергии, где можно приближенно положить  $E(R_1) \approx E(\infty)$  позволяет свя-

зять величину  $R_1$  с энергией диссоциации

$$E_{diss} \approx \frac{1}{2}k(R_1 - R_0)^2, \quad (35)$$

и считать, что молекула диссоциирует, когда амплитуда колебаний ядер превышает величину  $R_1 - R_0$ .

Эмпирически удалось установить, что для многих двухатомных молекул разность  $R_1 - R_0$  хорошо описывается соотношением:

$$R_1 - R_0 \approx \frac{R_0}{\sqrt{N}}, \quad (36)$$

где  $N$  – полное число электронов на заполненных оболочках атомных остовов в молекуле. Используя выражения (33)-(36), оценим размер молекулы как

$$R_0 \approx \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_i}} \left( \frac{N}{\mu m_e} \right)^{1/4}, \quad (37)$$

где  $\omega_i = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  – частота валентно-симметричных колебаний  $CCl$ ,  $\mu$  – приведенная масса ядер молекулы  $CCl$ .

Зная равновесное расстояние  $R_0$ , при помощи (33) оценим энергию диссоциации

$$E_{diss} \approx \frac{\hbar^2}{2m_e R_0^2} \approx \frac{\hbar \omega_i}{2} \sqrt{\frac{\mu}{m_e N}}, \quad (38)$$

и константу упругой связи

$$k \approx \frac{\hbar^2}{m_e R_0^4} N, \quad (39)$$

а энергию связи молекулы  $\text{CCl}_4$  с помощью соотношения

$$E_{\text{св}} \approx 4E_{\text{diss}} \approx 2\hbar\omega_i \sqrt{\frac{\mu}{m_e N}} \quad (40)$$

## 5 Экспериментальная установка

Для возбуждения спектра КР света необходим источник линейчатого спектра с интенсивными, достаточно далеко отстоящими друг от друга линиями. До недавнего времени для этой цели в основном применяли ртутные лампы. С появлением оптических квантовых генераторов, в частности, газовых лазеров, открылись возможности их широкого применения для возбуждения спектров КР. Высокая монохроматичность, большая интенсивность, малая расходимость лазерного излучения заметно упростили условия исследования спектров КР. Облегчена регистрация (более интенсивных линий КР), расшифровка (одна частота  $\omega_0$ ) спектров КР, значительно снижен фон в спектре КР (по сравнению со спектрами КР при их возбуждении ртутными и другими лампами), улучшены условия исследований малых количеств веществ. Поэтому в настоящей лабораторной работе для возбуждения спектров КР используется газовый гелий-кадмиевый лазер типа ГКЛ-50.

Интенсивность линий КР пропорциональна интенсивности пучка света возбуждающего спектр КР и числу рассеивающих свет молекул вещества. Задачи исследований спектров КР (температурная зависимость спектров КР, количество, агрегатное состояние свойства вещества и др.) определяют требования к кювете и условиям ее освещения.

В лабораторной работе используется стеклянная цилиндрическая кювета (рис. 5), имеющая рабочий объем  $50 \text{ см}^3$  и диаметр 2 см. Часть кюветы 1, обращенная к спектрографу снаружи покрыта отражаю-

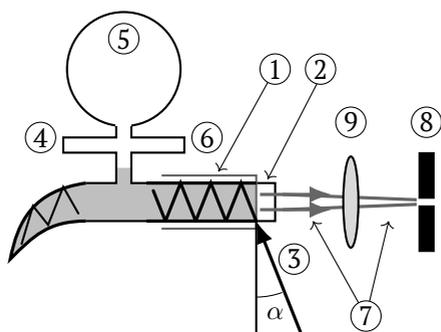


Рис. 5. Схема кюветы: 1 – часть кюветы, покрытая слоем отражающим свет; 2 – прозрачное окно; 3 – луч лазера; 4 – отросток для заполнения колбы веществом; 5 – колба; 6 – отросток для откачки кюветы; 7 – рассеянный свет; 8 – входная щель спектрографа; 9 – линза.

шим свет слоем (алюминий), на который для его закрепления нанесен слой нитролака. Остальная поверхность кюветы снаружи покрыта черной нитрокраской, хорошо поглощающей свет, чтобы отраженное стенками кюветы излучение лазера не попало в щель спектрографа. Обращенный к спектрографу торец кюветы закрыт плоскопараллельным прозрачным окошком 2. Луч лазера 3 под малым углом  $\alpha$  попадает в кювету снизу, отражается от верхней, затем от нижней и т.д. стенок кюветы до тех пор, пока не поглотится в узкой (зачерненной) части. Отросток 4 и колбочка 5 используются для заполнения кюветы очищенным веществом (жидкостью). Сначала в тщательно вымытую кювету через отросток 4 исследуемая жидкость ( $\text{CCl}_4$ ) заливается в колбочку 5, которая затем замораживается.

После этого кювета через отросток 6 откачивается и отпаивается. Далее жидкость посредством нагрева в колбе 5 до температуры кипения перегоняется в охлаждаемую кювету т.е. еще раз очищается от возможных примесей (они создают помехи при исследованиях).

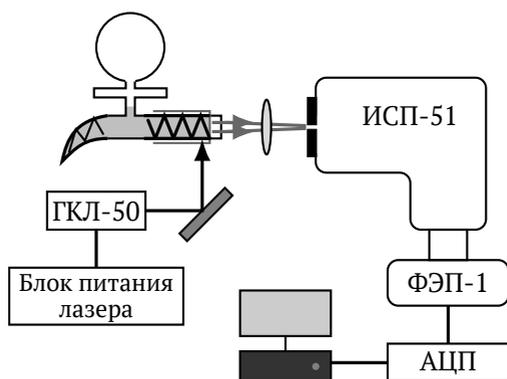


Рис. 6. Блок-схема экспериментальной установки.

В лабораторной работе при освещении кюветы лазером применяется один из вариантов *схемы*  $90^\circ$  – луч лазера проходит через кювету с исследуемым веществом в направлении, перпендикулярном линии наблюдения (рис. 5).

Для наблюдения колебательных спектров КР не требуется спектрографов высокого разрешения. Однако, так как линии КР малоинтенсивны, спектрографы должны быть высококачественными, а именно, их оптические и иные детали (линзы, призмы решетки, оправы, ножи щелей и т.п.) не должны создавать фона (из-за рассеяния на них света), который создает серьезные помехи при наблюдении слабых спектров КР. Кроме того, спектрографы должны быть светосильными.

В связи, с этим в последнее время широко используют методы фотоэлектрической регистрации спектров КР, которые, благодаря своим преимуществам, в значительной мере, вытеснили фотографические методы, требующие длительной экспозиции.

Блок-схема экспериментальной установки для получения и исследования спектров КР представлена на рис. 6.

Непрерывное монохроматическое излучение от источника (ГКЛ-50) на длине волны  $\lambda = 4416 \text{ \AA}$  попадает на поворотное зеркало, которое направляет его на стенку кюветы. След лазерного луча в исследуемой жидкости хорошо наблюдается визуально со стороны плоского окошка кюветы.

Поскольку линии КР слабо интенсивны, то необходимо в спектрограф направить наибольшую часть света, рассеянного молекулами  $\text{CCl}_4$ . Для этой цели служит конденсор, который располагается на двойном фокусном расстоянии ( $f = 94 \text{ мм}$ ) как от входной щели спектрографа, так и от объекта (область рассеяния). При этом от кюветы – объемного источника излучения собирается максимум рассеянного света и направляется в спектрограф. Кроме того, такая схема сбора света от кюветы существенно уменьшает фон в спектре КР, возникающий от излучения, рассеянного стенками кюветы.

В лабораторной работе используется спектрограф ИСП-51 с фотоприставкой ФЭП-1. Рассеянный свет, направляемый на входную щель спектрографа разлагается его призмной системой в спектр. При повороте призмной системы спектрографа различные участки спектра последовательно попадают в выходную щель спектрографа и затем на катод фотоумножителя.

Ток фотоумножителя усиливается (усилителем постоянного тока) и попадает на вход АЦП и затем в компьютер. ФЭП-1 сканирует спектр, который затем изображается на экране монитора. На рис. 7 показан вид колебательного спектра комбинационного рассеяния  $\text{CCl}_4$ .

Интенсивность линии лазера, возбуждающей КР, даже в рассеянном свете велика. Поэтому, во избежание разрушения катода ФЭУ при записи спектра рассеянного света, его интенсивность в окрестности релеевской линии  $\lambda = 4416 \text{ \AA}$  должна быть значительно ослаб-

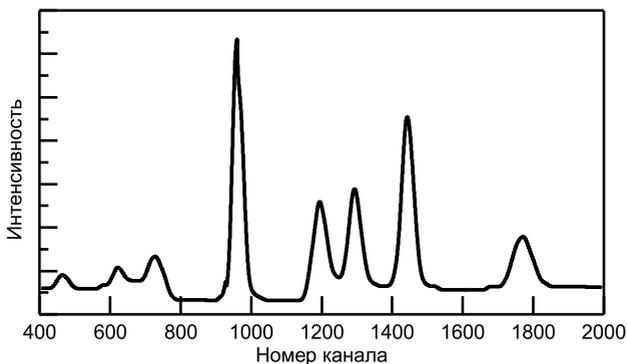


Рис. 7. Колебательный спектр комбинационного рассеяния  $\text{CCl}_4$ . Релеевская линия – канал 960.

лена. Для этого для ослабления интенсивности лазерного излучения необходимо в процессе записи спектра в окрестности релеевской линии на пути лазерного луча непосредственно у выходного окна лазера разместить поляриод.

## 6 Задание

1. Получить и расшифровать спектр комбинационного рассеяния молекул  $\text{CCl}_4$ .
2. Проверить зависимость (11).
3. Рассчитать равновесное расстояние  $R_0$ , энергию диссоциации  $E_{diss}$ , константу упругой связи  $k$  и энергию связи  $E_{св}$ .

Данная страница оставлена пустой специально

*Учебное издание*

Горяга Георгий Иванович  
Дегтерёва Валентина Васильевна  
Красильников Сергей Сергеевич  
Красильникова Нина Акимовна  
Паршинцев Александр Александрович  
Чопорняк Дмитрий Борисович

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙАНИЕ СВЕТА.  
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4.

Оригинал-макет подготовлен авторами

Редактор серии и иллюстрации: *Н.В. Колотинский*

Подписано в печать 16.09.2022.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Усл. печ. лист. 1,86. Тираж 25 экз. Заказ № 76.

Отпечатано в Отделе оперативной печати Физического  
факультета МГУ