

ЛЕКЦІЯ №8

КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ. ЧАСТИНА 4

СПЕКТРОСКОПІЯ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ (КР)

Релеєвське розсіювання світла

Метод спектроскопії КР ґрунтується на можливості взаємодії молекули з випромінюванням, для якого енергія фотона не дорівнює різниці енергій рівнів:

$$h\nu \neq \Delta E \quad (1)$$

Такий тип взаємодії має місце при розсіюванні електромагнітного випромінювання. Розглянемо детальніше цей процес.

Молекула, як сукупність позитивних (ядра) і негативних (електрони) електричних зарядів, взаємодіє з електричною складовою випромінювання. Ця складова індукує (викликає, спричиняє) в молекулі дипольний момент ($\mu_{\text{інд}}$). Цей процес аналогічний до поляризації молекули у зовнішньому електростатичному полі, яка призводить до появи сталого дипольного моменту:

$$\mu_{\text{інд}} = \alpha \cdot E, \quad (2)$$

де E – напруженість зовнішнього електростатичного поля,
 α – поляризованість молекули (здатність до поляризації).

На відміну від електростатичного поля, випромінювання викликає появу змінного ("пульсуючого") дипольного моменту, яке змінюється ("пульсує") з частотою електромагнітного випромінювання. Напруженість електричного поля випромінювання змінюється з часом:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (3)$$

де E_0 – амплітуда (макс. значення) напруженості електричного поля ЕМВ,
 ν_0 – частота випромінювання,
 t – час.

Оскільки напруженість E змінюється з часом, то і величина індукованого дипольного моменту теж змінюється з такою ж частотою:

$$\mu_{\text{інд}} = \alpha \cdot E = \alpha \cdot E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4)$$

З електродинаміки відомо, що осцилюючий диполь є джерелом випромінювання, інтенсивність якого є пропорційною до квадрату його амплітуди і до частоти коливань у 4-му степені:

$$I = k \cdot M_{\text{інд}}^2 \nu_0^4 = k \cdot \alpha^2 E_0^2 \nu_0^4, \quad (5)$$

де $M_{\text{інд}}$ – амплітуда індукованого дипольного моменту,
 E_0 – амплітуда напруженості електричного поля ЕМВ,
 ν_0 – частота випромінювання.

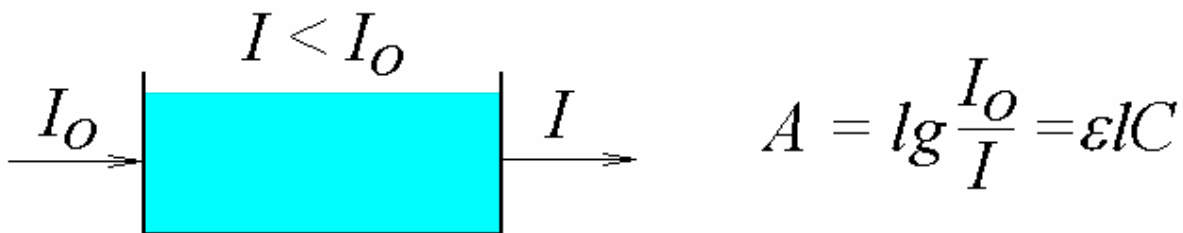
Молекула, як осцилюючий диполь, стає джерелом вторинного випромінювання, що поширюється в просторі у всіх напрямках. Це явище є в основі розсіювання

випромінювання. Його часто називають "пружним розсіюванням", оскільки частота розсіяного світла є такою ж, як і частота зовнішнього (поляризуючого) випромінювання. Першим дослідником, який описав це явище, був Релей, тому таке розсіювання ще називають "релеєвським розсіюванням".

Отже, внаслідок здатності молекули поляризуватись у зовнішньому електричному полі, можливою є її взаємодія з електромагнітним випромінюванням. При цьому за умови $h\nu = \Delta E$ відбувається поглинання випромінювання, якщо ж ця умова не справджується, то можливим є розсіювання світла.

Крім енергетичної ($h\nu = \Delta E$) є ще одна суттєва відмінність між процесами поглинання і розсіювання світла. Ймовірність розсіювання є на 3-4 порядки меншою за ймовірність абсорбції. Тому інтенсивність розсіяного світла є значно меншою за інтенсивність "падаючого" випромінювання.

З цієї причини в основному законі світлопоглинання (законі Бугера-Ламберта-Бера) часто нехтують розсіюванням і вважають, що зменшення інтенсивності випромінювання відбувається лише за рахунок поглинання:



Хоча насправді частина світла, яка потрапляє на розчин забарвленої речовини, розсіюється.

Комбінаційне розсіювання. Спектр Рамана

У 1923 р. Смекаль теоретично передбачив, що у розсіяному світлі поруч з релеєвськими фотонами ($h\nu_0$) повинні бути і фотони інших частот. Крамерс і Гайзенберг опрацювали у 1925 р. квантовомеханічну теорію розсіювання, яка також показала, що повинні бути фотони з частотою, що відрізняються від частоти "падаючого" випромінювання (ν_0), а саме:

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_{\text{кол.пр.}} \quad (\text{комбінаційне розсіювання}),$$

де $\nu_{\text{кол.пр.}}$ – частота, що відповідає коливальному переходу.

Квантовомеханічну теорію розсіювання удосконалив у 1927 р. Дірак, однак у цей час ще не було можливості перевірити її експериментально. Наступного, 1928 року ці теорії врешті одержали експериментальне підтвердження, навіть два:

- В Індії вчений Раман відкрив явище комбінаційного розсіювання у рідкому бензолі;
- У Радянському Союзі Ландсбергу і Мандельштаму вдалось зареєструвати явище комбінаційного розсіювання у кристалі кварцу.

Ці експериментальні результати мали велике значення. Вони стали підтвердженням квантовомеханічної теорії, а також дали поштовх розвитку нового виду спектроскопії – спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР). Згодом Рамана нагородили Нобелівською премією за ці роботи.

Теорія поляризованості молекул

Механізм комбінаційного розсіювання фактично ґрунтується на теорії поляризованості молекул (їхньої здатності поляризуватись) під дією електромагнітного випромінювання. Індукований випромінюванням дипольний момент $\mu_{\text{інд}}$ залежить від поляризованості молекули (α):

$$\mu_{\text{інд}} = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (6)$$

Що таке поляризованість (α)? Фактично це здатність електронів молекули зміщуватись відносно ядер під дією зовнішнього електричного поля. Найкраще ця здатність проявляється у зовнішніх електронів – тих, що розташовані на вищих молекулярних орбіталях молекули. Чим слабшим є "зв'язок" зовнішніх електронів з ядерним скелетом молекули, тим рухливішими вони є, тобто активніше "реагують" на дію зовнішнього електричного поля.

Який зв'язок між коливанням молекули та її поляризованістю? Зрозуміло, що під час коливання періодично змінюється структура ядерного скелету молекули і, як наслідок, також змінюється і сила "взаємодії" (притягування) зовнішніх електронів з ядрами – тобто змінюється поляризованість молекули! Математичною мовою це звучить так: *поляризованість молекули є функцією нормальної координати коливання*:

$$\alpha = f(q) \quad (7)$$

Як і для потенціальної енергії осцилятора, для поляризованості (α) невідомий загальний вираз функції (7), однак її теж можна представити у вигляді ряду Маклорана. Для двохатомної молекули з однією нормальною координатою (q):

$$\alpha(q) = \alpha_{q=0} + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2}\right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3\alpha}{dq^3}\right)_{q=0} q^3 + \dots \quad (7)$$

Використовуючи наближення гармонійного осцилятора і враховуючи, що відхилення (q) змінюється періодично у часі $q = Q \cos(2\pi\nu t)$, одержуємо вираз:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} Q \cos(2\pi\nu t), \quad (8)$$

де ν – частота нормального коливання, а Q – його амплітуда.

Отже, поляризованість молекули (α) під час коливання змінюється з частотою цього коливання, якщо $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} \neq 0$. Підставивши у рівняння $\mu_{\text{інд}} = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ (8)

одержуємо:

$$\mu_{\text{інд}} = \alpha_0 [E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)] + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} Q \cos(2\pi\nu t) [E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)], \quad (9)$$

де ν_0 – частота поляризуючого випромінювання,
 ν – частота нормального коливання.

Використовуючи тригонометричну формулу:

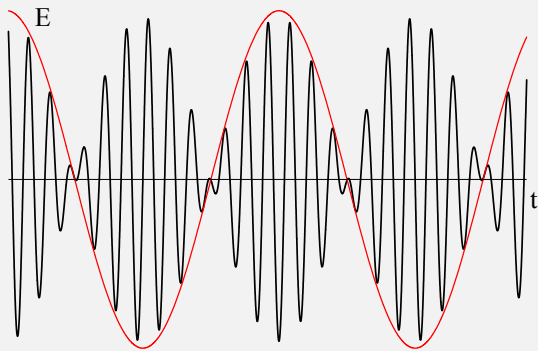
$$\cos \alpha \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} \cos(\alpha - \beta) + \frac{1}{2} \cos(\alpha + \beta) \quad (10)$$

Одержимо таке кінцеве рівняння для індукованого дипольного моменту:

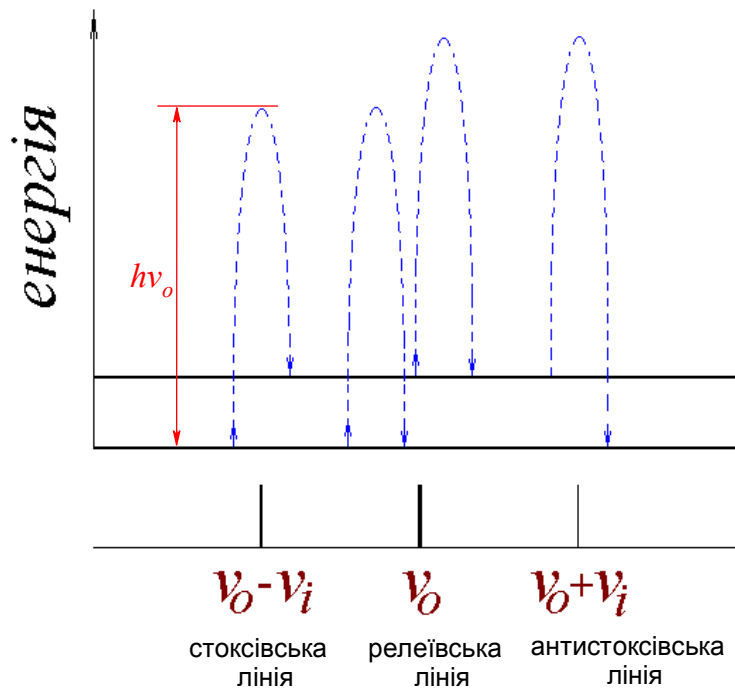
$$\mu_{\text{інд}} = \alpha_0 [E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)] + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q E_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q E_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t)$$

У цьому рівнянні власне відображається суть явища Рамана. Осцилюючий індукований дипольний момент має три складові з частотою ν_0 , $(\nu_0 - \nu)$ і $(\nu_0 + \nu)$.

Тобто такий осцилятор (молекула), який ще й "опромінюється" зовнішнім електромагнітним випромінюванням, розсіює в простір фотони трьох видів, основна частка яких має частоту таку ж, як частота поляризуючого випромінювання.



Це явище можна порівняти до модулювання електромагнітної хвилі у радіофонії, на чому ґрунтується принцип радіозв'язку. Антена радіопередавача випромінює основну (несучу) електромагнітну хвилю високої частоти (мегагерцову), яка змодульована малими частотами звукового діапазону (10^2 - 10^3 Гц). Аналогічно видиме (чи УФ) випромінювання високої частоти (ν_0) стає модульованим відносно низькими частотами нормальних коливань, з якими воно взаємодіє.



Відношення інтенсивностей цих трьох складових розсіяного випромінювання можна оцінити таким чином. Як вже зазначалось, інтенсивність випромінювання осцилюючого диполя є пропорційною до квадрату його амплітуди і до частоти коливань у 4-му степені (5):

$$I = k \cdot M_{\text{інд}}^2 \nu_0^4 = k \cdot \alpha^2 E_0^2 \nu_0^4$$

$$I_{\text{стокс.}} = k' \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0^2 Q^2 E_0^2 (\nu_0 - \nu)^4$$

$$I_{\text{антистокс.}} = k'' \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0^2 Q^2 E_0^2 (\nu_0 + \nu)^4$$

де $M_{\text{інд}}$ – амплітуда індукованого дипольного моменту,
 E_0 – амплітуда напруженості електричного поля ЕМВ,
 ν_0 – частота поляризуючого випромінювання,
 ν – частота коливального переходу.

Аналіз цих рівнянь показує, що стоксівська лінія приблизно у 1000 разів менш інтенсивна, порівняно з релєєвською:

$$\frac{I_{\text{стокс.}}}{I_{\text{рел.}}} = 10^{-3}$$

Крім цього, розрахунок показує, що інтенсивності стоксівської та антистоксівської ліній приблизно однакові. Однак, насправді це не так. Оскільки за звичайних умов заселеність збуджених коливальних рівнів молекули незначна, то ймовірність взаємодії відповідних молекул з поляризуючим випромінюванням є значно нижча, порівняно з молекулами в основному коливальному стані. Тому інтенсивність антистоксівських ліній значно менша за стоксівських:

$$I_{\text{антистокс.}} \ll I_{\text{стокс.}}$$

Вимоги до поляризуючого випромінювання:

- 1) $\nu_{\text{кол}} \ll \nu_0$ (частота, що відповідає коливальному переходу, повинна бути значно меншою за частоту поляризуючого випромінювання);
- 2) $\nu_{\text{кол}} \ll \nu_{\text{ел}}$ (частота, що відповідає коливальному переходу, повинна бути значно меншою за частоту електронного переходу);
- 3) $\nu_{\text{кол}} \ll \nu_{\text{ел}} - \nu_0$ (частота, що відповідає коливальному переходу, повинна бути значно меншою за різницю частот електронного переходу та поляризуючого випромінювання);

Враховуючи, що $\nu_{\text{ел}} \geq 30000 \text{ см}^{-1}$ (бо $\Delta E_{\text{ел}} \geq 3,5 \text{ еВ}$) і $\nu_{\text{кол}} \approx 1000 \text{ см}^{-1}$, частота поляризуючого випромінювання повинна бути $\approx 25000 \text{ см}^{-1}$:

$$\nu_0 \approx 25000 \text{ см}^{-1}$$

Інтенсивність розсіювання у КР. Правила відбору

Щоб нормальне коливання проявилось у спектрі КР повинна виконуватись така умова: *під час коливання повинна змінюватись поляризованість молекули (α)*:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q \cos(2\pi\nu t), \quad (8)$$

тобто величина $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0}$ повинна бути відмінною від 0:

$$\mu_{\text{інд}} = \alpha_0 [E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)] + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q E_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q E_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t)$$

Згадаємо, що в ІЧ спектрі активними є ті коливання, при яких змінюється дипольний момент (μ). А от для КР молекула взагалі може не мати дипольного моменту. Головне, щоб при коливанні змінювалась її поляризованість (α). Тому, деякі коливання, які неактивні в ІЧ, проявляються в КР спектрі і навпаки.

Наприклад коливання двохатомних гомоядерних молекул (H_2 , O_2 і т.п.) неактивні в ІЧ, однак проявляються в КР спектрах.

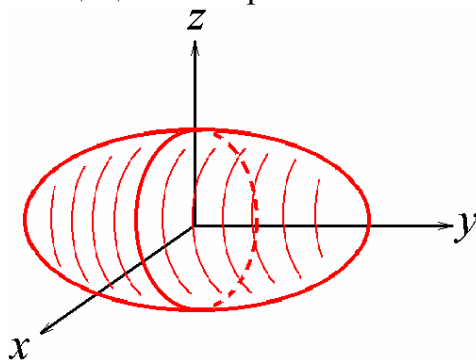
У цьому відношенні ці два методи (ІЧ та КР) є *взаємодоповнюючі*.

Розглянемо детальніше таку важливу характеристику молекули, як поляризованість (α). Поляризованість є дещо складнішою характеристикою, порівняно з дипольним моментом (μ):

μ – величина векторна, тобто має числове значення та напрямок.

α – величина тензорна – це набір векторів, що виходять з однієї точки.

Графічно тензор можна представити об'ємною "брилою" – еліпсоїдом, поверхню якого формують кінці цих векторів:



Поляризованість (α) молекули – параметр анізотропний (залежить від орієнтації зв'язків щодо вектора напруженості електричного поля (E) поляризуючого випромінювання). Математично тензор поляризованості представляють матрицею:

$$\alpha_{\rho\delta} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

Індукований дипольний момент ($\mu_{\text{інд}}$) можна розрахувати шляхом множення матриці поляризованості на матрицю напруженості поляризуючого електричного поля:

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

$D_x \ D_y \ D_z$

$E_x \ E_y \ E_z$

Проекції індукованого
дипольного моменту $\mu_{\text{інд}}$

Проекції напруженості
зовнішнього електричного поля

Форму еліпсоїда поляризованості визначають три взаємно перпендикулярні півосі, що характеризуються компонентами α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} . Сума цих компонентів називається *слідом тензора поляризованості*, який є *інваріантним* (не залежить від розташування молекули щодо напрямку зовнішнього електричного поля).

Типи еліпсоїдів поляризованості.

- 1) Найбільший загальний випадок – це *3-х осевий еліпсоїд*, коли $\alpha_{xx} \neq \alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$.
- 2) *Обертвий еліпсоїд* – $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$. Характерний для лінійних молекул.
- 3) Особливий випадок – *кулястий* тензор, для якого $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$. Характерний для молекул високої симетрії. У цьому відношенні – це т.з. *ізотропні* молекули – зовнішнє електричне поле індукує у молекули дипольний момент, який не залежить від орієнтації молекули щодо цього поля.

Тензор поляризованості можна перетворити у діаголізований вигляд шляхом зміщення координатних осей (x, y, z) з головними осями еліпсоїда поляризованості:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \alpha'_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'_{zz} \end{bmatrix}$$

Це вказує на те, що тензор поляризованості має ще одну інваріантну характеристику. Вона називається *анізотропією* (γ) тензора поляризованості:

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{2} \left((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 \right)}$$

Отже, як *слід* тензора поляризованості, так і його *анізотропія*, є сталими величинами, які не залежать від взаємної орієнтації молекули і поляризуючого електричного поля.

По аналогії з виразом (8) $\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q \cos(2\pi\nu t)$ враховуючи

тензорний характер поляризованості можна вивести таку загальну формулу:

$$\alpha_{\rho\delta} = (\alpha_{\rho\delta})_0 + \sum_i^{3n-6} \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\delta}}{\partial q_i} \right)_0 \cdot q_i$$

Перший доданок характеризує інтенсивність *релеєвського* випромінювання (звичайного розсіювання), а другий визначає інтенсивність раманівського випромінювання (комбінаційного розсіювання). Перша складова залежить від поляризованості молекули, а друга – від величини зміни поляризованості в процесі коливань.

Активними у КР спектрі є ті нормальні коливання, в процесі яких змінюється поляризованість молекули – хоча б одна складова тензора поляризованості!

Можна сформулювати дві умови, за яких нормальне коливання не буде проявлятися у КР спектрі.

1. Якщо поляризованість не є функцією нормальної координати коливань:

$$\alpha \neq f(q)$$

тобто в процесі коливань поляризованість не змінюється. Як приклад можна навести валентне коливання атомів, яких зв'язує повністю поляризований (іонний) зв'язок: NaF, KCl і т.п. У таких випадках валентний електрон практично повністю "належить" одному атому (F, Cl) і під час коливань "переміщується" жорстко разом із своїм атомом. На противагу КР, саме такі коливання дуже інтенсивно проявляються в ІЧ спектрі – такі частинки мають значний дипольний момент, який ще й змінюється в процесі коливання.

Є навіть такий термін "спектроскопічний критерій полярності зв'язку" – якщо внаслідок якихось змін (інший замісник, інший розчинник тощо) інтенсивність певної смуги зростає в ІЧ спектрі, однак зменшується в КР, то вважають, що відповідний зв'язок стає більш поляризованим.

2. Якщо поляризованість в процесі коливань змінюється $\alpha = f(q)$, однак перша похідна цієї функції за q (нормальна координата коливань) у стані рівноваги (коли $q=0$) дорівнює нулю:

$$\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 = 0$$

тобто якщо функція α має екстремум (мінімум чи максимум) при $q=0$.

Розглянемо нормальні коливання молекули CO₂ і їх активність в ІЧ та КР спектрах (див. рис.)

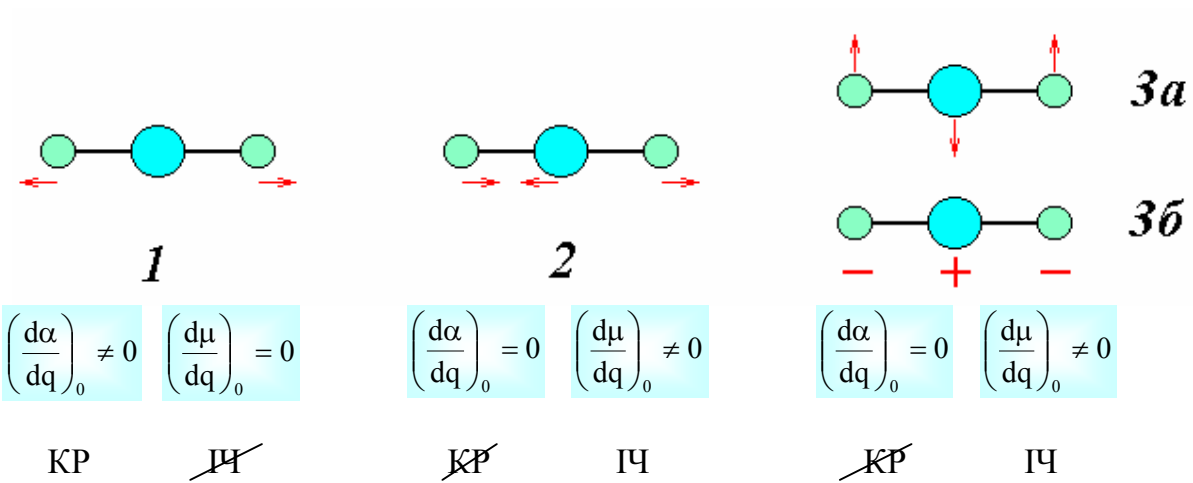


Рис. Типи коливань молекули CO₂ та їх активність в ІЧ та КР спектрах (знак "+" вказує на рух ввєрх, а "-" – вниз щодо площини зображення)