

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Я. С. Бобович

1. ВВЕДЕНИЕ

В развитии наших представлений о взаимодействии света с веществом важная роль принадлежит комбинационному рассеянию. Вскоре после открытия этого замечательного явления (около сорока лет тому назад) был выполнен ряд основополагающих работ экспериментального и теоретического характера, которые позволили дать ему правильное истолкование и наметить направления дальнейших исследований. Одновременно совершенствовались технические средства и изыскивались новые приемы и методы эксперимента. Начатая в послевоенные годы разработка фотоэлектрического метода регистрации спектров безусловно занимает в этом отношении очень важное место. Она завершилась созданием аппаратуры, радикальным образом упростившей и ускорившей количественные измерения в спектрах. В результате резко интенсифицировались исследования электрооптических свойств молекул. Не менее существенное влияние на расширение фронта и характер самих исследований оказало создание новых источников возбуждения спектров, и в первую очередь мощных ртутных ламп низкого давления. В сочетании с двойными монохроматорами света последние позволили легко получать спектры комбинационного рассеяния от порошкообразных веществ. На иную основу была поставлена и спектроскопия комбинационного рассеяния газами и парами. Тем самым был значительно увеличен круг доступных объектов и проблем. Систематическому изложению всех относящихся сюда вопросов посвящена монография ¹ и ряд обзоров (см., например, ²⁻⁴).

Новым мощным стимулом развития исследований в области комбинационного рассеяния света явилось осуществление в начале 60-х годов лазеров импульсного и непрерывного действия. Конечно, наибольший интерес представляет открытое в связи с этим в 1962 г. вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) — нелинейный процесс, наступающий при громадных, ранее недоступных плотностях излучения. Подходящие условия реализуются в импульсных лазерах, работающих в режиме модулированной добротности («гигантских импульсов»). При одновременном освещении вещества монохроматическим и сплошным излучением удалось наблюдать два других новых явления — обращенное спонтанное и вынужденное комбинационное рассеяние, обнаруживаемые в виде линий поглощения. Свое решение нашла «старая» задача — возбуждение электронных спектров комбинационного рассеяния на свободных атомах и ионах. К настоящему времени удалось обнаружить как спонтанный, так и вынужденный процессы этого рода. Стали возможными исследования малопрозрачных и вовсе непрозрачных (в видимой области спектра) веществ полупроводникового типа. Созданы благоприятные условия для система-

тического исследования резонансных спектров. Богатые перспективы открылись перед спектроскопией спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) быстропротекающих процессов. Коренным изменениям подверглась сама техника возбуждения спектров, благодаря чему существенно снизились требования к количеству изучаемого вещества. Это обстоятельство очень важно в связи со структурными приложениями метода СКР. Упростились поляризационные измерения и заметно повысилась их точность. В итоге резко раздвинулись границы применимости спектроскопии СКР к решению разнообразных задач физики и химии. По своим возможностям в молекулярном анализе метод СКР стал сравним с методом спектров инфракрасного поглощения, значительно превосходя последний по объему заключенной в нем информации о спектральных и других свойствах вещества.

Составляя настоящий обзор, автор поставил перед собой цель осветить современное состояние и тенденции развития техники эксперимента и показать новые возможности спектроскопии СКР, используя типичные примеры исследований. В качестве таковых выбраны лишь недавно возникшие проблемы, а также проблемы, уже давно привлекавшие внимание спектроскопистов, но имеющие хорошие шансы получить более полное решение именно благодаря значительному прогрессу в создании новых средств и приемов эксперимента. Дополнительные сведения по разным смежным вопросам можно найти в ^{5, 6}.

II. ЛАЗЕРЫ КАК ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ

В течение почти 20 лет для возбуждения спектров СКР применялась главным образом синяя линия ртутной лампы высокого давления ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$). Это ограничивало возможности исследования окрашенных и фотохимически неустойчивых веществ. Существенной помехой являлся также фон, свойственный таким лампам, а в некоторых случаях — слишком большая ширина линий. Значительным шагом вперед была разработка мощных ртутных ламп низкого давления, отличающихся более благоприятным составом излучения. Одновременно вошли в употребление и другие источники — газоразрядные лампы, наполненные гелием и парами различных металлов: калия, натрия, рубидия, цезия, кадмия и таллия. Все они, однако, по уровню фона и ширине линий заметно уступали ртутным лампам низкого давления. Лишь с появлением лазеров экспериментатор получил в свои руки совершенный монохроматический источник возбуждения спектров. Концентрация лазерного излучения в узконаправленном пучке предельно упростила геометрию освещения образца, а с нею и сам эксперимент. Увеличился ассортимент линий, годных в качестве возбуждающих и, что особенно важно, расположенных в красной и близкой инфракрасной областях спектра. Далеко не все типы имеющихся лазеров испытаны и применяются в СКР. В то же время это направление техники развивается очень быстро. При таком положении вещей можно полагать, что обычные газоразрядные лампы будут вообще вытеснены из употребления как источники возбуждения спектров СКР.

1. Газовые лазеры непрерывного действия на смеси He — Ne и на ионизованном Ar

Впервые генерация в смеси гелия с неоном на линии $\lambda = 11\,500 \text{ \AA}$ была осуществлена в работе Джавана, Беннета и Герриота ⁷. Удобный в эксплуатации лазер с двумя выносными сферическими зеркалами разработали годом спустя Ригрод с сотрудниками ⁸. Этим же авторам принад-

лежит идея снабдить газоразрядную трубку окошками, приклеенными к торцам под углом Брюстера, чем сводятся к минимуму потери света, поляризованного в плоскости падения. Стандартная длина газоразрядной трубки применяющихся лазеров 120 мм, ее диаметр 7 мм. Зеркала обычно конфокальны и имеют диэлектрическое покрытие. Спектры некоторых веществ удается возбудить даже с помощью лазера мощностью всего 1 мвт⁹. Мощность современных лазеров достигает 150 мвт¹⁰. Во всех выполненных к настоящему времени исследованиях в качестве возбуждающей служит линия $\lambda = 6328 \text{ \AA}$. Ее ширина в многомодовом режиме работы составляет $0,05 \text{ см}^{-1}$ ¹¹.

Лазер на ионизованном Ar генерирует 7 главных линий разной интенсивности. Их длины волн лежат в сине-зеленой области спектра. С последним обстоятельством связано известное преимущество — большая эффективность этих линий как возбуждающих СКР (закон $I \sim 1/\chi^4$). В то же время их спектральное положение ограничивает круг веществ, поддающихся исследованию. Вернее считать, что оба рассматриваемых лазера дополняют друг друга. Мощность современного лазера на ионизованном аргоне, выпускаемого фирмой «Spectra Physics», составляет 900, 60, 25 и 15 мвт соответственно для линий 4880 и 5145, 4965 и 4765, 4579 и 4727, 4658 Å¹². Поэтому при его эксплуатации требуется интенсивное водяное охлаждение. Хорошо себя зарекомендовал при исследовании газов лазер, разработанный Ригденом¹³. В этом приборе плазменная трубка образована собранными вместе 14 алюминиевыми дисками с отверстием 3 мм. Тем самым обеспечивается надежность эксплуатации. При разовом заполнении трубки аргонem время непрерывной работы лазера составляет 20 часов. Мощность на выходе такого лазера достигает 800 мвт при токе 30 а. По сравнению с гелий-неоновыми лазерами ширина линий лазера на ионизованном аргоне приблизительно втрое больше¹¹.

2. Твердотельный лазер непрерывного действия на кристалле иттрий-алюминиевого граната, активированного неодимом

Некоторые тела не прозрачны в видимой области спектра. Таковы, например, полупроводниковые кристаллы, образованные элементами III и V групп (GaAs, InP и AlSb). Возбуждение СКР в таких телах возможно лишь с помощью близкого инфракрасного излучения. В работе Мурдиана и Райта для этой цели использована линия $\lambda = 10\,648 \text{ \AA}$ названного в заглавии лазера¹⁴. Мощность в этой линии составляла 1 вт. Других сведений о лазере в статье не содержится.

3. Лазер непрерывного действия на кристалле рубина

Такие приборы осуществлены рядом авторов¹⁵⁻¹⁸. Наиболее подробно один из них описан в работе¹⁸. Основой их лазера является кристалл рубина высокого качества диаметром 3 мм и длиной 75 мм, активированного 0,03% хрома. Источником накачки служит ртутная капиллярная лампа типа А 2359 РЕК мощностью 4 квт. По данным авторов¹⁸ выбранный диаметр кристалла оптимален, длина же его может быть увеличена и пока лимитируется размерами имеющихся ламп накачки. Осветитель одноламповый, эллиптический, состоящий из двух разъемных половинок. Собственно отражающую поверхность образует тонкостенный посеребренный металлический стакан, зажимаемый между половинками осветителя и поэтому принимающий форму эллиптического цилиндра. Резо-

натор составляют сферические зеркала. В этих условиях порог для непрерывной генерации равен $2,2 \text{ квт}$. Мощность в линии рубина ($\lambda = 6943 \text{ \AA}$) может достигать $1,6 \text{ вт}$. Указываются пути дальнейшего увеличения мощности прибора: удлинение кристалла и соответственно самих ламп, улучшение распределения энергии свечения ламп путем добавления к ртути других элементов и, наконец, применение осветителей с несколькими эллиптическими цилиндрами и одним общим фокусом для кристалла. Авторы¹⁸ вполне резонно отмечают большую перспективность применения таких лазеров в спектроскопии СКР. До сих пор, однако, в литературе отсутствуют работы такого рода.

4. Мало мощный импульсный лазер на кристалле рубина

Возможность применения таких лазеров в режиме свободной генерации для возбуждения спектров СКР показали в 1962 г. Порто и Вуд¹⁹. Употребленный в описанной ими установке кристалл содержал 0,05% хрома. Поверхности его торцов, обработанные с надлежащей точностью, были посеребрены, причем одна из них, обращенная к образцу, имела коэффициент отражения 25%. Кристалл охлаждался парами азота. Фотографическим методом исследованы бензол и четыреххлористый углерод. Чтобы резко ослабить влияние паразитного света от ксеноновой лампы, служащей для накачки, и люминесценции самого кристалла, последний и кювета с жидкостью были разнесены на 1,5 м. Для получения основных линий в спектрах понадобилось накопление от 50 вспышек. Годом позже об аналогичных результатах сообщил Стойчев²⁰. Усовершенствованию кювет для жидкости посвящена работа Порто, Чизмена и Сикейра. Данильцева, Зубов, Суцинский и Шувалов сконцентрировали свое внимание на исследовании порошков²¹. Им удалось впервые получить спектры некоторых сильно поглощающих веществ. Выявление основных линий потребовало не менее 30 вспышек лазера. Для регистрации спектров применен весьма светосильный спектрограф. Позже методика исследования порошкообразных образцов была описана Шредером и Штокбургером²². Последние работы содержат ряд интересных экспериментальных подробностей.

В основу лазера в²² положен кристалл рубина диаметром 6 мм и длиной 51 мм. Одному его торцу придана форма призмы, другой торец плоский. Тем самым из установки исключалось глухое зеркало. Энергия вспышки 0,5 дж. Расстояние между рубином и пробой 1 м. Достигнутое этим ослабление паразитного света было столь большим, что он становился заметным лишь при 1000 вспышек. Благодаря эффективному охлаждению кристалла парами азота спектры можно было возбуждать последовательностью импульсов с частотой следования 5—10 вспышек в минуту. На этой установке исследован ряд как бесцветных, так и окрашенных порошков. Интенсивный спектр, например, пара-нитроанилина уже получался от 5—10 вспышек. Техника регистрации спектров фотографическая. Применен спектрограф «Штейнхейль» с камерой с $F = 240 \text{ мм}$ (относительное отверстие 1 : 4). Метод возбуждения, как и в работе²¹, — «на просвет». В отдельных случаях порошки запрессовывались в таблетки. В некоторых работах, и в частности в²², такая таблетка помещалась в центр двух полусферических зеркал с малыми отверстиями для освещающего и рассеянного пучков. По данным авторов²² этим самым достигалось восьмикратное усиление спектров. По-видимому, большую выгоду также сулит использование для той же цели шара Ульбрихта, подобно тому как это было сделано в работе²³. В рассеянный пучок авторами²² старался

дважды работающий в отражении узкополосный интерференционный фильтр. Его назначение — ослабление в рассеянном излучении линии рубина, создающей в спектральном приборе паразитный фон. Такой фильтр действует эффективнее абсорбционного, как показано в ²⁴. Схема установки приведена на рис. 1. В существенных чертах она такова же и в случае возбуждения спектров другими лазерами.

В одной из работ ²² описываются также результаты интересных опытов по фотоэлектрической регистрации спектров при их возбуждении той же последовательностью импульсов и вращении дифракционной решетки монохроматора. Спектр приобретает характерный вид — образуется множество вертикальных штрихов (с расстоянием 1 см^{-1}), огибающая

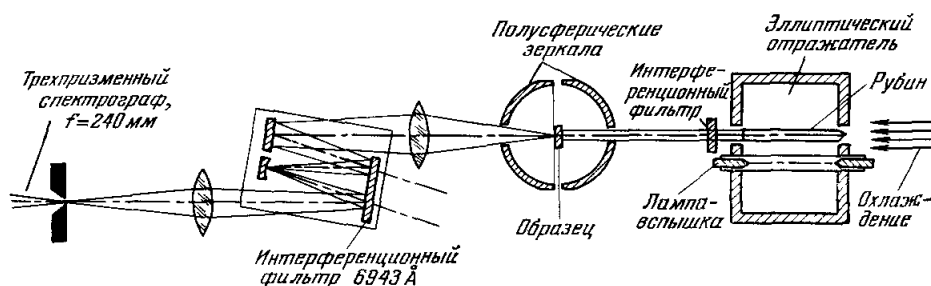


Рис. 1. Схема установки Шредера и Штокбургера ²² для возбуждения спектров СКР от порошкообразных проб.

которых дает распределение интенсивности. Авторы полагают, что, записав для ориентировки подобным образом спектр, можно затем выставить монохроматор на ту или иную линию и (теперь уже при неподвижной решетке) измерять фотоэлектрически интегральную интенсивность этой линии. Они считают данный метод особенно перспективным потому, что промышленность в настоящее время уже выпускает лазеры с частотой следования импульсов 10 гц . С такими источниками легко записать полный спектр СКР за 7 мин .

Делэй и Мижееон поставили перед собой задачу получения одновспышечных спектров, что важно при изучении быстропротекающих процессов. Максимальные скорости таких процессов ограничиваются продолжительностью вспышки рубина в свободной генерации — 10^{-3} сек . Соответствующая установка описана в работах ²⁵, ²⁶. Существенная ее особенность заключается в способе регистрации спектров, основанном на применении электронно-оптического преобразователя (ЭОП). Этот вопрос будет рассмотрен позже. Здесь же уместно кратко охарактеризовать оптическую часть установки. Возбуждение спектров производилось с помощью лазера CSF-LA 610 с рубином небольших размеров ($4 \times 40\text{ мм}^2$). Для накачки служила, как обычно, ксеноновая лампа. Конфигурация лампы спиральная. Мощность в линии рубина составляла всего $0,1\text{ дж}$. Кювета цилиндрическая с приваренными плоскими окошками ($4 \times 20\text{ мм}^2$). Для устранения прямого света лампы в лазерный пучок ставилась система диафрагм. Наблюдение велось сбоку. Использовался спектрограф Бауша и Ломба с дифракционной решеткой $102 \times 102\text{ мм}^2$ и с 1200 штрихов/мм и набором камер, в частности с относительным отверстием $1:0,75$. Исследованы спектры (включая поляризационные) трехбромистого фосфора, бензола, четыреххлористого углерода и хлороформа. Одновспышечные спектры других, хуже рассеивающих веществ на этой же аппаратуре, но со значительно более мощным лазером (35 дж) получены одним из авторов в работе ²⁵.

5. Импульсный полупроводниковый лазер на кристалле арсенида галлия

Имеется только одна работа, где использовалась линия $\lambda = 8400 \text{ Å}$ такого лазера для возбуждения СКР²⁷. С помощью этой техники авторы²⁷, в частности, получили спектр цианинового красителя в сильно разбавленном растворе. Отмечается целесообразность применения кристалла арсенида галлия в качестве светофильтра для поглощения возбуждающей линии в рассеянном пучке света, прежде чем он попадет в спектральный аппарат. Недостаток этого лазера по сравнению с другими и особенно газовыми заключается в большой ширине линии (1—10 Å). Способы регистрации и получения спектров будут рассмотрены ниже.

6. Особенности освещения образцов

Возбуждение спектров СКР с помощью лазеров (так же как и ВКР) можно производить двумя способами. В одном из них вещество освещается лазерным пучком, пропущенным полупрозрачным зеркалом резонатора, в другом — кювета с жидкостью ставится внутри резонатора.

Что касается возбуждения СКР газовыми лазерами, то впервые был применен второй способ²⁸. Кювета имела толщину 10 мм и была снабжена окошками высокого оптического качества, приклеенными под углом Брюстера. Последнее было необходимо, чтобы большие потери не срывали генерацию. Для интенсификации рассеяния освещение производилось двумя стандартными лазерами на смеси He — Ne. Центры кривизны обоих глухих сферических зеркал резонатора совпадали и лежали внутри кюветы. Наблюдение боковое, регистрация фотографическая. Та же установка позже в работе Лейта и Порто была приспособлена к фотоэлектрической регистрации²⁹. Применен метод усиления по переменному току; монохроматор «Перкин-Эльмер» (модель 210) с дифракционной решеткой с 600 *штрихов/мм*; приемник — охлаждаемый углекислотой ФЭУ ЕМ1 9558 В с фотокатодом S-20. В этих условиях темновой ток составлял $2 \cdot 10^{-11} \text{ а}$. Используя в качестве источника возбуждения лазер мощностью 18 *вт*, авторам²⁹ удалось при ширине щелей 12 см^{-1} и постоянной времени приемно-усилительного устройства 3 *сек* зарегистрировать спектры СКР четыреххлористого углерода, бензола и сероуглерода. Отмечается обилие паразитного света, ограничивающего чувствительность установки. Способ освещения образца внутри резонатора показал себя достаточно эффективным и при исследовании газов.

Выставление кюветы за пределы резонатора существенно упрощает эксперимент. В то же время эффективность этого способа может быть резко повышена за счет многократного прохождения пучка через кювету с жидкостью или газом и его острой фокусировки, что показано в ряде работ и уже используется в современных установках. К тому же это единственный способ исследования порошков и окрашенных растворов. В силу отмеченных причин ему в настоящее время отдают предпочтение.

Вопрос о роли фокусировки лазерного пучка при возбуждении СКР разобран в работах Делэя и Мижеона³⁰. Приведем основные результаты, полученные этими авторами.

Световой поток, проходящий через элементарную площадку действующего сечения спектрального прибора, записывается в следующем виде:

$$d\Phi \sim \frac{lh}{f^2} d\sigma, \quad (1)$$

где l и h — соответственно ширина и высота спектральной щели, f — фокусное расстояние коллиматора, $d\sigma$ — элементарная площадка на поверхности объектива коллиматора. Чтобы учесть свойства объемного источника излучения, обычно рассматривают изображения всех диафрагм системы (щель, объектив коллиматора, освещающая оптика), даваемые обратным ходом лучей внутри объемного источника. Все лучи, одновременно пересекающие эти изображения, попадают в прибор (см., например, ³¹). Такой метод был применен авторами ³⁰ при теоретическом анализе вопроса. При этом формула (1) преобразовалась к виду

$$d\Phi = k \frac{l'h'}{f'^2} d\sigma; \quad (2)$$

здесь величины l' , h' и f' относятся к изображению внутри источника, k — коэффициент, характеризующий яркость рассеянного излучения.

Проводя интегрирование (2) по всему объему вещества и апертуре прибора в двух случаях, когда диаметр лазерного пучка велик и соизмерим по сравнению с шириной щели обратного изображения, авторы ³⁰ получают две формулы для светового потока, достигающего приемника:

$$\Phi = \frac{k}{N^2} \frac{4}{\pi} \frac{W}{D} \frac{lh}{f^2} S_{\text{сп}}, \quad (3)$$

$$\Phi = \frac{k}{N^2} \frac{W}{D} \frac{lh}{f^2} S_{\text{сп}}, \quad (4)$$

где N — коэффициент интенсивности рассеянного света, W — мощность возбуждающего пучка, D — его диаметр, $S_{\text{сп}}$ — площадь действующего отверстия спектрального прибора; остальные обозначения прежние.

Из формул (3) и (4) непосредственно видно, что световой поток Φ , принимаемый спектральным прибором, обратно пропорционален диаметру D лазерного пучка. Последняя величина в возбуждении СКР столь же эффективна, как и сама мощность лазера. Основываясь на приведенных выше формулах, имело смысл рассмотреть отдельно два случая регистрации спектров.

а) **Фотозлектрическая регистрация.** Здесь, как известно, интенсивность линий СКР пропорциональна световому потоку Φ . Зададимся определенным разрешением. Это условие означает фиксацию ширины щели l . Пусть она мала и равна l' . Соответственно уменьшается и световой поток Φ . Однако потери можно скомпенсировать дальнейшим сужением лазерного пучка (величина D). Таким образом, в этих условиях можно увеличивать разрешение, не теряя в величине интенсивности. Предел накладывается дифракцией. Кроме того, при слишком сильном сужении пучка становятся и менее точными поляризационные измерения.

б) **Фотографическая регистрация.** В этом случае существенна освещенность в фокальной плоскости объектива. Рассматривая для простоты среднюю освещенность, имеем

$$\tilde{E} = \frac{\Phi}{F'} = k \frac{W}{D} \frac{S_{\text{сп}}}{f_{\text{кам}}^2}, \quad (5)$$

где $F' = F \frac{f_{\text{кам}}^2}{f_{\text{кол}}^2}$, F' — площадь изображения щели, $f_{\text{кам}}$ и $f_{\text{кол}}$ — соответственно фокусные расстояния объективов камеры и коллиматора. При этом опять-таки наиболее интересно, что, уменьшая одновременно ширину щели и диаметр лазерного пучка, а, следовательно, и объем самого вещества, мы увеличиваем разрешение в спектре и освещенность

в фокальной плоскости прибора. Свойства эмульсии фотографического слоя и оптика установки будут определять предельное разрешение.

Сделанные заключения проверены в³⁰ экспериментально. Вначале был применен маломощный (1 мвт) гелий-неоновый лазер, но очень светосильный спектрограф (с относительным отверстием камеры $r = 1 : 0,75$). В отсутствие фокусировки спектр молекул PBr_3 получался за 4 мин. При сужении пучка до диаметра 0,3—0,4 мм в прочих идентичных условиях потребовалась выдержка всего 15 сек.

С помощью прибора, снабженного камерой с $r = 1 : 4,5$, при концентрации светового пучка мощного гелий-неонового лазера (50 мвт) спектр того же вещества удалось зарегистрировать за 15 сек. Спектр был хорошо виден глазом. Техника фокусировки пучка на вещество позволила авторам получать и одновспышечные спектры, применяя для возбуждения маломощный импульсный рубиновый лазер.

III. ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ

Укоренилось представление о большей чувствительности фотографического метода. Но это, по-видимому, неверно, о чем можно судить по заимствованным из³² рис. 2 и 3. Видно, что по своей чувствительности, определяемой квантовым выходом, фотоэлектрические эмульсии явно уступают фотокатодам.

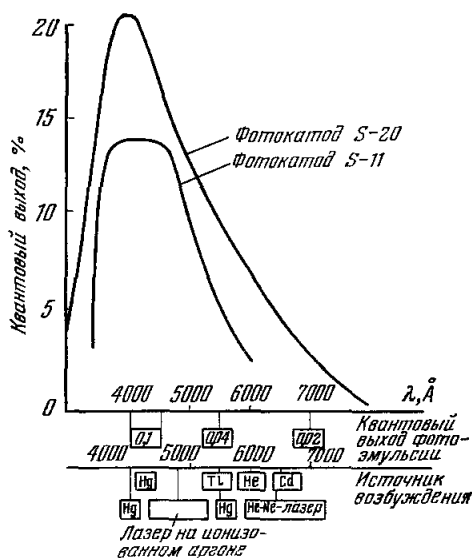


Рис. 2. Сопоставление чувствительности фотокатодов S-20 и S-11 и фотоэмульсии.

с помощью газовых лазеров. Некоторые из них выпускаются промышленностью. Их характеристика будет дана в другой главе обзора.

В принципиальном отношении фотоэлектрические схемы большинства установок подобны применявшимся ранее. Заслуживают специального внимания только два относящихся сюда вопроса.

Известно, что даже при полностью стабильном световом потоке фототок на выходе приемника флуктуирует во времени. Причина этого кроется в статистической природе процесса эмиссии электронов. Поэтому выходной сигнал можно представить состоящим из постоянной и переменной

фотокаатодам. Фотоэлектрические приемники заслуживают предпочтения и с чисто технической точки зрения (сигнал на их выходе линейен, измерения с ними выполняются гораздо быстрее и точнее, открывается возможность использования двойной монохроматизации света, что особенно существенно при исследовании неоднородных тел, уровень помех сравнительно низок). Совокупность отмеченных выше обстоятельств делает понятной совершенно отчетливую тенденцию к полной замене фотографической техники на фотоэлектрическую даже в тех случаях, когда требуется высокое разрешение в спектрах (например, при исследовании газов; см. ниже). К настоящему времени описан ряд фотоэлектрических установок, предназначенных для получения спектров СКР

компонент. Обычно измеряют первую из них. Но при достаточно слабых световых потоках значительная доля мощности приходится на переменную компоненту («дробовой шум»), причем флуктуации оказываются пропорциональными величине светового потока. В этом случае имеет смысл косвенный метод измерения подаваемого светового сигнала, т. е. не по слабой его постоянной компоненте, а по величине «дробового шума». Этой задаче посвящена заметка Пао, Циттера и Гриффитса³³, а также последовавшие за нею две обстоятельные статьи Пао и Гриффитса³⁴ и Гриффитса и Пао³⁵. Авторы иллюстрируют возможности метода на множестве примеров и, в частности, на примере регистрации очень слабого спектра СКР. Результаты, по их мнению, показывают значительные преимущества развитого метода по сравнению с обычным, когда сигнал модулируется, принимается на фотоумножитель с последующим синхронным усилением.

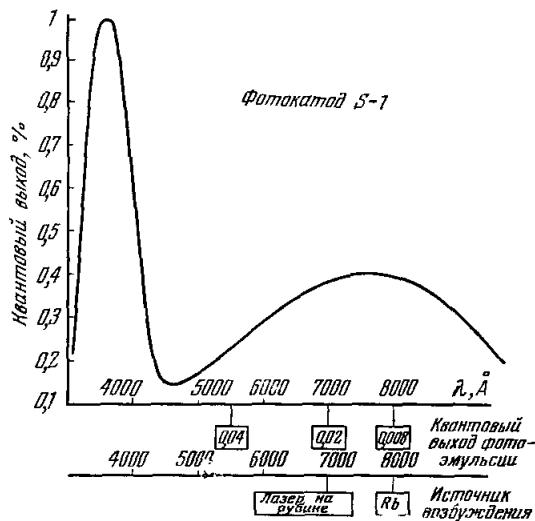


Рис. 3. Сопоставление чувствительности фотокатода S-1 и фотоэмulsion.

Описанная схема показана на рис. 4. В ней осуществлены два совершенно идентичных широкополосных усилительных канала, работающих параллельно. На их вход с ФЭУ

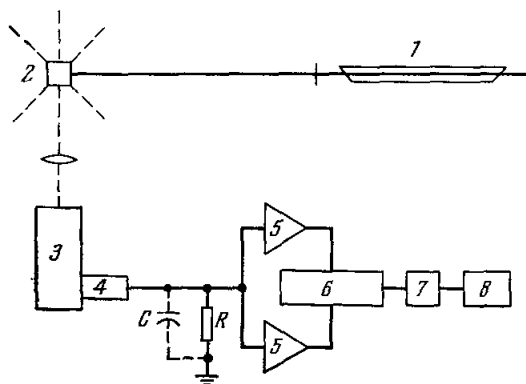


Рис. 4. Схема возбуждения и регистрации спектров СКР в работе Пао и др.³³.

1 — гелий-неоновый лазер, 2 — рассеивающий образец, 3 — монохроматор, 4 — фотоумножитель, 5 — усилители, 6 — перемножающее устройство, 7 — узкополосный фильтр, 8 — записывающее устройство.

подается переменная компонента сигнала, т. е. флуктуирующий фототок Δi . Усиленный в каждом из каналов этот фототок в свою очередь подается на перемножающее устройство, формирующее сигнал $(\Delta i)^2$. Далее с помощью RC-фильтра из последнего выделяется постоянная компонента, которая и регистрируется самописцем. Она пропорциональна «дробовому шуму» на выходе ФЭУ, а следовательно, на основании сказанного выше, и самому слабому световому потоку, падающему на фотокатод. Поскольку шумы, возникающие в усилителях, носят случайный характер, они в этой схеме значитель-

но ослабляются. Напротив, принадлежащие одному и тому же источнику — ФЭУ, а поэтому взаимно скоррелированные флуктуации фототока проходят через систему беспрепятственно. По той же причине, к сожалению, не ослабляются и тепловые, джонсоновские шумы входного сопротивления.

Чтобы показать эффективность нового метода усиления слабых сигналов, авторы ³³ записали изотопическую структуру линии СКР 459 см^{-1} , принадлежащей четыреххлористому углероду. Спектр возбуждался лазером на смеси $\text{He} - \text{Ne}$. Спектральная ширина щели $0,8\text{ см}^{-1}$. Постоянная времени 3 сек . Запись приведена на рис. 5. Отношение сигнал/шум оказалось в среднем равным примерно 70. На том же рисунке показана запись линии 459 см^{-1} , полученная с помощью обычной схемы при прочих равных условиях. Видны гораздо большие шумы. По оценке этот вариант усиления дает отношение сигнал/шум, не превышающее 15.

Принципиальные основы нового метода были подвергнуты критике в работе Козлова ³⁶. Рассматривая статистику накопления фотоэлектро-

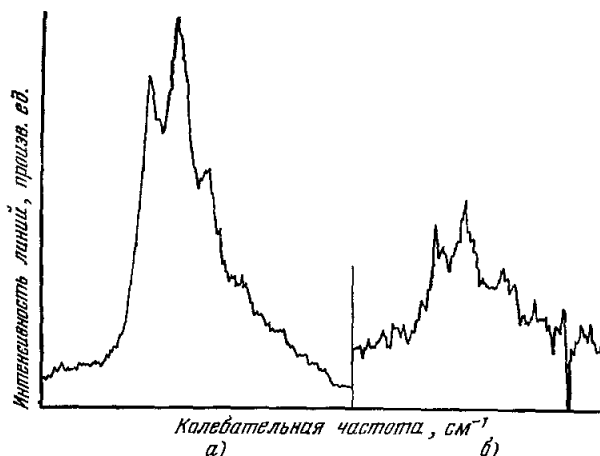


Рис. 5. Образцы записи изотопической структуры линии 459 см^{-1} в спектре СКР четыреххлористого углерода, произведенной с помощью аппаратуры, разработанной в ⁹³ (а) и обычной аппаратуры (б).

авторов ³³, что дальнейшее уширение полосы пропускания усилительных каналов должно привести к еще большему увеличению отношения сигнал/шум, т. е. к увеличению эффективности усиления слабых сигналов. Отметим, что по существу к тому же выводу пришли и двое из авторов ³³ при более детальном анализе вопроса в работе ³⁴. Причины несовершенства обычных схем остаются пока неясными.

Если даже схема усиления и безупречна в техническом отношении, то всегда нужно считаться с одним серьезным фактором, ограничивающим возможности измерений. Это — темновой ток фотоумножителя, точнее — его флуктуации. Главной причиной существования темнового тока является тепловая эмиссия электронов с фотокатода. С нею можно бороться путем охлаждения фотокатода. Правда, одновременно падает и сама его чувствительность. Другой способ заключается в уменьшении размеров приемной площадки. Он реализован, например, в разработанном в нашей стране ФЭУ-79 с мультищелочным фотокатодом. Приведем характеристики типичного образца такого ФЭУ:

интегральная чувствительность катода	— 120 мка/л ,
интегральная анодная чувствительность	— 100 а/л ,
напряжение питания	— 1620 в ,
темновой ток	— $4,2 \cdot 10^{-10}\text{ а}$,
диаметр приемной площадки	— 6 мм ,
область спектральной чувствительности	— $300\text{—}830\text{ нм}$.

нов, он показал, что этот метод лишь в пределе в точности эквивалентен обычному, в общем случае уступаая ему. Поэтому обнаруженную в ^{33–35} разницу в экспериментальных результатах скорее следует отнести за счет технического несовершенства схемы, реализующей обычный метод накопления. Напротив, предложенный в работе ³³ метод осуществлен настолько хорошо, что он позволяет достичь теоретического предела точности. Последнее обстоятельство доказывает также ошибочность утверждения

В том случае, когда в распоряжении экспериментатора отсутствует подобный ФЭУ, значительного эффекта можно достичь следующим образом. На фотокатод проектируется очень маленькое изображение источника, и с помощью наложенного на ФЭУ магнитного или электрического поля изменяется траектория электронов, эмиттируемых в неосвещенной части фотокатода. При этом электроны не могут попасть на первый диод, т. е. «выходят из игры». Такой метод снижения темнового тока применен авторами ^{37, 38}.

Описанная выше система усиления наряду с усовершенствованным ФЭУ недавно были успешно использованы для регистрации спектров электронного комбинационного рассеяния ³⁹.

IV. СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЕЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ РТУТНОЙ ЛАМПЫ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ И ЛАЗЕРОВ

Строгие оценки такого рода затруднительны. Для этого нужно было бы оперировать величинами квантовых выходов комбинационного рассеяния, которыми мы не располагаем. Приходится в связи с этим ограничиться сопоставлением некоторых экспериментальных данных, полученных в типичных условиях.

Такую задачу поставили перед собой Эванс, Хард и Мерфи ⁴⁰. Ими был исследован фотографическим и фотоэлектрическим методами жидкий четыреххлористый углерод. Применен светосильный прибор с дифракционной решеткой, работающей в зависимости от возбуждающей линии в том или другом порядке спектра. Отражательные свойства решетки принимались в расчет. В качестве источников были выбраны две прямые ртутные лампы низкого давления, питаемые током 20 *a* (линии 4358 и 5461 Å), и гелий-неоновый лазер мощностью 30 *вт*. В сочетании с первым источником работал эллиптический осветитель, рассчитанный на две лампы, и кювета диаметром 10 и длиной 110 *мм*. При возбуждении спектра газовым лазером применялась отражательная многоходовая кювета с 10 прохождениями пучка, снабженная сферическим зеркалом, увеличивающим интенсивность рассеянного света примерно на 70%. Область спектра, соответствующая возбуждению линией 4358 Å, фотографировалась на пластинках «Eastman 103-aJ», для зелено-красной области применены пластинки «Eastman 103-aF». В фотоэлектрическом варианте регистрации приемником служил фотоумножитель с катодом S-20. Усилитель переменного тока. Постоянная времени 4 *сек*. При возбуждении спектра ртутной лампой спектральная ширина щели 10 *см*⁻¹, лазером — 5 *см*⁻¹.

В этих условиях оказалось, что в фотоэлектрическом варианте возбуждение спектра всеми тремя линиями в области колебательных частот до 1000 *см*⁻¹ приблизительно одинаково эффективно. За пределами этой области начинает сказываться уменьшение чувствительности ФЭУ и обстоятельства складываются в пользу синей линии ртути. При фотографической регистрации все три возбуждающие линии равноценны во всем диапазоне частот.

В работе Брандмюллера, Хакера и Шрётера сопоставлены спектры, возбужденные с помощью обычной техники ($\lambda = 4358$ Å) и гелий-неонового лазера фирмы «Spectra Physics» (модель 125) на 60 *вт*, работающего с многоходовой кюветой с 10 прохождениями светового пучка. Учтена поляризация излучения последнего источника. При этом установлено, что лазер вдвое эффективнее ртутной лампы ⁴¹. В более ранней работе Конингстейн и Смит пришли, однако, к противоположным результатам ⁴². Но это противоречие, по-видимому, кажущееся, и объясняется оно тем, что цитированные выше авторы, в отличие от авторов работы ⁴¹,

применили для исследования не многоходовую, а простую кювету, правда, с посеребренными стенками, несколько усиливающими рассеянный свет. К тому же они не приводили результаты к одинаковой поляризации падающего излучения.

Таким образом, непосредственные измерения показывают, что лазеры непрерывного действия на смеси $\text{He} - \text{Ne}$ (наименее мощные из такого рода источников) при надлежащих условиях эксперимента, во всяком случае, не уступают по эффективности возбуждения СКР самым совершенным лампам обычного типа.

Место импульсных лазеров как источников возбуждения СКР нетрудно определить, сопоставляя их с газовыми лазерами. Естественно обратиться прежде всего к импульсным лазерам на рубине. Ранее мы видели, что имеется опыт применения таких лазеров с энергией до 35 дж, работающих в режиме свободной генерации²⁵. Это значит, что указанная энергия выделяется за промежуток времени 10^{-3} сек, т. е. за одну вспышку рубина, чему соответствует мощность 35 квт. Мощность современных гелий-неоновых лазеров, как уже указывалось, достигает 150 мвт. Следовательно, у рубина имеется запас по мощности почти в 10^6 раз. Время действия одной вспышки рубина примерно в 10^4 раз короче приемлемой экспозиции при фотографировании спектра СКР хорошо рассеивающего вещества. Отсюда вытекает, что импульсный лазер на рубине должен быть гораздо эффективнее. На самом деле это не так. Существенные коррективы, вероятно, вносит сравнительно низкая чувствительность фотоматериала. Некоторая поправка также требуется на действие закона $I \sim \frac{1}{\lambda^4}$. Правильно, однако, будет говорить о соизмеримости возможностей каждого из источников. Значительное увеличение мощности рубинового лазера, а тем более переход к режиму гигантских импульсов вряд ли целесообразны, потому что при этом появится риск попасть в область плотностей излучения, превышающих порог генерации ВКР.

V. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ

Существенное преимущество фотографического метода перед фотоэлектрическим заключается в одновременной регистрации всего рабочего диапазона частот в спектре. Это обстоятельство играет большую роль при исследовании нестабильных соединений или быстропотекающих процессов. Вместе с тем, как мы уже видели, фотографическая эмульсия более или менее значительно уступает по чувствительности слою, образующему фотокатод ФЭУ. Компромиссное решение проблемы регистрации спектров состоит в применении так называемых электрооптических преобразователей изображения (ЭОП). Что касается спектров СКР, то впервые эта проблема была поставлена и успешно решена в работах французских авторов^{43, 25, 26, 32}.

ЭОП появились в начале сороковых годов. Однако их использование в научных исследованиях, и в первую очередь в области астрономии, относится к 1948 г. и более позднему времени. Вообще говоря, считается, что областью их наиболее целесообразного применения является регистрация слабых световых потоков, особенно в длинноволновой части спектра. Последнему условию как раз и удовлетворяют спектры СКР, возбужденные, например, красной линией рубина. Очень благоприятствует применению ЭОП и импульсный характер свечения таких лазеров.

ЭОП представляет собой разновидность вакуумного фотоэлемента, предназначенного для преобразования и усиления оптических изображе-

ний. Простейший прибор этого класса состоит из цилиндрической, вакуумизированной колбы, один торец которой изнутри покрыт полупрозрачным, фоточувствительным слоем (фотокатод), другой — слоем флуоресцирующего вещества (экран). Изображение наблюдаемого объекта — в нашем случае спектра — строится на фотокатоде с помощью обычной оптики. Внутри колбы смонтированы электроды электронной оптики. Между катодом и экраном создается ускоряющее напряжение. Назначение электронной оптики — создание электронного изображения на экране. С экрана изображение легко сфотографировать с помощью фотоаппарата. При этом получается более или менее значительный выигрыш в чувствительности по сравнению с непосредственным фотографированием спектра. Спектральная чувствительность ЭОП целиком определяется его фотокатодом. Практически важны мультищелочные и кислородно-цезиевые слои. Последние, как обычно, выгодно охлаждать.

Масштаб электронного изображения на экране по отношению к фотокатоду может быть больше или меньше единицы. Соответственно уменьшается или увеличивается плотность энергии в изображении. Одновременно, разумеется, изменяется и разрешающая способность. ЭОП с увеличением больше единицы целесообразно применять при наличии запаса яркости изображения с целью повышения разрешающей способности. Оценка эффективности ЭОП должна производиться обязательно с учетом обеих его отмеченных выше характеристик.

Основная задача в связи с разработкой ЭОП — резкое увеличение их коэффициента усиления без заметного снижения разрешающей способности. Это достигается многокаскадным усилением, при котором изображение с экрана переносится на следующий фотокатод и т. д. Широко распространен контактный перенос изображения. При этом, однако, нельзя упускать из виду сравнительно низкую чувствительность эмульсии и выбирать такой коэффициент усиления, который не ограничивает объема требуемой информации об объекте ⁴⁴.

Помимо преобразователей с флуоресцирующим экраном, с целью увеличения разрешающей способности применяется также прибор с непосредственной регистрацией электронного изображения при помощи специальной эмульсии — так называемая камера Лаллемана — Дюшени. Такая камера состоит из стеклянного корпуса, в котором смонтированы фотокатод, электронная оптика и кассета с набором фотопластинок. Так как при использовании фотопластинок для их извлечения вакуумную систему приходится разгерметизировать, в результате чего фотокатод разрушается, предусмотрена мера для его быстрой замены: новый фотокатод, изготовленный вне электронной камеры, вводят в ампуле из тонкого стекла. После откачки системы ампулу разбивают и фотокатод юстируют с помощью магнитного приспособления. Электрооптическая система камеры трехэлектродная, чисто электростатическая. Ускоряющее напряжение высокое (25—30 кэ). Фотокатод и кассета с пластинками охлаждаются жидким азотом. Этим предотвращается газотделение эмульсии, а вместе с тем и отравление фотокатода. Выдержки могут достигать нескольких десятков минут. Смена пластинок производится электромагнитом. Подготовка камеры к эксплуатации занимает около 8 часов ⁴⁴.

Изложенное выше показывает, что камеры Лаллемана — Дюшени довольно сложны и требуют много времени для производства эксперимента. Однако эти их недостатки с лихвою окупаются исключительно малой плотностью фона на снимках, а следовательно, высокой их контрастностью и большим выигрышем в чувствительности (ограничиваемой квантовой природой света). Именно благодаря этим обстоятельствам

камера нашла себе применение в астрономических исследованиях ⁴⁴. Она также испытана и в спектроскопии СКР.

Первые результаты по регистрации спектров СКР с помощью простейшего ЭОП получены в работе Бридо ⁴³. Автор использовал трубку французской фирмы «С.Ф.Т.Н» № 9450 А, описанную в работе ⁴⁵. Максимум чувствительности фотокатода лежит вблизи 4400 Å. Уменьшение изображения электронной оптикой составляло семь крат. Тем самым достигалась значительная яркость изображения. Спектр с экрана трубки фотографировался светосильным фотоаппаратом. Источник возбуждения спектра — мощные (1,8—2 кет) ртутные лампы ($\lambda = 4358$ Å). Таким образом, условия применения ЭОП были наименее выгодными (видимая область спектра). В качестве спектрального аппарата в одной установке служил спектрограф Хьюз (две призмы, длиннофокусная камера, обратная дисперсия в области $\lambda = 4358$ Å равна 30 см⁻¹/мм), в другой — спектрограф с плоской дифракционной решеткой (зеркально-линзовая оптика, обратная дисперсия в той же области спектра 23 см⁻¹/мм). Разрешение на экране ухудшалось примерно вдвое по сравнению с фотокатодом.

С помощью описанной аппаратуры удалось сфотографировать спектр молекул PBr₃. Потребовалась выдержка 0,2 сек. Спектр того же вещества в идентичных условиях при непосредственном фотографировании получился за 100 сек. Как отмечает автор ⁴³, этот выигрыш является, однако, иллюзорным. Для правильной оценки в рассмотрение обязательно нужно ввести фактор разрешения. На это мы обращали внимание ранее. В работе ⁴³ были проведены соответствующие опыты, в которых «заглубление» разрешения при непосредственном фотографировании достигалось применением в спектрографе камеры со значительно более коротким фокусом, но примерно в семь раз большей светосилой. Оказалось, что одинаково интенсивный спектр PBr₃ получается за 2 сек. Значит, реальный выигрыш (приведенный к одной и той же светосиле) не более 10 раз.

Следующий важный шаг по пути усовершенствования метода сделан Делэем и Бридо ³², применившими ЭОП с многокаскадным усилением. В работе ³² приводятся основные данные ЭОП: электронное увеличение 1, усиление 45 000, чувствительность фотокатода S-11 47 ма/лм. Более подробные сведения об ЭОП содержатся в ⁴⁶. Спектры по-прежнему возбуждались линией $\lambda = 4358$ Å мощной (2 кет) ртутной безэлектродной лампы. На пленке «Kodak TriX» с помощью спектрографов с обратной дисперсией 25 и 30 см⁻¹/мм спектры CCl₄ и смесей PSCl₃ + PCl₃ и PFBBr₂ + PFCl₂, удалось получить при выдержках 0,04, 0,02 и 0,1 сек соответственно. Авторы ³² сообщают, что с целью распространения метода на длинноволновую область спектра ими осваивается ЭОП с фотокатодом S-20. Никаких сведений о результатах этих опытов в литературе пока нет.

До сих пор ЭОП применялись в сочетании с установками, в которых спектры возбуждались источником непрерывного действия — ртутной лампой. Гораздо выгоднее, однако, импульсное возбуждение спектров. Оно позволяет, при надлежащих мерах, резко увеличить отношение сигнал/шум, т. е. величину, определяющую пороговую чувствительность метода. С другой стороны, как уже отмечалось, наиболее эффективно ЭОП можно использовать в близкой инфракрасной области спектра. Оба преимущества обеспечиваются импульсным лазером на рубине. В этих условиях к тому же можно ожидать и сокращения выдержки еще на один порядок, что очень существенно для спектроскопии быстропротекающих процессов. Поэтому большой интерес представляет пионерская работа Делэя и Мижеона, посвященная данному вопросу ²⁶.

Подробности эксперимента, касающиеся возбуждения спектров, были описаны в другой главе обзора. Спектр попадал на фотокатод S-1 ЭОП фирмы «R.C.A», имеющего один каскад усиления, и его изображение далее с помощью электронной оптики переносилось на флуоресцирующий экран, откуда производилось фотографирование на пленку «Kodak 135 TriX». Относительное отверстие объектива фотоаппарата 1 : 0,95. Электронное увеличение единичное. Вспышки синхронизовались посредством промежуточного тиратрона с затвором. Поэтому фотографическая эмульсия «видела» экран только в моменты вспышек, чем и достигалось наилучшее отношение сигнал/шум. На этой аппаратуре в ²⁶ удалось наблюдать одно-вспышечные спектры различных соединений. По мнению авторов ²⁶, полученные ими обнадеживающие результаты могут быть еще улучшены применением ЭОП с несколькими каскадами усиления.

Трудности с разрешением, обусловленные рассеянием света на зернах экрана, могут быть устранены, если применять специальные эмульсии. На это обстоятельство обращалось внимание выше. Для этого служит электронная камера Лаллемана — Дюшеня. Единственный опыт ее использования в спектроскопии СКР описан в работе Бержера и Карэ ⁴⁷. Основные характеристики этой камеры таковы: фотокатод сурьмяно-цезиевый, электронное увеличение 0,8, разрешающая способность 50 *дв. линий/мм.*, кассета на 12 пластинок, время откочки 3 часа при 300° С, охлаждение фотокатода и кассеты жидким азотом, ускоряющее напряжение 30 *кв.* Спектр получался с помощью двухпризмленного прибора с объективом камеры 1 : 4,5. Возбуждение спектра производилось ртутной спиральной лампой типа «Торонто». На примере четыреххлористого углерода показано, что выигрыш в выдержке при сохранении разрешения — 25 раз. Хотя полученные результаты пока не доказывают решающих преимуществ этой камеры по сравнению с ЭОП, неудобства же ее эксплуатации очевидны; можно все же рассчитывать на дальнейшее усовершенствование и этого метода.

Наша промышленность выпускает ЭОП типа ПИО-1, ПИМ-3 и ПИМ-4. Однако коэффициент яркости, т. е. отношение яркости экрана (в апостильбах) к освещенности фотокатода (в люксах) этих приборов невелик и равен самое большее 16 ⁴⁸. Поэтому их применение в спектроскопии СКР не может дать ощутимых результатов. ЭОП с высоким коэффициентом усиления яркости, годные для многокадровой регистрации слабых импульсных спектров, по крайней мере в том случае, когда не требуется слишком большое разрешение, разработаны, например, Завойским с сотрудниками (см. ⁴⁸).

Преобразователь состоит из входной камеры типа ПИМ-3 и нескольких усилительных каскадов, соединенных друг с другом посредством оптического контакта через тонкую прозрачную пленку. На одну сторону пленки наносится светящийся состав, а на другую — чувствительный слой, образующий фотокатод. Фокусировка электронов производится однородным магнитным полем соленоида. Во входной камере для фокусировки служат электростатические поля. Прибор имеет коэффициент усиления по электронам больше, чем в современных ФЭУ, и разрешающую способность приблизительно 10 *штрихов/мм.*

VI. ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОМЕТРА ФУРЬЕ

Наибольший эффект спектрометры Фурье дают в случае тепловых приемников, чьи шумы (в отличие от ФЭУ) не зависят от интенсивности падающей радиации. Соответственно этому самыми выгодными объектами исследования являются сплошные или богатые линиями (полосами)

спектры. Комбинационное рассеяние в этом смысле не занимает выигрышного положения. Это обстоятельство не помешало Чантри, Джебби и Хилсаму попытаться применить такой спектрометр для регистрации спектров СКР²⁷.

На рис. 6 показана схема установки. Спектры возбуждались линией $\lambda = 8400 \text{ \AA}$ полупроводникового лазера на кристалле арсенида галлия. Кювета для жидкого образца имела диаметр 100 и длину 400 мм и была снабжена точно обработанными плоскими окошками. Благодаря этому она ставилась непосредственно внутрь интерферометра. Импульсы лазера синхронизовались с импульсами напряжения, питающего ФЭУ, чем снижался уровень шумов. На выходе спектрометра устанавливался цифровой счетчик, срабатывающий при дискретных перемещениях зеркала, соответствующих длине волны фиолетовой линии ртути.

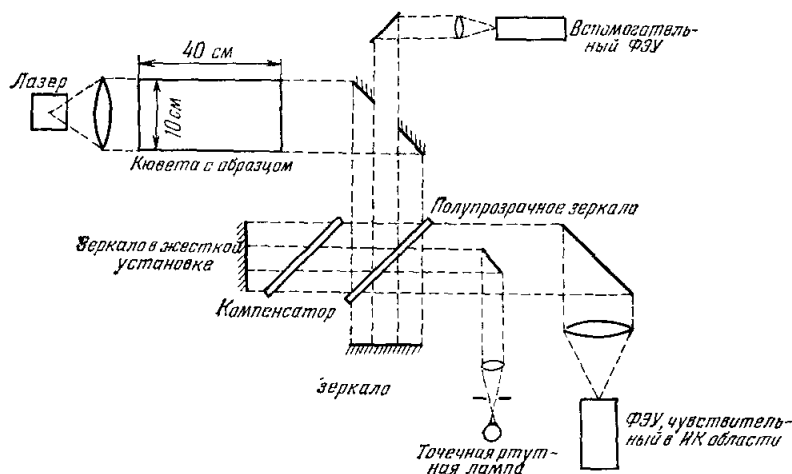


Рис. 6. Схема установки для возбуждения и регистрации спектров СКР, основанной на применении спектрометра Фурье (нижнее на рисунке зеркало—подвижное).

С помощью этого аппарата получен в стоксовой и антистоксовой областях спектр йода, растворенного в четыреххлористом углероде, и спектр йодида 1,1'-диэтилтиатрикарбоцианина, растворенного в метиловом спирте. Авторы²⁷ делают заключение о том, что спектры обоих веществ относятся к вынужденному рассеянию, хотя это, вероятно, противоречит слишком низкой мощности примененного лазера.

VII. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ И ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГАЗОВ

По этой проблеме применительно к лазерам известно всего три публикации^{11, 49, 50}. Однако полученные результаты столь хороши, что можно быть уверенным в чрезвычайно быстром развитии этого интересного направления.

Два вопроса нужно иметь в виду при оценке возможностей спектроскопии СКР газообразного вещества: какова ширина возбуждающей линии и достаточна ли ее мощность для возбуждения, вообще говоря, очень слабых линий в спектре? Что касается первого вопроса, то преимущества лазеров по сравнению с обычными источниками очевидны. В наилучшем из таких источников, применяющихся в спектроскопии СКР, — мощной ртутной лампе с охлаждаемыми водой жидко-ртутными электро-

дами полуширина линий составляет $0,20\text{--}0,25\text{ см}^{-1}$. В гелий-неоновом лазере, даже в многомодовом режиме его эксплуатации, полуширина линий в 4—5 раз меньше. Как обстоит дело со вторым вопросом, заранее предсказать нельзя. Для этого потребовался опыт.

Впервые спектры СКР от газов с помощью лазера удалось получить Веберу и Порто ⁴⁹. Возбуждающей служила линия $\lambda = 6328\text{ Å}$ гелий-неонового лазера мощностью 20 мвт. Кювета с окошками под углом Брюстера и системой внутренних диафрагм для ослабления паразитного света помещалась в полость резонатора, образованного двумя сферическими зеркалами. Ее эффективный объем $0,59\text{ см}^3$. Сечение лазерного пучка в рабочей области кюветы 5 мм. Кювета снабжена окошком для бокового наблюдения. Призма Довè дает вертикальное изображение горизонтальной кюветы. Метод регистрации фотографический. Спектрограф — с дифракционной решеткой с 300 штрихов/мм. Рабочий порядок спектра — девятый. Фокусное расстояние камеры 2 м. Обратная дисперсия прибора $2\text{ см}^{-1}/\text{мм}$. Для увеличения яркости спектра перед фотографической пластинкой ставилась короткофокусная цилиндрическая линза. Чисто вращательный спектр молекул метилацетилена при давлении пара $0,5\text{ атм}$ удалось получить за 58 часов. Для сравнения авторы указывают, что обычная методика (четыре ртутные лампы, двухметровая многоходовая кювета) в отсутствие цилиндрической линзы для фотографирования спектра тех же молекул требует выдержки всего 14 часов.

Имеется, однако, много возможностей усовершенствования описанной выше аппаратуры. Этим обстоятельством не преминули воспользоваться в следующих работах те же авторы Чизмен и Барретт ^{50, 11}.

Видоизменению подверглась прежде всего газовая кювета. Ее схема приведена на рис. 7. Как видно, кювета в поперечном направлении (в котором ведется наблюдение) многоходовая, что достигается с помощью системы сферических зеркал. Это дает значительный выигрыш в интенсивности рассеянного света. Очень существенную роль играет также геометрия лазерного пучка в том месте, где находится кювета, и взаимное положение кюветы, осветительной линзы и щели спектрального прибора. Лучшее всего себя показала система, когда внутри кюветы совмещены фокус лазерного пучка с изображением щели. Тривиальным источником повышения эффективности установки является, наконец, и примененный в работах ^{50, 11} наряду с гелий-неоновым лазером гораздо более мощный лазер на ионизованном аргоне.

Установка для исследования газов осуществлена в двух вариантах — фотографическом и фотоэлектрическом. Спектрограф тот же, что и примененный в первой работе ⁴⁹. Чтобы освободиться от сильного фона рэлеевской линии, авторы ориентировали вектор поляризации лазерного пучка в направлении наблюдения. Поскольку рэлеевская линия почти полностью поляризована, а вращательные линии, напротив, всегда деполари-

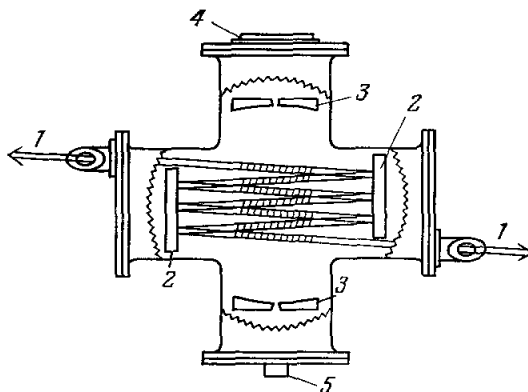


Рис. 7. Схема газовой кюветы.

1 — лазерный пучок, 2 — плоские зеркала, 3 — сферические зеркала, 4 — выходное окно, 5 — впускной клапан.

зованы, эта мера приводила к резкому избирательному ослаблению именно рэлеевской линии. Фотоэлектрическая регистрация спектров реализована только при их возбуждении лазером на ионизованном аргоне. Первоначально опыты проводились с кюветой однократного прохождения света. Результаты оказались вполне удовлетворительными. В дальнейшем перешли к многоходовой кювете. Кювета ставилась как внутрь, так и за пределы резонатора. Применены два монохроматора — простой и двойной. Приемно-усилительное устройство собрано из стандартных блоков. Отношение сигнал/шум составляло 100 : 1. Исследованы спектры газообразных N_2 , O_2 , CO_2 и паров метилацетилена. Проведены частично поляризационные измерения. Эффективный объем газа 10^{-7} — 10^{-8} л.

VIII. ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИПОВОЙ АППАРАТУРЫ

Современная аппаратура для исследования спектров СКР в ряде стран выпускается промышленностью. Некоторые оригинальные разработки выполнены в виде действующих макетов. Их описание можно найти в периодической литературе. Имеются, наконец, установки, собранные из стандартных частей и блоков, также, несомненно, представляющие интерес. Задача настоящей главы заключается в систематизации наиболее типичного материала по этому вопросу.

1. С п е к т р о м е т р «К е р и - 81» (США)

Этот спектрометр, выпускаемый фирмой «Cary Instruments Appl. Phys. Corp.», судя по известным публикациям, вероятно, получил самое широкое распространение. Его достаточно подробное описание содержится,

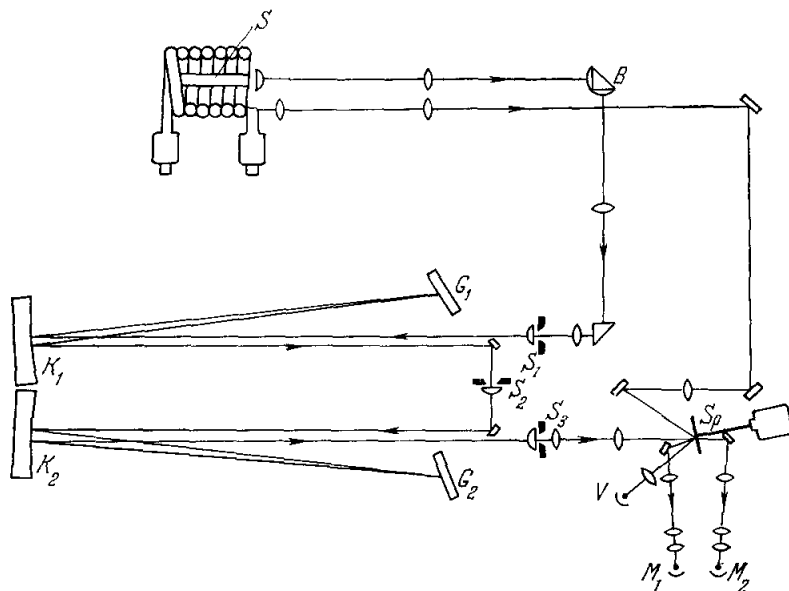


Рис. 8. Принципиальная схема спектрометра «Кери-81».

S — кювета с рабочим веществом, G_1 , G_2 — плоские дифракционные решетки, K_1 , K_2 — внеосевые коллимирующие зеркала, S_1 , S_2 , S_3 — двойные щели, V — делитель изображения, M_1 , M_2 — фотоумножители, принимающие рабочие сигналы, V — фотоумножитель канала сравнения, Sp — вращающееся секторное зеркало.

например, в ^{1, 4}. Поэтому нет надобности в повторении. Представляется только уместным обратить внимание на одно нововведение, дать

схему прибора и его общий вид и привести сводку метрологических характеристик.

Модернизация установки в основном коснулась источников возбуждения спектров. К имеющейся ртутной лампе низкого давления добавлен стандартный гелий-неоновый лазер. Он со всеми принадлежностями жестко монтируется на корпусе монохроматора. В лазерный пучок ставится узкополосный интерференционный светофильтр. С помощью линзы

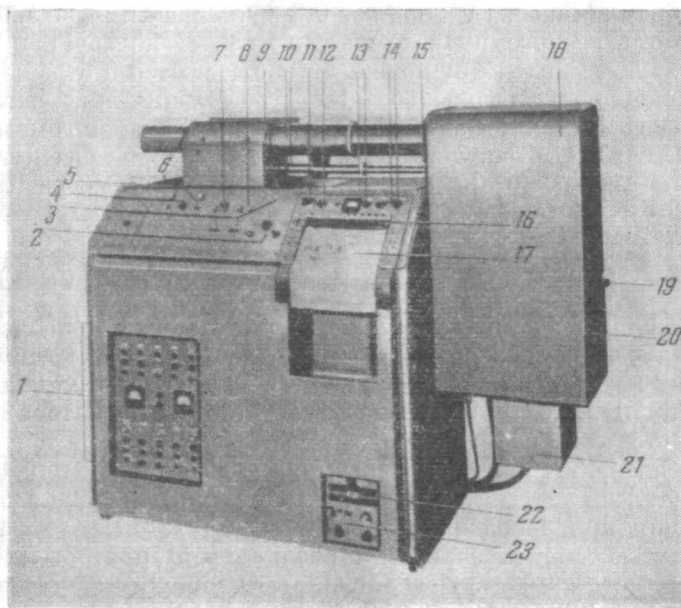


Рис. 9. Общий вид прибора «Кери-81».

1 — пульт управления, 2 — вращение барабана щелей, 3 — шкалы для отсчета абсолютной и относительной частот линий и ширины щелей, 4 — автоматическое выключение движения бумажной ленты, 5 — обратное вращение решеток, 6 — бачок из нержавеющей стали для сливания жидких образцов и светофильтров, 7 — селектор скорости сканирования спектров, 8 — запуск вращения решеток и движения бумажной ленты, 9 — осветитель, 10 — осветительная оптика, 11 — установка нуля, 12 — установка постоянной времени, 13 — установка реперного сигнала до заданной величины, 14 — установка чувствительности, 15 — оптическая регулировка реперного сигнала, 16 — метки частот, 17 — регистрирующий потенциометр, 18 — делители изображения и соответствующая оптика, 19 — люточная лампа для фотометрических измерений, 20 — ослабление светового пучка при прохождении через выходную щель монохроматора релеевской линии, 21 — фотоумножители, 22 — клеммы, относящиеся к узловым точкам схемы, 23 — питание ФЭУ.

пучок резко фокусируется в середину кюветы, представляющей собой капилляр с внутренним диаметром 0,5 и длиной 50 мм. Наблюдение рассеяния ведется сбоку. При возбуждении спектра лазером используется двухщелевой вариант монохроматора. Для формирования реперных сигналов, требуемых двухлучевой схемой регистрации при работе с газовым лазером служит часть света, отраженного от интерференционного фильтра.

Принципиальная схема прибора показана на рис. 8. Общее представление о приборе можно составить по рис. 9. В проспекте фирмы приводятся данные, характеризующие метрологические качества прибора⁵¹:

фотометрическая точность	— 0,2 %,
фотометрическая воспроизводимость	— 0,1 %,
точность измерения частот	— 0,5 см ⁻¹ ,
точность воспроизведения частот	— 0,1 см ⁻¹ ,
разрешение	— 1 см ⁻¹ .

2. Спектрометр «Перкин-Эльмер LR-1» (США)

В нашем распоряжении оказались лишь скудные сведения об этом приборе, хотя он и применяется во многих иностранных лабораториях для исследования СКР. Прибор, по-видимому, построен на основе простого монохроматора той же фирмы (модель 83), переделанного в двойной. Прибор приспособлен для работы в сочетании с газовым лазером, притом как с жидкими, так и твердыми, порошкообразными образцами. Минимальный объем жидкости составляет 0,2 мл. Осуществлено многократное прохождение лазерного пучка через кювету. Используется рассеянное назад излучение. Спектры от порошков наблюдаются в отражении. Порошок насыпается в небольшое отверстие пластинки, изготовленной из нержавеющей стали. Замена одного устройства другим может быть произведена очень быстро. Установка снабжена лазером на смеси He — Ne, в наилучшем варианте мощностью 50 мвт фирмы «Spectra Physics» (модель 125) ^{1, 41, 52, 53}.

3. Спектрометр «Штейнхейль» (ФРГ)

В силу сложившихся традиций в этой установке использован призмный спектрограф, разработанный той же фирмой еще несколько десятков лет тому назад. Для дисперсии света в нем служат три большие призмы высотой 70 мм. Относительное отверстие коллиматора и камеры 1 : 10. Вместо сканирования спектра, достигаемого вращением диспергирующего элемента, как это принято обычно, в данном приборе, напротив, осуществлено поступательное движение выходной щели вдоль фокальной плоскости при неподвижных призмах. Для этой цели фотоумножитель со щелью смонтированы на специальной плите, установленной в кассетной части камеры. Недостаток этого варианта заключается в том, что он не позволяет сохранять одно и то же направление осей пучков, соответствующих разным длинам волн, по отношению к фотокатоду ФЭУ. Остальные узлы установки выполнены в виде отдельных блоков. Более подробные сведения о ней можно найти в ¹.

4. Спектрометр RS-2 (ГДР)

Схема оптической части этого прибора показана на рис. 10. Он построен по принципу двойной монохроматизации света. Этим достигается практически полное устранение паразитного рассеяния и удвоение угловой дисперсии. Вместо призм, как это было в прототипе рассматриваемого прибора (RS-1), здесь для дисперсии света применены плоские дифракционные решетки с размером нарезанной площади 70×60 мм², имеющие 650 штрихов/мм и работающие в первом порядке спектра. Последнее обстоятельство очень неблагоприятно, потому что световой поток, пропускаемый в заданном спектральном интервале монохроматором, а вместе с этим и эффективность фотоэлектрической регистрации спектров пропорциональны угловой дисперсии монохроматора. Гораздо выгоднее было бы применять решетки, рассчитанные на концентрацию энергии, например, во втором порядке спектра. Обе решетки вращаются от вспомогательного устройства с кулачком. Он обеспечивает линейность дисперсии (в шкале обратных сантиметров) в области 25 000—15 000 см⁻¹. Высота спектральных щелей 40 мм. Входная щель искривлена (радиус кривизны 340 мм). Вращающийся с частотой 11 гц стеклянный диск, половина которого покрыта зеркальным слоем, посылает прошедший через монохроматор свет поочередно на один или другой ФЭУ. Далее сигналы

попадают в два совершенно идентичных усилительных канала, после чего интегрируются. Тем самым улучшается отношение сигнал/шум.

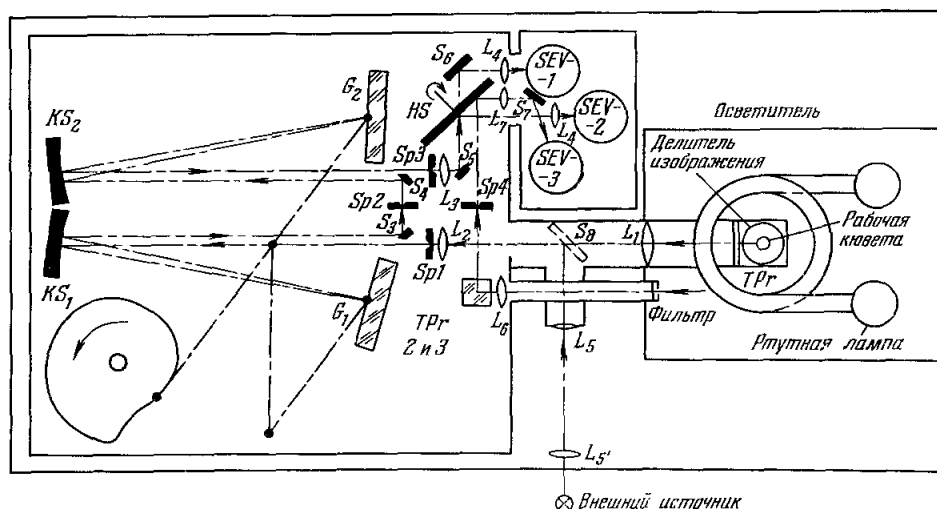


Рис. 10. Схема спектрометра RS-2.

Основные части: $Sp1$, $Sp2$ и $Sp3$ — соответственно входная, промежуточная и выходная щели монохроматора, KS_1 и KS_2 — сферические зеркала, G_1 и G_2 — плоские дифракционные решетки, HS — вращающееся зеркало, $SEV-1$, $SEV-2$ и $SEV-3$ — фотоумножители.

Учитываются колебания интенсивности возбуждающего источника. Прибор предназначен для работы с лампами типа «Торонто», хотя может быть приспособлен и к другим источникам, в частности к лазерам⁵⁴.

5. Установка лабораторного типа (ФРГ)

Эта установка собрана из отдельных частей и описана в работе Брандмюллера, Бурхарди, Хакера и Шрётера⁵⁶. Ее схема приведена на рис. 11. В качестве спектрального аппарата использован монохроматор фирмы «Jarrell-Ash» (модель 78-467), построенный по схеме Черни — Тёрнера. Для дисперсии света служит плоская дифракционная решетка, имеющая 1180 штрихов/мм и направляющая значительную долю энергии в первый порядок спектра в область 7500 Å. Коллиматоры — параболические зеркала с фокусным расстоянием 1 м и относительным отверстием 1 : 8,6. Щели кривые, высотой 20 мм. Как видно, этот прибор имеет умеренную светосилу (в смысле пропускаемого им светового потока), как и предыдущий, из-за неудачного выбора решетки, концентрирующей свет не в высших порядках спектра. Установка оснащена гелий-неоновым лазером фирмы «Spectra Physics» (модель 125) мощностью 50 мВт и принадлежностями для исследования жидкостей и кристаллов. В первом случае осуществлено боковое наблюдение, во втором — наблюдение «на просвет». Реализованы два метода поляризационных измерений. Эффективность жидкостной кюветы значительно повышена благодаря многократному отражению светового пучка от двух плоских зеркал. Чтобы устранить попадание в прибор яркого света от линии лазера при исследовании порошков, перед входной щелью ставится фильтр. Годными для этой цели себя показали, в частности, растворы цианиновых красителей. Такие фильтры, однако, в отличие от двойной монохроматизации света, в большей или меньшей степени ослабляют область колеба-

тельных частот вплоть до 500 см^{-1} . Рассеянное излучение принимается фотоумножителем, охлажденным до температуры -25°С . Применяются

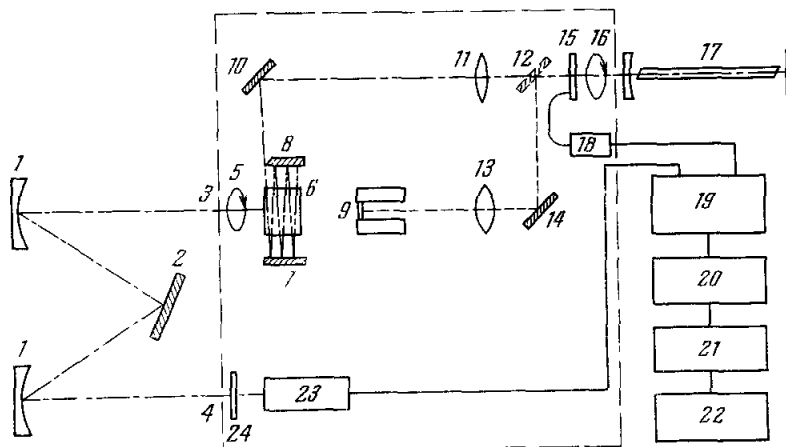


Рис. 11. Схема установки, описанной Брандмюллером и др. в ⁵⁶.

1 — сферические зеркала, 2 — плоская дифракционная решетка, 3, 4 — входная и выходная щели, 5, 16 — приспособления для вращения плоскости поляризации света, 6 — кювета с жидкостью, 7, 8 — плоские зеркала с диэлектрическим покрытием, 9 — образец запрессованного порошка в оправе, 10, 12, 14 — поворотные зеркала, 11, 13 — линзы, 15, 24 — светофильтры, 17 — лазер на смеси гелия с неона, 18 — фотоумножитель со светопроводом для приема реперных сигналов, 19 — усилитель, 20 — самописец, 21 — электронный интегратор интенсивности спектральных линий по контуру, 22 — самописец для регистрации интегральной интенсивности линий, 23 — фотоумножитель для приема рабочих сигналов.

стандартные двухканальный усилитель DCA фирмы «Steinheil» и потенциометр Speedomax фирмы «Leeds & Nordhrup». Постоянная времени может меняться в пределах от 0,5 до 32 сек.

6. Спектрометр с повышенными метрологическими параметрами (СССР)

Для нужд комбинационного рассеяния в нашей стране уже в течение десяти лет серийно выпускается установка ДФС-12, включающая в себя спектральный прибор и соответствующие блоки: приемно-усилительное устройство, потенциометр, осветитель со спиральной ртутной лампой низкого давления, выпрямитель со стабилизатором для питания лампы. Подробное описание всей аппаратуры дается в ⁵⁵, ⁴¹. Двойное разложение света и наличие промежуточной щели в монохроматоре этой установки обеспечивают регистрацию спектров СКР от порошков и других неоднородных тел. Однако ей свойственны некоторые недостатки. Главные из них заключаются в отсутствии устройств, позволяющих с большей степенью точности измерять положение спектральных линий и учитывающих колебания яркости источника возбуждения спектров. Эти (и некоторые другие) общие вопросы были предметом специального исследования. В результате удалось создать по существу совершенно новую установку, отличающуюся комплексом уникальных метрологических качеств ⁵⁷.

Основой установки служит несколько модернизированный двойной монохроматор ДФС-12. Модернизация коснулась главным образом его спектрального диапазона, расширенного до $10\,000 \text{ Å}$. Это обстоятельство позволяет использовать прибор при работе с лазерами как источниками

возбуждения спектров СКР. В качестве датчика меток частот употреблен эталон Фабри и Перо, освещаемый источником сплошного излучения.

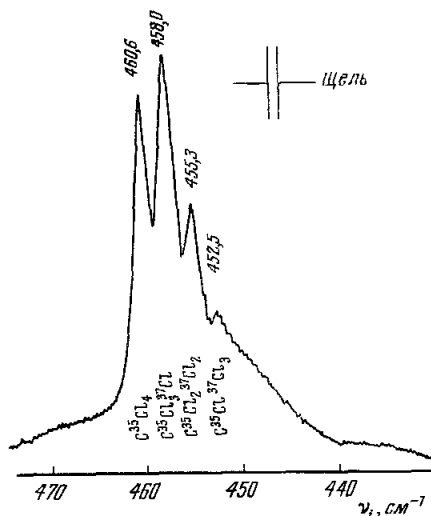


Рис. 12. Изотопическая структура линии 459 см^{-1} в спектре СКР CCl_4 . Запись произведена с помощью установки⁸⁸.

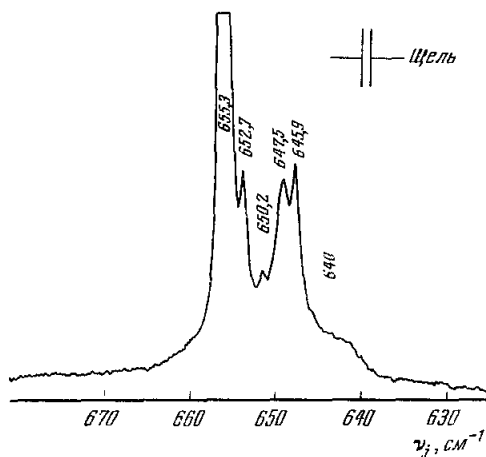


Рис. 13. Изотопическая структура линии 656 см^{-1} в спектре СКР CS_2 . Запись произведена с помощью установки⁸⁸.

Расстояние между метками 5 см^{-1} . Внутри этой величины производится линейная интерполяция. Погрешность ее не превышает 0,1–0,15 см^{-1} . При этом суммарная погрешность измерения частоты в интервале 2000 см^{-1} лежит в пределах 0,25 см^{-1} . Световые сигналы, образующие метки частот, занимают сверху и снизу небольшую по высоте часть входной щели монохроматора. Регистрация меток производится по двухлучевой схеме. Аналогичным же образом исключается влияние колебаний яркости источника возбуждения на интенсивность спектральных линий. В схеме регистрации применен специально разработанный электрометрический усилитель постоянного тока. При входном сопротивлении 680 Мом коэффициент усиления по току равен $2,2 \cdot 10^5$. Чувствительность усилителя $4 \cdot 10^{-12}$ а/дел. Для повышения точности измерения интенсивности спектральных линий предусмотрено автоматическое переключение чувствительности (1 : 1 и 1 : 10). Дрейф нуля усилителя не превышает половины деления на самой чувствительной шкале. Регистрирующее устройство может быть использовано и в однолучевой

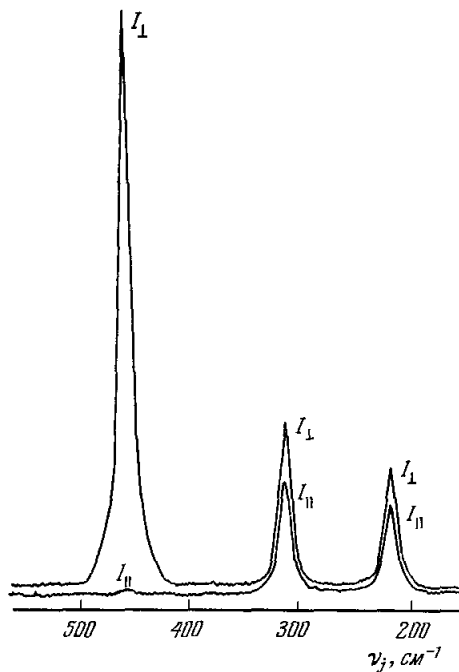


Рис. 14. Поляризационный спектр СКР CCl_4 . Запись произведена с помощью установки⁸⁸.

схеме. Для резкого улучшения отношения сигнал/шум, т. е. пороговой чувствительности установки, она снабжена специально разработанным ФЭУ с маленькой приемной площадкой.

Следующие данные дают представление о метрологических качествах установки:

фотометрическая точность	— не хуже 0,3%
точность измерения частот	— 0,25 см^{-1} ,
разрешение	— 0,2—0,3 см^{-1} .

Принимая также во внимание большую светосилу монохроматора и чистоту даваемого им спектра, можно утверждать, что рассмотренная установка является одной из лучших, которые описаны в литературе.

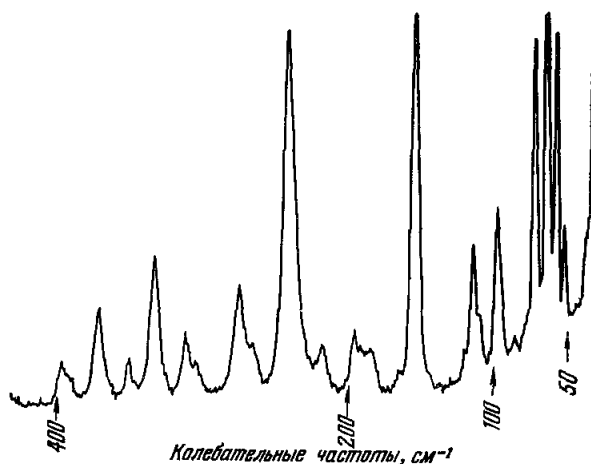


Рис. 15. Участок спектра порошкообразного J_2O_5 , записанный с помощью аппаратуры французской фирмы «Coberg»¹⁰.

Числами показаны частотные метки (в см^{-1}).

В заключение этого раздела на рис. 12—15 приводятся некоторые типичные спектры СКР, полученные с помощью описанной и аналогичной аппаратуры, демонстрирующие ее возможности.

IX. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Оба метода сходны в том смысле, что тот и другой дают информацию о колебательных и вращательных уровнях молекул в их нормальных электронных состояниях. На этом основано применение методов в молекулярном анализе. Однако спектры комбинационного рассеяния косвенно отражают еще и свойства возбужденных электронных состояний. Эта их черта весьма отчетливо проявляется в поведении интенсивности полос в спектрах, особенно вблизи собственного поглощения молекул, т. е. в условиях резонансного возбуждения. В отдельных случаях по спектрам комбинационного рассеяния можно непосредственно судить о положении электронных уровней. Примеры такого рода будут рассмотрены позже. Благодаря последним достижениям в технике эксперимента исследование резонансных и электронных спектров комбинационного рассеяния существенно упростилось, а круг доступных объектов заметно расширился. Весьма интересные и уникальные возможности исследования макроскопических и молекулярных свойств вещества дает процесс вынужден-

ного рассеяния (см. обзоры ^{5, 58, 59}). Поэтому можно утверждать, что на современном этапе по объему разнообразной научной информации спектры комбинационного рассеяния стоят несравненно выше спектров инфракрасного поглощения.

С точки зрения чисто технических особенностей эксперимента и аппаратуры оба метода также не равноценны. Так, например, известно, что в инфракрасной области трудно исследовать водные растворы веществ, сами же спектры нельзя получить одновременно во всем диапазоне колебательных частот. Напротив, недостатком спектроскопии комбинационного рассеяния были специфические требования к исследуемому веществу. Полноценные спектры, как правило, удавалось зарегистрировать, если вещество не люминесцировало и не поглощало в области спектральных линий, а его количество было достаточно велико.

Использование лазеров в качестве источников возбуждения СКР изменило положение. Как уже отмечалось, в настоящее время при исследовании СКР часто можно ограничиться десятками долями миллилитра жидкости или несколькими миллиграммами порошка. Примерно таковы же условия эксперимента в инфракрасной области спектра. С другой стороны, наличие возбуждающих линий с большой длиной волны позволяет в большинстве случаев работать в области прозрачности вещества, чем исключается и его люминесценция.

Одной из важнейших характеристик спектральной аппаратуры является обеспечиваемое ею разрешение в спектрах. Оно тесно связано с пороговой чувствительностью установки, эффективностью возбуждения спектров, шириной возбуждающей линии, качеством оптики спектрального прибора, условиями фотографирования или фотоэлектрической записи спектров. В свою очередь пороговая чувствительность зависит от количества и свойств исследуемого вещества. При возбуждении спектров обычными газоразрядными лампами уменьшение количества вещества обязательно влечет за собой ослабление спектров. Иначе обстоит дело при использовании лазеров. Здесь геометрия освещения образцов меняется, притом таким образом, что с уменьшением объема эффективного вещества путем сужения светового пучка и спектральной щели прибора можно сохранить постоянной величину светового потока, одновременно увеличивая разрешение в спектрах (п. 6 гл. II). Следовательно, в конечном итоге для данного вещества разрешение будет целиком определяться другими факторами, влияние которых хорошо разобрано в литературе.

Оценим предельные параметры спектрального прибора, обеспечивающего максимальное разрешение в спектрах СКР. Будем исходить из того, что полуширина возбуждающей линии газового лазера равна нескольким сотым долям обратного сантиметра ¹¹. Пользуясь известными формулами

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (6)$$

и

$$R = \frac{2a \sin \beta}{\lambda}, \quad (7)$$

где R — разрешение, λ — длина волны, $\Delta\lambda$ — разрешаемый прибором спектральный интервал, a — ширина решетки, β — угол дифракции, получаем формулу, позволяющую определить ширину решетки при заданных прочих условиях:

$$a = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda \cdot \sin \beta}. \quad (8)$$

Принимая $\lambda = 7000 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda = 0,015 \text{ \AA}$ ($0,03 \text{ см}^{-1}$) и выбирая решетку с 600 штрихов/мм , работающую в четвертом порядке спектра, т. е. при β , приблизительно равном 60° , имеем $a = 200 \text{ мм}$. Даже для решеток высокого качества эти размеры еще реальны.

Чтобы разрешить две линии, отстоящие одна от другой на $0,03 \text{ см}^{-1}$, фотографическим методом при величине зерна эмульсии около $0,01 \text{ мм}$, обратная дисперсия спектрального прибора должна быть не хуже $1 \text{ \AA/мм}$. Тогда для фокусного расстояния объектива из формулы

$$F = \frac{\lambda}{2 \operatorname{tg} \beta \cdot D}, \quad (9)$$

где D — обратная дисперсия, остальные величины прежние, получается значение 2 м . В действительности фокусное расстояние нужно выбирать по крайней мере вдвое большее. Такой камере будет соответствовать реальное относительное отверстие около $1 : 30$. Сама по себе ее малая светосила, не говоря уже о трудностях изготовления больших решеток высокого качества, определяет предельные возможности. Примерно таков прибор, примененный в работе ¹¹ для регистрации спектров СКР некоторых газов. Достижимое разрешение, разумеется, зависит и от характера спектральных линий. Поскольку исследуются газы и пары при сравнительно высоких температуре и давлении, существенную роль приобретает доплеровское уширение уровней. Оно-то еще раньше, чем параметры прибора, кладет предел разрешению. Близкая ситуация складывается и в инфракрасном диапазоне спектра. В наиболее благоприятных условиях (область $2\text{--}6 \text{ мкм}$) здесь, однако, удалось разрешить $0,025 \text{ см}^{-1}$ ⁶⁰.

Итак, в рамках применения классических спектральных приборов по возможностям разрешения в настоящее время методы комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения принципиально мало чем отличаются один от другого.

Важной тенденцией в развитии современной спектроскопии является создание приборов, позволяющих изучать быстропротекающие физические, химические и биологические процессы. Такие приборы построены и для инфракрасной области спектра. Применение ставших доступными в последнее время малоинерционных и чувствительных вплоть до 120 мкм полупроводниковых приемников позволило довести время регистрации одного спектра на таких приборах до $10^{-5}\text{--}10^{-6} \text{ сек}$ ⁶¹.

Скоростная спектроскопия СКР особенно успешно начала развиваться после появления импульсных лазеров. Возможность получения с помощью ЭОП одновспышечных спектров СКР означает, что стали доступными изучению этим методом процессы со временем протекания 10^{-3} сек . Применение ЭОП с многокаскадным усилением, вероятно, будет способствовать сокращению этого времени еще на один-два порядка, так что в рассматриваемом отношении спектры СКР не будут очень сильно уступать спектрам инфракрасного поглощения.

Х. ПРИМЕРЫ РАНЕЕ НЕ ДОСТУПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Электронные переходы в рассеянии

Обычно комбинационное рассеяние ассоциируется с колебательными (реже — с вращательными) состояниями. Однако в общей теории явления рассматриваются также процессы на ионах и свободных атомах и разность частот возбуждающей и смещенной линий приписывается изменению электронной энергии. Для конденсированных систем первая попытка наблюдения спектров электронного спонтанного комбинационного рас-

сеяния (ЭСКР) принадлежит индийским авторам и относится еще к 1939 г.⁶² В качестве объекта исследования ими был выбран водный раствор нитрата самария. В спектре обнаружен ряд сравнительно узких полос, которые интерпретированы как полосы ЭСКР. Однако годом спустя Гросс, Раскин и Зайдель⁶³ обратили внимание на некорректность опытов, выполненных авторами⁶², которая привела их к ошибочным выводам. Лишь почти через 25 лет к этой проблеме возвратились вновь.

По сравнению с прямыми методами наблюдение электронных уровней по спектрам ЭСКР имеет ряд преимуществ. Они могут быть принципиальными и чисто методическими. Первые связаны с различием правил отбора для интенсивности линий: в случае дипольных переходов разрешены переходы между уровнями разной четности, в ЭСКР, напротив, — между уровнями одинаковой четности. Обстоятельства могут благоприятствовать исследованию ЭСКР. Ниже будет рассмотрен ряд таких примеров. Что же касается методической стороны вопроса, то с нею сталкиваются тогда, когда разность энергий соответствующих состояний приходится на достаточно далекую инфракрасную область спектра. В этом случае гораздо проще выявление электронных переходов в рассеянии.

В большинстве работ, выполненных к настоящему времени, исследовано ЭСКР ионов различных редкоземельных элементов. Выбор объектов не случаен. Во-первых, они характеризуются сравнительно узкими электронными уровнями особенно при низких температурах. Во-вторых, дипольные переходы с участием $(4f)^n$ -электронных конфигураций, типичных для редкоземельных элементов, строго говоря, запрещены и наблюдаются только в активированных кристаллах благодаря нарушению правил отбора. Так что применение метода ЭСКР в данном случае представляло бы большой интерес. На возможность получения спектров ЭСКР таких систем указывают авторы⁶⁴. Эти системы очень перспективны как генерирующие, и любая новая информация об их свойствах, несомненно, может оказаться полезной для создания квантовых генераторов.

Первая работа, в которой получены надежные результаты по спектрам ЭСКР, была выполнена Хоугеном и Сингхом⁶⁵. Исследовался монокристалл PrCl_3 . Возбуждающей служила линия $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ртутной лампы. Сравнение велось с изоморфным кристаллом LaCl_3 . Спектры фотографировались на спектральном приборе с вогнутой дифракционной решеткой с радиусом 21 фут *) (обратная дисперсия $0,8 \text{ \AA/мм}$). Возбуждающая линия во вторичном пучке поглощалась парами ртути. Выдержки равны 4—20 час.

При комнатной температуре в спектрах каждого из кристаллов обнаружено по пять стоксовых и антистоксовых линий. Они интерпретированы как колебательные. Отсутствие электронных линий связывалось со значительной шириной соответствующих уровней в условиях опыта. При температуре 77° K в спектре PrCl_3 (но не LaCl_3) появились десять дополнительных линий, отнесенных к электронному рассеянию, а именно — к переходам из самого низкого штарковского уровня для состояния 3H_4 на остальные три штарковских уровня того же состояния, на пять штарковских уровней состояния 3H_5 и на два штарковских уровня состояния 3F_2 . Ширина всех линий ЭСКР составляет несколько обратных сантиметров. Их интенсивность соизмерима с таковой для колебательных линий.

Дальнейший прогресс в спектроскопии ЭСКР связан с работами Чау⁶⁶, Конингстейна^{39, 67} и Конингстейна и Мортенсена⁶⁸, которые перешли к исследованию кристаллов, активированных редкими землями.

*) 1 фут = 30,48 см. (Прим. ред.)

Допускаемое технологией варьирование основы, т. е. в конечном итоге симметрии поля, воздействующего на редкоземельный ион, создает многообразие возможностей для процесса рассеяния света. В то же время отделение электронных линий от колебательных не представляет большого труда и может быть произведено различными способами, например путем исследования кристаллов при разных температурах и количестве активирующих добавок.

В работе Чау⁶⁶ изучался образец ванадата кальция, содержащего 1 % ионов церия. Так как последние поглощают в ультрафиолетовой области спектра, возбуждение производилось синей линией ртути. Спектры фотографировались с помощью прибора с дифракционной решеткой (обратная дисперсия $4 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$). Выдержки составляли 1,5—3 часа. Образец находился при комнатной температуре, а также при 77° и $2,2^\circ \text{ К}$.

В последнем случае в спектре обнаружены четыре линии ЭСКР. Две, самые интенсивные из них, проявились и при 77° К . Опыты при комнатной температуре оказались безуспешными. Наблюдаемые линии отнесены к переходам $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$. Согласно теории для симметрии C_{4h} , которой обладает кристалл CaWO_4 , или при более низкой симметрии поля уровень $^2F_{7/2}$ должен расщепиться на четыре дважды вырожденных состояния, а уровень $^2F_{5/2}$ — на три. Тот факт, что в действительности обнаруживаются только четыре линии, возможно, указывает на недостаточную заселенность возбужденных состояний.

Большинство ионов редкоземельных элементов поглощает в видимой области спектра. Этой причиной исключается возможность их исследования с помощью обычных источников возбуждения. Выход заключается в применении линии $\lambda = 6328 \text{ Å}$ лазера на смеси гелия с неоном в качестве возбуждающей. Так поступил Конингстейн в работах^{39, 67}. Это позволило ему исследовать ионы иттербия, европия и неодима в иттриево-галлиево-гранате. Одновременно существенно упростился и сам низкотемпературный эксперимент. Поляризационные измерения в спектре ЭСКР ванадата иттрия, активированного европием, проведены в работе⁶⁸.

Кристаллы представляли собой цилиндры длиной 10 и диаметром 3 мм. Они содержали 2—5 % активирующей добавки. Чтобы уменьшить паразитное рассеяние, цилиндрическая поверхность образцов, за исключением небольшого участка для бокового наблюдения, зачернялась. Образцы крепились на массивной латунной пластине. Это облегчало исследование при гелиевой температуре. Впервые регистрация ЭСКР производилась фотоэлектрическим методом. Для этой цели применен спектрометр фирмы «Jagrell-Ash», оснащенный фотоумножителем 9558 ЕМ1. Система электронного усиления — по Пао и Гриффитсу³³. Дополнительным источником повышения чувствительности установки была магнитная фокусировка электронов ФЭУ с помощью внешнего поля.

Для всех трех систем удалось зарегистрировать полноценные спектры, в которых были идентифицированы линии ЭСКР. Они отнесены к переходам на один из штарковских уровней $^2F_{7/2}$ в $\text{Yb} : \text{YGaG}$, на уровне 1F_1 в $\text{Eu} : \text{YGaG}$ и в первое возбужденное состояние в $\text{Nd} : \text{YGaG}$. Изучение интенсивности показало, что наибольший вклад в рассеяние вносят матричные элементы $\langle (4f)^n | \mu | (4f)^{n-1}5d \rangle$ и что приближение возбуждающей линии к линиям собственного поглощения не приводит к заметному усилению ЭСКР, как это обычно наблюдается в случае колебательных переходов.

Отсутствие резонансного эффекта, установленное в⁶⁷, ни в коем случае нельзя рассматривать как универсальную закономерность. Об этом

свидетельствуют результаты, полученные Рокни и Ятсивом⁶⁹. Ими исследовалось ЭСКР парами калия. Особенно благоприятной была возможность наблюдать рассеяние с возбужденного уровня $4P_{3/2}$, поскольку в этом случае для линии рубина реализуются резонансные условия. Чтобы создать достаточную заселенность уровня $4P_{3/2}$, кювета с парами калия освещалась стоксовыми линиями ВКР, возбуждаемого рядом веществ: нитробензолом, бром-, хлор- и метил-нафталинами. Соответствующие линии поглощаются на этом уровне.

В таком эксперименте вместе с тем обеспечивалась синхронность накачки и возбуждения. Спектры регистрировались фотосопротивлением PbS с помощью инфракрасного спектрометра фирмы «Перкин-Эльмер».

При использовании всех четырех жидкостей в близкой инфракрасной области действительно обнаружена интенсивная линия со смещенной частотой $2720,6 \text{ см}^{-1}$. Оказалось, что интенсивность этой линии растет с увеличением температуры, а следовательно, и давления паров калия. В отсутствие кювет с жидкостями линия не наблюдается. Ей нельзя сопоставить разность энергий ни одной из пар уровней, свойственных атомам калия. С другой стороны, ее частота в пределах точности измерений ($\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$) такая же, как для электронного рассеяния с уровня $4P_{3/2}$ на $5P_{3/2}$.

Для окончательной проверки правильности выводов о природе линии были проведены контрольные опыты. В одном из них в процессе регистрации спектра температура рубинового стержня составляла 24° , в другом — $45,5^\circ \text{C}$. При этом частота излучения линии рубина смещалась на $2,9 \text{ см}^{-1}$, в соответствии с чем зафиксировано и смещение линии $2720,6 \text{ см}^{-1}$. Установленный результат совместим только с отношением рассматриваемой линии к электронному рассеянию. На основании оценок интенсивности авторы⁶⁹ приписывают ему вынужденный характер.

До сих пор рассматривалось электронное рассеяние в чистых и активированных ионных кристаллах, а также на свободных атомах. В последнее время опыты, однако, распространены и на полупроводниковые материалы. Генри, Хопфилд и Лютер получили спектры ЭСКР от кристалла фосфида галлия с добавками нейтральных акцепторов (Zn и Mg). Наблюдаемые линии приписаны ими переходам между вырожденными уровнями основного состояния, а также переходам на более высокие уровни и, в частности, в полосу валентной связи⁷⁰. Объектом исследования, предпринятого Райтом и Мурдианом⁷¹, был кристалл Si, активированный фосфором (донор) и бором (акцептор).

Основная трудность подобных экспериментов связана с люминесценцией кристалла при низкой температуре. В работе⁷⁰ все же удалось возбудить спектры гелий-неоновым лазером. Были использованы две его линии: $\lambda = 6328$ и 6118 Å . Это потребовалось для отделения рассеяния от люминесценции. Мощность в этих линиях 50 и 2 *вт* соответственно. Спектры регистрировались фотографически с помощью спектрографа Бауша и Ломба с камерой с 1 : 18. Образцы охлаждались парами гелия до температуры 20° K. Подбиралась оптимальная концентрация активатора. В работе⁷¹ возбуждение спектров производилось линией $\lambda = 10\,648 \text{ Å}$ неодама в кристалле иттрий-алюминиевого граната. Метод регистрации фотоэлектрический. Применен двойной монохроматор. Приемник излучения — ФЭУ с охлаждаемым фотокатодом (S-1). Охлаждение образцов до гелиевой температуры полностью устраняло поглощение и люминесценцию. При температуре жидкого азота они уже становились помехой в исследовании.

2. Обращенные спектры рассеяния

Происходящие в процессе комбинационного рассеяния переходы обычно наблюдают в испускании. При этом, как известно, возможны два случая. В первом случае молекула, первоначально находившаяся на нижнем колебательном или вращательном уровне, поглощает квант $h\nu_0$ падающей радиации, одновременно испуская квант $h\nu'$ меньшей частоты. Это — стоксово рассеяние. Во втором случае переход совершается с возбужденного уровня. Испущенный квант больше падающего. Соответствующая линия в спектре сдвинута относительно возбуждающей в фиолетовую сторону. Это — антистоксово рассеяние. Оно, вообще говоря, значительно слабее стоксова ввиду теплового распределения молекул по колебательным (или вращательным) состояниям. Для вероятности переходов в комбинационном рассеянии в заданном направлении и в единицу времени Плачек вывел следующую формулу ⁷²:

$$W_{kn} \sim \left[\rho(\nu_0) \frac{h\nu'^3}{c^3} + \rho(\nu_0) \rho(\nu') \right] |S|^2, \quad (10)$$

где ν_0 и ν' — частоты возбуждающего и рассеянного излучения, $\rho(\nu_0)$ и $\rho(\nu')$ — их плотности, S — тензор рассеяния второго ранга. Ее можно записать еще иначе:

$$W_{kn} \sim \rho(\nu_0) [a_{kn} + b_{kn} \rho(\nu')] |S|^2, \quad (11)$$

введя в рассмотрение эйнштейновские коэффициенты a_{kn} для спонтанного и b_{kn} для вынужденного испускания.

Как видно, формулы для вероятности рассеяния двучленные: первый член соответствует спонтанному, второй — вынужденному рассеянию. Последнее возникает за счет величины $\rho(\nu')$, обусловленной в первоначальный момент спонтанным рассеянием. В привычных условиях эксперимента плотность $\rho(\nu')$ мала, а вместе с нею ничтожна роль вынужденного рассеяния. Эффект обнаруживается при больших плотностях $\rho(\nu')$ смещенного излучения, доступных при облучении вещества мощным импульсом лазера.

Из изложенного выше следует, что конечным итогом акта рассеяния света является переход системы из одного состояния в другое, обычно с изменением квантового числа на единицу. Этот процесс в принципе осуществим не только уже отмечавшимся, но и другим способом. Пусть система облучается одновременно мощным монохроматическим и сплошным излучением, покрывающим область колебательных частот. Тогда возможны переходы, показанные на рис. 16. Как видно, им соответствуют спектры, обратные обычным в двух отношениях: они проявляются в поглощении, а не в излучении, притом гораздо интенсивнее в антистоксовой, нежели в стоксовой, области. Это — так называемые обращенные спектры комбинационного рассеяния. Антистоксов случай более простой, он открыт Джонсом и Стойчевым в 1964 г. ⁷³, стоксов позже — Дюмартеюм, Оксенгорном и Водаром ^{74а}, хотя первые опыты, поставленные Ландсбергом и Барышанской, относятся еще к 1930 г. ^{74б}.

Чтобы формула Плачека описывала обращенные спектры, в ней нужно поменять местами значки у соответствующих величин; имеем

$$\langle W_{kn} \rangle_{\text{обр}} \sim \left[\rho(\nu') \frac{h\nu_0^3}{c^3} + \rho(\nu_0) \rho(\nu') \right] |S|^2. \quad (12)$$

Из этой формулы можно также вывести и условия опыта, позволяющие наблюдать обращенные спектры того и другого типа. Поскольку за этот

эффект ответствен первый член в скобках, очевидно, нужно обеспечить его преобладание над вторым. В опытах в антистоксовой области достаточное условие — умеренно большая плотность $\rho(\nu')$. Напротив, получение обращенных спектров в стоксовой области требует компенсации низкой заселенности исходного (колебательно-возбужденного) уровня, а потому возможно при более «деликатной» дозировке определяющих величин, а именно при очень мощном континууме, но не настолько чтобы началась генерация ВКР. Эти спектры действительно и наблюдались вблизи порога генерации ВКР. Они обнаружили свойства вынужденного процесса, почему и названы авторами ⁷¹, в отличие от эффекта Джонса — Стойчева, обращенными вынужденными спектрами комбинационного рассеяния. В настоящее время развиты детальные теории обоих эффектов. В обзоре мы их касаться не будем и ограничимся данной выше наглядной интерпретацией происходящих процессов.

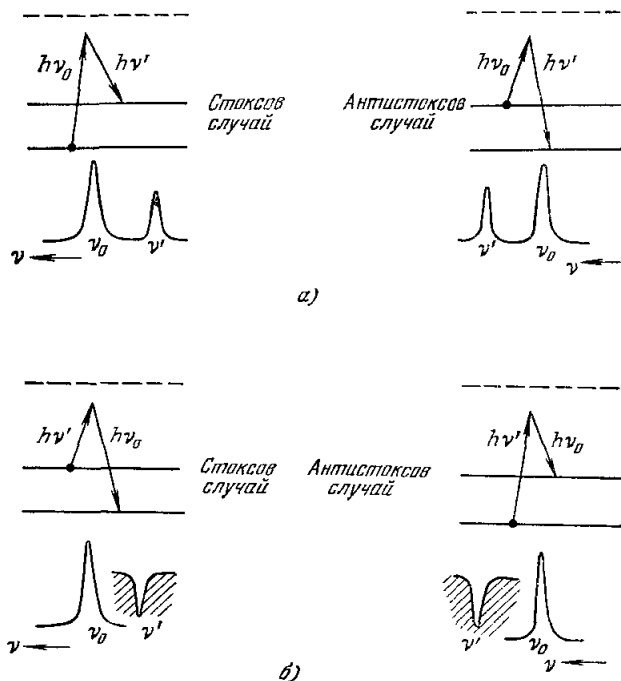


Рис. 16. Схема переходов в прямом (а) и обратном (б) процессах рассеяния.

Схема эксперимента, осуществленного Джонсом и Стойчевым, показана на рис. 17. Гигантский импульс лазера на рубине последовательно фокусировался на кюветы с толуолом и бензолом. Как было установлено

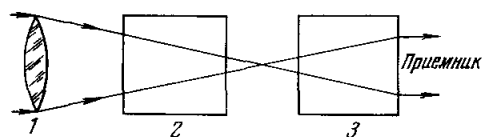


Рис. 17. Схема эксперимента Джонса — Стойчева ⁷³.

1 — фокусирующая линза, 2, 3 — кюветы с жидкостями.

ранее, антистоксова линия ВКР толуола в области $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ в силу некоторых условий резко уширяется (до $\sim 100 \text{ см}^{-1}$). Это излучение и использовано в качестве континуума, внутрь которого попадает линия ВКР бензола с частотой 992 см^{-1} . В результате происходит поглощение на этой частоте. Аналогичный эффект наблюдается в том случае, когда вто-

рая кювета вместо бензола наполнялась пиридином и нитрометаном (линии с частотами ~ 990 и 917 см^{-1} соответственно).

Анализируя экспериментальный материал, авторы ⁷³ приходят к следующим важным выводам:

1. Индуцированное поглощение не ограничивается пороговыми условиями. В спектрах обращенного рассеяния поэтому могут проявиться в принципе все нормальные колебания, свойственные системе и активные в СКР.

2. Поскольку процесс индуцированного поглощения происходит при довольно больших плотностях энергии, возможны отступления от строгих правил отбора, что должно сопровождаться возбуждением новых линий, запрещенных в СКР.

3. Не исключен эффект обращенного рассеяния для вращательных линий.

4. Обращенное рассеяние допускает исследование флуоресцирующих веществ.

Таким образом, обращенное рассеяние представляет собой новый эффективный метод спектроскопического исследования, имеющий большие перспективы дальнейшего развития.

3. Колебательные спектры некоторых полупроводниковых кристаллов.

Перспективы исследования стеклообразного состояния вещества

До недавнего времени спектральные исследования полупроводников проводились в инфракрасной области. Полученная информация носила, однако, односторонний характер. В то же время исследованию спектров СКР мешало сильное поглощение, свойственное многим представителям этого типа вещества.

Первая работа, в которой удалось получить спектр СКР полупроводникового кристалла, образованного элементами III и V групп, а именно фосфида галлия, выполнена Хобденом и Расселлом ⁷⁵. Для возбуждения применена линия $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ гелий-неонового лазера. Фотографирование спектра производилось с помощью спектрографа умеренной светосилы (1 : 6). При этом выдержка оказалась вполне приемлемой (от 1 до 12 часов), а сам спектр — очень интенсивным и содержал 19 линий и полос 1-го и 2-го порядков, причем некоторые из них проявились даже в антистоксовой области. Авторы ⁷⁵ ввели некоторые коррективы в существующую интерпретацию колебательных полос, основанную только на анализе инфракрасных спектров, оставив за собой возможность сформулировать окончательные выводы после изучения поляризационных отношений в спектрах.

Этому последнему вопросу посвящена работа Марлоу, Расселла и Сеннетта ⁷⁶. Они исходили из того, что по данным о состоянии поляризации линий, особенно 2-го порядка, можно судить о характере взаимодействия падающего излучения с кристаллической решеткой вещества. Согласно теории (в частности, развитой Борном и Хуангом) при существенной роли дальнего действия можно ожидать, что линии 2-го порядка будут деполяризованы. Если, напротив, преобладает взаимодействие соседних ядер, то вероятна сильная поляризация тех же линий. Опыт показал, что реализуется последний случай.

Мурдиан и Райт ¹⁴ распространили метод СКР на исследование ряда новых кристаллов, образованных другой комбинацией элементов тех же групп (GaAs, InP, AlSb), а также повторили опыты с GaP. Граница поглощения первых трех кристаллов еще сильнее сдвинута в длинноволновую область спектра, и они непрозрачны для линии $6328 \text{ \AA}$ газового лазера. Поэтому в качестве возбуждающего применен другой источник — твердотельный лазер непрерывного действия на кристалле иттрий-алюминиевого граната, активированного неодимом (линия $\lambda = 10\,648 \text{ \AA}$). Спектры регистрировались фотоэлектрическим методом, причем приемником служил фотоумножитель с охлаждаемым катодом S-1. Разрешение в спектрах составляло несколько обратных сантиметров, а отношение

сигнал/шум в самом благоприятном случае — несколько сотен. При одинаковых условиях эксперимента спектр GaP оказался примерно на порядок слабее спектров остальных кристаллов. Авторы связывают этот результат с резонансным эффектом. Полученные спектральные данные характеризуют продольные и поперечные колебания вблизи центра зоны кристалла. Точное значение разности частот для тех и других колебаний используется для вычисления констант связи электрон-фононов и поляронов.

По существу сюда же примыкают работы Расселла ⁷⁷, Паркера, Фелдмана и Ашкина ⁷⁸, в которых получены в отраженном свете спектры СКР от непрозрачных тел — кристаллов кремния и германия. В работе ⁷⁷ впервые удалось зарегистрировать линию рассеяния в кремнии (523 см^{-1}), что хорошо согласуется с результатами исследования этого вещества в инфракрасном поглощении. Констатируется в несколько раз большая интенсивность линии по сравнению с ее аналогом в алмазе. Отмечается также, что таким методом (в отраженном свете) можно получить спектр от металла. Правда, до сих пор в литературе нет никаких сведений о проведении подобных опытов. Заметим, что метод дает известные шансы на успех в исследовании спектров СКР вещества, находящегося в состоянии сверхпроводимости, т. е. в решении задачи, поставленной еще в работе ⁷⁹. Авторы работы ⁷⁸ в спектре кремния, помимо линии с частотой 520 см^{-1} , обнаружили еще ее первый обертоны, а в спектре германия — линию около 300 см^{-1} . Любопытны и заслуживают специального описания детали эксперимента в ⁷⁸.

Образцы в виде хорошо отполированных пластинок под углом падения 82° помещались внутрь резонатора аргонового лазера (рис. 18). Резонатор составляли сферическое и плоское зеркала, причем последнее устанавливалось под небольшим углом к оси пучка и работало совместно с зеркальной пластинкой исследуемого кристалла. Спектры возбуждались одной из линий аргона 5145 и 4765 Å в стоксовой области и линией 4880 Å одновременно в стоксовой и антистоксовой областях. Это позволило однозначно отнести смещенные линии к СКР (т. е. отделить рассеяние от люминесценции). Мощность лазера в линии 4880 Å равна 2 вт . Вектор поляризации возбуждающего света лежал в плоскости образца. Регистрация — фотоэлектрическая при двойной монохроматизации света.

Дальнейшее свое развитие опыты по получению спектров СКР от полупроводниковых кристаллов нашли в работе Фелдмана, Ашкина и Паркера ⁸⁰. Эти авторы провели исследование смешанных кристаллов кремния и германия, по-прежнему возбуждая спектры линией 4880 Å . Они установили, что в этом случае проявляются слегка смещенное колебание атомов Ge, а также ряд колебаний, интерпретированных как локальные с участием атомов Si. Таким образом, в работе ⁸⁰ показано,

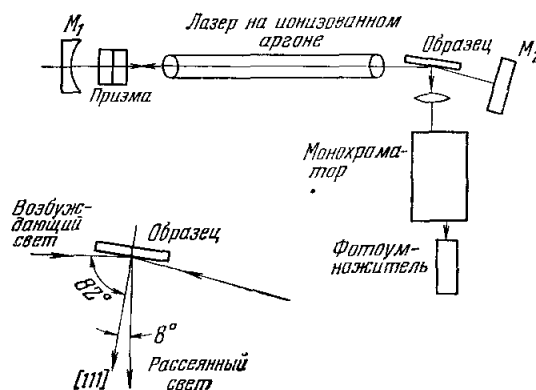


Рис. 18. Схема установки для наблюдения спектров СКР в отраженном свете.

M_1 и M_2 — соответственно сферическое и плоское зеркала.

что метод спектров СКР может с успехом применяться для изучения структуры сложных закристаллизованных систем. К аналогичным выводам приводят также результаты, полученные в ⁸¹.

В связи с изложенными выше результатами вполне логичен был бы переход к исследованию полупроводниковых стекол. Здесь можно рассчитывать на получение очень важной информации не только о структуре этих тел, что уже само по себе представляет большой интерес, но и в целом по проблеме стеклообразного состояния. Тем не менее к таким исследованиям, по-видимому, еще не приступали. Правда, методическая сторона вопроса выяснена на примере силикатных стекол в работе ⁸². Была использована модифицированная установка для регистрации спектров СКР с помощью ЭОП. От пяти вспышек рубина при ширине щели спектрального аппарата 30 Å на пленке «Royal X Parde 1250 ASA» авторам ⁸² удалось сфотографировать вполне отчетливый спектр одного образца. Значительно более интенсивными должны быть спектры полупроводниковых стекол, представляющих собой вещества с ковалентными химическими связями.

Очень перспективными кажутся сравнительные исследования жидкокристаллических веществ, особенно стеклющихся с сохранением упорядоченности, свойственной их расплаву. Эти системы могут рассматриваться как своего рода модели в связи с проблемой самого существования и спектроскопического проявления кристаллитов в стекле. С другой стороны, жидкие кристаллы так называемого нематического типа при надлежащей ориентации моделируют собой и сильно анизотропные молекулы жидкости в поле мощной световой волны лазера. Их колебательные спектры в области малых частот могут содержать информацию, интересную для теории колебания кристаллических решеток и, вероятно, служить для идентификации «качательных» степеней свободы. Подобные исследования, наконец, важны для развития представлений о природе самого жидкокристаллического состояния и, в более общем смысле, о межмолекулярных взаимодействиях в конденсированной фазе вещества. Новый оттенок приобретают эти последние исследования после обнаружения Фрейндом и Рентцелисом способности жидких кристаллов генерировать вторую гармонику ⁸³.

По применению спектров СКР к затронутому кругу вопросов до последнего времени были опубликованы всего три работы ⁸⁴⁻⁸⁶. Такое положение, по-видимому, объясняется трудностью получения спектров с помощью обычных технических средств.

Однако создание лазеров в значительной степени упростило эксперимент. Это позволило авторам ⁸⁷ приступить к систематическим исследованиям подобного рода.

Объектом исследования в ⁸⁷ было выбрано сложное органическое

вещество со структурной формулой $C_6H_5N=N-\text{[циклическая структура]}-N=CHC_6H_4CH_3$, обла-

дающее тем свойством, что при быстром охлаждении оно из расплава превращается в стекло, сохраняющее жидкокристаллический порядок нематического типа. Тем самым обеспечивалось преимущество исследования каждого из состояний вещества при одинаковой температуре, что очень существенно для интерпретации результатов. Спектры возбуждались линией $\lambda = 6328 \text{ Å}$ стандартного гелий-неонового лазера ЛГ-35 и регистрировались фотографически. Чтобы устранить мешающую радиацию, перед спектральной щелью ставился стеклянный фильтр КС-17, а в пучок возбуждающего света — узкополосный интерференционный

фильтр. При этом, однако, неизбежно поглощалась и область колебательных частот, примыкающая к возбуждающей линии, вместе с чем терялась всякая информация о спектре колебаний кристаллической решетки.

Получены спектры, богатые линиями разной интенсивности. Среди них обнаружены слабые линии, чьи частоты характерны для состояния вещества. Они расположены в области выше 1600 см^{-1} . Сам факт изменения частоты этих линий исключает их принадлежность к следам загрязнений. Поэтому их следует интерпретировать как комбинации внутренних либо внутренних и внешних колебаний. Особенно интересен последний случай. Если в действительности реализуется именно он, то это как раз и означает, что при таком упорядоченном расположении молекул, которое свойственно жидким кристаллам нематического типа, в спектрах сохраняются, по крайней мере частично, линии внешних колебаний.

Другое наблюдение в ⁸⁷ относится к области частот $1135\text{—}1182\text{ см}^{-1}$. Здесь в спектре кристаллического вещества имеется линия средней интенсивности, отсутствующая в спектре жидкокристаллического аналога. Ее можно назвать линией «кристалличности». Не исключено, что своим происхождением она обязана «давыдовскому» резонансному расщеплению и поэтому исчезает при нарушении кристаллического порядка.

Прямое отношение к проблеме стеклообразного состояния вещества имеют исследования органических полимеров. Даже монолитные образцы, не говоря уже о порошках таких тел, ранее представляли собой трудные объекты для метода спектров СКР вследствие сопутствующих возбуждению ртутной лампой люминесценции и фотодеструкции самого вещества. Первый опыт применения новой техники для этой цели описан в работе Шауфеля ⁸⁸. Затронутый им вопрос касался спектра СКР изотактического полипропилена. Полимер мог быть получен и исследовался в виде порошка. Спектр возбуждался линией $\lambda = 6328\text{ Å}$ газового лазера и регистрировался с помощью двойного монохроматора фотоэлектрическим методом. Удалось получить хороший спектр вплоть до области низких частот и тем самым внести исчерпывающую ясность в возникшую в литературе дискуссию по поводу спектроскопических особенностей этого полимера. Эти результаты показывают большие возможности спектроскопии комбинационного рассеяния в решении различных задач физики и химии высокополимерных соединений.

4. Резонансные колебательные спектры

Приближение возбуждающей линии к полосам электронного поглощения рассеивающей системы приводит к более или менее резкому, притом избирательному усилению линий СКР. В этом заключается резонансный эффект. В нем находят отражение разные параметры возбужденных электронно-колебательных состояний. Выяснение взаимосвязи между этими параметрами и интенсивностью линий СКР является центральной задачей исследования резонансных спектров.

Начало этого чрезвычайно важного направления спектроскопии положено работами Шорыгина ⁸⁹. Ему и его сотрудникам принадлежат обстоятельные и разносторонние экспериментальные и теоретические исследования различных сторон проблемы. Наиболее интересно наблюдение одновременно процессов рассеяния и люминесценции, сделанное Шорыгиным и Ивановой ⁹⁰, установленная теми же авторами в ⁹¹, а также Ивановой, Яновской и Шорыгиным в ⁹² необыкновенно высокая интенсивность обертонов и составных колебаний в спектрах СКР ряда веществ

со структурными полосами электронного поглощения, а также теоретический анализ вопроса о критериях рассеяния, люминесценции и переходных процессов, являющийся содержанием работы Шорыгина и Крупинского⁹³. Резонансный эффект в СКР нашел применение в структурной химии. В настоящее время он интенсивно изучается в нашей стране и за рубежом.

Уже само по себе появление новых источников возбуждения СКР — различного типа лазеров — открыло уникальные возможности исследования ранее не доступных веществ. Таковы окрашенные вещества, сильно поглощающие в видимой области спектра, но дающие резонансные спектры в условиях длинноволнового возбуждения. Этим обстоятельством не преминули воспользоваться Крассер и Нюрнберг, которые провели измерения коэффициентов интенсивности в спектрах большой группы неорганических, комплексных соединений⁹⁴. Для этой цели применена фотоэлектрическая установка LR-1 фирмы «Перкин-Эльмер», снабженная гелий-неоновым лазером. Вещества растворялись в воде. В отдельных случаях концентрация составляла всего 10^{-5} — 10^{-6} мг/л. На основании сопоставления измеренных величин сделаны некоторые выводы о структуре исследованных веществ, а также о характере самого рассеяния. Во множестве других работ, хотя это специально и не подчеркивается, по существу наблюдаются резонансные или почти резонансные спектры. Это особенно относится к кристаллическим порошкам и монокристаллам.

Очень интересное и новое приложение резонансной спектроскопии СКР описано Уорлоком и Порто⁹⁵. Ими исследовано СКР на F -центрах в щелочно-галогидных кристаллах. Как известно, F -центры в этих кристаллах ответственны за интенсивные и широкие полосы поглощения и люминесценции в близком ультрафиолете, видимой и близкой инфракрасной областях спектра. Были основания считать, что между электронами и фононами возникает сильная связь. Поэтому авторы и сделали попытку почерпнуть информацию о ней из спектров СКР. Этому способствовала возможность реализовать близкие к резонансным условия эксперимента, которые, как ожидалось, могли в известной степени скомпенсировать крайне низкую концентрацию F -центров.

Кристаллы исследовались при температуре жидкого азота. При этом имелись в виду два обстоятельства: сужение полосы поглощения и стабилизация F -центров. Спектры возбуждались линиями $\lambda = 6328$, 5145 и 4880 Å газовых лазеров. Регистрация фотоэлектрическая. Применен спектрометр на основе двойного монохроматора Черни — Тёрнера. Наряду с обычными проводились также поляризационные измерения. Получение спектров от разных возбуждающих линий позволило приписать излучение именно рассеянию. Характерная особенность спектров — большая ширина полос, не обнаруживающих мелких деталей при использовании спектрального прибора с лучшим разрешением. Дается предварительная интерпретация экспериментального материала и делается попытка получить спектры более высокого качества за счет охлаждения образцов до гелиевой температуры. Обнадеживающие результаты проведенного исследования стимулировали развитие теоретических представлений о рассеянии света на различных центрах окраски^{96,97}.

Весьма плодотворный и распространенный метод изучения спектров СКР заключается в измерении интенсивности линий в зависимости от частоты возбуждающего света. Особенно интересны опыты такого рода вблизи и внутри полос электронного поглощения. Однако отсутствовавшие до последних лет источники возбуждения подходящего спектраль-

ного состава ограничивали исследования. Это обстоятельство побудило авторов ⁹⁸ применить искусственный прием, а именно вместо возбуждающих линий варьировать положение полосы поглощения вещества путем изменения состава двухкомпонентного растворителя. В качестве такового служили смеси четыреххлористого углерода с хлороформом, орто-дихлорбензолом и толуолом, толуола с хлороформом и этилового спирта с водой, а объектом исследования были молекулы пара-нитрозодиметиланилина. Хотя в работе ⁹⁸ специально анализируется вопрос о возможных ошибках, связанных с воздействием растворителя на исследуемые молекулы, и оценивается их величина, этот прием все же нельзя считать универсальным и адекватность его смещению самой возбуждающей линии в других случаях можно поставить под сомнение.

Вошедшие в употребление лазеры на ионизованном аргоне, излучающие несколько довольно близко расположенных линий достаточно большой интенсивности, открыли новые возможности исследования резонансных спектров, реализованные Лейтом и Порто ⁹⁹. Спектр монокристалла CdS, имеющего границу поглощения примерно у 5200 Å, возбуждался при температуре 77° К линиями 5145, 4965, 4880 и 4765 Å. При надлежащей ориентации оптической оси кристалла и косом падении возбуждающего света наблюдается основное колебание 305 см⁻¹, а также его первый, второй и третий обертоны (частоты 604, 909 и 1200 см⁻¹). Это явление, вполне аналогичное наблюдаемому ранее Шорыгиным с сотрудниками при возбуждении спектров СКР в дискретной полосе поглощения полиенов ^{91, 92}. Очевидно, и природа его та же: более резкая частотная зависимость интенсивности обертонов по сравнению с основными колебаниями. Чтобы исключить неопределенность в эффективной интенсивности возбуждающего света, обусловленную близостью к области поглощения кристалла, авторы ⁹⁹ измеряли относительную интенсивность основного колебания к первому обертону. Оказалось, что экспериментальные данные хорошо описываются, если в качестве актуального выбрать «эффективный» электронный переход, соответствующий краю полосы поглощения.

К аналогичному выводу приводит и косвенная обработка данных о частотном ходе интенсивности в спектрах СКР разнообразных соединений ¹⁰⁰, основанная на применении формулы, предложенной авторами ^{101, 102}. Подвергая эту формулу позже экспериментальной проверке на примере других соединений, Бьюкен, Клаусс и Мозер также констатируют, что она позволяет в большинстве случаев получать разумные значения для частот «эффективных» переходов ¹⁰³. Напротив, формула полуклассической теории Шорыгина неизменно приводит к результатам, лишенным физического смысла. На основании проведенного исследования авторы ¹⁰³ все же склонны считать недостаточно обоснованным само по себе понятие «эффективного» перехода. Так или иначе эти их результаты ставят под серьезное сомнение оценки «эффективных» переходов в рассеянии, которые многократно проводились в работах Шорыгина с сотрудниками. Заметим в заключение, что метод измерения частотного хода интенсивности, свободный от недостатков обсуждаемого (выбор той или другой формулы, описывающей интенсивность линий СКР), дает значение частоты актуального перехода, также приходящиеся на длинноволновой край полосы электронного поглощения ⁹⁸. Дальнейшая задача заключается в правильной интерпретации этих фактов.

Итак, применение лазерной техники возбуждения спектров СКР позволяет рассчитывать и на прогресс в области резонансной спектроскопии СКР.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. Брандмюллер, Г. Мозер, Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, М., «Мир», 1964.
2. В. Р. Stoicheff, Adv. Spectr. Interscience Publ. Inc., N.Y., 1959, стр. 91.
3. Я. С. Бобович, В. М. Пивоваров, УФН 60 (4), 689 (1956).
4. Я. С. Бобович, УФН 84 (1), 37 (1964).
5. В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, УФН 83 (2), 197 (1964).
6. В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, УФН 89 (1), 49 (1966).
7. A. Javan, W. B. Bennett, D. R. Herriott, Phys. Rev. Lett. 6, 106 (1961).
8. W. W. Rigrod, H. Kogelnik, D. H. Brangaccio, D. R. Herriott, J. Appl. Phys. 33, 743 (1962).
9. M. Delhaye, M. Migeon, Compt. Rend. 262B, 1513 (1966).
10. Проспект французской фирмы «Coderg».
11. A. Weber, S. P. S. Porto, L. E. Cheesman, J. J. Barrett, JOSA 57, 19 (1967).
12. J. Brandmüller, Naturwiss. 54, 293 (1967).
13. J. D. Rigden, IEEE, J. Quant. Electr. 1, 221 (1965).
14. A. Mooradian, G. B. Wright, Sol. State Comms. 4, 431 (1966).
15. V. Evtuchon, J. K. Neeland, Appl. Phys. Lett. 6, 75 (1965).
16. D. Röss, Microwaves 4, 29 (1965); IEEE, J. Quant. Electr. 2, 208 (1966).
17. K. Güns, Phys. Lett. 16, 125 (1965).
18. K. Güns, H. Westermeyer, Zs. ang. Phys. 21, 181 (1966).
19. S. P. S. Porto, D. L. Wood, JOSA 52, 251 (1962).
20. В. Р. Stoicheff, Xth Colloq. Spectrosc. International, Washington, 1963.
21. Г. Е. Данильцева, В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, ЖЭТФ 44, 2193 (1963).
22. В. Schröder, M. Stockburger, Naturwiss. 52, 298 (1965); Zs. anal. Chem. 216, 117 (1966).
23. G. Bergman, G. Timm, Naturwiss., Hf. 15, 359 (1958).
24. W. Guber, K. H. Riggert, Zs. Naturforsch. 6a, 464 (1951).
25. M. Migeon, Bull. Soc. chim. Fr. 11, 2743 (1964).
26. M. Delhaye, M. Migeon, Compt. Rend. 261, 2613 (1965).
27. G. W. Chantry, H. A. Gebbie, C. Hilsun, Nature, 203, 1052 (1964).
28. H. Kogelnik, S. P. S. Porto, JOSA 53, 1446 (1963).
29. R. C. Leite, S. P. S. Porto, JOSA 54, 981 (1964).
30. M. Delhaye, M. Migeon, Compt. Rend. 262, 702, 1513 (1966).
31. Г. Г. Слюсарев, В. М. Чулановский, ЖЭТФ 18, 665 (1948).
32. M. Delhaye, M. Bridoux, Compt. Rend. 261, 2079 (1965).
33. Yoh-Han Pao, R. N. Zitter, J. E. Griffiths, JOSA 56, 1133 (1966).
34. Yoh-Han Pao, J. E. Griffiths, J. Chem. Phys. 46, 1671 (1967).
35. J. E. Griffiths, Yoh-Han Pao, J. Chem. Phys. 46, 1679 (1967).
36. В. П. Козлов, Оптика и спектроскопия, Письмо в редакцию 24, 840 (1968).
37. Z. Naray, J. Sci. Instr. 33, 476 (1956).
38. G. Farkas, P. Varga, J. Sci. Instr. 41, 704 (1964).
39. J. A. Koningstein, JOSA 56, 1405 (1966).
40. M. V. Evans, T. M. Hard, M. F. Murphy, JOSA 56, 1638 (1966).
41. J. Brandmüller, H. Hacker, H. W. Schrötter, Chem. Ber. 99, 765 (1966).
42. J. A. Koningstein, R. G. Smith, JOSA 54, 1061 (1964).
43. M. Bridoux, Compt. Rend. 258, 5620 (1964).
44. П. В. Щеглов, Электронная телескопия, М., «Наука», 1963.
45. L. F. Guyot, L'onde électrique 41, № 408, 220 (1951).
46. D. L. Emberson, A. Todkill, W. L. Wilcock, Adv. Electronics Electr. Phys. 16, 127 (1962).
47. J. Berger, R. Kara, Compt. Rend. 265B, 162 (1966).
48. М. М. Бутслов, Успехи научной фотографии, т. 6, Изд-во АН СССР, М.-Л., 1959, стр. 76.
49. A. Weber, S. P. S. Porto, JOSA 55, 1033 (1965).
50. S. P. S. Porto, L. E. Cheesman, A. Weber, J. J. Barrette, JOSA 56, 551A (1966).

51. Проспект фирмы «Cary». Model 84 Raman Spectrophotometer.
52. Instrument News, «Perkin-Elmer» Corp. 16, № 2 и 3 (1965).
53. Проспект фирмы «Perkin-Elmer», Analysengeräte.
54. G. Герберт, *Exp. Techn. d. Phys.* 14, 341 (1966).
55. С. Л. Беркович, М. Ф. Гофрен, М. В. Лобачев, Т. К. Фальк, Д. И. Шаронов, *Оптика и спектроскопия*, 6, 824 (1959).
56. J. Brandmüller, K. Burhardi, H. Nacker, H. W. Schrötter, *Zs. ang. Phys.* 22, 177 (1967).
57. А. Н. Могилевский. Кандидатская диссертация, Комиссия по спектроскопии АН СССР, М., 1966.
58. А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Ходовой, *УФН* 85 (1), 3 (1965).
59. С. А. Ахманов, А. П. Сухоруков, Р. В. Хохлов, *УФН* 93, 19 (1967).
60. E. K. Plyer, E. D. Tidwell, *Adv. Molec. Spectroscopy*, Pergamon Press, N.Y. 1962, стр. 1336.
61. О. Д. Дмитриевский. *Опт.-мех. пром-сть* 2, 55 (1967).
62. L. Sibaiya, H. Venkataraghiah, *Phys. Rev.* 56, 381 (1939).
63. Е. Ф. Гросс, Ш. Ш. Раскин, А. Н. Зайдель, *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 13, 591 (1940).
64. R. J. Elliott, R. Loudon, *Phys. Lett.* 3, 189 (1963).
65. J. T. Hougén, S. Singh, *Phys. Rev. Lett.* 10, 406 (1963).
66. J. Y. H. Chau, *J. Chem. Phys.* 44, 1708 (1966).
67. J. A. Koningstein, *J. Chem. Phys.* 46, 2811 (1967).
68. J. A. Koningstein, O. Sonnich Mortensen, *Phys. Rev. Lett.* 18, 831 (1967).
69. M. Rokni, S. Yatsiv, *Phys. Lett.* 24A, 277 (1967).
70. C. H. Henry, J. J. Hopfield, L. C. Luther, *Phys. Rev. Lett.* 17, 1178 (1966).
71. G. B. Wright, A. Moordian, *Phys. Rev. Lett.* 18, 608 (1967).
72. Г. Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, ОНТИУ, Харьков, 1935.
73. W. J. Jones, B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.* 13, 657 (1964).
- 74a. S. Dumartin, B. Oksengorn, B. Vodar, *Compt. Rend.* 261, 3767 (1965).
- 74б. Г. С. Ландсберг, Ф. С. Барышанская, *Naturwiss.* 8, 183 (1930).
75. M. B. Hobden, J. P. Russell, *Phys. Lett.* 13, 39 (1964).
76. P. G. Marlow, J. P. Russell, C. T. Sennett, *Phys. Lett.* 20, 610 (1966).
77. J. P. Russell, *Appl. Phys. Lett.* 6, 223 (1965).
78. J. H. Parker, D. W. Feldman, M. Ashkin, *Phys. Rev.* 155, 712 (1967).
79. М. С. Хайкин, В. П. Быков, *ЖЭТФ* 30, 191 (1956).
80. D. W. Feldman, M. A. Ashkin, J. H. Parker, *Phys. Rev. Lett.* 17, 1209 (1966).
81. R. K. Chang, B. Lacina, P. S. Pershan, *Phys. Rev. Lett.* 17, 755 (1966).
82. F. Teissier du Cros, J. Huriet, *J. phys. suppl.* 27, 124 (1966).
83. I. Freund, P. M. Rentzepis, *Phys. Rev. Lett.* 18, 393 (1967).
84. R. Freumann, R. Servant, *Ann. d. phys.* 20, 131 (1945).
85. М. М. Сущинский, А. С. Львова, *Препринт ФИАН (А-92)*, 1965.
86. K. Koller, K. Lorenzen, G. M. Schwab, *Zs. phys. Chem. (BRD)* 44, 101 (1965).
87. Я. С. Бобович, Н. М. Беляевская, *Ж. прикл. спектр.* 8, 1018 (1968).
88. R. F. Schaufele, *JOSA* 57, 105 (1967).
89. П. П. Шорыгин, *Pure a. Appl. Chem.* 4, 87 (1962).
90. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, *ДАН СССР* 121, 70 (1958).
91. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, *ДАН СССР* 150, 533 (1963); *Оптика и спектроскопия* 15, 176 (1963).
92. Т. М. Иванова, Л. А. Яновская, П. П. Шорыгин, *Оптика и спектроскопия* 18, 206 (1965).
93. П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, *ДАН СССР* 154, 571 (1964).
94. W. Krasser, H. W. Nürnberg, *Naturwiss.* 54, 134 (1967).
95. J. M. Worlock, S. P. S. Porto, *Phys. Rev. Lett.* 15, 697 (1965).
96. C. Henry, *Phys. Rev.* 152, 699 (1966).
97. G. Benedek, G. F. Nardelli, *Phys. Rev.* 154, 872 (1967).
98. М. Я. Центер, Я. С. Бобович, *Оптика и спектроскопия* 16, 417 (1964).

- 99. R. C. C. L e i t e, S. P. S. P o r t o, Phys. Rev. Lett. **17**, 10 (1966).
- 100. М. Я. Ц е н т е р, Я. С. Б о б о в и ч, Оптика и спектроскопия **16**, 246 (1964).
- 101. И. И. К о н д и л е н к о, П. А. К о р о т к о в, В. Л. С т р и ж е в с к и й, Оптика и спектроскопия **9**, 26 (1960).
- 102. И. И. К о н д и л е н к о, В. Л. С т р и ж е в с к и й, Оптика и спектроскопия **11**, 262 (1961).
- 103. H. B u y k e n, K. K l a u s s, H. M o s e r, Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem. **71**, 578 (1967).

Дополнение при корректуре. После составления обзора в этой области был выполнен ряд интересных исследований: Фелдману, Паркеру и Ашкину удалось получить спектры СКР от Ве и сплава $AuAl_2$ (Phys. Rev. Lett. **21**, 607 (1968)); Конингстейн и Мортансен показали антисимметричность тензора ЭСКР (Nature **217**, 445 (1968)); Гангули и Бирман развили детальную теорию СКР полупроводниками (Phys. Rev. **162**, 806 (1967)); Берретт и Адамс осуществили установку с лазером для возбуждения СКР в предельно малых объемах газов (JOSA **58**, 311 (1968)).
