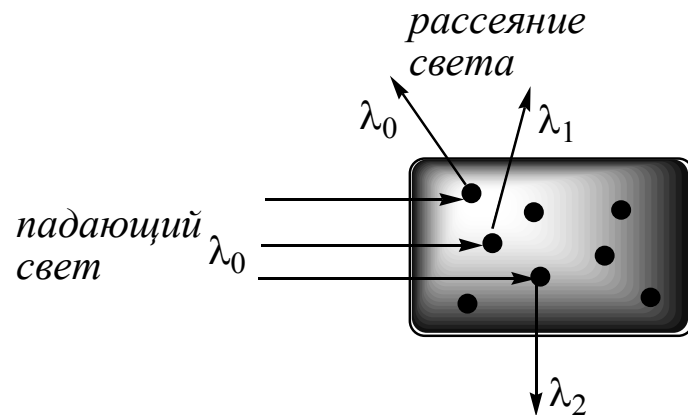


СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

(РАМАНОВСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ)

Рассеяние света – совокупность физических явлений (отражение, преломление, дифракция и др.), которые влияют на направление распространения света в веществе и могут изменять длину волны света.



Типы рассеяния света:

1. эластичное (упругое) релеевское – без изменения длины волны света;
2. неэластичное (неупругое) рамановское – с изменением длины волны света.

Дж. В.С. Релей (1842-1919) – английский физик.

Ч. В. Раман (1888-1970) – индийский физик.

Упругое рассеяние. Уравнение Релея

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{16\pi^4 a^2 \sin^2 \varphi}{r^2 \lambda^4}$$

I_s – интенсивность прошедшего света;

I_0 – интенсивность падающего света;

a – поляризуемость молекулы;

φ – угол рассеяния света по отношению к электрическому диполю молекулы;

r – расстояние (путь) пройденный рассеянным светом;

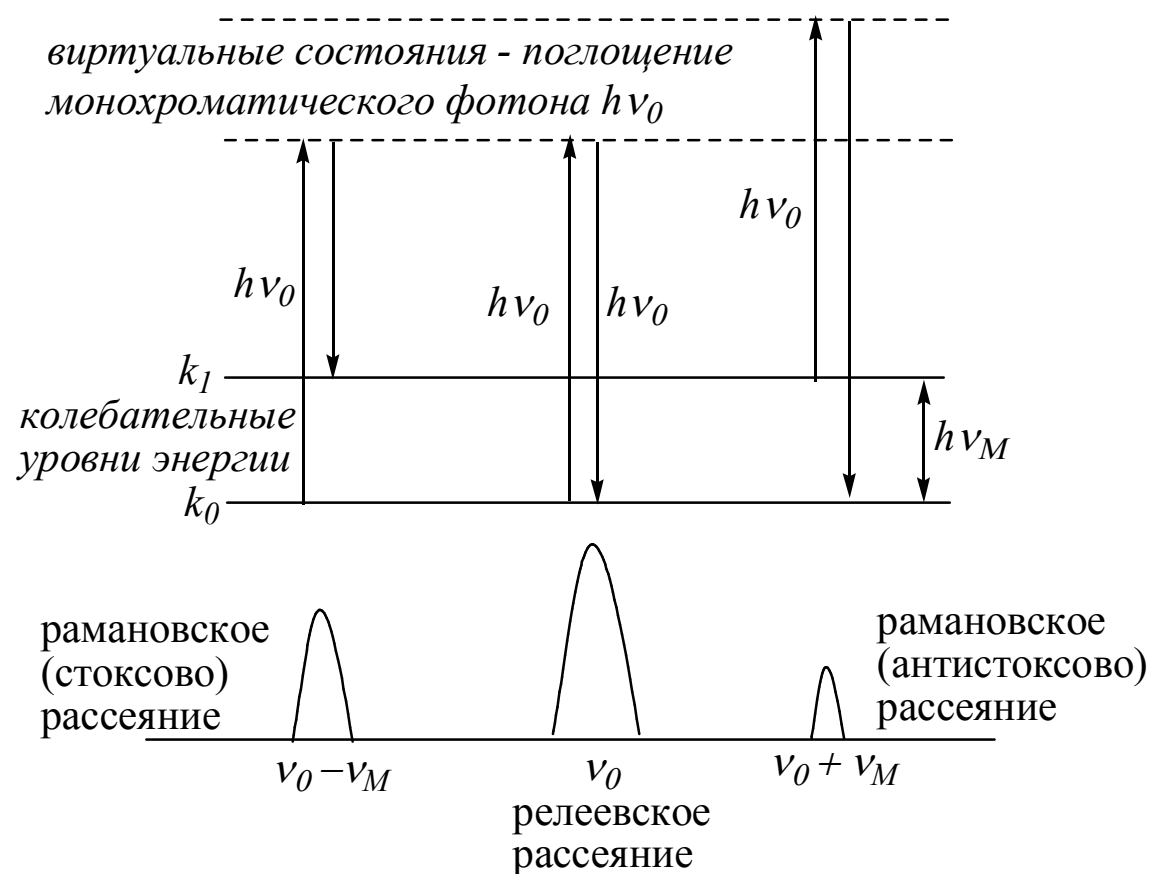
λ – длина волны света.

Следствия из уравнения Релея:

- рассеяние прямо пропорционально квадрату поляризуемости молекул;
- рассеяние уменьшается с квадратом расстояния;
- рассеяние падает пропорционально четвертой степени длины волны.

Рамановское рассеяние

Рамановское рассеяние изменяет длину волны падающего света вследствие взаимодействия света с колебательными квантами рассеивающей молекулы.



Стоксова рамановская линия – переход молекулы с нижнего на верхний колебательный уровень в результате поглощения и рассеяния кванта света.

Антистоксова рамановская линия – переход молекулы с верхнего на нижний колебательный уровень.

Интенсивность антистоксовых линий мала, т.к. вероятности перехода с верхних на нижние колебательные уровни малы, вследствие больших заселенностей нижних уровней.

В практике спектроскопии комбинационного рассеяния используют стоксовы линии.

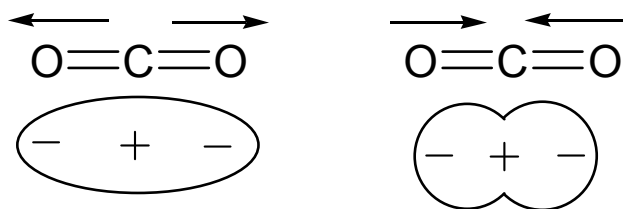
Сравнение рамановского рассеяния и инфракрасной спектроскопии

В спектроскопии комбинационного рассеяния являются активными колебания связей, при которых происходит изменение поляризуемости (α) связи.

В ИК спектроскопии – изменение дипольного момента (μ) связи.

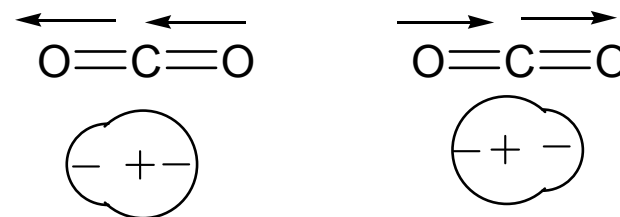
Колебания молекулы CO_2

симметричное валентное колебание



есть изменение поляризуемости α –
КР активно
нет изменения дипольного момента μ –
ИК не активно

асимметричное валентное колебание

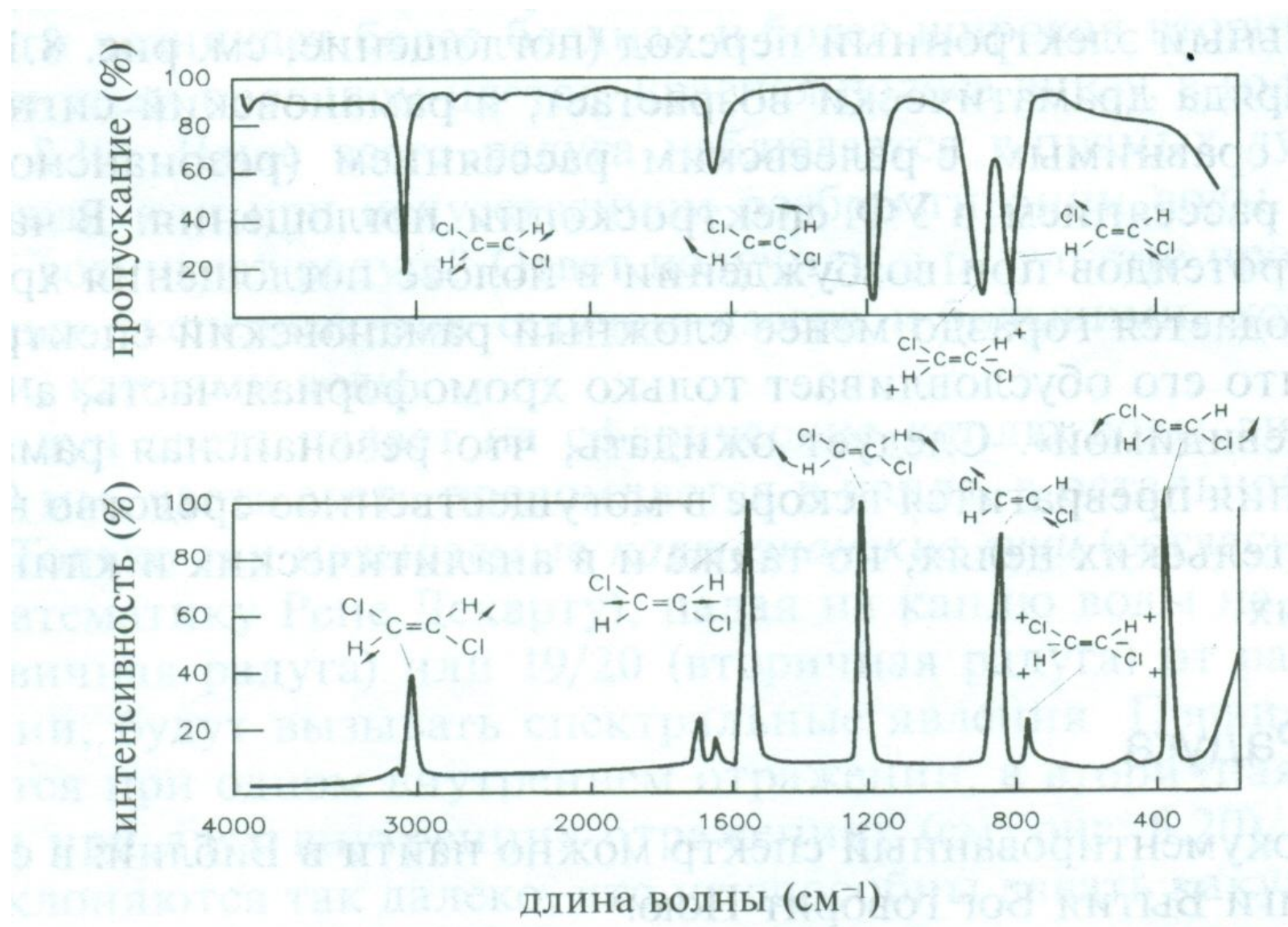


нет изменения поляризуемости α –
КР не активно
есть изменение дипольного момента μ –
ИК активно

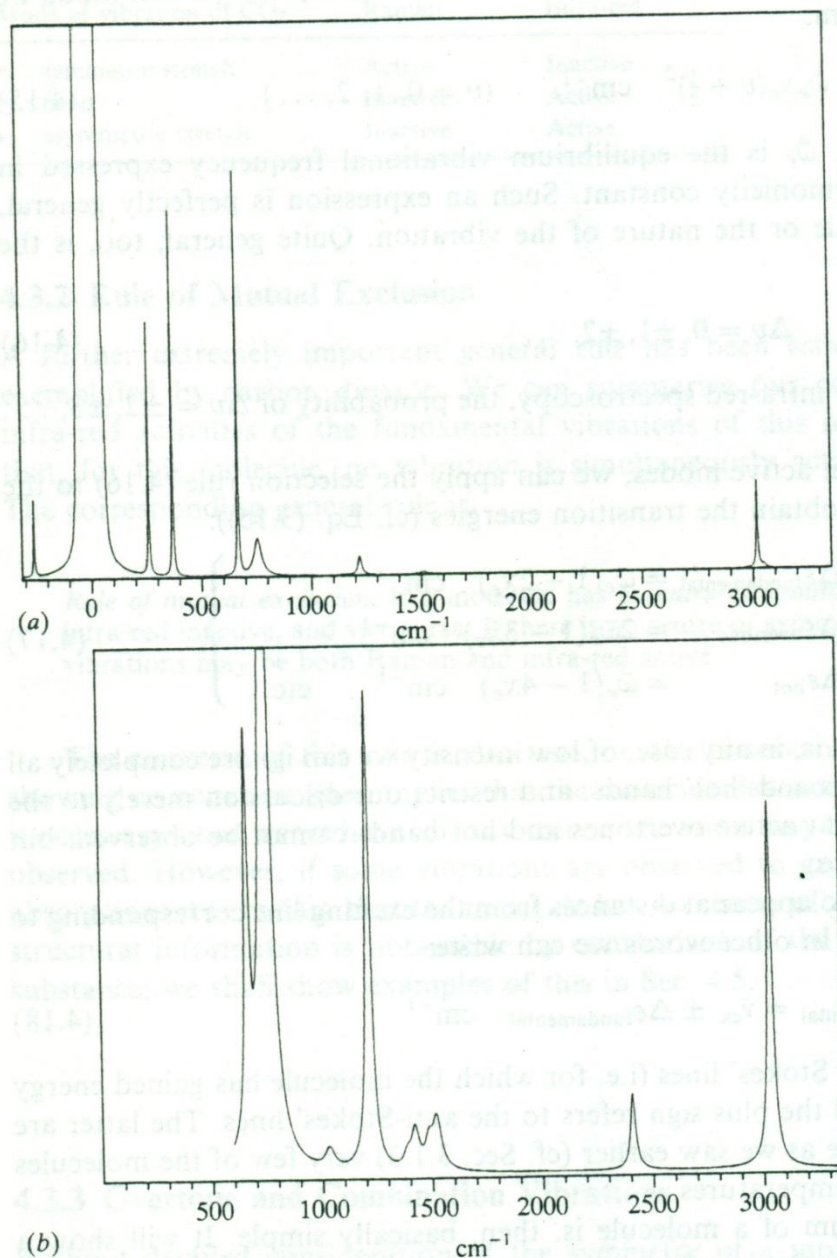
ИК- спектроскопия и КР – взаимодополняющие друг-друга методы!

Колебания связей проявляются в обоих спектрах, но с разной интенсивностью

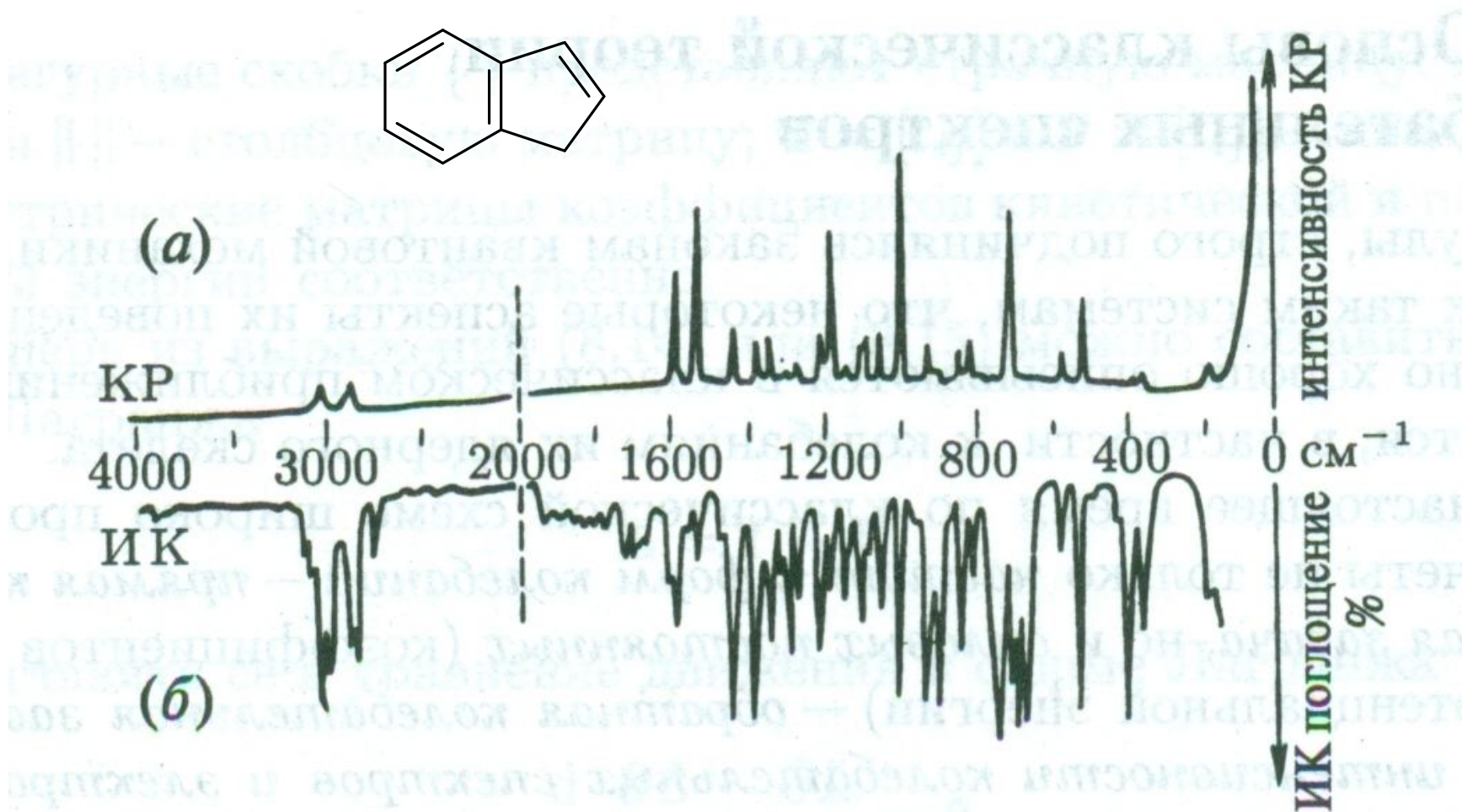
Спектры ИК (вверху) и КР (внизу) транс-1,2-дихлорэтана



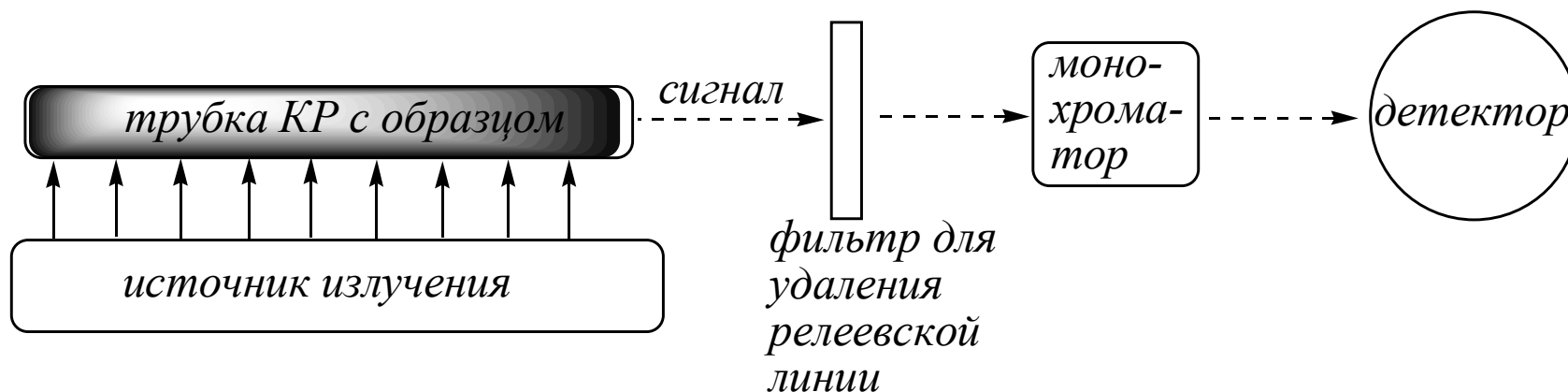
**Спектры ИК (внизу)
и КР (вверху)
хлороформа CHCl_3**



Спектры ИК (внизу) и КР (вверху) индена



Блок-схема спектрометра КР



Источники излучения.

1. Ртутная лампа + монохроматор – выделение линии 435.8 нм.
2. Лазеры: аргоновый – 488, 514.5 нм; криптоновый – 530.9, 647.1 нм; гелий-неоновый – 633 нм; иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом – 1064 нм.

Детектирование сигнала осуществляется под углом 90° к падающему свету.

Можно регистрировать спектры газов, жидкостей и твердых тел.

Количество образца 0.1-10 мг.

В качестве растворителя можно использовать воду.

Материал для кювет – кварц или обычное стекло.

Области применения спектроскопии рамановского рассеяния

1. В химии – идентификация химических веществ.
2. В биологии и медицине – изучение строения белков, полипептидов, липидов, олигосахаридов. Клинические исследования биотканей организмов.
3. Анализ пищевых продуктов и медицинских препаратов, не вскрывая прозрачную полимерную упаковку (такие упаковки имеют слабый спектр КР).
4. В технике анализ композиционных и керамических материалов, искусственных алмазов и пр.

Рекомендуемая литература

1. Беккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009.
2. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. Москва: Техносфера, 2007.
3. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Москва: Мир, 2003.