

Дәріс №6

Молекуланың поляризацияланғыштығы. Комбинациялық шашыраудың айналыстық спектрлері. Сызықты молекулалар. Комбинациялық шашыраудың тербелістік спектрлері.

1. Молекуланың поляризацияланғыштығы

Комбинациялық шашырау құбылысын түсіндіруде молекуланың поляризацияланғыштығы ерекше маңызды рөл атқарады. Молекулаға сыртқы электр өрісі әсер еткен кезде оның электрондық бұлтты ядроларға қатысты аздап ығысады. Соның нәтижесінде молекулада индукцияланған дипольдік момент пайда болады.

Индукцияланған дипольдік момент

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

өрнегімен анықталады. Мұндағы $\mathbf{p}$ - молекуланың индукцияланған дипольдік моменті, $\mathbf{E}$ - сыртқы электр өрісінің кернеулігі, ал α - молекуланың поляризацияланғыштығы.

Поляризацияланғыштық молекуланың сыртқы электр өрісінің әсерінен электрондық бұлттың қаншалықты оңай деформацияланатынын сипаттайды. Егер молекуланың поляризацияланғыштығы жоғары болса, сыртқы электр өрісі әсерінен индукцияланған дипольдік момент те үлкен болады.

Жарықтың электр өрісі уақыт бойынша өзгеретіндіктен, молекуладағы индукцияланған дипольдік момент те уақыт бойынша өзгеріп отырады. Өзгермелі диполь электромагниттік сәуле шығара алады. Осы құбылыс жарықтың молекуладан шашырауының физикалық негізін құрайды.

2. Поляризацияланғыштық тензоры

Жалпы жағдайда молекуланың поляризацияланғыштығын бір ғана α шамасымен сипаттау жеткіліксіз. Молекулаға әсер ететін электр өрісінің бағыты мен индукцияланған дипольдік моменттің бағыты әртүрлі болуы мүмкін. Сондықтан поляризацияланғыштық тензор түрінде беріледі:

$$\begin{aligned} p_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\ p_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\ p_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z. \end{aligned}$$

Мұндағы α_{ij} - поляризацияланғыштық тензорының компоненттері.

Осы теңдеулерден молекуланың поляризацияланғыштығы оның кеңістіктегі бағытына байланысты болуы мүмкін екені көрінеді. Егер барлық бағыттарда поляризацияланғыштық бірдей болса, молекула изотропты деп қарастырылады. Ал әртүрлі бағыттарда поляризацияланғыштық мәндері әртүрлі болса, молекула анизотропты болады. Раман спектроскопиясында дәл осы анизотропияның өзгеруі өте маңызды.

3. Поляризацияланғыштықтың молекула тербелісі кезіндегі өзгеруі

Молекула тербелген кезде атомдардың бір-біріне қатысты орналасуы өзгереді. Сондықтан молекуланың электрондық бұлттың деформациялануы да өзгереді. Нәтижесінде поляризацияланғыштық тербеліс координатасына тәуелді болады:

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

Мұндағы Q - молекуланың қалыпты тербеліс координатасы, α_0 - тепе-теңдік жағдайындағы поляризацияланғыштық.

Егер

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

болса, тербеліс кезінде поляризацияланғыштық өзгереді және мұндай тербеліс Раман спектрінде активті болуы мүмкін. Бұл - Раман спектроскопиясының негізгі іріктеу ережесі.

ИК спектроскопиясында тербелістің активтілігі дипольдік моменттің өзгеруімен анықталса:

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

Раман спектроскопиясында:

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

Сондықтан ИҚ және Раман спектрлері молекуланың әртүрлі қасиеттеріне сезімтал.

4. Поляризацияланғыштықтың изотропты және анизотропты бөліктері

Молекуланың поляризацияланғыштығын екі құрамдас бөлікке бөлуге болады: изотропты және анизотропты. Изотропты бөлік молекуланың барлық бағыттарындағы ортақ поляризацияланғыштықты сипаттайды. Ал анизотропты бөлік молекуланың әртүрлі бағыттарындағы поляризацияланғыштық айырмашылығын сипаттайды.

Раман шашырауының интенсивтілігі поляризацияланғыштықтың өзгеруіне байланысты болады. Сондықтан спектрдегі жолақтардың интенсивтілігін талдау арқылы молекуланың симметриясы және тербеліс сипаты туралы мәлімет алуға болады.

Әсіресе симметриялы тербелістер кезінде поляризацияланғыштықтың изотропты бөлігі айтарлықтай өзгеруі мүмкін. Мұндай жолақтар поляризацияланған Раман сызықтары ретінде байқалуы ықтимал.

5. Комбинациялық шашыраудың айналмалы спектрлері

Молекуланың ішкі қозғалысы тек тербелістен тұрмайды. Молекула кеңістікте айналмалы қозғалыс та жасайды. Кванттық механика бойынша молекуланың айналмалы қозғалысының энергиясы үздіксіз емес, белгілі бір дискретті деңгейлерден тұрады.

Айналмалы энергия деңгейлерін зерттеу үшін әсіресе қарапайым молекулалық модельдер маңызды. Олардың ішінде сызықтық молекула ерекше орын алады. Айналмалы Раман спектрі молекуланың жарықпен әсерлесуі кезінде оның айналмалы энергетикалық күйінің өзгеруі нәтижесінде пайда болады.

Бұл жағдайда түскен фотонның энергиясы молекуланың айналмалы энергиясының өзгеруіне жұмсалады немесе молекуладан қосымша энергия алады. Сондықтан шашыраған фотонның жиілігі бастапқы жиіліктен өзгеше болады.

6. Сызықтық молекулалардың айналмалы энергетикалық деңгейлері

Сызықтық молекуланы жуықтап қатты ротатор ретінде қарастырайық.

Молекуланың айналмалы энергиясы

$$E_J = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I}$$

түрінде жазылады.

Мұндағы $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ - айналмалы кванттық сан, I - молекуланың инерция моменті, h - Планк тұрақтысы.

Айналмалы тұрақтыны

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

түрінде енгізсек, энергияны спектроскопиялық толқын саны арқылы

$$F(J) = B J(J+1)$$

түрінде жазуға болады.

Мұндағы $F(J)$ - айналмалы терм, ал B - айналмалы тұрақты.

Инерция моменті молекуланың массалары мен геометриялық құрылысына байланысты:

$$I = \mu r^2.$$

Мұндағы μ - келтірілген масса, r - атомдар арасындағы тепе-теңдік қашықтығы.

Осыдан айналмалы Раман спектрінің сызықтарының орналасуы арқылы молекуланың геометриялық параметрлері туралы ақпарат алуға болады.

7. Айналмалы Раман спектрінің іріктеу ережесі

Раманның таза айналмалы спектрі үшін негізгі іріктеу ережесі

$$\Delta J = \pm 2$$

түрінде жазылады.

Бұл ереже ИҚ-спектроскопиядағы айналмалы ауысулардың іріктеу ережесінен ерекшеленеді.

Раман шашырауында:

$$\Delta J = +2$$

болған жағдайда Стокс сызығы,

$$\Delta J = -2$$

болған жағдайда антистокс сызығы пайда болады.

Ал

$$\Delta J = 0$$

болған жағдайда молекуланың айналмалы күйі өзгермейді. Бұл жағдайда жиілік өзгермейтін шашырау, яғни Релей шашырауы қарастырылады.

Сондықтан Раманның айналмалы спектрінде Релей сызығының екі жағында орналасқан сызықтар жүйесі пайда болады.

8. Айналмалы Раман сызықтарының орналасуы

Сызықтық молекула үшін айналмалы терм

$$F(J) = BJ(J + 1)$$

болғандықтан, J күйінен J + 2 күйіне өту кезіндегі энергия айырмасы

$$\Delta F = F(J + 2) - F(J)$$

болады.

Есептейік:

$$\Delta F = B[(J + 2)(J + 3) - J(J + 1)].$$

Осыдан

$$\Delta F = B(4J + 6)$$

немесе

$$\Delta F = 2B(2J + 3)$$

аламыз.

Демек, Стокс жағындағы айналмалы Раман сызықтарының толқын саны бойынша ығысулары

$$\Delta \tilde{\nu} = 6B, 10B, 14B, 18B, \dots$$

түрінде орналасады.

Мұндағы $\tilde{\nu}$ - спектрлік толқын саны.

Бұл сызықтардың аралығы

$$\Delta(\Delta \tilde{\nu}) = 4B$$

шамасына тең.

Сондықтан айналмалы Раман спектріндегі сызықтардың орналасуын зерттеу арқылы B айналмалы тұрақтысын анықтауға болады.

Ал B белгілі болған жағдайда молекуланың инерция моментін, одан әрі оның геометриялық параметрлерін есептеуге мүмкіндік туады.

9. Стокс және антистокс айналмалы сызықтары

Айналмалы Раман спектрінде де Стокс және антистокс компоненттері пайда болады.

Стокс процесінде молекула фотон энергиясының бір бөлігін жұтып, жоғары айналмалы деңгейге өтеді. Сондықтан шашыраған фотонның жиілігі төмендейді:

$$\nu_s = \nu_0 - \nu_r.$$

Антистокс процесінде молекула бастапқы айналмалы күйінен төменгі күйге ауысып, өзінің энергиясының бір бөлігін фотонға береді:

$$\nu_{as} = \nu_0 + \nu_r.$$

Мұнда ν_r - молекуланың айналмалы ауысуына сәйкес келетін жиілік.

Қалыпты температурада төменгі айналмалы деңгейлер көбірек толтырылғандықтан, Стокс сызықтарының интенсивтілігі әдетте антистокс сызықтарына қарағанда жоғары болады.

10. Комбинациялық шашыраудың тербелістік спектрлері

Раман спектрлерінің екінші маңызды түрі - тербелістік спектрлер.

Молекуладағы атомдар тепе-теңдік жағдайының маңында тербелмелі қозғалыс жасайды.

Бұл тербелістер квантталған.

Гармоникалық осциллятор жуықтауында бір тербелістің энергиясы

$$E_v = h\nu_v(v + 1/2)$$

түрінде жазылады.

Мұндағы $v = 0, 1, 2, \dots$ - тербелістік кванттық сан, ν_v - молекуланың тербелістік жиілігі. Нөлдік тербеліс күйінің энергиясы нөлге тең емес:

$$E_0 = h\nu_v/2.$$

Раман спектрінде молекула бір тербелістік деңгейден екінші деңгейге өткен кезде жарықтың жиілігі өзгереді.

Негізгі тербелістік ауысу үшін

$$\Delta v = \pm 1$$

іріктеу ережесі орындалады.

Стокс процесінде:

$$\Delta v = +1,$$

ал антистокс процесінде:

$$\Delta v = -1.$$

11. Тербелістік Раман ауысуының негізгі шарты

Тербелістік ауысудың болуы үшін $\Delta v = \pm 1$ шарты ғана жеткіліксіз.

Тербеліс кезінде молекуланың поляризацияланғыштығы өзгеруі қажет:

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

Сондықтан Раман спектрінде байқалатын тербелістерді Раман-активті тербелістер деп атайды.

Мысалы, молекула симметриялы созылған кезде оның электрондық бұлтының деформациялану мүмкіндігі өзгеруі мүмкін. Мұндай жағдайда поляризацияланғыштық өзгереді және сәйкес тербеліс Раман спектрінде интенсивті жолақ бере алады. Ал тербеліс кезінде поляризацияланғыштық өзгермесе, бұл тербеліс Раман спектрінде байқалмайды немесе өте әлсіз болады.

12. Көпатомды молекулалардың тербелістік Раман спектрлері

Көпатомды молекула үшін барлық атомдардың қозғалысын жеке-жеке қарастыру өте күрделі. Сондықтан молекуланың қозғалысын қалыпты тербелістердің қосындысы ретінде қарастырады.

N атомды сызықтық молекула үшін қалыпты тербелістер саны:

$$3N - 5,$$

ал сызықтық емес молекула үшін:

$$3N - 6.$$

Әрбір қалыпты тербелістің өзіне тән жиілігі болады.

Гармоникалық жуықтауда i -қалыпты тербелістің термдік мәні

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

түрінде жазылады.

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

Егер тербеліс дегенерацияланбаған болса, $d_i = 1$ болады.

Егер бірнеше тербелістік күйдің энергиялары бірдей болса, олар дегенерацияланған күйлер деп аталады.

13. Негізгі тербелістер, обертоңдар және комбинациялық жолақтар

Раман спектрінде негізгі тербелістік ауысулардан басқа қосымша жолақтар да байқалуы мүмкін.

Негізгі ауысу:

$$v = 0 \rightarrow 1.$$

Обертоңдық ауысулар:

$$v = 0 \rightarrow 2,$$

$$v = 0 \rightarrow 3,$$

және т.б.

Гармоникалық осциллятордың идеал моделінде мұндай ауысулардың кейбірі қарастырылмайды. Бірақ нақты молекулаларда ангармониялық әсерлер болғандықтан, обертондық жолақтар пайда болуы мүмкін.

Сонымен қатар екі немесе одан да көп тербелістердің бір уақытта қозуына байланысты комбинациялық жолақтар түзіледі. Мысалы, екі тербелістің комбинациялық жиілігі жуық түрде

$$\tilde{\nu}_{\text{комб}} = \tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2$$

болуы мүмкін.

Ал айырмалық комбинация үшін

$$\tilde{\nu}_{\text{комб}} = |\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2|$$

өрнегі қолданылады.

Мұндай жолақтар негізгі тербелістерге қарағанда көбінесе әлсіз болады.

14. Көпатомды молекулалардағы топтық тербелістер

Көпатомды молекулалардың Раман спектрлерін түсіндіру кезінде топтық тербелістердің маңызы зор. Топтық тербеліс деп молекуланың белгілі бір атомдар тобына тән және молекуланың басқа бөліктерінің қозғалысына салыстырмалы түрде әлсіз тәуелді тербелісті айтады.

Мысалы, O–H, C–H, C=O, C≡N сияқты байланыстардың созылу тербелістерінің өзіндік сипаттамалық аймақтары бар. Байланыстың созылу тербелісі кезінде атомдар арасындағы қашықтық периодты түрде өзгереді. Ал иілу тербелістерінде байланыс бұрышы өзгереді.

Негізгі қозғалыстарға:

- созылу тербелісі;
- жазықтықтағы иілу;
- жазықтықтан тыс иілу;
- тербелмелі бұралу;
- сақинаның деформациялық қозғалыстары

жатады.

Бұл тербелістер молекуланың Раман спектрінде әртүрлі жиіліктерде көрінеді.

15. Раман спектрінде молекула симметриясының маңызы

Молекула симметриясы оның Раман спектріндегі жолақтардың санына, орналасуына және интенсивтілігіне әсер етеді. Әсіресе жоғары симметриялы молекулаларда кейбір тербелістер бір-бірінен тәуелсіз болғанымен, энергиялары бірдей болуы мүмкін. Мұндай тербелістер дегенерацияланған деп аталады.

Раман спектрін симметрия тұрғысынан талдау арқылы:

- тербелістердің симметрия түрін;
- олардың Раман-активтілігін;
- поляризациялану сипатын;
- молекуланың симметрия элементтерін

анықтауға болады. Сондықтан Раман спектроскопиясы тек химиялық байланыстарды анықтайтын әдіс емес, сонымен бірге молекуланың кеңістіктік құрылымын зерттеудің маңызды құралы болып табылады.

16. ИҚ және Раман спектрлеріндегі тербелістердің өзара толықтырылуы

Бір молекуланың ИҚ және Раман спектрлерін салыстыру оның тербелістік құрылымы туралы толық ақпарат береді. ИҚ спектрінде тербеліс кезінде дипольдік моменттің өзгеруі қажет:

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

Раман спектрінде:

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

Сондықтан молекуланың симметриясына байланысты кейбір тербелістер тек ИҚ-да, кейбіреулері тек Раманда, ал кейбіреулері екі спектрде де байқалуы мүмкін. Әсіресе симметриялы молекулалар үшін ИҚ және Раман активтілігінің өзара байланысын қарастыру маңызды. Бұл екі әдісті бірге қолдану арқылы молекуланың тербелістік күйлерін толық сипаттауға болады.

17. Комбинациялық шашырау спектрлерінің интенсивтілігі

Раман сызығының орналасуы ғана емес, оның интенсивтілігі де маңызды ақпарат береді. Жалпы алғанда, Раман сызығының интенсивтілігі поляризацияланғыштықтың өзгеру шамасына байланысты:

$$I \propto |d\alpha/dQ|^2.$$

Демек, белгілі бір тербеліс кезінде поляризацияланғыштық неғұрлым қатты өзгерсе, сәйкес Раман сызығы соғұрлым интенсивті болады. Сондықтан спектрді талдау кезінде тек жолақтың орналасуына емес, оның интенсивтілігіне де назар аударылады. Интенсивтілікке молекуладағы байланыстардың табиғаты, тербелістің түрі, молекуланың симметриясы және температура сияқты факторлар әсер етеді.

18. Комбинациялық шашыраудың айналмалы және тербелістік спектрлерінің байланысы

Нақты молекула бір мезгілде әрі тербеледі, әрі айналады. Сондықтан тербелістік және айналмалы қозғалыстарды толық тәуелсіз деп қарастыру тек жуықтау болып табылады.

Молекуланың жалпы энергиясын жуық түрде

$$E = E_{эл} + E_{терб} + E_{айн}$$

түрінде көрсетуге болады. Мұнда $E_{эл}$ - электрондық энергия, $E_{терб}$ - тербелістік энергия, $E_{айн}$ - айналмалы энергия. Тербелістік ауысуға айналмалы ауысу қосылған кезде тербелістік-айналмалы Раман спектрі түзіледі. Мұндай спектрде негізгі тербелістік сызықтың маңында бірнеше жақын орналасқан айналмалы компоненттер пайда болуы мүмкін.

Оларды зерттеу арқылы молекуланың әрі тербелістік, әрі айналмалы сипаттамаларын анықтауға болады.

19. Дәрістің негізгі қорытындылары

Молекуланың поляризацияланғыштығы - комбинациялық шашырау құбылысының физикалық негізін анықтайтын негізгі шамалардың бірі. Сыртқы электр өрісі әсер еткен кезде молекулада индукцияланған дипольдік момент пайда болады:

$$p = \alpha E.$$

Молекула тербелген кезде оның поляризацияланғыштығы да өзгеруі мүмкін. Раман спектрінде тербелістің байқалуы үшін негізгі шарт:

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

Сызықтық молекулалардың айналмалы энергиясы

$$F(J) = B J(J + 1)$$

түрінде сипатталады.

Айналмалы Раман ауысулары үшін негізгі іріктеу ережесі:

$$\Delta J = \pm 2.$$

Сондықтан сызықтық молекулалардың айналмалы Раман спектрінде Релей сызығының екі жағында жүйелі орналасқан Стокс және антистокс сызықтары байқалады.

Тербелістік Раман спектрінде негізгі ауысулар үшін

$$\Delta v = \pm 1$$

ережесі орындалады. Сонымен қатар нақты молекулалардағы ангармониялық әсерлер нәтижесінде обертондық және комбинациялық жолақтар пайда болуы мүмкін.

Көпатомды молекулалар үшін қалыпты тербелістер саны сызықтық жағдайда $3N - 5$, ал сызықтық емес жағдайда $3N - 6$ -ға тең. Осылайша молекуланың

поляризацияланғыштығын, айналмалы және тербелістік күйлерін зерттеу Раман спектроскопиясы арқылы молекуланың құрылымы, симметриясы және химиялық байланыстары туралы маңызды ақпарат алуға мүмкіндік береді.

Бақылау сұрақтары

1. Молекуланың поляризацияланғыштығы дегеніміз не?
2. Индукцияланған дипольдік момент пен поляризацияланғыштық арасында қандай байланыс бар?
3. Поляризацияланғыштық не себепті тензор арқылы сипатталады?
4. Молекуланың поляризацияланғыштығының анизотропиясы дегеніміз не?
5. Раман-активті тербелістің негізгі шарты қандай?
6. ИҚ және Раман спектроскопияларындағы активтілік шарттары қалай ерекшеленеді?
7. Сызықтық молекуланың айналмалы энергиясы қалай анықталады?
8. Айналмалы тұрақты В қандай физикалық шамаларға тәуелді?
9. Айналмалы Раман спектріндегі негізгі іріктеу ережесі қандай?
10. Стокс және антистокс айналмалы сызықтарының айырмашылығы неде?
11. Неліктен айналмалы Раман сызықтары Релей сызығының екі жағында орналасады?
12. Сызықтық молекуланың айналмалы спектрінен оның инерция моментін қалай анықтауға болады?
13. Тербелістік Раман спектрі қалай пайда болады?
14. Негізгі тербелістік Раман ауысуы үшін қандай іріктеу ережесі орындалады?
15. Обертондық және комбинациялық жолақтар дегеніміз не?
16. Көпатомды молекуладағы қалыпты тербелістер саны қалай анықталады?
17. Дегенерацияланған тербелістер дегеніміз не?
18. Молекуланың симметриясы Раман спектріне қалай әсер етеді?
19. Тербелістік-айналмалы Раман спектрі дегеніміз не?
20. ИҚ және Раман спектрлерін бірге зерттеудің қандай ғылыми маңызы бар?