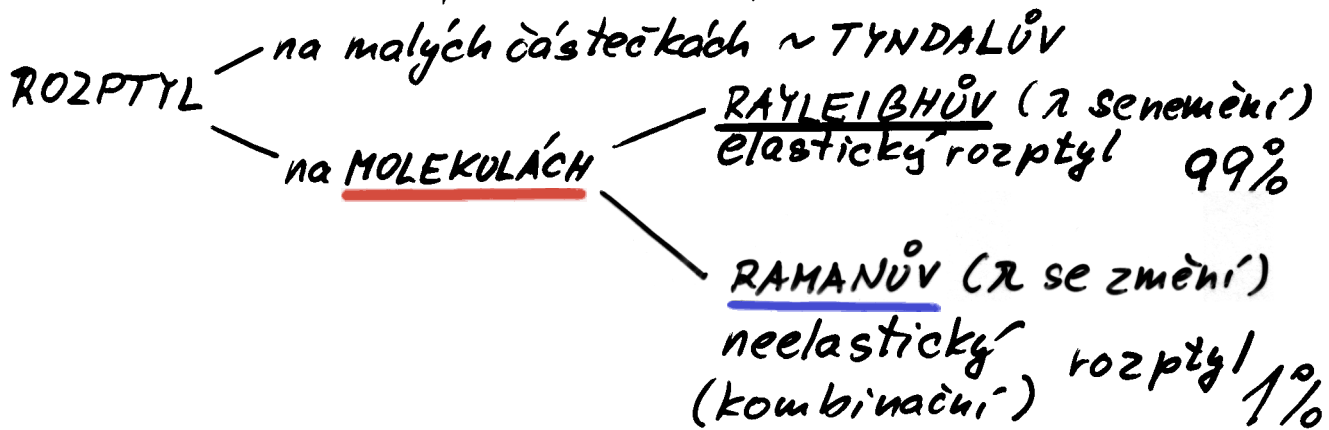


RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

ZÁŘENÍ ROZPTYLENÉ PŘI PRŮCHODU ZKOUMANOU LÁTKOU

RAMAN, KRISHNAN, LANDSBERG, MANDELŠTAM



RAMANOVO SPEKTROM = INTENZITA ROZPTYLENÉHO ZÁŘENÍ
 ≈ NA VLNOVÉ DÉLCE, VLNOČTU

Elastický rozptyl ~ pružná srážka fotonu s molekulou
Neelastický rozptyl ~ nepružná srážka fotonu s molekulou:

KINETICKÁ ENERGIE MOLEKULY ZACHOVÁNA ⇒
MĚNÍ SE VNITŘNÍ ENERGIE MOLEKULY

BUDICÍ ZÁŘENÍ PRO RAMANOVU SPEKTROSKOPII NEPOSTAČUJE
K EXCITACI ELEKTRONICKÝCH PŘECHODŮ ⇒ POUZE
ZMĚNY VIBRAČNÍCH A ROTAČNÍCH STAVŮ

Energie přechodů je kvantovaná ⇒ je kvant. i výměna mezi fotonem a molekulou při neelastické srážce.

$$\underline{\nu = \nu_0 \pm \Delta\nu} \quad \underline{\Delta\nu = \frac{E_1 - E_2}{h}} \quad (\text{PLANCK})$$

ν_0 - frekvence budicího záření
 ν - frekvence RAMANOVA záření
 $\Delta\nu$ - RAMANŮV POSUN

E_1, E_2 - energie
 rotačně-vibračních
 nebo
 rotačních hladin

PODMÍNKY VZNIKU RAMANOVA SPEKTRA

Teorie elektrodynamiky: pohyb molekuly spojený se změnou ELEKTRICKÉHO MOMENTU DIPÓLU vede k EMISI nebo ABSORPCI záření

IR:

ELEKTRICKÝ DIPÓLOVÝ MOMENT $\vec{p} = \vec{p}_0 + \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial x_0}\right) \cdot x$

\vec{p}_0 - el. moment dipólu v rovnovážné poloze x_0 .

$\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial x_0}\right)$ - efektivní náboj; \vec{p}_i , $I_{IR} \approx \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial x_0}\right)^2$

RAMAN

Světlo: $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu t)$, E - intenzita elektr. pole
 ν - frekvence záření

Indukovaný dipól. moment:

$\vec{p}_i = \alpha \cdot \vec{E}$; α - polarizovatelnost

$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{x=0} \cdot x$ x - výchylka vibroce

$x = x_0 \cos(2\pi \nu_1 t)$

$p_i = \alpha \cdot \vec{E} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{x=0} \cdot x\right] \cdot \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu t =$ RAYLEIGH
 $= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \alpha' x_0 \vec{E}_0 \left[\cos 2\pi (\nu + \nu_1) t + \right.$ RAYLEIGH RAMAN
 $\left. + \cos 2\pi (\nu - \nu_1) t \right]$ \Rightarrow MOLEKULA JE ZDROJEM

ZÁŘENÍ ν , $\nu + \nu_1$, $\nu - \nu_1$

$$P_i = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \alpha' x_0 \vec{E}_0^2 \left[\cos 2\pi(\nu + \nu_0)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_0)t \right]$$

RAYLEIGH

↓ RAMAN
ANTISTOKES ↓ STOKES

PODMÍNKA: $\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_{x=0} \neq 0$

RAMANOVY LINIE JSOU POZOROVÁNY, MĚNÍ-LI SE POLARIZOVATELNOST, T.J. JE-LI $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_{x=0} \neq 0$

INTENZITA RAMANOVÝCH LINIÍ JE ÚMĚRNÁ ČTVERCI POLARIZOVATELNOSTI

$$I \approx \alpha^2$$



RAMANŮV POSUN $\Delta \nu$
SPEKTRUM = ZÁVISLOST
INTENZITY STOKES. LINIÍ NA
STUPNICI RAMANOVÝCH POSUNŮ

BUDICÍ = ZÁKLADNÍ LINIE (LINIE RAYLEIGHOVA ROZPTYLU)
MÁ VLNOČET 0 cm^{-1}

INFRAČERVENÉ VIBRAČNÍ SPEKTRUM \sim ABSORPCE ZÁŘENÍ
RAMANOVO SPEKTRUM \sim DEFORMACE MOLEKUL. ORBITALŮ

ROZPTYL \times FLUORESCENCE

← PŘECHODY →
SOUČASNĚ POSTUPNĚ

STOKESOVY LINIE - NIŽŠÍ VLNOČET $\sim \Delta\tilde{\nu}$ - ENERGIE
POTŘEBNÁ NA VÝVOLÁNÍ VIBRACE
(SHODA S VLNOČTEM ABS. PÁSU) $\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}$

ANTI-STOKESOVY LINIE - VYŠŠÍ VLNOČET $\sim \Delta\tilde{\nu}$ - ENERGIE
KTEROU PŘEDÁ EXCITOVANÁ MOLEKULA
(VIBR. PŘECHOD) ROZPTYLOVÉMU ZÁŘENÍ
PŘI PŘECHODU DO ZÁKL. STAVU \Rightarrow
ZRCADLOVÝ OBRAZ $\Rightarrow \tilde{\nu}_0 + \Delta\tilde{\nu}$

INTENZITA RAMAN. SPEKTER $\sim \frac{1}{\lambda^4}$ (platí pro
rozptyl/obecně)

POMĚR INTENZIT
ANTI-STOKESOVÝCH A STOKESOVÝCH LINIÍ

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \Delta\nu}{\nu_0 - \Delta\nu} \right)^4 \cdot e^{-\frac{h \cdot \Delta\nu}{kT}}$$

ANTI-STOKESOVY ZA NORM. TEPLoty JEN $\sim 700 \text{cm}^{-1}$

VÝBĚROVÁ PRAVIDLA

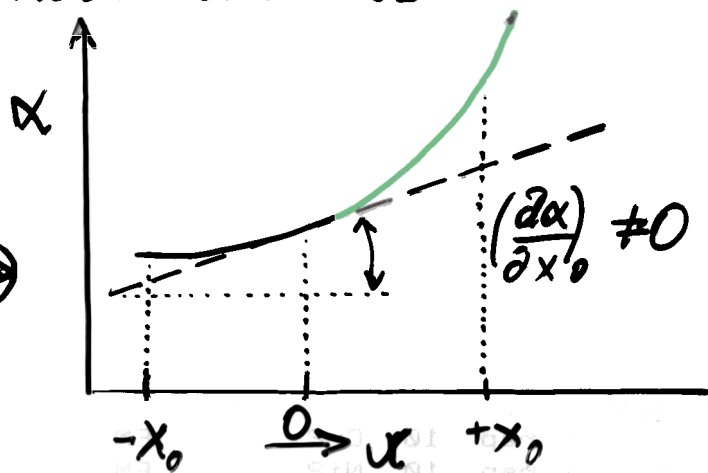
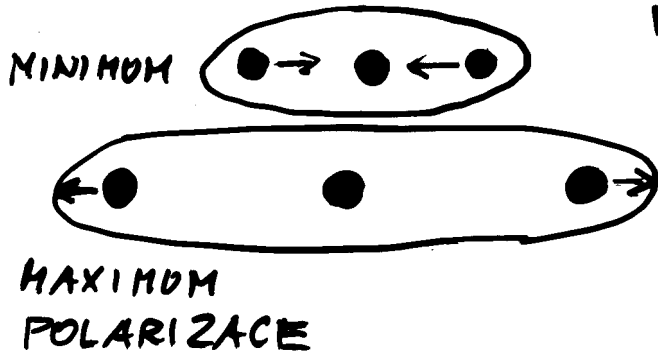
INTENZITA IR ČAR $\sim \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial x} \right)$

INTENZITA RAMAN. ČAR $\sim \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)$ TENZOR POLARIZOVATELNOSTI

PŘÍKLAD: SYMETRICKÁ A ANTISYMETRICKÁ
VIBRACE LINEÁRNÍ MOLEKULY



1) SYMETRICKÁ VIBRACE MOLEKULY S CENTREM SYMETRIE

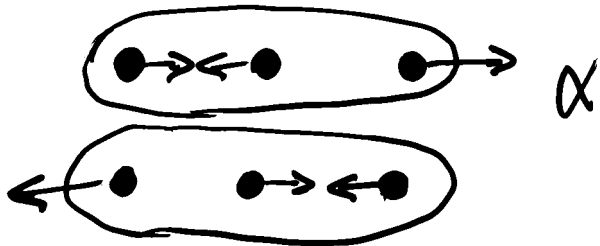


VIBRACE AKTIVNÍ V RAMANOVĚ SPEKTRU

X

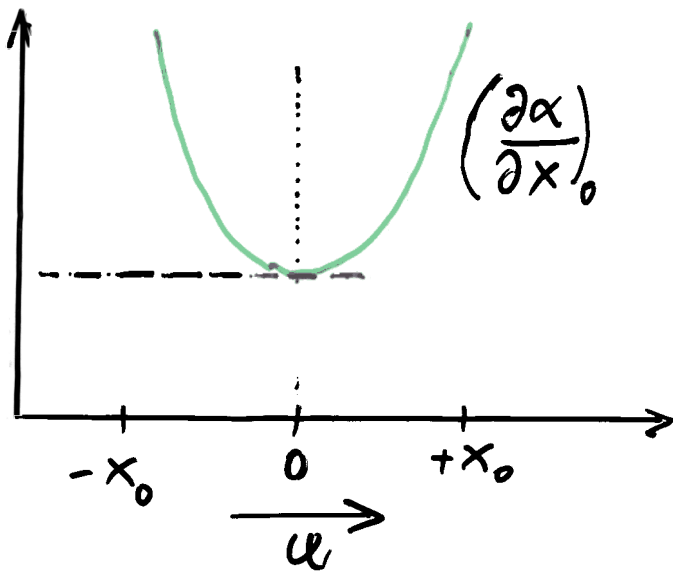
DIPÓLMOMENT CELE MOLEKULY SE NEMĚNÍ => V IR SPEKTRU JE TATO VIB. LINE ZAKÁZANÁ

2) ANTISYMETRICKÁ VIBRACE



V KRAJNÍCH BODECH STEJNÉ STAVY MOL. ORB.

X MĚNÍ SE DIPÓLMOMENT



V IR SPEKTRU JE TATO LINE DOVOLENA V RAMANOVĚ SPEKTRU JE ZAKÁZANÁ

AKTIVITA VIBRACÍ V RAMANOVĚ SPEKTRU (A V IR)

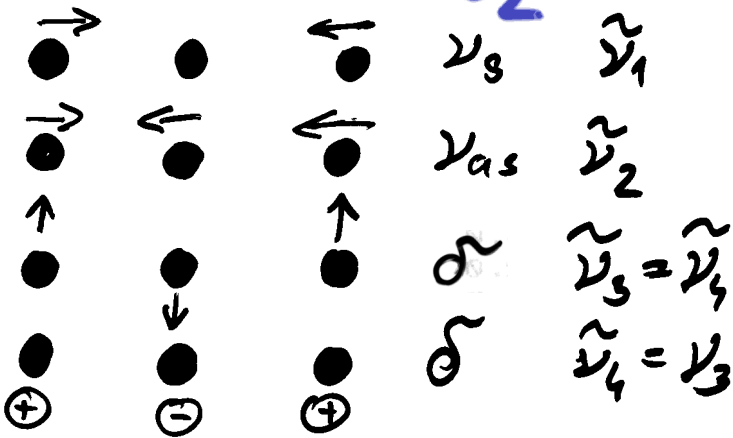
SOUVISÍ TĚDY SE SYMETRIÍ MOLEKUL
RAMAN ~ SYMETRICKE VIBRACE

MOLEKULA SE STŘEDEM SYMETRIE ~ ALTERNATIVNÍ ZÁKAZ

RAMANOVA SPEKTRA ~ DOPLNĚK IR SPEKTRA

UVYŽITÍ: STUDIUM SYMETRIE MOLEKUL

PRÍKLAD:



$\partial \alpha$	Ram.	$\partial \vec{p}$	IR
$\neq 0$	+	0	-
0	-	$\neq 0$	+
0	-	$\neq 0$	+
0	-	$\neq 0$	+

Intenzita RAMANOVÝCH PÁSU (ČAR) ~ VÝŠKA, PLOCHA
 Relativní vyjádření - STANDARD CCl₄
 tzv. KOEFICIENT ROZPTYLU S_{η}

PLYNNÉ SKUPENSTVÍ

- 1) ROTAČNÍ STRUKTURA VIB. PÁSU
- 2) ČISTĚ ROTAČNÍ RAMANOVA SPEKTRA

VÝBĚROVÉ PRAVIDLO PRO ROTAČNÍ PŘECHODY

DOVOLENE PŘECHODY

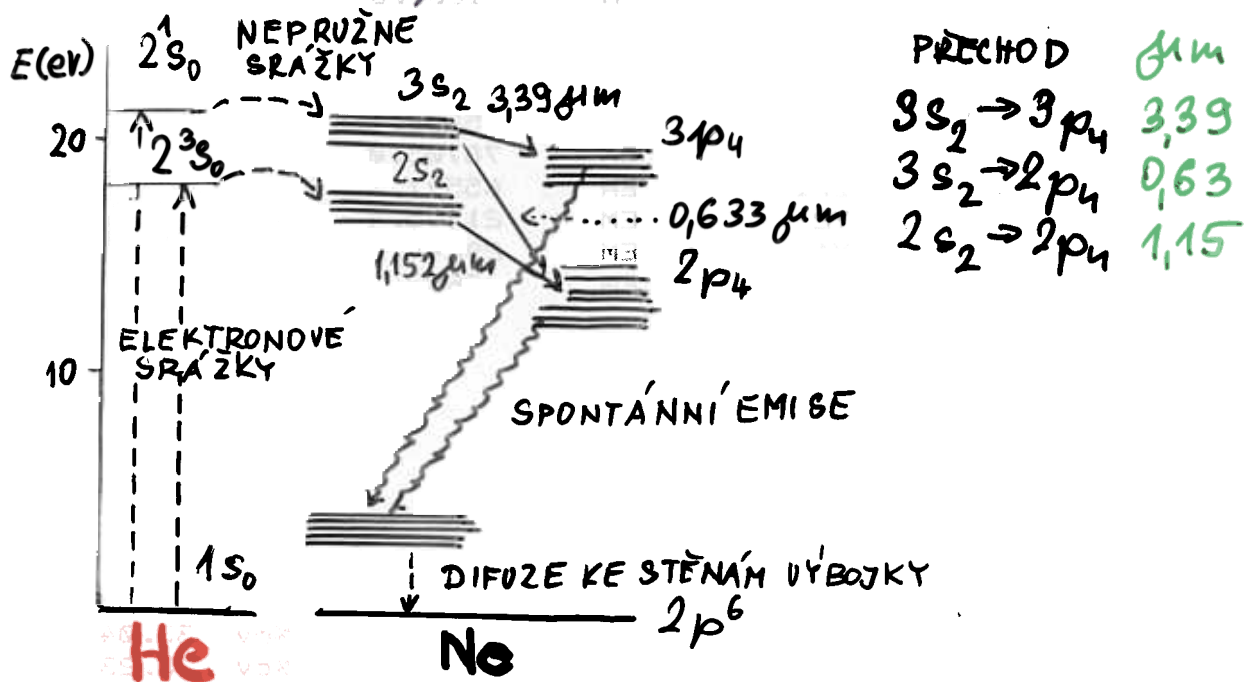
RAMAN	IR
$\Delta J = 0$	$\Delta J = 0$
<u>$\Delta J = \pm 2$</u>	$\Delta J = \pm 1$

RAMAN ~ 3 VĚTVE ROT.
 O ~ $\Delta J = +2$ KRATŠÍ
 Q ~ $\Delta J = 0$
 S ~ $\Delta J = -2$ DELŠÍ
 $\Delta \tilde{\nu} = 4B$

INSTRUMENTACE PRO RAMANOVU SPEKTROSKOPII

- 1) ZDROJ - LASER, Hg vysokotlaková výb.: 253,7 365,0 404,7
- 2) VZOREK (KRYVETA) - křemenná 435,8 541,6 nm
- 3) MONOCHROMÁTOR (často 2)
- 4) DETEKTOR - FOTONÁSOBICĚ (dříve fotografická deska)

LASER PLYNOVÝ HE-NE (5:1) $\lambda = 632,8 \text{ nm}$



He - pomocný plyn - srážková excitace elektrony - výboj v plynu
excit. na hladiny metastabilní 2^1s a 2^3s (1 ms)

Přenos energie z He na Ne nepružnými srážkami atomů
atomy He pak do základního stavu.

Ne - blízké excit. hladiny $3s_2$ a $2s_2$ které mají
proti hladinám $3p_4$, $2p_4$ inverzní populaci
ty mají kvátkou dobu života 10^{-8} s - rychle se
vyprazdňují na hladinu $1s$ spontánním zářením

Přednost plynového lasera - VYSOKÁ SMĚROVOST ZÁŘENÍ,
NEEXISTUJE ROZPTYL V AKTIVNÍM PROSTŘEDÍ X PEVNÉ L.

PLYNOVÉ LASERY

He-Ne	632,8 nm	80 mW
Ar ⁺	488,0 nm	1110 mW
Ar ⁺	514,5 nm	1000 mW
Kr ⁺	568,2 nm	240 mW
Kr ⁺	647,1 nm	400 mW

Lasery - pulsní ⇒ 10⁶ W; 10⁻⁸ s ⇒
 - kontinuální

ANALÝZA
 1) CHEMICKÁ
 2) STRUKTURNÍ

- 1) abnormální intenzity
- 2) zakázané přechody

STIMULOVANÝ RAMANOVÝ EFEKT

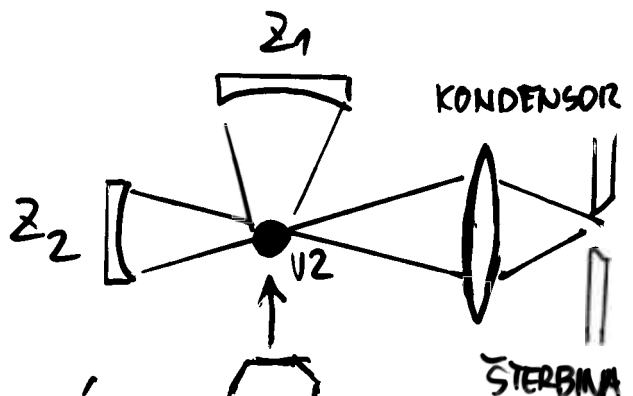
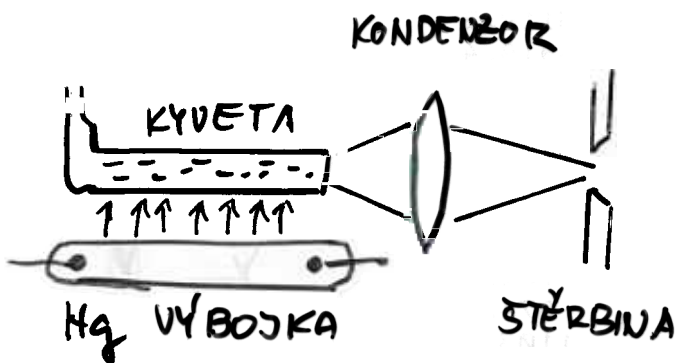
INVERZNÍ RAMANOVA SPEKTRA

HYPER-RAMANOVA EFEKT

KVANOVA CHEMIE

ZÁŘENÍ LASERU: POLARIZOVANÉ (měření depolarizac. faktoru)
FOKUSOVATELNÉ na malou plochu (malé vř. 0,05 μm)

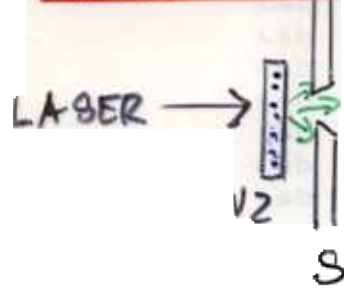
EXCITAČNÍ JEDNOTKA: ZDROJ + VZOREK + ZRCADLA



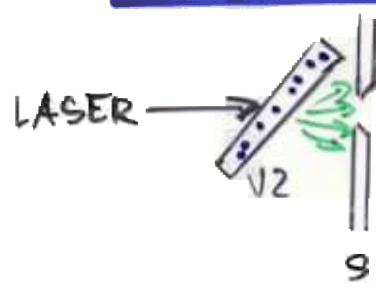
zesílení zářeni - Laseru
 - RAMANOVA } pomocí zrcadel Z₁, Z₂

PEVNE VLAKKY

TRANSMISNÍ MĚŘENÍ



REFLEXNÍ MĚŘENÍ



sovane tablety