

Спектроскопия

Спектроскопия 04: Комбинационное рассеяние света



Павел В. Зинин

История открытия

Как хорошо известно, по крайней мере, в России, комбинационное рассеяние света, это очень интересное и важное с точки зрения применений физическое явление, было в 1928 г. открыто практически одновременно и совершенно независимо Г.С.Ландсбергом и Л.И.Мандельштамом в Москве и Ч.В.Раманом и К.С.Кришнаном в Калькутте (Индия). Однако Нобелевскую премию по физике за 1930 г. получил один Раман, а эффект, о котором идет речь, обычно называют эффектом Рамана.

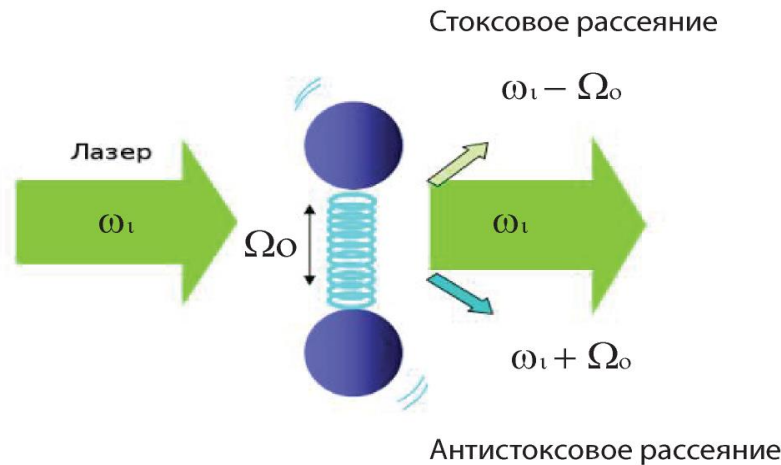
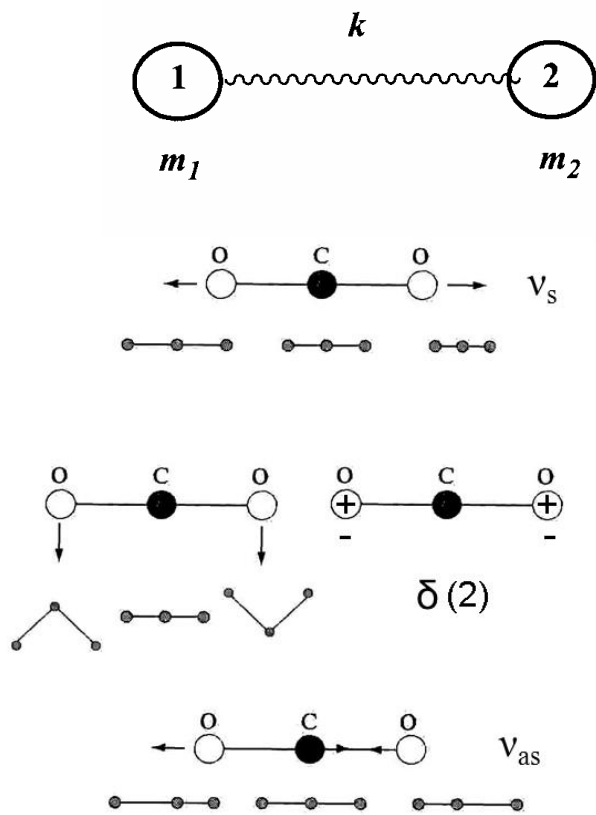


Схема переходов для процессов неупругого (S - Стоксового и AS - анти-Стоксового) и Рэлеевского рассеяния света.

Новое явление состоит в том, что при пропускании монохроматического света с частотой ν_0 через оптически неоднородную среду возникает рассеяние с измененным спектральным составом: в спектре рассеянного излучения помимо линии с частотой ω_i появляется ряд дополнительных линий-спутников, расположенных симметрично относительно центральной линии, частота которой совпадает с частотой ω_i падающего излучения. Это явление получило название комбинационного рассеяния света. Линии с частотами $\Omega_o > \omega_i$ (соответственно, длины волн меньше ν_0) называются фиолетовыми спутниками, а линии с частотами $\Omega_o < \omega_i$ — красными. Опыт показывает, что интенсивность красных спутников значительно больше интенсивности фиолетовых).

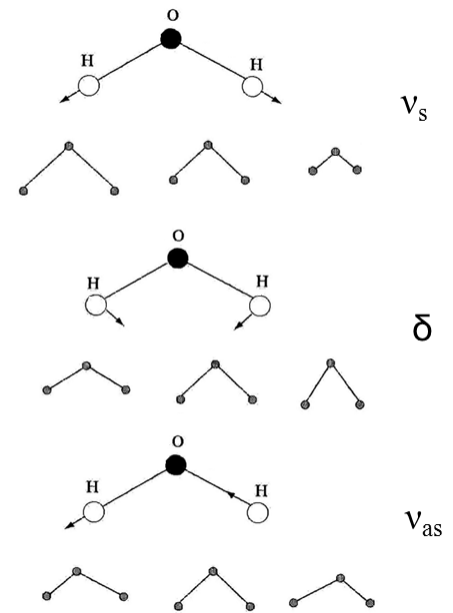
Нормальные колебания молекул CO₂ и H₂O

Рассмотрим молекулу, состоящую из двух атомов. Связь между атомами можно рассматривать как простую пружину, с упругой константой k . Хорошо известное уравнение для пружины (Закон Гука): $F = -kx$. Частота собственных колебаний такой упругой системы можно описать используя уравнения движения двух атомов под действием восстанавливающей упругой силы F .



$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{cm}^{-1}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



Нормальные колебания молекул CO_2 и H_2O

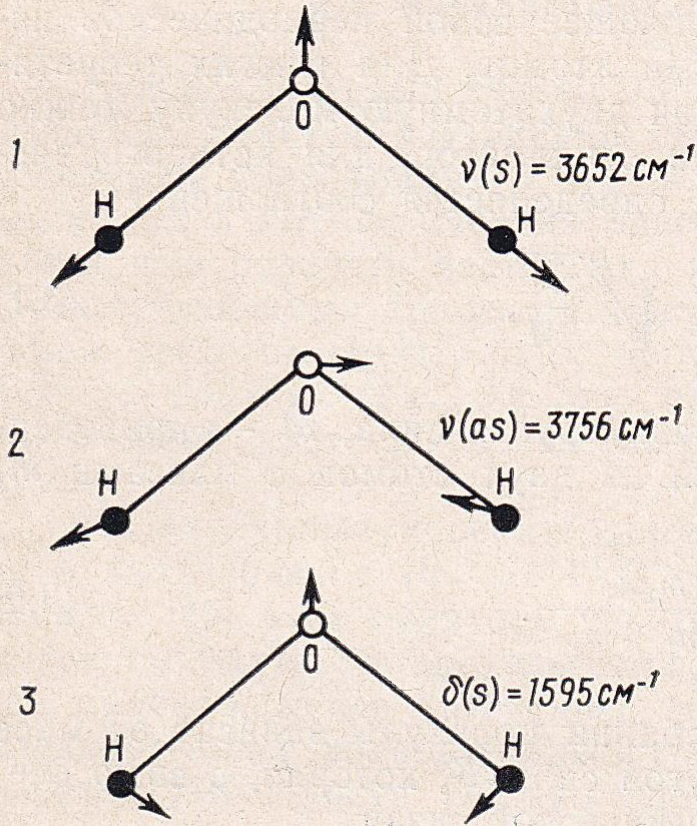


Рис. 36. Нормальные колебания молекулы H_2O

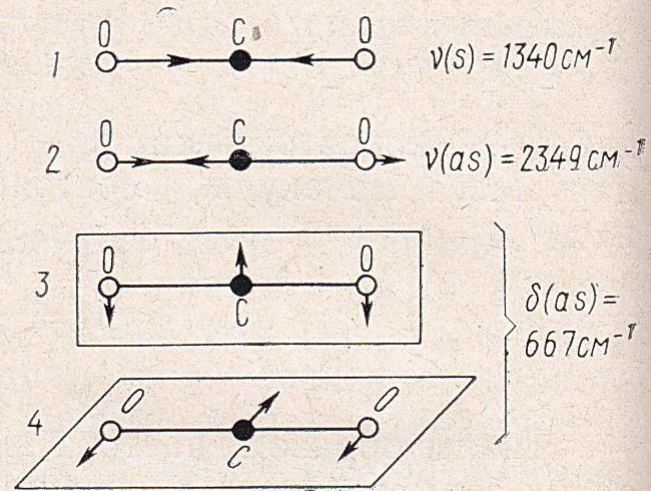


Рис. 37. Нормальные колебания молекулы CO_2

История открытия

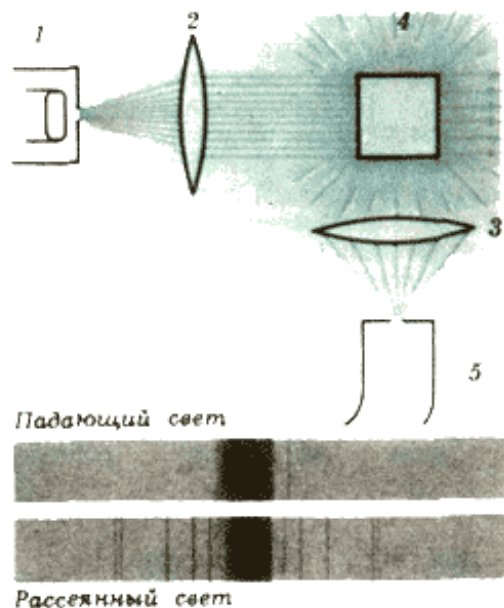


Схема эксперимента, в котором было обнаружено комбинационное рассеяние света в кристаллах.

1 — ртутная лампа; 2, 3 — линзы; 4 — кристалл; 5 — спектрограф.



**Леонид Исаакович
Мандельштам**

В 1925 году, после прихода Л. И. Мандельштама в Московский университет, он, совместно с Г. С. Ландсбергом, приступил к экспериментам по исследованию молекулярного рассеяния света в кристаллах.

Трудности были весьма велики. Надо было, прежде всего, надежно выделить слабое молекулярное рассеяние, «забиваемое» обычно сильным рассеянием света на дефектах структуры кристаллов. Здесь Г. С. Ландсберг применил остроумный прием. С повышением температуры растет скорость теплового движения атомов, молекул или ионов вещества, а это приводит к росту величины флуктуации. С ростом же величины флуктуации увеличивается интенсивность молекулярного рассеяния. Вместе с тем рассеяние на дефектах кристалла не зависит от температуры. Поэтому повышение температуры образца позволяет выделить молекулярное рассеяние в «чистом виде». Именно этот факт и предложил использовать Ландсберг. <http://www.initeh.ru/txt/fmand05.shtml>

История открытия

Однако в МГУ не было спектральной аппаратуры, способной обнаружить малые изменения частоты, соответствующие эффекту Манделъштама Бриллюэна (рассеяние света на тепловых фононах). Манделъштам и Ландсберг пытались обойти это затруднение, используя довольно грубый спектрограф. Как это ни удивительно, грубость аппаратуры сыграла положительную роль, приведя к открытию совершенно нового, важного явления — комбинационного рассеяния света. При комбинационном рассеянии, КР, возникают большие изменения частоты, на несколько порядков превышающие эффект Манделъштама—Бриллюэна. Чувствительная аппаратура, необходимая для наблюдения этого эффекта, оказалась бы слишком «деликатной» для обнаружения КР.

Первые снимки спектров КР были получены в МГУ в 1927 году. Однако первое сообщение о сделанном открытии было отправлено в печать только 6 мая 1928 года. Задержка была вызвана необычайно высокой требовательностью Л. И. Манделъштама к уровню своих публикаций. Время ушло на проведение контрольных опытов, подтвердивших реальность наблюдаемого явления, и на нахождение правильного его объяснения. В результате этой задержки сообщение индийского физика Рамана об открытии аналогичного явления при рассеянии света в жидкостях опередило сообщение советских физиков на пару месяцев.



**Григорий Самуилович
Ландсберг**



Спектр ртутной лампы (а) и спектр рассеянного света (б).

История открытия

Большинством крупных физиков (Резерфорд, Борн и др.) было признано, что открытие комбинационного рассеяния сделано Ландсбергом и Мандельштамом в кристаллах и Раманом в жидкостях независимо друг от друга и практически одновременно. Однако в 1930 году Нобелевская премия за это открытие была присуждена одному Раману, что было явной несправедливостью.

Мандельштам и Ландсберг искали модуляцию рассеянного света акустической ветвью частот, а обнаружили результат модуляции рассеянного света оптической ветвью частот.

Раман и Кришнан основываясь на аналогии с эффектом Комптона, предположили, что при рассеянии света будет возникать также какая-то составляющая с более низкой частотой. Для проверки этой гипотезы они наблюдали рассеяние солнечного света в ряде жидкостей и паров с помощью светофильтров. При этом авторы и пришли к заключению о наличии искомой компоненты света с пониженной частотой (Nature 31 марта, 2028).



**Чандрасекхара Венката
Раман**

История открытия

Именно эта заметка, датированная 16 февраля, ассоциируется обычно в иностранной литературе с открытием комбинационного рассеяния света. Мы не можем с этим согласиться. Во-первых, используя непрерывный спектр солнечного излучения, нельзя, конечно, обнаружить появление комбинационных сателлитов, да авторы на это и не претендуют.

Во-вторых, как теперь хорошо известно, в общем потоке рассеянного света в жидкостях свет суммарного комбинационного рассеяния составляет лишь несколько процентов от света рэлеевского рассеяния. Гинзбург В. Л., Фабелинский И. Л. Еще раз к истории открытия комбинационного рассеяния света // Трибуна «Успехов физических наук». № 16

G. Landsberg and L. Mandelstam, A novel effect of light scattering in crystals, *Naturwissenschaften*, **16**, 557 (1928).

A New Type of Secondary Radiation.

If we assume that the X-ray scattering of the 'unmodified' type observed by Prof. Compton corresponds to the normal or average state of the atoms and molecules, while the 'modified' scattering of altered wave-length corresponds to their fluctuations from that state, it would follow that we should expect also in the case of ordinary light two types of scattering, one determined by the normal optical properties of the atoms or molecules, and another representing the effect of their fluctuations from their normal state. It accordingly becomes necessary to test whether this is actually the case. The experiments we have made have confirmed this anticipation, and shown that in every case in which light is scattered by the molecules in dust-free liquids or gases, the diffuse radiation of the ordinary kind, having the same wave-length as the incident beam, is accompanied by a modified scattered radiation of degraded frequency.

The new type of light scattering discovered by us naturally requires very powerful illumination for its observation. In our experiments, a beam of sunlight was converged successively by a telescope objective of 18 cm. aperture and 230 cm. focal length, and by a second lens of 5 cm. focal length. At the focus of the second lens was placed the scattering material, which is either a liquid (carefully purified by repeated distillation in *vacuo*) or its dust-free vapour. To detect the presence of a modified scattered radiation, the method of complementary light-filters was used. A blue-violet filter, when coupled with a yellow-green filter and placed in the incident light, completely extinguished the track of the light through the liquid or vapour. The reappearance of the track when the yellow filter is transferred to a place between it and the observer's eye is proof of the existence of a modified scattered radiation. Spectroscopic confirmation is also available.

Some sixty different common liquids have been examined in this way, and every one of them showed the effect in greater or less degree. That the effect is a true scattering and not a fluorescence is indicated in the first place by its feebleness in comparison with the ordinary scattering, and secondly by its polarisation, which is in many cases quite strong and comparable with the polarisation of the ordinary scattering. The investigation is naturally much more difficult in the case of gases and vapours, owing to the excessive feebleness of the effect. Nevertheless, when the vapour is of sufficient density, for example with ether or amylene, the modified scattering is readily demonstrable.

C. V. RAMAN,
K. S. KRISHNAN.

216 Bowbazar Street,
Calcutta, India,
Feb. 16.

Facsimile of paper by Raman and Krishnan (published 31 March 1928 in *Nature*, vol. 121, page 501)

"A new type of Secondary Radiation"

C. V. Raman and K. S. Krishnan
Nature, **121**, 501, March 31, 1928

Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Kristallen.

Bei dem Studium der molekularen Lichtzerstreuung in festen Körpern, welches zur Klärung der Frage vorgenommen wurde, ob dabei eine Wellenlängenänderung stattfindet, was man nach der Debye'schen Theorie der spezifischen Wärme vermuten kann, haben wir eine neue Erscheinung gefunden, die, wie es uns scheint, ein bedeutendes Interesse beansprucht.

Diese Erscheinung besteht in der Wellenlängenänderung, welche aber von anderer Größenordnung ist, als die von uns erwartete und welche einen ganz anderen Ursprung hat.

Ein intensives Lichtbündel von einer Quecksilberquarzlampe wurde durch ein Quarzkristall gesandt, und das senkrecht zu dem primären Bündel zerstreute Licht wurde mittels eines Quarzspektrographen aufgenommen. Die gewöhnlichen Maßregeln gegen fremdes Licht wurden getroffen¹. Als Vergleichsspektrum diente eine Aufnahme des von schwarzem Samtreflektierten Lichtes. Expositionszeit von 2—14 Stunden. Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Quarzstücken ausgeführt. Es erwies sich, daß auf allen Spektrogrammen alle Quecksilberlinien von je einem deutlich ausgeprägten Trabanten von etwas größerer Wellenlänge begleitet waren, und außerdem noch bei jeder Linie zwei oder drei weniger ausgeprägte andeutungsweise zum Vorschein kamen. In dem Vergleichsspektrum war keine Spur dieser Trabanten zu sehen. Fig. 1 gibt eines der Spektrogramme wieder. Die angeführten Ausmessungen der Spektrogramme zeigen für den stärkeren Trabanten folgende Wellenlängenänderung:

Tabelle 1.

λ in Å	$\Delta\lambda$	
	beobachtet	berechnet
3536	08,30	30,8
3130	.. 47	47,0
3550	.. 61	64,0

Wir haben verschiedene Kontrollversuche angestellt, um festzustellen, daß die beobachteten Linien nicht von einem zufälligen falschen Licht herrühren. Der folgende Versuch scheint uns entscheidend zu sein. Zwischen dem zerstreueten Quarzkristall und dem Spektrographenspalt wurde ein Quarzgefäß mit Quecksilberdampf eingeschaltet, welcher die Linie 2536 Å



I. Das Spektrum des zerstreuten Lichtes.
II. Das Vergleichsspektrum.

strom vollständig absorbiert. Auf dem Spektrogramm haben wir diese Linie nicht mehr erhalten, wohl aber ihre Trabanten. Das beweist sicher, daß diese Trabanten wirklich eine andere Wellenlänge haben als die Grundlinie.

Wir halten es für verfrüht, schon jetzt eine definitive Deutung der geschilderten Erscheinung zu geben. Eine der möglichen theoretischen Deutungen besteht vielleicht in folgendem: Bei der Zerstreuung des Lichtes können einige eigene ultrarote Frequenzen des Quarzes auf Kosten der Energie des zerstreuten Lichtes angeregt werden und dadurch würde die Energie der zerstreuten Quanten und folglich ihre Frequenz um die Größe der entsprechenden infraroten Quanten abnehmen. Geht man dabei von der Frequenz, welche der Wellenlänge $\lambda = 20,7 \mu$ entspricht, aus, so erhält man eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und tatsächlich beobachteten Werten (s. Tab. 1).

Ob und wie weit die von uns beobachtete Erscheinung mit der von RAMAN² erst kürzlich beschriebenen in Zusammenhang steht, können wir zur Zeit noch nicht beurteilen, weil seine Schilderung zu summarisch ist.

Moskau, Institut für theoretische Physik der I. Universität, den 6. Mai 1928.

G. LANDSBERG, L. MANDELSTAM.

Anmerkung bei der Korrektur. Wir haben inzwischen das im Kalkspat zerstreute Licht untersucht und dieselbe Erscheinung beobachtet. Die Wellenlängenänderung ist hier größer als im Quarz. Sie würde einer Infrarotenfrequenz von $\lambda = 9,1 \mu$ entsprechen.

¹ G. LANDSBERG, Zeitschr. f. Physik **43**, 773, 1927; **45**, 442, 1927.

Fig. 1.1 (b) Facsimile of paper by Landsberg and Mandelstam (published 13 July 1928 in *Naturwissenschaften*, vol. 16, page 557)

Классический подход описания КР

В поле световой волны, точнее ее электрической составляющей, электроны внутри молекулы совершают колебания и молекула приобретает зависящий от времени индуцированный дипольный момент. Рассмотрим для простоты сначала модель воздействия электрического поля постоянной напряженности на молекулу. Под воздействием электрического поля E молекула приобретает индуцированный дипольный момент p . Величина наведенного дипольного момента является функцией напряженности электрического поля.

$$p = \alpha E ,$$

где α называется поляризуемостью молекулы или кристалла. В определенных случаях α имеет тензорный характер поляризуемости с классической точки зрения определяется мгновенным положением атомных ядер. Сами ядра совершают тепловое колебательное движение, поэтому поляризуемость меняется около среднего значения, соответствующего равновесному положению ядер в такт этим колебаниям. Соответственно тензор поляризуемости α с классической точки зрения определяется мгновенным положением атомных ядер.

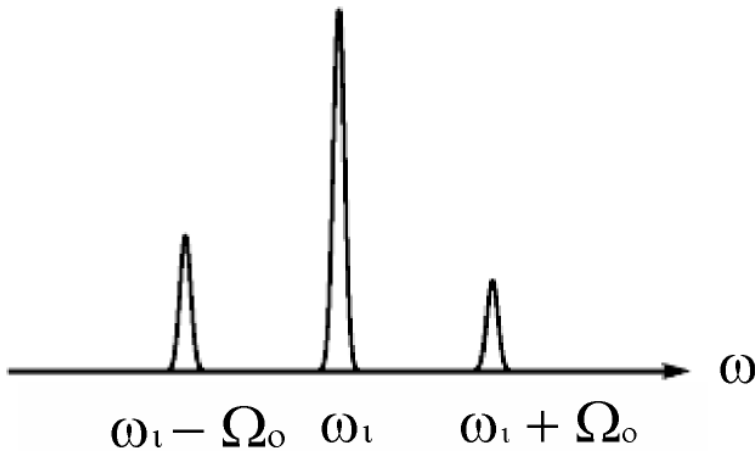
Рассмотрим теперь взаимодействие колеблющейся молекулы с электромагнитным излучением. Поляризуемость является характеристикой молекулы, поскольку зависит от ее строения. Частота падающего излучения примерно на два порядка выше частоты собственных колебаний молекулы, поэтому можно считать, что поляризуемость меняется медленно по сравнению с изменением электромагнитного поля и соответственно зависит только от взаимного расположения ядер. Полагая, что поляризуемость зависит от расстояния между ядрами по нормальной координате q можно разложить зависимость α от q в ряд:

$$\alpha(q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q$$

Классический подход описания КР

Ограничимся моделью гармонического осциллятора, в этом случае координата q меняется по закону $q = q_0 \cos(\Omega_o t + \delta)$, δ - где начальная фаза колебания молекулы, Ω , ω -циклические частоты, t – время. Под влиянием падающего излучения $E = E_0 \cos(\omega_i t)$ величина наведенного дипольного момента будет определяться выражением

$$p(t) = \alpha E = \alpha(0) E_0 \cos(\omega_i t) + 1/2 \frac{\partial \alpha}{\partial q} E_0 q_0 [\cos((\omega_i - \Omega_o) + \delta) + \cos((\omega_i + \Omega_o) + \delta)] t$$



Соотношение амплитуд стоксова и антистоксова пиков.

Первый член соответствует релеевскому рассеянию, второй определяет появление в спектре новых частот, отстоящих от частоты возбуждающего света на частоту колебания молекулы и сдвинутых в низкочастотную область (стоксова линия) и высокочастотную область (антистоксова линия).

Частоты, на которых располагаются линии спектра рассеянного света, являются комбинациями частот падающего света ω_i и частоты фонона Ω_o . Из-за этого рассеяние и называется комбинационным.

Правило отбора

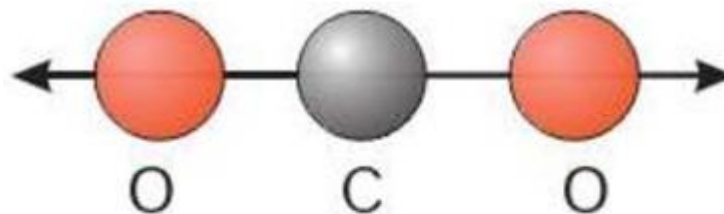
$$p(t) = \alpha E = \alpha(0) E_i \cos(\omega_i t) + 1/2 \frac{\partial \alpha}{\partial q} E_o q_o [\cos((\omega_i - \Omega_o) + \delta) + \cos((\omega_i + \Omega_o) + \delta)] t$$

Первый член описывает осциллирующий диполь, который дает излучение с частотой ω_0 и соответствует релеевскому рассеянию. Второй член объясняет комбинационное рассеяние с частотами $\omega_i + \Omega_o$ (антистоксова линия) и $\omega_i - \Omega_o$ (стоксова линия). Если производная равна нулю, то второй член исчезает. Таким образом, если поляризуемость при колебании не меняется, то последнее неактивно в КР.

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0}$$

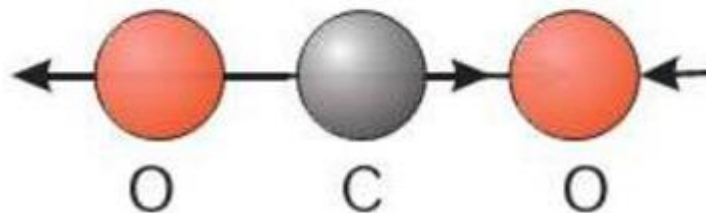


$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0} \neq 0$$



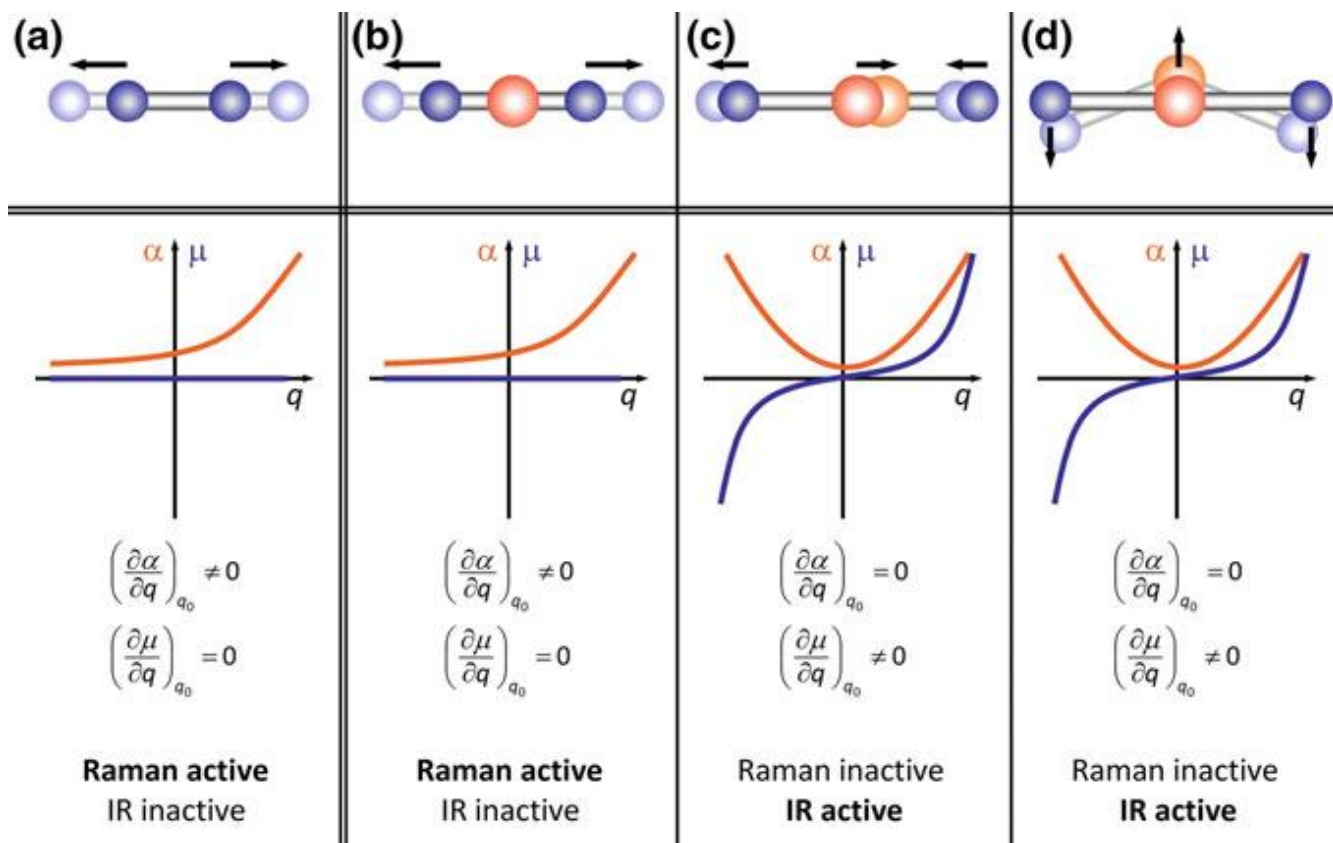
1340 cm^{-1}

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0} = 0$$



2349 cm^{-1}

Правило отбора



Схематически изображены производные поляризуемости (красный) и дипольного момента (синий) для нормальных мод двух (а) и трех атомных молекул (b–d). На основе этих интуитивных соображений можно сделать выводы об ИК-и КР активности мод

Классический подход описания КР

Главные выводы из классической модели:

1. Частоты сателлитов отличаются от частоты возбуждающей их линии на $\Delta\omega = \omega_i - \Omega_0$. При переходе от одной спектральной линии первичного пучка к другой совокупность значений $\Delta\omega$ остается *одной и той же*. Она характерна для рассматриваемого вещества и меняется только при переходе от одного вещества к другому. Это обстоятельство используется в спектральном анализе методом комбинационного рассеяния света.
2. Каждому сателлиту с частотой $\omega_i - \Omega_0$, смещенной в низкочастотную сторону спектра, соответствует сателлит с частотой $\omega_i + \Omega_0$, смещенной в высокочастотную сторону. Первые сателлиты называются *стоксовыми*, вторые — *антистоксовыми*.
3. Число различных сателлитов и их относительная интенсивность при одной и той же температуре также зависят от рассеивающего вещества. Но *интенсивности антистоксовых сателлитов значительно меньше интенсивностей соответствующих им стоксовых сателлитов и проявляют общую тенденцию к ослаблению по мере увеличения $\Delta\omega$* .
4. Постоянные $\Delta\omega$, характерные для рассматриваемого вещества, совпадают с собственными частотами $\Delta\omega$ *инфракрасных колебаний того же вещества*. Кроме того, нередко интенсивной линии комбинационного рассеяния соответствует слабая линия инфракрасного поглощения и наоборот.
5. Линии комбинационного рассеяния света более или менее *поляризованы*. Степень поляризации различных сателлитов одной и той же линии не одинакова и не находится в прямой связи с поляризацией основной линии рассеянного света. Характер поляризации стоксовых и антистоксовых сателлитов, соответствующих данному значению $\Delta\omega$, *всегда одинаков и не зависит от частоты основной линии*.

Недостатки классического подхода описания КР

Главные выводы из классической модели: Стоксова и антистоксова линии всегда появляются вместе. В отличие от релеевского рассеяния КР некогерентно, т.е. фаза рассеянного света не совпадает с фазой падающего излучения. Это обусловлено тем, что фазы колебаний различных молекул не совпадают.

Классическая теория комбинационного рассеяния недостаточна. Успехи этой теории связаны с относительно большими массами атомных ядер, благодаря чему многие особенности их колебаний правильно передаются уравнениями классической механики. Классическая теория электромагнетизма правильно описывает появление в спектре КР линий-сателлитов, их равноотстоящее положение и некогерентность рассеяния, но не дает ответ, почему в реальности интенсивность антистоксовой линии существенно ниже, и чем обусловлена температурная зависимость интенсивности антистоксовых линий. Наблюдаемая асимметрия интенсивностей получает естественное объяснение в квантовой теории, когда учитывается различие населенностей дискретных колебательных уровней энергии молекулы.

Численно частота КР или комбинационный сдвиг в волновых числах (см^{-1}), рассчитывается по приведенному ниже уравнению

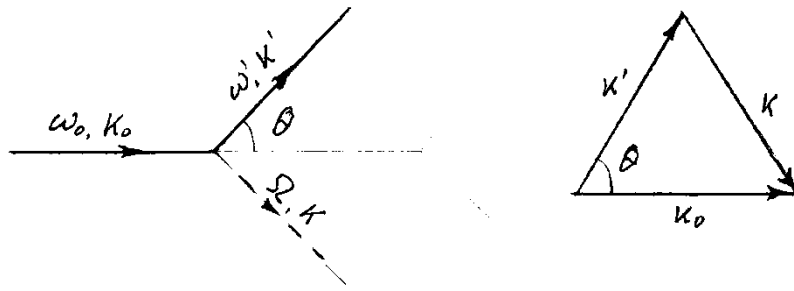
$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_{\text{incident}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{scattered}}}$$

в котором длина волны падающего излучения $\lambda_{\text{incident}}$ и $\lambda_{\text{scattered}}$ измеряются в см

Квантово-механическое рассмотрение

Почти сразу же после появления экспериментальных работ И.Е.Тамм предложил теорию [Тамм. И.Е. Собрание научных трудов, т. 1. М., "Наука", 1975, с.168 - 185.] комбинационного рассеяния, основанную на интерпретации рассеяния света как реакции квазичастиц, происходящей вследствие существования кубического ангармонизма.

В гармоническом приближении квазичастицы не взаимодействуют друг с другом. Ангармонические слагаемые в гамильтониане кристалла, связывающие различные (в частности электромагнитные) колебания, ответственны за взаимодействие между квазичастицами и приводят к процессам рассеяния, а также к реакциям распада квазичастиц и к неупругим столкновениям между ними. С этой точки зрения элементарный процесс стоксова КР можно рассматривать как реакцию распада кванта света на другой квант света и оптический фонон.



Для такой реакции приближенно (с точностью до неопределенности в энергии и квазиимпульсе) выполняются законы сохранения

Рис.1 Элементарный процесс стоксова КР первого порядка. Внизу (сбоку) изображен треугольник волновых векторов, иллюстрирующий закон сохранения квазиимпульса $k \approx 2k_0 \sin \frac{\theta}{2}$.

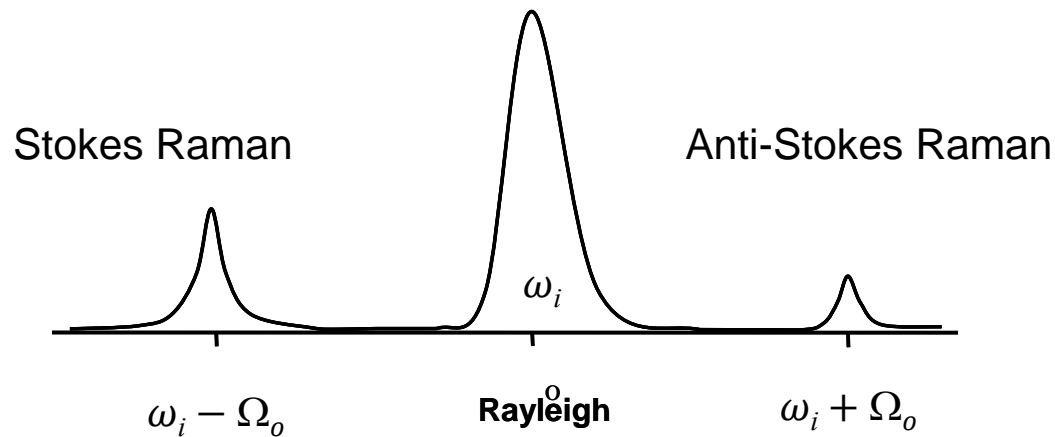
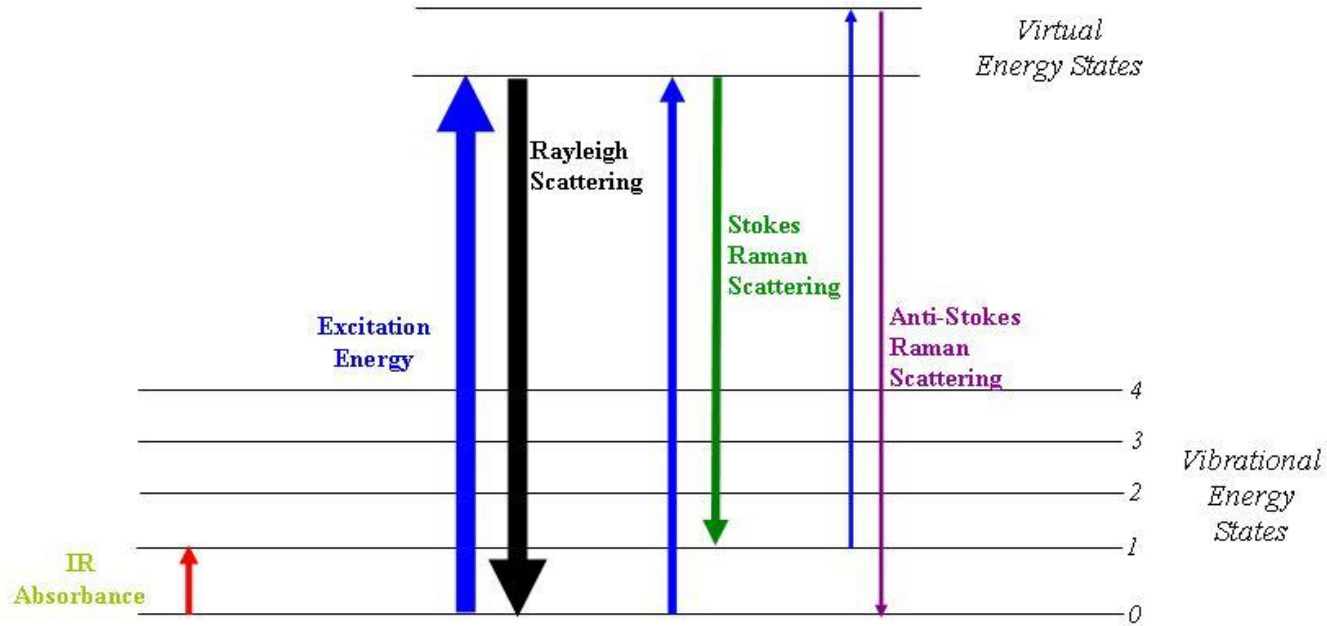
$$\begin{aligned} \hbar\omega_0 &= \hbar\omega' + \hbar\Omega \\ \hbar\vec{k}_0 &= \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{k}; \quad (1) \end{aligned}$$

$$\vec{k}_0, \vec{k}', \vec{k}$$

волновые вектора падающего фотона, рассеянного фотона и фонона соответственно, а

$\hbar\omega_i$ - их энергии.

Квантовомеханический подход

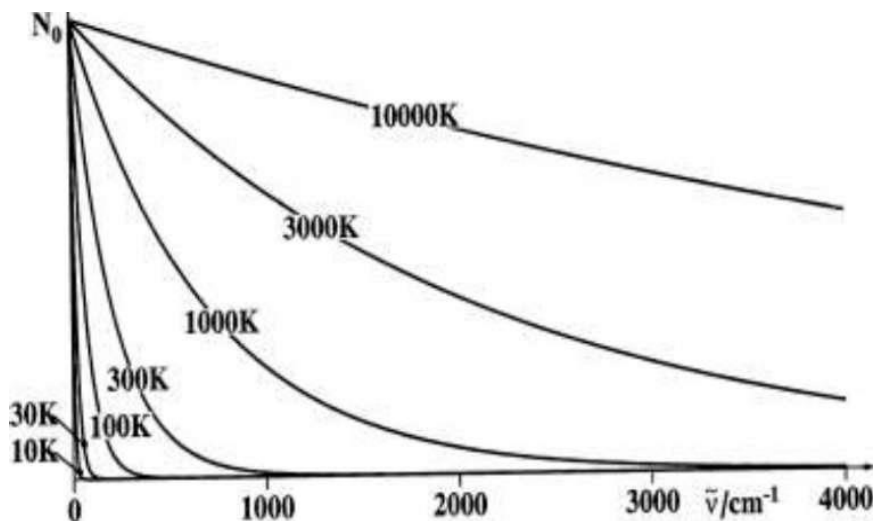
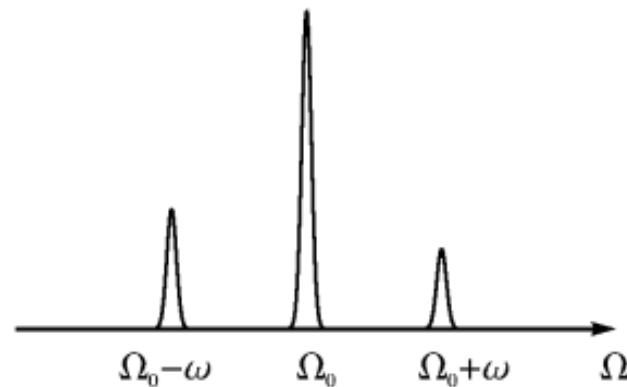


Зависимость интенсивности антистоксовых линий от температуры

Зависимость интенсивности антистоксовской линии от температуры хорошо объясняется в рамках квантовомеханического рассмотрения. Степень заселенности квантовых состояний описывается распределением Больцмана

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{h\omega}{kT}\right)$$

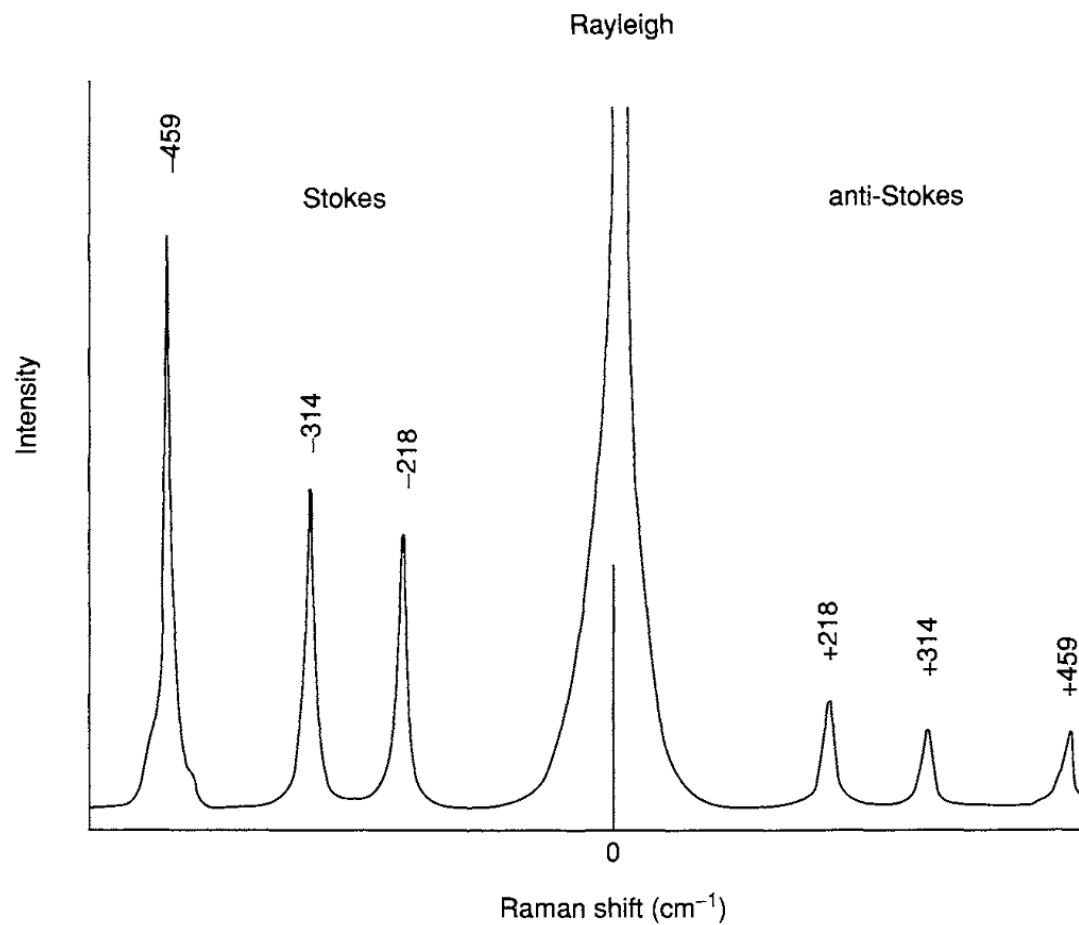
количество молекул, находящихся в данном колебательном состоянии). В отсутствие вырождения для совокупности, состоящей из N молекул, получим следующее соотношение для интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент



$$\frac{I_{ct}}{I_{аст}} = \left[\frac{(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 + \omega)} \right]^4 \exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right)$$

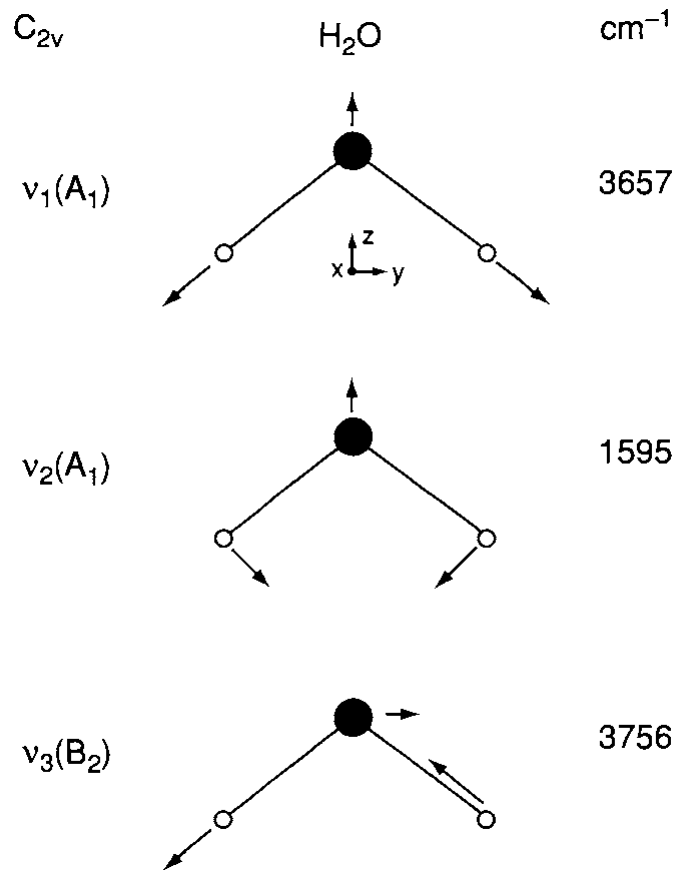
Зависимость интенсивности антистоксовых линий от температуры

Зависимость интенсивности антистоксовых линий от температуры

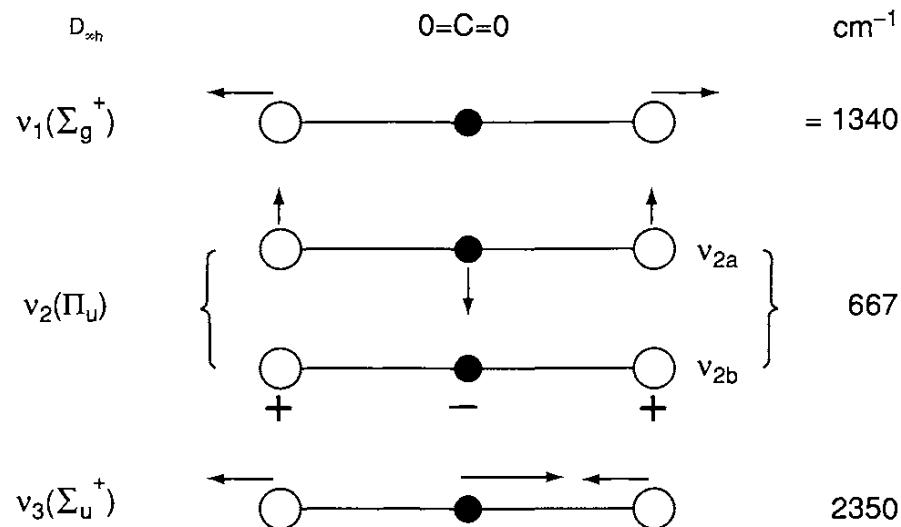


Raman spectrum of CCl₄

Зависимость интенсивности антистоксовых линий от температуры



Normal modes of vibrations in H_2O



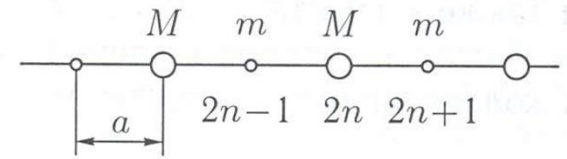
Normal modes of vibration in CO_2 (+ and — denote vibrations going upward and downward, respectively, in direction perpendicular to the paper plane).

ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ

Рассмотрим линейную цепочку чередующихся атомов двух сортов с одной степенью свободы - атомы могут смещаться только вдоль цепи

$$M \frac{\partial^2 \xi_{2n}}{\partial t^2} = \beta_1 (\xi_{2n+1} + \xi_{2n-1} - 2\xi_{2n}),$$

$$m \frac{\partial^2 \xi_{2n+1}}{\partial t^2} = \beta_1 (\xi_{2n+2} + \xi_{2n} - 2\xi_{2n+1})$$



Решение ищем в виде:

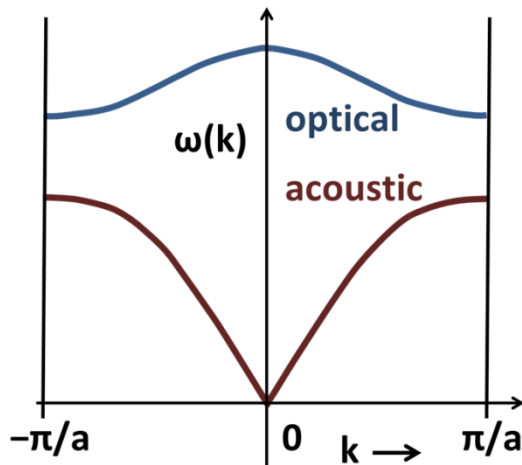
$$\xi_{2n} = \mu \exp [i(\omega t + 2nka)],$$

$$\xi_{2n+1} = \eta \exp \{i[\omega t + (2n + 1)ka]\}$$

Система уравнений

$$-M\mu\omega^2 = \beta_1\eta[\exp ika + \exp(-ika)] - 2\beta_1\mu,$$

$$-m\eta\omega^2 = \beta_1\mu[\exp ika + \exp(-ika)] - 2\beta_1\eta.$$



$$\omega_{\pm}^2 = \beta_1 \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \beta_1 \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm}}$$

Частоты не зависят от номера атома и являются собственными частотами колебаний любого из атома в цепи

ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ

При $ka \ll 1$

$$\omega_+ \cong \sqrt{2\beta_1 \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)}, \quad \omega_- \cong \left(\frac{2\beta_1}{M+m} \right)^{1/2} ka$$

Для $\omega_-(k)$ получаем закон дисперсии продольных фононов со скоростью звука

$$V_{зв} = a \sqrt{\frac{2\beta_1}{M+m}}$$

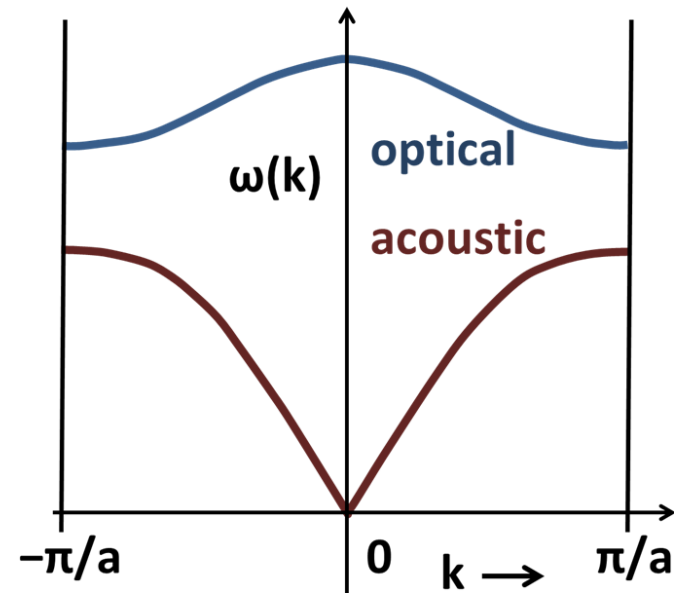
Кроме акустической ветви $\omega_-(k)$ появилась дополнительная ветвь $\omega_+(k)$. Каков ее физический смысл? При $ka \ll 1$, найдем μ/η .

- Для $\omega_-(k)$ $\mu/\eta = 1 \Rightarrow$ колебания в фазе и с одинаковыми амплитудами
- Для $\omega_+(k)$ $\mu/\eta = -M/m$ $M\mu = m\eta$ центр масс не смещается (соседние атомы в противофазе \Rightarrow оптическая ветвь).

Дисперсионные кривые: Период $\omega_-(k)$ равен $\pi/2a$
Из условия цикличности – волновые числа

$$k_q = 2\pi \frac{q}{Na} = 2\pi \frac{q}{L}, \quad q = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{4}$$

При переходе от цепочке из атомов 2 сортов к цепочке из атомов 1 сорта \Rightarrow переходим к обычной акустической ветви в интервале $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$

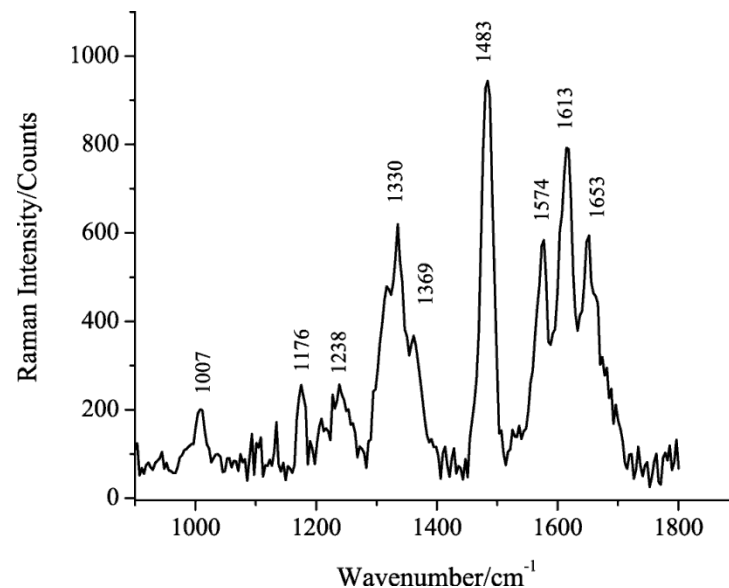
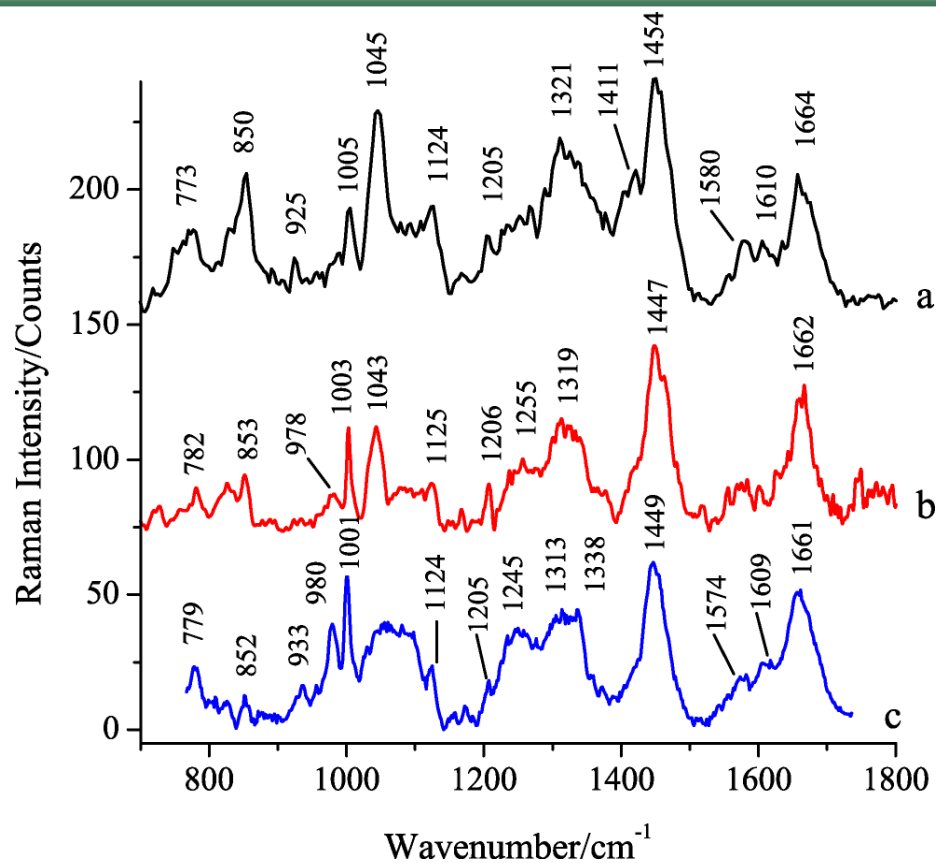


A comparison between cross sections

Electronic (UV-Vis) Absorption spectroscopy:	10^{-20} m^2
Fluorescence spectroscopy:	$Q \times 10^{-20} \text{ m}^2$
Vibrational (IR) absorption spectroscopy:	10^{-23} m^2
Resonance Raman spectroscopy:	10^{-29} m^2
Non-resonant Raman spectroscopy:	10^{-33} m^2
Surface Enhanced Raman Scattering:	$10^{-?} \text{ m}^2$

Surface enhanced Raman scattering cross sections vary widely in literature reports.

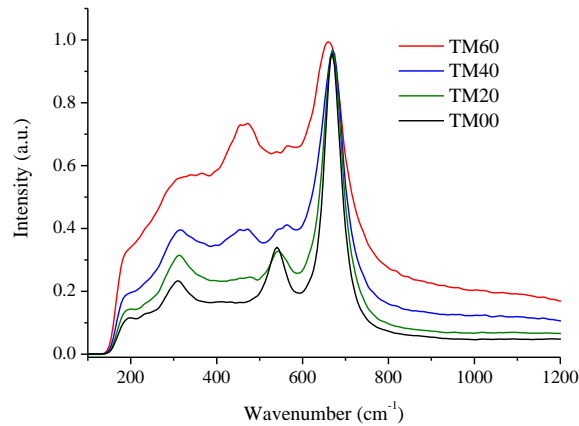
There seems to be consensus developing that estimates the SERS cross sections between 6 to 8 orders of magnitude larger than the “normal” non-resonant and resonant Raman cross sections.



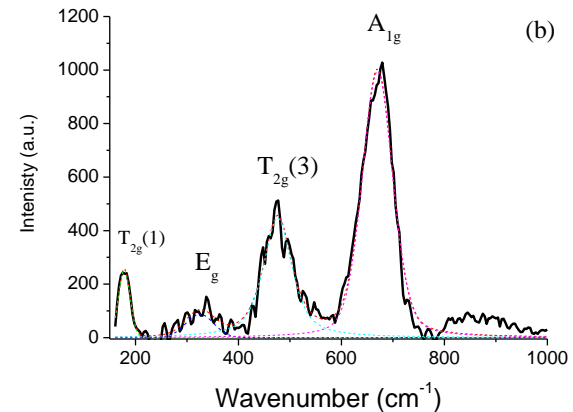
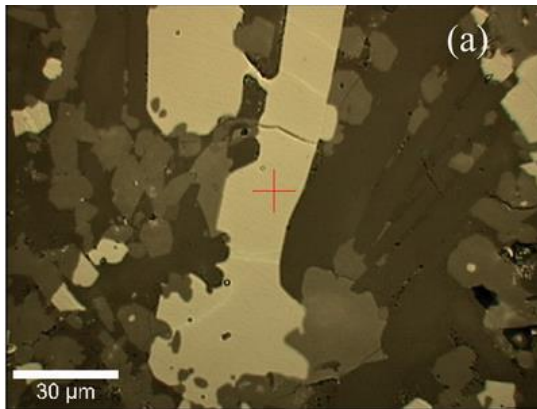
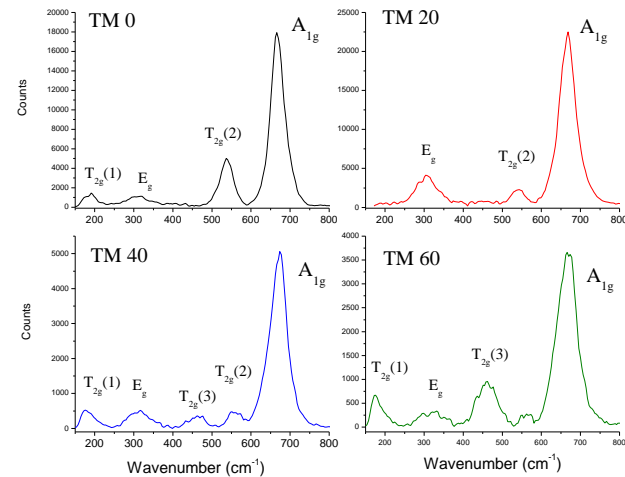
Raman spectrum of the monocytes in liquid obtained with 244 nm excitation: lens was UV×40, integration time was 10 min, and the power was 0.1 mW

Raman spectrum of the dry monocyte cell (in cell medium) obtained with excitation power of 1.5 mW at 532 nm and with integration time of 10 s; (b) Raman spectrum of the dry monocyte cell (in cell medium) obtained with excitation power of 8 mW at 785 nm and with integration time of 60 s; (c) Raman spectrum of the dry monocyte cell obtained with excitation power of 1 mW at 830 nm and with integration time of 10 min. The Raman spectra are the average of 10 measurements.

Комбинационное рассеяние в кристаллах



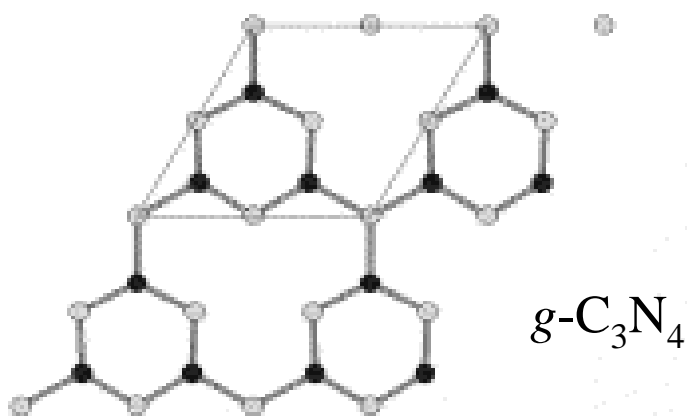
The average Raman spectra for each TM sample before background correction.



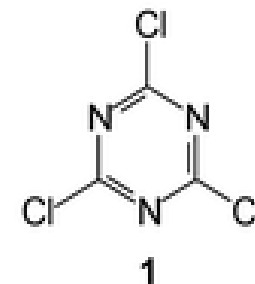
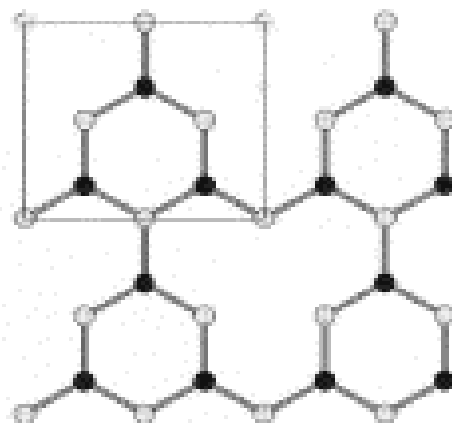
Optical image (a) and Raman spectrum (b) after background subtraction of a grain in the HKAM specimen: Fe_{3-x}Ti_xO₄; x~0.6.

P. Zinin, L. Tatsumi-Petrochilos, L. Bonal, J. Hammer, S. Gilder, M. Fuller, " Raman spectroscopy of the titanomagnetites: calibration of the intensity of Raman peaks as a sensitive indicator of the Ti content", *American Mineralogist*, **96**(10) 1537-1546 (2011).

Комбинационное рассеяние в $g\text{-C}_3\text{N}_4$



Alves, *Solid State Comm.* **109**, 697 (1999).



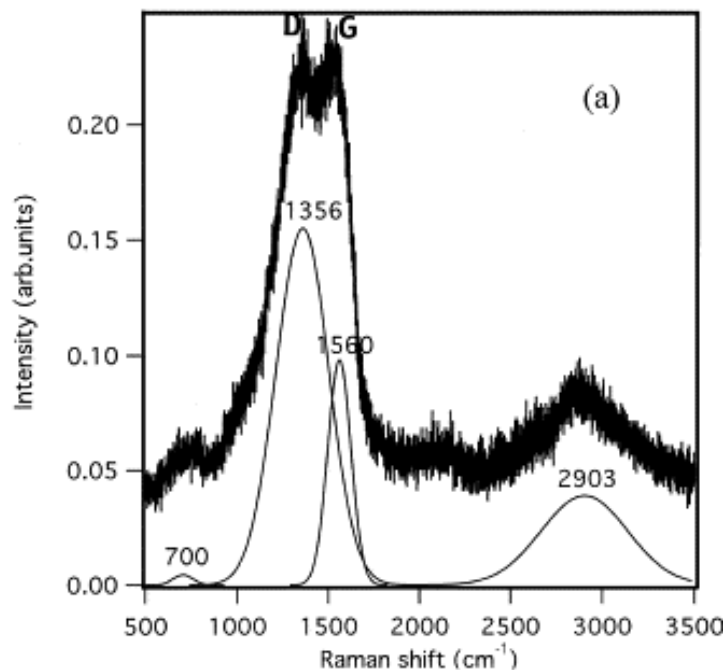
Cyanuric chloride

Benzene-thermal reaction between $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ and NaNH_2 (nitriding solvent)
at 200 C for 8–12 h.

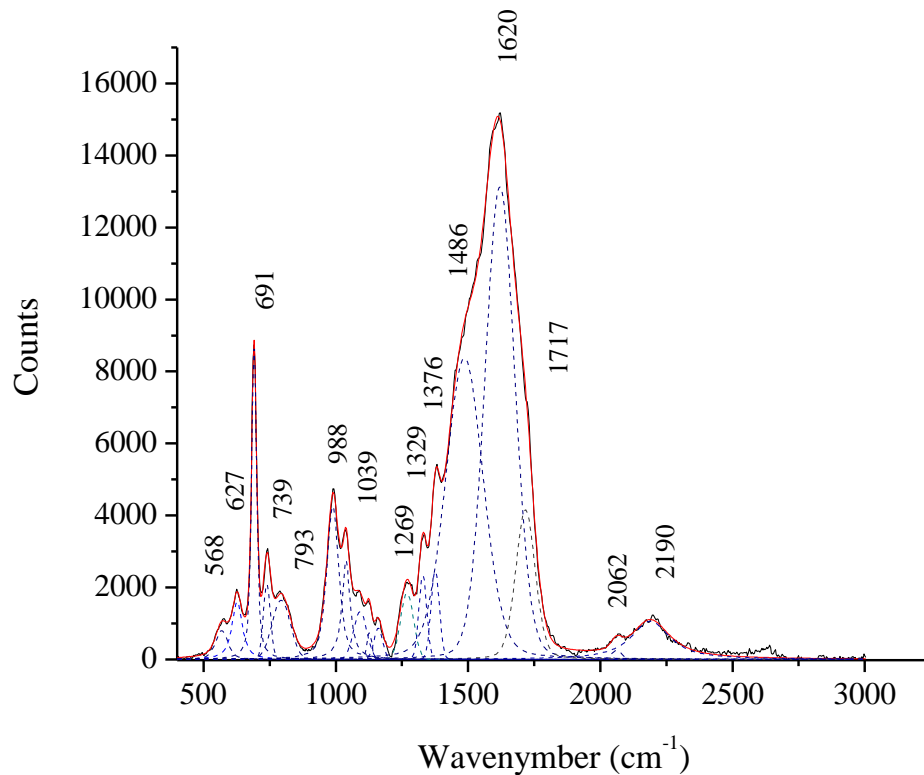


Guo et al. *Chem. Phys. Lett.* **380** 84 (2003).

Комбинационное рассеяние в $g\text{-C}_3\text{N}_4$



Raman spectrum of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (514 nm)
From Andreyev, Akaishi, *Diam. Relat. Mater.* **11** 1885 (2002)

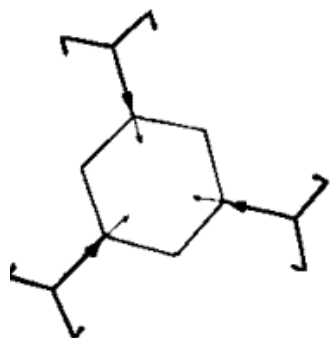


UV Raman (244 nm) spectrum of $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

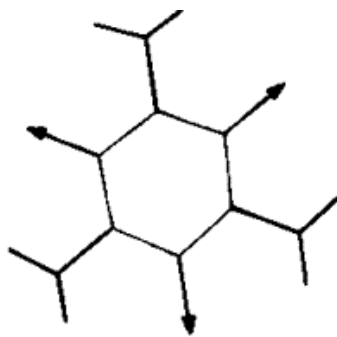
P. Zinin, L. Ming, S. Sharma, V. Khabashesku, X. Liu, S. Hong, S. Endo, T. Acosta. "Ultraviolet and near-infrared Raman spectroscopy of graphitic C_3N_4 phase". *Chemical Physics Letters*, **472** (1-3) 69-73 (2009).

Комбинационное рассеяние в $g\text{-C}_3\text{N}_4$

The most prominent feature found on the UV Raman spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ is a sharp peak at $691(28)\text{ cm}^{-1}$. The next strongest peak is a peak centered at $988(37)\text{ cm}^{-1}$. Appearance of two strong modes at 691 cm^{-1} and 988 cm^{-1} modes is unusual for graphitic phases such as graphite, hexagonal BN ($h\text{-BN}$), graphitic BC_x phases.

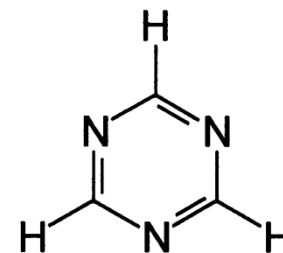


(a)

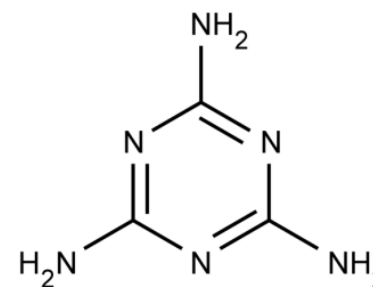


(b)

The origin of the peak at 691 cm^{-1} and 988 cm^{-1} is related to the ring breathing vibration of the $s\text{-triazine}$ rings (C_3N_3) inside $g\text{-C}_3\text{N}_4$ phase Meier *et al*, *J. Phys. Chem.* **99** 5445 (1995).



$s\text{-Triazine}$



Melanime

Confocal Raman Microscope

Алексей	Применение МНК для данных, описываемых законом Вина. Показать как пишется программа в Матлабе.
Александр	Рассчитать среднеквадратичное отклонения величины сопротивления, полученного Ван дер Пау методом.
Камиль	Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. <i>Nature</i> , 438 (2005) 197-200.
Лев	Применение МНК для данных, описываемых зависимости вида $y = a \exp(b \cdot x)$. (Матлаб)
Александра	Нахождения аналитического выражения ошибки измерения расстояния до сферического зеркала.
Демид	МНК метод для нахождения параметров нелинейной регрессии.
Юля	Применение МНК для данных, описываемых законом Вина. Получение аналитического выражение для среднеквадратичного отклонения величин излучения и температуры, полученных МНК методом.
Антон	Представление статьи: Giese, A.T.C.S. French, The analysis of overlapping spectral absorption bands by derivative spectrophotometry. <i>Applied Spectroscopy</i> . 9 (2) p. 78–96 (1955).