

Лабораторная работа. Комбинационное рассеяние света

Цель работы: Изучить природу явления комбинационного рассеяния света и познакомиться с методикой измерения спектров комбинационного рассеяния.

Задачи работы:

1. Измерить спектры комбинационного рассеяния воды и этилового спирта при различных длинах волн возбуждения
2. Неэмпирическими методами рассчитать спектр комбинационного рассеяния этих растворов
3. Сопоставить расчетный и экспериментальный спектры, соотнести типы колебаний соответствуют пики на измеренном спектре

Используемое оборудование:

1. Спектрометр на основе монохроматора СДЛ-1, лазеры с длиной волны 405, 535, 650 нм.
2. Пакет для квантово-химических расчетов Gaussian 03

Введение

Комбинационное рассеяние света было открыто в 1928 г. практически одновременно и совершенно независимо Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом в Москве и Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном в Калькутте (Индия). Однако Нобелевскую премию по физике за 1930 г. получил один Раман, и эффект, о котором идет речь, обычно называют эффектом Рамана. Российские физики всегда считали и считают такую ситуацию несправедливой.

Истории этого открытия посвящено немало публикаций и в отечественной и зарубежной литературе, среди которых наиболее полными и компетентными представляются исследования И.Л. Фабелинского, ученика Ландсберга и его ближайшего помощника.

Раман и Кришнан, основываясь на аналогии с эффектом Комптона, предположили, что при рассеянии видимого света будет возникать также какая-то составляющая с более низкой частотой (как теперь хорошо известно, что для видимого света этим эффектом можно пренебречь). Для проверки своей гипотезы они наблюдали с помощью светофильтров рассеяние солнечного света в ряде жидкостей и паров. При этом авторы пришли к заключению о наличии искомой компоненты света с пониженной частотой. Соответствующее сообщение опубликовано в "Nature" от 31 марта 1928 г. под названием "Новый тип вторичного излучения" (A new type of secondary radiation). Именно эта заметка, датированная 16 февраля, ассоциируется обычно в иностранной литературе с открытием комбинационного рассеяния света. Однако, во-первых, используя непрерывный спектр солнечного излучения, нельзя, конечно, обнаружить появление комбинационных сателлитов, да авторы на это и не претендуют. Во-вторых, как теперь хорошо известно, в общем потоке рассеянного света в жидкостях вклад суммарного комбинационного рассеяния составляет лишь несколько процентов от вклада рэлеевского рассеяния. Как подробнее анализируется И.Л. Фабелинским, при визуальных наблюдениях обнаружение такого свечения вряд ли возможно.

Раман и Кришнан предполагали, что имеется какая-то уменьшенная по частоте радиация, они ее и "увидели".

В следующих двух заметках от 21 апреля и 5 мая 1928 года также опубликованных в "Nature" для возбуждения рассеянного света уже использовалась ртутная дуга - линия ртутного спектра $\lambda = 4358$ Å. На этом спектре рассеянного света можно видеть сателлиты комбинационного рассеяния света. Статьи озаглавлены «Изменение длины волны в световом рассеянии» (Change of Wave-length in Light Scattering) и «Оптический аналог Комптона - эффекта» (The optical analogue of the Compton effect). Авторы полагали (хотя и не твердо), что они наблюдали оптический аналог Комптона - эффекта. Проведя опыты с 60-ю жидкостями, они пришли к убеждению (не твердому), что положения смещенных линий не зависят от вещества. Однако в последней статье имеется сравнение и с инфракрасными частотами молекул. В 1928 году Раман, вместе с Кришнан и без него, опубликовал шесть небольших заметок в "Nature" и еще ряд статей в других журналах.

По мнению И.Л. Фабелинского публикации Рамана и Кришнана производят странное впечатление. То сдвиги линий комбинационного рассеяния сопоставляются с инфракрасными колебаниями молекул, что позволяет думать, что авторы на верном пути, а то в заголовках своих сообщений пишут "Оптический аналог Комптона - эффекта" или "Отрицательное поглощение излучения". Эти заголовки указывают на непонимание природы наблюдаемого явления.

В то же время в Москве Мандельштам и Ландсберг, начиная с 1926 г., развернули экспериментальное изучение молекулярного рассеяния света в кристаллах и, в частности, стремились обнаружить предсказанное Мандельштамом еще в 1918 г. расщепление линии рэлеевского рассеяния, обусловленное рассеянием на тепловых акустических волнах. Это явление в дальнейшем было названо эффектом Мандельштама - Бриллюэна. В ходе соответствующего исследования Мандельштам и Ландсберг получили уже определенные позитивные результаты, когда неожиданно для себя обнаружили комбинационное рассеяние света - появление в спектре рассеянного света сателлитов с изменением частоты, на три порядка превосходящем ожидаемое для эффекта Мандельштама - Бриллюэна. Московские физики, как свидетельствуют их записи в дневнике наблюдений, 21 февраля обратили внимание на ранее не замечавшиеся линии спектрограммы. Обнародовать свою находку они не торопились, посчитав за полезное провести дополнительные наблюдения с помощью более сильного светового устройства на приборе. Сыграло роль и трагическое обстоятельство: был арестован и приговорен к расстрелу родственник Мандельштама, и он был поглощен его спасением, причем успешным. Тем не менее, известная медлительность Ландсберга и Мандельштама в вопросе о публикациях сыграла свою роль.

Полученные на новом приборе результаты позволили им быстро разобраться в истинной природе наблюдавшегося физического эффекта. Сообщение об этом было направлено в журнал «Naturwissenschaften» 6 мая 1928г. и опубликовано в нем 13 июля, а также отправлено 10 мая в "Журнал Русского физико-химического общества. Однако Раман успевает до появления первой публикации москвичей опубликовать в «Nature» четыре своих сообщения на два из которых Мандельштам и Ландсберг ссылаются. Подробная же статья была послана московскими физиками в "Zeitschrift fur Physik"; она поступила в редакцию 12 августа 1928 г. Статья содержит подробные данные об использованной установке, результаты исследования комбинационного рассеяния света в кварце и исландском шпате, а также ясное и четкое объяснение природы явления, кратко упомянутое уже в предыдущих сообщениях.

В Заключении Нобелевского комитета было сказано, что Раман и Кришнан в письмах в "Nature" от 31 марта и 21 апреля (письма на которые ссылаются Ландсберг и Мандельштам в своих статьях) дают ясное объяснение природы наблюдаемого явления и поэтому экспериментальные результаты Ландсберга и Мандельштама не являются независимыми. По-мнению В.Л. Гинзбург и И.Л. Фабелинский [8,25] такая формулировка была несомненной ошибкой Нобелевского комитета

так как в первых двух публикациях Раман и Кришнан смутно представляли природу наблюдаемого явления.

История открытия комбинационного рассеяния света (Рамановского рассеяния) была описана во многих работах, как в отечественной, так и зарубежной литературе, возвращаются к этой теме и в настоящее время. В одной из таких публикаций Синг и Рисс [30] сделали такое заключение:

"Пример Рамана показывает, что при номинации на Нобелевскую премию решающую роль играют контакты с известными учеными. Номинация Рамана известными физиками и такими нобелевскими лауреатами, как Резерфорд, Бор и Штарк, увеличили его шансы, в то время как перспективы Ландсберга и Мандельштама (которых номинировали лишь их соотечественники) были невелики"

1.2 Краткая теория

1.2.1 Классическое рассмотрение

Если на вещество падает электромагнитная волна с частотой ν_0 и электрическим вектором:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1)$$

Тогда под действием этой волны в системе индуцируется дипольный момент:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

Или

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3)$$

где α - тензор поляризуемости системы. Важным является тот факт, что поляризуемость молекулы периодически меняется во времени с частотами собственных колебаний молекулы (кристалла), поскольку поляризуемость в определенный момент времени зависит от соответствующего этому моменту расположения атомов друг относительно друга. Таким образом, поляризуемость является функцией координат атомов молекулы, которые периодически меняются с частотами собственных колебаний системы Ω_k :

$$\alpha(q_k) = \alpha_0 + \sum_k (d\alpha/dq_k)_0 q_k^0 \cos \Omega_k t + 1/2 \sum_{km} (d^2\alpha/dq_k dq_m)_0 q_k^0 q_m^0 \cos \Omega_k t \cos \Omega_m t + \dots, \quad (4)$$

где $q_k = q_0 k \cos(\Omega_k t)$ – смещения атомов от положения равновесия. Если подставить разложение тензора поляризуемости α по собственным колебаниям системы в выражение для дипольного момента, то легко убедиться в специфических частотных характеристиках индуцированного дипольного момента системы. Этот индуцированный дипольный момент следует рассматривать как источник вторичного электромагнитного излучения, формирующего спектр рассеяния. Первый член уравнения дает изменение p во времени с частотой ν_0 (релеевское рассеяние), второй – с частотами $(\nu_0 + \Omega_k)$ и $(\nu_0 - \Omega_k)$, третий – с частотами типа $(\nu_0 + \Omega_k + \Omega_m)$, $(\nu_0 - \Omega_k + \Omega_m)$ и т.д. Второму и третьему членам разложения соответствуют спектры комбинационного рассеяния первого и второго порядков. Интенсивность спектров второго порядка очень мала, и в дальнейшем мы будем рассматривать только КРС первого порядка.

1.2.2 Квантово-механическое рассмотрение.

Для объяснения Рамановского или комбинационного рассеяния необходимо решить нестационарное уравнение Шредингера. В целом, механизм появления линий с частотами $(\nu_0 + \Omega_k)$ и $(\nu_0 - \Omega_k)$ схематически представлен на рисунке. Мы рассматриваем случай нерезонансного рассеяния, когда частота возбуждающего света ν_0 попадает в область прозрачности среды. По этой причине уровень i , соответствующий промежуточному состоянию системы, является виртуальным, и его введение обусловлено взаимодействием света со средой, иначе не было бы рассеяния. Отметим, что энергетическое положение уровня i определяется энергией квантов светового пучка, возбуждающего рассеяние. Уровни 0 и 1 являются начальным и конечным колебательными состояниями нижнего электронного состояния среды – это уровни энергии квантового осциллятора, которые для n -го уровня определяется выражением:

$$E_n = h\Omega_0(n + 1/2). \quad (5)$$

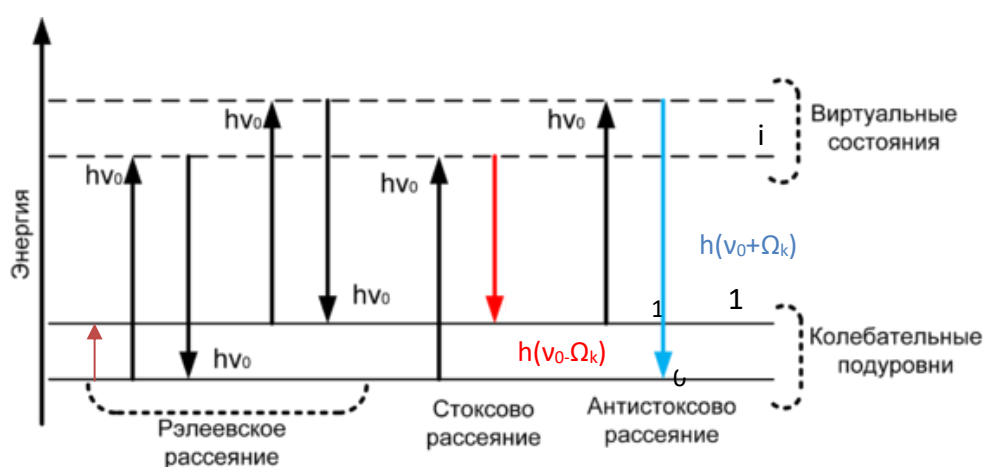


Рис. 1. Схема энергетических уровней молекулы и переходов в ней.

В зависимости от того, с какого из уровней – 0 или 1 возбуждается фотон, компонента рассеяния является стоксовской или антистоксовской. Виртуальный уровень i не является стационарным состоянием системы, и соответствующая ему волновая функция Ψ_i зависит от времени. Функция Ψ_i может быть построена как линейная комбинация волновых функций реальных стационарных состояний системы с коэффициентами, зависящими от времени. Вклад конкретного реального уровня в эту линейную комбинацию зависит от энергетического расстояния между виртуальным уровнем и этим реальным уровнем (если уровень i совпадает с реальным энергетическим уровнем системы, то происходит поглощение света). Уровни 0 и 1 всегда являются реальными состояниями нижнего электронного состояния, и поэтому им соответствуют стационарные волновые функции Ψ_0^0 и Ψ_0^1 . Интенсивность линий комбинационного рассеяния может быть получена как результат произведения двух матричных элементов, описывающих оптические переходы с колебательных состояний молекул через виртуальное состояние i . В оптической спектроскопии температурное уширение спектральных линий в спектрах оптического поглощения с участием виртуального состояния также называется Рамановским уширением.

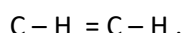
Правила отбора

Из формулы (4) видно, что вклад колебания q_k в величину модуляции поляризуемости этим колебанием зависит от значения производной $(d\alpha/dq_k)_0$ в положении равновесия молекулы. Она определяет в конечном счете интенсивность пары компонент КРС с частотами $(\nu_0 + \Omega_k)$ и $(\nu_0 - \Omega_k)$.

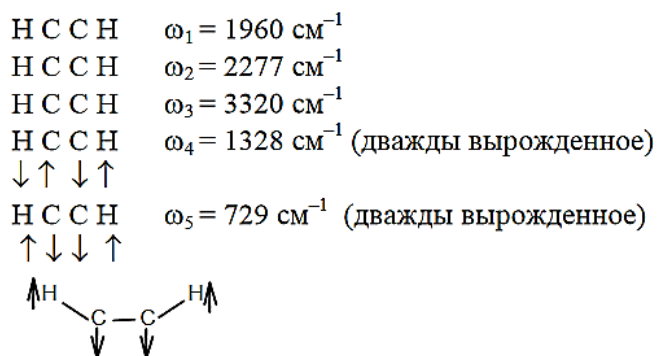
Колебания, которым соответствуют относительные движения атомов, не меняющие поляризуемость системы, неактивны в КРС. Таким образом, критерием активности колебания q_k в спектрах КРС является условие:

$$(d\alpha/dq_k)_0 \neq 0 \quad (6).$$

При помощи теории групп можно показать, что для молекул и кристаллов, группа симметрии которых включает центр инверсии (центросимметричные молекулы), существует правило, согласно которому одни и те же типы колебаний не могут одновременно быть активными и в КРС, и в поглощении света. Здесь под поглощением света понимается поглощение светового кванта с энергией $h\nu_0 = h\Omega_0$ и рождение колебательного кванта с той же энергией. Рассмотрим конкретный пример – молекулу ацетилена:



Если молекула состоит из числа S атомов, то она имеет $3S$ степеней свободы. Из них $(3S-6)$ определяют позиции атомов в молекуле друг относительно друга, а остальные 6 степеней свободы описывают положение и ориентацию молекулы в пространстве. Поскольку молекула ацетилена линейна, то эти цифры равны соответственно $(3s-5)$ и 5. Итак, у молекулы ацетилена имеется 7 типов колебаний, из которых два, соответствующие движениям атомов перпендикулярно оси молекулы, являются дважды вырожденными. Ниже схематически показаны типы колебаний молекулы ацетилена и соответствующие им частоты:



Из этих колебаний первое и третье меняют поляризуемость молекулы и являются активными в комбинационном рассеянии. Остальные колебания меняют дипольный момент системы, т.е. могут возбуждаться электромагнитной волной и, таким образом, активны в поглощении.

1.3 Интенсивность комбинационного рассеяния

В теории рассеяния было показано, что интенсивность рассеяния растет пропорционально 4-ой степени частоты света. Это дает соотношение интенсивностей между антистоксовой AS - и стоксовой S - компонентами, пропорциональное величине $[(\nu_0 - \Omega_k)/(\nu_0 + \Omega_k)]^4$ (обычно $\nu_0 \gg \Omega_k$). Далее мы рассмотрим температурную зависимость соотношения интенсивностей компонент I_{AS} и I_S . Молекула дает вклад в AS - компоненту рассеяния в том случае, когда она находится в возбужденном состоянии 1. Из статистики Больцмана число молекул, находящихся в состоянии с энергией E определяется как:

$$N_E = N_0 \exp(-E/k_b T), \quad (7)$$

где N_0 – общее число молекул в системе, k_b – постоянная Больцмана, T – температура. Если основному состоянию соответствует энергия E_0 , а возбужденному E_1 , то

$$I_{AS}/I_S = [(\nu_0 - \Omega_k) / (\nu_0 + \Omega_k)]^4 \exp[-(E_1 - E_0)/k_b T]. \quad (8)$$

Для начальных и конечных колебаний с $\Delta n=1$ соотношение интенсивностей с учетом (5) принимает вид:

$$I_{AS}/I_S = [(\nu_0 - \Omega_k) / (\nu_0 + \Omega_k)]^4 \exp(-h\Omega_k/k_b T). \quad (9)$$

Релеевское рассеяние на три – пять порядков интенсивнее Рамановского.

Интенсивность линии комбинационного рассеяния таким образом будет иметь вид:

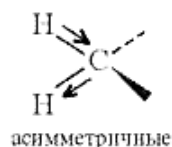
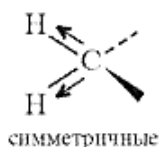
$$I = \alpha I_0 \frac{\beta N \partial z}{\lambda^4}, \quad (10)$$

Где I_0 мощность лазерного излучения, β – сечение рассеяния, N – концентрация молекул, ∂z – длина пути света, λ – длина волны возбуждающего света.

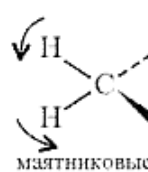
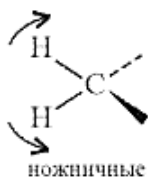
Сечение рассеяния будет больше для систем с π -связью. Молекулы с одиночной С-Н, С-О и С-С связей имеют малое сечение рассеяния. Молекулы с длинными цепочками атомов с большим количеством электронов, такие как I и S также имеют большое. Колебания атомов с двойной или тройной связью также имеют высокое сечения рассеяния.

1.4 Типы колебаний

Валентные колебания



Деформационные колебания в плоскости



Деформационные колебания вне плоскости

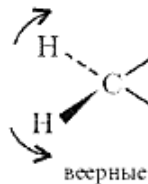
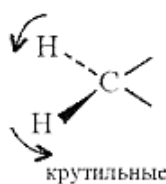


Рис. 2. Типы колебаний

Такие же типы колебаний проявляются и в спектре ИК-поглощения. Однако в силу иного характера переходов правила отбора для них будут отличаться. Сформулируем правила отбора для КР и ИК переходов:

1. Симметричные колебания приводят к высокой интенсивности КР и не наблюдаются в ИК спектре поглощения
2. Асимметричные колебания имеют малую интенсивность в спектре КР, но хорошо наблюдаемы в спектре ИК-поглощения
3. В спектре КР ножничных колебательных мод интенсивность полос также слабая в отличие от интенсивных полос ИК-поглощения
4. Также в некоторых молекулах могут наблюдаться интенсивные полосы как в спектре ИК-поглощения, так и в КР спектре. Их положение будет одинаковым, единственное соотношение интенсивностей может немного отличаться, например, одни моды будут интенсивнее в спектре ИК-поглощения, а другие наоборот в спектре КР.

2. Квантово-химические расчеты

2.1 Введение

В настоящее время компьютерное моделирование методами квантовой химии и молекулярной динамики электронной и атомной структур молекулярных и кластерных систем переходных наноразмеров различной сложности получило широкое распространение. Квантово-химические методы с большой точностью, не прибегая к дорогостоящему эксперименту, позволяют не только рассчитать свойства отдельных молекулярных систем, но и выявлять общие закономерности, присущие классам соединений, обосновывать существующие закономерности, проводить корреляции.

Как известно, в основе квантово-химических расчетов лежит решение уравнения Шредингера. Однако даже для многоэлектронных атомов и тем более для многоатомных систем решение уравнения точным численным методом неприемлемо из-за очень большого расчетного времени. Точное решение невозможно даже для молекулы водорода. Последовательное применение приближенного метода решения уравнений Хартри-Фока-Рутаана - метода самосогласованного поля (ССП) - для молекул, состоящих всего из нескольких атомов, может натолкнуться на непреодолимые вычислительные проблемы.

Поиск путей решения уравнения Шредингера для молекул в рамках схемы СПП может идти по нескольким направлениям. В зависимости от степени приближения все квантово-химические методы можно разделить на неэмпирические (первопринципный *ab initio* (от лат. «от начала») и функционала плотности), полуэмпирические, эмпирические (группа методов молекулярной механики) и методы молекулярной динамики.

На сегодняшний день в мире существует много вычислительных комплексов и программных продуктов, в которых реализованы методы квантовой химии. Наиболее полный список программ с описанием возможностей представлен в работе. Широко используются такие пакеты, как Gaussian (www.gaussian.com), Gamess

(www.msg.ameslab.gov/GAMESS), ChemCraft, как средство визуализации программ расчетных файлов Gaussian и Gamess (www.chemcraftprog.com), MOPAC (openmopac.net), Molden и многие другие.

2.2. Методы квантовой химии.

В настоящее время квантовая механика дает принципиальную возможность рассчитать свойства любой системы (атома, молекулы, твердого тела) исходя из основного уравнения этой теории - уравнения Шредингера: для этого нужно лишь учесть притяжение каждого электрона ко всем ядрам и отталкивание каждой пары электронов между собой. Однако строгое решение такой «многоэлектронной» задачи оказалось невозможным из-за математических трудностей. Поэтому в практических приложениях квантовой механики многоэлектронных систем используются различные приближения. Кратко рассмотрим их. При этом мы будем руководствоваться книгами [1-6].

Наиболее распространенным методом приближенного решения многоэлектронной задачи является *метод Хартри-Фока*. Во многих случаях уже в этом приближении достигается требуемая точность. В других случаях хартри-фоковское решение является хорошей отправной точкой для построения более точных решений. В общем случае система канонических уравнений Хартри-Фока записывается в виде:

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

где решения ϕ_i являются каноническими молекулярными орбиталями, а оператор Фока записывается в виде:

$$\hat{F}\phi(\mathbf{r}) = \hat{h}\phi(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi(\mathbf{r})$$

Первое слагаемое в правой части этого неравенства есть ни что иное как кинетическая энергия электрона плюс электростатический потенциал ядер. Второе слагаемое, называемое кулоновским оператором — это суммарный электростатический потенциал, создаваемый всеми электронами в данной точке $\mathbf{r}$. Третье слагаемое не имеет классических аналогов и полностью определяется тем, что волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановок ("обмена") индексов электронов. Поэтому это слагаемое носит название обменного оператора. Поскольку в операторе Фока энергия взаимодействия i -го электрона со всеми остальными учитывается полностью, можно показать, что энергия отрыва электрона, описываемого функцией ϕ_i , от системы равна величине ε_i (к этому результату можно прийти, если вычислить разность между

энергиями системы N электронов с орбиталями $\phi_1 \dots \phi_N$ и системы $(N - 1)$ электронов с теми же орбиталями, но без ϕ_i). Это утверждение названо теоремой Купманса.

Система уравнений Хартри-Фока нелинейна, так как оператор Фока зависит от искомых орбиталей $\phi_i(r)$. Традиционный способ численного решения таких уравнений заключается в простой итерации: выбираются некоторые начальные орбитали ϕ_i^0 , из которых строится первое приближение для оператора Фока $\hat{F}^1$, после чего решается система Хартри-Фоковских уравнений, в результате чего появляются орбитали ϕ_i^1 следующего шага итерации. Так повторяют до тех пор, пока не будет достигнута сходимость. Этот метод называют методом самосогласованного поля (ССП, англ. — self-consistent field (SCF)), а описанную итерационную процедуру — процедурой самосогласования.

Модель Хартри-Фока является границей, разделяющей неэмпирические и полуэмпирические методы. Последние получают при приведении каких-либо дополнительных приближений. Решение Хартри-Фока может быть улучшено введением дополнительных детерминантов Слэйтера, что позволяет учесть электронную корреляцию. Таким образом, иерархию квантово-химических методов можно представить в следующем виде:



Традиционные методы определения электронной структуры, в частности, метод Хартри-Фока и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Основная цель *теории функционала плотности* — при описании электронной подсистемы заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных — по 3 пространственных координаты на

каждый из N электронов, в то время как плотность — функция лишь трех пространственных координат.

Как правило, метод теории функционала плотности используется совместно с формализмом Кона-Шэма, в рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле (атомных ядер) сводится к более простой задаче о независимых электронах, которые движутся в некотором эффективном потенциале. Этот эффективный потенциал включает в себя статический потенциал атомных ядер, а также учитывает кулоновские эффекты, в частности, обменное взаимодействие и электронную корреляцию.

Описание двух последних взаимодействий и представляет собой основную сложность метода теории функционала плотности в формулировке Кона-Шэма. Простейшим приближением здесь является приближение локальной плотности, основанное на точном расчете обменной энергии для пространственно однородного электронного газа, который может быть выполнен в рамках модели Томаса-Ферми и из которого можно получить также и корреляционную энергию электронного газа.

Метод теории функционала плотности широко применяется для расчетов в физике твердого тела с 1970-х годов. В ряде случаев даже использование простого приближения локальной плотности дает удовлетворительные результаты, соответствующие экспериментальным данным, причем вычислительная сложность метода невысока относительно других подходов к проблеме многих частиц в квантовой механике. Тем не менее, долгое время был недостаточно точен для расчетов в области квантовой химии, пока в 1990-х годах не произошел заметный сдвиг в описании обменного и корреляционного взаимодействий. В настоящее время метод теории функционала плотности является главным подходом в обеих областях. Впрочем, несмотря на прогресс в теории, все еще имеются проблемы в приложении метода к описанию межмолекулярных сил, в особенности Ван-дер-Ваальсовых сил и дисперсионного взаимодействия, а также в расчетах ширины запрещенной зоны в полупроводниках.

Рассмотрим те приближения, которые используются в расчетах по методу функционала плотности. Одним из самых простых возможных приближений является приближение локальной плотности (англ. local density approximation, LDA). В этом приближении обменно-корреляционный функционал записывается в виде:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$$

Сначала предполагалось, что такое приближение будет работать только для однородного или почти однородного газа. Однако впоследствии выяснилось, что оно неплохо работает и для реальных атомов и молекул. Приближение LDA и сейчас очень популярно, в частности, в твердотельных расчетах.

Обменно-корреляционный потенциал $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ может быть разложен на обменную и корреляционную составляющие:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho)$$

Обменная энергия хорошо определяется в виде:

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho) = -C_x \rho(r)^{1/3}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Значительно сложнее определить вид корреляционного слагаемого $\varepsilon_c(\rho)$, поскольку корреляционная энергия неизвестна даже для однородного электронного газа. Существует ряд параметризаций для корреляционного функционала: WNW, PW, PW91, LYP и другие.

В работе [7] А.Бекке предложил форму гибридного функционала:

$$E_{xc} = E_x^{LSDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x + (1 - a_0) E_c^{LSDA} + a_c \Delta E_c$$

где ΔE_x - градиентная поправка к E_x^{LSDA} , E_c^{LSDA} - корреляционный функционал в локальном приближении, ΔE_c - градиентная поправка к нему, E_x^{HF} - Хартри-Фоковский обмен. Коэффициенты a_0, a_x, a_c понимаются как эмпирические и подгоняются, чтобы как можно лучше воспроизвести экспериментальные данные.

В качестве обменной градиентной поправки в работе [8] было предложено использовать функционал B88 [9], а в качестве корреляционного — LYP [10]. Такой гибридный функционал называется B3LYP. В настоящее время это один из самых точных и популярных функционалов.

2.3. Алгоритм работы квантово-химических программ.

Все квантово-химические программы характеризуются собственным набором «эксплуатационных» возможностей и особенностей. Они различаются по:

- ориентированности на ту или иную вычислительную платформу, включая тип операционной системы, компьютера, возможность проведения параллельных вычислений и т.д.;
- набору квантово-химических методов учета корреляционной энергии;

- возможности конструирования базисных наборов;
- средствам интерпретации результатов вычисления, анализа волновой функции и вычисления различных свойств молекул;

- математическим методам реализации основных алгоритмов, таких как оптимизация решения, диагонализация матриц и т.д.;

- способам хранения и использования больших объемов промежуточной информации;

- интерфейсу.

Вместе с тем, все программы расчетов по методу ССП используют одинаковые подходы для поиска волновой функции молекулы, поскольку решение этой задачи требует проведение двух обязательных процедур. Одна из этих процедур состоит в нахождении наилучшей волновой функции для фиксированного набора геометрических параметров молекулы. Для этого с использованием вариационного метода Ритца осуществляется процедура самосогласования. Результатом этого этапа вычислений является электронная волновая функция Ψ_e , соответствующая ей электронная энергия E_e , являющаяся одним из слагаемых в выражении для полной энергии молекулы: $E_{total} = E_e + E_{я}$, где $E_{я}$ – энергия отталкивания ядер. Отметим, что ни Ψ_e , ни E_e и, следовательно, E_{total} не являются наилучшими для данной молекулы, т.к. они рассчитаны для некоторой произвольной (а значит не самой оптимальной!) расстановки атомов, составляющих молекулу. Вторая обязательная процедура как раз и состоит в поиске наилучшего взаимного расположения атомов, т.е. в оптимизации строения молекулы – нахождении оптимальных геометрических параметров: межатомных расстояний (длин химических связей), плоских (валентных) и двугранных углов между атомами. Отметим, что обе обязательные процедуры являются оптимизационными и заключаются в поиске стационарных решений, отвечающих условию равенства нулю первых производных (или градиентов) по энергии: $\partial E / \partial c_{iv}$ для процедуры самосогласования и $\partial E / \partial q_{3N-6}$ для процедуры оптимизации строения N-атомной нелинейной молекулы. Обе задачи решаются циклическим путем: поиск оптимального строения молекулы заключается в обоснованном изменении геометрических параметров молекулы расчетом направляющего градиента (или вектора спуска) вплоть до достижения минимума на поверхности потенциальной энергии.

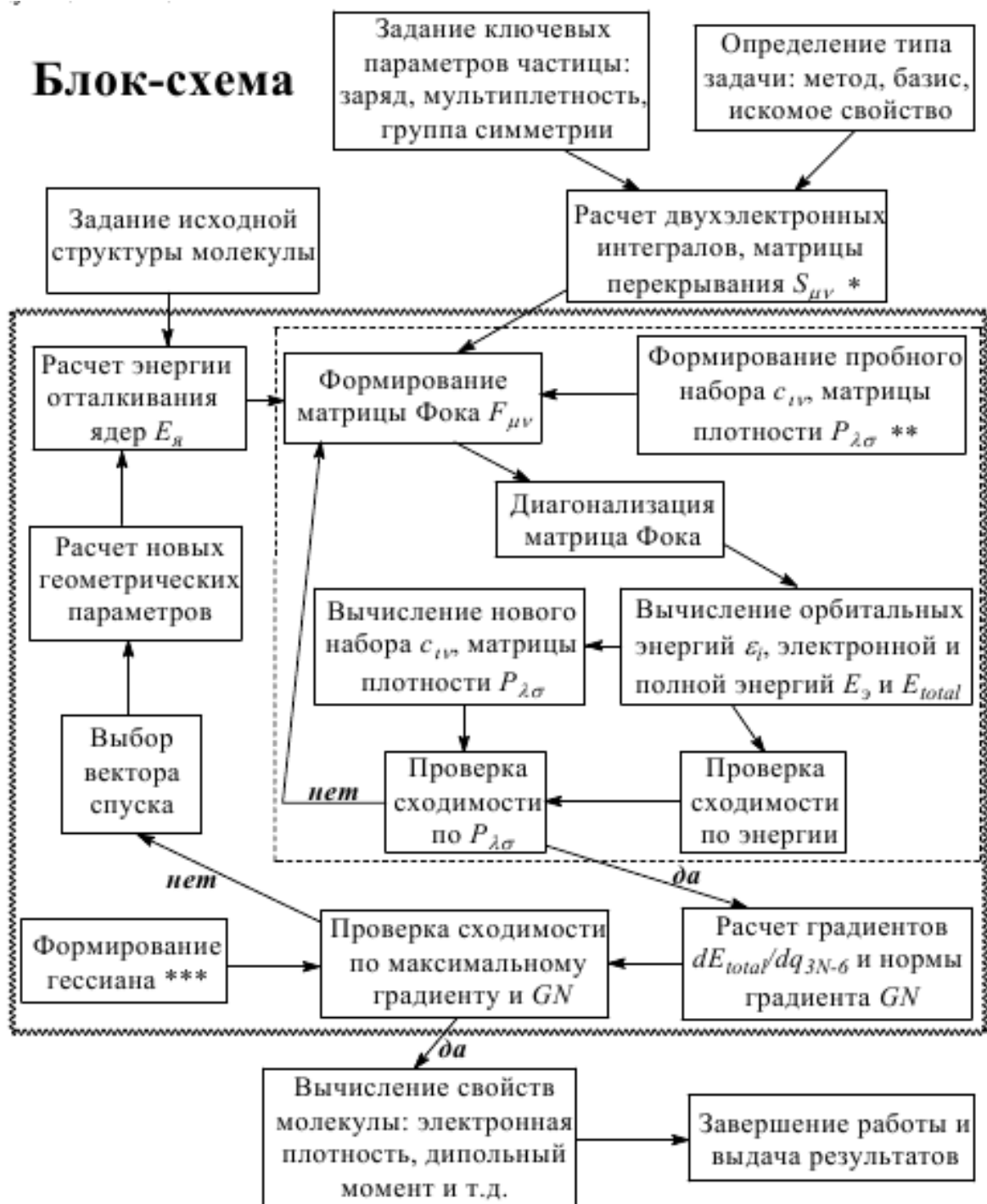
Таким образом, решение двух главных задач составляет основу алгоритма любой квантово-химической программы, последовательность действий при работе программ можно представить блок-схемой. В блок-схеме пунктирным прямоугольником выделена часть алгоритма, отвечающая за проведение процедуры самосогласования,

волнистыми линиями отмечена последовательность действий при проведении оптимизации строения рассчитываемого соединения. Видно, что процедура нахождения ССП-решения является вложенным циклом для оптимизационной процедуры. Поэтому неудачный выбор начальных коэффициентов (плохая пробная волновая функция) приведет к увеличению времени расчета вследствие более долгой сходимости итерационной процедуры, а непродуманное задание исходного строения молекулы увеличит число циклов оптимизации, что также отразится на временных затратах. В случае выбора крайне неудачных начальных условий возможны аварийные ситуации, когда программа не сможет найти решения: либо вследствие отсутствия сходимости итерационной процедуры, либо вследствие значительных искажений геометрического строения молекулы, приводящего к распаду исследуемой молекулы на фрагменты или недопустимой перестановке атомов в пространстве.

Из блок-схемы следует, что для расчета по методу МО пользователю квантово-химической программы необходимо подготовить набор управляющих команд (файл), содержащей следующую информацию:

- заряд, мультиплетность и симметрию молекулы;
- выбранный метод расчета и его ключевые параметры;
- условия проведения оптимизационной процедуры;
- начальное строение молекулы;
- пробная волновая функция и пробная матрица Гесса (не обязательно).

Некоторым командам присваиваются значения по умолчанию (default), отвечающие наиболее часто используемым или надежным подходам. Например, при мультиплетности частицы, равной 1, по умолчанию используется более простой и надежный ограниченный метод Хартри-Фока (RHF). Пробный набор коэффициентов выбирается с помощью метода Харриса (harris) в программе Gaussian-03 (09). Использование значений по умолчанию во многих случаях заметно упрощает ввод исходных данных. Изменять значения по умолчанию можно (и нужно!) лишь в строгом соответствии с особенностями конкретной задачи. Например, расчеты систем с открытой оболочкой (свободные радикалы, три-плетные состояния) принципиально невозможны методом RHF, пользователю в этом случае необходимо указать выбранный им метод (UHF или ROHF). Инструкция по подготовке исходных данных изложена в последующих разделах.



2.4. Программа квантово-химических расчетов Gaussian.

Программа GAUSSIAN составлена из серии линков (links), каждый из которых представляет собой отдельную программу для компьютера. Каждый линк выполняет свою специфическую задачу в течение всего расчета и обменивается информацией с другими линками программы посредством набора файлов. Линки объединены группами в оверлеи. В программе GAUSSIAN содержится 12 оверлеев (overlay).

Понятие оверлея в данном случае обозначает набор линков, которые сгруппированы вместе используют общий набор управляющих параметров. Каждый линк имеет свой трех- или четырехзначный номер. Последние две цифры означают номер линка в оверлее, а первые одна или две цифры — номер самого оверлея. Например, линк 301 соответствует линку 1 в оверлее 3.

Программа Gaussian может управляться в последовательном или параллельном режиме. Для ввода исходных данных составляют файл задания. Файл-задание состоит главным образом из спецификации задачи и спецификации молекулы. Файл-задание состоит из разделов показанных ниже:

Директивы препроцессора	Команды этого раздела включают настройку динамической памяти и определение числа процессоров, которые будут использоваться в параллельном выполнении.
Спецификация задачи	Начинается со знака (#). Альтернативными формами могут быть: • #N — обычный вывод результатов (используется по умолчанию) • #P — вывод дополнительной информации. Сообщения о начале и конце работы каждого линка, позволяющее систематизировать машинно-зависимую информацию (включая данные о времени выполнения), и информацию о сходимости ССП (SCF). • #T вывод на печать наиболее существенной информации и результатов. В спецификацию задачи входят: • Метод расчета и атомный базисный набор (по умолчанию используется HF/STO-3G SP) • Тип решаемой задачи • Задание параметров различных процедур программы (критерии сходимости процедур SCF и оптимизации, выбор конкретных алгоритмов и т. д.) Возможен выбор одного из встроенных наборов, либо задание своего собственного, либо комбинация этих двух способов. Далее следует пустая строка
Заголовок задачи	Содержит информацию для идентификации задания
Спецификация молекулы	В спецификацию молекулы входят: • Заряд молекулы и ее мультиплетность • Начальная геометрия молекулы

Дополнительные разделы	Могут быть включены различные дополнительные задания.
------------------------	---

Каждый раздел заканчивается пустой строкой.

Например, для расчета молекулы воды исходный файл-задание water.com имеет вид

Спецификация задачи	#P HF/6-31G(d,p) Opt
Заголовок задачи	Water molecule geometry optimisation HF with 6-31G*
Заряд и мультиплетность	0 1
Z-матрица	O H 1 R H 1 R 2 A
Переменные Z- матрицы	R 0.95 A 106.2

Положения ядер электронов α - и β - спина могут быть определены как с помощью Z-матрицы, так и в декартовых координатах, или их сочетанием. Первая строка раздела спецификации молекулы определяет чистый электрический заряд (подписанное целое число) и мультиплетность спина (положительное целое число). Мультиплетность рассчитывается по формуле $M = 2s + 1$. Так как большинство электронов в молекулах спарено, то для большинства веществ в основном состоянии характерен нулевой суммарный спин, то есть $M = 1$ (синглетное) состояние. При возбуждении молекулы один из электронов переходит в возбужденное состояние, т.е. на более высокий энергетический уровень. При этом мультиплетность может либо не меняться, если не меняется взаимная ориентация спинов, либо меняется, когда взаимная ориентация спинов изменяется. Например, из основного синглетного состояния молекула может перейти в возбужденное синглетное или триплетное ($M = 3$) состояние. Таким образом, для нейтральной молекулы в синглетном состоянии, вводится 0 1. Для аниона, следует использовать -1 2.

Остальные строки в спецификации молекулы задают тип элемента и положение ядер для каждого атома в молекуле. Наиболее общий формат для строки:

Символ элемента [-Тип атома [-Заряд]] [(параметр=значение [, ...])]

Координаты атома

Каждая строка содержит символ элемента, и дополнительно могут указываться молекулярно-механические параметры атома. Остальная часть строки содержит информацию о местоположении атома, как в Декартовых координатах, так и с помощью Z-матрицы.

Декартовы координаты являются наиболее простым способом определения строения молекулы, и состоит в указании декартовых координат x , y , и z для каждого атома молекулы. В этом случае формат каждой строки, описывающей атом, имеет вид

АТОМ $X Y Z$

здесь АТОМ - символьное обозначение данного атома или атомный номер,

X , Y , Z - набор декартовых координат.

Z-матрица – это формализованный способ расстановки атомов, образующих молекулу, в трехмерном пространстве. Кроме того, такое представление называют также внутренними координатами (internal coordinates). Это представление определяет каждый атом системы через атомный номер, длину связи, валентный угол и двугранный (торсионный) угол. Под связью подразумевается вектор, направленный от одного атома к другому. Любые три атома, положение которых было определено ранее, называют базисными или реперными, причем первый базисный атом принимается за центр полярной системы координат, второй базисный атом задает базовую ось, а третий базисный атом – базовую плоскость полярной системы координат.

Если используется символ элемента для обозначения АТОМ, то он может сопровождаться другими алфавитно-цифровыми характеристиками, чтобы создать метку идентификации для атома. Обычно за названием элемента следует целое число идентификации: C1, C2, C3, и т. д.

Рассмотрим спецификацию молекулы этана C₂H₆

0 1	0,1
C 0.00 0.00 0.00	C1
C 0.00 0.00 1.52	C2,C1,1.5
H 1.02 0.00 -0.39	H3,C1,1.1,C2,111.2
H -0.51 -0.88 -0.39	H4,C1,1.1,C2,111.2,H3,120.
H -0.51 0.88 -0.39	H5,C1,1.1,C2,111.2,H3,-120.
H -1.02 0.00 1.92	H6,C2,1.1,C1,111.2,H3,180.
H 0.51 -0.88 1.92	H7,C2,1.1,C1,111.2,H6,120.
H 0.51 0.88 1.92	H8,C2,1.1,C1,111.2,H6,-120.

В левой колонке использованы Декартовы координаты, данные справа представляют типовую Z-матрицу. Следует заметить, что первые три атома в пределах Z-матрицы не используют полное число параметров; только в четвертом и последующих атомах используется полное число параметров. Другая форма Z-матрицы для этой же молекулы:

```

0 1
C1 C2 C1 RCC
H3 C1 RCH C2 ACCH
H4 C1 RCH C2 ACCH H3 120.
H5 C1 RCH C2 ACCH H3 -120.
```

H6 C2 RCH C1 ACCH H3 180.

H7 C2 RCH C1 ACCH H6 120.

H8 C2 RCH C1 ACCH H6 -120.

Variables: RCH = 1.5 RCC = 1.1 ACCH = 111.2

В этой Z-матрице численные значения длины связи и углов были заменены переменными. Сами же численные значения переменных даны в отдельном разделе после спецификации последнего атома. Разделы отделены пустой строкой или строкой Variables.

Кроме геометрии молекулы необходимо задать базис для каждого атома в молекуле. Базисный набор - набор функций, который используется для построения молекулярных орбиталей, которые представляются как линейная комбинация функций этого набора с определенными весами или коэффициентами

$$\Psi_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + \dots + c_{in}\varphi_n$$

где: Ψ_i - молекулярная орбиталь; φ_j - функции некоторого базисного набора (базис). Коэффициенты разложения c_{ij} , для $j = 1, 2, \dots, n$, (n - число функций базисного набора) — это - вариационные параметры, которые находятся путем решения соответствующих уравнений самосогласованного поля. В простейшем случае, в разложении представляют собой волновые функции атомных орбиталей, занятых электронами в основном состоянии. Такой базисный набор называется минимальным базисом. Например, для атомов второго периода таблицы Менделеева минимальным базисным набором будет совокупность атомных орбиталей 1s, 2s, 2p_x, 2p_y и 2p_z. Базис называется расширенным, если он включает дополнительно атомные орбитали, не занятые в основном состоянии атома. Наиболее широкую известность получили два типа базисных функций — атомные орбитали Слейтеровского типа (Slater type orbital - STO) и функции гауссова типа (Gaussian functions — GF).

В своей работе мы будем использовать валентно-расщеплённые базисные наборы, созданные группой Джона Поупла, которые выглядят обычно как X-YZg. Здесь X обозначает количество простых гауссовых функций, входящих в состав базисной функции атомной орбитали. Y и Z показывают, что валентные орбитали состоят из двух базисных функций каждая: первая из которых представляет собой линейную комбинацию Y простых гауссовых функций, а вторая - Z простых гауссовых функций. Т.е. две цифры после дефиса подразумевают, что данный базис является валентно-расщепленным, double-zeta. Если после дефиса стоит три или четыре цифры, то базис, соответственно, будет tripe-, quadruple-zeta.

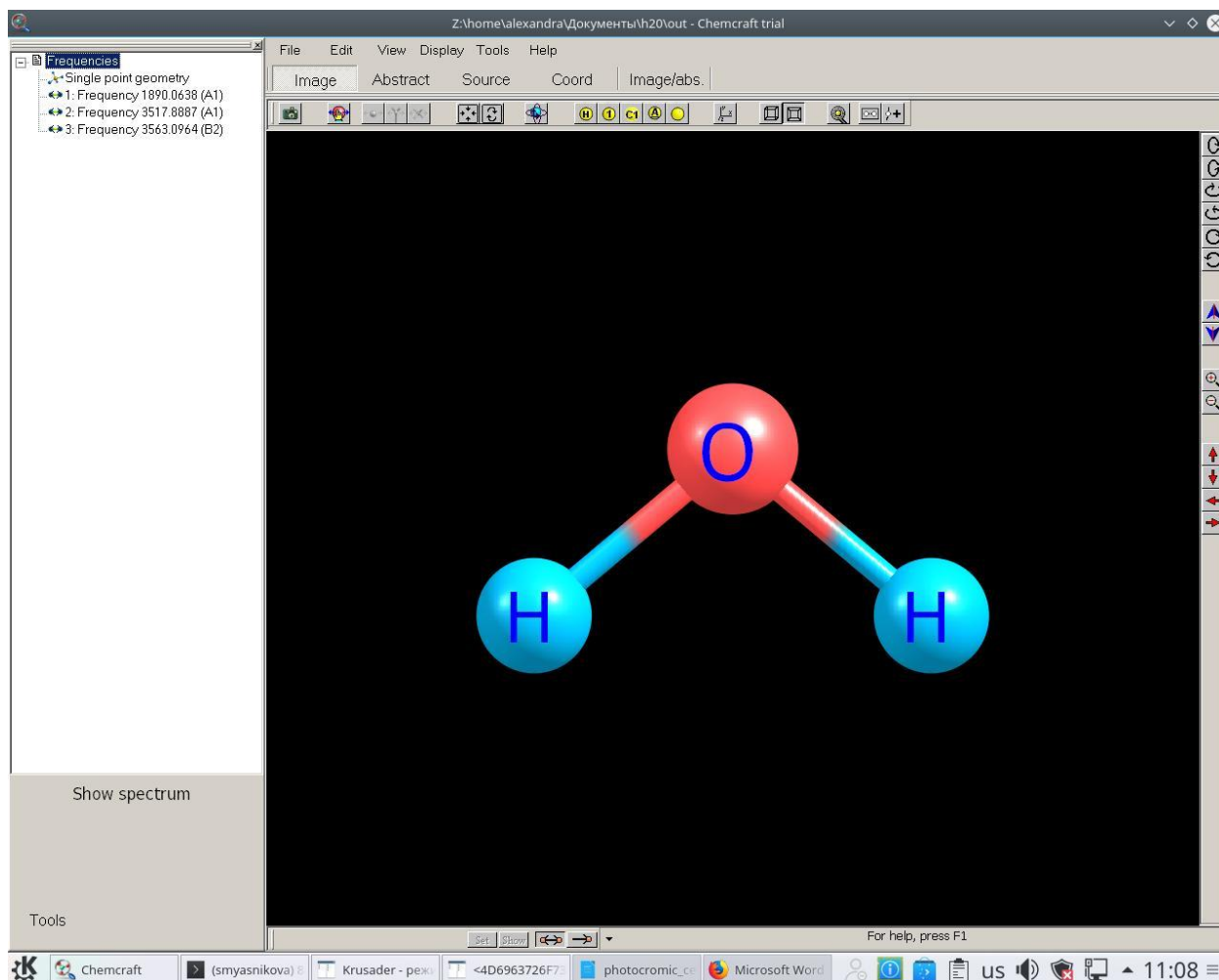
Среди валентно-расщепленных базисных наборов широкое распространение получил базис 6-31G. Аббревиатура 6-31G означает, что орбитали остова составлены из

шести гауссовых функций, а валентные орбитали разделены на две составляющие — компактную, состоящую из трех гауссовых функций, и диффузную, которая представлена одной гауссовой функцией.

Введение поляризационных наборов d-типа в валентные s- и p-функции обозначается знаком '*' или буквой (d), при этом возможно добавление нескольких наборов d-функций к валентной АО. Аналогично можно добавлять поляризационные наборы p-типа к АО водородных атомов, они обозначаются либо вторым знаком '*', либо буквой (p).

2.5. Программа ChemCraft

Интерпретатор ChemCraft (<http://www.chemcraftprog.com/>) сочетает в себе как классические графические инструменты для подготовки исходной структуры, так и широкие возможности визуализации результатов расчетов программ GAMESS и Gaussian94-Gaussian03. Рабочее окно программы имеет следующий вид:



Несомненным удобством является возможность пошаговой визуализации рассчитываемой молекулы (например, можно отследить ход оптимизации или

сканирование поверхности потенциальной энергии вдоль какой-либо из координат). Все этапы расчета представлены иерархически в левой части рабочего окна программы. Также в виде графической информации могут быть представлены градиенты энергии на каждом шаге оптимизации, анализ заселенностей, заряды на атомах, спиновая плотность, валентность, порядки связей, дипольный момент, химические сдвиги ЯМР. Частоты валентных колебаний могут быть представлены в анимированном виде. Широкие возможности программа предоставляет в области отображения молекулярных орбиталей.

3. Описание работы

3.1 Экспериментальная установка.

Измерение спектров КР будет производиться на спектрометре, состоящем из двойного монохроматора СДЛ-1, который обладает высоким соотношением сигнал-шум вследствие наличия промежуточной щели и двух дифракционных решеток. Схема установки приведена на рисунке 2.

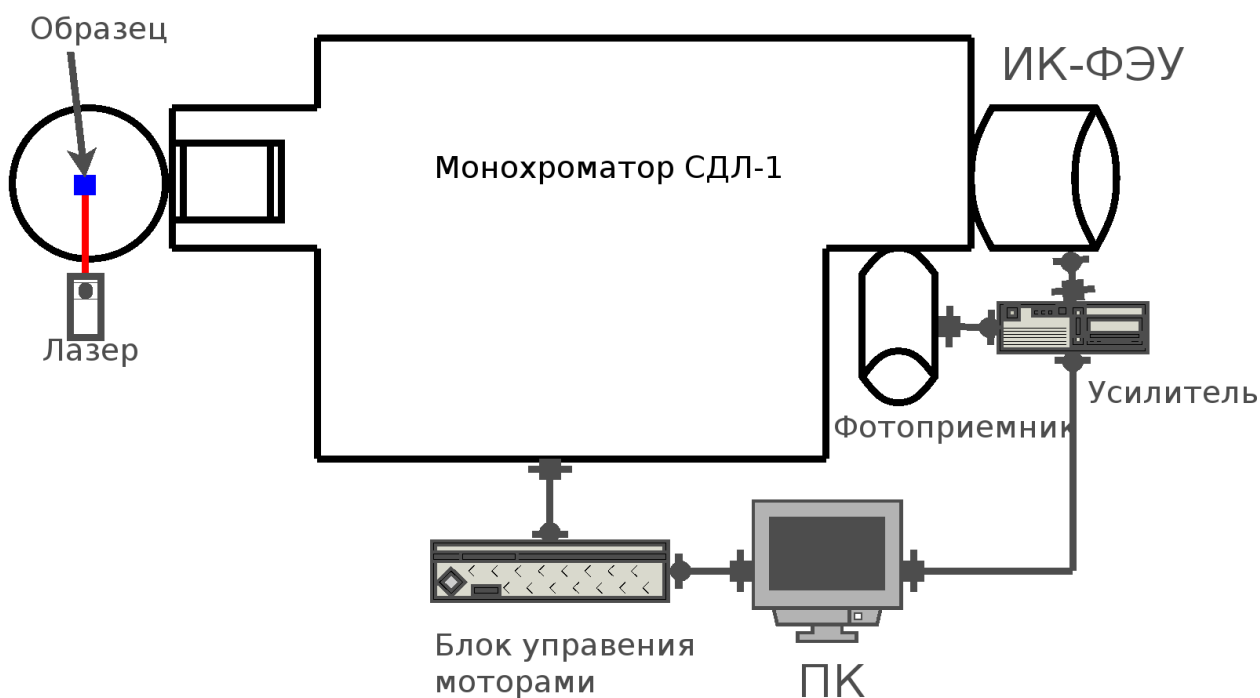


Рис. 2. Схема установки

Возбуждение КР будет производиться с помощью лазеров 405 нм и 532 нм.

3.2 Ход работы в экспериментальной части:

1. Ознакомится с устройством монохроматора СДЛ1.
2. Снять защитные пластины с дифракционных решеток
3. Поместить пустую пробирку под лазерный пучок
4. Отъюстировать установку с помощью оптического конденсора и регулировочных винтов на держателе лазера. Выставить изображение пробирки по центру первого зеркала в монохроматоре.

5. Установить щели на монохроматоре равными 0,2 нм, подать напряжение на фотомодуль и измерить спектр пустой пробирки от 407 до 500 нм
6. Налить в пробирку дистиллированную воду и измерить спектр комбинационного рассеяния воды
7. Вылить воду из пробирки и налить в нее этиловый спирт.
8. Измерить спектр КР этилового спирта
9. Установить ослабитель 1:100 в канал регистрации и снять совместно спектр Релеевского и комбинационного рассеяния.
10. Тоже самое проделать при возбуждении лазером 532 нм (измерения в этом случае проводятся от 534 до 700 нм)

3.3. Примеры входных файлов для расчета.

H₂O

```
%chk=density.chk  
# p RHF/6-31G SCF=Tight freq
```

H2O Raman

```
0 1  
O  
H 1 R  
H 1 R 2 A
```

```
R 0.9894  
A 100.0284
```

C₂H₅OH

```
%chk=density.chk  
#p BLYP/6-31G* SCF=Tight opt scrf=(iefpcm,solvent=water)
```

C2H5OH Geometry optimization

```
0 1  
H  
C 1 CH  
C 2 CC 1 HCC  
O 3 CO 2 CCO 1 180.0  
H 4 HO 3 HOC 2 180.0  
H 2 CH1 3 H1CC 4 60.0  
H 2 CH1 3 H1CC 4 -60.0  
H 3 CH2 4 H2CC 5 60.0  
H 3 CH2 4 H2CC 5 -60.0
```

```
CH=1.08607479  
CC=1.51611853  
CO=1.40359741  
HO=0.94248091  
CH1=1.08435846  
CH2=1.08928406  
HCC=110.4806292  
CCO=107.96508664  
HOC=109.9323387  
H1CC=110.39165712  
H2CC=110.79966913
```

```
--Link1--  
%chk=density.chk  
%nosave  
#p BLYP/6-31G* SCF=Tight freq=raman GEOM=CHECK GUESS=READ
```

C2H5OH Raman

```
0 1
```

3.4 Ход работы:

- 1) Создать входной (.com) файл для расчета колебаний молекулы воды и этилена в растворе воды
- 2) Запустить файл для расчета программой g09
- 3) Проанализировать корректность выполнения программы по выходному (.log) файлу
- 4) Загрузить выходной файл в программу ChemCraft
- 5) Построить графики спектров КР (Raman) и ИК (IR)
- 6) Сопоставить полосы на спектрах с типами колебаний, заполнить последний столбец таблицы (см. ниже)

3.5 Обработка результатов:

1. Построить получившиеся спектры в энергетической шкале (см^{-1})
2. Так как спектр возбуждающего излучения представляет собой узкую линию, то для получения Рамановского спектра необходимо вычесть из энергии возбуждающего излучения энергии в измеренном спектре.
3. Построить спектр КР
4. Заполнить следующую таблицу:

Номер пика КР	$\nu, \text{см}^{-1}$	Относительная интенсивность	Тип колебаний	Схематический рисунок
Вода				
Этиловый спирт				

5. Последние два столбца заполняются на основании данных неэмпирических квантово-механических расчетов
6. Сравните интенсивности Релеевского и комбинационного рассеяния.

Контрольные вопросы:

1. Чем обусловлена различная интенсивность КР, связанного с разными типами колебаний молекул в этиловом спирте?
2. Найдите соотношение между антистоксовой и стоксовыми компонентами КР при малых и при очень высоких температурах.
3. Укажите возможные причины расхождения в результатах расчета и эксперименте.
4. Рассчитайте во сколько раз выше будет интенсивность КР при возбуждении лазером длиной волны 405 нм по сравнению с возбуждением лазером с длиной волны 532 нм.
5. Найдите в литературных или онлайн источниках спектры ИК-поглощения воды и этилового спирта. Сравните ИК спектр поглощения воды и этилового спирта с полученными спектрами КР. В чем разница между ними?

Литература:

1. Абаренков И. В., Братцев В. Ф., Тулуб А. В. Начала квантовой химии. — М., Высшая школа, 1989.

2. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей (пер.с японского). — М., Мир, 1983.
3. Фларри Р. Квантовая химия (перевод с английского). — М., Мир, 1985.
4. Parr R. G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. — New York, Oxford, 1989.
5. Dreizler R. M., Gross E. K. U. Density Functional Theory — Berlin, Springer-Verlag, 1990.
6. Fiolhais C. et al. (Eds.). A primer in density functional theory — Berlin, Springer-Verlag, 2003.
7. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. / A. D. Becke // Journal of Chemical Physics. — 1993. — V. 98 — No7. — С. 5648-5652.
8. Stephens P. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. / P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chablowski, M. J. Frisch. // Journal of Physical Chemistry. — 1994. — V. 98 — No45. — С. 11623-11627.
9. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. / A. D. Becke // Physical Review A. — 1988. — V. 38. — No6. — С. 3098-3100.
10. Lee C. Development of Colle-Salvetti correlation-energy formulain to a functional of the electron density./ C. Lee,W. Yang,R. G. Parr // Physical Review. — 1988. — V. 37. — No2. — С. 785-789.
11. Гавриленко Л.В., Дубинов А.А., Романов Ю.А. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ. (Электронное методическое пособие), Нижний Новгород, 2010, 17 с.
12. Спектроскопия КР: новые возможности старого метода... (<https://biomolecula.ru/articles/spektroskopiia-kr-novye-vozmozhnosti-starogo-metoda>)
13. В. С. Горелик Сущность метода комбинационного рассеяния // Соросовский образовательный журнал, №6, 1997, с.91-96
14. Сушинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов ФМЛ, 1969, 575 с.
15. И. Л. Фабелинский Комбинационному рассеянию – 70 лет // УФН, т. 168, 12, 1341-1360