

№7 ДӘРИСТІҢ ҚЫСҚАША МАЗМҰНЫ

Дәріс 7 Нанокұрылымдарды зерттеуде раман спектроскопиясының қолданылуы

ЖАРЫҚТЫҢ КОМБИНАЦИЯЛЫҚ ШАШЫРАУЫ (РАМАН СПЕКТРОСКОПИЯ)

Жарықтың комбинациялық шашырау (ЖКШ) құбылысын 1928 жылы кристаллдардағы жарықтың шашырауын зерттеу барысында Г.С. Ландсберг пен Л.И. Мандельштам және сол уақытта сұйықтардағы жарықтың шашырауын зерттеу барысында Ч.В. Раман мен К.С. Кришнан ашқан болатын.

Бір мезгілде екі немесе одан да көп фотондардың шығуы немесе жұтылуымен сипатталатын (фотондардың *сатылай* шығуы немесе жұтылумен шатастырмаңыздар, ол кезде әрбір ауысудан кейін уақыт өтумен және аралық күймен ерекшеленеді) ауысулар, *екі немесе көп фотонды* ауысулар болып ажыратылады.

Екі фотонды ауысулардың екі типін бөліп қарастырады. Біріншісінде, фотонның молекуламен әсерлесуінің әрбір элементар актісінде қорытқы энергиялары молекуланың қозу энергиясымен сәйкес келетін екі фотон жұтылады немесе шығарылады. Екіншісінде, бір мезгілде бір фотон жұтылып, екінші фотон шығарылатын, *әр түрлілік* ауысулар деп аталатын ауысулар орындалады. Екі фотонды ауысулардың осы екінші түріне *жарықтың комбинациялық шашырау* (ЖКШ) эффектісі жатады.

Екі фотонды ауысулардың ықтималдығы бір фотондыға қарағанда 10^5 есе аз. Сондықтан ЖКШ спектрлерінің қарқындылығы төмен, флуоресценция спектрлеріне қарағанда үлкен қиындықпен байқалады. Қалыпты жағдайда ЖКШ-ын молекуламен әсерлесетін фотонның энергиясы молекуланың электронмен қозу энергиясынан төмен болған кезде зерттеледі; басқа жағдайда қарқындылығы ЖКШ спектрінің қарқындылығынан бірнеше есе жоғары және оны "жауып" кететін флуоресценция пайда болады. Осыған сәйкес, ЖКШ спектроскопия әдісімен тек қана молекулалардың тербелмелі-айналмалы ауысуларын зерттейді. КШ-спектрінің пайда болуын толығырақ қарастырайық (2.13 - сурет).

Затты монохроматтық жарықпен сәулелендірген кезде негізгі күйде орналасқан V_0 молекулалардың жиіліктері жарық өрісімен екі фотонды механизм бойынша әсерлеседі. Нәтижесінде жиілігі осындай V_0 (молекула E_1 негізгі күйде қалады) немесе төмен жиілікті $\nu_0 - \nu_1$ (молекула E_2 деңгейіне козады) фотондар пайда болады. Осы үдерісті қысқартылған түрде молекуланың энергиялық деңгейлерінің ν_0 жиілігі бар сәуле өрісі әсерінен молекулалардың ығысқан деңгейлерінің бірі ν_0 жиілікпен сәйкес келіп,

фотонның жұтылуы жүретін виртуальді күйдегі ығысудың артуы деп қарастыруға болады.



2.13 - сурет. Екі фотонды ауысулардың сызбасы (релей шашырауы, комбинациялық шашырау, флуоресценция)

Осы шектеулі ығысудың артуынан молекула энергиясы $h\nu_0$ немесе одан төмен $h(\nu_0 - \nu_1)$ болатын фотон "бөліп шығарып", сол мезгілде E_2 қозған күйге ауысады. Бірінші ауысудың ықтималдығы екіншіге қарағанда өте жоғары (шамамен 4-5 ретке артық).

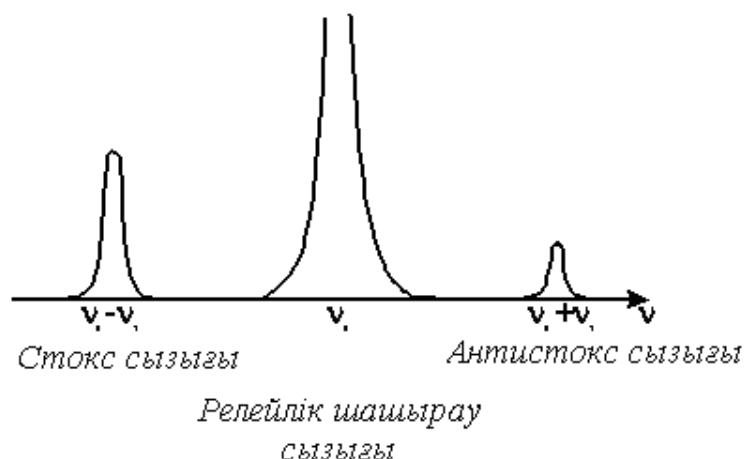
Молекулалардың бір бөлігі бөлме температурасы мен жоғары температураларда қозғандықтан, екі квантты ауысулардың басқа түрі болуы мүмкін, бұл кезде бір мезгілде $h\nu_0$ фотонның жұтылуымен $h(\nu_0 + \nu_1)$ энергиясы бар фотон шығарылады, яғни молекула өзінің қозу энергиясын монохроматтық сәуленің фотонына беріп, негізгі E_1 күйге ауысады. Бірақ мұндай фотондардың сәуле шығару ықтималдығы өте төмен, себебі ықтималдық қозған күйдің төмен толығымен анықталады.

Сонымен, затты бағытталған монохроматтық жарықпен сәулелендіргенде оның көп бөлігі өзгеріссіз өтеді, ал аз ғана бөлігі (екі квантты ауысулардың ықтималдығының аздығынан - шамамен 10^{-5}) әртүрлі бағытта шашырайды. Шашырау спектрлерінде үш жиіліктің сәулелену сызықтары байқалады: ν_0 , $\nu_0 - \nu_1$, $\nu_0 + \nu_1$.

Жиілігі өзгермейтін шашырауды *релей шашырауы* деп атайды, ал жиілігі $\nu_0 \pm \nu_1$ өзгертін шашырауды *комбинациялық шашырау* деп атайды, себебі қоздыратын ν_0 жиілік молекуланың қозған күйінің ν_1 жиілігімен

комбинацияланады. ЖКШ спектрлерінің төмен жиілікті сызықтарын *стокстық* деп, ал жоғарғы жиілікті сызықтарын *антистокстық* деп айту қабылданған. КШ-спектрінде (2.14-сурет) релей шашырауының салыстырмалы түрде қарқынды сызығы және оның екі жағынан бірдей қашықтықта комбинациялық шашыраудың әлсіз сызықтары байқалады, оның үстіне жиілігі жоғары компонента өте әлсіз болады.

Лазерлі қоздырғышы бар қазіргі КШ-спектрометрлері тез жазылу үшін және шешу қабілеті жоғары болу үшін заттың аз мөлшерін қажет етеді (0,1-0,5 мл).

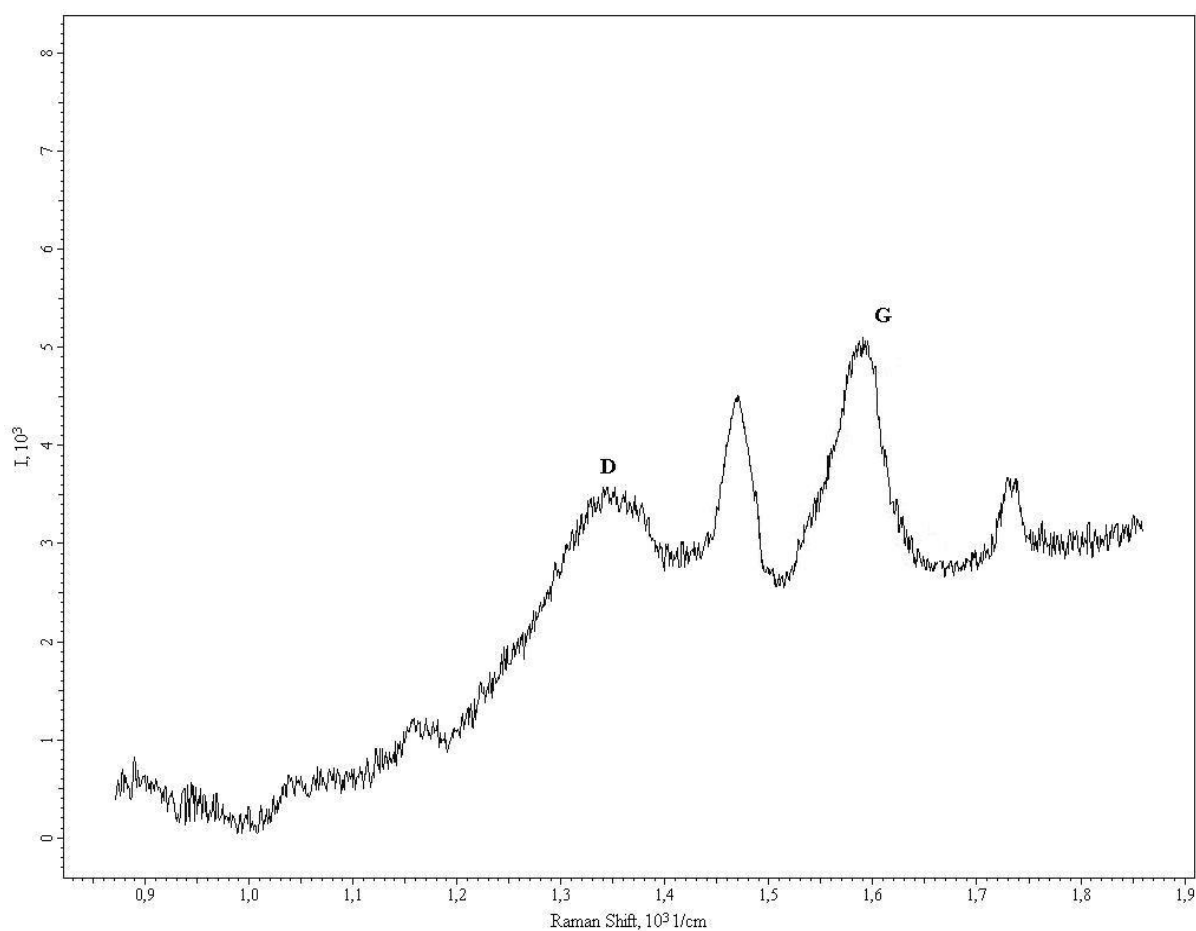


2.14 - сурет. Комбинациялық шашырау спектрінің түзілу сызбасы

Мысал ретінде кремний табақшасында түзілген күйе үлгісінің Раман спектрлерін қарастырайық. Кремний табақшасында түзілген күйенің құрылысы мен қасиеті туралы толық мәлімет алу үшін, Раман спектроскопия әдісі арқылы зерттеулер жүргізілді. Зерттеулерді жүргізу үшін ең анық аймақтар көрінетін табақшалар таңдап алынды [11].

КШ спектрлерінде үш шың байқалған. Олардың екеуі көміртектің екі модификациясы: аморфты көміртегі 1350 см^{-1} (D - аморфты) шыңына және графитті 1590 см^{-1} (G - графитті) шыңына сәйкес келсе, ал 1470 см^{-1} шамасындағы КШ - дың үшінші шыңы, ол наносфералық құрылымның бар екендігін көрсетеді. Бұл жағдайда байқалған наносфералық құрылымдар наномоншақтар болып табылады [12].

2.15 - суретте кремний табақшасының ортаңғы аймағынан алынған күйе үлгісінің Раман спектрлері көрсетілген.



2.15 – сурет. Кремний табақшасына жағылған күйенің ортаңғы аймағындағы Раман спектрлері 1350 см^{-1} (D - аморфты) және 1590 см^{-1} (G - графитті), ал 1470 см^{-1} (наносфералық құрылым)