

Лазерные методы детектирования веществ Спектроскопия комбинационного рассеяния

КР можно рассматривать как неупругое столкновение фотона с молекулой, находящейся на начальном энергетическом уровне E_i . В результате столкновения появляется фотон либо с меньшей, либо с большей, либо с той же самой энергией, а молекула оказывается либо на более высоком, либо на более низком, либо на том же самом (исходном) энергетическом уровне:



Разность энергий $E_i - E_f = h(\omega_i - \omega_f)$ может быть энергией колебательного, вращательного или электронного возбуждения молекулы

С квантовой точки зрения при акте КР происходит одновременно два процесса: возбуждение молекулы с поглощением падающего фотона и одновременное излучение фотона

Лазерные методы детектирования веществ Спектроскопия комбинационного рассеяния

Комбинационное рассеяние (КР) – переход электрона с одного-колебательно-вращательного уровня на другой в результате взаимодействия молекулы с внешним полем, частоты фотонов которого нерезонансны частоте наблюдаемого перехода

КР - двухквантовый процесс, и обусловлено изменением поляризуемости молекулы – способностью молекулы приобретать под действием внешнего поля наведенный (индуцированный внешним полем) дипольный момент

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad \vec{\mu} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha' \cos 2\pi\nu_1 t$$

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \alpha' \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_1 t$$

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha' \vec{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_1)t + \frac{1}{2} \alpha' \vec{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_1)t$$

Лазерные методы детектирования веществ Спектроскопия комбинационного рассеяния

$\alpha_0 \overset{\boxtimes}{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$ - соответствует колебанию с частотой падающего света.
Этот член обуславливает обычное рэлеевское рассеяние

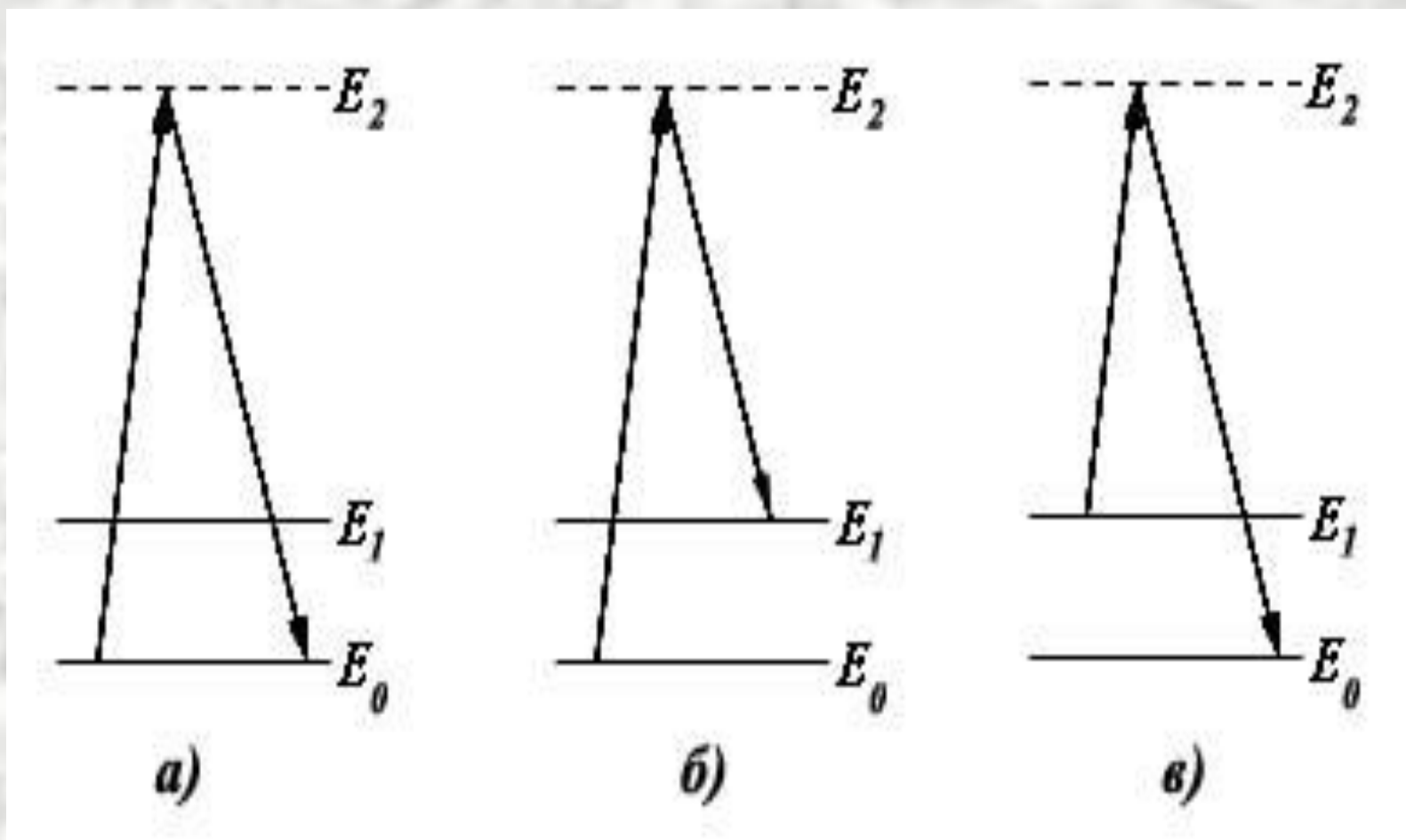
$\frac{1}{2} \alpha' \overset{\boxtimes}{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_1)t$ - стоксовая линия КР

$\frac{1}{2} \alpha' \overset{\boxtimes}{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_1)t$ - антистоксовая линия КР

С точки зрения классической электродинамики каждая система, дипольный момент которой меняется, излучает электромагнитную энергию с частотой изменения этого дипольного момента

Если в системе под действием падающей электромагнитной волны возникает переменный дипольный момент, то за счет него происходит излучение электромагнитной энергии

Лазерные методы детектирования веществ
Спектроскопия комбинационного рассеяния



Релеевское рассеяние (а), стоксово КР (б), антистоксово КР (в)

Лазерные методы детектирования веществ

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Типы комбинационного рассеяния

Обычное КР

Энергия падающего кванта сильно отличается от расстояния между двумя ближайшими электронными уровнями

Резонансное КР

Энергия кванта приблизительно соответствует энергии, необходимой для перевода молекул из одного электронного состояния в другое

Вынужденное КР

Наблюдается при воздействии на систему мощным лазерным излучением

Лазерные методы детектирования веществ Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия КР в течение многих лет является мощным способом исследования молекул, в том числе и для определения их концентраций

Лазеры не только значительно увеличили чувствительность спектроскопии спонтанного КР, но в еще большей степени стимулировали развитие новых спектроскопических методов, основанных на вынужденном КР, таких, как когерентное антистоксово рассеяние света

Эффективные сечения спонтанного КР очень малы, их характерный порядок величины 10^{-30} см²

Достижимое отношение сигнала к шуму зависит как от интенсивности накачки, так и от чувствительности приемника

Интенсивность света можно значительно увеличить, используя многоходовые кюветы, внутрирезонаторные методы либо то и другое в комбинации

Лазерные методы детектирования веществ

Абсорбционная спектроскопия

Спектр поглощения регистрируется прямым измерением прошедшего через образец света или одним из многочисленных косвенных методов

Для определения концентрации исследуемого газа (атомарного либо молекулярного) используется измерение полного ослабления лазерного пучка на известном расстоянии L

Для наблюдения слабых и запрещенных переходов применяются длинные или многопроходные кюветы

Использование перестраиваемых лазеров в качестве источников излучения позволяет обойтись без щелевых диафрагм и дифракционных решеток

Коэффициент поглощения примеси с концентрацией n_i определяется с помощью следующего выражения:

$$\alpha_i(\omega) = n_i \sigma_i(\omega, p, T)$$

сечение поглощения

Лазерные методы детектирования веществ Абсорбционная спектроскопия

Для того чтобы отделить вклад в поглощение конкретной примеси, необходимо подобрать частоту лазера таким образом, чтобы она совпадала с линией поглощения этой примеси

Если из-за переналожения полос поглощения различных молекул это невозможно, следует проводить измерения на нескольких частотах

Коэффициент поглощения и концентрацию детектируемой примеси можно определить путем измерения величины:

$$\Delta I(\omega) - \Delta I(\omega + \Delta\omega)$$


Соответствует различию в ослаблении лазерного пучка в максимуме поглощения и на частоте, сдвинутой на величину $\Delta\omega$

Лазерные методы детектирования веществ

Лидарные методы

Уравнение лидара для мощности обратного сигнала P :

коэффициент оптических потерь

начальная мощность импульса

апертура приемника

длительность импульса

частота источника

$$P(\beta, \Omega) \cong \frac{\chi P_0 A c \tau}{L^2 \Phi} T_1(L) T_2(L) L \frac{\omega_1}{2}$$

расстояние до зондируемого объекта

прозрачность атмосферы на пути от источника до зондируемого объекта

частота обратного сигнала

прозрачность атмосферы для обратного сигнала на его частоте

β - объемный коэффициент рассеяния излучения из зондируемого объема в единичный телесный угол

Лазерные методы детектирования веществ

Лидарные методы

При использовании метода КР:

$$\beta = \frac{d\sigma_{\text{КР}}}{d\Omega} N$$

полное сечение КР

число рассеивающих частиц в единице зондируемого объема

телесный угол

При использовании флуоресцентного метода:

$$\beta = \frac{d\sigma_{\text{КР}}}{d\Omega} N$$

полное эффективное сечение резонансной флуоресценции

число рассеивающих частиц в единице зондируемого объема

телесный угол