

Дәріс №5

Комбинациялық шашырау спектроскопиясы (КШС). Қысқаша мазмұны. КШС-ның дүниеге келуі және оның теориялық түсініктемесі. Комбинациялық шашыраудың кванттық теориясы. Комбинациялық шашыраудың классикалық теориясы

1. Комбинациялық шашырау спектроскопиясы туралы жалпы түсінік

Комбинациялық шашырау спектроскопиясы, қысқаша КШС, молекулалардың жарықпен өзара әрекеттесуін зерттейтін спектроскопиялық әдіс. Халықаралық әдебиетте бұл әдіс көбінесе Raman spectroscopy немесе Raman scattering деп аталады.

ИҚ-спектроскопияда молекула инфрақызыл сәулені жұтады. Ал комбинациялық шашырау кезінде молекулаға түскен жарықтың басым бөлігі бастапқы жиілігін сақтай отырып шашырайды, бірақ жарықтың өте аз бөлігі молекуламен энергия алмасып, басқа жиілікте шашырайды. Осы жиіліктің өзгеруі молекуланың тербелістік немесе айналмалы энергетикалық күйлерімен байланысты. Егер түскен жарықтың жиілігі ν_0 болса, шашыраған жарықтың жиілігі ν_s түскен жарықтан өзгеше болуы мүмкін:

$$\nu_s \neq \nu_0.$$

Осы жиіліктердің айырмасы молекуланың энергетикалық ауысуына сәйкес келеді. Комбинациялық шашырау спектрінің маңызды ерекшелігі - спектрдегі ығысулар көбінесе cm^{-1} бірлігінде беріледі. Бұл ығысу молекуланың өзіндік тербелістік сипаттамасына байланысты болады.

2. Комбинациялық шашыраудың ашылуы

Комбинациялық шашырау құбылысы XX ғасырдың басында жарықтың затпен өзара әрекеттесуін зерттеу барысында теориялық және тәжірибелік тұрғыдан зерттеле бастады. 1928 жылы үнді физигі Чандрасекхара Венката Раман және оның әріптестері жарықтың молекулалармен әсерлесуі кезінде шашыраған сәуле спектрінде бастапқы жарықтың жиілігінен өзгеше әлсіз сызықтардың пайда болатынын тәжірибе жүзінде көрсетті.

Осы құбылыс кейін Раман эффектісі немесе комбинациялық шашырау деп аталды. Бұл жаңалық молекулалардың ішкі энергетикалық құрылысын оптикалық әдіспен зерттеуге мүмкіндік берді.

Комбинациялық шашыраудың маңызды ерекшелігі - түскен фотон мен шашыраған фотон энергияларының айырмасы молекуланың энергетикалық деңгейлерінің айырмасына тең болады. Сондықтан Раман спектрі молекуланың тербелістік күйлері туралы тікелей ақпарат береді.

3. Жарықтың молекуламен өзара әрекеттесуі

Жарық молекулаға түскен кезде оның электрлік өрісі молекуладағы электрондардың таралуына әсер етеді. Жарықтың электр өрісінің әсерінен молекулада индукцияланған дипольдік момент пайда болады.

Ол

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$$

өрнегімен сипатталады. Мұнда $\mathbf{p}$ - индукцияланған дипольдік момент, α - молекуланың поляризуемдігі, $\mathbf{E}$ - түскен жарықтың электр өрісінің кернеулігі.

Молекуланың поляризуемдігі оның электрондық бұлтының сыртқы электр өрісінің әсерінен қаншалықты оңай деформацияланатынын сипаттайды. Егер молекулаға жиілігі ν_0 болатын жарық түссе, оның электр өрісін

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

түрінде көрсетуге болады.

Егер молекула тербеліп тұрса, оның поляризуемдігі де уақыт бойынша өзгеруі мүмкін. Тербелістік координатаны Q деп белгілесек, поляризуемдікті

$$\alpha = \alpha_0 + (d\alpha/dQ)_0 Q + \dots$$

түрінде жазуға болады. Осы өрнек Раман спектроскопиясының классикалық теориясының негізгі теңдеулерінің бірі болып табылады.

4. Комбинациялық шашыраудың классикалық теориясы

Классикалық теория бойынша молекулаға түскен электромагниттік сәуле молекуланың электрондық бұлттын периодты түрде деформациялайды.

Егер молекула тербелмесе және α тұрақты болса,

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t).$$

Бұл жағдайда индукцияланған диполь түскен сәуленің жиілігімен тербеледі. Сондықтан ол негізінен ν_0 жиілігінде сәуле шығарады. Бұл құбылыс Релейлік шашырау деп аталады.

Алайда молекула тербеліп тұрса, оның полярланғыштығы тұрақты болмайды.

Молекуланың тербеліс координатасын

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

түрінде жазайық.

Онда полярланғыштық

$$\alpha = \alpha_0 + (d\alpha/dQ)_0 Q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

болады.

Осы өрнекті $p = \alpha E$ формуласына қойсақ, индукцияланған дипольдік моменттің құрамында бірнеше жиілік пайда болады.

Нәтижесінде шашыраған жарықта:

$$\begin{aligned} &\nu_0, \\ &\nu_0 - \nu_v, \\ &\nu_0 + \nu_v \end{aligned}$$

жиіліктері пайда болады.

Олардың мағынасы:

- ν_0 - Релейлік шашырау;
- $\nu_0 - \nu_v$ - Стокс сызығы;
- $\nu_0 + \nu_v$ - антистокс сызығы.

Демек, классикалық теория комбинациялық шашыраудың спектрінде түскен сәуле жиілігінен екі жаққа ығысқан қосымша сызықтардың пайда болуын түсіндіреді.

5. Раман активтілігінің негізгі шарты

Классикалық теориядан өте маңызды нәтиже шығады. Молекуланың белгілі бір тербелісі Раман спектрінде байқалуы үшін сол тербеліс кезінде молекуланың полярланғыштығы өзгеруі керек:

$$d\alpha/dQ \neq 0.$$

Мұнда α - молекуланың полярланғыштығы, Q - қалыпты тербелістің координатасы.

Егер

$$d\alpha/dQ = 0$$

болса, онда осы тербеліс Раман спектрінде белсенді болмайды.

Бұл шарт ИҚ-спектроскопиядағы шарттан өзгеше.

ИҚ спектроскопиясында:

$$d\mu/dQ \neq 0,$$

ал Раман спектроскопиясында:

$$d\alpha/dQ \neq 0.$$

Сондықтан бір молекуланың бір тербелісі ИҚ-спектрде белсенді болып, Раман спектрінде әлсіз немесе мүлдем байқалмауы мүмкін. Керісінше, кейбір симметриялық тербелістер Раман спектрінде өте жақсы байқалады.

6. Комбинациялық шашыраудың кванттық теориясы

Классикалық теория Раман спектрінің пайда болуын поляризациялықтың периодты өзгеруі арқылы түсіндіреді. Бірақ шашырау құбылысының толық физикалық табиғатын түсіндіру үшін кванттық теория қажет.

Кванттық тұрғыдан жарық фотондар ағыны ретінде қарастырылады.

Фотон энергиясы

$$E = h\nu_0$$

арқылы анықталады. Молекула бастапқыда белгілі бір энергетикалық күйде болады. Фотон молекуламен әрекеттескеннен кейін шашыраған фотонның энергиясы молекуланың бастапқы және соңғы күйлерінің айырмасына байланысты өзгереді.

Энергияның сақталу заңына сәйкес

$$h\nu_0 + E_{\text{баст}} = h\nu_s + E_{\text{соң}}.$$

Осыдан

$$h(\nu_0 - \nu_s) = E_{\text{соң}} - E_{\text{баст}}.$$

Демек,

$$\nu_0 - \nu_s = (E_{\text{соң}} - E_{\text{баст}})/h.$$

Бұл теңдеу комбинациялық шашыраудың кванттық түсіндірмесінің негізгі нәтижесін береді.

Егер молекула фотоннан энергия алса, онда шашыраған фотонның энергиясы азаяды. Бұл жағдайда Стокс шашырауы пайда болады:

$$\nu_{\text{Стокс}} = \nu_0 - \nu_v.$$

Ал молекула бастапқы тербелістік энергиясының бір бөлігін фотонға берсе, шашыраған фотонның энергиясы артады. Бұл антистокс шашырауы:

$$\nu_{\text{антистокс}} = \nu_0 + \nu_v.$$

7. Стокс және антистокс сызықтары

Раман спектрінің негізгі ерекшеліктерінің бірі - Стокс және антистокс сызықтарының болуы. Стокс шашырауы. Молекула бастапқыда төменгі энергетикалық күйде болсын.

Фотон молекуламен әрекеттескен кезде молекула жоғары энергетикалық тербелістік күйге өтеді. Бұл жағдайда фотон энергиясының бір бөлігі молекулаға беріледі.

Сондықтан

$$E_{\text{Стокс}} < E_0$$

және

$$\nu_{\text{Стокс}} < \nu_0.$$

Стокс сызықтары әдетте Раман спектрінде интенсивтірек байқалады, себебі қалыпты температурада молекулалардың көпшілігі төменгі энергетикалық күйде орналасады.

Антистокс шашырауы. Антистокс процесінде молекула бастапқыда қозған тербелістік күйде болады. Ол фотонға энергия береді.

Сондықтан

$$E_{\text{антистокс}} > E_0$$

және

$$\nu_{\text{антистокс}} > \nu_0.$$

Қалыпты температурада жоғары тербелістік күйлерде молекулалардың саны аз болғандықтан, антистокс сызықтарының интенсивтілігі әдетте Стокс сызықтарынан төмен болады. Температура артқан кезде жоғары деңгейлердің толтырылуы артып, антистокс сызықтарының интенсивтілігі де жоғарылайды.

8. Раман спектріндегі тербелістік іріктеу ережесі

Көптомды молекулалардың әрбір қалыпты тербелісі үшін гармоникалық жуықтауда негізгі Раман ауысулары үшін

$$\Delta v_i = \pm 1$$

іріктеу ережесі қолданылады.
Мұндағы v_i - i -қалыпты тербелістің кванттық саны.
Стокс процесінде

$$\Delta v_i = +1,$$

ал антистокс процесінде

$$\Delta v_i = -1.$$

Бірақ Раман ауысуының болуы үшін тек осы шарт жеткіліксіз. Қосымша түрде тербеліс кезінде поляризациялық өзгеруі керек:

$$d\alpha/dQ_i \neq 0.$$

Сондықтан Раман активтілігін анықтаудың негізгі шарттары:

$$\Delta v_i = \pm 1,$$

$$d\alpha/dQ_i \neq 0.$$

Нақты молекулаларда ангармониялық әсерлер болған жағдайда обертоңдық және комбинациялық ауысулар да байқалуы мүмкін. Олар әдетте негізгі тербелістерге қарағанда әлсіз болады.

9. Көпатомды молекулалардың Раман спектрлері

Көпатомды молекула N атомнан тұрса, оның қалыпты тербелістерінің саны молекуланың сызықтық немесе сызықтық емес болуына байланысты:
сызықтық молекула үшін

$$N_{\text{терб}} = 3N - 5,$$

ал сызықтық емес молекула үшін

$$N_{\text{терб}} = 3N - 6.$$

Әрбір қалыпты тербелістің өзіне тән жиілігі бар.

Гармоникалық жуықтауда i -қалыпты тербелістің термдік мәнін

$$G_i(v_i) = \omega_i(v_i + d_i/2)$$

түрінде жазуға болады.

Мұнда ω_i - i -тербеліске сәйкес классикалық тербелістік толқын саны, v_i - тербелістік кванттық сан, d_i - осы тербелістің дегенерация дәрежесі.

Егер тербеліс дегенерацияланбаған болса, $d_i = 1$.

Кейбір симметриялы молекулаларда бірдей энергияға ие бірнеше қалыпты тербеліс болуы мүмкін. Мұндай жағдайда тербелістер дегенерацияланған деп аталады.

Көпатомды молекуланың Раман спектрін талдау кезінде әрбір тербелістің симметриясы, поляризациялықтың өзгеруі және оның интенсивтілігі ескеріледі.

10. Раман спектріндегі симметрияның рөлі

Раман спектроскопиясында молекуланың симметриясы ерекше маңызды. Тербеліс кезінде молекуланың поляризациялық тензорының компоненттері өзгеруі қажет. Жалпы жағдайда поляризациялықты α арқылы белгілесек, Раман активтілігі

$$d\alpha/dQ \neq 0$$

шартымен анықталады.

Молекула неғұрлым симметриялы болса, оның қалыпты тербелістерінің симметриялық қасиеттері соғұрлым маңызды болады. Мысалы, симметриялық созылу тербелістері кезінде молекуланың поляризациялығы айтарлықтай өзгеруі мүмкін. Сондықтан мұндай тербелістер Раман спектрінде күшті байқалуы ықтимал.

Ал кейбір тербелістерде поляризациялықтың өзгерісі өте аз болғандықтан, олар Раман спектрінде әлсіз болады. Осыған байланысты Раман спектрін молекуланың симметриясын анықтауда да пайдалануға болады.

11. Комбинациялық және обертоңдық жолақтар

Негізгі тербелістік ауысулардан басқа Раман спектрінде комбинациялық және обертоңдық жолақтар пайда болуы мүмкін.

Обертоңдық ауысулар:

$$\nu = 0 \rightarrow 2,$$

$$\nu = 0 \rightarrow 3,$$

және т.б. ауысуларға сәйкес келеді. Ал комбинациялық ауысуларда екі немесе одан да көп қалыпты тербеліс бір уақытта қозады. Мысалы, i және j тербелістерінің комбинациясы үшін жуық түрде

$$\tilde{\nu}_{\text{комб}} = \tilde{\nu}_i + \tilde{\nu}_j$$

немесе

$$\tilde{\nu}_{\text{комб}} = |\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_j|$$

тәрізді спектрлік ығысулар пайда болуы мүмкін. Мұндай жолақтардың интенсивтілігі негізгі тербелістерге қарағанда көбінесе әлсіз болады, бірақ кейбір молекулаларда олар жеткілікті түрде айқын байқалуы мүмкін.

12. ИҚ және Раман спектроскопияларының айырмашылығы

ИҚ және Раман әдістерінің екеуі де молекулалардың тербелістік күйлерін зерттеуге мүмкіндік береді. Бірақ олардың спектр түзілу механизмдері әртүрлі.

ИҚ-спектроскопия	Раман спектроскопиясы
Сәулені жұтуға негізделген	Сәуленің шашырауына негізделген
Дипольдік моменттің өзгеруі қажет	Полярланғыштықтың өзгеруі қажет
$d\mu/dQ \neq 0$	$da/dQ \neq 0$
Жолақтар жұтылу ретінде байқалады	Жолақтар жиіліктің ығысуы ретінде байқалады
Полярлы тербелістер жақсы байқалады	Полярланғыштықтың өзгеруі үлкен тербелістер жақсы байқалады
Функционалдық топтарды анықтауда өте пайдалы	Симметриялы тербелістерді зерттеуде өте пайдалы

Сондықтан бұл екі әдісті бір-біріне бәсекелес емес, бірін-бірі толықтыратын спектроскопиялық әдістер ретінде қарастырған дұрыс.

13. Тербелістік-айналмалы Раман спектроскопиясы

Комбинациялық шашырауда тек тербелістік ауысулар ғана емес, молекуланың айналым күйлерінің өзгеруі де болуы мүмкін.

Молекуланың жалпы термдік мәнін жуық түрде

$$S = F_v + G_v$$

деп көрсетуге болады.

Мұнда G_v - тербелістік күйдің термдік мәні, ал F_v - белгілі бір тербелістік күйге сәйкес айналым термдік мән.

Гармоникалық жуықтауда

$$G(v) = \omega(v + d/2)$$

түрінде жазылады. Бұл жерде ω - тербелістің классикалық толқын саны, v - тербелістік кванттық сан, d - дегенерация дәрежесі.

Тербеліс пен айналыс өзара байланысқан кезде Раман спектріндегі тербелістік жолақтардың айналым құрылымы пайда болады. Бұл құрылымды жоғары ажыратымдылықтағы спектрометрлер көмегімен зерттеу арқылы молекуланың айналу параметрлері мен оның геометриялық құрылысы туралы қосымша ақпарат алуға болады.

14. Комбинациялық шашыраудың классикалық және кванттық теориялары

Классикалық және кванттық теориялар бір құбылысты әртүрлі тұрғыдан түсіндіреді. Классикалық теорияда Раман шашырауы молекуланың полярланғыштығының периодты өзгеруі арқылы түсіндіріледі.

Негізгі шарт:

$$da/dQ \neq 0.$$

Молекуланың тербелісі поляризациялықты өзгертеді, ал өзгермелі поляризациялық түскен электромагниттік өріспен әсерлесіп, жаңа жиіліктердің пайда болуына әкеледі:

$$\nu_0 - \nu_v,$$

$$\nu_0,$$

$$\nu_0 + \nu_v.$$

Кванттық теорияда құбылыс фотон мен молекуланың энергия алмасуы ретінде түсіндіріледі.

Стокс процесінде:

$$h\nu_{\text{Стокс}} = h\nu_0 - \Delta E_{\text{терб.}}$$

Антистокс процесінде:

$$h\nu_{\text{антистокс}} = h\nu_0 + \Delta E_{\text{терб.}}$$

Осы екі теория бір-біріне қайшы келмейді. Классикалық теория Раман активтілігінің физикалық механизмін түсіндіруге ыңғайлы болса, кванттық теория энергия деңгейлері арасындағы ауысуларды және Стокс пен антистокс процестерін тереңірек сипаттайды.

15. Комбинациялық шашырау спектроскопиясының қолданылуы

КШС қазіргі физика мен химияда кеңінен қолданылады.

Оның негізгі қолданылу бағыттарына:

- молекулалардың құрылымын зерттеу;
- химиялық байланыстарды анықтау;
- молекулалық симметрияны зерттеу;
- заттарды сапалық идентификациялау;
- минералдар мен кристалдарды зерттеу;
- полимерлердің құрылымын анықтау;
- көміртекті материалдарды зерттеу;
- жартылай өткізгіштерді зерттеу;
- биологиялық молекулаларды зерттеу;
- фармацевтикалық материалдарды талдау;
- наноматериалдарды зерттеу

жатады.

Раман спектроскопиясының маңызды артықшылығы - көптеген жағдайда үлгіні күрделі дайындауды қажет етпейді. Сонымен қатар лазерлік сәулеленуді пайдалану арқылы өте аз мөлшердегі заттарды зерттеуге мүмкіндік бар.

16. ИҚ және Раман спектрлерін бірге пайдалану

Молекуланың толық тербелістік сипаттамасын бір ғана спектроскопиялық әдіспен анықтау кейде қиын. Мысалы, белгілі бір симметриялы тербеліс Раман спектрінде өте күшті байқалуы мүмкін, бірақ ИҚ спектрінде әлсіз немесе мүлдем болмайды.

Керісінше, дипольдік моментінің өзгерісі үлкен тербеліс ИҚ спектрінде жақсы байқалғанымен, Раман спектрінде әлсіз болуы мүмкін.

Сондықтан бір молекула үшін екі спектрді қатар зерттеу оның:

- тербелістік жиіліктерін;
- симметриясын;
- байланыстарының сипатын;
- молекулалық құрылымын;
- поляризациялық қасиеттерін

толығырақ сипаттауға мүмкіндік береді.

Бұл әсіресе күрделі көпатомды молекулаларды зерттегенде маңызды.

17. Дәрістің негізгі қорытындылары

Комбинациялық шашырау спектроскопиясы молекулалардың жарықпен серпімсіз шашырау арқылы өзара әрекеттесуін зерттейді. Түскен фотон мен шашыраған фотон

энергияларының айырмасы молекуланың тербелістік немесе айналмалы энергетикалық деңгейлерінің айырмасына сәйкес келеді.

Классикалық теория бойынша Раман спектрінің пайда болуы молекуланың поляриланғыштығының тербеліс барысында өзгеруімен түсіндіріледі:

$$d\alpha/dQ \neq 0.$$

Кванттық теория бойынша Стокс шашырауында фотон энергиясының бір бөлігі молекулаға беріледі, сондықтан шашыраған фотонның жиілігі төмендейді:

$$\nu_{\text{Стокс}} = \nu_0 - \nu_v.$$

Антистокс шашырауында молекула фотонға энергия береді және шашыраған фотонның жиілігі жоғарылайды:

$$\nu_{\text{антистокс}} = \nu_0 + \nu_v.$$

Негізгі тербелістік Раман ауысулары үшін

$$\Delta \nu = \pm 1$$

іріктеу ережесі орындалады.

Раман спектроскопиясының маңызды ерекшелігі - молекуланың симметриясын және поляриланғыштық қасиеттерін зерттеуге мүмкіндік беруі. Көпатомды молекулаларда қалыпты тербелістердің саны $3N - 5$ немесе $3N - 6$ заңдылықтарымен анықталады.

Тербелістік қозғалыспен қатар молекуланың айналмалы қозғалысы да ескерілгенде тербелістік-айналмалы Раман спектрі пайда болады. Оның зерттелуі молекуланың құрылымы мен айналу параметрлері туралы қосымша ақпарат береді.

Осылайша комбинациялық шашырау спектроскопиясы инфрақызыл спектроскопияны толықтыратын, молекулалардың құрылымы мен динамикасын зерттеуде маңызды орын алатын әдіс болып табылады.

Бақылау сұрақтары

1. Комбинациялық шашырау спектроскопиясы дегеніміз не?
2. Раман эффектісі қандай физикалық құбылысқа негізделген?
3. Раман шашырауының Релей шашырауынан айырмашылығы неде?
4. Молекуланың поляриланғыштығы дегеніміз не?
5. Комбинациялық шашыраудың классикалық теориясы нені түсіндіреді?
6. Раман активтілігінің негізгі шарты қандай?
7. Стокс шашырауы қалай пайда болады?
8. Антистокс шашырауының физикалық механизмі қандай?
9. Неліктен антистокс сызықтарының интенсивтілігі әдетте Стокс сызықтарынан төмен болады?
10. Комбинациялық шашыраудың кванттық теориясында энергияның сақталу заңы қалай жазылады?
11. Раман спектроскопиясындағы негізгі тербелістік іріктеу ережесі қандай?
12. Обертондық және комбинациялық жолақтар дегеніміз не?
13. ИҚ және Раман спектроскопияларындағы активтілік шарттарының айырмашылығы қандай?
14. Көпатомды молекуланың қалыпты тербелістерінің саны қалай анықталады?
15. Молекула симметриясының Раман спектріне әсері қандай?
16. Тербелістік-айналмалы Раман спектрі қалай қалыптасады?
17. Стокс және антистокс сызықтарының жиіліктері қалай анықталады?
18. Комбинациялық шашырау спектроскопиясы заттарды сапалық анықтауда қалай пайдаланылады?
19. ИҚ және Раман спектроскопияларын бірге қолданудың қандай артықшылығы бар?
20. Раман спектроскопиясының қазіргі ғылым мен техникадағы негізгі қолданылу бағыттарын атаңыз.