

Дәріс №14

Комбинациялық шашыраудың эксперименталдық теориясы

1. Комбинациялық шашырау құбылысының жалпы сипаттамасы

Комбинациялық шашырау спектроскопиясы, яғни Раман спектроскопиясы, заттың молекулалық құрылымын зерттеудің маңызды спектроскопиялық әдістерінің бірі болып табылады. Бұл әдіс затқа түскен монохроматты жарықтың молекулалармен өзара әрекеттесуінен кейін шашыраған сәуленің спектрін зерттеуге негізделген. Молекулаға белгілі бір жиіліктегі жарық түскен кезде жарықтың негізгі бөлігі молекуламен энергия алмасусыз шашырайды. Бұл шашырау Рэлей шашырауы деп аталады. Оның жиілігі түскен жарықтың жиілігімен бірдей болады. Сонымен бірге шашыраған сәуленің өте аз бөлігі молекуланың тербелістік немесе айналмалы қозғалыстарымен энергия алмасады. Осы жағдайда шашыраған фотонның энергиясы бастапқы фотон энергиясынан өзгереді. Мұндай шашырау комбинациялық шашырау немесе Раман шашырауы деп аталады.

Фотон энергиясы:

$$E = h\nu$$

өрнегімен анықталады. Мұнда h - Планк тұрақтысы, ал ν - фотон жиілігі. Комбинациялық шашырау кезінде фотон мен молекула арасында энергия алмасу жүреді. Сондықтан шашыраған сәуленің жиілігі түскен сәуленің жиілігінен өзгеше болады.

2. Комбинациялық шашырауды эксперименттік бақылау

Комбинациялық шашырауды экспериментте бақылау үшін зерттелетін үлгіге интенсивті және мүмкіндігінше монохроматты жарық түсіріледі. Қазіргі Раман спектрометрлерінде жарық көзі ретінде көбіне лазерлер пайдаланылады. Лазер сәулесінің маңызды қасиеттері - жоғары интенсивтілігі, бағытталғыштығы және спектрлік енінің өте тар болуы. Лазер сәулесі зерттелетін үлгіге бағытталады. Үлгіден әртүрлі бағытта шашыраған сәуле жиналып, спектрометрдің спектрлік жүйесіне бағытталады. Эксперимент барысында өте әлсіз Раман сәулесін күшті Рэлей шашырауынан ажырату маңызды. Себебі Раман сигналдарының интенсивтілігі Рэлей шашырауымен салыстырғанда әлдеқайда төмен болады. Сондықтан эксперименттік қондырғыда бөгде жарықты азайтатын оптикалық элементтер, сүзгілер және жоғары сезімтал детекторлар қолданылады.

3. Рэлейлік және комбинациялық шашырау

Түскен фотон энергиясын $E_0 = h\nu_0$ деп белгілейік. Егер фотон молекуламен энергия алмаспай шашырарса, оның энергиясы өзгермейді:

$$E_{ш} = E_0.$$

Сондықтан шашыраған сәуленің жиілігі де өзгермейді:

$$\nu_{ш} = \nu_0.$$

Бұл - Рэлей шашырауы.

Ал егер фотон молекуламен энергия алмасса, шашыраған фотонның жиілігі өзгереді. Молекула тербелістік энергиясын арттырса, фотон энергиясының бір бөлігі молекулаға беріледі. Бұл жағдайда:

$$\nu_{ш} = \nu_0 - \nu_{терб.}$$

Бұл сызық Стокс сызығы деп аталады. Керісінше, молекула бастапқыда қозған тербелістік күйде болып, фотонға энергия берсе:

$$\nu_{ш} = \nu_0 + \nu_{терб.}$$

Бұл антистокс сызығы болады. Осылайша Раман спектрінде негізгі Рэлей сызығымен қатар оның екі жағында орналасқан Стокс және антистокс сызықтары байқалуы мүмкін.

4. Стокс және антистокс сызықтары

Раман спектрін эксперименттік талдауда Стокс және антистокс сызықтарының маңызы зор. Стокс шашырауында түскен фотон энергиясының белгілі бір бөлігі молекуланың тербелістік немесе айналмалы қозғалысына беріледі. Сондықтан шашыраған фотонның энергиясы төмендейді. Антистокс шашырауында керісінше, молекула өзінің бастапқы қозған күйінен төменгі энергетикалық күйге ауысып, фотонға энергия береді. Сондықтан шашыраған фотонның энергиясы жоғарылайды.

Раман спектріндегі жиілік ығысуы:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_{\text{ш}}$$

немесе толқын саны арқылы:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{ш}}$$

түрінде сипатталады.

Стокс және антистокс сызықтары үшін ығысу шамасының абсолюттік мәні бірдей:

$$|\Delta\tilde{\nu}| = \tilde{\nu}_{\text{терб.}}$$

Мұндағы $\tilde{\nu}_{\text{терб.}}$ - молекуланың зерттелетін тербелісіне сәйкес келетін толқын саны.

Практикада Раман спектрінің көлденең осінде көбінесе абсолюттік жиілік емес, лазерлік сәулеге қатысты Раман ығысуы көрсетіледі. Оның өлшем бірлігі әдетте см^{-1} болады.

5. Раман спектрометрінің негізгі элементтері

Комбинациялық шашырауды эксперименттік зерттеуге арналған Раман спектрометрі бірнеше негізгі бөліктен тұрады:

1. лазерлік жарық көзі;
2. сәулені үлгіге бағыттайтын оптикалық жүйе;
3. зерттелетін үлгі;
4. шашыраған сәулені жинайтын оптикалық жүйе;
5. Рэлей шашырауын басатын сүзгі;
6. спектрлік анализатор;
7. детектор;
8. сигналды өңдейтін компьютерлік жүйе.

Осы элементтердің әрқайсысының жұмысы алынатын спектрдің сапасына әсер етеді.

Жарық көзі үлгіге жеткілікті интенсивті сәуле беруі керек. Оптикалық жүйе лазер сәулесін үлгіге дәл бағыттап, үлгіден шашыраған сәулені тиімді жинауы қажет. Ал спектрлік жүйе шашыраған сәулені оның жиіліктері бойынша ажыратады.

6. Лазерлік жарық көзі

Раман спектроскопиясында жарық көзінің сапасы ерекше маңызды. Себебі Раман ығысуы түскен лазерлік сәуленің жиілігіне қатысты анықталады. Экспериментте әртүрлі толқын ұзындықтарындағы лазерлер қолданылуы мүмкін. Көрінетін және жақын инфрақызыл аймақтардағы лазерлік көздер кең таралған.

Лазер сәулесінің толқын ұзындығы:

$$\lambda = c/\nu$$

қатынасымен анықталады. Мұнда c - вакуумдағы жарық жылдамдығы, ν - сәуле жиілігі.

Лазер толқын ұзындығын таңдау зерттелетін үлгінің қасиеттеріне байланысты жүргізіледі. Қысқа толқынды лазерлер жоғары Раман сигналын бере алады, бірақ кейбір үлгілерде флуоресценцияны күшейтуі мүмкін. Ұзындау толқын ұзындығындағы лазерлер флуоресценцияны азайтуға мүмкіндік беруі мүмкін, бірақ детектордың сезімталдығы және Раман шашырауының интенсивтілігі ескеріледі. Сондықтан лазерді таңдау - эксперименттік әдістеменің маңызды бөлігі.

7. Үлгіге түсетін сәулені қалыптастыру

Лазерден шыққан сәуле арнайы оптикалық элементтердің көмегімен зерттелетін үлгіге бағытталады. Сәуле үлгінің белгілі бір аймағына фокусталуы мүмкін. Фокустау лазер энергиясының шағын көлемге шоғырлануына мүмкіндік береді және Раман сигналының интенсивтілігін арттырады. Алайда лазер сәулесінің шамадан тыс фокусталуы үлгінің қызуына немесе фотохимиялық өзгеруіне әкелуі мүмкін. Сондықтан лазер қуаты мен фокустау жағдайлары зерттелетін материалдың қасиеттеріне сәйкес таңдалады. Үлгі қатты, сұйық немесе газ күйінде болуы мүмкін. Раман спектроскопиясының маңызды ерекшеліктерінің бірі - әртүрлі агрегаттық күйдегі үлгілерді зерттеу мүмкіндігі.

8. Шашыраған сәулені жинау және спектрлік талдау

Үлгіден шашыраған сәуле барлық бағытқа таралуы мүмкін. Спектрометрдің оптикалық жүйесі осы сәуленің белгілі бір бөлігін жинап, спектрлік анализаторға

бағыттайды. Эксперименттік қондырғыда Рэлей шашырауы өте күшті болғандықтан, оны әлсірету немесе жою қажет. Бұл үшін арнайы оптикалық сүзгілер пайдаланылады. Көбіне notch-фильтрлер немесе edge-фильтрлер қолданылады. Олардың негізгі мақсаты - лазерлік сәуленің интенсивті сызығын басып, одан әлдеқайда әлсіз Раман сигналдарын детекторға жеткізу. Раман спектрін спектрлік ажырату үшін дифракциялық торға негізделген спектрографтар жиі пайдаланылады.

Дифракциялық тордың көмегімен әртүрлі толқын ұзындықтары әртүрлі бағытта таралып, детектордың әртүрлі аймақтарына түседі.

9. Детекторлар

Раман спектроскопиясында детектордың сезімталдығы өте маңызды, себебі Раман шашырауының интенсивтілігі әлсіз. Көрінетін аймақта жұмыс істейтін жүйелерде кремний негізіндегі CCD детекторлары кең қолданылады. Олар бір уақытта спектрдің белгілі бір бөлігін тіркеуге мүмкіндік береді. Жақын инфрақызыл аймақта InGaAs сияқты детекторлар пайдаланылуы мүмкін. Детекторға түскен фотондар электрлік сигналға айналады. Сигналдың шамасы спектрдің сәйкес нүктесіндегі жарық интенсивтілігі туралы ақпарат береді.

Жалпы түрде детектордың шығу сигналы түскен оптикалық қуатқа тәуелді:

$$S \propto P.$$

Мұнда S - детектор сигналы, ал P - детекторға түскен сәуле қуаты.

Нақты тәуелділік детектордың типіне және оның жұмыс режиміне байланысты болады.

10. Комбинациялық шашыраудың эксперименттік спектрі

Эксперимент нәтижесінде алынған Раман спектрінде көлденең осьте Раман ығысуы, ал тік осьте шашыраған сәуленің интенсивтілігі көрсетіледі.

Спектрдегі әрбір жолақ белгілі бір молекулалық қозғалыспен байланысты болуы мүмкін.

Мысалы, молекуладағы химиялық байланыстың созылу тербелісі белгілі бір Раман ығысуында жолақ береді. Байланыстың иілу, деформациялық немесе басқа тербелістері де жеке спектрлік жолақтар түрінде көрінуі мүмкін.

Раман спектрінің маңызды ерекшелігі - жолақтардың орналасуы көбіне молекуланың тербелістік энергия деңгейлерінің айырмасымен анықталады.

Егер екі тербелістік деңгейдің энергия айырмасы ΔE болса, онда:

$$\Delta E = h\nu_{\text{терб.}}$$

Толқын саны арқылы:

$$\Delta E = hc\tilde{\nu}_{\text{терб.}}$$

Сондықтан Раман спектрінен алынған ығысу молекуланың тербелістік энергия деңгейлері туралы ақпарат береді.

11. Раман спектрінің интенсивтілігі

Раман жолақтарының интенсивтілігі молекула мен электромагниттік өрістің өзара әрекеттесу ерекшеліктеріне байланысты.

Раман шашырауының негізгі шарты - молекуланың поляризацияланғыштығының тербеліс кезінде өзгеруі.

Молекуланың индукцияланған дипольдік моменті:

$$p = \alpha E$$

өрнегімен беріледі.

Мұнда p - индукцияланған дипольдік момент, α - молекуланың поляризацияланғыштығы, E - сыртқы электр өрісінің кернеулігі.

Егер молекула тербелген кезде α өзгерсе, Раман шашырауы пайда болуы мүмкін. Сондықтан тербелістің Раман-активті болуының негізгі шарты:

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

мұнда Q - қалыпты тербеліс координатасы. Бұл шарт молекуланың белгілі бір тербелісінің поляризацияланғыштықты өзгерту қабілетін сипаттайды.

12. Эксперименттік өлшеулердің негізгі кезеңдері

Раман спектрін алу кезінде эксперимент бірнеше жүйелі кезеңнен тұрады.

Бірінші кезеңде зерттелетін үлгі дайындалады. Үлгінің тазалығы мен физикалық күйі тексеріледі. Екінші кезеңде лазердің толқын ұзындығы және қуаты таңдалады. Үшінші кезеңде оптикалық жүйе реттеліп, лазер сәулесі үлгіге бағытталады. Төртінші кезеңде спектрометрдің фондық сигналы немесе аспаптың бастапқы спектрі тіркеледі. Бесінші кезеңде үлгіден шашыраған сәуле жиналып, спектрографқа жіберіледі. Алтыншы кезеңде Рэлей шашырауын әлсірететін сүзгі арқылы лазерлік сызық басылады. Жетінші кезеңде Раман спектрі детектор көмегімен тіркеледі. Сегізінші кезеңде алынған сигнал компьютерлік жүйеде өңделеді. Соңында спектрдегі негізгі жолақтар анықталып, олардың Раман ығысулары бойынша молекулалық тербелістерге сәйкестігі белгіленеді.

13. Эксперимент нәтижесіне әсер ететін факторлар

Комбинациялық шашырауды өлшеу кезінде бірнеше факторды ескеру қажет. Біріншіден, лазер қуатының тұрақтылығы маңызды. Қуаттың өзгеруі спектр интенсивтілігінің өзгеруіне әкелуі мүмкін. Екіншіден, үлгінің лазер сәулесін жұтуы немесе флуоресценция беруі спектр сапасын төмендетуі мүмкін. Үшіншіден, үлгінің температурасы әсер етеді. Температура жоғарылаған кезде молекулалардың қозған тербелістік күйлерінің саны өзгеріп, антистокс сигналдарының интенсивтілігі артуы мүмкін. Төртіншіден, спектрометрдің спектрлік ажырату қабілеті жолақтардың қаншалықты анық бөлінетінін анықтайды. Бесіншіден, детектордың сезімталдығы әлсіз Раман сигналдарын тіркеу мүмкіндігіне әсер етеді. Алтыншыдан, қоршаған ортадан түсетін бөгде жарық пен оптикалық элементтердің шашырауы фондық сигналдың жоғарылауына әкелуі мүмкін.

14. Стокс және антистокс сигналдарының температураға тәуелділігі

Раман спектроскопиясының эксперименттік ерекшеліктерінің бірі - Стокс және антистокс сызықтарының интенсивтіліктерінің әртүрлі болуы. Қалыпты жағдайда молекулалардың басым бөлігі төменгі тербелістік энергетикалық күйде орналасады. Сондықтан Стокс шашырауының интенсивтілігі әдетте антистокс шашырауынан жоғары болады. Антистокс сигналдарының салыстырмалы интенсивтілігі температураға тәуелді. Температура жоғарылаған сайын молекулалардың қозған энергетикалық күйлерде орналасу ықтималдығы артады.

Бұл құбылыс Больцман таралуымен сипатталады:

$$N_2/N_1 = (g_2/g_1) \exp[-(E_2-E_1)/(kT)].$$

Мұнда N_1 және N_2 - екі энергетикалық күйдегі бөлшектер саны, g_1 және g_2 - олардың азғындалу дәрежелері, k - Больцман тұрақтысы, T - абсолюттік температура. Сондықтан Стокс пен антистокс сигналдарының арақатынасын кейбір жағдайларда үлгінің температурасын бағалау үшін де пайдалануға болады.

15. Комбинациялық шашыраудың эксперименттік теориясының маңызы

Комбинациялық шашырауды эксперименттік зерттеу молекулалардың құрылымын зерттеуге мүмкіндік береді.

Раман спектрінің көмегімен:

- химиялық байланыстардың тербелістерін;
- молекулалардың симметриясын;
- кристалдық құрылымды;
- фазалық өзгерістерді;
- заттардың құрамын;
- кернеу мен деформацияны;
- материалдардың құрылымдық ерекшеліктерін

зерттеуге болады.

Раман спектроскопиясының ИҚ спектроскопиясымен бірге қолданылуы молекулалық тербелістер туралы толық ақпарат алуға мүмкіндік береді. Себебі кейбір тербелістер ИҚ спектроскопиясында белсенді болғанымен, Раман спектроскопиясында белсенді болмауы мүмкін және керісінше. Осы ерекшелік молекуланың құрылымын екі түрлі спектроскопиялық әдіс арқылы салыстыра отырып зерттеуге мүмкіндік береді.

16. Әдістің артықшылықтары мен шектеулері

Комбинациялық шашырау спектроскопиясының маңызды артықшылықтарының бірі - үлгіні көп жағдайда арнайы химиялық өңдеусіз зерттеу мүмкіндігі. Қатты, сұйық және газ тәрізді үлгілерді зерттеуге болады. Сонымен қатар су Раман спектроскопиясында салыстырмалы түрде әлсіз фон беретіндіктен, сулы ерітінділерді де зерттеуге мүмкіндік бар.

Раман спектроскопиясы микроскопиялық жүйелермен біріктірілген кезде үлгінің өте кішкентай аймақтарын зерттеуге мүмкіндік береді. Сонымен бірге әдістің шектеулері де бар. Кейбір үлгілер күшті флуоресценция береді. Бұл әлсіз Раман жолақтарын жасыруы мүмкін. Сонымен қатар лазердің жоғары қуаты үлгіні қыздыруы немесе фотохимиялық өзгеріске ұшыратуы ықтимал. Сондықтан эксперимент жағдайларын дұрыс таңдау спектр сапасының негізгі шарттарының бірі болып табылады.

Қорытынды

Комбинациялық шашыраудың эксперименталдық теориясы Раман спектрін тәжірибе жүзінде алу принциптерін және оны тіркеу әдістерін қарастырады. Эксперименттің негізінде монохроматты лазерлік сәуленің молекуламен әрекеттесуі және шашыраған сәуленің жиілігінің өзгеруін тіркеу жатыр.

Рэлей шашырауында фотонның энергиясы өзгермейді, ал комбинациялық шашырауда фотон мен молекула арасында энергия алмасу жүреді. Соның нәтижесінде Стокс және антистокс сызықтары пайда болады. Раман спектрометрiнiң негiзгi элементтерi - лазерлiк жарық көзi, оптикалық жүйе, үлгi, шашыраған сәуленi жинау жүйесi, сүзгi, спектрлiк анализатор және детектор. Эксперимент нәтижесiнiң сапасы лазердiң сипаттамаларына, үлгiнiң қасиеттерiне, оптикалық жүйеге, спектрлiк ажыратуға, детектор сезiмталдығына және бөгде сәулелердi азайтуға байланысты. Раман спектроскопиясы молекулалардың тербелiстiк құрылымын, химиялық байланыстарын және материалдардың физикалық қасиеттерiн зерттеуде маңызды эксперименттiк әдiс болып табылады.

Бақылау сұрақтары

1. Комбинациялық шашырау құбылысының физикалық мәні неде?
2. Рэлей шашырауы мен Раман шашырауының айырмашылығы қандай?
3. Стокс шашырауы қалай пайда болады?
4. Антистокс шашырауының пайда болу механизмі қандай?
5. Раман спектріндегі жиілік ығысуы нені сипаттайды?
6. Раман спектрометрiнiң негiзгi бөлiктерiн атаңыз.
7. Раман спектроскопиясында лазерлiк жарық көзi не үшiн қолданылады?
8. Нелiктен Раман шашырауының эксперименттiк сигналы әлсiз болады?
9. Рэлей шашырауын эксперимент кезiнде не үшiн басу қажет?
10. Раман спектрометрiнде сүзгiлердiң қызметi қандай?
11. Раман спектроскопиясында қандай детекторлар қолданылады?
12. Молекуланың поляризацияланғыштығы Раман шашырауына қалай әсер етедi?
13. Раман-активтi тербелiстiң негiзгi шарты қандай?
14. Стокс және антистокс сызықтарының интенсивтiлiгi неге бiрдей болмайды?
15. Температура антистокс сызығының интенсивтiлiгiне қалай әсер етедi?
16. Раман спектрiнiң көлденең осiнде қандай шама көрсетiледi?
17. Комбинациялық шашырау спектроскопиясының негiзгi артықшылықтары қандай?
18. Флуоресценция Раман спектрiн өлшеуге қалай әсер етедi?
19. Лазер қуатының тым жоғары болуы үлгiге қандай әсер етуi мүмкiн?
20. Раман спектроскопиясын ИҚ спектроскопиясымен бiрге қолданудың қандай артықшылығы бар?