

SEMINÁRNÍ PRÁCE Z KVANTOVÉ ELEKTRONIKY

KOMBINAČNÍ ROZPTYL SVĚTLA
A JEHO PRAKTICKÉ VYUŽITÍ PŘI
RAMANOVSKÉ SPEKTROSKOPII

TEREZA HYTKOVÁ

Obsah

1	Úvod	3
2	Teorie kombinačního rozptylu (Ramanův jev)	3
2.1	Klasická teorie kombinačního rozptylu	3
2.2	Kvantová teorie kombinačního rozptylu	4
2.3	Spektrum kombinačního rozptylu	5
2.3.1	Čistě rotační spektra kombinačního rozptylu	5
2.3.2	Vibrační spektra kombinačního rozptylu	6
2.3.3	Vibračně-rotační spektra kombinačního rozptylu	6
2.4	Ramanovská spektroskopie	9
2.5	Praktické použití Ramanovské spektroskopie	9
3	Závěr	10

1 Úvod

Atomy a molekuly mohou měnit svůj stav pomocí zářivých procesů, ale také pomocí rozptylových jevů. Tyto procesy jsou doprovázeny pohlcením nebo uvolněním záření, které dává vznik spektru dané látky.

Rozlišujeme *rezonanční záření dipólových přechodů* od záření spojeného s rozptylem světla, tj. *Rayleighův rozptyl*, *kombinační rozptyl* a *Mieův rozptyl*. Odpovídá-li frekvence rozdílu energiových hladin, mluvíme o rezonančním záření. Pokud frekvence úplně neodpovídá energiovému rozdílu hladin, dají se pozorovat slabá spektra vytvářené rozptylovými jevy.

2 Teorie kombinačního rozptylu (Ramanův jev)

V roce 1923 vyšla práce rakouského fyzika A. Smekala „Zur Quantentheorie der Dispersion“, ve které byl předpovězen nepružný rozptyl světla. Až v roce 1928 se indickému fyzikovi C.V. Ramanovi a K.S. Krishnanovi podařilo tento jev pozorovat. Nezávisle tento jev ještě téhož roku pozorovali i sovětsí fyzikové G. Landsberg a L. Mandelstam. C.V. Raman obdržel v roce 1930 Nobelovu cenu za svou práci o rozptylu světla a za objev jevu, který nese jeho jméno. V roce 1934 publikoval český fyzik G. Placzek ucelenou a teorii kombinačního rozptylu, na které spolupracoval například se sovětským fyzikem L. Landauem.

Z historického hlediska Ramanův jev poprvé pozorovali fyzici sovětsí. Jejich článek, ačkoli byl redakcí časopisu *Nature* obdržen dříve než článek Ramanův, vyšel později. Sovětsí fyzikové své znechucení nad sólovým uznáním Ramana nobelovským výborem vyjadřují tím, že Ramanův rozptyl nazývají *kombinačním rozptylem* [4]. Od té doby se ve vědeckých časopisech musí uvádět datum přijetí článků.

2.1 Klasická teorie kombinačního rozptylu

Vložíme-li molekulu do elektrického pole o intenzitě E , v molekule se indukuje elektrický dipolový moment \mathbf{P} .

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}, \quad (1)$$

kde α je polarizovatelnost molekuly. Dopadne-li na molekulu záření o frekvenci ν_0 , pak rovnice (1) přejde do tvaru:

$$P = \alpha E^0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2)$$

kde E^0 je amplituda elektrického pole.

Elektromagnetické záření tedy indukuje proměnlivý elektrický dipólový moment a tedy umožňuje emisi světla stejné frekvence jako má dopadající záření. Toto je *Rayleighův rozptyl*.

Je-li molekula izotropní, pak je polarizovatelnost skalární veličinou. Pokud je ale molekula neizotropní, v různých směrech se indukují jiné dipólové momenty a tedy polarizovatelnost je tenzorovou veličinou. Tenzor polarizovatelnosti je symetrický, tzn. že pouze 6 jeho prvků je nezávislých. Pokud se některá z 6 komponent mění během vibrace nebo rotace molekuly, pak je splněno teoretické kritérium pro vznik tzv. ramanovského spektra. Pro malé vibrační amplitudy lze polarizovatelnost molekuly vyjádřit pomocí vibrační souřadnice q_{vib} takto:

$$\alpha = \alpha^0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{vib}} \right)_0 q_{vib}, \quad (3)$$

kde rovnovážnému uspořádaní odpovídají hodnoty s indexem nula. Závislost vibrační souřadnice q_{vib} na vibrační frekvenci ν_{vib} je následující:

$$q_{vib} = q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t), \quad (4)$$

kde q_0 je počáteční souřadnice.

Pro x-ovou složku dipólového momentu lze po použití výše uvedených rovnic a součtových vzorců pro goniometrické funkce psát:

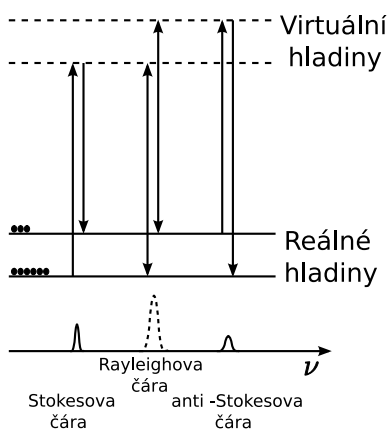
$$P_x = (\alpha_{xx}^0 E_x^0 + \alpha_{xy}^0 E_y^0 + \alpha_{xz}^0 E_z^0) \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{q_0}{2} \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_{vib}} \right)_0 E_x^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q_{vib}} \right)_0 E_y^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial q_{vib}} \right)_0 E_z^0 \right] [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t]. \quad (5)$$

První člen rovnice (5) odpovídá Rayleighovu rozptylu, druhý člen charakterizuje rozptyl kombinační. Udává, že indukovaný dipólový moment může oscilovat s dvěma frekvencemi, tj. $(\nu_0 + \nu_{vib})$ a $(\nu_0 - \nu_{vib})$. Těmito dvěma frekvencím se říká vibrační ramanovské frekvence. Pokud osciluje s frekvencí $(\nu_0 - \nu_{vib})$, tak se frekvence záření zmenšila a vznikají tzv. *Stokesovy čáry*, naopak pro $(\nu_0 + \nu_{vib})$ se frekvence zvětšila a vznikají tzv. *anti-Stokesovy čáry*. Stokesova a anti-Stokesova čára jsou asi 1000x slabší než čára Rayleighova. Intenzita ramanovských čar pro zdroj světla s konstantní intenzitou je určena hodnotou $(\partial\alpha/\partial q_{vib})_0$.

2.2 Kvantová teorie kombinačního rozptylu

Kvantová teorie přistupuje k monochromatickému záření o frekvenci ν_0 jako k proudu fotonů o energii $h\nu_0$, kde h je Planckova konstanta.

Při Rayleighovu rozptylu se dopadající foton sráží s molekulou beze změny frekvence, tzn. jedná se o pružnou srážku. Při kombinačním rozptylu se foton sráží s molekulou, což způsobí přechod mezi energiovými hladinami, ale rozptýlený foton má jinou frekvenci, tzn. jedná se o nepružnou srážku. V kvantové mechanické teorii se proto zavádí virtuální stavy, které zprostředkovávají rozptyl, viz obr. 1.



Obrázek 1: Schéma virtuálních vibračních přechodů molekuly při kombinálním rozptylu.

Za normálních teplot je populace molekul v základním vibračním stavu mnohem větší než v excitovaných vibračních stavech. Proto jsou intenzity anti-Stokesových čar vždy o hodně slabší než Stokesových čar. Stejný argument lze uplatnit pro rotační energetické hladiny, ale tam naopak pro malá J jsou více populované excitované rotační stavy a tedy anti-Stokesovy čáry budou intenzivnější než Stokesovy čáry. Z klasického pohledu by neměl být v intenzitách Stokesovy čáry a anti-Stokesovy čáry žádný rozdíl, pomocí kvantové teorie se tedy dospělo jiného výsledku, shodného s pozorováním.

2.3 Spektrum kombinálního rozptylu

Abychom spektrum kombinálního rozptylu vůbec byli schopni pozorovat, je třeba použít spektrometrů s vysokým rozlišením. Výhodné je i použít zdroje s vysokou intenzitou a také měřit za nízkých tlaků, abychom minimalizovali rozšiřující efekty spektrálních čar.

2.3.1 Čistě rotační spektra kombinálního rozptylu

Pro lineární molekuly platí následující výběrové pravidlo:

$$\Delta J = 0, \pm 2, \quad (6)$$

kde $\Delta J = 0$ odpovídá Rayleighově čáře. Běžně je obsazeno více rotačních hladin s rozdílymi J , takže se rotační spektrum kombinálního rozptylu skládá z několika čar.

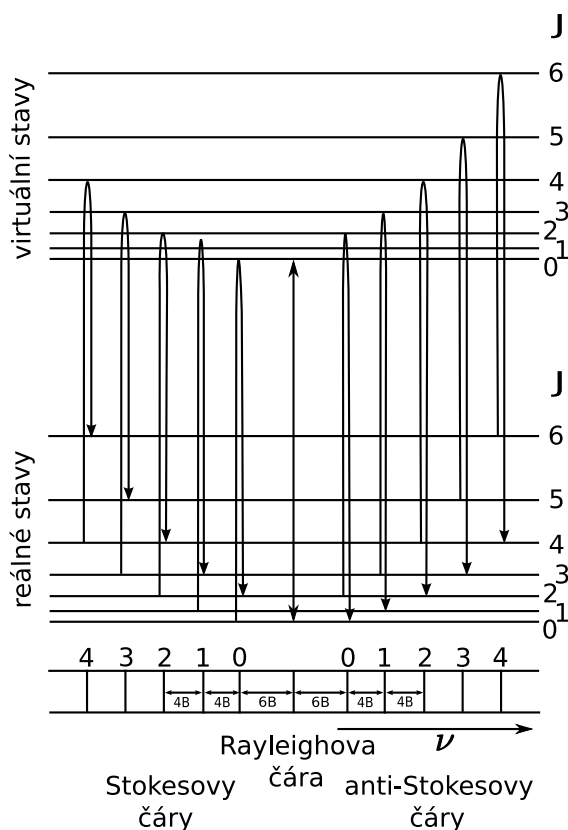
Hodnoty posunu frekvence lineárního tuhého rotátoru pro čistě rotační ramanovský přechod jsou dány:

$$\Delta\nu = BJ'(J' + 1) - BJ''(J'' + 1), \quad (7)$$

dosadíme $J' = J'' + 2$ a dostáváme:

$$\Delta\nu = \pm 2B(2J'' + 3). \quad (8)$$

Větev s $\Delta J = +2$ se nazývá *S-větev* a větev s $\Delta J = -2$ se nazývá *O-větev*. Na obr. 2 je nakresleno schéma rotačního spektra.



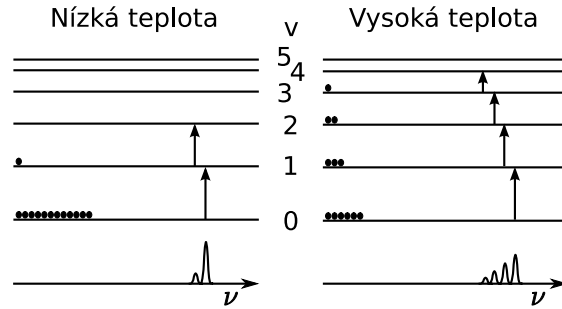
Obrázek 2: Čistě rotační spektrum kombinačního rozptylu.

2.3.2 Vibrační spektra kombinačního rozptylu

Vibrační spektrum kombinačního rozptylu splňuje následující výběrové pravidlo:

$$\Delta v = \pm 1. \quad (9)$$

Za normálních teplot je většina molekul v základním stavu a pouze málo jich je ve stavech excitovaných. Intenzita Stokesovy čáry, která odpovídá přechodu $0 \rightarrow 1$, je tedy mnohem větší než intenzita anti-Stokesovské čáry odpovídající přechodu $1 \rightarrow 0$. Porovnáním intenzit Stokesovy a anti-Stokesovy čáry lze určit teplotu. Schématické spektrum je na obr. 3.



Obrázek 3: Čistě vibrační přechody za vysoké a nízké teploty.

2.3.3 Vibračně-rotační spektra kombinačního rozptylu

Obecně pro spontánní změnu rotační a vibrační energie platí výběrová pravidla. Pro změnu vibračního kvantového čísla platí $\Delta v = \pm 1$ a pro změnu rotačního kvantového čísla $\Delta J = -2, -1, 0, 1, 2$, které vytvářejí O, P, Q, R a S větve. Pro případ lineárních molekul platí ale pravidla uvedená v předchozích dvou podkapitolách, přechod s $\Delta J = \pm 1$ se ale také někdy uplatňuje. Pro změnu frekvence můžeme psát:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 + B_{v'}J'(J' + 1) - B_{v''}J''(J'' + 1). \quad (10)$$

Protože většina molekul je v základním stavu, obvykle se mění vibrační kvantové číslo o $\Delta v = +1$. Když do rovnice (10) dosadíme postupně substituce $J' = J'' + 2$, $J' = J'' - 2$ a $J' = J''$, dostaneme rovnice větve S, O a Q:

- S větev – pro $J' = J'' + 2$

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 + 6B_{v'} + (5B_{v'} - B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2, \quad (11)$$

kde $J'' = 0, 1, 2, \dots$

- O větev – pro $J' = J'' - 2$

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 + 2B_{v'} - (3B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2, \quad (12)$$

kde $J'' = 2, 3, 4, \dots$

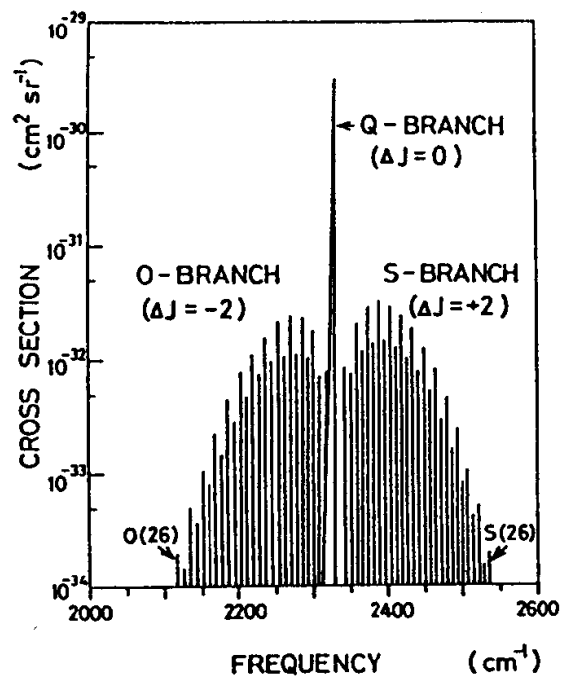
- Q větev – pro $J' = J''$

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 + (B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2, \quad (13)$$

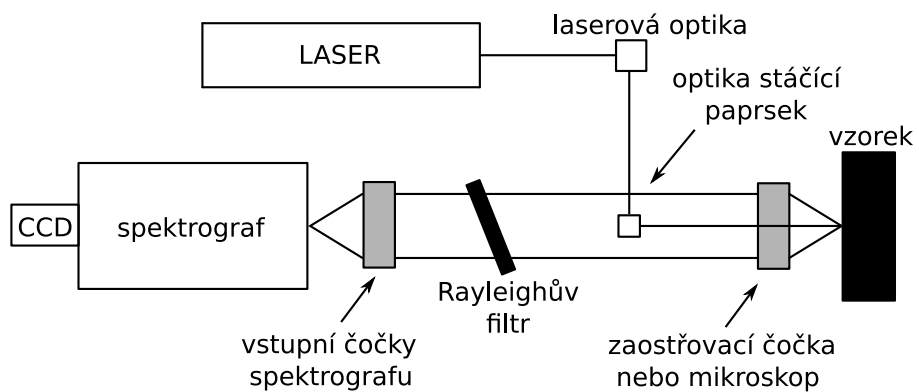
kde $J'' = 0, 1, 2, \dots$

Rovnice (11) až (13) se uvádějí i s přeznačením $J'' = J$. Příklad rotačně-vibračního spektra kombinovaného rozptylu je na obr. 4.

Anti-Stokesovy Q, S a O větve jsou také pozorovatelné, ale protože většina molekul je za normálních teplot v základním vibračním stavu, intenzita těchto čar je velmi malá.



Obrázek 4: Vibračně-rotací spektrum kombinálního rozptylu pro molekulu N_2 . Převzato z [2].



Obrázek 5: Příklad experimentálního uspořádání.

2.4 Ramanovská spektroskopie

C.V. Raman při svém pokusu v roce 1928 použil jako zdroj světla monochromatizované sluneční světlo a detektorem bylo lidské oko. Technologie se samozřejmě vyvíjela s rozvojem techniky. Typické experimentální uspořádání (obr. 5) obsahuje laser, Rayleighův filtr, optické čočky, spektrograf a detektor, kterým obvykle bývá CCD.

Použití laseru jako zdroj světla umožňuje zvolit optimální excitační vlnovou délku, pro kterou dostaneme nejlepší výsledky. Rayleighův filtr je používán pro odstranění té části paprsku, která nese informaci o Rayleighově rozptylu. Toto pružně rozptýlené světlo má stejnou vlnovou délku jako laser. Velmi intenzivní Rayleighova čára je tedy odfiltrována a lze pozorovat jen světlo kombinačního rozptylu.

Existuje celá řada modifikací experimentálního uspořádání. Jako zdroj světla může být použito například dvojice laserů, či jiné konfigurace optických členů. Často je detektor umístěn kolmo na laserový paprsek procházející vzorkem, aby se zajistilo pozorování pouze rozptýleného světla.

V současné době lze celou aparaturu pořídit jako jediný přístroj, což je praktické nejen pro analytické a výzkumné účely. Firma Jobin Yvon například vyvinula první Ramanovský mikroskop a také dálkovou vzorkovací Ramanovskou sondu [7].

2.5 Praktické použití Ramanovské spektroskopie

Ramanovská spektroskopie se běžně používá v chemii pro materiální analýzu. Frekvence rozptýleného světla se mění podle dané strukturální charakteristiky molekuly. Ramanovská spektroskopie se také používá při diagnostice hoření a spalování, protože se jedná o neintruzivní metodu tzn., že zkoumaný proces není nijak ovlivněn samotným měřením. V medicíně se používá k monitorování v reálném čase, např. během operace se monitoruje směs plynů s anestetiky.

Ve fyzice pevných látek se spontánní kombinační rozptyl používá k charakterizování materiálů, měření teplot i ke zjištění krystalografické orientace vzorků. Aktivní vlákna (např. aramid, uhlík) mají speciální vibrační módy, které při pnutí vykazují ramanovský posun frekvencí. Lze tedy určit stupeň namáhání materiálů.

Ramanovskou spektroskopii lze použít i pro zjištění chemického složení historických dokumentů a tak určit optimální postup při restaurování a uchovávání dokumentů tak, aby docházelo k co nejmenšímu poškození.

Stimulované ramanovské přechody se také používají pro manipulování s energiovými hladinami uvězněných iontů. Tím se vytváří základy pro qubitové stavy, jež jsou podstatou kvantového počítače. Qubit je kvantový bit.

Bylo vyvinuto několik variací ramanovské spektroskopie:

- SRS – Stimulated Raman Scattering – Kombinuje stimulovanou emisi

s kombinačním rozptylem, výsledkem je ramanovské zesílení. Důležitá je aplikace v telekomunikačních vláknech, kde zesílení nastává pro materiály s malou hodnotou šumu. Proces je ale energeticky náročný a také jsou větší nároky na materiál.

- SORS – Spatially Offset Raman Spectroscopy – Tato metoda je méně citlivá na povrchové vrstvy než při běžné ramanovské spektroskopii, protože se rozptýlené světlo sbírá z postranních míst kolem bodu, kde laser vybuzuje excitaci. Lze ji použít k neinvazivnímu monitorování biologických tkání nebo k analýze zabalených látek bez vnějšího zásahu.
- SERS – Surface Enhanced Raman Spectroscopy – Používá substrátu se stříbrem nebo zlatem, které jsou lehce excitovány laserem. Výsledkem je značné zesílení ramanovského signálu.
- Hyper Raman – Je nelineární efekt, při kterém vibrační módy interagují s druhým harmonickým signálem excitačního paprsku. Je zapotřebí velkých výkonů, ale umožňuje pozorovat módy, kterou jsou za jiných okolností nepozorovatelné.
- Resonance Raman Spectroscopy – Excitační vlnová délka je shodná s elektronovým přechodem molekuly nebo krystalu tak, aby se vibrační módy příslušné excitovanému elektronovému stavu zesílily. Umožňuje studium velkým molekul (např. polypeptidy), které mohou mít stovky „klasických“ ramanovských spekter.
- OTRS – Optical Tweezers Raman Spectroscopy – Používá se ke studiu jednotlivých částic a dokonce ke studiu biochemických procesů v jednotlivých zachycených buňkách pomocí optické pinzety.
- CARS – Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy – Dva laserové paprsky jsou použity ke generování koherentního paprsku s anti-Stokesovou frekvencí. Jinak jsou tato spektra slabá a špatně pozorovatelná.
- Raman Microspectroscopy – Ramanovský mikroskop je složen z optického mikroskopu, excitačního laseru, monochromátoru a detektoru. Získaná spektra umožňují určit složení vzorku.

3 Závěr

Kombinační rozptyl je důležitým nástrojem studia látek a materiálů. Velkou výhodou ramanovské spektroskopie je, že se jedná o neinvazivní metodu a lze ji použít i tam, kde se jiné metody nedají použít. Pomocí ní můžeme určit teplotu látek, jejich strukturu i krystalografickou orientaci a další vlastnosti.

Reference

- [1] TRKAL V., Stavba atomů a molekul, SNTL Praha, 1980
- [2] SVANBERG S., Atomic and Molecular Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992, ISBN 3-540-55243-X
- [3] STRAUGHAN B.P. – WALKER S., Spectroscopy, Vol.2, Chapman and Hall, 1976, ISBN 0-412-13370-9
- [4] www.optics.cz/history/1-2007/pdf/62_rozptyl.pdf
- [5] www.en.wikipedia.org
- [6] www.andor.com/chemistry/
- [7] www.jobinyvon.com