Valdas Šablinskas ir Justinas Čeponkus

# MODERNIOJI MOLEKULIŲ VIRPESINĖ SPEKTROMETRIJA

VILNIUS 2014

### MODERNIOJI MOLEKULIŲ VIRPESINĖ SPEKTROMETRIJA (2014)

Autoriai: V. Šablinskas ir J. Čeponkus

Šio mokslo kūrinio ruošimą finansiškai parėmė Lietuvos valstybinis mokslo ir studijų fondas. Autorinės sutarties Nr. A-700.

Apsvarstė ir rekomendavo spausdinti Vilniaus universiteto Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra (2014-04-21; protokolo Nr. 692)

Rinko ir maketavo: V. Šablinskas ir J. Čeponkus

Recenzavo:

prof. G. Dikčius dr. V. Vaičikauskas

© Valdas Šablinskas ir Justinas Čeponkus

# TURINYS

Pratarmė	6
Žymenys, fizikinės konstantos	7
1. Įvadas	8
<ul><li>1.1. Elektromagnetinė spinduliuotė</li><li>1.2. Molekulių spektrometrijos objektas</li></ul>	9 10
2. Įvadas į teorinį molekulinių sistemų nagrinėjimą	12
<ul> <li>2.1. Banginė dalelių prigimtis. Stacionarioji Šrėdingerio lygtis</li> <li>2.2. Banginių funkcijų normavimas, ortogonalumas ir simetrija</li> <li>2.3. Bolcmano skirstinys</li> <li>2.4. Sugertis ir spinduliavimas</li> <li>2.5. Borno ir Openheimerio artinys</li> </ul>	12 14 17 18 19
3. Dviatomių molekulių virpesiniai spektrai	23
<ul> <li>3.1. Molekulės susidarymas. Potencinė funkcija</li> <li>3.2. Harmoninė svyruoklė</li> <li>3.3. Kvantinis mechaninis sprendinys harmoninei svyruoklei</li> <li>3.4. Infraraudonosios spinduliuotės sugertis</li> <li>3.5. Ramano sklaida</li> <li>3.6. Virpesių anharmoniškumas</li> </ul>	23 24 26 28 34 37
4. Dviatomių molekulių rotacinė ir virpesinė rotacinė spektrometrija	41
<ul> <li>4.1. Kietasis suktukas</li> <li>4.2. Dviatomių ir tiesinių molekulių rotaciniai spektrai</li> <li>4.2.1. Rotaciniai šuoliai</li> <li>4.2.2. Rotacinių spektrinių linijų stipriai</li> <li>4.2.3. Išcentrinė distorsija</li> <li>4.2.4 Sužadintų dviatomių molekulių rotaciniai spektrai</li> <li>4.3. Dviatomių molekulių virpesiniai rotaciniai spektrai</li> <li>4.4. Rotacinės spektrinės linijos plotis</li> </ul>	41 44 46 47 49 50 54
5. Daugiaatomių molekulių virpesiai	58
<ul> <li>5.1. Daugiaatomės molekulės laisvės laipsniai</li> <li>5.2. Virpesių nagrinėjimas klasikinės mechanikos artiniu</li> <li>5.3. Tiesinės triatomės CO<sub>2</sub> molekulės normalieji virpesiai</li> <li>5.4. Matricų panaudojimas, sprendžiant virpesinį uždavinį</li> <li>5.5. Vidinės koordinatės ir jų privalumai</li> <li>5.6. CO<sub>2</sub> molekulės virpesinė analizė vidinių koordinačių sistemoje</li> <li>5.7. Virpesinė analizė vidinių koordinačių bazėje, panaudojant matricas</li> </ul>	58 58 61 66 68 70 72
5.8. CO <sub>2</sub> molekulės virpesinė analizė, panaudojant matricas 6 Molekulių simetrija	74 80
v. morning simen ija	80

<ul> <li>6.1. Simetrijos elementai, simetrijos operacijos ir taškinės simetrijos grupės</li> <li>6.2. Simetrijos operacijų taikymas molekuliniams judesiams</li> <li>6.3. Charakterių lentelės</li> <li>6.4. Matricinis simetrijos operacijų atvaizdavimas</li> <li>6.5. Atrankos taisyklės daugiaatomių molekulių virpesiniuose spektruose</li> <li>6.6. Skirtingos simetrijos normaliųjų virpesių skaičiaus nustatymas</li> </ul>	80 83 85 87 89 91			
7. Daugiaatomių molekulių rotaciniai spektrai	96			
<ul> <li>7.1. Molekulių klasifikacija pagal inercijos momento dedamąsias</li> <li>7.2. Sferinio suktuko tipo ir tiesinių molekulių rotaciniai lygmenys</li> <li>7.3. Simetrinio ir asimetrinio suktuko tipo molekulių rotaciniai lygmenys</li> <li>7.4. Mikrobangė spektrometrija</li> </ul>				
8. Daugiaatomių molekulių Ramano sklaida	110			
<ul> <li>8.1. Normaliųjų virpesių Ramano spektrinių juostų stipriai</li> <li>8.2. Ramano spektrinių juostų poliarizacija</li> <li>8.3. Rezonansinė Ramano sklaida</li> <li>8.4. Netiesinė Ramano sklaida</li> <li>8.4.1. Hiper-Ramano sklaida</li> <li>8.4.2. Priverstinė Ramano sklaida</li> <li>8.4.3. Koherentinė anti-Stokso Ramano sklaida</li> <li>8.4.4. Atvirkštinė Ramano sklaida</li> <li>8.5. Paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida</li> </ul>	<ul> <li>111</li> <li>115</li> <li>119</li> <li>121</li> <li>121</li> <li>123</li> <li>124</li> <li>127</li> <li>127</li> </ul>			
9. Daugiaatomių molekulių eksperimentiniai virpesiniai spektrai	129			
<ul> <li>9.1. Virpesinių juostų rotacinė struktūra</li> <li>9.1.1. Tiesinių daugiaatomių molekulių IR sugerties spektrai</li> <li>9.1.2. Sferinio suktuko tipo molekulių IR sugerties spektrai</li> <li>9.1.3. Simetrinio suktuko tipo molekulių IR sugerties spektrai</li> <li>9.1.4. Asimetrinio suktuko tipo molekulių IR sugerties spektrai</li> <li>9.2. Reiškiniai, susiję su virpesių anharmoniškumu</li> <li>9.2.1. Virštoniai ir sudėtiniai dažniai</li> <li>9.2.2. Fermi rezonansas</li> <li>9.2.3. Virpesinės potencinės funkcijos su keliais minimumais</li> <li>9.4. Izotopinis efektas</li> </ul>	129 129 133 134 136 138 138 138 140 142 146 148			
10. Infraraudonosios sugerties spektrų registravimas	150			
<ul> <li>10.1. Infraraudonosios sugerties eksperimento technika</li> <li>10.2. Dispersiniai ir difrakciniai prietaisai</li> <li>10.3 Infraraudonieji Furjė spektrofometrai</li> <li>10.4. ATR Infraraudonosios sugerties eksperimento technika</li> </ul>	150 152 155 160			
11. Ramano sklaidos spektrų registravimas	167			
<ul><li>11.1. Ramano sklaidos žadinimas</li><li>11.2. Gardeliniai monochromatoriai</li><li>11.3. Daugiakanaliai gardeliniai Ramano spektrometrai</li></ul>	167 169 172			

11.4. Ramano Furjė spektrometrai	173
12. Infraraudonosios sugerties žemosiose temperatūrose spektrometrija	175
12.1 Matricinės izoliacijos IR sugerties spektrometrija	175
13. Spektriniai cheminio vaizdinimo prietaisai	178
14. Netiesinės virpesinės spektrometrijos prietaisai	181
<ul><li>14.1 SRS spektrometrai</li><li>14.2 SFG spektrometrai</li><li>14.3 CARS cheminio vaizdinimo sistemos</li></ul>	181 182 185
15. Virpesinių spektrų teorinių skaičiavimų metodai	189
15.1 Pradinio duomenų failo skaičiavimams paruošimas	191
16. Eksperimentinių spektrinių duomenų apdorojimas ir analizė	194
Priedai	203
<ol> <li>Cheminių grupių charakteringųjų virpesių dažniai</li> <li>Charakterių lentelės ir formulės skirtingo simetrijos tipo</li> </ol>	203
normaliųjų virpesių skaičiavimui 3. Molekulių spektrometrijoje dažnai naudojamų tirpiklių ir etalonų	205
Literatūra	211 240

## PRATARMĚ

Molekulių spektrometrija yra labai informatyvus fizikinis medžiagų tyrimo metodas, kurį naudoja specialistai, dirbantys gamtos mokslo srityje. Norint efektyviai taikyti šį metodą, reikia suprasti pagrindinius elektromagnetinės spinduliuotės sąveikos su medžiaga principus. Deja, didžioji dalis spektrinės literatūros yra orientuota chemikams, t.y. joje pateikiama daugiau žinyno pobūdžio informacija, o ne aiškinami fizikiniai reiškinių principai. Be abejo, yra daug mokslinių monografijų, kuriose išsamiai išdėstyti kvantiniai mechaniniai elektromagnetinės spinduliuotės sąveikos su medžiaga pagrindai. Tačiau tai ne vadovėlio tipo leidiniai, - jie skirti tyrėjams, jau dirbantiems lazerinės spektrometrijos srityje ir nagrinėjantiems savitus, o ne bendruosius klausimus. Viena iš pagrindinių molekulinės spektrometrijos dalių yra virpesinė spektrometrija, susidedanti iš dviejų vienas kitą papildančių infraraudonosios ir Ramano spektrometrijos metodų. Vilniaus Universitete yra gilios virpesinės spektrometrijos tradicijos, tačiau iki šiol nėra nei vieno leidinio apie šį metodą lietuvių kalba.

Šios mokomosios knygos pagrindą sudaro Valdo Šablinsko paskaitų konspekto "Virpesinė molekulių spektrometrija" medžiaga. Paskaitų konspektas apėmė teorinius virpesinės spektrometrijos pagrindus. Dabartiniame leidinyje konspekto medžiaga yra papildyta šiuolaikinių virpesinės spektrometrijos taikymų pavyzdžiais ir naujais metodais, kaip antai, netiesiniai spektriniai metodai bei spektrinio signalo stiprinimo metodai. Leidinyje taip pat aprašyti eksperimentinių spektrinių duomenų interpretavimo ir analizės metodai bei šiuolaikiniai virpesinio uždavinio sprendimo teoriniai metodai. Kadangi šiame leidinyje naudojami lietuviški terminai ir kai kurių mokslinių terminų santrumpos skiriasi nuo įprastinių santrumpų, naudojamų anglų kalba parašytuose moksliniuose leidiniuose, tai šalia svarbesnių fizikinių terminų lietuvių kalba skliausteliuose (kursyvu) yra pateikiami angliški jų vertiniai ir trumpiniai. Ši mokomoji knyga yra skirta aukštųjų mokyklų gamtamokslinių specialybių (fizikos, chemijos, biologijos) studentams.

Autoriai dėkingi Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedros bendradarbiams už patarimus ir kritines pastabas, rengiant šį leidinį, bei doktorantei Mildai Pučėtaitei už techninę pagalbą jį apipavidalinant.

## ŽYMENYS, FIZIKINĖS KONSTANTOS

 $\lambda$  - bangos ilgis, [nm], [ $\mu$ m]  $v = \frac{c}{2}$ , bangos dažnis, [Hz]  $\widetilde{v} = \frac{1}{\lambda}$ , bangos skaičius, [cm<sup>-1</sup>]  $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ , bangos ciklinis dažnis, [Hz] I - inercijos momentas, [kg m<sup>2</sup>]A - rotacinė konstanta,  $[cm^{-1}]$ *B* - rotacinė konstanta,  $[cm^{-1}]$ C - rotacinė konstanta, [cm<sup>-1</sup>] c - šviesos greitis vakuume,  $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ *e* - elektrono krūvis,  $e = -1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  $m_{\rm e}$  - elektrono masė,  $m_{\rm e} = 9,1093897 \cdot 10^{-31} \, \rm kg$ *h* - Planko konstanta,  $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$  J s  $\hbar$  - mažoji Planko konstanta,  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ *k* - Bolcmano konstanta,  $k = 1,380658 \cdot 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>  $\mu_{\rm o}$  - magnetinė vakuumo skvarba,  $\mu_{\rm o} = 4\pi \cdot 10^{-7}$  H m<sup>-1</sup>  $\varepsilon_{0}$  - dielektrinė vakuumo skvarba,  $\varepsilon_{0} = 8,854187816 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$  $N_{\rm A}$  - Avogadro skaičius,  $N_{\rm A} = 6,0221367 \cdot 10^{23} \, {\rm mol}^{-1}$ *R* - Rydbergo konstanta,  $R = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 

#### 1. ĮVADAS

Molekulių spektrometrija tiria įvairias elektromagnetinės spinduliuotės sąveikas su molekulinėmis sistemomis. Kadangi pirmasis spektrų stebėjimo metodas buvo vizualinis, tai ir pats metodas buvo pavadintas spektroskopija. Šiuolaikiniuose spektriniuose tyrimuose spinduliuotės registravimui naudojami įvairūs elektroniniai imtuvai, su kuriais galima atlikti ne tik kokybinius, bet ir kiekybinius spinduliuotės tyrimus, todėl yra vartotinas molekulių spektrometrijos (o ne spektroskopijos) terminas.

Eksperimentiniai spektrometrinių tyrimų duomenys - tai išspinduliuotų ar sugertų elektromagnetinės spinduliuotės kvantų skaičius ir kvantų energija (spinduliuotės bangų ilgiai arba dažniai). Daugeliu atvejų molekulinėse sistemose galima įvardinti pokyčius, sąlygojančius šį spinduliavimą arba sugertį, ir tada eksperimentiniai spektriniai duomenys gali būti panaudoti įvairių molekulių savybių kiekybinei analizei. Sprendžiant iš taikymo platumo, galima daryti išvadą, kad molekulinė spektrometrija tapo vienu efektyviausių fizikinių metodų molekulių struktūros, dinamikos bei tarpmolekulinių sąveikų tyrimuose.

Elektromagnetinių bangų sąveika su molekulinėmis sistemomis gali būti sąlygota daugeliu labai skirtingų procesų molekulėse. Šiame leidinyje bandoma aprašyti esminius elektromagnetinių bangų spinduliavimo ir sugerties dėsningumus, susijusius su molekulių virpesiais ir molekulių sukimusi. Atitinkami fizikiniai molekulinių sistemų analizės metodai yra vadinami virpesine ir rotacine spektrometrija. Kadangi su branduolių virpesiais susijusi elektromagnetinių bangų sugertis dažniausiai stebima infraraudonojoje spektro srityje, tai ir atitinkama spektrometrijos sritis yra dažnai vadinama infraraudonosios sugerties spektrometrija. Su molekulių sukimusi susijusi elektromagnetinių bangų sugertis yra stebima mikrobangėje spektro srityje (ir tik retais atvejais tolimojoje infraraudonoje srityje), todėl vietoje rotacinės spektrometrijos dažnai yra naudojamas mikrobangės spektrometrijos terminas. Informaciją apie virpesius ir sukamąjį judėjimą molekulinėse sistemose galima gauti, nagrinėjant Ramano sklaidą šiose sistemose, o atitinkama spektrometrijos sritis yra vadinama Ramano spektrometrija. Rusų kalba parašytuose leidiniuose dažnai naudojamas kombinacinės šviesos sklaidos terminas.

Kadangi molekulių sukamasis ir virpesinis judesiai yra tarpusavyje susiję, tai dažnai informacija apie sukamąjį molekulių judėjimą yra gaunama, nagrinėjant virpesinių spektrinių juostų rotacinę struktūrą, t.y. naudojantis infraraudonosios, o ne mikrobangės spektrometrijos technika. Šiame leidinyje yra pateikti virpesinės rotacinės spektrometrijos pagrindai ir tik labai trumpai išdėstyti rotacinės spektrometrijos principai. Naudojant spektrometrijos skirstymo pagal metodus terminologiją, leidinyje pateikiami infraraudonosios sugerties ir Ramano spektrometrijos pagrindai.

Leidinys yra skirtas aukštųjų mokyklų fizikos, cheminės fizikos bei chemijos baigiamųjų kursų studentams, todėl jame yra trumpai aprašyti ir teoriniai, ir eksperimentiniai aspektai, kurių supratimas yra būtinas savarankiškam šių spektrinių metodų taikymui moksliniame tiriamajame darbe.

#### 1.1. ELEKTROMAGNETINĖ SPINDULIUOTĖ

Plokščios elektromagnetinės bangos, sklindančios z kryptimi, elektrinio lauko stiprio **E** taške, nutolusiame nuo spinduolio atstumu z, laiko momentu t modulis yra nusakomas formule:

$$E(t,z) = E_0 \cos(2\pi v (t - \frac{z}{v})).$$
(1.1)

Taikant banginę teoriją elektromagnetinių bangų sklidimo erdvėje tyrimui, naudojamos bangos ilgio  $\lambda$  ir dažnio  $\nu$  sąvokos. Ryšys tarp šių dydžių yra išreiškiamas lygtimi:

$$\nu = \frac{\nu}{\lambda},\tag{1.2}$$

čia v yra bangos sklidimo greitis medžiagoje.

Kita vertus, kaip bus parodyta vėliau, išspinduliuotos ar sugertos spinduliuotės dažnis yra tiesiogiai susijęs su medžiagą sudarančių molekulių energijos pokyčiais. Elektromagnetinio spinduliavimo dalelinė teorija teigia, kad šis spinduliavimas - tai energijos porcijų, vadinamų fotonais ir sklindančių šviesos greičiu, srautas. Spektrų supratimas yra pagrįstas Planko (M. Planck) sąryšiu, jungiančiu banginę ir dalelinę elektromagnetinio spinduliavimo teorijas:

$$\Delta \varepsilon = h v. \tag{1.3}$$

Čia *h* yra Planko konstanta, o  $\Delta \varepsilon$  - spinduliuotės kvanto energija.

Skirtingose spektrometrijos srityse patogumo dėlei spinduliavimas ir sugertis gali būti charakterizuojami skirtingais dydžiais: kvanto energija  $\Delta \varepsilon$ , bangos ilgiu  $\lambda$ , bangos dažniu v arba bangos skaičiumi  $\tilde{v}$ :

$$\widetilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0}.$$
(1.4)

Čia  $\lambda_0$  – elektromagnetinės bangos ilgis vakuume:

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu}.\tag{1.5}$$

Bangos skaičius  $\tilde{v}$  tradiciškai yra matuojamas atvirkštiniais centimetrais - [cm<sup>-1</sup>]. Ryšys tarp šių spektrinių energinių dydžių yra nurodytas 1.1 lentelėje.

Vienetai	cm <sup>-1</sup>	GHz	kJ	eV
$1 \text{ cm}^{-1}$	1	29,979	1,9864·10 <sup>-26</sup>	1,2398.10-4
1 GHz	3,3564.10-5	1	6,6261·10 <sup>-31</sup>	4,1356.10-6
1 kJ	5,0341·10 <sup>25</sup>	$1,5091 \cdot 10^{27}$	1	$6,2418 \cdot 10^{21}$
1 eV	8065,7	$2,4180 \cdot 10^5$	1,6021.10-22	1

1.1 lentelė. Ryšys tarp spektrinių energinių vienetų

Visi šie energiniai vienetai molekulių spektrometrijoje yra plačiai naudojami. Istoriškai yra taip susiklostę, kad kiekviena spektrometrijos sritis vystėsi savarankiškai ir naudojo skirtingus energinius elektromagnetinės spinduliuotės matavimo vienetus.

Dar viena svarbi kokybinė elektromagnetinės spinduliuotės charakteristika yra jos poliarizacija. Elektromagnetinė banga gali būti poliarizuota tiesiškai, apskritimiškai ir elipsiškai. Elektromagnetinės spinduliuotės pluoštelį galima traktuoti kaip elektromagnetinių bangų sumą, todėl, priklausomai nuo to, kaip bangos sumuojasi, spinduliuotė gali būti poliarizuota, dalinai poliarizuota arba nepoliarizuota. Natūralių gamtoje egzistuojančių spinduliuotė yra nepoliarizuota. Taipogi spinduliuotė gali būti viendažnė<sup>\*</sup>, t.y., susidedanti iš vienodo dažnio elektromagnetinių bangų ir daugiadažnė - susidedanti iš skirtingų dažnių elektromagnetinių bangų.

#### **1.2. MOLEKULIŲ SPEKTROMETRIJOS OBJEKTAS**

Elektromagnetinė spinduliuotė sąveikaudama su molekulinėmis sistemomis gali būti sugeriama, išsklaidoma arba yra pakeičiamos jos kokybinės charakteristikos. Galimi elektromagnetinės spinduliuotės sąveikos su medžiaga būdai bei su jais susiję spektrometrijos tipai yra įvardinti 1.1 pav.



1.1 pav. Elektromagnetinės spinduliuotės sąveikos su medžiaga būdai

Kiekvienas spektrinis metodas pateikia kiekybinę ir kokybinę informaciją apie elektromagnetinę spinduliuotę po sąveikos su molekuline sistema. Elektromagnetinių bangų spektras yra platus ir apima sritį nuo kosminių ir  $\gamma$  spindulių iki radijo bangų. Sąlyginis elektromagnetinių bangų skalės skirstymas į sritis atvaizduotas 1.2 pav.

Registravimo technika įvairiose srityse yra skirtinga, dėl to kartais atskiros spektrometrijos rūšys yra klasifikuojamos ne tik pagal tai, kokie molekulės energijos lygmenys dalyvauja sąveikoje su spinduliuote, bet pagal tai, kurioje spektro srityje yra registruojami spektrai. Abi klasifikacijos yra pateiktos 1.2 pav.

Virpesinė spektrometrija užima labai siaurą sritį elektromagnetinių bangų diapazone. Beveik visi molekulių virpesiai vyksta bangos skaičių intervale nuo 4000 cm<sup>-1</sup> iki 200 cm<sup>-1</sup>, todėl kalbant apie infraraudonąją (IR) spektrometriją (*middle infrared* (MIR) *spectrometry*), paprastai ir turima omenyje ši spektrinė sritis. Tačiau kai kurios molekulinės sistemos gali virpėti dažniais<sup>\*\*</sup>, esančiais 200 - 10 cm<sup>-1</sup> intervale. Šioje srityje yra spektrinės juostos, susijusios su molekulių vidiniais sukamaisiais virpesiais, lengvų molekulių sukimusi bei įvairiais kristalinės gardelės virpesiais – fononais. Šiai sričiai apibūdinti yra

<sup>\*</sup> Terminas "viendažnė" spinduliuotė yra naujas. Plačiai paplitusio termino "monochromatinė" arba "vienspalvė" prasmė susijusi ne tik su bangos dažniu.

<sup>\*\*</sup> Čia turima omenyje bangos skaičius, o ne dažnis. Spektrinėje literatūroje toks netikslus "dažnio" termino vartojimas sutinkamas dažnai.

Sukinio k	itimas	Molekulės orientacijos kitimas	Molekulės struktūros kitimas	Elektronų pe	ersiskirstymas	Branduolio struktūros kitimas
BMR	EPR	Mikrobanginė spektrometrija	Infraraudonoji spektrometrija	UV, matomoji spektrometrija	Rentgeno sp. difrakcija	γ spindulių spektrometrija
og⊄		$\bigcirc$	arba		6	()→0
0,	.01	1 1	0 <sup>2</sup> 1	0 <sup>4</sup> 1	0 <sup>6</sup> 1	$0^8$ $\widetilde{v}, cm^1$
10 m 10	0 cm 1	cm 100	μm 1,	um 10	nm 10	0 pm λ
3·10 <sup>6</sup> 3	-10 <sup>8</sup> 3	·10 <sup>10</sup> 3·	10 <sup>12</sup> 3	·10 <sup>14</sup> 3	·10 <sup>16</sup> 3	·10 <sup>18</sup> <i>f</i> , Hz
10 <sup>-3</sup> 10	0 <sup>-1</sup> 1	0 10	0 <sup>3</sup> 1	0 <sup>5</sup> 1	0 <sup>7</sup> 1	0 <sup>°</sup> <i>E</i> , J/mol

1.2 pav. Elektromagnetinių bangų skalė

naudojamas tolimosios infraraudonosios (TIR) spektrinės srities (far infrared (FIR)) terminas.

Spektrinėje srityje nuo 10000 cm<sup>-1</sup> iki 4000 cm<sup>-1</sup> taip pat gali būti registruojamos spektrinės juostos, susijusios su virpesių virštoniais ir sudėtiniais dažniais. Spektrometrijos dalis susijusi su spektrų registravimu šioje srityje yra vadinama artimąja infraraudonąja (AIR) spektrometrija (*near infrared* (NIR) *spectrometry*).

## 2. ĮVADAS Į TEORINĮ MOLEKULINIŲ SISTEMŲ NAGRINĖJIMĄ

Molekulinių sistemų teorijų kūrimas nuo šio amžiaus pradžios buvo glaudžiai susijęs su šių sistemų eksperimentinių spektrų interpretacija. Būsenų kvantavimas yra pagrindas molekulinių spektrų supratimui. Kvantinės mechanikos teiginiai būtini virpesinių ir rotacinių molekulinių spektrų analizei, pateikiami šiame skyriuje.

#### 2.1. BANGINĖ DALELIŲ PRIGIMTIS. STACIONARIOJI ŠRĖDINGERIO LYGTIS

1925 m. de Broilis (L. de Broglie), atsižvelgdamas į mus supančio pasaulio simetrinę prigimtį, iškėlė idėją, kad elementariosios dalelės: elektronai, protonai ir pan., o taip pat spinduliavimo kvantai turi banginių savybių. Jis pasiūlė, kad dalelei priskiriamos bangos ilgis yra susijęs su jos impulsu sąryšiu:

$$\lambda = \frac{h}{m \,\mathsf{v}} \,. \tag{2.1}$$

Šio sąryšio galiojimą įtikinamai įrodė Davisono (C. Davisson) eksperimentai. Jis pastebėjo elektronų difrakciją, o eksperimento rezultatai buvo interpretuoti, panaudojant iš de Broilio sąryšio suskaičiuotą bangos ilgį.

Sėkmingas eksperimentų aiškinimas, priskiriant elektronui bangų savybes, sąlygojo greitą bangų mechanikos kūrimą atominėms sistemoms. Šios teorijos pagrindas yra lygtis, kurią 1926 m. pateikė Šrėdingeris (E. Schrödinger). Naudojantis Šrėdingerio lygtimi, galima skaičiuoti laike kintančias mikrodalelių būsenas, bet, siekiant didesnio akivaizdumo, pradžioje galima nagrinėti paprastesnius nuo laiko nepriklausančius šios lygties sprendinius. Šrėdingerio lygtis naudojama tada, kai mus domina dalelės, esančios potenciniame lauke, energija. Lygties sprendiniai yra tiriamos dalelės galimos energijos vertės, tačiau dalelės padėtis erdvėje nusakoma tik tikimybine funkcija. Šrėdingerio lygtis masės *m* dalelei, kuri turi tik vieną slenkamojo judesio laisvės laipsnį, yra užrašoma taip:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = \varepsilon\psi.$$
(2.2)

Čia  $\psi$  yra banginė funkcija. Pirmasis narys yra susijęs su dalelės kinetine energija, o antrasis - su potencine energija U(x). Šios lygties sprendiniai yra tikrinės vertės  $\varepsilon$ , t.y. potenciniame lauke esančios dalelės galimos energijos vertės, o tikrinių funkcijų, t.y. banginių funkcijų, atitinkančių tikrinės vertės, kvadratai nusako tikimybės rasti mikrodalelę (turinčią tam tikrą energiją) skirtinguose erdvės taškuose. Banginės funkcijos išraiškai yra keliami kai kurie reikalavimai. Visų pirma, ji turi būti apibrėžta ir vienareikšmiška. Kitas reikalavimas - ji turi būti tolydinė tuose taškuose, kur potencinė energija yra baigtinė. Į Šrėdingerio lygties išraišką įeina banginės funkcijos antros eilės išvestinė, ir netolydumo atveju ji būtų neapibrėžta. Dažnai Šrėdingerio lygtis yra užrašoma bendrąja forma:

$$H\psi = \varepsilon \psi \,. \tag{2.3}$$

Čia *H* yra sistemos hamiltonianas. Dalelės turinčios tik vieną slenkamojo judesio laisvės laipsnį, hamiltonianas bus užrašytas taip:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x).$$
(2.4)

Šrėdingerio lygties sprendimas tampa akivaizdesnis, taikant ją konkrečioms sistemoms. Labai paprasta išspręsti mikrodalelės, patalpintos vienmatėje potencinėje duobėje, judėjimo uždavinį. Daugelis tokios dalelės judėjimo dėsningumų galioja ir branduolio, esančio kitų, molekulę sudarančių mikrodalelių, potenciniame lauke, judėjimui.

Tarkime, kad mikrodalelė juda x kryptimi intervale a. Taškuose tarp x = 0 ir x = a dalelė turi pastovią potencinę energiją, kurią patogiausia laikyti lygia 0, o už šio intervalo ribų potencinė energija yra lygi  $\infty$  (arba įgauna baigtinę vertę  $U_0$ ). Kadangi intervale 0 < x < a potencinė energija U(x) = 0, tai Šrėdingerio lygtis įgauna paprastesnę išraišką:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \varepsilon\psi.$$
(2.5)

Reikia surasti šios lygties sprendinius. Funkcija  $\psi$  turi būti lygi nuliui už potencinės duobės ribų, kadangi potencialas ten yra begalinis ir tikimybė ten rasti dalelę lygi 0. Kad funkcija būtų tolydinė intervale *a*, ir jos vertės taškuose x = 0 ir x = a turi būti lygios nuliui. Šiuos reikalavimus atitinka funkcija:



2.1 pav. Dalelės vienmatėje potencinėje duobėje tikrinės energijos  $\varepsilon_n$ , banginės funkcijos  $\psi_n$  ir tikimybinės funkcijos  $\psi_n^2$ 

$$\psi = A \sin \frac{n\pi x}{a}, n = 1, 2, 3, \dots$$
 (2.6)

Čia A yra konstanta, o kvantavimo sąlyga (n = 1,2,3,...) seka iš kraštinių sąlygų, t.y. kai n = 1,2,3,..., tai U(x) = 0. Įstačius (2.6) išraišką į Šrėdingerio lygtį (2.5) gaunama:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m} \times \frac{n^2 \pi^2}{a^2}\right) \operatorname{A} \sin \frac{n\pi x}{a^2} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \operatorname{A} \sin \frac{n\pi x}{a}$$
(2.7)

ir

$$\varepsilon \psi = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \left( A \sin \frac{n\pi x}{a} \right).$$
(2.8)

Pasinaudoję išraiškomis (2.6) ir (2.8), gauname sprendinį:

$$\varepsilon = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}.$$
 (2.9)

Čia n yra bet koks teigiamas sveikasis skaičius (n = 1, 2, 3, ...) Mikrodalelės energijos galimos vertės (tikrinės energijos vertės) yra kvantuotos. 2.1 pav. taip pat yra grafiškai atvaizduoti tikrinės energijos lygmenys, tikrinės funkcijos

$$\psi = A \sin \frac{n\pi x}{a} \tag{2.10}$$

ir tikimybinės funkcijos:

$$\psi^2 = \mathbf{A}^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a}.$$
 (2.11)

Energijos lygmenys panašiai kvantuojami atominėse ir molekulinėse sistemose, tik ten Šrėdingerio lygties sprendimas yra sudėtingesnis.

#### 2.2. BANGINIŲ FUNKCIJŲ NORMAVIMAS, ORTOGONALUMAS IR SIMETRIJA

Banginių funkcijų normavimo sąlyga gaunama atsižvelgiant į tai, kad jų kvadratams yra priskiriama tikimybė rasti dalelę konkrečiame erdvės taške:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dx = 1.$$
 (2.12)

Dalelės vienmatėje potencinėje duobėje atveju integravimo ribos yra mažesnės

$$\int_{0}^{a} \psi^2 dx = 1.$$
 (2.13)

Pagal šią sąlygą galima rasti dalelės banginių funkcijų normavimo daugiklį A:

$$\int_{0}^{a} A^{2} \sin^{2} \frac{n\pi x}{a} dx = 1.$$
 (2.14)

Matematikoje žinoma, kad

$$\int_{0}^{\pi} \sin^{2} my \, dy = \frac{\pi}{2} \,, \tag{2.15}$$

jeigu m yra sveikasis skaičius. Tada

$$\int_{0}^{a} \sin^{2} \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{a}{2}$$
(2.16)

ir

$$A^{2}\left(\frac{a}{2}\right) = 1.$$
 (2.17)

Iš čia

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}} . \tag{2.18}$$

Tada sunormuota banginė funkcija bus užrašyta taip:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a} \sin \frac{n\pi x}{a}}.$$
(2.19)

Panašiai yra normuojamos banginės funkcijos, sprendžiant uždavinius, susijusius su realiomis molekulinėmis sistemomis. Bendru trimačio judėjimo atveju normavimo sąlyga užrašoma taip:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\tau = 1.$$
 (2.20)

Čia  $d\tau$  yra elementarusis tūrio elementas. Tuo atveju, kai banginės funkcijos yra kompleksinės, normavimo sąlyga yra:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi d\tau = 1.$$
 (2.21)

Spektrinių uždavinių sprendimui labai svarbi yra ir kita banginių funkcijų savybė - ortogonalumas. Dvi banginės funkcijos, apibūdinančios būsenas su skirtingais kvantiniais skaičiais *l* ir *m*, tenkina sąlygą:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_l \psi_m d\tau = o \tag{2.22}$$

arba bendresniu atveju:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{l}^{*} \psi_{m} d\tau = 0.$$
 (2.23)

Šią banginių funkcijų savybę galima iliustruoti dalelės vienmatėje potencinėje duobėje atveju. Jeigu  $l \neq m$ , tai iš ortogonalumo sąlygos seka, kad:

$$\int_{0}^{a} \sin \frac{l\pi x}{a} \sin \frac{m\pi x}{a} dx = 0.$$
 (2.24)

Kad taip yra iš tikrųjų, nesunku įsitikinti, atlikus pakeitimą  $y = \pi x / a$ , ir tada kairioji lygybės (2.24) pusė pakeičiama išraiška:

$$\int_{0}^{a} \sin(ly) \sin(my) dy . \qquad (2.25)$$

Galima parodyti, kad tokio tipo integralas yra lygus nuliui (kai  $m \neq l$ ), atlikus tokius pakeitimus:

$$\sin(ly) = \frac{1}{2i} \left( \exp(ily) - \exp(-ily) \right)$$
(2.26)

ir

$$\sin(my) = \frac{1}{2i} \left( \exp(imy) - \exp(-imy) \right). \tag{2.27}$$

Tokiu būdu gautų eksponentinių funkcijų integralai yra lygūs nuliui. Šios banginių funkcijų savybės daugeliu atveju įgalina supaprastinti spektrinių uždavinių sprendimą.

Išskirtinis spektrinių uždavinių bruožas yra tai, kad banginės funkcijos, charakterizuojančios skirtingas būsenas, yra daugiau ar mažiau simetrinės. Pavyzdžiui, dalelės potencinėje duobėje atveju potencinės energijos funkcija yra simetrinė taško x = a/2 atžvilgiu. Banginių funkcijų grafikai yra pateikti 2.2 pav. Tos banginės funkcijos, kurios charakterizuojamos lygine *n* verte, yra antisimetrinės, o tos, kurios charakterizuojamos nelygine *n* verte, - simetrinės. Panašias simetrijos savybes turi visos banginės funkcijos, kurios charakterizuoja sistemas su simetrine potencinės energijos funkcija.

Koordinačių sistemos atskaitos tašku yra patogiausia naudoti vidurinįjį potencinės duobės tašką. Tai ir būtų simetrijos centras. Taip pasirinkus koordinačių sistemą, tikrinės banginės funkcijos gali būti išreikštos per trigonometrines *sin* ir *cos* funkcijas.

Labai patogu nagrinėti banginės funkcijos simetriją, pakeičiant argumentą y į -y. Tada nelyginėms funkcijoms

$$\psi(y) = \psi(-y), \tag{2.28}$$

o lyginėms

$$\psi(y) = -\psi(-y), \tag{2.29}$$

t.y. nelyginėms *n* reikšmėms funkcija yra simetrinė, o lyginėms *n* reikšmėms - antisimetrinė.



2.2 pav. Mikrodalelės vienmatėje potencinėje duobėje simetrinių ir antisimetrinių banginių funkcijų grafikai.

#### 2.3. BOLCMANO SKIRSTINYS

Spektrų interpretacijai yra reikalingi duomenys apie energijos lygmenų užpildą. Dalelės potencinėje duobėje atveju klausimas apie energijos lygmenų užpildą gali būti formuluojamas taip: kokia dalis visų potencinėje duobėje esančių dalelių turės energiją, atitinkančią būseną n = 1, n = 2 ir t.t. Atsakymas yra gaunamas, panaudojant Bolcmano (Boltzmann) skirstinį, kuris sieja dalelių, esančių lygmenyje  $\varepsilon_i$ , skaičių  $N_i$  su dalelių, esančių lygmenyje  $\varepsilon_j$ , skaičių  $N_i$ 

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT}\right).$$
(2.30)

Čia *k* yra Bolcmano konstanta. Dažniausiai mus domina santykinė lygmens užpilda žemiausiojo energijos lygmens atžvilgiu. Tada

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}\right).$$
(2.31)

Kai energijos lygmenų energija yra vienoda, tai reikia atsižvelgti į lygmens išsigimimą, įvedant lygmens statistinį svorį  $g_i$  Tada *i*-tojo lygmens užpilda užrašoma taip:

$$N_{i} = g_{i} N_{0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i} - \varepsilon_{0}}{kT}\right).$$
(2.32)

#### 2.4. SUGERTIS IR SPINDULIAVIMAS

Visų molekulinių sistemų energinės būsenos yra kvantuotos, ir šuolis iš vieno energijos lygmens į kitą gali būti sąlygotas trijų skirtingų procesų.

**1. Sugertis**. Molekulė (*M*) sugeria spinduliuotės kvantą ir pereina iš žemesniojo energijos lygmens *m* į aukštesnįjį – *n*, tapdama sužadinta molekule ( $M^*$ ):

$$M + hc \,\widetilde{\nu} \to M^*; \tag{2.33}$$

**2. Savaiminis spinduliavimas**. Sužadinta molekulė *M*\* savaime išspinduliuoja kvantą, pereidama į žemesnį energijos lygmenį:

$$M^* \to M + hc \,\widetilde{\nu}$$
; (2.34)

**3. Priverstinis spinduliavimas**. Sužadinta molekulė *M*\* priverstinai spinduliuoja, paveikta tam tikros energijos elektromagnetinės spinduliuotės kvantu,:

$$M^* + hc \,\widetilde{\nu} \to M + 2hc \,\widetilde{\nu} \,. \tag{2.35}$$

Visi trys procesai yra tikimybinio pobūdžio. Priverstinės sugerties vyksmo metu lygmens n užpilda  $N_n$  kinta pagal dėsnį:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \rho(\tilde{\nu}) \,. \tag{2.36}$$

Čia  $\rho(\tilde{v})$ - išorinio elektromagnetinio lauko, kuriame yra molekulė, energijos tankis, o proporcingumo koeficientas  $B_{mn}$  yra taip vadinamas sugerties Einšteino (Einstein) koeficientas.

Analogiškai priverstinio spinduliavimo metu:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n B_{nm} \rho(\tilde{\nu}).$$
(2.37)

Čia  $B_{nm}$  yra priverstinio spinduliavimo Einšteino koeficientas. Jeigu energijos lygmenų n ir m statistiniai svoriai yra vienodi, tai priverstinio spinduliavimo ir sugerties Einšteino koeficientai yra lygūs  $B_{nm} = B_{mn}$ .

Savaiminiam spinduliavimui:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm} \,. \tag{2.38}$$

Čia  $A_{nm}$  yra Einšteino koeficientas, apibūdinantis savaiminį spinduliavimą. Kadangi procesas yra savaiminis, tai *n*-tojo lygmens užpildos mažėjimas nepriklauso nuo  $\rho(\tilde{v})$ . Einšteino koeficientas  $A_{nm}$  yra dar vadinamas savaiminio spinduliavimo tikimybe.  $A_{nm}$ savo skaitine verte parodo, kokia dalimi savaiminio spinduliavimo metu per vieną sekundę sumažėja lygmens *n* užpilda. Šiluminio spinduliavimo atveju elektromagnetinio lauko energijos tankis  $\rho(\tilde{v})$ yra lygus visiškai juodo kūno spinduliavimo gebai, kuri priklauso nuo *T* bei *v* ir pasinaudojus Planko formule šiluminiam spinduliavimui gali būti išreikšta taip:

$$\rho(\tilde{\nu}) = \frac{8\pi hc\,\tilde{\nu}^3}{\exp(hc\,\tilde{\nu}/kT) - 1}.$$
(2.39)

Šiluminio spinduliavimo metu visi aukščiau minėti procesai vyksta kartu ir, kadangi spinduliavimas yra pusiausviras, tai emituotų per laiko vienetą elektromagnetinio spinduliavimo kvantų skaičius turi būti lygus sugertų kvantų skaičiui:

$$\frac{dN_n}{dt} = (N_m - N_n)B_{nm}\rho(\widetilde{\nu}) - N_n A_{nm} = 0.$$
(2.40)

Esant termodinaminei pusiausvyrai, lygmenų *n* ir *m* užpildos tenkina Bolcmano skirstinį (žr. skyrių 2.3). Tuo atveju, kai lygmenų statistiniai svoriai yra vienodi ( $g_n = g_m$ ), tai:

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp(-\frac{\Delta E}{kT}).$$
(2.41)

Pasinaudojus Bolcmano skirstiniu, galima gauti sąryšį tarp Einšteino koeficientų:

$$A_{nm} = 8\pi h c \,\tilde{\nu}^3 B_{nm} \,. \tag{2.42}$$

Iš šio sąryšio seka, kad didėjant elektromagnetinės spinduliuotės dažniui, savaiminio spinduliavimo tikimybė sparčiai didėja priverstinio spinduliavimo tikimybės atžvilgiu. Sunkumai, atsirandantys projektuojant galingus mažo bangos ilgio lazerius, yra akivaizdi šio sąryšio iliustracija.

Elektromagnetinių bangų sugerties eksperimente eksperimentiškai matuojami sugertį charakterizuojantys dydžiai yra betarpiškai susiję su Einšteino koeficientu  $B_{mn}$ . Šis ryšys plačiau yra aprašytas 3.4 skyriuje.

#### 2.5. BORNO IR OPENHEIMERIO ARTINYS

Molekulės kaip mikrodalelės hamiltonianas yra užrašomas, susumavus ją sudarančių mikrodalelių (branduolių ir elektronų) kinetines ir visų galimų sąveikų tarp branduolių ir elektronų potencinę energiją:

$$H = T_e + T_b + U_{eb} + U_{ee} + U_{bb}$$
(2.43)

Esant fiksuotai branduolių padėčiai t.y.  $T_b = 0$  ir  $U_{bb} = const$ , egzistuoja nuostoviosios elektronų orbitos, aprašomos atitinkamomis tikrinėmis funkcijomis ir tikrinėmis energijomis:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e. \tag{2.44}$$

Čia

$$H_{e} = T_{e} + U_{eb} + U_{ee}.$$
 (2.45)

Šrėdingerio lygtis gali būti išspręsta tiksliai tik vienai mikrodalelei. Tikslus sprendinys nėra galimas jokiai molekulei. Net pati paprasčiausia jonizuota molekulė  $H_2^+$  yra sudary-

ta iš trijų dalelių - dviejų branduolių ir elektrono. Tačiau branduoliai yra žymiai sunkesni už elektronus ir juda žymiai lėčiau už juos, ir dėl to Šrėdingerio lygtį molekulei galima supaprastinti. Kadangi  $H_e$  fiksuotu laiko momentu priklauso nuo branduolių koordinačių (dėl nario  $U_{eb}$ ), tai ir elektronų tikrinės funkcijos ir nuostoviųjų energijos lygmenų išsidėstymas taip pat priklauso nuo branduolių išsidėstymo. Tačiau 1927 m. Bornas (M. Bohrn) ir Openheimeris (J. R. Oppenheimer) pasiūlė: dėl lėto branduolių judėjimo elektronų atžvilgiu elektronų nuostovieji energijos lygmenys priklauso nuo branduolių koordinačių tik kaip nuo parametrų. Ši prielaida dabar yra vadinama Borno ir Openheimerio artiniu. Remiantis šia prielaida, Šrėdingerio lygties molekulinei sistemai sprendimas supaprastėja.

Pavyzdžiui, naudojant ši artinį dviatomei molekulei, mes galime grafiškai atvaizduoti branduolių sąveikos potencinės energijos priklausomybę nuo atstumo tarp branduolių kiekvienai nuostoviajai elektroninei būsenai. Šis artinys galioja, kadangi elektronai greitai persiskirsto erdvėje, pakitus branduolių padėčiai, t.y. jie "seka" branduolių judėjimą. Dėl šios priežasties į  $E_e$  gali būti žiūrima kaip į potencinio lauko, kuriame juda branduoliai, sudedamąją dalį. Šrėdingerio lygtis branduolių judėjimui yra užrašoma taip:

$$H_b \psi_b = E_b \psi_b. \tag{2.46}$$

Čia

$$H_b = T_b + U_{bb} + E_e. (2.47)$$

Iš Borno ir Openheimerio artinio seka, kad pilnutinė molekulės banginė funkcija susideda iš dviejų dalių:

$$\psi = \psi_e(q, Q)\psi_b(Q). \tag{2.48}$$

Čia q yra elektronų koordinatės, o Q – branduolių koordinatės. Banginė funkcija  $\psi_e$  priklauso ir nuo elektronų koordinačių q, ir nuo branduolių koordinačių Q. Iš šios lygties seka, kad:

$$E = E_e + E_b. \tag{2.49}$$

Be to, branduolių banginė funkcija  $\psi_b$  gali būti išreikšta kaip virpesinės  $\psi_v$  ir rotacinės  $\psi_r$  dalių sandauga:

$$\psi_b = \psi_v \,\psi_r \,. \tag{2.50}$$

Tada

$$\psi = \psi_e \,\psi_v \,\psi_r \tag{2.51}$$

ir

$$E = E_e + E_v + E_r. \tag{2.52}$$

Jeigu molekulės branduoliai turi sukinį, tai tada molekulės banginė funkcija susidės ne iš trijų, bet iš keturių dalių. Dėl šios priežasties elektroninė, virpesinė, rotacinė ir branduolių magnetinio rezonanso spektrometrija gali būti nagrinėjamos atskirai. Naudojantis klasikinės mechanikos dėsniais, galima įvertinti elektroninės, virpesinės bei

rotacinės energijų santykinius dydžius. Elektrono virpesių potenciniame branduolių lauke klasikinis dažnis gali būti išreikštas:

$$\nu_{el} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{el}}{m_{el}}},$$
 (2.53)

o dviatomės molekulės branduolių virpesių dažnis:

$$v_{v} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{v}}{m_{red}}} \,. \tag{2.54}$$

Čia  $m_{red}$  yra molekulės redukuota masė. Kadangi elektronų ir branduolių judėjimas molekulėje vyksta tame pačiame Kulono (Caulomb) jėgų lauke, tai:

$$k_{el} \approx k_{\rm v} \,. \tag{2.55}$$

Tada virpesinės ir elektroninės energijų santykis

$$\frac{E_{\nu}}{E_{el}} = \frac{\nu_{\nu}}{\nu_{el}} \approx \sqrt{\frac{m_e}{m_{red}}}.$$
(2.56)

Panašiai samprotaujant galima įvertinti ir molekulės rotacinės energijos dydį. Molekulės sukimosi energija išreiškiama per jos judesio kiekio momentą  $M_r$ :

$$E_r = \frac{M_r^2}{2I}.$$
(2.57)

Čia *I* - molekulės inercijos momentas. Elektrono energija irgi gali būti išreikšta per jo orbitinį judesio kiekio momentą:

$$E_{el} = \frac{M_{orb}^2}{2m_e a^2}.$$
 (2.58)

Čia *a* - elektrono sukimosi orbitos spindulys. Judesio kiekio momentas elektronams ir branduoliams yra kvantuojamas panašiai:

$$M = \hbar \sqrt{J(J+1)}, J = 1, 2, \dots$$
 (2.59)

Vadinasi

$$M_{orb} \approx M_r \tag{2.60}$$

ir tada

$$\frac{E_r}{E_{el}} \approx \frac{m_e a^2}{I} = \frac{m_e a^2}{m_{red} a^2} = \frac{m_e}{m_{red}}.$$
(2.61)

Vandenilio molekulei  $m_{red} = m_H/2$ . Pasinaudojus (2.56) ir (2.61) gaunama, kad  $E_r: E_v: E_{el} = 1: 30: 900$ .

Iš eksperimentinių vandenilio molekulės spinduliavimo ir sugerties spektrų irgi galima įvertinti santykines energijų vertes. Yra žinoma, kad vandenilio dujų spinduliavimo spektro pirmosios Laimono (Lyman) serijos spektrinės linijos bangos skaičius  $\tilde{v} = 80000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 125 \text{ nm}$ ), sugerties spektro virpesinio šuolio dažnis  $\tilde{v}_v = 4000 \text{ cm}^{-1}$  ir

rotacinio šuolio dažnis  $\tilde{v}_r = 120 \text{ cm}^{-1}$ . Tokiu būdu, eksperimentinis energijų santykis vandenilio molekulei:  $(E_r : E_v : E_{el})_{\text{eksp}} = 1 : 33 : 660$ .

Taigi, remiantis teoriniais vertinimais ir eksperimentiniais faktais, galima teigti, kad  $E_{el}\rangle\rangle E_{v}\rangle\rangle E_{r}$ , ir Borno Openheimerio artinio taikymas molekulėms yra korektiškas.

## 3. DVIATOMIŲ MOLEKULIŲ VIRPESINIAI SPEKTRAI

#### 3.1. MOLEKULĖS SUSIDARYMAS. POTENCINĖ FUNKCIJA

Susidarant molekulei iš atomų, juose persiskirsto elektronų krūvio tankis. Šio persiskirstymo dėka susiformuoja dviejų tipų cheminis ryšys:

1. Joninis (heteropolinis) ryšys. Tai toks ryšys, kuriam susidarius, elektronus molekulėje galima suskirstyti į dvi grupes - visi elektronai priklauso vienam arba kitam atomui. Elektronai taip pasiskirstę, kad abu atomai yra jonizuoti priešingais krūviais ir traukia vienas kitą. Cheminis ryšys NaCl, KBr ir HCl molekulėse – tai yra tipiškas joninio ryšio pavyzdys.

2. Kovalentinis (atominis) ryšys. Tai toks ryšys, kuriam susidarius dalis elektronų pasidaro bendri abiem atomams, ir šie elektronai juda apie abu branduolius. Cheminis ryšys H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ir CN molekulėse yra kovalentinio cheminio ryšio pavyzdys. Daugiaatomėse molekulėse ne visada galima cheminius ryšius griežtai priskirti pirmam ar antram tipui, tada sakoma, kad toks cheminis ryšys turi ir joninio ir kovalentinio ryšio požymių. Borno ir Openheimerio artinys leidžia išspręsti Šrėdingerio lygtį molekulėje esantiems elektronams, kai branduolių padėtys yra fiksuotos. Šio artinio naudojimas yra korektiškas tik nuostoviojoje būsenoje esančiai molekulėi. Pavyzdžiui, nesužadintoje vandenilio molekulėje elektronai juda 1000 kartų greičiau už branduolius, ir nėra klaidinga nagrinėti elektronų judėjimą nejudančių branduolių atžvilgiu. Tačiau sužadintoms daugiaatomėms molekulėms ir nuostoviojoje būsenose esantiems katijonams šis artinis yra per grubus. Naudojant šį artinį, mes galime gauti molekulės potencinės energijos reikšmes, esant skirtingiems atstumams tarp branduolių. Molekulės potencinė energija yra sutarta vadinti



3.1 pav. Vandenilio molekulės potencinės funkcijos: (a) - 1s elektronų sukiniai antilygiagretūs; (b) - 1s elektronų sukiniai lygiagretūs;  $r_0$  pusiausvyrinis atstumas tarp branduolių;  $D_e$  – disociacijos energija

elektronų, esančių nuostoviojoje būsenoje, ir branduolių tarpusavio saveikos energijų sumą. Molekulės potencinės energijos priklausomybės nuo atstumo tarp branduolių kreivė yra vadinama molekulės potencinės energijos kreive (arba potencine funkcija). Molekulės nuostovioji būsena yra apibūdinama potencinės energijos minimumu. Vandenilio molekulei Šrėdingerio lygti 1927 metais išsprendė Haitleris (W. Heitler) ir Londonas (F. London). H<sub>2</sub> molekulės potencinės funkcijos yra pateiktos 3.1 pav. (a) kreivė, turinti minimumą ties  $r = r_e$ , atitinka dviejų elektronų vandenilio molekulėje potencinę funkcija, kai elektronų sukiniai yra antilygiagretūs, o (b) kreivė - potencinę funkciją, kai elektronų sukiniai yra lygiagretūs.

Dviatomėms molekulėms su daugiau elektronų Šrėdingerio lygties sprendimas yra komplikuotas, tačiau galima parodyti, kad potencinės funkcijos forma yra panaši, kaip

ir H<sub>2</sub> atveju. Detaliau dviatomių molekulių potencinės funkcijos yra išnagrinėtos 3.6 skyrelyje.

#### 3.2. HARMONINĖ SVYRUOKLĖ

Molekuliniais virpesiais yra vadinami periodiški molekulę sudarančių atomų judesiai, kuriems vykstant branduoliai juda vienas kito atžvilgiu taip, kad molekulės masių centras nekeičia savo padėties erdvėje. Klasikiniu tokio virpesio pavyzdžiu gali būti dviatomės molekulės atomų, kurių tarpusavio sąveika yra nusakoma jėgos konstanta *k*, taip vadinami **valentiniai virpesiai**. Vykstant valentiniams virpesiams, periodiškai kinta atstumas tarp chemine jungtimi sujungtų atomų. Valentinis virpesys schematiškai atvaizduotas 3.2 pav.



3.2 pav. Iš m<sub>1</sub> ir m<sub>2</sub> masių atomų sudarytos molekulės valentiniai virpesiai; (a) ir (c) – atomų kraštinės padėtys; (b) – pusiausviros padėtis

Jeigu branduolių virpesių amplitudė maža, tai jėga F, gražinanti atomus į pusiausvyros padėtį, pagal Huko (Hooke) dėsnį yra proporcinga atstumo tarp branduolių pokyčiui  $x = r - r_e$ :

$$F = -k x. \tag{3.1}$$

Čia k - cheminio ryšio jėgos konstanta, o minusas reiškia, kad jėga yra nukreipta į priešingą pusę negu atstumo tarp atomų pokytis. Jėgos konstanta k yra susijusi su cheminio ryšio stiprumu. 3.1 lentelėje yra pateiktos kai kurių dviatomių molekulių jėgos konstantos. Lentelės pradžioje yra pateiktos molekulės su vienguba chemine jungtimi, O<sub>2</sub> molekulėje yra dviguba cheminė jungtis, o CO ir N<sub>2</sub> molekulėse – triguba cheminė jungtis. Cheminių ryšių

jėgos konstantų dydis koreliuoja su cheminės jungties eile.

Molekulė	$k, N m^{-1}$	Molekulė	k, N m <sup>-1</sup>
Cl <sub>2</sub>	320	O <sub>2</sub>	1141
$F_2$	445	NO	1548
HC1	516	СО	1855
$H_2$	520	$N_2$	2241
HF	964		

3.1 lentelė. Kai kurių dviatomių molekulių jėgos konstantos

Virpesių metu, branduoliams priartėjus arčiausiai arba nutolus toliausiai vienas nuo kito, visa virpesių energija pereina į potencinę energiją U, o branduoliams esant pusiausvyrinio atstumo padėtyje - į kinetinę energiją T. Virpesių amplitudę galima padidinti, suteikus virpantiems branduoliams energijos iš šalies. Tokios sistemos virpesių dažnis apskaičiuojamas, išsprendus Lagranžo (Lagrange) judėjimo lygtį:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dT}{d\dot{x}}\right) + \frac{dU}{dx} = 0.$$
(3.2)

Kadangi jėga, kuria kūnas veikiamas potenciniame lauke, yra susijusi su potencine energija diferencialiniu sąryšiu:

$$F = -\frac{dU}{dx},\tag{3.3}$$

tai

$$dU = Fdx. \tag{3.4}$$

Įstačius F išraišką iš Huko dėsnio (3.1) ir suintegravus (3.4), gaunama:

$$U = \frac{1}{2}k x^2.$$
 (3.5)

Šios funkcijos grafikas yra parabolė. Jeigu virpesių energija, lyginant su molekulės disociacijos energija  $D_e$ , yra maža, tai tokius virpesius galima nagrinėti kaip harmoninės svyruoklės virpesius. Iš tiesų, anharmoninės potencinės funkcijos grafiko, pateikto 3.1 pav. (a), apatinė dalis savo forma yra artima parabolinės funkcijos formai. Masės mkūno, judančio greičiu v, kinetinė energija yra  $T = \frac{1}{2}mv^2$ . Mūsų nagrinėjamoje svyruoklėje juda du kūnai -  $m_1$  ir  $m_2$  masės branduoliai. Aprašyti tokios virpančios sistemos kinetinę energiją yra lengviau, įvedus **redukuotos masės** sąvoką. Redukuota masė  $m_{red}$ yra išreiškiama taip:

$$\frac{1}{m_{red}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \,. \tag{3.6}$$

Į dviejų dalelių virpesį galime žiūrėti kaip į vienos  $m_{red}$  masės kvazidalelės (t.y. įsivaizduojamos dalelės) virpesį. O parinkus koordinačių sistemą taip, kad x ašies kryptis sutaptų su kvazidalelės judėjimo kryptimi, harmoninės svyruoklės kinetinė energija gali būti užrašyta taip:

$$T = \frac{1}{2}m_{red} \left(\frac{dx}{dt}\right)^2.$$
 (3.7)

Čia  $\frac{dx}{dt}$  yra kvazidalelės judėjimo greitis, išreikštas kaip atstumo tarp branduolių išvestinė pagal laiką. Įstačius *U* ir *T* išraiškas į Lagranžo lygtį (3.2), gaunama:

$$m_{red} \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0.$$
 (3.8)

Šios lygties sprendinys yra:

$$x = Q\cos 2\pi v t \,. \tag{3.9}$$

Istačius šį sprendinį į (3.8), gaunama virpesių dažnio išraišką:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{red}}} \,. \tag{3.10}$$

25

Kaip jau buvo minėta anksčiau, virpesinėje spektrometrijoje dažniau vartojamas ne dažnis (išreiškiamas [Hz]), bet bangos skaičius  $\tilde{\nu}$ , kuris matuojamas nesisteminiu SI sistemos vienetu [cm<sup>-1</sup>]. Atitinkamai,  $\tilde{\nu}$ išraiška yra:

$$\widetilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{red}}}.$$
(3.11)

Naudojantis klasikine mechanika, galima įvertinti tik molekulės virpesių dažnį, tačiau negalima gauti tikslaus atsakymo apie virpesių energijos pokyčius dėl svyruoklės sąveikos su aplinka. Dabar jau yra gerai žinoma, kad mikrodalelių, esančių potenciniame lauke, energija gali būti tik tam tikro dydžio t.y. kvantuota. Griežtai kalbant, mikrodalelių judesių aprašymui klasikinė Lagranžo judėjimo lygtis netinka ir reikia naudoti kvantinę mechaninę Šrėdingerio lygtį.

#### **3.3. KVANTINIS MECHANINIS SPRENDINYS HARMONINEI SVYRUOKLEI**

Kiekviena dviatomėje molekulėje esanti mikrodalelė yra potenciniame lauke, sukurtame kitų toje molekulėje esančių mikrodalelių (branduolių ir elektronų). Norint charakterizuoti branduolių virpesius molekulėje reikia abiems branduoliams išspręsti Šrėdingerio lygtį. Įvedus redukuotos masės sąvoką, pakanka išspręsti Šrėdingerio lygtį  $m_{red}$  masės kvazidalelei:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{red}}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = \varepsilon\psi(x).$$
(3.12)

Tam reikia žinoti kvazidalelės potencinės energijos išraišką. Kaip buvo parodyta ankstesniame skyrelyje (žr. 3.1 pav. (a)), dviatomės molekulės potencinė funkcija (t.y. kvazidalelės potencinė energija) yra asimetrinė, tačiau daug svarbių išvadų apie dviatomės molekulės virpesius galima gauti, nagrinėjant artinį, kad potencinė funkcija yra simetrinė t.y., kad virpesiai yra harmoniniai. Harmoninių virpesių atveju tamprumo jėga f, veikianti atomus, yra aprašoma Huko dėsniu (3.1) ir potencinė funkcija (kreivė) yra parabolės formos. Įstačius potencinės energijos išraišką (3.5) į (3.12) gaunama:

$$\frac{\partial^2 \psi_{\nu}}{\partial x^2} + \left(\frac{2m_{red}E_{\nu}}{\hbar^2} - \frac{m_{red}kx^2}{\hbar^2}\right)\psi_{\nu} = 0.$$
(3.13)

Čia v yra virpesinis kvantinis skaičius,  $E_v$  – virpesinė energija ir  $\psi_v$  – virpesinė banginė funkcija. Šios lygties sprendiniai yra virpesinės energijos  $E_v$  leistinos vertės:

$$E_{\mathbf{v}} = h \, \mathbf{v} (\mathbf{v} + \frac{1}{2}), \quad (\mathbf{v} = 0, 1, 2, ...).$$
 (3.14)

Čia v yra virpesių dažnis, kuris klasikinėje mechanikoje yra išreiškiamas:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{red}}} \,. \tag{3.15}$$

Vadinasi, kuo didesnė cheminio ryšio jėgos konstanta ir kuo lengvesni atomai molekulėje, tuo bus didesnis virpesių dažnis. Virpesinis kvantinis skaičius v gali įgauti bet kokias sveikas teigiamas vertes 0, 1, 2, 3,... Kiekvieną virpesinės energijos leistiną vertę atitinka tikrinė banginė funkcija  $\psi_v(x)$ , kurios kvadratas nusako tikimybę rasti kvazidalelę taške x. 3.3 pav. schematiškai atvaizduota dviatomės molekulės potencinė funkcija, virpesiniai energijos lygmenys bei tikrinės



3.3 pav. Harmoninės svyruoklės potencinė funkcija, virpesiniai energijos lygmenys bei virpesinės tikrinės funkcijos

banginės funkcijos. Šie energijos lygmenys yra išsidėstę vienodais atstumais vienas nuo kito:  $E_{v+1}-E_v = hv$ . Pažymėtina, kad žemiausias lygmuo nėra potencinės duobės apačioje. Tai reiškia, kad molekulė visada turi virpesinės energijos. Tai prieštarauja klasikinės mechanikos išvadai, kad būsenose, atitinkančiose potencinės duobės dugną, virpesiai turėtų nevykti. Iš 3.3 pav. dar galima pastebėti keletą ypatybių:

1. Banginės funkcijos nėra lygios nuliui už parabolinės potencinės funkcijos ribų. Tai reiškia, kad tikimybė rasti kvazidalelę už potencinės duobės ribų nėra lygi nuliui;

2. Banginė funkcija ne visada įgauna maksimalią vertę ties klasikiniais posūkio taškais A ir B;

3. Tik esant didelėms virpesinio kvantinio skaičiaus v vertėms, tikimybė ( $\psi_v^2$ ) rasti branduolį didžiausia arti klasikinių posūkio taškų.

#### 3.4. INFRARAUDONOSIOS SPINDULIUOTĖS SUGERTIS

Molekulei pereinant iš vieno virpesinio energijos lygmens į kitą, vyksta elektromagnetinės spinduliuotės sugertis arba spinduliavimas. Išspinduliuotų ar sugertų elektromagnetinių bangų kvantų energija lygi energijos lygmenų, tarp kurių vyksta šuolis, energijų skirtumui. Su virpesiniais energiniais šuoliais susijusių kvantų energija yra intervale  $4 \cdot 10^{-24} \div 8 \cdot 10^{-23}$  kJ, o elektromagnetinių bangų dažniai -  $6000 \div 120000$  GHz. Kaip jau minėta anksčiau, dauguma molekulių virpesiniai šuolių yra  $200 \div 4000$  cm<sup>-1</sup> bangos skaičių intervale. Tai yra vidurinioji infraraudonoji (*middle infrared* MIR) elektromagnetinių bangų sritis. Norint registruoti virpesinius spinduliavimo spektrus reikia termiškai sužadinti aukštesnius virpesinius lygmenis. Tai gali sukelti molekulės disociaciją ir todėl virpesiniams šuoliams tirti dažniausiai yra registruojami sugerties, o ne spinduliavimo, spektrai. Eksperimentiškai yra pastebėta, kad vykstant spinduliuotės sugerčiai medžiagoje, jos intensyvumo santykinis sumažėjimas -dI/I yra proporcingas medžiagos sluoksnio storiui *l*:

$$-\frac{dI}{I} = bl. ag{3.16}$$

Čia proporcingumo koeficientas *b* yra vadinamas **sugerties koeficientu**. Išsprendę šią diferencialinę lygtį, gausime:

$$\ln \frac{I_0}{I} = bl . \tag{3.17}$$

Lambertas (J. H. Lambert) ir Bugeris (P. Bouguer) nustatė, kad koeficientas *b* nepriklauso nuo į medžiagą krintančios spinduliuotės stiprio bei spinduliuotės kelio ilgio medžiagoje ir išraiška (3.17) vadinama Lamberto ir Bugerio (Lambert-Bouguer) dėsniu. Dažniau yra naudojama išraiška, kurioje natūrinis logaritmas pakeistas dešimtainiu:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = al$$
. (3.18)

Čia koeficientas *a* yra vadinamas **dešimtainiu sugerties koeficientu.** Skaitine verte jis yra lygus vienetui padalintam iš tokio medžiagos sluoksnio storio, kurį perėjusios spinduliuotės stipris sumažėja dešimt kartų. Paminėtina, kad išraiškos (3.17) ir (3.18) galioja tik tada, kai į bandinį krintanti spinduliuotė  $I_0$  nėra intensyvi. Šis reikalavimas yra patenkinamas sugerties eksperimente naudojant šaltinius – šiluminius spindulius.

Apskaičiuojant sugerties koeficientą  $\alpha$  iš eksperimentinių sugerties spektrų, reikia atsižvelgti į tai, kad krintanti į bandinį spinduliuotė dalinai atsispindi nuo jo paviršiaus. Kadangi įvertinti atsispindėjusios spinduliuotės stiprį nėra lengva, tai matuojami spinduliuotės stipriai  $I_1$  ir  $I_2$ , spinduliuotei perėjus pro tos pačios medžiagos storio  $d_1$  ir  $d_2$  sluoksnius. Tada  $\alpha$  randamas iš sąryšio:

$$I_2 = I_1 \exp[-a(d_1 - d_2)].$$
(3.19)

Beras (A. Beer) eksperimentiškai įrodė, kad tirpaluose dešimtainis sugerties koeficientas *a* tiesiškai priklauso nuo spinduliuotę sugeriančios medžiagos koncentracijos tirpale:

$$a = \varepsilon c. \tag{3.20}$$

Čia dydis  $\varepsilon$  yra vadinamas moliniu sugerties koeficientu. Panaudojant šį koeficientą (3.18) galima perrašyti taip:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \, cl \,. \tag{3.21}$$

Ši lygtis, aprašanti elektromagnetinės spinduliuotės sugertį tirpaluose, yra vadinama **Lamberto, Bugero ir Bero dėsniu**. Molinis sugerties koeficientas yra spinduliuotę sugeriančios medžiagos charakteristika, ir jis yra spinduliuotės dažnio  $\nu$  (ar banginio skaičiaus  $\tilde{\nu}$ ) funkcija -  $\varepsilon = \varepsilon(\tilde{\nu})$ . Bero teiginys, kad *a* tiesiškai priklauso nuo spinduliuotę sugeriančios medžiagos (tirpinio) koncentracijos tirpale nėra teisingas didelės koncentracijos tirpalams. Esant didelėms koncentracijoms, nuotolis tarp spinduliuotę sugeriančių molekulių sumažėja ir molinis sugerties koeficientas pakinta. Be to, dažnai  $\varepsilon$  priklauso ir nuo tirpiklio.

Registruojant sugerties spektrus (žr. 3.4 pav.), yra matuojamas arba pralaidumas  $T = I/I_0$ (čia  $I_0$  - į bandinį kritusios spinduliuotės stipris ir I - per bandinį perėjusios spinduliuotės stipris), arba optinis tankis  $A = -log_{10}T$ . Bandinio optinis tankis yra proporcingas spinduliavimą sugeriančio tirpinio koncentracijai tirpale c ir spinduliuotės geometrinio kelio ilgiui bandinyje l:

$$A(\tilde{v}) = \varepsilon(\tilde{v})cl, \qquad (3.22)$$

Kadangi optinis tankis  $A(\tilde{v})$  yra bedimensinis dydis, tai iš (3.22) seka, kad  $\varepsilon(\tilde{v})$  turi dimensiją (koncentracija × ilgis)<sup>-1</sup>. Spektrometrijoje yra visuotinai priimta  $\varepsilon(\tilde{v})$  matavimo vienetu naudoti ne SI sistemos vienetą [mol<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>·cm<sup>-1</sup>]. Pralaidumas *T* yra bedimensinis dydis, tačiau dažniausiai jis yra matuojamas procentais:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \times 100\%.$$
(3.23)

Tarp optinio tankio ir pralaidumo (išreikšto procentais) egzistuoja paprastas ryšys:

$$A(\tilde{\nu}) = 2 - \log_{10}(T \times 100\%). \tag{3.24}$$



3.4 pav. Infraraudonosios sugerties eksperimento principinė schema. l-spinduliuotės kelio ilgis medžiagoje;  $I_0 - i$  bandinį kritusios spinduliuotės stipris; I – per bandinį perėjusios spinduliuotės stipris

IR sugerties spektro virpesinės juostos gali būti skirtingos formos ir pločio. 3.5 pav. yra pateikti du skirtingo pločio sugerties juostų pavyzdžiai.

Abi spektrinės juostos yra charakterizuojamos to paties dydžio moliniu sugerties koeficientu ties bangos skaičiumi, atitinkančiu juostos smailės padėtį ( $\varepsilon_{max}$ ), bet jų integriniai



3.5 pav. Dvi skirtingo pločio, bet vienodo  $\varepsilon_{max}$  sugerties spektrinės juostos, charakterizuojamos skirtingais integriniais moliniais sugerties koeficientais

moliniai sugerties koeficientai yra skirtingi. Būtent integriniai moliniai sugerties koeficientai  $\varepsilon_{int}$  yra tiesiogiai susiję su sugerties Einšteino koeficientais  $B_{nm}$ :

$$\varepsilon_{int} = \int_{\widetilde{v}_{i}}^{\widetilde{v}_{2}} \varepsilon(\widetilde{v}) d\widetilde{v} = \frac{N_{A}h\widetilde{v}_{nm}B_{nm}}{\ln 10}.$$
(3.25)

Čia indeksai *n* ir *m* nurodo šuolio pradinį ir galinį lygmenį charakterizuojančius kvantinius skaičius,  $\tilde{V}_{nm}$  yra spektrinės juostos smailės padėtis ir  $N_A$  – Avogadro skaičius. Taigi, fizikinę prasmę turi  $\varepsilon_{int}$ , o ne  $\varepsilon_{max}$ . Spektrinės sugerties juostos integrinis molinis sugerties koeficientas randamas suintegravus juostą visu kontūru. Tai nėra sunku atlikti panaudojant kompiuterį tuo atveju, kai tiriama spektrinė juosta yra nutolusi nuo kitų spektrinių juostų. Jeigu tiriama juosta yra dalinai persiklojusi su kitomis spektrinėmis juostomis, tai prieš integruojant, reikia atlikti matematinį juostų kontūrų atskyrimą. Šis atskyrimas nėra lengvas uždavinys ir sėkmingas jo sprendimas priklauso nuo eksperimentatoriaus patirties. 3.6 pav. yra pateiktas dviejų dalinai persiklojusių eksperimentinių IR sugerties juostų pavyzdys. Dažnai dėl įvairių eksperimentinių priežasčių bazinė spektrogramos linija nėra horizontali, todėl pirmiausia spektrą reikia pakoreguoti, eliminuojant bazinės linijos iškraipymus. Atlikus tokią korekciją, persiklojusios spektrinės juostos yra aproksimuojamos teoriniais kontūrais, taip parenkant jų parametrus (plotį, aukštį, smailės padėtį), kad gauti geriausia sutapimą su eksperimentine kreive. Tuo tikslu yra naudojami Gauso (Gauss) arba Lorenco (Lorentz) kontūrai. Šių kontūrų charakteristikos plačiau aprašytos 4.4 skyrelyje.



3.6 pav. (a) – Trimetilacto rūgšties garų eksperimentinio infraraudonosios sugerties spektro dalis; (b) – Tas pats spektras po bazinės linijos korekcijos (*baseline correction*); (c) – Dviejų Lorenco kontūrų suma; Brūkšnine linija yra pateikti 14,7 cm<sup>-1</sup>ir 25,4 cm<sup>-1</sup> pločio Lorenco kontūrai, kurių suma geriausiai sutampa su koreguotu eksperimentiniu spektru.

Einšteino koeficientai  $B_{nm}$  yra susiję su virpesinių energijos lygmenų, tarp kurių vyksta šuolis, banginėmis funkcijomis. Kvantinėje mechanikoje įrodyta, kad, vykstant priverstiniam šuoliui iš virpesinio energijos lygmens n į lygmenį m, šuolio tikimybė yra



3.7 pav. Harmoniniu artiniu nagrinėjamos dviatomės molekulės potencinė funkcija. Rodyklėmis pavaizduoti sugerties spektruose leistini virpesiniai šuoliai proporcinga taip vadinamam šuolio dipoliniam momentui  $\mathbf{R}_{nm}$ . Tai yra vektorinis dydis, apibrėžiamas kaip:

$$\mathbf{R}_{mn} = \int \boldsymbol{\psi}_m^* \boldsymbol{\mu} \boldsymbol{\psi}_n dx \,. \tag{3.26}$$

Čia  $\mu$  yra dipolinio momento operatorius ir x atstumo tarp branduolių pokytis, o indeksai m ir n yra žemesniojo ir aukštesniojo energijos lygmenų virpesiniai kvantiniai skaičiai. Jeigu šuolis yra virpesinis, tai visuotinai priimta vietoje indekso m naudoti indeksą V'', vietoje n - V'.

Dviatomių molekulių, sudarytų iš vienodų atomų, dipolinis momentas ir jo operatorius visada lygus nuliui, o tai reiškia, kad ir šuolio momentas  $\mathbf{R}_{v'v'}$  irgi lygus nuliui. Iš čia seka pirmoji atrankos taisyklė dviatomių molekulių IR sugerties spektrams – homobranduolinių dviatomių molekulių (molekulių sudarytų iš dviejų vienodų branduolių) virpesiai yra neaktyvūs IR sugerties spektruose - t.y. tokių molekulių IR sugerties spektrai yra negalimi. Dviatomių heterobranduolinių molekulių (molekulių, sudarytų iš

skirtingų branduolių) dipolinis momentas nelygus nuliui, ir jis kinta, keičiantis atstumui tarp branduolių. Dipolinio momento modulį galima išskleisti Teiloro eilute pusiausvyrinio atstumo  $r_e$  aplinkoje:

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_e x^2 + \dots,$$
(3.27)

Čia x yra atstumo tarp branduolių pokytis  $(r - r_e)$ . Pasinaudojus (3.27) ir (3.26), gaunama, kad šuolio dipolinio momento modulis lygus:

$$R_{v'v''} = \mu_e \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} dx + \left(\frac{dm_{red}}{dx}\right)_e \int \psi_{v'}^* x \psi_{v''} dx + \dots$$
(3.28)

Kadangi banginės funkcijos yra ortogonalios tai:

$$\int \psi_{v'}^{*} \psi_{v'} dx = 0, \qquad (3.29)$$

kai  $V' \neq V''$  ir tada

$$R_{\nu'\nu''} = \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \int \psi_{\nu'}^* x \psi_{\nu''} dx + \dots \qquad (3.30)$$

Šis integralas yra nelygus nuliui tik tuo atveju, kai  $\Delta v = \pm 1$ . Taigi, IR spektruose yra aktyvūs tik tie virpesiniai šuoliai, kuriems vykstant virpesinis kvantinis skaičius pakinta vienetu arba minus vienetu. Leistini dviatomių molekulių virpesiniai šuoliai sugerties spektruose schematiškai yra atvaizduoti 3.7 pav. Harmoninės svyruoklės atveju virpesiniai lygmenys yra išsidėstę vienodais atstumais ir visi leistini šuoliai yra vienodo dažnio. Registruojant IR sugerties spektrus normaliose temperatūrose daugiausia yra užpildyti žemesnieji virpesiniai lygmenys. Didėjant virpesiniam kvantiniam skaičiui v, v-tojo lygmens užpilda greitai mažėja pagal Bolcmano dėsnį. Dėl šios priežasties, pagrindinį indėlį į virpesinės IR sugerties spektrinės juostos stiprį įneša šuoliai tarp žemesniųjų virpesinių lygmenų. Jeigu šuolis vyksta ne iš žemiausiojo virpesinio lygmens, tai jo sąlygota sugerties spektrinė juosta yra vadinama **karštąja juosta**.

Atrankos taisyklė  $\Delta v = \pm 1$  leidžia nustatyti, ar virpesinis šuolis yra leistinas ar ne, tačiau neduoda informacijos apie spektrinės juostos stiprį. Norint įvertinti juostos stiprį, reikia nagrinėti šuolio momento modulio kvadratą  $|\mathbf{R}_{vv''}|^2$ , kuris priklauso nuo dipolinio momento išvestinės  $(d\mu/dx)_e^2$  ir yra susijęs su Einšteino koeficientu  $B_{vv''}$  sąryšiu:

$$B_{v'v''} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\varepsilon_0)3h^2} |\mathbf{R}_{v'v''}|.$$
(3.31)

Dipolinio momento išvestinę pagal atstumą tarp branduolių galima rasti, žinant  $\mu$  priklausomybę nuo šio atstumo.

Tipiška šios priklausomybės kreivės, gautos iš kvantinių mechaninių skaičiavimų, forma yra pateikta 3.8 pav. Iš jos matyti, kad dipolinio momento išvestinės pagal tarpbranduolinį atstumą dydis labai priklauso nuo pusiausvyrinio atstumo padėties. Jeigu molekulės dipolinis momentas yra didžiausias ties pusiausvyriniu tarpbranduoliniu atstumu, tai dipolinio momento išvestinė bus artima nuliui, ir atitinkama sugerties spektrinė juosta - labai silpna. Tos pačios medžiagos molekulių tarpbranduolinis atstumas labai priklauso nuo medžiagos agregatinės būsenos. Dėl šios priežasties virpesinių sugerties juostų integrinis molinis sugerties koeficientas priklauso nuo medžiagos agregatinės būsenos.



3.8 pav. Dviatomės molekulės, sudarytos iš skirtingų atomų, dipolinio momento priklausomybė nuo tarpbranduolinio atstumo

#### 3.5. RAMANO SKLAIDA

Ramano sklaidos reiškinį teoriškai numatė Smekala (A. Smekal) 1923 metais, bet pirmą kartą Ramanas (C. V. Raman) jį pastebėjo eksperimentiškai tik 1928 m. ir reiškinys buvo pavadintas jo vardu. **Ramano sklaidą** galima apibūdinti kaip netamprią fotonų sklaidą medžiagoje. Pirmieji Ramano sklaidos žadinimo eksperimentai buvo atlikti, naudojant lęšiu į bandinį sufokusuotą per filtrą prasklidusį saulės spindulių pluoštelį. Išsklaidytos šviesos spalvos pokytis buvo stebimas vizualiai. Šiuos vizualinio stebėjimo rezultatus Ramanas nedelsiant paskelbė mokslinėje spaudoje, ir taip buvo užfiksuotas atradimas. Vėliau jis užregistravo benzeno ( $C_6H_6$ ), anglies tetrachlorido ( $CCl_4$ ) ir kitų medžiagų sklaidos spektrus, naudodamas gyvsidabrio lempą ir prizminį spektrografą.

Išsamiai sklaidos mechanizmą aprašo kvantinė mechaninė sklaidos teorija, tačiau pagrindiniai sklaidos dėsningumai gali būti nusakyti, naudojant klasikinės mechanikos dėsnius. Molekulė, patekusi į viendažnės elektromagnetinės bangos kintantį elektrinį lauką, poliarizuojasi. Indukuotas dipolinis momentas yra proporcingas elektrinio lauko stipriui:

$$\boldsymbol{\mu}_{ind} = \boldsymbol{\alpha} \, \mathbf{E} \,. \tag{3.32}$$

Čia  $\alpha$  yra molekulės poliarizuojamumas. Elektromagnetinės bangos sukurto elektrinio lauko stipris fiksuotame erdvės taške yra periodinė laiko funkcija:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi v_0 t) \tag{3.33}$$

Taigi, indukuotas dipolinis momentas taip pat yra periodinė laiko funkcija. Dipolis, kurio dipolinis momentas kinta dažniu  $v_0$ , spinduliuos tokio paties dažnio elektromagnetines bangas. Šio nepakitusio dažnio antrinis dipolinis spinduliavimas yra vadinamas Reilėjaus (Rayleigh) sklaida. Tačiau, kaip išnagrinėjome anksčiau, dviatomėje molekulėje branduoliai visada virpa tam tikru dažniu  $v_v$ , kuris priklauso nuo cheminės jungties "kietumo". Vykstant virpesiams, atstumo tarp branduolių priklausomybė nuo laiko yra periodinė funkcija:

$$x = x_0 \cos[(2\pi v_v t) + \varphi_0].$$
(3.34)

Čia x yra nuokrypis nuo pusiausvyros padėties ,  $x_0$  - virpesių amplitudė (t.y. didžiausias nuokrypis nuo pusiausviros padėties) ir  $\varphi_0$  – virpesių pradinė fazė. Kintant molekulėje atstumui tarp branduolių, jos sugebėjimas poliarizuotis t.y. poliarizuojamumas  $\alpha$  irgi kinta. Esant mažai virpesių amplitudei, poliarizuojamumo modulis gali būti išskleistas Teiloro eilute pusiausvirojo atstumo  $r_e$  aplinkoje:

$$\alpha = \alpha_{e} + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_{e} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^{2}\alpha}{dx^{2}}\right)_{e} x^{2} + \dots \qquad (3.35)$$

Tada, naudojantis (3.32) ir (3.35), indukuoto dipolinio momento modulis gali būti išreikštas:

$$\mu_{ind} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x_0 \cos(2\pi v_v t + \varphi)\right] E_0 \cos(2\pi v_o t).$$
(3.36)

Čia yra atmesti aukštesnės eilės Teiloro eilutės (3.35) nariai. Atlikus matematinius veiksmus šioje išraiškoje, atsiranda dviejų kosinusų sandauga, kuri pagal trigonometronę formulę  $\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)]$  gali būti pakeista į kosinusų sumą ir tada iš (3.36) gaunama:

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x_0 E_0 \cdot \cos 2\pi \left[\left(v_0 + v_v\right)t + \varphi_0\right] + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x_0 E_0 \cos\left[2\pi \left(v_0 - v_v\right)t + \varphi_0\right].$$
(3.37)

Tokiu būdu, dviatomėje molekulėje indukuotas dipolinis momentas kinta dažniais  $v_0$ ,  $(v_0+v_v)$  ir  $(v_0-v_v)$ . Pirmasis narys formulėje nusako nepakitusio **dažnio Reilėjaus** sklaidą, o antrasis ir trečiasis - Ramano anti-Stokso bei Ramano Stokso sklaidą. Kadangi molekulių virpesių dažniai  $v_v$  yra žymiai mažesni už Ramano sklaidą žadinančios spinduliuotės dažnį  $v_0$ , tai šią sklaidą galima įvardinti, kaip žadinančios spinduliuotės dažnio moduliaciją molekulės virpesių dažniu.

Kaip seka iš (3.36) sąryšio, Ramano sklaidą nusako dvi skirtingos dažnių kombinacijos - sudėtis ir atimtis, dėl to mokslinėje literatūroje (dažniausiai rusų kalba parašytuose leidiniuose) kartais šiai sklaidai apibūdinti yra naudojamas kombinacinės šviesos sklaidos terminas. Ramano sklaida yra dvifotonis efektas - t.y. "sugeriamas"  $v_0$  dažnio kvantas ir išspinduliuojamas ( $v_0$ - $v_v$ ) arba ( $v_0$ + $v_v$ ) dažnio kvantas. "Sugertis" vyksta, molekulei pereinant iš nesužadintos elektroninės būsenos virpesinio lygmens į virtualųjį lygmenį. Šio virtualaus lygmens gyvavimo trukmė yra labai maža ( $\approx 10^{-14}$  s) ir, kadangi tai yra ne nuostovusis lygmuo, tai "sugertis", o tuo pačiu ir sklaidos spinduliuotė - labai silpna. Paminėtina, kad toks virtualusis energijos lygmuo gali susidaryti bet kurioje vietoje, t.y. Ramano ir Reilėjaus sklaida vyksta, paveikus molekulių sistema bet kokio dažnio elektromagnetine spinduliuote.

3.9 pav. yra schematiškai atvaizduoti dviatomės molekulės Ramano šuoliai bei atitinkamos Ramano sklaidos juostos. Suminio dažnio ( $v_0 + v_v$ ) spektrinė **Ramano anti-Stokso juosta** visada yra mažiau intensyvi negu skirtuminio ( $v_0 - v_v$ ) dažnio spektrinė **Ramano Stokso juosta**. Taip yra todėl, kad visi virpesiniai energiniai šuoliai, sąlygojantys anti-Stokso Ramano juostos stiprį, vyksta iš sužadintų virpesinių lygmenų ( $v \ge 1$ ). Į Ramano Stokso spektrinės juostos stiprį pagrindinį indėlį įneša energinis šuolis iš nesužadinto virpesinio lygmens (v = 0). Šio lygmens užpilda yra didesnė už kitų virpesinių lygmenų užpildą kai sistemoje yra termodinaminė pusiausvyra.

Paminėtina, kad eksperimentiškai užregistruotame spektre  $v_0$  dažnio spektrinė juosta visada gerokai ( $10^3 \div 10^6$  kartų) intensyvesnė už spektrinės Ramano juostas. Taip yra todėl, kad ties šiuo dažniu yra ne tik spektrinė Reilėjaus juosta, bet ir taip vadinama Tindalio sklaidos juosta. Griežtai kalbant, nėra tokio bandinio, kuris būtų optiškai vienalytis. Nevienalytėje aplinkoje šviesa arba difraguoja, arba atsispindi nuo makrodalelių ir



3.9 pav. Ramano šuolių energinė diagrama (a) ir dviatomės molekulės Ramano spektras (b). Brūkšnine linija yra pavaizduoti virtualieji energijos lygmenys

tokiu būdu išbarstoma visomis kryptimis. Tai ir yra Tindalio sklaida. Taip šviesa barstoma drumstose (emulsijose, suspensijose) bei skaidriose, bet optiškai nevienalytėse aplinkose. Skaidriose medžiagose optinio nevienalytiškumo priežastimi yra molekuliniai Brauno judesiai, dėl kurių susidaro tankio fliuktuacijos. Taigi, Tindalio sklaidos spektrinė juosta sutampa su Reilėjaus sklaidos juosta, kas yra problema, eksperimentiškai tiriant Reilėjaus sklaidą. Tindalio sklaidą galima sumažinti, prieš eksperimentą išvalant tiriamą medžiagą nuo priemaišų. Tam yra dažniausiai naudojami vakuuminės distiliacijos arba sublimacijos metodai.

Analogiškai, kaip ir sugerties atveju, - Ramano juostų stipris yra nusakomas Ramano šuolio momentu  $\mathbf{R}_{yy'}$ , kurio modulis lygus

$$R_{vvr} = const \cdot \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e \int \psi_{v}^* x \psi_{v} dx + \dots$$
 (3.38)

Norint įvertinti juostos stiprį, reikia nagrinėti šuolio dipolinio momento kvadratą  $R_{vv'}^2$ , kuris Ramano sklaidos atveju priklauso nuo molekulės poliarizuojamumo išvestinės  $(d\alpha/dx)_e^2$ . Poliarizuojamumo išvestinę pagal tarpbranduolinį atstumą galima rasti, žinant  $\alpha$  priklausomybę nuo šio atstumo. Ši priklausomybė randama iš kvantinių mechaninių skaičiavimų, ir tipinė šios priklausomybės kreivės forma yra pateikta 3.10 pav.  $(d\alpha/dr)_e$


3.10 pav. Dviatomės molekulės poliarizuojamumo priklausomybė nuo tarpbranduolinio atstumo

beveik nepriklauso nuo pusiausvyrinio atstumo tarp branduolių. Vadinasi ir Ramano sklaidos spektrinių juostų stipris nelabai priklauso nuo medžiagos agregatinės būsenos. Ramano sklaidos stipris 10<sup>7</sup>÷10<sup>8</sup> kartų yra mažesnis už sklaidą žadinančios spinduliuotės stiprį, todėl Ramano spektrų žadinimui reikalingi galingi viendažnės elektromagnetinės spinduliuotės šaltiniai. Šiuos reikalavimus atitinka lazeriai, kurie dažniausiai ir naudojami Ramano sklaidos eksperimentuose.

Reikia paminėti, kad molekulės sukamasis judėjimas irgi moduliuoja jos poliarizuojamumą, dėl to yra galimi rotaciniai Ramano sklaidos spektrai. Daugiaatomėje molekulėje, skirtingai negu dviatomėje, branduoliai virpa ne vienu, bet keliais skirtingais dažniais. Dėl to šių molekulių Ramano ir IR spektrai yra žymiai sudėtingesni negu dviatomių molekulių virpesiniai spektrai. Daugiaatomių molekulių virpesiniai spektrai yra išnagrinėti kituose šio leidinio skyriuose.

# 3.6. VIRPESIŲ ANHARMONIŠKUMAS

Naudojant dipolinio momento ir poliarizuojamumo išraiškas (3.27) ir (3.35), harmoniniame artinyje atmesti aukštesnės eilės nariai ir atsižvelgta tik į jų priklausomybę nuo x. Griežtai kalbant,  $\mu$  ir  $\alpha$  priklauso ir nuo aukštesniųjų narių, ir ši priklausomybė yra vadinama **elektriniu anharmoniškumu**. Dėl anharmoniškumo atrankos taisyklė  $\Delta v = \pm 1$  pasikeičia į taisyklę  $\Delta v = \pm 1,2,3,...$  Spektrinės juostos, sąlygotos šuolių su  $\Delta v = \pm 2,3,...$ , yra vadinamos **virštoniais**.

Elektrinis molekulių anharmoniškumas yra nežymus, ir todėl jo sąlygotų virštonių stipris yra mažas. Didesnę reikšmę turi taip vadinamas mechaninis anharmoniškumas t.y. Huko dėsnio negaliojimas, esant didelei virpesių amplitudei. Tai yra akivaizdu, nes yra žinoma, kad padidėjus molekules virpesių amplitudei, molekulė gali disocijuoti. Vadinasi, didėjant atstumui tarp branduolių, potencinė energija turi artėti prie disociacijos energijos  $U = D_e$ . Visų molekulių virpesiai yra daugiau ar mažiau anharmoniniai. Dviatomės molekulės potencinė funkcija ir virpesinės energijos lygmenys yra atvaizduoti 3.11 pav.



3.11 pav. Harmoniniu (a) ir anharmoniniu (b) artiniu nagrinėjamos dviatomės molekulės potencinės funkcijos, virpesiniai energiniai lygmenys ir sugerties spektruose leistini virpesiniai šuoliai

Dėl mechaninio anharmoniškumo virpesinių lygmenų energija pakinta, ir virpesinių termų energija sumažėja:

$$G(\mathbf{v}) = \tilde{v}_{e}(\mathbf{v} + \frac{1}{2}) - \tilde{v}_{e}x_{e}(\mathbf{v} + \frac{1}{2})^{2} + \tilde{v}_{e}y_{e}(\mathbf{v} + \frac{1}{2})^{3} + \tilde{v}_{e}z_{e}(\mathbf{v} + \frac{1}{2})^{4} + \dots$$
(3.38)

Anharmoniškumo konstanta  $\tilde{v}_e x_e$  visoms molekulėms yra neigiama, dėl to prieš antrąjį narį (3.38) išraiškoje visada yra minuso ženklas. Kitos anharmoniškumo konstantos gali būti teigiamos arba neigiamos. Anharmoniškumo konstantos yra mažos, lyginant su  $\tilde{v}_e$ . Pavyzdžiui, druskos rūgščiai <sup>1</sup>H<sup>35</sup>Cl:  $\tilde{v}_e = 2990,946$  cm<sup>-1</sup>,  $\tilde{v}_e x_e = 52,8186$  cm<sup>-1</sup>,  $\tilde{v}_e y_e = 0,2244$  cm<sup>-1</sup> ir  $\tilde{v}_e z_e = -0,0122$  cm<sup>-1</sup>. Molekulės, kurioje vyksta anharmoniniai virpesiai, (anharmoninės svyruoklės) virpesiniai lygmenys konverguoja į disociacijos energiją  $D_e$ , virš kurios virpesiniai lygmenys pereina į kontinuumą. Kadangi žemiausio virpesinio lygmens (v = 0) energija nelygi nuliui, tai anharmoninei svyruoklei, skirtingai negu harmoninei, iš eksperimento negalima tiesiogiai nustatyti  $\tilde{v}_e$ . Eksperimentiškai matuojamiems bangos skaičiams, atitinkantiems sugerties šuolius (v+1) $\leftarrow v$ , galioja sąryšis:

$$\tilde{v} = G(v+1) - G(v) = \tilde{v}_e - \tilde{v}_e x_e(2v+2) + \tilde{v}_e y_e(3v^2 + 6v + \frac{13}{4}) + \dots$$
(3.39)

Norint nustatyti  $\tilde{v}_e$  ir  $\tilde{v}_e x_e$ , reikia užregistruoti mažiausiai dvi spektrines juostas atitinkančias šuolius:

$$\widetilde{\nu}_0 = G(1) - G(0) \text{ ir } \widetilde{\nu}_1 = G(2) - G(1).$$
 (3.40)



3.12 pav. Virpesinio šuolio  $v \rightarrow (v+1)$  bangos skaičiaus priklausomybė nuo virpesinio kvantinio skaičiaus v (taškine linija yra atvaizduota priklausomybės aproksimacija tiese)

Atsižvelgiant į anharmoniškumą, spektrinių termų G(v) priklausomybė nuo virpesinio kvantinio skaičiaus v nėra tiesinė. Ši priklausomybės yra grafiškai atvaizduota 3.12 pav. Šios priklausomybės kreivės ir koordinačių ašių ribojamas plotas skaitine verte yra lygus disociacijos energijai  $D_0$ . Iš 3.12 pav. matyti, kad:

$$D_0 = \sum_{\nu=0}^{\nu_{max}} \widetilde{\nu}_{\nu} \tag{3.41}$$

Aproksimavus 3.12 pav. pateiktą kreivę tiese, šios tiesės ribojamas plotas gali būti rastas pagal trikampio ploto formulę:

$$D_0 = \frac{1}{2} \widetilde{\nu}_0 \times \mathbf{V}_{max} \,. \tag{3.42}$$

Čia  $v_{max}$  - maksimali v reikšmė, kuriai esant virpesiniai lygmenys pereina į kontinuumą, t.y. atstumas tarp gretimų virpesinių lygmenų pasidaro lygus nuliui.  $v_{max}$  randamas iš są-ryšio:

$$G(\mathbf{v}_{\max}) - G(\mathbf{v}_{\max} - 1) =$$

$$\widetilde{v}_{e} - \widetilde{v}_{e} x_{e} (2 \mathbf{v}_{\max} + 2) + \widetilde{v}_{e} y_{e} (3 \mathbf{v}_{\max}^{2} + 6 \mathbf{v}_{\max} + \frac{13}{4}) + \dots = 0$$
(3.43)

ir, atmetus aukštesnės eilės anharmoniškumo konstantas, apytiksliai lygus:

$$\mathbf{v}_{max} \approx \frac{1}{2} \frac{\widetilde{\mathbf{v}}_{e}}{\widetilde{\mathbf{v}}_{e} \mathbf{x}_{e}}$$
(3.44)

Įstačius (3.44) į (3.42) gausime, kad:

$$D_0 \approx \frac{1}{4} \frac{\tilde{v}_e^2}{\tilde{v}_e x_e}.$$
(3.45)

39

 $D_e$ - disociacijos energija potencinės duobės "dugno" atžvilgiu yra šiek tiek didesnė negu  $D_o$ :

$$D_e \approx \frac{1}{4} \frac{\widetilde{v}_e^2}{\widetilde{v}_e x_e} + \frac{1}{2} \widetilde{v} - \frac{1}{4} \widetilde{v}_e x_e$$
(3.46)

3.12 pav. pateiktos aproksimacijos tiesės ribojamas plotas yra mažesnis už tikrąjį, ir tai reiškia, kad suskaičiuota pagal (3.45)  $D_0$  vertė visada būna mažesnė už tikrąją. Disociacijos energija  $D_e$  nepriklauso nuo izotopinio branduolių pakeitimo molekulėje, kadangi potencinės energijos kreivė ir taip pat cheminio ryšio stipris nepriklauso nuo neutronų skaičiaus branduolyje. Tačiau virpesių dažnis ir virpesinių lygmenų išsidėstymo tankis priklauso nuo branduolių masės, vadinasi, ir  $D_0$  priklauso nuo izotopinių pakaitalų. Pavyzdžiui, klasikinis virpesių dažnis (bangos skaičius)  $\tilde{v}_e^{-2}H_2$  yra  $\sqrt{2}$  karto mažesnis už  ${}^{1}H_2$ . Svarbi izotopinės  $D_0$  priklausomybės pasekmė yra tai, kad, jeigu, vykstant cheminei reakcijai, nutraukiamas cheminis ryšys, tai sunkesnieji izotopiniai pakaitalai sumažina reakcijos greitį. Tai ypač būdinga lengvoms molekulėms.

Anharmoninę potencinę funkciją galima aprašyti matematine formule. 1929 m. Morzė (Morse) pasiūlė, kad potencinė funkcija gali būti aprašyta tokia empirine formule:

$$U(x) = D_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_0)} \right]^2.$$
(3.47)

Funkcija U(x) yra vadinama Morzės potencialu. r yra atstumas tarp branduolių,  $r_0$  – pusiausvirasis atstumas tarp branduolių ir a – konstanta, proporcinga cheminės jungties jėgos konstantai k:

$$a = \frac{k}{2D_e}.$$
(3.48)

Konstanta a ir disociacijos energija  $D_e$  yra skirtingos įvairioms molekulės elektroninėms būsenoms.

Įstačius Morzės potencialą į Šrėdingerio lygtį ir išsprendus ją, gaunami virpesiniai termai su anharmoniškumo konstanta  $\tilde{v}_e x_e$ , tačiau nėra aukštesnės eilės anharmoniškumo konstantų  $\tilde{v}_e y_e$  ir  $\tilde{v}_e z_e$ . Dėl šios priežasties Morzės potencialo taikymas kiekybinei virpesinių termų analizei yra ribotas. Tokiai analizei yra naudojamos sudėtingesnės potencinės funkcijos.

# 4. DVIATOMIŲ MOLEKULIŲ ROTACINĖ IR VIRPESINĖ ROTACINĖ SPEKTROMETRIJA

# 4.1. KIETASIS SUKTUKAS

Nagrinėjant molekulų sukimąsi, dažnai yra naudojamas artinys, kad sukimosi metu atstumai tarp molekulę sudarančių atomų nekinta, t.y. molekulė yra "kieta". Šis artinys yra vadinamas kietojo suktuko artiniu.

Besisukančio kūno kinetinė energija klasikinėje mechanikoje yra išreiškiama:

$$T = \frac{1}{2}I\omega^2. \tag{4.1}$$

Čia *I* yra molekulės inercijos momentas sukimosi ašies atžvilgiu ir  $\omega$  - besisukančios molekulės kampinis greitis. Sistemos, susidedančios iš diskretinių dalelių, inercijos momentas

$$I = \sum_{i} m_i r_i^2 \,. \tag{4.2}$$

Čia  $m_i$  yra *i*-tosios dalelės masė ir  $r_i$  - *i*-tosios dalelės trumpiausias atstumas iki sukimosi ašies.

Dujų fazėje molekulės tarpusavyje mažai sąveikauja, ir jų judėjimą galima nagrinėti kaip laisvųjų dalelių judėjimą. Iš klasikinės mechanikos yra žinoma, kad visos laisvai besisukančio kūno sukimosi ašys kertasi viename taške, kuris yra vadinamas kūno masės centru. Dviatomei molekulei (4.1 pav.) masės centro padėtis randama, naudojantis sąryšiu:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 . (4.3)$$



4.1 pav. Dviatomės molekulės masės centro vieta (taškas C)

Kadangi  $r_1 + r_2 = r$ , tai:

$$r_{1} = \frac{m_{2}r}{m_{1} + m_{2}}$$

$$r_{2} = \frac{m_{1}r}{m_{1} + m_{2}}$$
(4.4)

Įstačius  $r_1$  ir  $r_2$  išraiškas į (4.2), gaunama:

$$I = \frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} r^2 + \frac{m_1^2 m_2}{(m_1 + m_2)^2} r^2 = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} r^2.$$
(4.5)

Pasinaudojus redukuotos masės apibrėžtimi (3.6), įvesta ankstesniame skyriuje, (4.5) galima užrašyti:

$$I = m_{red} r^2. (4.6)$$

Naudojantis klasikinės mechanikos artiniu, kampinis greitis  $\omega$  gali įgauti bet kokias skaitines vertes, tačiau ši išvada nebegalioja mikrodalelių atveju. Norint suskaičiuoti leistinės sukimosi energijos vertes molekulei, reikia išspręsti Šrėdingerio lygtį. Tačiau kelias naudingas kokybines išvadas galima padaryti be šios lygties sprendimo, pritaikius besisukančiai molekulei Boro (Bohr) judesio kiekio momento kvantavimo sąlygą:

$$I\omega = J \frac{h}{2\pi}, J = 0, 1, 2, \dots$$
 (4.7)

Čia *J* yra vadinamas rotaciniu kvantiniu skaičiumi. Tada kvantuota rotacinė energija išreiškiama taip:

$$E_r = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}\frac{(I\omega)^2}{I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J^2.$$
 (4.8)

Tikslesnės leistinės rotacinės energijos vertės, gautos išsprendus Šrėdingerio lygtį, šiek tiek skiriasi nuo (4.8):

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$
(4.9)

arba, išreiškus rotacinę energiją atvirkštiniais centimetrais,

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 cI} J(J+1) \ [\text{cm}^{-1}]. \tag{4.10}$$

Pirmasis šios išraiškos narys dažnai žymimas simboliu B:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \, [\text{cm}^{-1}] \tag{4.11}$$

ir vadinamas rotacine konstanta. Naudojant šį pažymėjimą, (4.10) galima užrašyti:

$$E_r = BJ(J+1) \text{ [cm}^{-1}\text{]}.$$
 (4.12)

Rotacinė energija netiesiškai priklauso nuo rotacinio kvantinio skaičiaus *J*. Atstumai tarp gretimų rotacinių lygmenų didėja, didėjant *J* skaitinėms vertėms.

Elektromagnetinių bangų kvantai yra sugeriami arba spinduliuojami, pereinant molekulei iš vieno energijos lygmens į kitą. Norint suprasti rotacinių spektrų dėsningumus, reikia žinoti ne tik rotacinės energijos matematines analitines išraiškas, bet ir rotacinių lygmenų užpildą. Naudojantis vandenilio atomo Boro teorijos išvadomis, galima teigti, kad molekulėms yra kvantuojamas ne tik judesio kiekio momentas, bet ir jo projekcija išskirta kryptimi. Ši taip vadinama erdvinio kvantavimo sąlyga yra:

$$(P_J)_z = M_J \hbar. \tag{4.13}$$

Čia erdvinio kvantavimo kvantinis skaičius  $M_J = J, J-1,..., -J$ . Jeigu toje erdvės vietoje, kurioje yra lokalizuota besisukanti molekulė, nėra išskirtos krypties (pvz., nėra nei elektrinio nei magnetinio lauko), tai judesio kiekio momento projekcijos kvantavimas nepakeičia rotacinių energijos lygmenų išsidėstymo, o tik sąlygoja šių lygmenų 2J+1 eilės išsigimimą. Rotacinių lygmenų schematinė diagrama yra pateikta 4.2 pav. Atsižvelgus į



4.2 pav. Kietojo suktuko artiniu nagrinėjamos dviatomės molekulės rotacinių lygmenų išsidėstymo schematinė diagrama

išsigimimą bei lygmenų užpildą pagal Bolcmano skirstinį, *J*-tojo rotacinio lygmens užpilda bus:

$$N_{J} = (2J+1)N_{0} \exp\left[-J(J+1)h^{2} / 8\pi^{2}IkT\right].$$
(4.14)

Į kiekvieno rotacinio energijos lygmens  $N_j$  užpildą reikia atsižvelgti, nustatant rotacinių spektrinių linijų, susijusių su energiniais šuoliais iš šio lygmens, stiprį.

# 4.2. DVIATOMIŲ IR TIESINIŲ MOLEKULIŲ ROTACINIAI SPEKTRAI

# 4.2.1. ROTACINIAI ŠUOLIAI

Ankstesniame skyrelyje mes išvedėme rotacinių lygmenų kvantavimo sąlygą (4.12). Dažnai spektrometrijoje vietoje rotacinės energijos  $E_r$  termino naudojamas rotacinio termo terminas. **Rotacinis termas** yra žymimas simboliu F(J) ir yra lygus:

$$F(J) = BJ(J+1) \tag{4.15}$$

Iš kvantinės mechanikos žinoma, kad kiekviena rotacinė energinė būsena yra charakterizuojama bangine funkcija, ir šuolis iš vienos būsenos į kitą yra nusakomas šuolio momentu  $R_r$ :

$$R_{r'r''} = \int \psi_{r'}^* \mu \,\psi_{r'} dx + \dots, \qquad (4.16)$$

čia  $\psi'_r$  ir  $\psi''_r$  yra aukštesniojo ir žemesniojo rotacinių lygmenų banginės funkcijos. Iš šio sąryšio galima gauti spektrines atrankos taisykles. Sugerties spektruose yra leistinas toks rotacinis šuolis, kuriam  $R_{r'r'} \neq 0$ . Tik dviatomėms molekulėms, nuostoviojoje būsenoje turinčioms pastovų dipolinį momentą ( $\mu_0 \neq 0$ ), yra leistini rotaciniai šuoliai, kai  $\Delta J = \pm 1$ ir  $\Delta M_J = 0, \pm 1$ . Antroji taisyklė turi prasmę tik tuo atveju, kai molekulė yra išoriniame magnetiniame arba elektriniame lauke.

Taigi, rotaciniai sugerties spektrai gali būti stebimi tik heteroatomėms dviatomėms molekulėms, tokioms kaip CO, NO, HF ar HD. Dviatomės molekulės, sudarytos iš vienodų atomų, rotacinių sugerties spektrų neturi (pvz. H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ir pan.). Minėtos atrankos taisyklės galioja ir tiesinėms daugiaatomėms molekulėms. Galima užregistruoti tik nesimetrinių daugiaatomių tiesinių molekulių (t.y. tokių, kurios neturi simetrijos centro) rotacinius spektrus. Atrankos taisyklė  $\Delta J = +1$  charakterizuoja sugertį,  $\Delta J = -1$  - spinduliavimą.

Rotacinio šuolio bangos skaičius randamas iš sąryšio:

$$\widetilde{\nu} = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1).$$
(4.17)

Čia paprastumo dėlei žemesniojo rotacinio lygmens rotacinis kvantinis skaičius žymimas J, o ne J'', o aukštesniojo – (J+1), o ne J'. CO molekulės sugerties spektruose leistini rotaciniai šuoliai schematiškai atvaizduoti 4.3 pav. Rotacinės spektrinės linijos yra išsidėsčiusios vienodais atstumais - 2B. Žemiausio (lygaus 2B) bangos skaičiaus rotacinė spektrinė linija atitinka šuolį 1  $\leftarrow$  0.



Priklausomai nuo B ir J verčių, rotacinės spektrinės linijos yra tolimoje infrarau-

4.3 pav. Dviatomės CO molekulės rotaciniai energiniai lygmenys, rotaciniai šuoliai bei rotacinių energinių lygmenų užpilda

donojoje arba mikrobangėje spektro srityje. CO molekulės dalis rotacinio spektro yra tolimojoje infraraudonojoje srityje, o kita dalis mikrobangėje srityje. 4.4 pav. pateiktas CO rotacinis spektras tolimojoje infraraudonojoje srityje ( $15\div60 \text{ cm}^{-1}$ ), spektrinės linijos atitinka šuolius iš  $J'' = 3 \div 14$ .

Dauguma sunkesnių dviatomių arba tiesinių daugiaatomių molekulių turi mažą rotacinę konstantą, ir jų rotaciniai spektrai yra pastebimi mikrobangėje srityje. Pavyzdžiui, cianodiacetilenui ( $H - C \equiv C - C \equiv C - C \equiv N$ ), kuriam B = 1331,331 MHz, rotacinės sugerties spektrinės linijos yra užregistruojamos dažniuose, žemesniuose negu 40 GHz. Griežtai kalbant, eksperimentiškai užregistruojamos rotacinės spektrinės linijos nėra viena nuo kitos nutolusios vienodais atstumais, ir jų intensyvumai yra skirtingi (žr.



4.4 pav. CO molekulės rotacinio sugerties spektro dalis  $10\div60$  cm<sup>-1</sup> srityje (virš smailių nurodytos J'' vertės)

4.3 ir 4.4 pav.). Šie dėsningumai yra išaiškinti tolimesniuose skyreliuose.

#### 4.2.2. ROTACINIŲ SPEKTRINIŲ LINIJŲ STIPRIAI

Šuolio momentas  $R_{r'r'}$  (4.16) nežymiai priklauso nuo kvantinio skaičiaus *J*, ir rotacinių spektrinių linijų skirtingas intensyvumas yra susijęs tik su rotacinių lygmenų, iš kurių vyksta šuoliai, užpilda. *J*-tojo lygmens santykinė užpilda, atsižvelgus į Bolcmano skirstinį ir įskaitant lygmenų išsigimimą (2*J*+1), yra:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1)\exp(-\frac{E_r}{kT})$$
(4.18)

arba

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1)\exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right].$$
(4.19)

Santykinė užpilda yra sudėtinga kvantinio skaičiaus J funkcija, turinti vietinį maksimumą ties  $J = J_{max}$ . Šį maksimumą galima rasti, prilyginant nuliui funkcijos išvestinę pagal argumentą:

$$\frac{d(N_J / N_0)}{dJ} = 0. (4.20)$$

Santykinės užpildos išraiška yra diferencijuojama kaip dviejų funkcijų sandauga. Išvestinę gauname trupmeninėje formoje, kurios vardiklis negali būti lygus nuliui ir tada:

$$2J \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right) - (2J+1)\left(-\frac{B(2J+1)}{kT}\right) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right) = 0 \quad (4.21)$$

arba, iškėlę eksponentę prieš skliaustus, -

$$\exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right)\left[2-(2J+1)(-\frac{B(2J+1)}{kT})\right] = 0.$$
(4.22)

Kadangi eksponentę prilyginus nuliui, gaunamas trivialus atsakymas, tai:

$$2 - \left(-\frac{B(2J+1)^2}{kT}\right) = 0 \tag{4.23}$$

ir

$$2J+1 = \sqrt{\frac{2kT}{B}} , \qquad (4.24)$$

galutinai

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2}.$$
 (4.25)

CO molekulės atveju, kai T = 300 K, tai  $J_{max} = 8$ .

Tokiu būdu, dviatomių molekulių rotacinių sugerties spektro linijų stipriai yra skirtingi. Linijų stiprių pasiskirstymas priklauso nuo bandinio temperatūros bei rotacinės konstantos B.

# 4.2.3. IŠCENTRINĖ DISTORSIJA

Nežymus atstumų tarp spektrinių rotacinių linijų mažėjimas, didėjant *J*, yra susijęs su tuo, kad besisukanti molekulė nėra kietasis suktukas. Didėjant molekulės sukimosi greičiui, atstumas tarp branduolių dėl išcentrinių jėgų didėja. Šis reiškinys yra vadinamas **išcentrine distorsija**, ir jis pasireiškia tuo stipriau, kuo silpnesnis cheminis ryšys tarp molekulę sudarančių atomų. Rotacinės konstantos *B* priklausomybė nuo *J* yra įskaitoma pakoreguojant rotacinių termų išraišką. Besisukančios molekulės energija susideda iš sukimosi energijos ir sąveikos tarp atomų potencinės energijos:

$$E = \frac{1}{2}I\omega^{2} + \frac{1}{2}k(r - r_{0})^{2}.$$
(4.26)

Čia  $r_0$  yra tarpbranduolinis atstumas nesisukančioje, o r – besisukančioje molekulėje. Cheminės jungties pailgėjimas (r –  $r_0$ ) gali būti rastas iš mechaninės pusiausvyros sąlygos, kai išcentrinės ir tamprumo jėgos moduliai susilygina:

$$mr\omega^2 = k(r - r_0).$$
 (4.27)

Iš čia galima iš suskaičiuoti dėl sukimosi pakitusį atstumą tarp branduolių atstumą r:

$$r = \frac{kr_0}{k - m\omega^2}.$$
(4.28)

Iš (4.26) ir (4.27) gaunama:

$$E = \frac{1}{2}I\omega^{2} + \frac{1}{2}\frac{m^{2}r^{2}\omega^{4}}{k}.$$
 (4.29)

Šis klasikinės mechanikos rezultatas gali būti panaudotas kvantinėse mechaninėse išraiškose, atsižvelgus į jau anksčiau aptartą išvadą, kad besisukančios mikrodalelės judesio kiekio momentas yra kvantuotas:

$$I\omega = \sqrt{J(J+1)\hbar} \tag{4.30}$$

Panaudojus šią kvantavimo sąlygą (4.29) išraiškoje, gausime:

$$E(J) = \frac{\hbar^2}{2mr^2} J(J+1) + \frac{1}{2} \frac{\hbar^4}{m^2 r^6 k} J^2 (J+1)^2$$
(4.31)

Toliau reikia E(J) išraiškoje tarpbranduolinį atstumą r pakeisti pusiausviruoju atstumu  $r_0$ . Įstačius  $r_0$  išraišką iš (4.28) į (4.31) ir atsižvelgus, kad antrasis sąryšio (4.31) narys yra žymiai mažesnis už pirmąjį, ir todėl jame r galima paprasčiausiai pakeisti  $r_0$  (kadangi  $r \approx r_0$ ), gaunama:

$$E(J) = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{I^2 r_0^6 k} J^2 (J+1)^2 + + \frac{1}{2} \frac{\hbar^4}{I^2 r_0^6 k} J^2 (J+1)^2 = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) - \frac{1}{2} \frac{\hbar^4}{I^2 r_0^2 k} J^2 (J+1)^2 .$$
(4.32)

Panaudojus žymėjimą, kad  $B = \frac{\hbar}{2cI}$ , gaunama rotacinio termo  $F(J) = \frac{E(J)}{hc}$ , turinčio [cm<sup>-1</sup>] dimensiją, išraiška:

$$F(J) = BJ(J+1) - \frac{16\pi^2 c^2 B^3 m}{k} J^2 (J+1)^2.$$
(4.33)

Tamprumo konstanta k, naudojant harmoninės svyruoklės artinį  $\tilde{v}_v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}}$ , yra lygi:

$$k = 4\pi^2 c^2 \widetilde{\nu}_v^2 m \tag{4.34}$$

ir tada galutinai rotacinis termas bus lygus:

$$F(J) = BJ(J+1) - \frac{4B^3}{\tilde{v}_v^2} J^2 (J+1)^2.$$
(4.35)

Dažnai yra naudojimas žymėjimas:

$$D = \frac{4B^3}{\widetilde{\nu}_{\nu}^2}.$$
(4.36)

Čia dydis *D* yra vadinamas **išcentrinės distorsijos konstanta**. Naudojant tokį žymėjimą, rotacinis termas gali būti išreikštas:

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^{2}(J+1)^{2}$$
(4.37)

ir, atitinkamai, rotacinės spektrinės linijos bangos skaičius:

$$\widetilde{\upsilon} = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^2.$$
(4.38)

*D* visada yra žymiai mažesnis už *B*, ir santykinis rotacinių lygmenų poslinkis sudaro tik procento dalis. 4.1 lentelėje yra pateikti HCl molekulės rotacinių šuolių bangos skaičiai. Iš pateiktų duomenų matyti, kad, įskaitant išcentrinę distorsiją, galima gauti gerą eksperimentinių ir teorinių rezultatų sutapimą.

Rotacinis	$\widetilde{ u}_{eksp}$ ,	$\widetilde{v}_{teor} = 2B(J+1)$ , cm <sup>-1</sup>	$\widetilde{v}_{teor} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^2$ , cm <sup>-1</sup>
Šuolis	cm <sup>-1</sup>	$(B = 10,34 \text{ cm}^{-1})$	$(B = 10,395 \text{ cm}^{-1}, D = 0,0004 \text{ cm}^{-1})$
$J \rightarrow J + 1$			
$3 \rightarrow 4$	83,03	82,72	83,06
$4 \rightarrow 5$	104,1	103,40	103,75
$5 \rightarrow 6$	124,30	124,08	124,39
$6 \rightarrow 7$	145,03	144,76	144,98
$7 \rightarrow 8$	165,51	165,44	165,50
$8 \rightarrow 9$	185,86	186,12	185,94
$9 \rightarrow 10$	206,38	206,80	206,30
$10 \rightarrow 11$	226,50	227,48	226,55

4.1 lentelė. HCl molekulės rotacinių spektrinių linijų padėtys

### 4.2.4. SUŽADINTŲ DVIATOMIŲ MOLEKULIŲ ROTACINIAI SPEKTRAI

Kiekvienas virpesinis lygmuo turi rotacinių lygmenų struktūrą. Iki šiol mes nagrinėjome šuolius tarp rotacinių lygmenų, priklausančių žemiausiam virpesiniam lygmeniui v = 0. Tačiau, priklausomai nuo temperatūros bei virpesių dažnio, aukštesnių virpesinių lygmenų užpilda nėra lygi nuliui:

$$\frac{N_{\nu}}{N_{0}} = \exp\left(-\frac{hc\,\tilde{\nu}\,\nu}{kT}\right) \tag{4.39}$$

ir, nagrinėjant rotacinius spektrus, visada reikia atsižvelgti į šuolius tarp rotacinių lygmenų, priklausančių sužadintiems virpesiniams lygmenims. Sužadintų virpesinių lygmenų užpilda nėra didelė. Pavyzdžiui, kai virpesinio šuolio bangos skaičius  $\tilde{v} = 470 \text{ cm}^{-1}$ , tai virpesinio lygmens v = 1 užpilda  $N_1/N_0 = 0,1$ . Spektrinių linijų, susijusių su šuoliais tarp rotacinių lygmenų, priklausančių virpesinėms būsenoms su  $v \ge 1$ , stipris bus nykstamai mažas, išskyrus tuos atvejus, kai bandinių temperatūra aukšta arba kai tiriamos molekulės yra sunkios.

Rotacinės konstantos B ir D priklauso nuo virpesinio skaičiaus v. Į šią priklausomybę yra atsižvelgiama ir šiek tiek pakeičiama rotacinio termo išraiška:

$$F_{v}(J) = B_{v}J(J+1) - D_{v}J^{2}(J+1)^{2}.$$
(4.40)

Tada rotacinio šuolio bangos skaičius

$$\widetilde{\nu} = 2B_{\nu}(J+1) - 4D_{\nu}(J+1)^{3}.$$
(4.41)

Rotacinės konstantos B priklausomybė nuo V yra :

$$B_{v} = B_{e} - \alpha (v + \frac{1}{2}).$$
 (4.42)

Čia  $B_e$  yra "hipotetinio" virpesinio lygmens, sutampančio su potencinės duobės "dugnu", rotacinė konstanta, ir  $\alpha$  yra virpesinės rotacinės sąveikos konstanta. Didėjant virpesiniam kvantiniam skaičiui V, rotacinė konstanta mažėja. Iš tiesų, jeigu molekulės potencinė funkcija nėra parabolės formos, o yra aprašoma asimetriniu Morzės potencialu (žr. 3.47), tai virpesines būsenas, charakterizuojamas didesniais virpesiniais kvantiniais skaičiais V, atitiks didesnis pusiausvirasis atstumas tarp branduolių. Padidėjus pusiausvirajam atstumui, padidėja molekulės inercijos momentas ir tuo pačiu sumažėja rotacinė konstanta.

Norint iš eksperimentinių duomenų suskaičiuoti  $B_e$  ir  $r_e$ , reikia rasti  $B_v$  bent dviem virpesiniams energijos lygmenims. Išcentrinės distorsijos konstanta nežymiai priklauso nuo v ir dažniausiai nėra būtina atsižvelgti į šią priklausomybę.

# 4.3. DVIATOMIŲ MOLEKULIŲ VIRPESINIAI ROTACINIAI SPEKTRAI

Kiekvienas virpesinės energijos lygmuo turi rotacinių lygmenų struktūrą. Rotacinėje spektrometrijoje yra nagrinėjami tik šuoliai tarp rotacinių lygmenų, priklausančių tai pačiai virpesinei būsenai. Molekulėje yra taip pat galimi šuoliai tarp rotacinių lygmenų, priklausančių skirtingoms virpesinėms būsenoms. Spektrometrijos dalis, nagrinėjanti tokius šuolius, yra vadinama rotacine virpesine spektrometrija.

Griežtai kalbant, grynai virpesiniai šuoliai niekada nėra galimi, tačiau kondensuotose aplinkose dėl tarpmolekulinių sąveikų rotaciniai lygmenys išplinta ir persikloja. Dėl to, vietoje rotacinės virpesinių lygmenų struktūros gauname tik išplitusius virpesinius lygmenis. Skysčiuose ir kietuose kūnuose yra registruojamos tik virpesinės spektrinės juostos, o rotacinių lygmenų įtaka pasireiškia tik šių virpesinių spektrinių juostų išplitimu. Tik dujose yra pastebima virpesinių juostų rotacinė struktūra, t.y. virpesinės juostos yra sudarytos iš daugelio rotacinių linijų.

Virpesinis rotacinis spektrinis termas S(v,J) yra užrašomas kaip virpesinio ir rotacinio termų suma:

$$S = G(\mathbf{v}) + F_{\mathbf{v}}(J) = \omega_e(\mathbf{v} + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(\mathbf{v} + \frac{1}{2})^2 + ...$$
(4.43)  
$$B_{\mathbf{v}}J(J+1) + D_{\mathbf{v}}J^2(J+1)^2 + ...$$

Virpesiniams rotaciniams šuoliams infraraudonosios sugerties ir Ramano spektruose atrankos taisyklė yra vienoda virpesiniam kvantiniam skaičiui v:  $\Delta v = \pm 1$ , tačiau ji skirtinga rotaciniam kvantiniam skaičiui *J*. Dviatomių molekulių, esančių singuletinėje ( $\Sigma$ ) būsenoje, sugerties virpesiniuose rotaciniuose spektruose yra aktyvūs tie šuoliai, kuriems  $\Delta J = \pm 1$ , o Ramano spektruose - šuoliai, kuriems  $\Delta J = 0, \pm 2$ . Tačiau, jeigu molekulė pagrindinėje elektroninėje būsenoje turi nelygu nuliui elektroninį judesio kiekio momentą (elektroninė būsena  $\Pi$ ), tai sugerties virpesiniuose rotaciniuose spektruose yra aktyvūs tie šuoliai, kuriems  $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ . Tokios molekulės pavyzdys yra NO molekulė. Tokiu būdu, virpesiniai rotaciniai šuoliai yra nusakomi kombinacija virpesinių rotacinių termų, priklausančių greta esantiems virpesiniams lygmenims. Virpesinės rotacinės spektrinės linijos yra grupuojamos, priklausomai nuo  $\Delta J$  skaitinių verčių. Šias grupes yra visuotinai priimta vadinti "šakomis" ir žymėti didžiosiomis lotyniškomis raidėmis:

O šaka,	kai $\Delta J = -2;$
P šaka,	kai $\Delta J = -1;$
Q šaka,	kai $\Delta J = 0;$
R šaka,	kai $\Delta J = 1;$
S šaka,	kai $\Delta J = 2$ .

Dviatomių molekulių, esančių singuletinėje būsenoje, sugerties spektruose yra leistinos tik P ir R šakos, Ramano spektruose yra leistinos O, Q ir S šakos. Minėtos NO molekulės sugerties spektro virpesinė rotacinė juosta turės O, P, R ir S šakas. Dviatomės molekulės virpesiniai rotaciniai šuoliai yra schematiškai atvaizduoti 4.5 pav. HCl dujų virpesinis rotacinis sugerties spektras yra pateiktas 4.6 pav. Spektras užregistruotas Furjė spektrofotometru su 0,5 ir 0,005 cm<sup>-1</sup> skyra. Visos spektrinės linijos priklauso šuoliui  $v = 1 \leftarrow v = 0$ .

Dėl gamtoje natūraliai paplitusių <sup>35</sup>Cl ir <sup>37</sup>Cl izotopų (santykis 3:1) spektre rotacinės linijos, priklausančios molekulėms su skirtingais chloro izotopais, dalinai persikloja. Spektrinės linijos, priklausančios molekulei su sunkesniu chloro izotopu H<sup>37</sup>Cl, yra pasislinkusios į mažesnių banginių skaičių pusę H<sup>35</sup>Cl molekulės rotacinių spektrinių linijų atžvilgiu. Užregistravus spektrą didelės skyros prietaisu, šios linijos atsiskiria (4.6 pav. b). Iš 4.6 pav. matyti, kad rotacinės linijos, priklausančios *P* ir *R* šakoms, yra simetriškai išsidėsčiusios *Q* šakos, kuri yra neaktyvi HCl sugerties spektre, atžvilgiu.

Deja, ne visada pavyksta išskirti dujinių bandinių virpesinių juostų rotacinę struktūrą. Spektrinių prietaisų skyra yra ribota ir, jeigu dispersinio spektrinio prietaiso spektrinis plyšio plotis yra didesnis už atstumą tarp gretimų rotacinių spektrinių linijų, tai šios linijos spektre persiklos. Dėl rotacinių lygmenų išplitimo rotacinės spektrinės linijos turi baigtini ploti ir, jeigu šis plotis yra didesnis už molekulės rotacinę konstanta, tai gretimos rotacinės spektrinės linijos taip pat persiklos. Pirmąją problemą galima išspręsti, spektrų registravimui naudojant aukštesnės skyros spektrinius prietaisus, o antrają - mažinant rotacinių energijos lygmenų išplitima. Šio išplitimo priežastis išnagrinėtos kitame šio leidinio skyriuje. Net ir tuo atveju, kai nepavyksta išskirti virpesinių juostų rotacinės struktūros, dažnai galima įvertinti molekulės rotacinę konstantą. 4.7 pav. yra atvaizduotos virpesinės rotacinės juostos su neišskirta rotacine struktūra dviem molekulėms, kurių rotacinės konstantos – B = 10.44 cm<sup>-1</sup> ir B = 2 cm<sup>-1</sup>. Nesunku pastebėti, kad mažesnės rotacinės konstantos atveju virpesinė rotacinė juosta yra siauresnė. Juostos turi du maksimumus, kurių santykiniai intensyvumai priklauso nuo temperatūros. Atstumą tarp maksimumų galima susieti su molekulės rotacine konstanta. Virpesinių rotacinių linijų stipriai, panašiai kaip ir rotaciniuose spektruose, priklauso nuo rotacinių lygmenų užpildos:



4.5 pav. Dviatomės molekulės virpesiniai rotaciniai šuoliai: (a) IR sugerties spektruose, (b) Ramano sklaidos spektruose

$$I_{sug} = \operatorname{const} \cdot (2J+1) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right) \approx 2 \cdot \operatorname{const} \cdot J \exp\left(-\frac{BJ^2}{kT}\right). \quad (4.44)$$

Kadangi  $J_{max}$   $\rangle\rangle$ 1, tai narys (*J*+1) gali būti pakeistas į *J*. Norint suskaičiuoti  $J_{max}$ , atitinkančio spektrinės juostos maksimalų stiprį, skaitinę vertę, reikia rasti stiprio išvestinę pagal *J* ir prilyginti ją 0:

$$\frac{dI_{sug}}{dJ} \approx 2\exp\left(-\frac{BJ^2}{kT}\right) - 4\frac{BJ^2}{kT}\exp\left(-\frac{BJ^2}{kT}\right) = 0$$
(4.45)

Iš čia:

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} \,. \tag{4.46}$$

Virpesinės rotacinės juostos abiejų smailių atstumas nuo juostos centro (uždraustos Qšakos centro)  $\frac{\Delta \tilde{v}}{2}$  yra lygus

$$\frac{\Delta \tilde{\nu}}{2} = 2BJ_{\max} \,. \tag{4.47}$$

Įstatę (4.46) į (4.47) gausime, kad:

$$\Delta \tilde{\nu} = 4B \sqrt{\frac{kT}{2B}} = 2\sqrt{2BkT} \tag{4.48}$$





4.6 pav. HCl dujų natūralaus izotopinio H<sup>35</sup>Cl ir H<sup>37</sup>Cl mišinio IR sugerties virpesinis rotacinis spektras, užregistruotas spektrofotometru Bruker IFS 120. (a) – 2600 – 3100 cm<sup>-1</sup> sritis, 0,5 cm<sup>-1</sup> skyra; (b) – 2675,5 – 2678,0 cm<sup>-1</sup> sritis, 0,005 cm<sup>-1</sup> skyra



4.7 pav. Stiprio pasiskirstymas HCl molekulės virpesinėje rotacinėje sugerties spektrinėje juostoje su neišskirta rotacine struktūra

Pasinaudojus šiuo sąryšiu, galima įvertinti molekulės rotacinę konstantą B iš virpesinės rotacinės juostos su neišskirta rotacine struktūra.

# 4.4. ROTACINĖS SPEKTRINĖS LINIJOS PLOTIS

Kiekviena spektrinė linija turi baigtinį plotį. Šis plotis priklauso nuo molekulės energijos lygmenų, tarp kurių vyksta šuolis, išplitimo. Spektrinės linijos kontūras yra pateiktas 4.8 pav. (a). Linijos pločiu yra vadinamas jos kontūro plotis ties stiprio pusaukščiu  $I_{max}/2$ . Anglų kalba parašytuose leidiniuose dažniausiai yra naudojamas terminas - kontūro pusplotis (*half width at half maximum* - HWHM).

Skystojoje ar kietojoje fazėse dominuojanti spektrinių linijų išplitimo priežastis yra tarpmolekulinės sąveikos. Dujinių bandinių spektrinių linijų plotį įtakoja kelios fizikinės priežastys, kurios ir nagrinėjamos šiame skyriuje.

1. Natūralusis linijos išplitimas. Bet kokio sužadinto energijos lygmens gyvavimo trukmė yra baigtinė. Jeigu *n*-tojo lygmens užpilda yra  $N_n$ , tai laikui bėgant ji mažės ir mažėjimo greitis bus proporcingas užpildai:

$$-\frac{dN_n}{dt} = k N_n.$$
(4.50)

Čia proporcingumo koeficientas k yra atvirkščiai proporcinga lygmens gyvavimo trukmei  $\tau$ , kuri skaitine reikšme yra lygi laiko tarpui, per kurį n-tojo lygmens užpilda sumažėja e



4.8 pav. (a) - spektrinės linijos kontūras (linijos plotis  $\Delta v$ ); (b)- to paties pločio ir integrinio stiprio Gauso ir Lorenco kontūrų palyginimas

kartų:  $k = \frac{1}{\tau}$ . Iš Heizenbergo (Heisenberg) neapibrėžtumo principo yra žinoma, kad, kuo mažesnė potenciniame lauke esančios dalelės energijos lygmens gyvavimo trukmė, tuo didesnis to lygmens išplitimas:  $\tau \Delta E \ge \hbar$ .

Šio tipo energijos lygmenų išplitimas sąlygoja vienalytį (t.y. vienodą visoms sistemą sudarančioms molekulėms) spektrinių linijų išplitimą. Sužadintų molekulės virpesinių ir rotacinių energijos lygmenų gyvavimo trukmė yra gana ilga ir siekia 1 ms, o tai reiškia, kad energijos neapibrėžtumas  $\Delta E \approx 10^{-31}$  J ir tai sąlygoja spektrinės linijos plotį:  $\delta v \approx 160$  Hz  $\approx 6 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>-1</sup>. Dėl natūraliojo išplitimo išplitusios spektrinės linijos kontūro formą galima gauti, molekulei taikant gęstančios svyruoklės modelį, pagal jį tokios svyruoklės spinduliuotės spektrinės linijos kontūras yra aprašomas Lorenco funkcija ir yra vadinamas Lorenco kontūru. Spektrinės linijos, aprašomos Lorenco kontūru, stiprio priklausomybė nuo dažnio yra:

$$I = \frac{I_0}{4} \frac{\Delta v^2}{4(v - v_0)^2 + (\Delta v)^2}.$$
 (4.51)

Čia  $\Delta v$  yra linijos plotis,  $v_0$  - linijos centro padėtis ir  $I_0$  - stipris ties kontūro centru. Integrinis Lorenco formos spektrinės linijos stipris yra randamas pagal formulę:

$$I_{int} = \frac{\pi \,\Delta \nu}{2} I_0 \,. \tag{4.52}$$

**2. Doplerio išplitimas.** Molekulės sugertos ar išspinduliuotos elektromagnetinės spinduliuotės dažnis priklauso nuo jos judėjimo krypties spinduolio (ar imtuvo) atžvilgiu bei greičio skaitinės vertės. Šis reiškinys vadinamas Doplerio (Dopler) efektu. Kai spin-

duliuojanti  $v_m$  dažnio elektromagnetinę bangą molekulė juda imtuvo kryptimi, juo registruojamas dažnis  $v_i$  yra didesnis už spinduliuojamų bangų dažnį:

$$v_i = v_m (1 - \frac{v_m}{c}) \,. \tag{4.53}$$

Analogiška situacija gaunama, kai molekulė sugeria elektromagnetines bangas. Dėl normaliojo greičių pasiskirstymo pagal Maksvelo (Maxwell) skirstinį molekulių greičiai yra skirtingi, ir spektrinės sugerties ir spinduliavimo linijos bus išplitusios. Dėl Doplerio efekto išplitusių spektrinių linijų pločiai bus:

$$\Delta v_{Dop} = \frac{2v_0}{c} \sqrt{\frac{2\ln 2kT}{m}} . \tag{4.54}$$

Čia T yra bandinio temperatūra, m - molekulės masė ir k – Bolcmano konstanta.

Doplerio išplitimas yra žymiai didesnis už natūralųjį išplitimą. Šis išplitimas yra nevienalytiškas t.y. skirtingas molekulėms, judančioms skirtingais greičiais, o jo sąlygotas spektrinis kontūras yra aprašomas Gauso funkcija ir yra vadinamas Gauso kontūru. Spektrinės linijos, aprašomos Gauso kontūru, stiprio priklausomybė nuo dažnio yra:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{4q^2}\right).$$
 (4.55)

Čia  $I_0$  yra stipris ties kontūro centru ir q - kontūro plotis aukštyje  $\frac{I_0}{e}$ . Gauso formos kontūro plotis ties pusaukščiu  $\Delta v = q\sqrt{\ln 2}$  ir integrinis stipris  $I_{int} = I_0 q\sqrt{\pi}$ .

Išretintų dujų rotaciniuose ir virpesiniuose rotaciniuose sugerties spektruose Doplerio išplitimas yra dominuojantis. Pavyzdžiui, N<sub>2</sub>O dujoms, esančioms kambario temperatūroje, 100 Pa slėgyje virpesiniam rotaciniam šuoliui, kuriam  $\tilde{\nu}_0 = 2200 \text{ cm}^{-1}$  spektrinės linijos Doplerio išplitimas, suskaičiuotas pagal (4.54) formulę, yra lygus:

$$\Delta \tilde{\nu}_{Dop} = \frac{4400}{3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{2 \times k \times 300 \times \ln 2}{m}} = 0,0041 \text{ cm}^{-1}.$$
 (4.56)

Šio tipo išplitimą galima sumažinti, žeminant tiriamo dujinio bandinio temperatūrą.

3. Smūginis išplitimas. Dujose dėl susidūrimų tarp molekulių vyksta energijos mainai, ir dėl to pakinta energijos lygmenų išsidėstymas. Jeigu vidutinė laiko trukmė tarp susidūrimų yra  $\tau$ , tai iš Heizenbergo (Heisenberg) neapibrėžtumo sąryšio  $\tau \Delta E \ge \hbar$  galima įvertinti spektrinių linijų išplitimą. Kiekybiškai šį išplitimą galima nusakyti, nagrinėjant gęstančios svyruoklės modelį. Šio tipo išplitimas yra vienalytis, ir jo sąlygotas spektrinis kontūras yra Lorenco formos. To paties pločio ir integrinio stiprio Gauso ir Lorenco kontūrai yra pateikti 4.8 pav. (b). Susidūrimų metu dalis energijos pereina į šiluminę energija, dėl to spinduliavimo ar sugerties spektrinės linijos ne tik išplinta, bet ir pasislenka į mažesnių dažnių pusę. Molekulinėje kinetinėje dujų teorijoje yra įrodyta, kad dėl slėgio išplitusios spektrinės linijos plotis yra:

$$\Delta v_P = 4\sigma^2 N_0 \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \,. \tag{4.57}$$

Čia *m* - molekulės masė,  $\sigma$  - efektyvusis molekulės skerspjūvis ir  $N_0$  – molekulių koncentracija. Spektrinių linijų išplitimą dėl slėgio galima mažinti, didinant atstumą tarp molekulių, t.y., mažinant dujų slėgį bandinyje. Pavyzdžiui, N<sub>2</sub>O dujoms, esančioms kambario temperatūroje, 100 Pa slėgyje virpesiniam rotaciniam šuoliui, kuriam  $\tilde{\nu}_0 = 2200$  cm<sup>-1</sup>, spektrinės linijos išplitimas dėl slėgio, suskaičiuotas pagal (4.57) formulę, yra lygus  $\Delta \tilde{\nu}_p = 0,0003$  cm<sup>-1</sup>.

Eksperimentiniuose spektruose vienu metu daugiau ar mažiau pasireiškia visi spektrinės linijos išplitimo mechanizmai, ir bendras kontūras yra visų išplitusių kontūrų suma. Tokią spektrinių kontūrų sumą matematiškai galima aprašyti tam tikra funkcijų daugyba, vadinamąja funkcijų sąsuka. Be to, registruojant spektrinę liniją, spektriniai prietaisai jos kontūrą iškraipo. Jeigu į spektrinio prietaiso įėjimą nukreipiama viendažnė spinduliuotė, tai prietaiso išėjime bus registruojamas baigtinio (nelygaus nuliui) pločio kontūras, vadinamas **aparatine spektrinio prietaiso funkcija**. Taigi, eksperimentiniai spektriniai kontūrai yra sąsukos tarp aparatinės prietaiso funkcijos ir matematinių funkcijų, aprašančių įvairius fizikinius linijos išplitimo mechanizmus, rezultatas. Dažniausiai suminiai kontūrai yra aprašomi sudėtinga matematine funkcija, ir tokie kontūrai yra vadinami Foigto (Voigt) kontūrais. Šiuose kontūruose linijos centras artutinai aprašomas Gauso funkcija, o jos šlaitai - Lorenco funkcija. Tuo atveju, kai aparatinė prietaiso funkcija yra Gauso formos G(x), o matematinė funkcija, aprašanti fizikinį linijos išplitimo mechanizmą, yra Lorenco formos L(v), tai kontūrų sąsuka yra aprašoma sudėtinga matematine funkcija:

$$F(\nu) = G(\nu)L(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} L(x)G(x)dx.$$
 (4.58)

Čia  $x = v \cdot v_0$ . Tais atvejais, kai aparatinė prietaiso funkcija ir funkcijos, aprašančios dominuojančius linijos išplitimo mechanizmus, yra to paties tipo, tai tokių kontūrų atskyrimai yra nesudėtingi. Pvz: dviejų Gauso funkcijų sąsuka yra Gauso funkcija, ir jos plotis:  $\Delta v = \sqrt{\Delta v_1^2 + \Delta v_2^2}$ , o dviejų Lorenco funkcijų sąsuka yra Lorenco funkcija ir jos plotis:  $\Delta v = \Delta v_1 + \Delta v_2$ . Lorenco ir Gauso funkcijų sąsukos atveju kontūrų atskyrimas sudėtingas ir gali būti atliktas tik panaudojant kompiuterį.

# 5. DAUGIAATOMIŲ MOLEKULIŲ VIRPESIAI

Iki šiol leidinyje išnagrinėti tik dviatomės molekulės virpesiai ir sukimasis. Tačiau gamtoje dviatomės molekulės sudaro tik labai mažą molekulinių junginių dalį. Didžiąją junginių dalį, sudaro daugiaatomės molekulės. Daugiaatomių molekulių (atomų skaičius N>2) virpesių nagrinėjimas yra žymiai sudėtingesnis, negu dviatomių molekulių. Norint suskaičiuoti daugiaatomių molekulių virpesinius energijos lygmenis, negalima supaprastinti Šrėdingerio lygties, įvedant kvazidalelės su redukuota mase modelį, nes čia kiekviename virpesyje daugiau ar mažiau dalyvauja visi N molekulės branduoliai. Daugiaatomės molekulės virpesių dažnių ir amplitudžių skaičiavimas, žinant molekulės geometrinius parametrus ir cheminių ryšių jėgos konstantas, yra vadinamas virpesiniu uždaviniu. Daugiaatomių molekulių virpesinių spektrų interpretacija yra įmanoma tik lyginant eksperimentinius duomenis su virpesinio uždavinio sprendimo rezultatais. Tikslus šio uždavinio sprendimas neįmanomas, todėl rezultatai dalinai priklauso nuo sprendžiančiojo patirties ir žinių. Šiame skyriuje bus išdėstyti pagrindiniai principai, kuriais remiantis yra atliekamas virpesinio uždavinio sprendimas.

# 5.1. DAUGIAATOMĖS MOLEKULĖS LAISVĖS LAIPSNIAI

Molekulės **laisvės laipsnių skaičiumi** vadiname nepriklausomų parametrų, kurių reikia nusakyti molekulės padėtį erdvėje, skaičių. Atomo laisvės laipsnių skaičius yra 3, nes jo padėčiai nusakyti reikia žinoti tik jos centro Dekarto koordinates *x*, *y* ir *z*. Norint vienareikšmiškai nusakyti dviatomių bei daugiaatomių molekulių padėtį erdvėje, reikia žinoti jos orientaciją erdvėje ir atstumus tarp molekulę sudarančių atomų, kurie kinta dėl molekulės virpesių. Klasikinėje mechanikoje yra įrodoma, kad bet kokios tarpusavyje sąveikaujančių *N* dalelių sistemos laisvės laipsnių skaičius yra 3*N*. Molekulėje šie laisvės laipsniai susideda iš slenkamojo judesio, rotacinių ir virpesinių laisvės laipsnių. Slenkamojo judesio laisvės laipsnių skaičius yra 3. Daugiaatomės molekulės rotacinių laisvės laipsnių skaičius irgi yra 3, nes nusakant tokios molekulės padėtį erdvėje, dėl molekulės sukimosi apie tris nepriklausomas statmenas sukimosi ašis reikia žinoti 3 posūkio kampus. Likusieji 3*N*-6 laisvės laipsniai yra virpesiniai laisvės laipsniai. Išimtis yra tiesinės molekulės, kurios turi dvi nepriklausomas sukimosi ašis ir tik du rotacinius laisvės laipsnius, todėl tiesinei molekulei virpesinių laisvės laipsnių skaičius yra 3*N*-5. Tai galioja ir dviatomei molekulei.

# 5.2. VIRPESIŲ NAGRINĖJIMAS KLASIKINĖS MECHANIKOS ARTINIU

Žinant molekulės konfigūraciją ir cheminių ryšių jėgos konstantas, galima išspręsti virpesinį uždavinį ir nustatyti visų galimų tokios molekulės virpesių dažnius. Kadangi kiekvienas molekulės branduolys sąveikauja su visais kitais branduoliais, tai branduolių virpesius molekulėje reikia nagrinėti kaip surištuosius virpesius. Tokiu būdu molekulėje yra 3N-6 nepriklausomi virpesiai, kurie yra vadinami **normaliaisiais virpesiais**. Norint nustatyti šių virpesių dažnius, reikia išspręsti judėjimo lygtį kiekvienam molekulės branduoliui.

Paprasčiausia branduolio judėjimo lygtis gaunama iš antrojo Niutono dėsnio:

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m}.$$
(5.1)

Čia  $\vec{a}$  yra branduolio judėjimo pagreitis ir  $\vec{F}$  - tamprumo jėga, gražinanti branduolį į pusiausvyros padėtį. Ši jėga priklauso nuo sąveikų tarp nagrinėjamo branduolio ir aplinkinių branduolių ir elektronų t.y. nuo branduolio potencinės energijos aplinkinių branduolių ir elektronų kuriamame potenciniame lauke. Todėl yra patogiau tamprumo jėgos komponentus išreikšti per potencinę energiją:

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x} \tag{5.2}$$

ir pagreičio komponentus - per kinetinę energiją:

$$a_x = \frac{1}{m} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} \right).$$
(5.3)

Įstačius (5.2) ir (5.3) į (5.1) gausime Lagranžo judėjimo lygtį, analogišką judėjimo lygčiai (3.2) harmoninės svyruoklės atveju:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}}\right) + \frac{\partial U}{\partial x} = 0 \tag{5.4}$$

Norint išspręsti šią lygtį, reikia žinoti kinetinės ir potencinės energijos išraiškas. Dalelės slenkamojo judesio kinetinė energija yra lygi

$$T = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2, \tag{5.5}$$

o molekulės, sudarytos iš N atomų, kinetinė energija

$$2T = \sum_{\alpha=1}^{N} m_{\alpha} \left[ \left( \frac{d\Delta x_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right].$$
(5.6)

Čia  $\Delta x_{\alpha}$ ,  $\Delta y_{\alpha}$  ir  $\Delta z_{\alpha}$  yra  $\alpha$  branduolio poslinkio Dekarto koordinatės. Pati kinetinė energija, paprastumo dėlei, yra pateikta padauginta iš dvejeto (5.6) lygtį galima dar labiau supaprastinti, jei pakeitus poslinkių Dekarto koordinates  $\Delta x_1$ ,  $\Delta y_1$ ,  $\Delta z_1$ ,  $\Delta x_2$ ,..., $\Delta z_n$  pakeisti viena bendra koordinate  $x_i$  ( $x_1$ ,  $x_2$ ,...,  $x_{3N}$ ). Naudojant naujus pažymėjimus, (5.6) lygtis keičiama:

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i^2 \,. \tag{5.7}$$

Šią lygtį galima dar supaprastinti, įvedus mase normuotas poslinkių Dekarto koordinates  $q_1, \dots, q_{3N}$ , apibrėžiamas taip:

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i. \tag{5.8}$$

Čia masių  $m_i$  (i = 1, 2, ..., 3N) numeracijai galioja sąryšis:  $m_i = m_{i+N} = m_{i+2N}$ . Tada

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2.$$
 (5.9)

Molekulės potencinė energija yra branduolių poslinkių koordinačių funkcija. Išskleidus ją Teiloro eilute pusiausvyrinės konfigūracijos aplinkoje, gaunama:

$$2U = 2U_0 + 2\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)_0 dq_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2 \partial q_j^2}\right)_0 dq_i dq_j + \dots$$
(5.10)

Šią išraišką galima supaprastinti, įvedus pažymėjimus:  $f_i = \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)_0$  ir  $f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0$ . Tada (5.10) išreiškiama:

rada (5.10) isterskialila.

$$2V = 2U_0 + 2\sum_{i=1}^{3N} f_i dq_i + \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} dq_i dq_j + \dots$$
 (5.11)

Kadangi fizikiniu požiūriu yra svarbus tik potencinės energijos pokytis, tai nuostoviosios būsenos potencinę energiją galime prilyginti nuliui:  $U_0 = 0$ . Pusiausvyrinė molekulės konfigūracija yra charakterizuojama minimalia potencine energija, todėl  $f_i = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right) = 0$ . Koeficientai  $f_{ij}$  yra vadinami **mase normuotomis Dekarto jėgos kons**-

**tantomis**. Jos charakterizuoja molekulės potencinės energijos pokytį dėl *i*-tojo ir *j*-tojo branduolio judėjimo poslinkių  $q_i$  ir  $q_j$  kryptimis. Galiausiai, atmetus trečios ir aukštesnės eilės narius Teiloro eilutėje (dq atžvilgiu), gaunama potencinės energijos išraiška:

$$2U = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} dq_i dq_j.$$
 (5.12)

Jeigu atomų poslinkiai ,vykstant virpesiams, yra maži, tai (5.12) galima supaprastinti, pakeitus dq į q:

$$2U = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \,. \tag{5.13}$$

Įstačius išraiškas (5.11) ir (5.13) į Lagranžo judėjimo lygtį (5.4), užrašyta mase normuotų Dekarto koordinačių bazėje, gaunama:

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, 3N.$$
 (5.14)

Nagrinėjant šią lygtį harmoninės svyruoklės artiniu (žr. 3.2 skyrių), šios 3N nepriklausomų lygčių sistemos bendras sprendinys bus periodinė funkcija:

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \varphi). \tag{5.15}$$

Čia  $\lambda = 4\pi^2 c^2 \tilde{v}^2 (\tilde{v} - \text{bangos skaičius, išreikštas cm}^1 \text{ ir } c - \text{ šviesos greitis vakuume), } \phi - fazės postūmis ir <math>A_i - i$ -tojo branduolio virpesių amplitudė. Įstačius šiuos sprendinius į Lagranžo lygtį (5.14), kiekvienai  $\lambda$  gaunama lygčių sistema:

$$\begin{cases} (f_{1,1} - \lambda)A_1 + f_{1,2}A_2 + \dots + f_{1,N}A_{3N} = 0\\ f_{2,1}A_1 + (f_{2,2} - \lambda)A_2 + \dots + f_{2,N}A_{3N} = 0\\ \dots\\ f_{N,1}A_1 + f_{N,2}A_2 + \dots + (f_{3N,3N} - \lambda)A_{3N} = 0 \end{cases}$$
(5.16)

Ši lygčių sistema gali būti užrašyta sutrumpintoje formoje:

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij}\lambda) A_j = 0, \quad i = 1, 2, ..., 3N.$$
(5.17)

Čia  $\delta_{ij}$  - Kronekerio (Kronecker) simbolis ( $\delta_{ij} = 1$ , kai i = j ir  $\delta_{ij} = 0$ , kai  $i \neq j$ ). 3N homogeninių tiesinių lygčių sistema (5.17) turi netrivialų sprendinį tik tada, kai jos pagrindinis determinantas yra lygus 0:

$$\begin{vmatrix} f_{1,1} - \lambda & f_{1,2} & . & f_{1,3N} \\ f_{2,1} & f_{2,2} - \lambda & ... & f_{2,3N} \\ ... & ... & ... & ... \\ f_{3N,1} & f_{3N,2} & ... & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$
(5.18)

Tai yra 3N laipsnio lygtis ir ji vadinama **sekuliarine lygtimi**. Sekuliarinės lygties sprendiniai  $\lambda_k$  (k = 1,...,3N) yra vadinami **tikrinėmis vertėmis**. Sekuliarinė lygtis turi 3N tikrinių verčių, tačiau šešios iš jų bus lygios 0. Tai reiškia, kad šeši daugiaatomės molekulės virpesių dažniai yra lygus nuliui ir jie atitinka tris molekulės slenkamojo ir tris sukamojo judesio laisvės laipsnius. Įstačius  $\lambda_k$  į (5.16) lygčių sistemą ir išsprendus ją  $A_{k,j}$ (j = 1,...3N) atžvilgiu, galima įvertinti konkretaus k-tojo virpesio formą, t.y., kokia amplitude  $A_{k,j}$ , vykstant k-tajam virpesiui juda j-tasis branduolys (j = 1,...3N). Pabrėžtina, kad amplitudžių numeracijai yra įvedamas antras indeksas k, nurodantis su kokiu  $\lambda_k$  yra susieta ši amplitudė. Kadangi (5.16) lygčių sistema nėra nepriklausomų lygčių sistema, todėl neįmanoma iš jos apskaičiuoti visas virpesių amplitudes  $A_{k,j}$ , o tik galima rasti amplitudžių santykius. Nežiūrint to, santykinių amplitudžių pakanka, norint nusakyti normaliųjų virpesių formą.

#### 5.3. TIESINĖS TRIATOMĖS CO2 MOLEKULĖS NORMALIEJI VIRPESIAI



5.1 pav. Branduolių poslinkiai tiesinėje CO<sub>2</sub> molekulėje

Pabandykime išspręsti virpesinį uždavinį paprasčiausiai tiesinei daugiaatomei CO<sub>2</sub> molekulei. Pasirinkime Dekarto koordinačių sistemą taip, kad x ašis sutaptų su molekulės ašimi. Ši modelinė sistema schematiškai atvaizduota 5.1 pav., čia  $\Delta x_1$ ,  $\Delta x_2$  ir  $\Delta x_3$  yra branduolių poslinkiai x kryptimi, o F - cheminio ryšio C=O jėgos konstanta. Paprastumo dėlei branduolių poslinkių y ir z kryptimis dabar nenagrinėkime. Jeigu tarp branduolių veikiančias jėgas  $f_{ij}$  galima aprašyti pagal Huko dėsnį, tai Dekarto koordinačių sistemoje potencinė energija gali būti išreikšta taip:

$$2U = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} \Delta x_i \Delta x_j . \qquad (5.19)$$

Čia  $\Delta x_i$  yra *i*-tojo branduolio poslinkis. Bendru atveju (5.19) sąryšis nėra patogus tolimesniems skaičiavimams, tačiau nagrinėjant tiesinės molekulės virpesius, vykstančius molekulės ašies kryptimi, potencinės energijos išraišką galima supaprastinti, kintamaisiais naudojant ne Dekarto poslinkius, o atstumo tarp branduolių pokyčius  $\Delta x_{12}$ ,  $\Delta x_{23}$  ir  $\Delta x_{13}$ . Tada CO<sub>2</sub> molekulės potencinės energijos išraiškoje vietoje šešių lieka tiktai trys nariai:

$$2U = F\Delta x_{12}^2 + F\Delta x_{23}^2 + k\Delta x_{13}^2.$$
(5.20)

Čia  $F = f_{12} = f_{23}$  – cheminio ryšio C=O jėgos konstanta, o  $k=f_{13}$  – sąveikos tarp deguonies atomų jėgos konstanta. Išreiškus atstumų tarp branduolių pokyčius per branduolių poslinkius, (5.20) galima perrašyti:

$$2U = F(\Delta x_2 - \Delta x_1)^2 + F(\Delta x_3 - \Delta x_2)^2 + k(\Delta x_3 - \Delta x_1)^2 = (F + k)\Delta x_1^2 + 2F\Delta x_2^2 + (F + k)\Delta x_3^2 + (-2F)\Delta x_1\Delta x_2 + (-2F)\Delta x_2\Delta x_3 + (-2k)\Delta x_1\Delta x_3$$
(5.21)

Kinetinė energija (padauginta iš dviejų) gali būti išreikšta taip:

$$2T = m_o \dot{x}_1^2 + m_c \dot{x}_2^2 + m_o \dot{x}_3^2.$$
 (5.22)

Pakeitus poslinkių Dekarto koordinates į mase normuotas Dekarto koordinates, gaunama:

$$2T = \dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2 \tag{5.23}$$

ir

$$2U = \frac{F+k}{m_o} q_1^2 + \frac{2F}{m_c} q_2^2 + \frac{F+k}{m_o} q_3^2 - \frac{2F}{\sqrt{m_o m_c}} q_1 q_2 - \frac{2F}{\sqrt{m_o m_c}} q_2 q_3 - \frac{2k}{m_o} q_1 q_3.$$
(5.24)

Įstačius šias išraiškas į Lagranžo lygtį (5.13), gaunama trijų lygčių sistemą:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1} \right) + \left( \frac{\partial U}{\partial q_1} \right) = 0 \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_2} \right) + \left( \frac{\partial U}{\partial q_2} \right) = 0 . \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_3} \right) + \left( \frac{\partial U}{\partial q_3} \right) = 0 \end{cases}$$
(5.25)

Kinetinės energijos išvestinės:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1}\right) = 2\dot{q}_1, \ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_2}\right) = 2\dot{q}_2 \ \text{ir} \ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_3}\right) = 2\dot{q}_3, \tag{5.26}$$

o potencinės energijos išvestinės -

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial q_1}\right) = \frac{F+k}{m_o} q_1 - \frac{F}{\sqrt{m_o m_c}} q_2 - \frac{k}{m_o} q_3 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial q_2}\right) = -\frac{F}{\sqrt{m_o m_c}} q_1 + \frac{2F}{m_c} q_2 - \frac{F}{\sqrt{m_o m_c}} q_3 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial q_3}\right) = -\frac{k}{m_o} q_1 - \frac{F}{\sqrt{m_o m_c}} q_2 + \frac{F+k}{m_o} q_3 \end{cases}$$
(5.27)

Įstačius (5.26) ir (5.27) į (5.25) lygčių sistemą ir ieškant (5.15) pavidalo bendro sprendinio, gaunama:

$$\begin{cases} \left(\frac{F+k}{m_{o}}-\lambda\right)A_{1}-\frac{F}{\sqrt{m_{o}m_{c}}}A_{2}-\frac{k}{m_{o}}A_{3}=0\\ -\frac{F}{\sqrt{m_{o}m_{c}}}A_{1}+\left(\frac{2F}{m_{c}}-\lambda\right)A_{2}-\frac{F}{\sqrt{m_{o}m_{c}}}A_{3}=0\\ -\frac{k}{m_{o}}A_{1}-\frac{F}{\sqrt{m_{o}m_{c}}}A_{2}+\left(\frac{F+k}{m_{o}}-\lambda\right)A_{3}=0 \end{cases}$$
(5.28)

Tai yra trijų tiesinių homogeninių lygčių sistema, turinti netrivialius sprendinius tik tuo atveju, kai jos pagrindinis determinantas (t.y. determinantas sudarytas iš koeficientų prie sistemos nežinomųjų  $A_i$ ) yra lygus nuliui:

$$\left(\frac{F+k}{m_{o}}-\lambda\right) - \frac{F}{\sqrt{m_{o}m_{c}}} - \frac{k}{m_{o}} - \frac{F}{\sqrt{m_{o}m_{c}}} - \frac{F}{$$

Tai yra  $\lambda$  atžvilgiu kubinė lygtis, kurios sprendiniai yra:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}(2F - k)(\frac{1}{m_0} + \frac{2}{m_c}), \lambda_2 = \frac{1}{2m_0}(2F + k), \text{ ir } \lambda_3 = 0.$$
 (5.30)

Įstačius jėgos konstantų vertes F = 1598 N/m ir k = 245 N/m, galima gauti normaliųjų virpesių dažnius (bangos skaičius)  $\tilde{\nu}_1 = 1351$  cm<sup>-1</sup>,  $\tilde{\nu}_2 = 2396$  cm<sup>-1</sup> ir  $\tilde{\nu}_3 = 0$  cm<sup>-1</sup>).

Įstačius paeiliui visus sprendinius  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  ir  $\lambda_3$  į lygčių sistemą (5.28), galima suskaičiuoti santykines virpesių amplitudes ir įvertinti kiekvieno normaliojo virpesio formą. Įstačius  $\lambda_1$ , gaunama:

$$\begin{cases} \left(\frac{F+k}{m_{\rm o}} - \frac{F}{m_{\rm o}}\right) A_{11} - \frac{F}{\sqrt{m_{\rm o}m_{\rm c}}} A_{12} - \frac{k}{m_{\rm o}} A_{13} = 0 \\ - \frac{F}{\sqrt{m_{\rm o}m_{\rm c}}} A_{11} - \left(\frac{2F}{m_{\rm c}} - \frac{F}{m_{\rm o}}\right) A_{12} - \frac{F}{\sqrt{m_{\rm o}m_{\rm c}}} A_{13} = 0 \\ - \frac{k}{m_{\rm o}} A_{11} - \frac{F}{\sqrt{m_{\rm o}m_{\rm c}}} A_{12} + \left(\frac{F+k}{m_{\rm o}} - \frac{F}{m_{\rm o}}\right) A_{13} = 0 \end{cases}$$
(5.31)

Išsprendus šią tiesinių lygčių sistemą, gaunama, kad  $A_{12} = 0$  ir  $A_{11} = -A_{13}$ . Šio normaliojo virpesio formą galima atvaizduoti taip:

$$\begin{array}{cccc} A_{11} & & A_{12} & & A_{13} \\ \leftarrow & & & \bullet \end{array}$$

Tai yra CO<sub>2</sub> molekulės taip vadinamas valentinis simetrinis virpesys. Analogiškai,  $\tilde{v}_2$  sprendiniui galima gauti:  $A_{21} = A_{23} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{m_c}{m_o}} A_{22}$  ir, atvaizdavus grafiškai,:

Tai yra asimetrinis valentinis virpesys.  $\tilde{v}_3=0$  sprendiniui branduolių virpesių amplitudės susietos sąryšiu:  $A_{31} = A_{33} = \sqrt{\frac{m_C}{m_O}} A_{23}$ . Jeigu išreikštume šias amplitudes Dekarto koordi-

načių sistemoje, tai pamatytume, kad jos visos yra lygios. Vadinasi, sprendinys  $\tilde{v}_3 = 0$  atitinka slenkamąjį molekulės judesį.

Amplitudėms  $A_{ki}$  negalimas vienintelis sprendinys, ir gaunami tiktai amplitudžių santykius. Nustatant normaliojo virpesio formą, yra naudojamos ne pačios amplitudės  $A_{ki}$ , o normuotos amplitudės  $l_{ki}$ . Amplitudžių normavimo sąlyga:

$$\sum_{j} l_{kj}^2 = 1$$
(5.32)

Šią sąlygą tenkina normuotos amplitudės:

$$l_{11} = \frac{A_{11}}{\sqrt{A_{11}^2 + A_{12}^2 + A_{13}^2}}$$

$$l_{12} = \frac{A_{12}}{\sqrt{A_{11}^2 + A_{12}^2 + A_{13}^2}}$$

$$l_{13} = \frac{A_{13}}{\sqrt{A_{11}^2 + A_{12}^2 + A_{13}^2}}$$
(5.33)

CO<sub>2</sub> molekulei gaunama, kad  $A_{11}: A_{12}: A_{13} = 1:0:1$  ir tada:

$$l_{11} = \frac{1}{\sqrt{1+0+1}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$l_{12} = \frac{0}{\sqrt{1+0+1}} = 0$$

$$l_{13} = \frac{-1}{\sqrt{1+0+1}} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$
(5.34)

Analogiškai gaunamos normuotos amplitudės normaliajam virpesiui v<sub>2</sub>:

$$l_{21} = l_{23} = \sqrt{\frac{m_{\rm C}}{2(m_{\rm C} + 2m_{\rm O})}}; \quad l_{22} = \sqrt{\frac{2m_{\rm O}}{m_{\rm C} + 2m_{\rm O}}}$$
(5.35)

ir virpesiui v<sub>3</sub>:

$$l_{31} = l_{33} = \sqrt{\frac{m_0}{m_c + 2m_0}}; \quad l_{32} = \sqrt{\frac{m_c}{m_c + 2m_0}}$$
 (5.36)

Šie koeficientai nusako, kiek aktyviai kiekvienas branduolys dalyvauja konkrečiame normaliajame virpesyje ir yra taip vadinamos normuotų amplitudžių matricos L komponentai. Normuotų amplitudžių rinkinys  $l_{ij}$  *i*-tajam normaliajam virpesiui yra vadinamas to **virpesio forma**. Šie koeficientai yra svarbūs dar ir tuo, kad naudojami, sprendžiant virpesinį uždavinį ne Dekarto, o kokioje nors kitoje koordinačių sistemoje.

Tarkime, kad egzistuoja tokia koordinačių sistema Q, kurioje mase normuotas Dekarto koordinates galima išreikšti tiesiniu sąryšiu:

$$q_{1} = l_{11}Q_{1} + l_{12}Q_{2} + l_{13}Q_{3}$$

$$q_{2} = l_{21}Q_{1} + l_{22}Q_{2} + l_{23}Q_{3} .$$

$$q_{3} = l_{31}Q_{1} + l_{32}Q_{2} + l_{33}Q_{3} .$$
(5.37)

Tokia bazė Q, kuriai galioja (5.37), yra vadinama **normaliųjų koordinačių baze**. Normaliųjų koordinačių bazėje virpesinio uždavinio sprendimas labai palengvėja, nes supaprastėja kinetinės ir potencinės energijos išraiškos. Kinetinė energija yra:

$$2T = \dot{q}_{1}^{2} + \dot{q}_{2}^{2} + \dot{q}_{3}^{2} = (l_{11}\dot{Q}_{1} + l_{12}\dot{Q}_{2} + l_{13}\dot{Q}_{3})^{2} + (l_{21}\dot{Q}_{1} + l_{22}\dot{Q}_{2} + l_{23}\dot{Q}_{3})^{2} + (l_{31}\dot{Q}_{1} + l_{32}\dot{Q}_{2} + l_{33}\dot{Q}_{3})^{2}.$$
(5.38)

Įstačius konkrečias  $l_{ij}$  vertes, CO<sub>2</sub> molekulei gaunama:

$$2T = \dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2 + \dot{Q}_3^2 = \sum \dot{Q}_i^2 .$$
 (5.39)

Analogiškai, išreiškus potencinę energiją per normaliąsias koordinates, CO<sub>2</sub> molekulei gaunama:

$$2U = \frac{2F+k}{2m_o}Q_1^2 + \frac{1}{2}(2F-k)(\frac{1}{m_o} + \frac{2}{m_c})Q_2^2.$$
 (5.40)

Palyginus gautą išraišką su (5.30), galima pastebėti, kad koeficientai prie  $Q_i^2$  yra sekuliarinės lygties šaknys  $\lambda_i$ . Tai nėra atsitiktinis sutapimas ir galima įrodyti, kad ši išvada galioja bet kokios molekulės normaliesiems virpesiams. Tokiu būdu, potencinę energiją galima išreikšti kaip:

$$2U = \sum_{i} \lambda_i Q_i^2 \tag{5.41}$$

Iš pastarosios išraiškos matyti, kad koeficientai prie  $Q_i$  potencinės energijos išraiškoje yra nepriklausomi vienas nuo kito, ir tai labai palengvina sekuliarinės lygties sprendimą. Kol kas nebuvo apibrėžta, kokios koordinatės gali būti normaliosiomis, bet tik pademonstruota, kad virpesinio uždavinio sprendimas gali būti gerokai supaprastintas, tinkamai pasirinkus koordinačių sistemą. Virpesinių spektrų teorijoje yra įrodoma, kad koeficientai  $l_{ij}$  gali būti panaudoti, konstruojant normaliųjų koordinačių bazę:

$$Q_{1} = l_{11}q_{1} + l_{21}q_{2} + l_{31}q_{3}$$

$$Q_{2} = l_{12}q_{1} + l_{22}q_{2} + l_{23}q_{3}$$

$$Q_{3} = l_{13}q_{1} + l_{23}q_{2} + l_{33}q_{3}$$
(5.42)

Koeficientai  $l_{ij}$  yra naudingi dar ir tuo, kad gali būti panaudoti, skaičiuojant įvairius molekulės parametrus, pvz., IR sugerties bei Ramano spektrinių juostų stiprius.

#### 5.4. MATRICŲ PANAUDOJIMAS, SPRENDŽIANT VIRPESINĮ UŽDAVINĮ

Virpesinio uždavinio matematinis sprendimas žymiai supaprastėja, naudojant matricinės algebros metodus. Šiame skyrelyje yra nurodytos kai kurios matricų savybės bei pademonstruotos matricų taikymo virpesinio uždavinio sprendime galimybės.

**Matrica** yra vadinama algebrinių dydžių, su kuriais galima atlikti matematinius veiksmus ir kurie yra išdėstyti eilutėmis ir stulpeliais pagal stačiakampio schemą, visuma. Tuo atveju, kai matricos eilučių skaičius sutampa su jos stulpelių skaičiumi, matrica yra vadinama **kvadratine**. Jeigu kvadratinės matricos visi elementai, išskyrus diagonaliuosius, yra lygus nuliui, tai tokia matrica yra vadinama **diagonaliąja**. Diagonalioji matrica, kurios visi diagonalieji elementai yra lygūs vienetui, yra vadinama **vienetine matrica** ir žymima simboliu **E**. Kai kurios kitos matricų savybės yra nurodytos vėliau.

Iš poslinkio koordinačių galima suformuoti taip vadinamą stulpelinę matricą X:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ x_{3N} \end{bmatrix}.$$
 (5.43)

Matricų **transponavimu** yra vadinamas jos stulpelių ir eilučių sukeitimas vietomis. Poslinkių koordinačių transponuota matrica yra:

$$\mathbf{X}^{\mathrm{T}} = [x_1, x_2, \dots, x_{3N}]. \tag{5.44}$$

Jėgos konstantos gali būti atvaizduotos kvadratine matrica  $F_x$ :

$$\mathbf{F}_{x} = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1,3N} \\ F_{21} & F_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{3N,1} & \dots & \dots & F_{3N,3N} \end{bmatrix}.$$
 (5.45)

Čia indeksas x nurodo, kad tai yra jėgos konstantos, išreikštos Dekarto koordinačių sistemoje. Ši matrica yra simetrinė, kadangi  $F_{ij}=F_{ji}$ . Potencinė energija gali būti išreikšta kaip trijų matricų sandauga:

$$2U = \sum_{i,j=1}^{3N} F_{ij} x_i x_j = \mathbf{X}^T \mathbf{F} \mathbf{X} \,.$$
(5.46)

Analogiškai, kinetinė energija

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i^2 = \dot{\mathbf{X}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}} .$$
 (5.47)

Čia M - diagonalioji masės matrica:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} m_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & m_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & m_{3N} \end{bmatrix}.$$
 (5.48)

Ryšys tarp Dekarto koordinačių ir mase normuotų Dekarto koordinačių gali būti išreikštas taip:

$$\mathbf{q} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{X} \tag{5.49}$$

arba

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{q} \,. \tag{5.50}$$

Tada  $2T = \dot{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\dot{\mathbf{q}}$  ir  $2U = \mathbf{q}^{\mathrm{T}}\mathbf{F}_{q}\mathbf{q}$ . Čia  $\mathbf{F}_{q}$  yra jėgos konstantų mase normuotoje Dekarto koordinačių sistemoje matrica. Ši matrica yra randama kaip **M** ir  $\mathbf{F}_{x}$  matricų sandauga:

$$\mathbf{F}_{q} = (\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}})^{T} \mathbf{F}_{x} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}.$$
 (5.51)

Lagranžo lygties, užrašytos normaliųjų koordinačių bazėje, matricinė forma yra:

$$\ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{F}_a \mathbf{q} = 0, \tag{5.52}$$

o sekuliarinio determinanto forma yra tokia pati, kaip ir virpesių nagrinėjimo be matricų panaudojimo atveju. Ankstesniame skyrelyje buvo parodyta, kad CO<sub>2</sub> molekulei sekuliarinės lygties sprendiniai gali būti gaunami, prilyginus pagrindinį lygčių sistemos (5.16) determinantą nuliui. Tačiau toks sprendimo būdas neįmanomas didesnei *N*-atomei molekulei, nes reikia rasti 3*N* laipsnio lygties šaknis. Lagranžo lygties sprendimas pasidaro trivialus, jeigu jėgos konstantų matrica  $\mathbf{F}_q$  yra diagonali. CO<sub>2</sub> molekulės pavyzdžiu buvo parodyta, kad ši matrica yra diagonalioji, kai virpesinis uždavinys yra nagrinėjimas normaliųjų koordinačių Q bazėje, kuri yra susijusi su q baze sąryšiais:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}_{a}^{-1} \mathbf{q} \text{ ir } \mathbf{q} = \mathbf{L}_{a} \mathbf{Q} .$$
 (5.53)

Čia **q** ir **Q** yra stulpelinės matricos. Matrica  $\mathbf{L}_q^{-1}$  yra atvirkštinė matricai  $\mathbf{L}_q$  ir jų sandauga yra lygi vienetinei matricai **E** ( $\mathbf{L}_q \mathbf{L}_q^{-1} = \mathbf{E}$ ), nes tai seka iš atvirkštinės matricos apibrėžimo. Tada potencinės ir kinetinės energijos normaliųjų koordinačių bazėje matriciniai pavidalai yra tokie:

$$2T = \dot{\mathbf{Q}}^{\mathrm{T}}\dot{\mathbf{Q}} \tag{5.54}$$

ir

$$2V = \mathbf{Q}^{\mathrm{T}} \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q}. \tag{5.55}$$

Čia  $\Lambda$  yra diagonalioji matrica, kurios elementai yra sekuliarinės lygties sprendiniai  $\lambda_k = 4\pi^2 c^2 \tilde{v}_k^2$ . Skirtingai nuo potencinės energijos išraiškos Dekarto koordinačių bazėje, ši išraiška normaliųjų koordinačių bazėje neturi sąveikos narių, ir dėl to sekuliarinės lygties sprendimas tampa paprastas. Tačiau, norint gauti tokią supaprastintą potencinės energijos išraišką, reikia pirmiausia žinoti normaliąsias koordinates. Toliau šiame leidinyje yra pateikiamas įrodymas, kad normaliosiomis koordinatėmis galima naudoti taip vadinamų vidinių molekulės koordinačių tiesinę kombinaciją.

#### 5.5. VIDINĖS KOORDINATĖS IR JŲ PRIVALUMAI

Ankstesniuose skyriuose buvo pademonstruota, kad Dekarto koordinačių sistema yra patogi molekulės kinetinės energijos užrašymui nesudėtinga matematine forma. Šioje sistemoje branduolių masių matrica M yra diagonali ir tai iš esmės supaprastina kinetinės energijos išraiška. Panaudojant Dekarto koordinačių sistemą taip pat lengviau įskaityti sąveikos tarp molekulės sukimosi ir virpesių efektus. Tačiau jėgos konstantų fizikinė prasmė nėra aiški, kadangi jėgos konstantos tokioje koordinačių sistemoje yra cheminių jėgų projekcijos i laboratorinės (t.y. nejudančios) koordinačių sistemos ašis. Kadangi tiriamo bandinio molekulės gali būti bet kaip orientuotos laboratorinės koordinačių sistemos atžvilgiu, tai neimanoma jėgos konstantų, apibūdinančių konkretų chemini ryši, panaudoti kitoje molekulėje. Šio nepatogumo galima atsikratyti, panaudojant vidines molekulės koordinates, kurios nusako cheminių jungčių ilgių pokyčius, valentinių kampų pokyčius arba dvisienių kampų pokyčius. Vidinės koordinatės nesikeičia, keičiantis molekulės orientacijai erdvėje. Netiesinės daugiaatomės molekulės virpesių nagrinėjimui reikia ne 3N, o tiktai 3N-6 nepriklausomų vidinių koordinačių. Likusios šešios koordinatės yra reikalingos nusakyti molekulės padėtį ir orientaciją erdvėje. Šios šešios koordinatės neduoda jokio indėlio į molekulės potencinę energija. Sprendžiant virpesinį uždavinį Dekarto koordinačių sistemoje, jos yra charakterizuojamos šešiomis lygiomis nuliui sekuliarinės lygties šaknimis. Vidinių koordinačių sistemoje sekuliarinės lygties laipsnis yra mažesnis ir sprendimas yra lengvesnis.

Pagrindinis vidinių koordinačių privalumas yra tai, kad jėgos konstantos tiesiogiai apibūdina cheminių ryšių stiprumą arba pasipriešinimą lenkimo deformacijai, t.y. turi aiškią fizikinę prasmę. Teoriniais metodais suskaičiuotos cheminių ryšių jėgos konstantos vidinių koordinačių bazėje gali būti panaudotos įvairiose skirtingose molekulėse. Šiuos vidinių koordinačių privalumus trukdo panaudoti tas faktas, kad vidinių koordinačių bazėje

Vidinė koordinatė ir jos apibūdinimas	Žymė- jimas	Koordinatės pavadinimas	Tarptautinis pavadinimas (anglų k.)
← ○ → Cheminės jungties ilgio pokytis	v	Valentinis virpesys	Stretching vibration
Valentinio kampo deformacija	ρ	Deformacinis virpesys plokštumoje	In plane deformation or in plane bend (b.i.p.)
+ + Kampo tarp cheminių ryšių neplokštuminė deformacija	γ	Neplokštuminis deformacinis virpesys	Out of plane deformation or out of plane bend (b.o.p.)
Tiesinio triatominio ryšio lenkimo deformacija	σ	Tiesinis deformacinis virpesys	Linear deformation
Sukimo deformacija	τ	Sukamasis deformacinis virpesys	Torsional vibration

išreikšta kinetinė energija turi sudėtingą išraišką. Taip pat, panaudojant vidines koordinates, sunku įskaityti sąveiką tarp virpesių ir rotacijos. Kinetinės energijos išreiškimo vidinių koordinačių problema yra nesunkiai išsprendžiama, skaičiavimuose panaudojant kompiuterius. Kompiuteriais galima nesunkiai gauti kinetinės energijos išraišką vidinių koordinačių bazėje, jeigu yra žinoma molekulės geometrija (cheminių jungčių ilgiai ir valentiniai kampai). Vidinėmis koordinatėmis yra naudojami arba cheminių jungčių ilgio pokyčiai, arba kampų tarp cheminių jungčių pokyčiai. Tradiciškai naudojami penki pagrindiniai vidinių koordinačių tipai yra pateikti 5.1 lentelėje.

Nėra griežtos vieningos vidinių koordinačių žymėjimo sistemos. Valentiniai virpesiai visuomet žymimi simboliu  $\nu$ , o deformaciniai virpesiai - simboliu  $\rho$ . Tais atvejais, kai deformacinis virpesys gali būti aiškiai priskirtas plokštuminei, neplokštuminei, tiesinei ar sukimo deformacijai, tada jis žymimas specialiu simboliu (žr. 5.1 lentelę). Siekiant pailiustruoti vidinių koordinačių naudojimą, kitame skyrelyje yra pademonstruotas CO<sub>2</sub> molekulės virpesinio uždavinio sprendimas vidinių koordinačių bazėje.

# 5.6. CO2 MOLEKULĖS VIRPESINĖ ANALIZĖ VIDINIŲ KOORDINAČIŲ SISTEMOJE



Nagrinėjant  $CO_2$  molekulės virpesius *x* kryptimi, vidinėmis koordinatėmis yra cheminių jungčių ilgių pokyčiai (žr. 5.2 pav.):

$$\begin{aligned} r_{12} &= x_2 - x_1 \\ r_{23} &= x_3 - x_2 \end{aligned} \tag{5.56}$$

Potencinė energija vidinių koordinačių bazėje

$$2U = f(r_{12}^2 + r_{23}^2) + kr_{12}r_{23}.$$
 5.57)

Čia f yra jėgos konstanta, susijusi su jungties pail-

gėjimu, o k - sąveikos tarp deguonies branduolių jėgos konstanta. Kinetinė energija Dekarto koordinačių sistemoje užrašoma kaip:

$$2T = m_0 \dot{x}_1^2 + m_C \dot{x}_2^2 + m_0 \dot{x}_3^2.$$
 (5.58)

Čia į kinetinės energijos išraišką įeina ne tik virpesių, bet ir slenkamojo judesio kinetinė energija, kurios nereikia įskaityti, sprendžiant virpesinį uždavinį vidinių koordinačių bazėje. Vykstant virpesiams molekulėje, jos masių centras nekeičia savo padėties erdvėje, t.y. molekulės judesio kiekis yra lygus nuliui:

$$m_{\rm O}\dot{x}_1 + m_{\rm C}\dot{x}_2 + m_{\rm O}\dot{x}_3 = 0.$$
 (5.59)

Branduolių greičiai vidinių koordinačių bazėje yra susiję su greičiais Dekarto koordinatėse sąryšiais:

$$\dot{r}_{12} = \dot{x}_2 - \dot{x}_1 \\ \dot{r}_{23} = \dot{x}_3 - \dot{x}_2$$
(5.60)

Naudojantis sąryšiais (5.58) - (5.60), branduolių greičius galima išreikšti taip:

$$\begin{cases} \dot{x}_{1} = -\left(\frac{m_{\rm C} + m_{\rm O}}{m_{\rm C} + 2m_{\rm O}}\right) \dot{r}_{12} - \left(\frac{m_{\rm O}}{m_{\rm C} + 2m_{\rm O}}\right) \dot{r}_{23} \\ \dot{x}_{2} = \left(\frac{m_{\rm O}}{m_{\rm C} + 2m_{\rm O}}\right) \dot{r}_{12} - \left(\frac{m_{\rm O}}{m_{\rm C} + 2m_{\rm O}}\right) \dot{r}_{23} \\ \dot{x}_{3} = -\left(\frac{m_{\rm O}}{m_{\rm C} + 2m_{\rm O}}\right) \dot{r}_{12} + \left(\frac{m_{\rm C} + m_{\rm O}}{m_{\rm C} + 2m_{\rm O}}\right) \dot{r}_{23} \end{cases}$$
(5.61)

ir molekulės virpesinę kinetinę energiją:

$$2T = \frac{m_{\rm o}(m_{\rm C} + m_{\rm o})^2}{(m_{\rm C} + 2m_{\rm o})^2} \dot{r}_{12}^2 + \frac{m_{\rm o}(m_{\rm C} + m_{\rm o})^2}{(m_{\rm C} + 2m_{\rm o})^2} \dot{r}_{12} \dot{r}_{23} + \frac{m_{\rm o}(m_{\rm C} + m_{\rm o})^2}{(m_{\rm C} + 2m_{\rm o})^2} \dot{r}_{12}^2.$$
(5.62)

Akivaizdu, kad ši kinetinės energijos išraiška yra sudėtingesnė, negu jos išraiška Dekarto koordinačių sistemoje.

Lagranžo judėjimo lygtis vidinių koordinačių bazėje yra

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{r}_{ij}}\right) + \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} = 0.$$
(5.63)

Šios lygties sprendiniai - tai periodinės funkcijos:

$$r_{12} = A_1 \cos(\lambda^{\frac{1}{2}} t + \varphi) r_{23} = A_2 \cos(\lambda^{\frac{1}{2}} t + \varphi)$$
(5.64)

Įstačius šias išraiškas į judėjimo lygtį, gaunami sąryšiai tarp amplitudžių:

$$\begin{cases} \left[ f - \frac{m_{\rm o}(m_{\rm c} + m_{\rm o})\lambda}{m_{\rm c} + 2m_{\rm o}} \right] A_{\rm 1} + \left[ k - \left(\frac{m_{\rm o}^2\lambda}{m_{\rm c} + 2m_{\rm o}}\right) \right] A_{\rm 2} = 0 \\ \left[ k - \frac{m_{\rm o}^2\lambda}{m_{\rm c} + 2m_{\rm o}} \right] A_{\rm 1} + \left[ f - \frac{m_{\rm o}(m_{\rm c} + m_{\rm o})\lambda}{m_{\rm c} + 2m_{\rm o}} \right] A_{\rm 2} = 0 \end{cases}$$
(5.65)

Prilyginus nuliui pagrindinį lygčių sistemos determinantą, gaunama kvadratinė lygtis, kurios sprendiniai yra

$$\lambda_1 = \frac{2f + k}{m_0} \text{ ir } \lambda_2 = (\frac{m_c + 2m_0}{m_c m_0})(2f - k) .$$
 (5.66)

Panaudojus šiuos sprendinius, galima įvertinti abiejų virpesių formą

$$A_{11} = A_{12} \text{ ir } A_{21} = -A_{22}. \tag{5.67}$$

Šie sprendiniai yra tokie patys, kaip ir sprendžiant Dekarto koordinačių bazėje. Tik čia amplitudės nusako ne atskirų branduolių virpesių amplitudę, o dviejų vidinių koordinačių  $r_{12}$  ir  $r_{23}$  kitimo amplitudę, vykstant normaliesiems virpesiams. Kaip galima pastebėti iš aukščiau pateikto sprendimo, potencinė energijos išraiška vidinių koordinačių bazėje yra paprasta, tačiau kinetinės energijos išraiška - gana sudėtinga. Tai nėra kliūtis, panaudojant skaičiavimams kompiuterius Potencinės energijos užrašymas tokia forma, kai jėgos konstantos turi aiškią fizikinę prasmę, leidžia kurti jėgos konstantų duomenų bankus. Šie bankai yra reikalingi sprendžiant virpesinį uždavinį didelėms molekulėms (pvz. polimerinėms molekulėms).

# 5.7. VIRPESINĖ ANALIZĖ VIDINIŲ KOORDINAČIŲ BAZĖJE, PANAUDOJANT MATRICAS

Pagrindinė problema, susijusi su vidinių koordinačių panaudojimu virpesinio uždavinio sprendimui, yra tai, kad jas reikia susieti su Dekarto koordinatėmis. Vidinių koordinačių nustatymas nėra vienareikšmis, t.y. molekulėje yra daugiau vidinių koordinačių negu 3*N*-6.

Tarkime, kad kiekviena nepriklausoma vidinė koordinatė gali būti išreikšta kaip Dekarto koordinačių tiesinė kombinacija:

$$R_t = \sum_{k=1}^{3N} B_{tk} x_k \ . \tag{5.68}$$

Čia t = 1, ..., 3N-6 ir k = 1, ..., 3N, arba matricinėje formoje:

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}\mathbf{X}.\tag{5.69}$$

Analogiškai vidines koordinates galima susieti su mase normuotomis Dekarto koordinatėmis sąryšiu:

$$R_t = \sum_{k=1}^{3N} D_{tk} q_k \tag{5.70}$$

arba matricinėje formoje:

$$\mathbf{R} = \mathbf{D}\mathbf{q}.\tag{5.71}$$

Kadangi mase normuotos Dekarto koordinatės yra apibrėžiamos kaip  $\mathbf{q} = \mathbf{M}^{-2}\mathbf{X}$ , tai

$$\mathbf{D} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1/2}.\tag{5.72}$$

Kinetinė energija matricinėje formoje mase normuotų Dekarto koordinačių sistemoje yra

$$2T = \dot{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}} \dot{\mathbf{q}} \,. \tag{5.73}$$

Nėra akivaizdu, kaip susieti kinetinės energijos išraiškas mase normuotoje Dekarto koordinačių bei vidinių koordinačių sistemose. Tam yra naudinga panagrinėti branduolių judesio kiekių išraiškas abiejose koordinačių sistemose. Judesio kiekio komponentus  $p_j$  mase normuotoje Dekarto koordinačių sistemoje yra lygi kinetinės energijos išvestinei pagal greitį:

$$p_{j} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_{j}} = \sum_{t=1}^{3N-6} \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_{t}} \frac{\partial \dot{R}_{t}}{\partial \dot{q}_{j}}$$
(5.74)

Analogiškai galima išreikšti judesio kiekio komponentus  $P_t$  vidinių koordinačių sistemoje:
$$P_t = \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_t}.$$
(5.75)

Pasinaudojus (5.69), galima gauti sąryšį tarp greičių:

$$\dot{R}_t = \sum_{k=1}^{3N} D_{tk} \dot{q}_k , \ t = 1, ..., 3N-6.$$
 (5.76)

Iš čia gaunama:

$$\frac{\partial R_t}{\partial q_k} = D_{tk} \,. \tag{5.77}$$

Pasinaudojus (5.74), (5.75) ir (5.77), gaunama:

$$\mathbf{p}_{j} = \sum_{t=1}^{3N-6} \mathbf{P}_{t} \mathbf{D}_{tj}$$
(5.78)

arba matriciniu pavidalu:

$$\mathbf{p}^{\mathrm{T}} = \mathbf{P}^{\mathrm{T}} \mathbf{D}. \tag{5.79}$$

Šioje išraiškoje yra naudojamos transponuotos judesio kiekio matricos, nes matricos **D** išmatavimai yra ( $3N-6 \times 3N$ ) ir padauginus ją iš ( $1 \times 3N-6$ ) išmatavimų **P**<sup>T</sup> matricos, gaunama ( $1 \times 3N$ ) išmatavimų eilutinė matrica **p**<sup>T</sup>. Pasinaudojus (5.79), **p** galima išreikšti:

$$\mathbf{p} = \mathbf{D}^{\mathrm{T}} \mathbf{P} \tag{5.80}$$

ir tada kinetinės energijos iš (5.73) galima išreikšti:

$$2\mathbf{T} = \mathbf{p}^{\mathrm{T}} \mathbf{p} = \mathbf{P}^{\mathrm{T}} \mathbf{D} \mathbf{D}^{\mathrm{T}} \mathbf{P}.$$
(5.81)

Įvedus pažymėjimą

$$\mathbf{G} = \mathbf{D}\mathbf{D}^{\mathrm{T}},\tag{5.82}$$

gaunama:

$$2\mathbf{T} = \mathbf{P}^{\mathrm{T}} \mathbf{G} \mathbf{P} \,. \tag{5.83}$$

Matricos **G** panaudojimas yra patogus visų pirma tuo, kad ši matrica yra kvadratinė ir taip pat yra tiesiogiai susijusi su matrica **B** sąryšiu:

$$\mathbf{G} = [\mathbf{B}(\mathbf{M}^{-1/2})][\mathbf{B}(\mathbf{M}^{-1/2})]^{\mathrm{T}} = \mathbf{B}(\mathbf{M}^{-1/2})(\mathbf{M}^{-1/2})^{\mathrm{T}}\mathbf{B}^{\mathrm{T}} = \mathbf{B}(\mathbf{M}^{-1})\mathbf{B}^{\mathrm{T}}.$$
 (5.84)

Panaudojus (5.75) sąryšį bei Hamiltono judėjimo lygtį, galima įrodyti, kad

$$\dot{R}_t = \frac{\partial T}{\partial P_t}.$$
(5.85)

Išdiferencijavus (5.83), gaunama, kad

$$\mathbf{\hat{R}} = \mathbf{GP} \,. \tag{5.86}$$

Jeigu matrica G nėra lygi nuliui, tai šią lygtį galima išspręsti P atžvilgiu

$$\mathbf{P} = \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}} \,. \tag{5.87}$$

73

Kinetinės energijos išraiška vidinių koordinačių bazėje bus

$$2\mathbf{T} = \mathbf{P}^{\mathrm{T}}\mathbf{G}\mathbf{P} = (\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{R}})^{\mathrm{T}}\mathbf{G}(\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{R}}) =$$
  
=  $\dot{\mathbf{R}}^{\mathrm{T}}(\mathbf{G}^{-1})^{\mathrm{T}}\mathbf{G}\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{R}} = \dot{\mathbf{R}}^{\mathrm{T}}(\mathbf{G}^{-1})^{\mathrm{T}}\dot{\mathbf{R}}$  (5.88)

Ši išraiška yra labai patogi tolesniems skaičiavimams, kadangi matrica **G** yra simetrinė, ir dėl to atvirkštinė matrica  $\mathbf{G}^{-1}$  irgi bus simetrinė  $(\mathbf{G}^{-1})^{\mathrm{T}} = \mathbf{G}^{-1}$ . Tada

$$2T = \dot{\mathbf{R}}^{\mathrm{T}} \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}} . \tag{5.89}$$

Jeigu jėgos konstantos yra išreikštos vidinių koordinačių bazėje, tai:

$$2U = \mathbf{R}^{\mathrm{T}} \mathbf{F}_r \mathbf{R}. \tag{5.90}$$

Įstačius potencinės ir kinetinės energijos išraiškas į Lagranžo lygtį, gaunama

$$\mathbf{G}^{-1}\mathbf{R} + \mathbf{F}_r\mathbf{R} = 0 \tag{5.91}$$

arba padauginus abi lygties puses iš G:

$$\ddot{\mathbf{R}} + \mathbf{G}\mathbf{F}_r \mathbf{R} = 0. \tag{5.92}$$

Šios diferencialinių lygčių sistemos bendrasis sprendinis yra  $\mathbf{R} = \mathbf{L}_r \cos(\lambda^{1/2} t + \varphi)$ . Įstačius šį sprendinį į (5.92) gausime lygčių sistemą:

$$\mathbf{GF}_{r}\mathbf{L}_{r} = \mathbf{\Lambda}\mathbf{L}_{r} \text{ arba } (\mathbf{GF}_{r}\mathbf{\lambda}\mathbf{E})\mathbf{L}_{r} = 0.$$
(5.93)

Čia  $\Lambda$  yra diagonalioji matrica, kurios nariais yra sekuliarinės lygties šaknys  $\lambda_i$ . Tokiu būdu, sekuliarinio determinanto pavidalas yra

$$|\mathbf{G}\mathbf{F}_r - \boldsymbol{\lambda}\mathbf{E}| = 0. \tag{5.94}$$

Čia E yra vienetinė matrica. Taigi, galutiniame sekuliarinės lygties pavidale atsirado matricų sandauga GF. Lagranžo lygties sprendimą, panaudojant matricas, pirmasis pasiūlė Vilsonas (E. B. Wilson) ir todėl šis sprendimo metodas yra vadinamas Vilsono GF metodu. Poslinkių matrica  $L_r$  yra vidinių koordinačių funkcija ir gali būti transformuota į poslinkių matricą  $L_q$  mase normuotoje Dekarto koordinačių sistemoje.

### 5.8. CO2 MOLEKULĖS VIRPESINĖ ANALIZĖ, PANAUDOJANT MATRICAS

Išnagrinėsime CO<sub>2</sub> molekulės normaliuosius virpesius, panaudodami Vilsono GF metodą. Vidinėmis CO<sub>2</sub> molekulės koordinatėmis yra cheminių jungčių ilgių pokyčiai  $r_{12}$  ir  $r_{23}$  bei kampo tarp C=O jungčių pokytis  $\alpha$  (žr. 5.3 pav.). Vidinių koordinačių matrica **R** yra:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} r_{12} \\ r_{23} \\ \alpha \end{bmatrix}.$$

Matricinis sąryšis tarp vidinių koordinačių bei Dekarto koordinačių yra:  $\mathbf{R} = \mathbf{B}\mathbf{X}$ . Čia  $\mathbf{X}$  yra matrica, sudaryta iš branduolių poslinkių Dekarto koordinačių sistemoje:

$$\mathbf{X} = \begin{vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{vmatrix}$$

Cheminių jungčių ilgių pokyčiai Dekarto koordinačių sistemoje išreiškiami taip:

$$r_{12} = x_2 - x_1$$
 ir  $r_{23} = x_3 - x_2$ .



5.3 pav. CO<sub>2</sub> molekulės vidinės koordinatės  $r_{12}$ ,  $r_{23}$  ir  $\alpha$  dvimačiame molekulės virpesių modelyje

Kampo tarp cheminių jungčių pokyčio ryšys su branduolių poslinkių Dekarto koordinatėmis nėra akivaizdus. 5.4 pav. yra grafiškai atvaizduoti branduolių poslinkiai  $y_1$ ,  $y_2$  ir  $y_3$ bei kampo tarp cheminių jungčių pokytis  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ . Šie dydžiai yra susieti sąryšiu:



5.4 pav. Brėžinys, paaiškinantis ryšį tarp valentinio kampo pokyčio ir branduolių poslinkių Dekarto koordinačių CO<sub>2</sub> molekulėje

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \approx \frac{y_1 - y_2}{r} + \frac{y_3 - y_2}{r} = \frac{y_1 + y_3 - 2y_2}{r}$$

Čia r yra C=O jungties ilgis. Siekiant suvienodinti visų vidinių koordinačių dimensiją, dažnai vidine koordinate naudojami ne valentinių kampų pokyčiai, bet jų sandauga su atitinkamos cheminės jungties ilgiu. CO<sub>2</sub> molekulės vidinę koordinatę patogiau imti ne  $\alpha$ , bet sandaugą

$$r\alpha = y_1 - 2y_2 + y_3.$$

Žinant ryšį tarp vidinių ir Dekarto koordinačių, galima nustatyti matricos B elementus:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & y_1 & y_2 & y_3 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}$$

Matrica G gali būti rasta, pasinaudojant sąryšiu (5.82). Pirmiausia randama matricą D:

$$\mathbf{D} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \times$$

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_0}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_c}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m_0}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m_0}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m_c}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m_c}} \end{bmatrix}$$

arba, sudauginus,

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{m_{\rm O}}} & \frac{1}{\sqrt{m_{\rm C}}} & 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{m_{\rm C}}} & \frac{1}{\sqrt{m_{\rm O}}} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m_{\rm O}}} & -2\frac{1}{\sqrt{m_{\rm C}}} & \frac{1}{\sqrt{m_{\rm O}}} \end{bmatrix}.$$

Sukeitus matricos **D** stulpelius su eilutėmis, gaunama:

$$\mathbf{D}^{\mathrm{T}} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{m_{\mathrm{o}}}} & 0 & 0\\ \frac{1}{\sqrt{m_{\mathrm{c}}}} & -\frac{1}{\sqrt{m_{\mathrm{c}}}} & 0\\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_{\mathrm{o}}}} & 0\\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m_{\mathrm{o}}}}\\ 0 & 0 & -2\frac{1}{\sqrt{m_{\mathrm{c}}}}\\ 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{m_{\mathrm{o}}}} \end{bmatrix}.$$

Sudauginus matricą  $\mathbf{D}$  su  $\mathbf{D}^{\mathrm{T}}$ , gaunama matrica  $\mathbf{G}$ :

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_{\rm o}} + \frac{1}{m_{\rm c}} & -\frac{1}{m_{\rm c}} & 0\\ -\frac{1}{m_{\rm c}} & \frac{1}{m_{\rm o}} + \frac{1}{m_{\rm c}} & 0\\ 0 & 0 & \frac{2}{m_{\rm o}} + \frac{4}{m_{\rm c}} \end{bmatrix}.$$

Matrica  $\mathbf{F}_r$  gali būti suformuota, pasinaudojant potencinės energijos išraiška:

$$2U = fr_{12}^2 + fr_{23}^2 + kr_{12}r_{23} + f_{\alpha}\alpha^2 + k_{r\alpha}r_{12}\alpha + k_{r\alpha}r_{23}\alpha.$$

Kadangi sąveika tarp kampo deformacijos ir cheminės jungties ilgio pokyčio yra maža (t.y. atitinkamos vidinės koordinatės yra ortogonalios), tai  $k_{r\alpha} \approx 0$  ir:

$$\mathbf{F}_r = \begin{bmatrix} f & k & 0 \\ k & f & 0 \\ 0 & 0 & f_\alpha \end{bmatrix}.$$

Tada **G** ir **F** matricų sandauga yra:

$$\mathbf{GF} = \begin{bmatrix} f(\frac{1}{m_{\rm o}} + \frac{1}{m_{\rm c}}) - \frac{k}{m_{\rm c}} & -\frac{f}{m_{\rm c}} + k(\frac{1}{m_{\rm o}} + \frac{1}{m_{\rm c}}) & 0\\ -\frac{f}{m_{\rm c}} + k(\frac{1}{m_{\rm o}} + \frac{1}{m_{\rm c}}) & f(\frac{1}{m_{\rm o}} + \frac{1}{m_{\rm c}}) - \frac{k}{m_{\rm c}} & 0\\ 0 & 0 & (\frac{2}{m_{\rm o}} + \frac{4}{m_{\rm c}})f_{\alpha} \end{bmatrix}.$$

Sekuliarinė lygtis bus:

$$\begin{vmatrix} f(\frac{1}{m_{\rm o}} + \frac{1}{m_{\rm c}}) - \frac{k}{m_{\rm c}} - \lambda & -\frac{f}{m_{\rm c}} + k(\frac{1}{m_{\rm o}} + \frac{1}{m_{\rm c}}) & 0 \\ -\frac{f}{m_{\rm c}} + k(\frac{1}{m_{\rm o}} + \frac{1}{m_{\rm c}}) & f(\frac{1}{m_{\rm o}} + \frac{1}{m_{\rm c}}) - \frac{k}{m_{\rm c}} - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & (\frac{2}{m_{\rm o}} + \frac{4}{m_{\rm c}})f_{\alpha} - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

.

Tai kubinė lygtis, kurios šaknys yra:

.

$$\lambda_{1} = \frac{f_{r} + k}{m_{0}} = 1387 \text{ cm}^{-1};$$
  

$$\lambda_{2} = \left(\frac{1}{m_{0}} + \frac{2}{m_{c}}\right)(f_{r} - k) = 2350 \text{ cm}^{-1};$$
  

$$\lambda_{3} = \left(\frac{2}{m_{0}} + \frac{4}{m_{c}}\right)f_{\alpha} = 667 \text{ cm}^{-1}.$$

Tokiu būdu, nagrinėjant CO<sub>2</sub> molekulės virpesius dvimatėje koordinačių sistemoje, gaunami trys skirtingi virpesių dažniai, kai tuo tarpu vienmačiame modelyje buvo tik du virpesiai. Sprendžiant virpesinį uždavinį trimatėje koordinačių sistemoje, būtų gautas dar vienas nepriklausomas virpesys, susijęs su valentinio kampo deformacija *xz* plokštumoje. Tačiau deformacijos plokštumose *zx* ir *zy* yra identiškos, todėl ketvirta sekuliarinės lygties šaknis yra tokia pati, kaip  $\lambda_3$  ir todėl sakoma, kad virpesinė moda  $\lambda_3$  yra du kartus išsigimusi.

Norint nustatyti virpesių formą, reikia išspręsti Lagranžo lygtį virpesių amplitudžių  $L_{ij}$  atžvilgiu. Ši lygtis matriciniame pavidale gali būti užrašyta taip:  $|\mathbf{GF}_r - \mathbf{AE}|\mathbf{L}_r = 0$ . Čia  $\mathbf{L}_r$  yra virpesių amplitudžių vidinių koordinačių sistemoje matrica. Šios lygties sprendiniai visiems trims normaliesiems virpesiniams yra

Kaip galima pastebėti iš išnagrinėto pavyzdžio, panaudojant vidines koordinates ir matricinės algebros elementus, virpesinio uždavinio sprendimas supaprastėja. Dažniausiai yra nesunku, žinant molekulės struktūrą, suformuoti matricas **D** ir **G**, tačiau neįmanoma tiksliai suformuoti jėgų konstantų matricą  $\mathbf{F}_r$ .

Anksčiau, sprendžiant virpesinį uždavinį, matricos  $\mathbf{F}_r$  elementai būdavo imami iš kitų paprastesnių molekulių, turinčių tokias pačias chemines grupes, jėgų lauko. Tai buvo pagrindinis virpesinio uždavinio sprendimo paklaidų šaltinis. Dabartiniais laikais  $\mathbf{F}_r$  elementai yra suskaičiuojami kvantinės chemijos metodais. Yra daug komerciniu būdu platinamų kvantinių mechaninių (taip vadinamų *ab initio*) skaičiavimų kompiuterinių programinių paketų. Iš jų paminėtinos yra GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, MOLDEN ir SPARTAN. Iš *ab initio* skaičiavimų gauti molekulės jėgų lauko elementai (matricos  $\mathbf{F}_r$  elementai) yra panaudojami kaip pradiniai virpesinio uždavinio parametrai. Suskaičiuotos normaliųjų dažnių vertės yra lyginamos su eksperimentinėmis, ir pradinės jėgos konstantų vertės nežymiai kaitaliojamas, kol gaunamas geriausias eksperimentinių ir teoriškai suskaičiuotų spektrų sutapimas.

Toks skaičiavimo metodas yra patikimiausias būdas eksperimentinių virpesinių spektrinių juostų interpretacijai (t.y. spektrinių juostų priskyrimui skirtingiems normaliesiems virpesiams). Greitėjant kompiuteriams, teoriniai molekulių virpesinių spektrų skaičiavimai darosi vis tikslesni. Tačiau dar išlieka skaičiavimo problemų, susijusių su sunkumais, įvertinant virpesių anharmoniškumą bei tarpmolekulines sąveikas.

# 6. MOLEKULIŲ SIMETRIJA

Kaip jau buvo minėta antrajame skyriuje, mikrodalelių būsenas nusakančios banginės funkcijos gali būti simetrinės arba antisimetrinės. Dalelės potencinėje duobėje atveju, t.y. vienmačio uždavinio atveju, banginės funkcijos simetrija nustatoma, analizuojant funkcijos elgesį, kai argumentas "x" yra pakeičiamas į "-x". Daugiaatomėje molekulėje konkrečią molekulės būseną nusakančios banginės funkcijos yra žymiai sudėtingesnės – jos susideda iš virpančių branduolių banginių funkcijų. N-atomėje molekulėje yra 3N-6 virpesinių modų ir kiekvienos virpesinės modos banginės funkcijos simetrija turi būti nustatyta atskirai. Simetrijos taikymas atomams ir molekulėms yra glaudžiai susijęs su grupių teorijos vystymu. Grupių teorijos pagrindai yra sukurti devyniolikto amžiaus pradžioje, tačiau tik dvidešimto amžiaus trečiame dešimtmetyje grupių teorija buvo pradėta taikyti atomų ir molekulų spektrometrijoje.

Su grupių teorijos pagrindais galima susipažinti specializuotuose vadovėliuose ir šios temos neįmanoma išnagrinėti viename skyriuje, todėl šiame leidinyje yra išnagrinėti tik pagrindiniai grupių teorijos taikymai virpesinėje spektrometrijoje, be kurių negalima apsieiti, analizuojant daugiaatomių molekulių virpesinius spektrus.

## 6.1. SIMETRIJOS ELEMENTAI, SIMETRIJOS OPERACIJOS IR TAŠKINĖS SIMETRIJOS GRUPĖS

Priklausomai nuo to, kokias simetrijos operacijas galima taikyti molekulėms, jos yra grupuojamos į skirtingas kategorijas. **Simetrijos operacija** yra vadinama toks poveikis molekulei, kurio pasėkoje molekulės padėtis erdvėje pasikeičia taip, kad naujoje padėtyje esanti molekulė sutampa pati su savimi. Paprastas simetrijos operacijos pavyzdys yra pateiktas 6.1 pav. Jeigu vandens molekulę pasuksime 180<sup>°</sup> kampu apie *z* ašį, tai taip pasukta



6.1 Pav. Simetrijos ašis  $C_2$  vandens molekulėje - sukimas  $180^0$  kampu apie z ašį.

molekulė bus identiška nepasuktai molekulei, tik abu vandenilio branduoliai pasikeis vietomis. Kiekvienai simetrijos operacijai yra priskiriamas atskiras simetrijos elementas, žymimas specialiu simboliu. Simetrijos elementas, atitinkantis simetrijos operaciją - posūkį apie simetrijos ašį  $180^{\circ}$  kampu, yra žymimas simboliu  $C_2$ . Nagrinėjant skirtingų molekulių simetriją, galima nesunkiai prieiti išvados, kad yra ribotas nepriklausomų simetrijos operacijų skaičius. Jeigu tiriama molekulinė sistema nėra kristalinėje fazėje, tai molekulių simetrijai nusakyti pilnutinai pakanka 5 simetrijos elementų. Kristalinių gardelių simetrijai nusakyti yra reikalingi papildomi transliaciniai simetrijos elementai. Yra kelios skirtingos simetrijos operacijų žymėjimo sistemos. Molekulių spektrometrijoje yra visuotinai priimta naudoti Šenflio (Schönflies) sistemą. Kristalografijoje yra dažniau naudojama Hermano Maže (Hermann-Mauguin) sistema. Žemiau yra aptartos penkios pagrindinės simetrijos operacijos.

- Tapatumo operacija (E). Tai yra triviali simetrijos operacija nepaveikta molekulė visada sutampa pati su savimi. Ši operacija yra išskirta dėl dviejų priežasčių. Pirma priežastis yra grynai matematinė ir matematinis šios operacijos būtinumas bus aptartas vėliau. Kita priežastis yra loginė. Kadangi simetrijos operacija yra apibrėžiama kaip bet koks poveikis molekulei, po kurio paveikta molekulė yra identiška molekulei prieš poveikį, tai formaliai žiūrint, nieko nedarymas molekulei yra atskiras poveikio jai tipas.
- 2. Posūkio ašis (C<sub>n</sub>). Jeigu egzistuoja tokia ašis, apie kurią sukant molekulę 2π/n radianų kampu, molekulė sutampa pati su savimi, tai sakoma, kad molekulė turi C<sub>n</sub> simetrijos ašį. Čia n = 1, 2, 3,...∞. 6.1 pav. parodyta H<sub>2</sub>O molekulės simetrijos ašis C<sub>2</sub>. Kai kuriose molekulėse skirtingų eilių sukimosi ašių padėtys sutampa. Pavyzdžiui, sukant benzeno molekulę (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) apie ašį, einančią per molekulės masių centrą bei statmeną molekulė turi tris sutampančias simetrijos ašis C<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> ir C<sub>6</sub>. Molekulė gali turėti kelias simetrijos ašis, kurios nesutampa. Nagrinėjant molekulės simetriją yra priimta koordinačių sistemą pasirinkti taip, kad z ašis sutaptų su aukščiausios eilės simetrijos ašimi. Išimtis yra polimerinės molekulės, kuriose z ašis sutampa su polimerinės grandinės ašimi.
- 3. Atspindys veidrodinėje plokštumoje ( $\sigma$ ). Kai kurioms molekulėms egzistuoja plokštuma, kurios atžvilgiu visi molekulę sudarantys atomai yra išsidėstę simetriškai, t.y. molekulės dalis vienoje plokštumos pusėje bus molekulės dalies iš kitos plokštumos pusės veidrodinis atspindys. 6.2 pav. schematiškai atvaizduotos veidrodinio atspindžio plokštumos CHCl<sub>3</sub> ir BF<sub>3</sub> molekulėse. Šiuose pavyz-



6.2 pav. Simetrijos plokštumos: (a) viena iš trijų  $\sigma_v$  plokštumų chloroformo (CHCl<sub>3</sub>) molekulėje. Ši simetrijos operacija sukeičia ekvivalentiškus atomus Cl<sub>1</sub> ir Cl<sub>2</sub> atomus vietomis, (b) atspindžio plokštuma  $\sigma_h$  BF<sub>3</sub> molekulėje

džiuose viena iš plokštumų yra pažymėta simboliu  $\sigma_v$ , o kita -  $\sigma_h$ . Indeksai v ir h yra naudojami, siekiant pažymėti simetrijos plokštumos vertikalumą ar horizontalumą aukščiausios eilės simetrijos ašies atžvilgiu. Čia reikia atkreipti dėmesį į tai, kad ašis yra vertikali plokštumai tuo atveju, kai kampas tarp ašies ir plokštumos normalės vektoriaus yra lygus 90<sup>0</sup>, t.y., kai ašis guli plokštumoje. Kai ašis yra statmena plokštumai, tai ji yra horizontali plokštumos normalės vektoriui, ir todėl tokia simetrijos plokštuma yra žymima simboliu  $\sigma_h$ .

4. Veidrodinė posūkio ašis (S<sub>n</sub>). Ši simetrijos operacija susideda iš dviejų nuosekliai atliekamų operacijų: atspindžio veidrodinėje plokštumoje ir posūkio 2π/n kampu apie ašį, kertančią plokštumą ir statmeną tai plokštumai. Etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) inversijos ašis S<sub>6</sub> schematiškai yra atvaizduota 6.3 pav.



- 6.3 pav. Šeštos eilės veidrodinė simetrijos ašis  $S_6$  etano molekulėje. Ši simetrijos operacija susideda iš nuosekliai viena po kitos atliekamų simetrijos operacijų  $C_6$  ir  $\sigma_h$ 
  - 5. Inversijos centras (i). Jeigu molekulėje kiekvienam branduoliui galima surasti tokį patį branduolį taip, kad jų koordinatės Dekarto koordinačių sistemoje, susietoje su molekulės masių centru, skirtųsi tik ženklu, tai sakoma, kad tokia molekulė turi inversijos centrą.



6.4 pav. Simetrijos operacija *i* plokščioje etileno molekulėje. Inversijos centras *i* sutampa su molekulės masės centru

Molekulės, turinčios inversijos centrą, pavyzdys yra plokščia etileno ( $C_2H_4$ ) molekulė. Atlikus inversijos operaciją,  $H_1$  branduolys etileno molekulėje susikeičia vietomis su  $H_4$  branduoliu, o  $H_2$  - su  $H_3$  branduoliu (žr. 6.4 pav.). Molekulės inversijos centras visada sutampa su molekulės masės centru.

Sime	trijos elementai	Simetrijos operacija		
Žymėjimas	Pavadinimas	Sinieu ijos operacija		
Ε	Tapatumas	Jokio poveikio		
$\sigma$	Simetrijos plokštuma	Atspindys plokštumoje		
i	Inversijos centras	Inversija centro atžvilgiu		
$C_n$	Simetrijos ašis	Posūkis apie ašį 2 <i>π/n</i> kampu		
c	Veidrodinė simetrijos	Atspindys plokštumoje ir posūkis		
$\mathcal{S}_n$	ašis	apie ašį 2 <i>π∕n</i> kampu		

6.1 lentelė. Simetrijos elementai ir simetrijos operacijos

Nesunku pastebėti, kad jeigu molekulė turi inversijos centrą, tai ji visada turi veidrodinę antros eilės simetrijos ašį  $S_2$ , ir atvirkščiai, nors tai ne visada nurodoma, analizuojant konkrečių molekulių simetrijos operacijas. Visi simetrijos elementai ir juos atitinkančios simetrijos operacijos yra pateiktos 6.1 lentelėje.

## 6.2. SIMETRIJOS OPERACIJŲ TAIKYMAS MOLEKULINIAMS JUDESIAMS

Nagrinėjant vandens molekulės simetrijos savybes (6.5 pav.), galima pastebėti, kad jos simetriją charakterizuoja simetrijos operacijų grupė, sudaryta iš keturių simetrijos elementų: E,  $C_2$ ,  $\sigma_v(yz)$  ir  $\sigma'_v(xz)$ . Visoms šioms simetrijos operacijoms bendra yra tai, kad paveikus vandens molekulę bet kuria iš jų, molekulės masės centras visada lieka nepaveiktas. Grupės, sudarytos iš simetrijos operacijų, kurios visada palieka vieną tašką nepaveiktą, yra vadinamos **taškinėmis simetrijos grupėmis**. Būtent taškinės simetrijos grupės yra svarbios virpesinėje molekulių spektrometrijoje, kadangi, vykstant virpesiams, molekulių masių centras nekeičia savo padėties erdvėje. Yra baigtinis taškinių simetrijos



6.5 pav. Vandens molekulės simetrijos elementai

grupių skaičius. Priklausomai nuo simetrijos operacijų, kuriomis galima paveikti molekulę, kiekviena molekulė priskiriama konkrečiai taškinei simetrijos grupei. Taškinės simetrijos grupės yra grupės ir matematine prasme, t.y. simetrijos operacijos, sudarančios konkrečią taškinę grupę, turi tenkinti tokius matematinius reikalavimus:

- bet kurių į grupę įeinančių simetrijos operacijų nuoseklus poveikis molekulei turi būti ekvivalentiškas kurios nors kitos, į tą grupę įeinančios, vienos operacijos poveikiui, t.y. grupė privalo būti uždara;
- 2) turi būti tenkinamas **asociatyvumo dėsnis**. Jeigu *A*, *B* ir *C* yra simetrijos operacijos, priklausančios tai pačiai grupei, tai poveikio rezultatas neturi priklausyti nuo tvarkos, kuria šiomis operacijomis yra paveikiama molekulė:

$$A(BC) = (AB)C$$

- 3) Grupėje turi būti **tapatumo operacija** *E*, kuriai galioja: AE = EA = A
- 4) Kiekvienai simetrijos operacijai *A* galima rasti **atvirkštinę operaciją** *A*<sup>-1</sup>, apibrėžiamą sąryšiu:

$$AA^{-1} = E$$

 $A^{-1}$  priklauso tai pačiai grupei.

Pirmasis reikalavimas turi ypatingą reikšmę molekulių spektrometrijoje. Tai galima pademonstruoti vandens molekulės pavyzdžiu. Paeiliui atliekamos operacijos  $\sigma(xz)$ ir  $\sigma(yz)$  yra ekvivalentiškos operacijai  $C_2(z)$ . Šiame pavyzdyje simetrijos operacijų daugybos tvarka neturi reikšmės t.y. AB = BA = C (daugyba yra komutatyvi). Bet kokių simetrijos operacijų daugybos komutatyvumas yra tenkinamas ne visoms matematinėms grupėms. Grupės kurioms galioja operacijų daugybos komutatyvumas yra vadinamos **Abelio grupėmis**. Teoriškai egzistuoja neribotas taškinių grupių skaičius. Virpesinėje spektrometrijoje yra priimta jas klasifikuoti į keletą tipų.

I tipas (grupės, neturinčios posūkio ašių):

- a) Taškinė grupė  $C_1$  (nėra simetrijos elementų);
- b) Taškinė grupė  $C_{\sigma}$  (yra tik vienas simetrijos elementas veidrodinė plokštuma  $\sigma$ );
- c) Taškinė grupė  $C_i$  (yra tik vienas simetrijos elementas inversijos centras *i*).

II tipas (grupės, turinčios tik vien1 posūkio ašį):

- a) taškinė grupė  $C_n$  (turinti vieną posūkio ašį,  $n \ge 2$ );
- b) taškinė grupė  $S_n$  (turinti veidrodinę posūkio ašį  $S_n$  ir inversijos centrą *i*);
- c) taškinė grupė  $C_{nv}$  (turinti simetrijos elementus  $C_n$  ir  $\sigma_v$ );
- d) taškinė grupė  $C_{nh}$  (turinti simetrijos elementus  $C_n$  ir $\sigma_h$ ).
  - **III tipas** (viena *n*-tos eilės ašis ir *n* antros eilės ašių):

Šiam tipui priklauso taškinės grupės  $\mathbf{D}_n$ ,  $\mathbf{D}_{nh}$  ir  $\mathbf{D}_{nd}$ , turinčios keletą posūkio ašių ir horizontaliąją (h) arba diagonaliąją (d) veidrodines plokštumas.

IV tipas (grupės, turinčios keletą aukštesnės negu antros eilės posūkio ašių). Šiam tipui priklauso tetraedrinės arba oktaedrinės simetrijos molekulės.

Nustatant, kuriai taškinei simetrijos grupei priklauso konkreti molekulė, galima naudotis tokia sistema. Pirmiausia reikia nustatyti pagrindinius simetrijos elementus: 1) pagrindinę aukščiausios eilės posūkio ašį, 2) veidrodinio atspindžio plokštumas, 3) antros eilės posūkio ašis, statmenas pagrindinei posūkio ašiai. Nustačius šiuos pagrindinius simetrijos elementus, naudojantis specialiomis žinynuose pateikiamomis lentelėmis, molekulę galima priskirti konkrečiai taškinei simetrijos grupei.

Pagrindinės taškinės simetrijos grupės, svarbios molekulių spektrometrijoje, yra pateiktos 6.2 lentelėje.

Taškinė	Simetrijos elementai	Pavyzdžiai
grupė	Simet ijos ciementai	i av yzdziai
$\mathbf{C}_1$	E	CHBrClF
$\mathbf{C}_{\sigma}$	$E, C_{\sigma}$	$H_2O_2$
$\mathbf{C}_i$	E, i	CHFC1-CHFC1
$\mathbf{C}_s$	$E,\sigma$	HDO
$\mathbf{C}_{2\mathbf{v}}$	$E, C_2, 2\sigma_v$	$H_2O$ , $CH_2Cl_2$
$C_{3\nu}$	$E, C_3, 3\sigma_v$	NH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> F
$\mathbf{C}_{\infty \mathbf{V}}$	$E, C_{\infty v}, \infty \sigma_{v}$	CO, HCN, OCS
$\mathbf{C}_{2h}$	$E, C_2, \sigma_h, i$	HFC=CHF (trans)
$\mathbf{D}_{2d}$	<i>E</i> , $3C_2$ , $S_4$ , $2\sigma_d$	$H_2C=C=CH_2$
$\mathbf{D}_{3d}$	<i>E</i> , $C_3$ , $3C_2$ , $S_6$ , <i>i</i> , $3\sigma_d$	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (cikloheksanas)
$\mathbf{D}_{2h} \equiv \mathbf{V}_h$	Е, 3С <sub>2</sub> , 3 <i>σ</i> , і	$H_2C=CH_2$
$\mathbf{D}_{3h}$	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h$	BCl <sub>3</sub>
$\mathbf{D}_{4h}$	$E, C_4, 4C_2, 4\sigma_{v}, \sigma_h, S_2, S_4, i$	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (ciklobutanas)
$\mathbf{D}_{6h}$	<i>E</i> , $C_6$ , $6C_2$ , $6\sigma_V$ , $\sigma_h$ , $C_2$ , $C_3$ , $S_6$ , <i>i</i>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benzenas)
$\mathbf{D}_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \infty C_2, \infty \sigma_{v}, \sigma_{h}, i$	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , HC≡CH
$\mathbf{T}_d$	$E, 3C_2, 4C_3, 6\sigma, 3S_4$	CH <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub>
$\mathbf{O}_h$	<i>E</i> , $3C_4$ , $4C_3$ , $3S_4$ , $6C_2$ , $3\sigma_h$ , $6\sigma_d$ , $4S_6$ , <i>i</i>	SF <sub>6</sub>

6.2 lentelė. Taškinės simetrijos grupės

#### 6.3. CHARAKTERIŲ LENTELĖS

Vykstant virpesiams molekulėse, branduolių judėjimas yra slenkamasis arba sukamasis. Skirtingų simetrijos operacijų, įeinančių į taškinę grupę, kuriai priklauso molekulė, atžvilgiu branduolių judėjimas gali būti simetriškas arba antisimetriškas. Nustatant branduolių slenkamųjų ir sukamųjų judesių simetriją skirtingų simetrijos operacijų atžvilgiu, yra sutarta naudoti taip vadinamus **charakterius**. Pažymėkime vandens molekulės simetriškus judesius charakteriu "+1", o antisimetriškus - charakteriu "-1". Slenkamasis judesys vienos iš Dekarto koordinačių kryptimi yra laikomas simetrišku konkrečios simetrijos operacijos atžvilgiu tuo atveju, kai, atlikus tą simetrijos operaciją, branduolio poslinkio projekcija į tą koordinatę nekeičia ženklo. Jeigu projekcija keičia ženklą, tai judesys yra antisimetriškas. Branduolio sukamasis judesys apie ašį, sutampančią su viena iš Dekarto koordinačių, yra vadinamas simetriniu simetrijos operacijos atžvilgiu tada, kai, atlikus tą simetrijos operaciją, sukimosi kryptis nesikeičia. Priešingu atveju sukamasis judesys yra antisimetrinis. Lentelė, suformuota iš branduolių judesių simetriją nusakančių charakterių, kai tie judesiai aprašomi skirtingomis simetrijos operacijomis, yra vadinama **charakterių lentele**.

Ne visada charakteriai yra "+1" ir "-1", sudėtingesnėms sistemoms charakteriais gali būti įvairios matematinės išraiškos. Matematiškai griežtesnis charakterių apibrėžimas bus pateiktas 6.4 skyriuje, kuriame nagrinėjamas simetrijos operacijų matricinis atvaizdavimas.

Pamėginkime sudaryti vandens molekulės, priklausančios taškinei simetrijos grupei  $C_{2v}$ (žr. 6.5 pav.), charakterių lentelę. Šią grupę sudaro keturi simetrijos elementai E,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$  ir  $\sigma_v(yz)$ . Branduolių poslinkiai x kryptimi yra antisimetriški (charakteris "-1") simetrijos operacijų  $C_2$  ir  $\sigma_v(yz)$  atžvilgiu, tačiau simetriški (charakteris "+1") veidrodinio atspindžio  $\sigma_v(xz)$  plokštumoje atžvilgiu. Akivaizdu, kad šis judėjimas, kaip ir visi kiti, visada yra simetriškas (+1) tapatumo operacijos E atžvilgiu. Tokiu būdu nustatėme vandens molekulės charakterių lentelės pirmos eilutės elementus.

Analogiškai nustatomi ir kiti šios lentelės elementai. Pilna  $C_{2\nu}$  simetrijos vandens molekulės charakterių lentelė yra pateikta 6.3 lentelėje. Nesunku pastebėti, kad šioje charakterių lentelėje yra keturi skirtingi branduolių judėjimo tipai.

	Ε	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_{v}(yz)$	Simetrijos tipas					
	Slenkamasis judesys koordinačių ašių kryptimi									
x	+1	-1	+1	-1	$B_1$					
У	+1	-1	-1	+1	$B_2$					
Z	+1	+1	+1	+1	$A_1$					
			Sukimasis	apie ašis						
Z	+1	+1	-1	-1	$A_2$					
x	+1	-1	-1	+1	$B_2$					
y	+1	-1	+1	-1	$B_1$					

6.3 lentelė. Vandens molekulės (C<sub>2v</sub> grupė) charakterių lentelė

Pirmas tipas - judėjimas yra simetrinis visų simetrijos operacijų atžvilgiu. Šis simetrijos tipas yra pažymėtas lentelės paskutiniame stulpelyje simboliu  $A_1$ . Antras tipas - judėjimas yra simetrinis  $C_2(z)$  atžvilgiu, tačiau antisimetrinis  $\sigma_v(xz)$  atžvilgiu ( $A_2$ ). Trečias tipas - judėjimas yra antisimetrinis  $C_2(z)$  atžvilgiu, tačiau simetrinis  $\sigma_v(xz)$  atžvilgiu ( $B_1$ ). Ketvirtas tipas - judėjimas yra antisimetrinis tiek  $C_2(z)$ , tiek  $\sigma_v(xz)$  atžvilgiu ( $B_2$ ).

Literatūroje charakterių lentelės yra pateikiamos šiek tiek kitaip. Molekulių spektrometrijoje, nustatant virpesių aktyvumą infraraudonosios sugerties arba Ramano spektruose, yra svarbu žinoti virpesinio šuolio dipolinio momento ir poliarizuojamumo tenzoriaus komponentų simetriją. Šuolio dipolinio momento dedamosios yra priskiriamos tiems patiems simetrijos tipams kaip branduolių poslinkių komponentai. Nustatyti poliarizuojamumo tenzoriaus komponentus yra sudėtingiau. Charakterių lentelėse dažniausiai yra nurodomi dipolinio momento bei poliarizuojamumo tenzoriaus dedamųjų simetrijos tipai. Standartinė grupės  $C_{2\nu}$  charakterių lentelė yra pateikta 6.4 lentelėje.

Šioje lentelėje branduolių sukamojo judesio apie koordinačių ašis dedamosios žymimos simboliais  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ , slenkamojo judėjimo poslinkio dedamosios - simboliais  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$  (kartais charakterių lentelėse vietoje poslinkio komponentų yra pateikiamos šuolio dipolinio momento dedamosios  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ ,  $\mu_z$ ). Paskutiniame lentelės stulpelyje yra pateiktos poliarizuojamumo tenzoriaus dedamosios  $\alpha_{ij}$ .

<b>C</b> <sub>2v</sub>	Ε	<i>C</i> <sub>2</sub>	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$T_z$	$\alpha_{xx}, \ \alpha_{yy}, \ \alpha_{zz}$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$lpha_{xy}$
$B_1$	1	-1	1	-1	$T_x, R_y$	$lpha_{\!\scriptscriptstyle X\!Z}$
$B_2$	1	-1	-1	1	$T_y, R_x$	$lpha_{\scriptscriptstyle YZ}$

6.4 lentelė. C<sub>2v</sub> taškinės simetrijos grupės charakterių lentelė

Yra tam tikra simetrijos tipų žymėjimo sistema. Simboliai A ir B parodo virpesių simetriškumą ir antisimetriškumą simetrijos ašies atžvilgiu. Indeksai 1 ir 2 parodo virpesių simetriškumą ir antisimetriškumą veidrodinės simetrijos plokštumos atžvilgiu. Jeigu molekulė turi inversijos centrą, tai simetrija jo atžvilgiu nusakoma, prie raidės žyminčios simetrijos tipą, panaudojant indeksus g (trumpinys vokiško žodžio "gerade") ir u (trumpinys vokiško žodžio "ungerade"). Jeigu virpesys yra du kartus išsigimęs, tai jis priklauso simetrijos tipui E, o jeigu - trys kartus išsigimęs, tai priklauso tipui F. Jeigu yra kelios tos pačios eilės posūkio ašys, tai egzistuoja keli A ir B simetrijos tipų rinkiniai ir jie atskiriami, panaudojant simetrijos tipų žymėjimus A', A'', B' ir B''. Pavyzdžiui, taškinės grupės  $\mathbf{D}_{6h}$  simetrijos tipas  $A_{2u}$  reiškia, kad virpesiai, priklausantys šiam simetrijos tipui, yra simetriški operacijos  $C_6$  atžvilgiu, tačiau antisimetriški operacijos i ir  $\sigma$  atžvilgiu.

#### 6.4. MATRICINIS SIMETRIJOS OPERACIJŲ ATVAIZDAVIMAS

Ankstesniame skyriuje, nagrinėdami vandens molekulės branduolių judesius, jų simetrijai skirtingų simetrijos operacijų atžvilgiu nusakyti panaudojome taip vadinamus charakterius "+1" ir "-1". Tačiau ne visada charakteriai yra "+1" arba "-1". Charakteriai yra randami, išreiškiant simetrijos operacijas matricine forma. Tarkime, kad branduolio poslinkiai Dekarto koordinačių sistemoje yra x, y ir z, o atitinkami poslinkiai po poveikio viena iš simetrijos operacijų, - x', y' ir z'.

Atliekant simetrijos operaciją E, branduolių poslinkiai lieka nepakitę, todėl E operacijos matrica  $\mathbf{D}[E]$  yra vienetinė diagonalioji matrica:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} \mathbf{x}' \end{bmatrix} = \mathbf{D}[E][\mathbf{x}]$$

Veidrodinio atspindžio plokštumoje  $\sigma(xy)$  simetrijos operacija pakeičia poslinkio z kryptimi ženklą ir atitinkama simetrijos operacijos matrica  $\mathbf{D}[\sigma(xy)]$  yra :

$$\begin{bmatrix} x'\\y'\\z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x\\y\\z \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} \mathbf{x}' \end{bmatrix} = \mathbf{D}[\sigma(xy)] \begin{bmatrix} \mathbf{x} \end{bmatrix}$$

Atlikus posūkio  $C_n$  simetrijos operaciją, poslinkis z nekeičia ženklo, tačiau poslinkiai x ir y, pasikeičia priklausomai nuo posūkio kampo.

Kaip pavyzdį panagrinėkime simetrijos operacijos  $C_3$  (t.y. posūkio prieš laikrodžio rodyklę  $60^0$  kampu) poveikį CO<sub>3</sub> jonui. Kaip nesunku pastebėti iš 6.6 pav., tai schematiškai atvaizduotas  $C_3$  operacijos poveikis CO<sub>3</sub> jonui. Branduolio, pažymėto pirmuoju numeriu, poslinkiai x ir y transformuojasi į antro atomo poslinkių x ir y tiesinę kombinaciją:

$$\begin{bmatrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}.$$



6.6 pav. Simetrijos operacijos C<sub>3</sub> poveikis CO<sub>3</sub> jono branduolių poslinkių projekcijoms į Dekarto koordinačių ašis

Aišku, kad simetrijos operacijos matricinis atvaizdavimas priklauso nuo koordinačių sistemos pasirinkimo, t.y. egzistuoja neribotas skaičius tos pačios simetrijos operacijos atvaizdavimų (tokie atvaizdavimai yra vadinami redukuotinais). Baze galima pasirinkti ne tik Dekarto, bet ir vidines koordinates ir šios koordinačių sistemos vra ekvivalentiškos, kadangi bet kuri iš šių koordinačių gali būti išreikšta kaip tiesinė kitos bazės koordinačių kombinacija. Labai svarbi ekvivalentiškų matricų savybė yra tai, kad jų pėdsakai yra vienodi. Matricos pėdsaku yra vadinama jos diagonaliųjų elementų suma. 6.7 pav. yra pateikta simetrijos operacijos  $C_3$  poveikio molekulei matrica, kurios pėdsakas lygus 0. Tarp visų atvaizdavimo matricų patogiausia yra diagonalioji, tačiau ne visada pavyksta rasti redukuotiną atvaizdavimą su diagonalioji matrica. Dažniausiai redukuotinų atvaizdavimų matricos turi blokinę diagonalią struktūrą. Blokinė diagonali matricos struktūra schematiškai yra atvaizduota 6.8 pav. Būtent šią diagonaliąją matricą sudarančių neredukuotinių matricų pėdsakai ir yra vadinami atvaizdavimo charakteriais. Ankstesniame skyrelvie išnagrinėtos vandens molekulės atveju, simetrijos operacijas atvaizduojančios matricos yra pilnai diagonali ir jų diagonalėje yra tik "+1" ir "-1", todėl neredukuotinų matricų pėdsakais (charakteriais) yra tik "+1" ir "-1".

	$\Delta x_1$	$\Delta y_1$	$\Delta z_1$	$\Delta x_2$	$\Delta y_2$	$\Delta z_2$	$\Delta x_3$	$\Delta y_3$	$\Delta z_3$	$\Delta x_4$	$\Delta y_4$	$\Delta z_4$
$\Delta x_{1}^{'}$	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta y_{1}$	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta z'_1$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
$\Delta x_{2}$	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0
$\Delta y'_2$	0	0	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	0	0	0
$\Delta z_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
$\Delta x'_{3}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta y'_{3}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta z'_{3}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta x_{4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
$\Delta y'_4$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
$\Delta z'_{4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

6.7 pav. Atvaizdavimo, aprašančio simetrijos operacijos  $C_3$  taikymą jonui  $\text{CO}_3^{-2}$ , matrica



6.8 pav. Simetrijos operacijos redukuotinos atvaizdavimo matricos blokinė diagonalioji forma

# 6.5. ATRANKOS TAISYKLĖS DAUGIAATOMIŲ MOLEKULIŲ VIRPESINIUOSE SPEKTRUOSE

Molekulių virpesinių spektrinių juostų aktyvumas IR sugerties ir Ramano spektruose priklauso nuo molekulės simetrijos. Todėl nagrinėjant taškinės grupės, kuriai priklauso molekulė, charakterių lentelę, galima nustatyti normaliųjų virpesių spektrinį aktyvumą. Kvantinėje mechanikoje įrodoma, kad IR sugerties juostų intensyvumas yra nusakomas virpesinio šuolio dipolinio momento komponentais:

$$\int \psi_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_x \psi_j, \quad \int \psi_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_y \psi_j \text{ ir } \int \psi_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_z \psi_j. \text{ Čia } \psi_i \text{ ir } \psi_j \text{ yra šuolio pradinės ir}$$

galinės virpesinės būsenos banginės funkcijos, o  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_x$ ,  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_y$  ir  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_z$  yra dipoli-

nio momento išvestinės pagal *R*-tąją normaliąją vidinę koordinatę dedamosios su molekule susietoje Dekarto koordinačių sistemoje. Šie integralai nusako dipolinio momento pokytį, vykstant virpesiniam šuoliui  $i \rightarrow j$ . Norint nusakyti su šuoliu susijusių sugerties spektrinių juostų spektrinį aktyvumą, reikia nustatyti, ar šie integralai yra lygūs nuliui, ar ne. Tam reikia žinoti pointegrinių funkcijų simetriją. Jeigu pointegrinė funkcija yra simetrinė, tai integralas nelygus nuliui, o jeigu funkcija yra antisimetrinė, tai integralas lygus nuliui. Pavyzdžiui, matematinė funkcija  $y = x^2$  yra simetrinė x=0 atžvilgiu, ir jos apibrėž-

tinis integralas  $\int_{-x_0}^{x_0} x^2 dx \neq 0$ . Nelyginė funkcija  $y = x^3$  yra antisimetrinė x=0 atžvilgiu ir jos

apibrėžtinis integralas  $\int_{-x_0}^{x_0} x^3 dx = 0$ .

Analogiškai, kai virpesinio šuolio dipolinio momento pointegrinė funkcija yra antisimetrinė kurios nors simetrijos operacijos, įeinančios į taškinę grupę, kuriai priklauso molekulė, atžvilgiu, tai jis yra lygūs nuliui. Kitaip sakant, normalusis virpesinis šuolis yra aktyvus IR sugerties spektruose tuo atveju, kai to šuolio dipolinis momentas yra pilnutinai simetrinis, t.y. priklauso simetrijos tipams A,  $A_1$ ,  $A_g$  ar  $A_{1g}$ . Norint nustatyti pointegrinės

funkcijos simetriją, reikia žinoti jį sudarančių dedamųjų  $\psi_i$ ,  $\psi_j$  ir  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_k$  simetriją. Vir-

pesiniai šuoliai vyksta iš žemiausių nesužadintų virpesinių lygmenų, kurių užpilda yra didžiausia. Banginė funkcija  $\psi_i$ , nusakanti nesužadintą molekulės būseną, priklauso tam pačiam simetrijos tipui, kaip ir pati molekulė, t.y. yra pilnutinai simetrinė. Kad šuolio dipolinio momento pointegrinė funkcija būtų pilnutinai simetrinė, reikia, kad  $\psi_i$  sandauga

su viena iš dedamųjų  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_x$ ,  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_y$ , ir  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_z$  būtų irgi pilnutinai simetrinė. Kad ši są-

lyga būtų tenkinama, atsižvelgiant į funkcijų ortogonalumą, minėtos funkcijos turi priklausyti tam pačiam simetrijos tipui. Galima parodyti, kad  $\psi_i$  priklauso tam pačiam sim-

etrijos tipui, kaip ir atitinkamas normalusis virpesys, o dedamųjų  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_x$ ,  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_y$  ir

 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta_R}\right)_z$  simetrija sutampa su transliacinių modų  $T_x$ ,  $T_y$  ir  $T_z$  simetrija.

Tokiu būdu gauname svarbią išvadą, kad **IR sugerties spektruose yra aktyvūs tie nor**malieji virpesiai, kurie priklauso tam pačiam simetrijos tipui, kaip ir bent viena iš transliacinių dedamųjų  $T_x$ ,  $T_y$  ir  $T_z$ .

Atrankos taisyklės Ramano spektruose nustatomos analogiškai, tik čia virpesinių šuolių aktyvumas priklauso ne nuo šuolio dipolinio momento, bet nuo poliarizuojamumo tenzo-

riaus komponentų simetrijos. **Ramano sklaidos spektruose yra aktyvūs tie normalieji virpesiai**, kurie priklauso tam pačiam simetrijos tipui, kaip ir bent viena iš poliarizuojamumo tenzoriaus dedamųjų  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{xz}$  ar  $\alpha_{yz}$ . Norint taikyti šias atrankos taisykles konkrečioms molekulėms, reikia žinoti normaliųjų virpesių simetrijos tipą. Būtina paminėti, kad šios atrankos taisyklės tinka tik molekulės harmoniniams normaliesiems virpesiams. Jeigu normalieji virpesiai yra anharmoniniai, tai atrankos taisyklės pasikeičia. Su daugiaatomių molekulių normaliųjų virpesių anharmoniškumu susiję reiškiniai yra plačiau išnagrinėti 9.2 skyrelyje.

Kitame skyrelyje yra pateikta metodika, kaip nustatyti, kiek molekulės normaliųjų virpesių priklauso vienam ar kitam simetrijos tipui.

## 6.6. SKIRTINGOS SIMETRIJOS NORMALIŲJŲ VIRPESIŲ SKAIČIAUS NUSTATYMAS

Kaip yra minėta anksčiau, norint rasti visus *N*-atomės molekulės (3*N*-6) normaliųjų virpesių dažnius, reikia spręsti sekuliarinę surištųjų virpesių lygtį. Net žinant visas reikiamas jėgų konstantas, lygties sprendimas yra sudėtingas, kadangi tai 3*N*-6 laipsnio lygtis.

Virpesinių spektrų interpretacija kartais yra galima be virpesinio uždavinio sprendimo, vien tik nagrinėjant normaliųjų virpesių simetriją. Jeigu žinoma, kokiai taškinei simetrijos grupei priklauso molekulė, tai galima nustatyti normaliųjų virpesių simetrijos tipus. Net jeigu turime kelis normaliuosius virpesius, priklausančius tam pačiam simetrijos tipui, dažnai pavyksta nustatyti šių virpesių formą, nesprendžiant sekuliarinės lygties. Todėl yra gana svarbu išsiaiškinti, kiek normaliųjų virpesių priklauso vienam ar kitam simetrijos tipui. Grupių teorijoje galima rasti keletą metodų, kaip nustatyti konkretaus simetrijos tipo normaliųjų virpesių skaičių. Šie metodai remiasi tuo, kad molekulėje yra suskaičiuojami branduoliai ar branduolių grupės, kurie lieka nepaliesti arba susikeičia vietomis, atliekant simetrijos operacijas, sudarančias taškinę grupę, kuriai priklauso nagrinėjama molekulė. Tai nustačius, galima pasinaudoti standartinėmis formulėmis, kurios randamos spektroskopiniuose žinynuose.

Išnagrinėkime, kiek vandens molekulės (taškinė simetrijos grupė  $C_{2v}$ ) normaliųjų virpesių priklauso simetrijos tipams  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  ir  $B_2$ .  $C_{2v}$  grupės normaliųjų virpesių, priklausančių skirtingiems simetrijos tipams, skaičiavimo formulės yra pateiktos 6.3 lentelėje. Čia m - ekvivalentiškų branduolių, nesančių nei ant vieno simetrijos elemento, grupių skaičius;  $m_0$  – branduolių, esančių ant visų simetrijos elementų, skaičius;  $m_{xz}$ , - branduolių esančių ant simetrijos plokštumos  $\sigma_{xz}$ , bet negulinčių ant simetrijos ašies  $C_2$  grupių skaičius;  $m_{yz}$  – branduolių, gulinčių ant simetrijos plokštumos  $\sigma_{yz}$ , bet negulinčių ant simetrijos ašies  $C_2$ , grupių skaičius.

Vandens molekulėje tik deguonies branduolys yra simetrijos plokštumose  $\sigma_{xz}$  ir  $\sigma_{yz}$ , bei posūkio ašyje  $C_2$ , vadinasi  $m_0 = 1$ . Abu vandenilio branduoliai sudaro grupę ekvivalentiškų atomų, esančių veidrodinėje simetrijos plokštumoje  $\sigma_{yz}$ , ir todėl  $m_{yz} = 1$ . Kadangi nėra atomų, kurie būtų simetrijos plokštumoje  $\sigma_{xz}$ , tačiau nebūtų išsidėstę ant ašies  $C_2$ , tai  $m_{xz}=0$ . Akivaizdu, kad vandens molekulėje nėra nei vienos grupės atomų, kurie nebūtų išsidėstę ant bent vieno simetrijos elemento, vadinasi m = 0. Šių skaičių tiesinė kombinacija pagal lentelėje pateiktą formulę turi būti lygi atomų skaičiui N:

6.3	lentelė.	$\mathbf{C}_{2\mathbf{v}}$	taškinės	grupės	virpesių,	priklausančių	skirtingiems	simetrijos	tipams,
nus	tatymo f	ormu	ılės						

Taškinė grupė	Virpesių simetri-	Virpesių skaičius	
(branduolių skaičius)	jos tipai		
	$A_1$	$3m+2m_{xz}+2m_{yz}+m_0-1$	
$\mathbf{C}_{2\mathbf{v}}$	$A_2$	$3m+m_{xz}+m_{yz}-1$	
$(N = 4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0)$	$B_1$	$3m+2m_{xz}+m_{yz}+m_0-2$	
• •	$B_2$	$3m+m_{xz}+2m_{yz}+m_0-2$	

$$N = 4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 = 4 \times 0 + 2 \times 0 + 2 \times 1 + 1 = 3$$

Kaip matome, apskaičiuotas atomų skaičius 3, sutampa su vandens molekulės atomų skaičiumi. Formulės, siejančiomis molekulės atomų skaičių N su m<sub>0</sub>, m, ir t.t. tiesine kombinacija, yra patogios pasitikrinti, ar nepadaryta klaida, nustatant atomų, esančių ant vieno ar kito simetrijos elemento, grupių skaičių. Galiausiai, pasinaudojant 6.4 lentelę, galima nustatyti, kiek vandens molekulės normaliųjų virpesių priklausys skirtingiems simetrijos tipams.

6.4 lentelė.  $C_{2\nu}$  taškinės grupės molekulių skirtingos simetrijos normaliųjų virpesių skaičiaus radimo formulės

Simetrijos tipas	Virpesių skaičius
$A_1$	$3m+2m_{xz}+2m_{yz}+m_0-1 = 3 \times 0 + 2 \times 0 + 2 \times 1 + 1 - 1 = 2$
$A_2$	$3m+m_{xz}+m_{yz}-1 = 3 \times 0 + 0 + 1 - 1 = 0$
$B_1$	$3m+2m_{xz}+m_{yz}+m_0-2 = 3 \times 0 + 2 \times 0 + 1 + 1 - 2 = 0$
$B_2$	$3m+m_{xz}+2m_{yz}+m_0-2 = 3 \times 0 + 0 + 2 \times 1 + 1 - 2 = 1$



6.9 pav. Benzeno molekulės simetrijos elementai

Tokiu būdu, vandens molekulėje yra du  $A_1$ tipo normalieji virpesiai ir vienas  $B_2$  tipo normalusis virpesys. Pasinaudojus  $C_{2v}$  taškinės simetrijos grupės charakterių lentele, pateikta 6.1 lentelėje, galima padaryti išvadą, kad vandens IR sugerties spektruose aktyvus tik du  $A_1$  tipo virpesiai ir vienas  $B_2$ tipo virpesys. Tie patys virpesiai yra aktyvus ir šios molekulės Ramano sklaidos spektruose.

Aišku, kad vandens molekulė nėra didelė, ir išvadą apie virpesių simetriją galima padaryti ir be skaičiavimų. Tokio tipo skaičiavimai yra labai naudingi, nagrinėjant didelių simetriškų molekulių normaliuosius virpesius. Pamėginkime panagrinėti benzeno molekulės ( $C_6H_6$ ) normaliuosius virpesius. Šioje molekulėje, priklausančioje  $\mathbf{D}_{6h}$  taškinei simetrijos grupei, yra galimi 3*N*-6 = 30 normaliųjų virpesių. Benzeno molekulės simetrijos elementai yra schematiškai atvaizduoti 6.9 pav. Šios grupės charakterių lentelė yra pateikta 6.5 lentelėje.

$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}), \alpha_{zz}$
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$R_x, R_y$	$\alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(\alpha_{xx}-\alpha_{yy}), \alpha_{xy}$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$T_z$	
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	$T_x, T_y$	
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

6.5 lentelė. **D**<sub>6h</sub> taškinės grupės charakterių lentelė

Formulės normaliųjų virpesių, priklausančių skirtingiems simetrijos tipams, skaičiui rasti yra pateiktos 6.6 lentelėje. Lentelėje naudojamų simbolių paaiškinimą galima rasti 12.2 priede.

6.6 lentelė.  $\mathbf{D}_{6h}$  taškinės grupės molekulių skirtingos simetrijos normaliųjų virpesių skaičiaus radimo formulės

Taškinė grupė (branduolių skaičius <i>N</i> )	Simetrijos tipai	Virpesių skaičius		
+ +	$A_{1g}$	$3m + 2m_v + 2m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 + m_6$		
, mí	$A_{1u}$	$3m + m_v + m_d + m_h$		
n <sub>2</sub> +(	$A_{2g}$	$3m + m_v + m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 - 1$		
+6n	$A_{2u}$	$3m + 2m_v + 2m_d + m_h + m_2 + m'_2 + m_6 + m_0 - 1$		
$2m_{h}$	$B_{1g}$	$3\mathbf{m} + \mathbf{m}_{\mathbf{v}} + 2\mathbf{m}_d + \mathbf{m}_h + \mathbf{m}_2'$		
<i>a</i> +1;	$B_{1u}$	$3m + 2m_v + m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$		
2m	$B_{2g}$	$3\mathbf{m} + 2\mathbf{m}_{\mathbf{v}} + \mathbf{m}_d + \mathbf{m}_h + \mathbf{m}_2$		
·+1	$B_{2u}$	$3m + m_v + 2m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$		
12m	$E_{1g}$	$6m + 3m_v + 3m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 + m_6 - 1$		
n0)	$E_{1u}$	$6m + 3m_v + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_2 + m_6 + m_0 - 1$		
$^{h}=24$	$E_{2g}$	$6m + 3m_v + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_2$		
$2\mathbf{n}_{\mathrm{N}}^{\mathrm{CN}}$	$E_{2u}$	$6m + 3m_v + 3m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$		

Naudojantis 6.9 pav. ir 12.2 priedu, nesunkiai galima surasti, kad  $m_0 = m = m_v = m_d = m_h = m'_2 = 0$  ir tiktai  $m_2 = 2$ . Ant ašių  $C_2$  yra viena grupė, sudaryta iš dviejų ekvivalentiškų anglies atomų ir kita grupė sudaryta iš dviejų ekvivalentiškų vandenilio atomų. Benzeno molekulė gali virpėti trisdešimčia normaliųjų virpesių, kurie pasiskirstę dvylika simetrijos tipų:  $2A_{1g}$ ,  $0A_{1u}$ ,  $1A_{2g}$ ,  $1A_{2u}$ ,  $0B_{1g}$ ,  $2B_{1u}$ ,  $2B_{2g}$ ,  $2B_{2u}$ ,  $1E_{1g}$ ,  $3E_{1u}$ ,  $4E_{2g}$  ir  $2E_{2u}$ .









6.10 pav. Benzeno molekulės normalieji virpesiai

Skirtingo dažnio normaliųjų virpesių yra tik 20, nes 10 virpesių yra du kartus išsigimę (t.y. *E* tipo). Visi benzeno normalieji virpesiai yra schematiškai atvaizduoti 6.10 pav. Rodyklėmis yra nurodytos branduolių judėjimo kryptys, o jų ilgiai yra proporcingi branduolių virpesių amplitudėms.

6.10 pav. pateikta **virpesių numeracija nėra atsitiktinė**. Visuotinai priimta virpesius pradėti numeruoti nuo aukščiausios simetrijos tipo virpesių. Benzeno molekulei tai yra  $A_{1g}$  tipo virpesiai. Jeigu konkretaus simetrijos tipo virpesių yra keletas, tai numeracija pradedama nuo aukščiausio dažnio virpesių ir tęsiama dažnio mažėjimo tvarka. Benzeno molekulės didžiausio dažnio virpesiais bus normalieji virpesiai, susiję su C-H valentiniais virpesiais. Tokiu būdu benzeno molekulėje virpesys  $v_1$  yra simetrinis valentinis C-H grupės virpesys. Sunumeravus pilnutinai simetrinius virpesius, numeracija tęsiama simetrijos tipams, kurie yra simetriniai tik simetrijos ašies ir veidrodinės plokštumos atžvilgiu  $A_{1u}$ . Toliau simetrijos tipai išdėstomi simetrijos mažėjimo tvarka:  $A_{1g}$ ,  $A_{1u}$ ,  $A_{2g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{1u}$ ,  $E_{2g}$ ,  $E_{2u}$ . Šios virpesių numeracijos taisyklės galioja ir kitoms taškinėms grupėms. Nustatant virpesių simetriją, didžiausią prioritetą turi simetrija aukščiausios eilės simetrijos ašies atžvilgiu. Žemesnį prioritetą turi simetrija simetrijos centro atžvilgiu.

Nuodugniai išnagrinėjus  $\mathbf{D}_{6h}$  taškinės grupės charakterių lentelę, galima pastebėti, kad tie normalieji virpesiai, kurie aktyvūs IR sugerties spektruose, yra neaktyvūs Ramano spektruose, ir atvirkščiai. Šis dėsningumas yra būdinga ir kitoms taškinėms grupėms, turinčioms simetrijos centrą. Spektrometrijoje galioja taip vadinama **alternatyvaus draudimo taisyklė**: jeigu molekulė turi simetrijos centrą, tai tie jos normalieji virpesiai, kurie aktyvūs IR sugerties spektruose, yra neaktyvūs Ramano spektruose, o virpesiai, aktyvus Ramano spektruose, yra uždrausti IR sugerties spektruose.

# 7. DAUGIAATOMIŲ MOLEKULIŲ ROTACINIAI SPEKTRAI

## 7.1. MOLEKULIŲ KLASIFIKACIJA PAGAL INERCIJOS MOMENTO DEDAMĄSIAS

Nagrinėjant daugiaatomių molekulių branduolių judėjimą, kaip ir dviatomių molekulių atveju yra taikomas Borno ir Openheimerio artinys, pagal kurį virpesinį ir sukamąjį judesius galima nagrinėti atskirai. Klasikinė branduolių kinetinės energijos išraiška yra tokia:

$$T_{br} = T_{tr} + T_r + T_V + T_{Vr}. (7.1)$$

Čia  $T_{tr}$  yra slenkamojo judesio kinetinė energija. Ji nesikeičia, vykstant molekulės virpesiams ar sukimuisi, ir dėl to šis narys dažnai matematinėse išraiškose yra atmetamas.  $T_r$  ir  $T_v$  yra sukimosi ir virpesių energijos (indeksas "r" yra angliško žodžio rotation trumpinys), o  $T_{vr}$  - sąveikos narys tarp virpesių ir sukimosi. Sistemos hamiltonianas gaunamas prie kinetinės energijos pridėjus potencinės energijos narį U. Sąveikos narys  $T_{vr}$  labai apsunkina daugiaatomės molekulės kvantinius mechaninius skaičiavimus, dėl to dažnai yra atliekami artutiniai skaičiavimai, atmetus šį narį. Deja, daugumai daugiaatomių molekulių ši sąveika yra stipri, ir būtina ją įskaityti.

Kvantinėje mechanikoje nagrinėjant molekulės sukimąsi, visų pirma reikia žinoti sukimosi energijos matematinę išraišką, kuri yra gaunama iš klasikinės mechanikos. Į besisukančią molekulę galima žiūrėti kaip į mechaninį kūną, sudarytą iš N vienas su kitu tampriai susijusių taškinių kūnų - branduolių (paprastumo dėlei, elektronai neįskaitomi, nes jų masės yra labai mažos, lyginant su branduolių masėmis). Tada molekulės inercijos momentas sukimosi ašies *a* atžvilgiu yra:

$$I_a = \sum_{i=1}^{N} m_i r_i^2 . (7.2)$$

Čia  $r_i$  yra  $m_i$  masės branduolio trumpiausias atstumas iki sukimosi ašies. Molekulė gali turėti daug sukimosi ašių, bet nagrinėjant laisvą jos sukimąsi, svarbios yra tik tos sukimosi ašys, kurios eina per molekulės masės centrą. Yra priimta molekulės inercijos momentus ašių, einančių per galinčio suktis kūno masių centrą, atžvilgiu vaizduoti trimatėje diagramoje. Jeigu kiekvienoje sukimosi ašyje a į abi puses nuo masių centro lygiais atstumais, kurie proporcingi  $1/\sqrt{I_a}$ , atidėsime taškus, tai iš šių taškų suformuotas trimatis paviršius bus elipsoido formos paviršius. Šis elipsoidas yra vadinamas **inercijos elipsoidu** ir jis charakterizuojamas trimis viena kitai statmenomis ašimis a, b ir c, kurios yra pagrindinės molekulės inercijos ašys. Inercijos momentai  $I_a$ ,  $I_b$  ir  $I_c$  šių ašių atžvilgiu yra vadinami **pagrindiniais molekulės inercijos momentais**.

Netiesinių daugiaatomių molekulių pagrindines inercijos ašis sutarta žymėti taip, kad  $I_a \leq I_b \leq I_c$ . Molekulės rotacinėje spektrometrijoje yra klasifikuojamos pagal šiuos tris pagrindinių inercijos momentų dydžius. Molekulių klasifikacija yra pateikta 7.1 lentelėje. Šioje lentelėje taip pat pateikti skirtingų molekulių tipų pavadinimai anglų kalba. Molekulių pagrindinių inercijos ašių orientacija skirtingo tipo suktukams yra parodyta 7.1 pav.

## 7.1 lentelė. Daugiaatomių molekulių klasifikacija

Molekulės tipas	Tarptautinis pavadini- mas (anglų k.)	Inercijos momen- tai	Pavyzdžiai
Sferinis suktukas	Spherical top rotor	$I_a = I_b = I_c$	CH <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub>
Ištemptas simetrinis suktukas	Prolate symmetric top rotor	$I_a \langle I_b = I_c$	CH <sub>3</sub> Br, CH <sub>3</sub> Cl
Suplotas simetrinis suktukas	Oblate symmetric top rotor	$I_a = I_b \langle I_c$	$C_6H_6$
Asimetrinis suktukas	Asymmetric top rotor	$I_a \langle I_b \langle I_c$	H <sub>2</sub> O, CH <sub>2</sub> O, CH <sub>2</sub> =CHCl

Paprasčiausią rotacinių energijos lygmenų struktūrą (ir rotacinius spektrus) turi tiesinės ir sferinio suktuko tipo molekulės, o sudėtingiausią - asimetrinio suktuko tipo molekulės. Kaip galima pastebėti iš 7.1 pav. pateiktų pavyzdžių, net paprasčiausia triatomė vandens molekulė yra asimetrinis suktukas, ir jos rotacinių lygmenų struktūra ir rotacinis spektras yra labai sudėtingi. Ne visada lengva iš karto nustatyti pagrindinių molekulės inercijos ašių kryptis. Žemos simetrijos molekulių pagrindinių sukimosi ašių orientacija bei pagrindiniai inercijos momentai yra nustatomi, naudojant kompiuterius. Galima įrodyti, kad bet kokios molekulės inercijos elipsoidui galioja sąryšis:

$$I_{xx}x^{2} + I_{yy}y^{2} + I_{zz}z^{2} + 2I_{xy}xy + 2I_{xz}xz + 2I_{yz}yz = 1.$$
(7.3)

Čia *xyz* yra su molekulės masės centru susieta laisvai orientuota koordinačių sistema. Inercijos momentai  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$ ,  $I_{zz}$ ,  $I_{xy}$ ,  $I_{xz}$  ir  $I_{yz}$  yra išreiškiami taip:

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^{N} m_i (y_i^2 + z_i^2) \text{ ir t.t., } I_{xy} = -\sum_{i=1}^{N} m_i x_i y_i \text{ ir t.t.}$$
(7.4)

Šias inercijos momento dedamąsias galima užrašyti simetrinės matricos pavidalu:

$$\mathbf{I}_{xyz} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yx} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix}.$$
 (7.5)

 $I_{xyz}$  yra vadinamas inercijos tenzoriumi. Žinant molekulės inercijos tenzoriaus komponentus, matricą galima diagonalizuoti, ir jos diagonalieji elementais bus pagrindiniai molekulės inercijos momentai  $I_a$ ,  $I_b$  ir  $I_c$ . Pagal klasikinę mechaniką, kietojo suktuko sukimosi kinetinė energija užrašoma taip:

$$T_{rot} = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2.$$
(7.6)

Čia  $\omega_a$ ,  $\omega_b$  ir  $\omega_c$  yra sukimosi pagrindinių sukimosi ašių atžvilgiu kampiniai dažniai. Atitinkamai judesio kiekio momento dedamosios išreiškiamos taip:

$$P_a = I_a \omega_a, \ P_b = I_b \omega_b \text{ ir } P_c = I_c \omega_c, \tag{7.7}$$



7.1 pav. Pagrindinės molekulių inercijos ašys (a) - HCN (tiesinė molekulė); (b) - metilo jodido (ištemptas simetrinis suktukas), (c) - benzeno (suplotas simetrinis suktukas); (d) - metano (sferinis suktukas); (e) - sieros heksafluorido (sferinis suktukas); (f) - formaldehido (asimetrinis suktukas); (g) - s-trans-akroelino (asimetrinis suktukas); (h) - pirazino (asimetrinis suktukas)

o sukimosi energija

$$T_{rot} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_b^2}{2I_c}.$$
 (7.8)

Sprendžiant molekulei Šrėdingerio lygtį Borno ir Openheimerio artiniu, ši sukimosi energijos išraiška yra naudojama kaip molekulės hamiltoniano sudėtinė dalis.

#### 7.2. SFERINIO SUKTUKO TIPO IR TIESINIŲ MOLEKULIŲ ROTACINIAI LYGMENYS

Sferinio suktuko tipo molekulės sukimosi energija yra:

$$T_{rot} = \frac{P^2}{2I} \,. \tag{7.9}$$

Tada kvantinė mechaninė judėjimo lygtis simetriniam suktukui užrašoma taip:

$$\left(\frac{1}{2I}\right)P^2\psi = E\psi \tag{7.10}$$

Antrajame skyriuje buvo parodyta, kad bet kokiam kietajam suktukui judesio kiekio momentas ir jo projekcija į erdvėje fiksuotos koordinačių sistemos ašį yra kvantuojami dydžiai:

$$P = \sqrt{J(J+1)}\hbar; \quad J = 0, 1, 2, \dots,$$
 (7.11)

$$P_z = M\hbar; \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J.$$
 (7.12)

Pasinaudojus šiomis išraiškomis, gaunama:

$$\left(\frac{1}{2I}\right)J(J+1)\hbar^2\psi = E\psi \tag{7.13}$$

ir

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}; \qquad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$F = J(J+1)\hbar^2$$
(7.14)

Bendruoju atveju molekulė gali suktis apie ašį, nesutampančią su viena iš pagrindinių inercijos ašių, tačiau jos judesio kiekio momento projekcijos į tas ašis irgi yra kvantuotos:

$$P_a = K\hbar; \quad K = 0, \pm 1, \dots, \pm J.$$
 (7.15)

Čia indeksas a parodo, kad yra kvantuojama projekcija į ašį a, tačiau sferiniame suktuke visos pagrindinės ašys yra lygiavertės, ir tas indeksas tik nurodo, kad kalbame apie projekciją. Teigiamos ir neigiamos K vertės nurodo, kad sukimasis gali vykti dviemis priešingomis kryptimis.

Tokiu būdu, sferiniam suktukui turime kvantinius skaičius J, M ir K, tačiau rotacinių lygmenų energija priklauso tik nuo J. Kadangi kvantiniai skaičiai M ir K gali įgauti po (2J+1) verčių, tai rotaciniai sferinio suktuko lygmenys yra  $(2J+1)^2$  kartų išsigimę. Sferinio suktuko rotaciniai lygmenys yra išsidėstę taip pat kaip ir dviatomės molekulės atveju (žr. 4.2 pav.), tik toks skirtumas, kad lygmenų išsigimimas yra  $(2J+1)^2$ , o ne (2J+1).

Sferinio suktuko tipo molekulės neturi dipolinio momento, todėl jų rotaciniai sugerties spektrai negali būti eksperimentiškai užregistruojami. Išimtis yra  $T_d$  simetrijos sferiniai suktukai (pvz. CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>). Dėl išcentrinės distorsijos simetrijos  $T_d$  sferiniai

suktukai "tampa" suplotais simetriniais suktukais ir įgauna mažą dipolinį momentą. Tada mikrobangės sugerties spektruose yra pastebimos silpnos spektrinės rotacinės linijos.

Tiesinė daugiaatomė molekulė yra išskirtinis daugiaatomės molekulės atvejis. Ji taip pat, kaip dviatomė molekulė, turi tik dvi identiškas sukimosi ašis *b* ir c ( $I_b = I_c$ ), kurios yra statmenos molekulės simetrijos ašiai (žr. 7.2 pav. (a)). Ašis *a* sutampa su molekulės simetrijos ašimi  $C_{\infty}$ , ir  $I_a = 0$ . Inercijos elipsoidas yra be galo ilgo cilindro formos. Kadangi tiesinė daugiaatomė molekulė negali turėti judesio kiekio momento ašies *a* atžvilgiu, tai ir kvantinis skaičius *K* turi būti lygus 0. Rotacinio termo išraiška daugiaatome i tiesinei molekulei yra tokia pati, kaip dviatomei ar sferiniam suktukui:

$$F(J) = BJ(J+1); J = 0, 1, 2, \dots$$
 (7.16)

Kvantinėje mechanikoje yra įrodoma, kad atrankos taisyklė tiesinių daugiaatomių molekulių rotaciniuose spektruose yra  $\Delta J = \pm 1$ . Tiesinės daugiaatomės molekulės rotaciniai energijos lygmenys bei galimi šuoliai rotaciniuose sugerties spektruose schematiškai atvaizduoti 7.4 pav. (a).

Reikia paminėti, kad tiesinei daugiaatomei molekulei, esančiai ne vienlypėje elektroninėje būsenoje, jos elektronų suminio judesio kiekio momento projekcija į ašį *a* gali būti kvantuojama, ir tada:

$$F(J, \Omega) = B[J(J+1) - \Omega^2] + \alpha \Omega^2, \qquad (7.17)$$

o atrankos taisyklės rotaciniuose spektruose -  $\Delta J = \pm 1$  ir  $\Delta \Omega = 0$ . Čia  $\alpha$  yra elektronų rotacinė konstanta apytikriai lygi  $\frac{h}{8\pi^2 I_{el}}$ , o  $\Omega$  - kvantinio skaičiaus *K* pakaitalas elektronams.

## 7.3. SIMETRINIO IR ASIMETRINIO SUKTUKO TIPO MOLEKULIŲ ROTACINIAI LYGMENYS

Dviatomėse ir tiesinėse daugiaatomėse molekulėse judesio kiekio momentas yra orientuotas statmena molekulės ašiai kryptimi. Simetrinio ir asimetrinio suktuko tipo molekulė gali suktis apie bet kurią iš inercijos ašių, ir dėl to jos judesio kiekio momentas yra



7.2 pav. Judesio kiekio momento vektoriaus orientacija tiesinėje molekulėje (a) ir ištempto simetrininio suktuko tipo molekulėje CH<sub>3</sub>J (b). Tiesinėje molekulėje abi galimos sukimosi ašys pažymėtos simboliais *b* ir *c*.

orientuotas bet kuria kryptimi. Tiesinės ir simetrinio suktuko tipo molekulės judesio kiekio momento orientacija yra atvaizduota 7.2 pav. Simetriniam suktukui du iš pagrindinių inercijos momentų yra lygūs:  $I_a = I_b$  arba  $I_b = I_c$ .

Pirmiausia panagrinėkime suplotą simetrinį suktuką, kuriam  $I_a = I_b$ . Tokiai molekulei pagrindinė simetrijos ašis sutampa su ašimi *c*, ir molekulės hamiltonianas gali būti užrašytas taip:

$$H = \frac{P_a^2 + P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_b} = \frac{P^2 - P_c^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}$$
(7.18)

Energijos tikrinės vertės randamos, išsprendus Šrėdingerio lygtį:

$$H\psi = E\psi \,. \tag{7.19}$$

Įstačius (7.18) išraišką į (7.19), gaunama:

$$\frac{P^2 - P_c^2}{2I_b}\psi + \frac{P_c^2}{2I_c}\psi = E\psi,$$
(7.20)

arba, panaudojus judesio kiekio momento ir jo projekcijos kvantavimo išraiškas, gaunama:

$$\frac{J(J+1)\hbar^2 - K^2\hbar^2}{2I_b}\psi + \frac{K^2\hbar^2}{2I_c}\psi = E\psi.$$
(7.21)

Tikrinės rotacinės energijos vertės

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_b} + K^2 \hbar \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right)^2.$$
 (7.22)

Daugiaatomių molekulių rotacinės konstantos žymimos panašiai kaip ir dviatomių molekulių atveju:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}; \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}; \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \ (A \ge B \ge C).$$

Tada suploto simetrinio suktuko rotaciniai termai:

$$F(J,K) = \frac{E}{hc} = BJ(J + 1) + (C - B)K^{2};$$
  

$$J = 0, 1, 2, \dots \text{ if } K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$
(7.23)

Kadangi narys (*C-B*) visada yra neigiamas, tai didėjant kvantiniam skaičiui *K*, rotacinis termas mažėja.

Ištempto simetrinio suktuko atveju simetrijos ašis orientuota ašies a kryptimi ir

$$F(J,K) = \frac{E}{hc} = BJ(J + 1) + (A - B)K^{2};$$
  

$$J = 0, 1, 2, \dots \text{ if } K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$
(7.24)

7.3 pav. yra pateiktos ištempto ir suploto simetrinių suktukų rotacinių lygmenų diagramos. Suploto simetrinio suktuko rotaciniai lygmenys yra sutankėję, o ištempto simetrinio suktuko - išretėję.



7.3 pav. Rotacinės energijos lygmenys ištemptam (a) simetriniam suktukui ir suplotam (b) simetriniam suktukui

Simetrinio suktuko tipo molekulių, kurios neturi pastovaus dipolinio momento, rotaciniai spektrai yra neaktyvūs (t.y. tokios molekulės neturi rotacinių spektrų). Atrankos taisyklės simetrinio suktuko, turinčio pastovų dipolinį momentą, rotacinėms spektrinėms linijoms yra:

$$\Delta J = \pm 1; \ \Delta K = 0 \text{ ir } \Delta M = 0, \pm 1.$$
 (7.25)

Atrankos taisyklė  $\Delta M=0, \pm 1$  turi prasmę tada, kai molekulė yra išoriniame elektriniame arba magnetiniame lauke. Simetrinių suktukų sugerties rotaciniuose spektruose leistini šuoliai grafiškai yra atvaizduoti 7.3 pav.

Iki šiol buvo nagrinėtos daugiaatomės molekulės kaip kietieji suktukai, neatsižvelgiant į sąveiką tarp sukimosi ir virpesių bei išcentrinę distorsiją. Reikia įskaityti sąveiką tarp sukimosi ir kiekvieno normaliojo virpesio, tada:

$$B_{v} = B_{e} - \sum_{i} \alpha_{i} \left( v_{i} + \frac{d_{i}}{2} \right).$$
 (7.26)

Čia ir  $B_v$  yra rotacinė konstanta konkrečiai virpesinei būsenai,  $B_e$  - yra pusiausvyros padėties rotacinė konstanta ir  $d_i$  – *i*-tojo virpesinio lygmens išsigimimas. Atitinkamas išraiškas galima užrašyti taip pat rotacinėms konstantoms A ir C. Išcentrinė distorsija dviatomėse molekulėse yra įskaitoma, papildžius rotacinės konstantos išraišką nariu –  $D_e J^2 (J+1)^2$ , o daugiaatomėms simetrinio suktuko tipo molekulėms reikia įskaityti išcentrinę distorsiją abiems kvantiniams skaičiams J ir K. Tada rotacinio termo išraiška ištemptam simetriniam suktukui:

 $F(J, K) = B_{\nu}J(J+1) + (C_{\nu} - B_{\nu})K^2 - D_JJ^2(J+1)^2 - D_{JK}J(J+1)K^2 - D_KK^4.$ (7.27)

Pakeitus  $A \notin C$  gaunama atitinkama išraiška suplotam simetriniam suktukui. Išcentrinės distorsijos konstantos  $D_J$ ,  $D_{JK}$  ir  $D_K$  yra mažos, palyginus su A, B ir C.



7.4 pav. Daugiaatomės tiesinės molekulės (a) ir ištempto (brūkšninė linija) bei suploto (taškinė linija) suktuko (b) rotaciniai termai. Rodyklėmis atvaizduoti galimi šuoliai rotaciniuose sugerties spektruose

Asimetrinio suktuko tipo molekulėms neįmanoma tiksliai išspręsti judėjimo lygtį ir rasti analitines rotacinių energijos lygmenų išraiškas. Šiuo atveju naudojamos artutinės ištempto ar suploto simetrinio suktuko rotacinės energijos lygmenų išraiškos. Asimetriniams suktukams, kurių forma yra artima ištemptam suktukui, yra naudojama apytikslė formulė:

$$F(J,K) \approx B J(J+1) + (A-\overline{B})K^2, \qquad (7.28)$$

čia  $\overline{B} = \frac{1}{2}(B+C)$ . Asimetriniams suktukams, kurių forma yra artima suplotam simetriniam suktukui, yra naudojama apytikslė formulė:

$$F(J,K) \approx BJ(J+1) + (C-\overline{B})K^2.$$
(7.29)

Čia  $\overline{B} = \frac{1}{2}(A+B)$ . Kadangi formulės yra apytikslės, tai nėra prasmės įskaityti išcentrinę distorsiją. Be to, asimetrinio suktuko tipo molekulių rotacinių lygmenų kvantavimas pagal kvantinį skaičių *K* nėra tikslus.

## 7.4. MIKROBANGĖ SPEKTROMETRIJA

Mikrobangės spektrometrijos pradžia yra laikomi 1934 m., kai Klytonas (C. E. Cleeton) ir Viljamsas (N. H. Williams) užregistravo NH<sub>3</sub> dujų, uždarytų guminiame konteineryje, pirmąjį mikrobangės sugerties spektrą. Vėliau buvo užregistruotas vandens garų mikrobangės sugerties spektras. Šis "darbas" buvo atliktas antrojo pasaulinio karo metu Amerikos karo laivyne. Tuo metu tobulinant radarus buvo pastebėta, kad jų signalai yra žymiai silpnesni negu tikėtasi. Galiausiai buvo nustatyta, kad jie naudojo tokio dažnio elektromagnetines bangas, kurias sugeria vandens garai. Radarų technikos tobulinimas karinėje pramonėje pokario metu sąlygojo spartų mikrobangės spektrometrijos vystymąsi. Reikia paminėti, kad prie šio vystymosi taip pat prisidėjo ir mikrobangės technikos taikymo buityje staigus plitimas. Pramoninių būdu gaminamų buitinių mikrobangių krosnelių veikimas paremtas 2,44 GHz dažnio spinduliuotės rotacine sugertimi maisto produktuose. Būtent vandens, įeinančio į maisto sudėtį, molekulės turi šio dažnio rotacinę spektrinę sugerties liniją.

Mikrobangė spektrometrija apima elektromagnetinių bangų sritį nuo 3 GHz iki 300 GHz. Mikrobangėje spektrometrijoje naudojama technika iš esmės skiriasi nuo optinės spektrometrijos technikos. Mikrobangio spektrometro principinė schema yra pateikta 7.5 pav. Kaip šaltinis spektrometre dažniausiai yra naudojamas klistronas - elektroninė



7.5 pav. Mikrobangio spektrometro principinė schema

lempa, spinduliuojanti mikrobangas. Didelis tokio šaltinio (klistrono) privalumas yra tas, kad jis spinduliuoja beveik viendažnę spinduliuotę, ir todėl mikrobangiame spektrometre nereikalingas monochromatorius. Klistrono spinduliuojamų bangų dažnis gali būti keičiamas mechaniškai keičiant lempos viduje esančio rezonatoriaus ilgį. Mikrobangė spinduliuotė iš klistrono per metalinį vamzdelį (bangolaidį) patenka į metalinę kiuvetę, kurioje yra tiriamos dujos. Kiuvetės ilgis yra 50 – 100 cm. Ji atskirta nuo šaltinio ir imtuvo langeliais, kurie yra pagaminti iš mikrobangei spinduliuotei skaidrios medžiagos - žėručio. Imtuvas yra pagamintas iš plonos metalinės vielos, prijungtos prie silicio puslaidininkinės plokštės. Metalinė viela yra ištempta skersai bangolaidžio ir veikia kaip antena. Metalinės vielos ir puslaidininkio kontakto vietoje yra gaunamas diodinis efektas, ir taip yra detektuojama mikrobangė spinduliuotė. Tikslūs dažnio matavimai yra atliekami, panaudojant kvarcinį dažnio etaloną. Tokiame eksperimente dažnio matavimo tikslumas pasiekiamas iki 100 kHz. Tai yra gana didelis tikslumas, kadangi molekulių mikrobangė sugertis dažniausiai vyksta kelių dešimčių gigahercų srityje.

Molinis mikrobangės spinduliuotės sugerties koeficientas yra žymiai mažesnis už šį koeficientą infraraudonosios sugerties atveju, dėl to metodo jautriui padidinti mikrobangiuose spektrometruose yra dažnai naudojami Štarko (Stark) moduliatoriai. Moduliacijai gauti į kiuvetes vidų yra įdedamas metalinis elektrodas, prijungtas prie maždaug 100 kHz dažnio stačiakampio formos impulsų generatoriaus. To pusperiodžio metu, kai ant elektrodo išvado yra įtampa, bandinio molekulių rotaciniai lygmenys dėl Štarko efekto suskyla. Tokiu būdu, kai klistronas būna suderintas kokiam nors rotacinei spektrinei linijai arba vienai iš jos Štarko dedamųjų, detektoriuje yra gaunamas 100 kHz kintamasis signalas. Kadangi rotacinių lygmenų poslinkis dėl Štarko efekto priklauso nuo molekulės dipolinio momento dydžio, tai naudojant spektrometrus su Štarko moduliatoriumi, dideliu tikslumu galima nustatyti molekulių dipolinius momentus. Šis dipolinių momentų nustatymo metodas pranašesnis už dielektrinių matavimų metodą. Pavyzdžiui, priemaišos bandinyje neturi įtakos dipolinių momentų nustatymo iš mikrobangių spektrų tikslumui, tuo tarpu kai tai yra problema, matuojant dielektrines konstantas.

Tiesinėms molekulėms rotacinių energijos lygmenų poslinkis  $\Delta F_E$  dėl Štarko efekto yra

$$\Delta F_E = \frac{\mu^2 E^2 \left[ J(J+1) - 3M_J^2 \right]}{2hBJ(J+1)(2J-1)(2J+3)}.$$
(7.30)

Čia *E* yra išorinio elektrinio lauko, kuriame yra molekulė, stipris,  $M_J = J, J-1, ..., -J$ . Simetriniams suktukams rotacinių lygmenų poslinkis dėl Štarko efekto yra randamas pagal formulę:

$$\Delta F_{E} = -\frac{\mu E K M_{J}}{J(J+1)} + \frac{\mu^{2} E^{2}}{2hB} \times \left\{ \frac{(J^{2} - K^{2})(J^{2} - M_{J}^{2})}{J^{3}(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^{2} - K^{2}][(J+1)^{2} - M_{J}^{2}]}{(J+1)^{3}(2J+1)(2J+3)} \right\}$$
(7.31)

Kadangi sferinio suktuko tipo molekulės priklauso taškinei simetrijos grupei  $T_d$ arba  $O_h$  ir neturi pastovaus dipolinio momento, tai jų rotaciniai spektrai nėra aktyvūs. Tačiau  $T_d$  simetrijos molekulei sukantis apie bet kurią iš  $C_3$  ašių, dėl išcentrinės distorcijos molekulė įgauna mažą dipolinį momentą ir tampa simetriniu suktuku. Todėl tokioms molekulėms yra stebimi labai silpni rotaciniai spektrai. Pavyzdžiui, silanui SiH<sub>4</sub> iš rotacinių spektrų yra suskaičiuota besisukančios molekulės dipolinio momento skaitinė vertė lygi 8,3 µD.  $O_h$  simetrijos molekulėms sukantis apie bet kurią iš ašių  $C_4$ , jos neįgauna dipolinio momento, ir negalimi net silpni rotaciniai spektrai. Kai kurių molekulių dipoliniai momentai, suskaičiuoti iš jų dujinės arba garų fazės rotacinių spektrų, yra pateikti 7.2 lentelėje.

Ilgą laiką spektriniai eksperimentai mikrobangėje srityje buvo atliekami savos gamybos prietaisais, ir tik nuo 1964 m. buvo pradėti gaminti pramoniniai mikrobangiai spektrometrai. Registruojant rotacinius sugerties spektrus, bandinys turi būti dujinėje arba garų fazėje. Rotacinės spektrinės linijos labai plinta dėl molekulių susidūrimų (plėtra dėl slėgio). Atmosferos slėgyje šios linijos yra 10 - 1000 MHz pločio ir pilnutinai persikloja. 1 - 10 Pa slėgyje linijų pločiai yra maždaug 0,5 MHz ir jos gali būti atskirtos spektre.

Molekulė	Dipolinis	Molakuló	Dipolinis
	momentas, D	MOIEKUIE	momentas, D
FC1	0,88	NF <sub>3</sub>	0,23
FBr	1,29	CHF <sub>3</sub>	1,64
BrCl	0,57	CH <sub>3</sub> F	1,857
OCN	0,710	CH <sub>3</sub> Cl	1,87
HCN	3,00	CH <sub>3</sub> Br	1,80
N <sub>2</sub> O	0,166	CH <sub>3</sub> J	1,65
NH <sub>3</sub>	1,47	CH <sub>3</sub> CCH	0,75
PH <sub>3</sub>	0,55	$B_5H_9$	2,13
OCS	0,7152	СО	0,112

7.2 lentelė. Iš molekulių rotacinių spektrų suskaičiuoti dipoliniai momentai

Ne visos kambario temperatūroje skystos ar kietos medžiagos turi sočių garų slėgį, pakankamą tokio tipo eksperimentams. Registruojant tokių medžiagų rotacinius spektrus, bandiniai turi būti kaitinami. Tačiau aukštos temperatūros mikrobangiai spektriniai eksperimentai yra labai sudėtingi ir atliekami retai. Negalima užregistruoti rotacinių šuolių molekulėse, neturinčiuose pastovaus dipolinio momento. Jeigu molekulė turi tik pastovų magnetinį momentą (pvz., O<sub>2</sub>), jos rotacinį spektrą galima užregistruoti, vietoje Štarko efekto naudojant Zeemano efektą. Taipogi, rotacinės spektrometrijos metodu tiriamos molekulės turi būti mažos. Dažnai didelės molekulės turi daug žemo dažnio virpesinių modų (pvz., sukamieji virpesiai), ir net kambario temperatūroje tokių virpesių aukštesnieji lygmenys yra pakankamai apgyvendinti. Todėl tokių molekulių rotaciniai spektrai susideda iš labai daug spektrinių linijų, kurių priskyrimas konkretiems rotaciniams šuoliams pasidaro labai komplikuotas.

Dažniausiai rotaciniai spektrai yra naudojami molekulių struktūros nustatymui. Iš rotacinių spektrų galima suskaičiuoti molekulių rotacines konstantas  $A_0$ ,  $B_0$  ir  $C_0$  ( nulinis indeksas reiškia, kad visų virpesinių laisvės laipsnių virpesiniai kvantiniai skaičiai  $v_I = 0$ ), o taip pat inercijos momentus. Inercijos momentai priklauso nuo cheminių jungčių ilgio ir atskirų grupių išsidėstymo molekulėje. Simetrinio suktuko tipo molekulėms atrankos taisyklės leidžia nustatyti tik  $B_0$ . Tačiau dviatomių molekulių struktūros nustatymui pakanka žinoti inercijos momentą ašies, statmenos molekulės simetrijos ašiai, atžvilgiu. Todėl norint gauti papildomos informacijos apie simetrinio suktuko formos daugiaatomės molekulės kitus inercijos momentus, eksperimentus reikia atlikti su izotopiniais pakaitalais, kurie dažniausiai sumažina molekulės simetriją, ir iš simetrinio suktuko tipo molekulė su izotopiniais pakaitalais pasidaro asimetrinio suktuko tipo molekule. Pavyzdžiu yra PCl<sub>3</sub> molekulė, kurios struktūra yra nusakoma dviem parametrais P-Cl jungties ilgiu bei CIPCl valentiniu kampu. Natūraliame bandinyje yra įvairių izotopų mišinys:  $PCl_3^{35}$ ,  $PCl_2^{35}Cl_2^{37}$ ,  $PCl_3^{35}Cl_2^{37}$  ir  $PCl_3^{37}$  ( $Cl_3^{35}$ - 75% ir  $Cl_3^{37}$ -25%). Pirmoji ir paskutinioji molekulės yra simetrinio suktuko tipo, ir joms iš mikrobangių spektrų apskaičiuotos konstantos yra:  $B_0 = 2617,1$  MHz ir  $B_0 = 2487,5$  atitinkamai. Šių duomenų pakanka molekulės geometrinių parametrų apskaičiavimui. Nustatyta, kad P-Cl jungties ilgis yra 0,204 nm ir kampas tarp PCl jungčių - 100<sup>0</sup>.

Nustatant struktūrinius parametrus iš mikrobangių sugerties spektrų, pagrindinis paklaidų šaltinis yra molekulės virpesiai žemiausiame ( $v_I = 0$ ) virpesiniame lygmenyje. Taipogi, skaičiavimuose yra naudojimas artinys, pagal kurį izotopiniuose pakaitaluose pusiausvirasis atstumas  $R_e$  yra nepakitęs. Rotacinė konstanta  $B_0$  nėra tiesiogiai susijusi su  $R_e$ . Inercijos momentas  $I_b^0$  susietas su rotacine konstanta  $B_0$  sąryšiu:

$$I_b^o = \frac{h}{8\pi^2 B_0}.$$
 (7.32)

Kadangi

$$\left\langle \frac{1}{\sum_{\alpha} m_{\alpha} b_{\alpha}^{2}} \right\rangle^{-1} \neq \left\langle \sum_{\alpha} m_{\alpha} b_{\alpha}^{2} \right\rangle,$$
(7.33)

tai *I<sub>b</sub>* iš tiesų nėra žemiausios konfigūracijos molekulės vidutinis inercijos momentas.

Kitas paklaidų šaltinis yra tai, kad izotopinėse molekulėse virpesių amplitudės būna pakitusios. Kadangi  $B_0$  nėra tiesiogiai susiję su  $R_0$  ar  $R_e$ , tai riboja struktūrinių parametrų nustatymo tikslumą. Išvengti šios problemos galima įskaitant sąveikas tarp visų galimų virpesių ir sukimosi. Tačiau šis būdas gali būti taikomas tik mažoms molekulėms, kadangi didesnėms molekulėms yra pastebimi rotaciniai šuoliai ne tik tarp rotacinių lygmenų, priklausančių nesužadintiems virpesiniams lygmenims, bet ir tarp rotacinių lygmenų, priklausančių sužadintiems žemų dažnių virpesių lygmenims. Nežiūrint šių problemų, iš rotacinių spektrų yra gaunama tikslesnė informacija apie daugiaatomių molekulių struktūrą, negu iš virpesinių arba elektroninių spektrų.

Kartais mikrobangė spektrometrija yra taikoma molekulių virpesių dažnių nustatymui. Tai daroma, panaudojant rotacinių konstantų priklausomybę nuo virpesinio kvantinio skaičiaus v. Tam yra suskaičiuojamas rotacinės spektrinės linijos, atitinkančios pusiausvyrinę konfigūraciją, ir rotacinės spektrinės linijos, atitinkančios vieną iš sužadintos virpesinės būsenos konfigūraciją, intensyvumų santykis. Dėl energijos lygmenų užpildos pagal Bolcmano skirstinį, šis santykis priklauso nuo virpesių dažnio. Toks metodas yra taikomas tik žemadažnių virpesių dažnio nustatymui.

Labai svarbus mikrobangės spektrometrijos taikymas yra atskirų grupių sukimosi molekulėje potencinių barjerų nustatymas. Jeigu barjeras yra pakankamai aukštas, tai tokioje molekulėje atsiranda sukamieji virpesiai, ir šie virpesiai, kaip ir kiti normalieji molekulės virpesiai, turi įtakos rotacinėms konstantoms. Charakteringas tokių virpesių pavyzdys yra sukamasis judesys apie C-C jungtį. Kai barjeras yra vidutinio aukščio, tai galimas tuneliavimas per barjerą (pvz., metilo alkoholyje arba etane). Labai aukšto potencinio barjero atveju, sukamųjų virpesių lygmenys išsigimsta dėl identiškų branduolių buvimo skirtingose potencinėse duobėse. Virpesiniai lygmenys turi būti tris kartus išsigimę, tačiau kiekvienas iš šių tris kartus išsigimusių lygmenų suskyla į vieną neišsigimusį ir vieną dukart išsigimusį polygmenį. XY<sub>3</sub> molekulinio fragmento sukamųjų virpesių potencinė energijos priklausomybė nuo posūkio kampo ir virpesiniai lygmenys yra atvaizduoti 7.6 pav.

Kiekvienas virpesinis lygmuo turi savo rotacinių lygmenų struktūrą. Atstumas tarp dviejų gretimų rotacinių lygmenų, priklausančių neišsigimusiam virpesiniam polygmeniui, yra kitoks, negu atstumas tarp dviejų rotacinių lygmenų, priklausančių išsigimusiam virpesiniam polygmeniui (t.y. rotacinės konstantos šiems virpesiniams polygmenims yra skirtingos). Dėl to rotacinės spektrinės linijos bus suskilusios. Suskilimo dydis įgalina įvertinti sukimosi barjero aukštį. Tinkamas objektas CH<sub>3</sub> grupės sukamųjų virpesių potencinės funkcijos tyrimui galėtų būti etano molekulė, tačiau, kadangi ši molekulė yra nepolinė, ji neturi rotacinio spektro ir gali būti tiriama tik kitais spektriniais metodais, pvz., virpesinės spektrometrijos ar dielektrinių tyrimų metodais.

Tiriant kitų polinių molekulių CH<sub>3</sub> grupės sukamųjų judesių potencinę funkciją mikrobangės spektrometrijos metodu yra nustatyta, kad dažniausiai sukimosi barjeras yra 4 -13 kJ/mol. Tuo atveju, kai vandenilio branduoliai yra pakeisti didesniais branduoliais, barjeras būna didesnis. Įdomu tai, kad kai molekulė turi šeštos eilės simetrijos ašį, sukamųjų virpesių barjeras būna labai mažas; pavyzdžiui, CH<sub>3</sub>BF<sub>2</sub> molekulėje barjeras yra tik 55 J/mol.

Molekulė gali turėti kelias stabilias būsenas ne tik dėl vidinio sukimosi. NH<sub>3</sub> molekulė nėra plokščia, ir galimos dvi konfigūracijos, kai visi trys vandenilio branduoliai yra vienoje ar kitoje simetrijos plokštumos pusėje (pagal taškinių simetrijos grupių terminologiją - molekulė pereina iš vienos konfigūracijos į kitą, atlikus inversijos simetrijos operaciją). Šios dvi nuostoviosios būsenos yra atskirtos 23,4 kJ/mol inversijos barjeru. Čia, kaip



7.6 pav. XY<sub>3</sub> tipo cheminės grupės sukamųjų virpesių potencinės energijos priklausomybė nuc posūkio kampo

ir XY<sub>3</sub> grupės sukamųjų virpesių atveju, atitinkami virpesiniai energijos lygmenys yra suskilę į du polygmenis, ir atstumas tarp polygmenių yra 24 GHz. Tokiu būdu, spektrinės linijos, sąlygotos šuolių tarp šių polygmenių, gali būti registruojamos mikrobange technika. Tik retais atvejais virpesinis šuolis yra pastebimas mikrobangėje srityje. Dėl sąveikos tarp sukimosi ir virpesių šis virpesinis šuolis turi rotacinę struktūrą. NH<sub>3</sub> molekulei rotacinė konstanta  $B_0$  yra 298 GHz, todėl grynai rotacinis spektras šiai molekulei yra stebimas megahercinėje radijo bangų srityje.
Dažniausiai daugiaatomių molekulių rotaciniai lygmenys yra tiriami iš virpesinių spektrinių juostų, registruojamų infraraudonoje spektro srityje, rotacinės struktūros. Šio metodo ypatumai bus išnagrinėti tolimesniuose šio leidinio skyriuose.

# 8. DAUGIAATOMIŲ MOLEKULIŲ RAMANO SKLAIDA

Dviatomių molekulių Ramano sklaidos principai yra išnagrinėti 3.5 skyriuje. Monochromatinei elektromagnetinei bangai ( $E = E_0 \cos \omega t$ ) kritus į daugiaatomių molekulių sistemą, jose indukuojami dipoliniai momentai  $\mu_{ind} = \alpha E$ . Kadangi daugiaatomėje molekulėje yra galimi 3N-6 normaliųjų virpesių, harmoniniu artiniu aprašomų pagal formulę  $Q = Q_0^m \cos \omega_m t$  (*m* - normaliojo virpesio numeris), tai jos sugebėjimas poliarizuotis (poliarizuojamumas) priklauso nuo visų 3N-6 virpesinių koordinačių. Išskleidus poliarizuojamumą  $\alpha$  Teiloro eilute visų normaliųjų virpesių pusiausvirųjų atstumų aplinkoje, gaunama:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} Q_m + \dots$$
 (8.1)

Tokiu būdu, indukuotas dipolinis momentas kinta ne tik  $\omega_0$  dažniu, bet ir dažniais  $\omega_0 \pm \omega_m$ :

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} Q_m E_0 [\cos(\omega - \omega_m)t + \cos(\omega + \omega_m)t] + \dots \quad (8.2)$$

Pirmasis išraiškos (8.2) narys yra susijęs su Reilėjaus sklaida, antrasis narys yra susijęs su Ramano sklaidos spektro Stokso komponentais, o trečiasis - su Ramano sklaidos anti-Stokso komponentais. Kadangi m = 1, 2, ...3N-6, tai bendru atveju tiek Ramano Stokso, tiek anti-Stokso spektrai susideda iš 3N-6 spektrinių juostų, tačiau dėl atrankos taisyklių spektrinių juostų būna mažiau.

Dviatomių molekulių poliarizuojamumas  $\alpha$  yra skaliarinis dydis ir molekulės indukuoto dipolinio momento vektoriaus kryptis sutampa su elektromagnetinės bangos



8.1 pav. Išorinės elektromagnetinės bangos **E** daugiaatomėje molekulėje indukuoto dipolinio momento  $\mu$  orientacija.  $\alpha_x$  ir  $\alpha_y$  yra poliarizuojamumo tenzoriaus  $\alpha$  diagonalieji elementai (žr. (8.4) formulę)

elektrinio lauko stiprio vektoriaus kryptimi. Daugiaatomės molekulės sugebėjimas poliarizuotis išoriniame elektriniame lauke priklauso nuo molekulės orientacijos lauko atžvilgiu. Dėl to, indukuoto dipolinio momento  $\mu$  kryptis dažniausiai nesutampa su krintančiosios į molekulę elektromagnetinės bangos elektrinio lauko stiprio vektoriaus E kryptimi ir daugiaatomės molekulės poliarizuojamumas  $\alpha$ , siejantis  $\mu$  su E, yra ne skaliaras, o tenzorius:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zx} \end{bmatrix}.$$
(8.3)

Tai yra simetrinis tenzorius ( $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ) ir ryšys tarp  $\vec{\mu}$  su E gali būti išreikštas matriciniame pavidale:

$$\begin{bmatrix} \mu_{x} \\ \mu_{y} \\ \mu_{z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{x} \\ E_{y} \\ E_{z} \end{bmatrix}$$
(8.4)

Vektoriai  $\vec{\mu}$  ir **E** yra atvaizduoti 8.1 pav.

## 8.1. NORMALIŲJŲ VIRPESIŲ RAMANO SPEKTRINIŲ JUOSTŲ STIPRIAI

Poliarizuojamumo tenzoriaus komponentai  $\alpha_{ij}$  yra priskiriami vienam iš simetrijos tipų, galimų tai taškinei grupei, kuriai priklauso molekulė. Kad virpesinis šuolis iš būsenos n į būseną m būtu aktyvus Ramano spektruose, bent vienas iš šešių integralų  $\int \psi_n \alpha_{ik} \psi_m d\tau$  turi būti nelygus nuliui. Pasinaudojus integralų simetrijos savybėmis, galima įrodyti, kad Ramano sklaidos spektruose yra aktyvus toks normalusis virpesys, kuris priklauso tam pačiam simetrijos tipui, kaip ir bent vienas poliarizuojamumo tenzoriaus komponentas. Ši taisyklė nusako, ar konkretus normalusis virpesys yra aktyvus Ramano sklaidos spektruose, tačiau neduoda informacijos apie spektrinių juostų stiprį. Kai kuriuos Ramano sklaidos dėsningumus galima išsiaiškinti, taikant Ramano sklaidai klasikinę dipolinio spinduliavimo teoriją. Iš šios teorijos seka, kad dipolis, kurio dipolinis momentas periodiškai kinta, spinduliuoja elektromagnetines bangas ir, spinduliavimo galia yra proporcinga dažnio ketvirtajam laipsniui ir dipolinio momento  $\vec{\mu}$  kitimo amplitudės kvadratui:

$$W = \frac{16\pi^4 v^4}{3c^2} \mu^2.$$
 (8.5)

Kadangi į daugiaatomės molekulės virpesinį judėjimą galima žiūrėti kaip į sumą normaliųjų virpesių, tai ir bendra virpesių energija  $E_v$  susideda iš atskirų normaliųjų virpesių energijų:

$$E_{v} = \sum_{i=1}^{3N-6} (v_{i} + \frac{1}{2}) h v_{i}.$$
(8.6)

Čia N yra atomų skaičius molekulėje. Kiekvienas normalusis virpesys turi savą virpesinių lygmenų sistemą. Virpesinių energijos lygmenų užpilda vyksta pagal Bolcmano skirstinį ir *i*-tojo normaliojo virpesio *v*-tojo lygmens užpilda  $N_{v_i}$  yra:

$$N_{v_i} = const \times Ng_{v_i} \exp -\frac{E_{v_i}}{kT}.$$
(8.7)

Čia  $v_i$  yra virpesinis kvantinis skaičius,  $E_{v_i} - v_i$  virpesinio lygmens energija,  $g_{v_i} - v_i$  lygmens išsigimimo laipsnis, T - absoliutinė temperatūra, k - Bolcmano konstanta ir N - sistemos molekulių skaičius vienetiniame tūryje. Harmoniniu artiniu visi normalieji virpesiai yra nepriklausomi. Todėl to paties normaliojo virpesio virpesinių lygmenų užpilda visiškai nepriklauso nuo kito normaliojo virpesio lygmenų užpildos. Pasinaudojus (8.2) ir (8.5) formulėmis, galima įvertinti Reilėjaus bei Ramano Stokso ir anti-Stokso spektrinių juostų santykinius stiprius:

$$I_{\text{Reil}} \propto \alpha_0^2 E_0^2 v_0^4,$$

$$I_{St_m} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m}\right)_0^2 Q_m^2 E_0^2 (v_0 - v_m)^4 \quad , \qquad (8.8)$$

$$I_{anti-St_m} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m}\right)_0^2 Q_m^2 E_0^2 (v_0 + v_m)^4 \, .$$

Čia indeksas *m* nurodo, kad atitinkama Stokso ar anti-Stokso Ramano sklaidos juosta yra sąlygota *m*-tojo normaliojo virpesio. Naudojantis šiais sąryšiais, galima įvertinti, kiek kartų Stokso Ramano juostos yra silpnesnės už Reilėjaus sklaidos spektrinę juostą:

$$\frac{I_{\text{st}}}{I_{\text{Reil}}} = \frac{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_m}\right)_0^2 Q_m^2 E_0^2 (\nu_0 - \nu)^4}{\alpha_0^2 E_0^2 \nu_0^4} \approx \frac{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_m}\right)_0^2 Q_m^2}{\alpha_0^2} \approx 10^{-3}.$$
(8.9)

Čia pasinaudota tuo, kad  $v_0 - v_m \cong v_0$ , naudojant Ramano spektrų žadinimui regimosios šviesos lazerius,  $v_0$  yra visada daug didesnis už normaliųjų virpesių dažnius  $v_m$ .

Norint įvertinti Stokso ir anti-Stokso Ramano juostų stiprių santykį, reikia atsižvelgti į virpesinių lygmenų užpildą. Šuoliai  $v_i \rightarrow v_i+1$  sąlygoja Stokso Ramano spektrą, o šuoliai  $v_i+1 \rightarrow v_i$  sąlygoja anti-Stokso Ramano spektrą. Šuoliai iš skirtingų virpesinių lygmenų, priklausančių tam pačiam normaliajam virpesiui, yra to paties dažnio (arba beveik to paties dažnio anharmoninėje svyruoklėje), ir kiekvienas iš jų įneša indėlį į atitinkamos Ramano juostos stiprį. Tokie šuoliai yra schematiškai atvaizduoti 8.2 pav.

Žemesnieji virpesiniai lygmenys yra labiau užpildyti negu aukštesnieji, todėl didžiausią indėlį į Stokso Ramano juostos stiprį duoda šuolis  $v = 0 \rightarrow v = 1$ , o į anti–Stokso Ramano juostos stiprį – šuolis  $v = 1 \rightarrow v = 0$ . Šių lygmenų užpildų santykis termodinaminės pusiausvyros atveju yra

$$\left(\frac{N_1}{N_0}\right)_m = \exp\left(-\frac{h\nu_m}{kT}\right). \tag{8.10}$$

Atitinkamai ir visų aukštesniųjų n –tojo normaliojo virpesio gretimų lygmenų užpildų santykis bus toks pats. Tada Stokso ir anti-Stokso Ramano juostų stiprių santykis išreiškiamas taip:

$$\frac{I_{anti-St}}{I_{St}} = \frac{\left(\nu_0 + \nu_m\right)^4}{\left(\nu_0 - \nu_m\right)^4} \exp\left(-\frac{h\nu_m}{kT}\right)$$
(8.11)

Žeminant bandinio temperatūrą, jo anti-Stokso Ramano juostų stipris mažėja. Eksperimentiškai yra pastebimos tik žemadažnių normaliųjų virpesių anti-Stokso Ramano juostos, kadangi sužadintų virpesinių lygmenų užpilda greitai mažėja, didėjant atstumui tarp gretimų virpesinių lygmenų.



8.2 pav. Šuoliai, įtakojantys *i*-tojo normaliojo virpesio Ramano sklaidos stoksinės ir antistoksinės spektrinės juostos stiprį

Norint įvertinti absoliutų Ramano sklaidos juostų stiprį reikia žinoti, kiek kinta molekulės poliarizuojamumas, vykstant konkrečiam normaliajam virpesiui. Ramano sklaidos efektyvumui kiekybiškai nusakyti yra naudojama fizikinis dydis – diferencialinis sklaidos skerspjūvis  $\frac{d\sigma_j}{d\Omega}(v_0,\theta)$ , kuris skaitine reikšme yra lygus  $(v_0-v_j)$  dažnio Ramano sklaidos spinduliuotės  $\theta$  kryptimi ir vienetiniame erdviniame kampe stipriui.  $\theta$  yra kampas tarp žadinančiosios spinduliuotės ir Ramano sklaidos stebėjimo krypties. 90<sup>0</sup> sklaidos geometrijai, kai Ramano sklaidos žadinimui yra naudojama tiesiškai poliarizuota lazerio spinduliuotė, Stokso Ramano spektrinių juostų diferencialinis sklaidos skerspjūvis yra susietas su virpesinio šuolio tenzoriaus anizotropija  $\gamma$  ir pėdsaku *b* (žr. 8.18 ir 8.19 formules) sąryšiu:

$$\frac{d\sigma_{j}}{d\Omega}(\nu_{0},\theta) = \frac{16\pi^{4}}{45} \frac{(\nu_{0}-\nu)^{4}d_{j}^{2}}{1-\exp(-hc\,\nu_{j}/kT)}g_{j}(45b_{j}^{2}+7\gamma_{j}^{2}).$$
(8.12)

Čia g<sub>j</sub>- j-tojo virpesinio lygmens išsigimimas ir  $d_j^2 = \frac{h}{8\pi^2 c v_j}$ .

Nustatyti absoliutų sklaidos skerspjūvį eksperimentiškai yra sunku, dėl to dažniausiai yra naudojami santykiniai Ramano sklaidos skerspjūviai – nustatomas tiriamos medžiagos Ramano sklaidos diferencialinio skerspjūvio santykis su etaloninės medžiagos Ramano sklaidos diferencialiniu skerspjūviu. Priimta etalonu naudoti azoto dujų Ramano sklaidos spektrinės juostos ( $\tilde{v} = 2331 \text{ cm}^{-1}$ ) Q šakos absoliutų sklaidos skerspjūvį. Azoto molekulė yra stabili, ir todėl azoto dujos gali būti maišomos su bet kokiomis kitomis dujomis ir naudojamos kaip vidinis etalonas. Be to, azoto dujos yra naudojamos kaip standartas, matuojant atmosferos užterštumą Raman-LIDAR (*light detection and ranging*) technika. Kai kurių medžiagų santykiniai Ramano sklaidos skerspjūviai yra pateikti 8.1 lentelėje.

Mole-	$\widetilde{v}$ ,	Žadinančiosios spinduliuotės bangos ilgis, nm						
kulė	cm	337	351	364	436	488	514,5	633
N <sub>2</sub>	2331	1	1	1	1	1	1	1
O <sub>2</sub>	1555	1,2	1	1	1	1	1	0,9
$H_2$	4156	1,0			4,1	3,6	3,4	
$D_2$	2986				2,6			
$F_2$	893					0,3		
Cl <sub>2</sub>	554		2	2,2		2,1	2,3	
Br <sub>2</sub>	318		13	18		4		
$J_2$	212		30	50		200		
HF	3962					1,3	1,3	
HC1	2886		3,1	2,8	3,4	2,8	3,2	
HBr	2558					4,4		
HJ	2230					5,8	5,6	
CO	2143	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	1
$CO_2$	1285	0,7		0,9	0,7	0,7	0,7	0,7
	1388	0,8			1	1,1	1,2	1,1
$H_2O$	3652	3,1				2,5	3,4	
	1595	7,7				3,8	6,8	
O <sub>3</sub>	1103						3	
NH <sub>3</sub>	3334		6	6,4	4,5	6,2	6,4	
CH <sub>4</sub>	2917	8,2	8,4	8,3	8,0	6,8	9,12	
CCl <sub>4</sub>	459	6,5	8,5	7,2	6,0	6,1	6,2	

8.1 lentelė. Diferencialiniai santykiniai Ramano sklaidos skerspjūviai

Kartais vien tiktai žinant molekulių cheminę sudėtį, galima kokybiškai įvertinti jų sklaidos efektyvumą, nes yra bendrų dėsningumų, kurie galioja visoms molekulėms. Eksperimentiškai pastebėta, kad molekulių, kuriose yra sunkiųjų atomų, Ramano spektrai yra intensyvesni, negu lengvų molekulių. Molekulės poliarizuojamumas yra tuo didesnis, kuo joje yra daugiau elektronų. Pavyzdžiui, organinių molekulių, turinčių halogeninių pakaitalų Cl, Br, J, Ramano spektrai yra intensyvesni už paprastų angliavandenilių Ramano spektrus.

## 8.2. RAMANO SPEKTRINIŲ JUOSTŲ POLIARIZACIJA

Infraraudonosios sugerties spektrometrijoje per izotropinį bandinį perėjusi poliarizuota spinduliuotė nekeičia poliarizacijos plokštumos. Poliarizacijos plokštumos sukimo efektai yra pastebimi tik anizotropinių orientuotų bandinių atvejų. Vykstant Ramano sklaidai bandinyje, išsklaidyta spinduliuotė priklausomai nuo bandini sudarančių molekulių simetrijos yra dalinai arba pilnutinai poliarizuota. Ramano spektrinių juostų poliarizacija įvertinama dydžiu  $\rho$ , kuris vadinamas depoliarizacijos laipsniu. Dažniausiai Ramano sklaidos eksperimentuose yra analizuojama spinduliuotė, išsklaidyta 90<sup>0</sup> kampu žadinančiosios spinduliuotės sklidimo krypties atžvilgiu. Plokštuma, kurioje yra žadinančiosios ir išsklaidytosios elektromagnetinių bangų vektoriai, yra vadinama sklaidos plokštuma. Jeigu Ramano sklaidos žadinimui yra naudojama lazerio tiesiškai poliarizuota spinduliuotė, tai galimi dviejų tipų eksperimentai: kai lazerio spinduliuotės elektrinis vektorius yra sklaidos plokštumoje (H) arba yra statmenas tai plokštumai (V). Jeigu išsklaidytos spinduliuotės kelyje padėsime poliaroidą (analizatorių), tai galima rasti dvi poliaroido orientacijas, kurioms esant, analizuojama arba horizontalioji (H), arba vertikalioji (V) išsklaidytos šviesos dedamoji. Tokiu būdu, 90° sklaidos eksperimente galima registruoti keturių tipų spektrus:  $I_{VV}$ ,  $I_{VH}$ ,  $I_{HV}$  ir  $I_{HH}$ , čia pirmasis indeksas nusako žadinančiosios spinduliuotės poliarizaciją sklaidos plokštumos atžvilgiu, o antrasis indeksas - išsklaidytosios spinduliuotės poliarizacija tos pačios plokštumos atžvilgiu. Tokios geometrijos eksperimente depoliarizacijos laipsnis yra apibrėžiamas taip:

$$\rho = \frac{I_{\rm VH}}{I_{\rm VV}} \tag{8.12}$$

Elektrinio vektoriaus orientacija tokio tipo eksperimente yra atvaizduota 8.3 pav.

Koordinačių sistema brėžinyje yra parinkta taip, kad žadinančiosios spinduliuotės sklidimo kryptis yra priešinga x ašies krypčiai, o sklaida stebima z kryptimi. Tai yra 90<sup>0</sup> sklaidos eksperimento schema, ir plokštuma xz yra sklaidos plokštuma.

Priklausomai nuo poliarizuojamumo elipsoido formos molekulės yra skirstomos į dvi grupes. Pirmajai grupei yra priskiriamos izotropinės molekulės, kurių poliarizuojamumas nepriklauso nuo molekulės orientacijos žadinančiosios spinduliuotės atžvilgiu, t.y.  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ . Tokiose molekulėse indukuotas dipolinis momentas  $\vec{\mu}$  yra orientuotas ta pačia kryptimi, kaip ir **E**, ir Ramano spektrinių juostų depoliarizacijos laipsnis  $\rho = 0$ . Antrajai grupei priklauso anizotropinės molekulės, kurioms  $\alpha_{xx} \neq \alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$ . Tokioms molekulėms  $\rho \neq 0$ . Panašiai ir Reilėjaus sklaidos spektrinė juosta gali būti poliarizuota arba depoliarizuota.

Dažnai molekulės izotropiškumas yra klaidingai suprantamas. Nagrinėjant Reilėjaus sklaidą, izotropiškumas yra sietinas su esančios nuostoviojoje būsenoje molekulės savybėmis. Pavyzdžiui, anglies tetrachlorido (CCl<sub>4</sub>) molekulė priklauso aukštos simetrijos taškinei grupei  $T_d$ , todėl jos Reilėjaus sklaidos spektrinė juosta bus pilnutinai poliarizuo-

ta. Visiškai skirtinga situacija yra Ramano sklaidos spektrų atveju. Čia molekulės izotropiškumas yra siejamas ne su molekulės, esančios nuostoviojoje būsenoje savybėmis, o su molekulės, esančios *m*-tojo normaliojo virpesio sužadintoje virpesinėje būsenoje  $V_m = 1$ , savybėmis. Pavyzdžiui, CCl<sub>4</sub> molekulės Ramano spektrinės juostos  $\tilde{v} = 459 \text{ cm}^{-1}$ , susijusios su pilnutinai simetriniu normaliuoju virpesiu  $v_s$ (C-Cl), depoliarizacijos laipsnis  $\rho =$ 0. Tačiau ta pati molekulė, esanti nepilnutinai simetrinės virpesinės modos (t.y. modos, kuri priklauso simetrijos tipui, charakterizuojamam charakterių rinkiniu, sudarytu ne tik iš "+1" charakterių) sužadintame virpesiniame lygmenyje  $V_i = 1$ , jau nebus izotropinė, ir atitinkama Ramano spektrinė juosta bus depoliarizuota. Pvz. CCl<sub>4</sub> molekulės  $v_{as}$ (C-Cl)  $\approx$  794 cm<sup>-1</sup> normaliojo virpesio Ramano spektrinė juosta yra pilnutinai depoliarizuota.

Molekulės poliarizuojamumo tenzoriaus elementų  $\alpha_{ij}$  dydis priklauso nuo pasirinktos koordinačių sistemos. Kadangi dažniausiai tiriamame bandinyje molekulės yra orientuotos chaotiškai, tai su imtuvu susietoje (laboratorinėje) nejudančioje koordinačių sistemoje kiekvienos skirtingai orientuotos bandinio molekulės poliarizuojamumo tenzoriaus dedamosios bus skirtingos:



8.3 pav. Tiesiškai poliarizuotos spinduliuotės Ramano sklaida daugiaatomėje molekulėje

$$\mathbf{\alpha} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}.$$
(8.13)

Čia elementai  $\alpha_{ij}$  nusako molekulės sugebėjimą poliarizuotis *j* kryptimi, kai išorinis elektrinis laukas yra orientuotas *i* kryptimi. Kadangi visos kryptis erdvėje yra lygiavertės, tai poliarizuojamumo tenzorius yra simetrinis, t.y.  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ . Naudojant 8.3 pav. atvaizduo-

tą eksperimento geometriją, Ramano spektrinių juostų stiprio komponentus  $I_{VV}$  ir  $I_{VH}$  galima išreikšti taip:

$$I_{\rm VV} = I_{yy} \propto \alpha_{xx}^2 E_{0x}^2$$

$$I_{\rm VH} = I_{xy} \propto \alpha_{xy}^2 E_{0x}^2$$
(8.14)

tada depoliarizacijos laipsnis

$$\rho = \frac{I_{\rm VH}}{I_{\rm VV}} = \frac{\alpha_{xy}^2}{\alpha_{xx}^2}.$$
 (8.15)

Kadangi molekulė bandinyje yra orientuota bet kaip, tai (8.15) formulėje reikia įstatyti poliarizuojamumo tenzoriaus vidutines vertes, vidurkinimą atliekant pagal visas galimas molekulės orientacijas. Tada:

$$\rho = \frac{\left\langle \alpha_{xy}^2 \right\rangle}{\left\langle \alpha_{xx}^2 \right\rangle}.$$
(8.16)

Tokiu būdu, depoliarizacijos laipsnio ieškojimo uždavinys tampa poliarizuojamumo tenzoriaus elementų vidurkių  $\langle \alpha_{xx}^2 \rangle$  ir  $\langle \alpha_{xy}^2 \rangle$  skaičiavimu.

Jeigu su judančia molekule susiesime koordinačių sistemą taip, kad koordinačių ašys būtų orientuotos pagrindinių poliarizuojamumo elipsoido ašių x, y ir z kryptimis, tai tokioje koordinačių sistemoje poliarizuojamumo tenzorius bus diagonalus:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{bmatrix}.$$
(8.17)

Poliarizuojamumo tenzoriai, išreikšti skirtingose koordinačių sistemose, turi tam tikrų bendrų savybių. Tos bendros tenzorių savybės yra vadinamos **tenzorių invariantais**. Poliarizuojamumo tenzorius turi du invariantus:

 Poliarizuojamumo tenzoriaus diagonaliųjų elementų suma yra vienoda visose koordinačių sistemose. Ši suma yra vadinama tenzoriaus pėdsaku ir žymima simboliu b:

$$b = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz} = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z. \tag{8.18}$$

2. Poliarizuojamumo tenzoriaus anizotropija *g* yra vienoda visose koordinačių sistemose. **Anizotropija** yra vadinamas tenzoriaus elementų sąryšis:

$$g = \alpha_{xx} \times \alpha_{yy} + \alpha_{xx} \times \alpha_{zz} + \alpha_{yy} \times \alpha_{zz} - \alpha_{xy}^2 - \alpha_{xz}^2 - \alpha_{yz}^2.$$
(8.19)

Šią poliarizuojamumo tenzoriaus charakteristiką galima išreikšti determinantu:

$$g = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} = \alpha_{x}\alpha_{y} + \alpha_{x}\alpha_{z} + \alpha_{y}\alpha_{z}$$
(8.20)

Poliarizuojamumo tenzoriaus pėdsakas charakterizuoja vidutinį molekulės poliarizuojamumą pagrindinių molekulės poliarizuojamumo elipsoido ašių kryptimis. Šie du poliarizuojamumo tenzoriaus invariantai yra svarbūs tuo, kad per juos galima išreikšti suvidurkinto pagal visas orientacijas poliarizuojamumo tenzoriaus elementus. Galima įrodyti, kad jeigu žadinimui yra naudojama tiesiškai poliarizuota spinduliuotė, tai, naudojant 90<sup>0</sup> sklaidos geometriją, gaunama:

$$\left\langle \alpha_{xx}^{2} \right\rangle = \frac{1}{5} \left( \alpha_{x}^{2} + \alpha_{y}^{2} + \alpha_{z}^{2} \right) + \frac{2}{15} \left( \alpha_{x} \alpha_{y} + \alpha_{x} \alpha_{z} + \alpha_{y} \alpha_{z} \right)$$

$$\left\langle \alpha_{xy}^{2} \right\rangle = \frac{1}{5} \left( \alpha_{x}^{2} + \alpha_{y}^{2} + \alpha_{z}^{2} \right) - \frac{1}{15} \left( \alpha_{x} \alpha_{y} + \alpha_{x} \alpha_{z} + \alpha_{y} \alpha_{z} \right)$$

$$(8.21)$$

Šias išraiškas galima perrašyti, panaudojant jose matricos pėdsaką b ir anizotropiją g:

$$\left\langle \alpha_{xx}^2 \right\rangle = 3b^2 + 4g^2 \left\langle \alpha_{xy}^2 \right\rangle = 3g^2 .$$
 (8.22)

Tada depoliarizacijos laipsnis

$$\rho = \frac{3g^2}{3b^2 + 4g^2}.$$
 (8.23)

Iš šios išraiškos matyti, kad minimalus depoliarizacijos laipsnis  $\rho = 0$  gaunamas izotropinėms molekulėms, kurioms anizotropija g = 0. Maksimalus depoliarizacijos laipsnis

 $\rho = \frac{3}{4}$  gaunamas, kai b = 0.

Paminėtina, kad depoliarizacijos laipsnio išraiška (8.23) galioja ir Reilėjaus ir Ramano sklaidai, tik Reilėjaus sklaidos atveju yra tiriamas poliarizuojamumo tenzoriaus  $\alpha_0$  pėdsakas ir anizotropija, o Ramano sklaidos atveju - poliarizuojamumo tenzoriaus  $\alpha_m$ , susijusio su *m*-tojo normaliojo virpesio sužadintu virpesiniu lygmeniu  $V_m = 1$ , pėdsakas ir anizotropija.

Ryšys tarp molekulių simetrijos ir normaliųjų virpesių spektrinių Ramano juostų depoliarizacijos yra nustatytas taip vadinamose **Plačeko (Placzek) taisyklėse**:

- 1. Ramano spektrinių juostų, susijusių su nepilnutinai simetriniais normaliaisiais virpesiais, depoliarizacijos laipsnis yra  $\rho = 3/4$ , kai žadinimui naudojama tiesiškai poliarizuota spinduliuotė ir  $\rho = 6/7$ , kai žadinimui yra naudojama nepoliarizuota spinduliuotė;
- Molekulių, kurios priklauso didelės simetrijos taškinėms grupėms (t.y. taškinėms grupėms, turinčioms aukštesnės negu antros eilės sukimosi ašis C<sub>n</sub>, n > 2), Ramano spektrinių juostų, atitinkančių pilnutinai simetrinius virpesius, depoliarizacijos laipsnis ρ = 0;
- 3. Molekulių, kurios priklauso žemos simetrijos taškinėms grupėms (t.y. taškinėms grupėms, kurios turi tik žemesnės negu trečios eilės sukimosi ašis  $C_n$ , n < 3), Ramano spektrinių juostų, atitinkančių pilnutinai simetrinius virpesius, depoliarizacijas laipsnis yra mažesnis už  $\frac{3}{4}$  ir didesnis už nulį (0 <  $\rho$  <  $\frac{3}{4}$ ). Nepoliarizuotos žadinančiosios spinduliuotės atveju 0 <  $\rho$  < 6/7.

Šios taisyklės yra labai naudingos interpretuojant aukštos simetrijos molekulių Ramano spektrus. Žemos simetrijos molekulių atveju Plačeko taisyklės nėra labai informatyvios. Pavyzdžiui, CHClBrJ molekulei, kuri priklauso taškinei simetrijos grupei  $C_1$ , formaliai žiūrint, visi normalieji virpesiai yra pilnutinai simetriniai, ir todėl visos Ramano spektrinės juostos bus poliarizuotos su  $0 < \rho < 3/4$ .

Plačeko taisyklės galioja **spontaninei Ramano sklaidai**. Tokia sklaida vyksta kai žadinančiosios spinduliuotės stipris nėra didelis, ir nepasireiškia netiesiniai efektai. Taip pat šios taisyklės galioja tik nerezonansinei Ramano sklaidai, t.y. kai žadinimui naudojamos spinduliuotės kvantų energija yra mažesnė už elektroninio šuolio energiją. Šios sąlygos yra tenkinamos daugumai eksperimentų, kai skaidrių regimajai šviesai bandinių Ramano spektrų žadinimui yra naudojami nuolatinės veikos regimosios šviesos lazeriai.

Specifiniai Ramano efektai, atsirandantys, žadinimui naudojant arba mažo bangos ilgio, arba galingus lazerius, yra aptarti tolimesniuose skyriuose.

## 8.3. REZONANSINĖ RAMANO SKLAIDA

Kai žadinančiosios spinduliuotės kvantų energija didesnė už pirmojo sužadinto ir nesužadinto elektroninio lygmens energijų skirtumą, tai šiuo atveju gaunama taip vadinama **rezonansinė Ramano sklaida**. Jos ypatybės iš esmės skiriasi nuo ankščiau aprašy-



8.4 pav. Schematinė virpesinių šuolių diagrama: (a) spontaninė Ramano sklaida,
 (b) rezonansinė Ramano sklaida, (c) priešrezonansinė Ramano sklaida (v- virpesinis kvantinis skaičius, V- virtualusis energijos lygmuo)

tos Ramano sklaidos ypatybių. Jeigu žadinančiosios spinduliuotės kvantų energija yra artima sužadinto ir nesužadinto elektroninio lygmens energijų skirtumui, tai šiuo atveju gaunama Ramano sklaida yra vadinama **priešrezonansine Ramano sklaida**. Schematinė energijos lygmenų diagrama, aiškinanti rezonansinę Ramano sklaidą, yra pateikta 8.4 pav. Rezonansinės ir priešrezonansinės Ramano sklaidos reiškinių kvantinis mechaninis aprašymas yra sudėtingas. Rezonansinių Ramano juostų dažniai yra tokie patys, kaip ir spontaninės Ramano sklaidos atveju, tačiau jų stipris yra žymiai didesnis. Kadangi virtualieji energijos lygmenys rezonansinės Ramano sklaidos atveju yra arti virpesinių ar rotacinių sužadintos elektroninės būsenos lygmenų, tai labai padidėja žadinančiosios spinduliuotės kvantų sugerties tikimybė, o tai ir yra didelio rezonansinės Ramano sklaidos spektrinių juostų stiprio priežastis. Sužadinti rezonansinę Ramano sklaidą regimosios šviesos lazeriu galima tik "spalvotose" medžiagose, t.y. tokiose, kurios turi elektroninės sugerties juostas regimojoje spektro srityje. Dauguma biologinių objektų sugeria regimąją šviesą, ir todėl rezonansinė Ramano sklaida yra plačiai taikoma molekulinėje biologijoje.

Dažnai didelėse molekulėse sugertis regimojoje spektro srityje vyksta dėl konkrečių cheminių grupių ar atomų tose molekulėse buvimo. Vykstant sugerčiai sužadinamos tik



8.5 pav. J<sub>2</sub> garų rezonansinės Ramano sklaidos spektras, užregistruotas, žadinant argono joninio lazerio spinduliuote  $\lambda_{zad}$ =514,5 nm

tam tikros molekulės sritys, dėl to ir rezonansiniai efektai yra pastebimi tik normaliesiems virpesiams, lokalizuotiems sužadinimo vietose. Taigi rezonansinė Ramano sklaida šalia didelio stiprio pasižymi ir selektyvumu, t.y. yra galimybe molekulėje selektyviai sužadinti atskiras grupes. Atrankos taisyklės rezonansinės Ramano sklaidos spektruose yra sudėtingos. Čia skirtingai, negu spontaninės Ramano sklaidos atveju, aktyvūs yra įvairių eilių virštoniai, t.y.  $\Delta v = 1, 2, 3, ...$  Jodo garų rezonansinės Ramano sklaidos spektras yra pateiktas 8.5 pav. Dviatomė jodo molekulė turi tik vieną normalųjį virpesį, kurio bangos skaičius  $\tilde{v} = 211 \text{ cm}^{-1}$ , tačiau rezonansinės Ramano sklaidos spektre yra užregistruojamos juostos ties  $\tilde{v}, 2\tilde{v}, 3\tilde{v}, ...$  Kai kurių virštonių stipris yra net didesnis už pagrindinio virpesio spektrinės juostos stiprį. Bandinių, kuriuose registruojama rezonansinė Ramano sklaida, klasę galima išplėsti, žadinimui naudojant derinamojo bangos ilgio lazerius.

### 8.4. NETIESINĖ RAMANO SKLAIDA

Iki šiol nagrinėta tiesinė Ramano sklaida, t.y. sklaida, sąlygota molekulėje indukuoto dipolinio momento, kuris tiesiškai priklauso nuo žadinančiosios spinduliuotės elektrinio lauko stiprio ( $\mu = \alpha E$ ). Naudojant Ramano spektrų žadinimui didelės galios impulsinius lazerius reikia atsižvelgti į indukuoto dipolinio momento netiesinę priklausomybę nuo išorinio elektrinio lauko stiprio:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E} + \frac{1}{2!} \boldsymbol{\beta} \mathbf{E}^2 + \frac{1}{3!} \boldsymbol{\gamma} \mathbf{E}^3 + \dots .$$
 (8.24)

Cia trečio laipsnio tenzorius  $\beta$  yra vadinamas pirmos eilės hiperpoliarizuojamumu, o ketvirto laipsnio tenzorius  $\gamma$  yra vadinamas antros eilės hiperpoliarizuojamumu. Su pirmos eilės hiperpoliarizuojamumu yra susijusios taip vadinamosios hiper-Reilėjaus ir hiper-Ramano sklaidos, o su antros eilės poliarizuojamumu yra susijęs koherentinės Ramano sklaidos reiškinys.



8.6 pav. Diagrama, iliustruojanti hiper-Reilėjaus (a) ir hiper-Ramano (b) sklaidą (V – virtualusis energijos lygmuo)

### 8.4.1. HIPER-RAMANO SKLAIDA

Kad vienu metu būtų sugeriami du  $hv_0$  kvantai, žadinančiosios spinduliuotės stipris turi būti didelis. Įvykus dvifotonei sugerčiai, molekulinė sistema pereina į virtualųjį energijos lygmenį (virtualieji energijos lygmenys 8.6 pav. yra pažymėti punktyrine linija), kurio gyvavimo trukmė yra labai maža ir molekulėje vyksta energinis šuolis arba į nuostoviąją būseną, išspinduliuojant  $2v_0$  dažnio fotoną (Hiper-Reilėjaus sklaida), arba į *m*-tosios virpesinės modos sužadintą būseną  $v_m = 1$ , išspinduliuojant ( $2v_0 - v_m$ ) dažnio fotoną. (Hiper-Ramano sklaida). Kuris iš šių dviejų sklaidos mechanizmų dominuos, priklauso nuo sklaidančiosios terpės simetrijos savybių. Gali susidaryti tokia situacija, kad hiper-Ramano sklaidos spektrinės juostos bus intensyvesnės už hiper-Reilėjaus spektrinę juostą, kai tuo tarpu klasikinės Ramano sklaidos spektrinės juostos visada keliomis eilėmis yra silpnesnės už Reilėjaus sklaidos juostą.

Hiper-Ramano sklaida daugeliu savybių panaši į klasikinę (spontaninę) Ramano sklaidą, tik atrankos taisyklės yra skirtingos, nes hiper-Ramano sklaidoje dalyvauja du virtualieji energijos lygmenys, kai tuo tarpu klasikinėje Ramano sklaidoje tik vienas. Pavyzdžiui, hiper-Ramano sklaidos spektruose, kaip taisyklė, labai intensyvios yra juostos, sąlygotos normaliųjų virpesių, priklausančių žemos simetrijos tipams. Žadinant anglies tetrachloride hiper-Ramano sklaidą rubino lazerio spinduliuote ( $\tilde{v} = 14403$ ) cm<sup>-1</sup>, yra pastebima intensyvi hiper-Ramano sklaidos juosta ties ( $\tilde{v} = 2 \times 14403$ -770) cm<sup>-1</sup>. Spektrinė virpesinė juosta ties 770 cm<sup>-1</sup> yra sąlygota CCl<sub>4</sub> molekulės asimetrinių valentinių virpesių  $v_a$ (C-Cl), ir ši juosta yra labai silpna spontaninės Ramano sklaidos juosta ties 459 cm<sup>-1</sup>, sąlygota simetrinių normaliųjų virpesių  $v_s$ (C-Cl), yra labai silpna hiper-Ramano sklaidos spektre. Galioja taisyklė, kad pilnutinai simetriniai normalieji virpesiai dažniausiai nėra aktyvūs hiper-Ramano spektruose. Dar vienas hiper-Ramano sklaidos ypatumas yra tas, kad hiper-Ramano spektrinių juostų depoliarizacijos laipsnis gali kisti ribose nuo 1/9 iki 2/3.

Hiper-Ramano sklaida nėra plačiai taikoma analitiniams tikslams. Tam dažniau yra naudojama hiper-Reilėjaus sklaidos dvigubo dažnio  $2v_0$  spinduliuotė. Hiper-Reilėjaus sklaida yra parametrinis trifotoninis reiškinys, kai molekulinė sistema, sąveikaudama tik su trimis fotonais, iš pradinės būsenos vyksmo pabaigoje grįžta į tą pačią būseną. Hiper-Reilėjaus sklaida yra koherentinis vyksmas ir gali būti panaudotas lazerio spinduliuotės dažnio dvigubinimui. Kadangi šiame procese dalyvauja tik molekulė ir trys fotonai, tai tokia sistema yra uždara, ir joje turi galioti tvermės dėsniai. Taikant sistemai judesio kiekio tvermės dėsnį, gaunama taip vadinama fazinio sinchronizmo sąlyga:

$$\mathbf{k}_{\nu_0} + \mathbf{k}_{\nu_0} = \mathbf{k}_{2\nu_0} \tag{8.25}$$

Daugumoje molekulinių sistemų ši sinchronizmo sąlyga yra išlaikoma tik tada, kai žadinančiosios spinduliuotės ir hiper-Reilėjaus sklaidos kryptys yra skirtingos. Tokios medžiagos lazerio spinduliuotės dažnio dvigubinimui yra netinkamos, išsklaidyta dvigubo dažnio spinduliuotė sklinda įvairiomis kryptimis.

Pagrindinė problema yra ta, kad visos medžiagos yra charakterizuojamos dispersija - t.y. jų lūžio rodiklis priklauso nuo elektromagnetinės bangos ilgio (normalioji dispersija kai  $dn/d\lambda < 0$ ) ir  $n_{v_0} \neq n_{2v_0}$ . Žadinančiosios ir išsklaidytosios dvigubo dažnio spinduliuotės lygiagretumas gali būti gaunamas tik anizotropiniuose kristaluose. Tokio anizotropinio kristalo pavyzdys yra kalio dihidrofosfato (KDP) monokristalas. Anizotropiniu kristalu sklindanti spinduliuotė suskyla į dvi dedamąsias - paprastąjį ir nepaprastąjį spindulius. Lūžio rodiklis nepaprastajam spinduliui priklauso nuo spindulio krypties kristalo optinės ašies atžvilgiu. Galima orientuoti anizotropinį kristalą taip, kad fazinio sinchronizmo sąlyga būtų tenkinama, išliekant žadinančiosios ir dvigubo dažnio spinduliuotės lygiagretumui. Tokio tipo kristalai yra plačiai taikomi lazerinėje technikoje.

## 8.4.2. PRIVERSTINĖ RAMANO SKLAIDA

Konkuruojantis vyksmas hiper-Ramano sklaidai yra taip vadinama priverstinė Ramano sklaida. Kai žadinančiosios spinduliuotės galia yra didelė, spontaninės Ramano sklaidos spinduliuotės lauke gali susidaryti sąlygos priverstinam spinduliavimui, t.y. priverstinei Ramano sklaidai. 8.7 pav. yra pateikta diagrama, aiškinanti priverstinės Ramano sklaidos reiškinį.

Priverstinė Ramano sklaida yra koherentinis vyksmas. Dažniausiai ji gaunama virpesiniams šuoliams, kurie yra intensyvūs spontaninės Ramano sklaidos spektruose. Prasidėjus priverstinei sklaidai kuriai nors virpesinei modai, kaupinimo energija sumažė-



8.7 pav. Diagrama, iliustruojanti priverstinę Ramano sklaidą.

ja, ir priverstinė sklaida kitoms modoms nėra gaunama. Pavyzdžiui, CCl<sub>4</sub> atveju, priverstinė sklaida yra gaunama tik virpesinei modai  $\tilde{v} = 459 \text{ cm}^{-1}$ .

Pagrindiniai priverstinės sklaidos dėsningumai yra tokie:

- 1. Priverstinė Ramano sklaida yra koherentinė ir kryptinga. Tik dėl difrakcijos priverstinė sklaida vyksta mažu sklaidos kampu, kuris ne didesnis negu 10<sup>0</sup>;
- 2. Priverstinė sklaida gaunama ne tik normaliesiems virpesiams, bet ir virštoniams:  $v_0 \pm v$ ,  $v_0 \pm 2v$ ,  $v_0 \pm 3v$ ;
- 3. Vyksme dalyvauja tik ribotas virpesinių šuolių skaičius;
- 4. Priverstinės Ramano sklaidos spektrinės juostos yra labai siauros, jeigu žadinančiosios spinduliuotės lazeris dirba vienos modos režimu;

Priverstinės Ramano sklaidos eksperimento schema pateikta 8.8 pav. (a). Tame pačiame paveiksle (b) yra atvaizduota, kaip atrodo priverstinės Ramano sklaidos benzene pluoštelis. Benzene priverstinė Ramano sklaida yra užregistruojama tik intensyviausiam Ramano spektruose "kvėpuojamajam" benzeno žiedo virpesiui  $\tilde{v}_s$  (C-C) = 992 cm<sup>-1</sup> ir šio virpesio virštoniams. Priverstinės Ramano sklaidos pluoštelis yra šiek tiek prasiskleidžiantis, kadangi žadinančioji spinduliuotė yra fokusuota, kad būtų pasiektas netiesiniams efektams reikalingas spinduliuotės tankio slenkstis. Be to, šis pluoštelis bandinyje difraguoja. Registruojamų spalvotų apskritimų skersmenys skirtingi dėl to, kad difrakcijos kampas didesnio bangos ilgio spinduliuotei yra didesnis. Dėl koherentiškumo ir sklaidos kryptingumo priverstinės Ramano sklaidos reiškinys yra dažnai vadinamas **Ramano lazeriniu spinduliavimu**. Kadangi ši sklaida pasireiškia ir anti-Stokso srityje, tai ji dažnai naudojama lazerio spinduliuotės bangos ilgio "paslinkimui" į trumpesniųjų bangų pusę.

Aukšto slėgio kiuvetės, pripildytos vandenilio (ar kitomis) dujomis, skirtos priverstinės Ramano sklaidos eksperimentams yra gaminamos ir pramoniniu būdu. Naudojant tokias



8.8 pav. (a) Priverstinės Ramano sklaidos eksperimentas. (b) Koncentriniai spalvoti apskritimai, užregistruojami benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) priverstinės Ramano sklaidos eksperimente

kiuvetes kaip priedėlį galingiems impulsiniams lazeriams, lazerio spinduliuotės dažnį galima pakeisti į didesnių ar mažesnių dažnių pusę. Vandenilio dujų atveju gaunamas poslinkis  $\Delta \tilde{v} = \pm 4160 \text{ cm}^{-1}$ .

## 8.4.3 KOHERENTINĖ ANTI-STOKSO RAMANO SKLAIDA

Kubinė indukuoto dipolinio momento **P** priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio ( $\mathbf{P} \propto \gamma \mathbf{E}^3$ ) sąlygoja ypatingą elektromagnetinės spinduliuotės sklaidą – procesą, kuriame dalyvauja keturi fotonai. Ši sklaida yra vadinama koherentine anti-Stokso Ramano sklaida (*coherent anti-Stokes Raman scattering* CARS). Energijos lygmenų diagrama, paaiš-kinanti šį reiškinį, yra pateikta 8.9 pav.

Koherentinė anti-Stokso Ramano sklaida yra žadinama dviem lazeriais - vienas iš jų yra galingas bet kokio dažnio  $v_0$  lazeris, o kitas - derinamo dažnio  $v_d$  lazeris. Krintant  $v_0$ dažnio intensyviai lazerio spinduliuotei į bandinį, sudaroma virtualiojo energijos lygmens užpildos inversija. Krintant į tokią sužadintą sistemą dažnio  $v_d$  spinduliuotei, jeigu  $v_d$ kvanto energija sutampa su virtualiojo ir virpesinės modos m sužadinto virpesinio lygmens  $v_m$  energijos skirtumu, gaunamas priverstinis spinduliavimas, kurio pasėkoje atsiranda lygmens  $v_m$  užpildos inversija. Kitas  $v_0$  kvantas perkelia sistemą iš lygmens  $v_m$  į virtualųjį lygmenį. Sistema grįžta į nuostoviąją būseną  $v_m = 0$ , spinduliuojant  $v_a$  dažnio fotoną. Tai anti-Stokso sklaida, nes gaunama dažnių, didesnių negu žadinančiosios spinduliuotės dažnis, srityje. Dar viena svarbi anti-Stokso Ramano sklaidos ypatybė yra tai, kad tai yra koherentinė sklaida. Kadangi proceso pabaigoje molekulinė sistema grįžta į



8.9 pav. Diagrama koherentinės anti-Stokso Ramano sklaidos reiškiniui paaiškinti.  $v_0$  – didelės galios žadinanti lazerio spinduliuotė;  $v_d$  - derinamo dažnio lazerio spinduliuotė;  $v_a$  – anti-Stokso sklaida;  $v_m$  – *m*-tosios virpesinės modos virpesinis kvantinis skaičius

pradinę padėtį ir jame dalyvauja tik keturi fotonai, tai šiems fotonams turi galioti judesio kiekio tvermės dėsnis (fazinio sinchronizmo sąlyga). Ši sąlyga schematiškai yra atvaizduota 8.10 pav.



8.10 pav. Fazinio sinchronizmo sąlyga koherentinėje anti-Stokso Ramano sklaidoje

Kadangi bangos vektoriaus **k** kryptis sutampa su spinduliuotės sklidimo kryptimi, tai iš 8.10 pav. matyti, kad CARS eksperimente abiejų lazerių spinduliuočių ir anti-Stokso sklaidos kryptys nesutampa. Dar daugiau, yra tik viena vektoriaus **k**<sub>a</sub> kryptis, tenkinanti fazinio sinchronizmo sąlygą, o tai reiškia, kad CARS yra kryptingas spinduliavimas. Pagrindiniai anti-Stokso koherentinės Ramano sklaidos ypatumai yra šie: 1. CARS spinduliavimas yra  $10^4 - 10^5$  kartų intensyvesnis už spontaninę Ramano

- CARS spinduliavimas yra 10<sup>4</sup> 10<sup>5</sup> kartų intensyvesnis už spontaninę Ramano sklaidą;
- 2. Kadangi  $v_a > v_0 > v_d$ , tai CARS sklaidą nesunkiai galima atskirti nuo liuminescencinio fono;
- CARS spinduliuotę patogu registruoti, kadangi spindulių pluoštelis yra lygiagretus;

4. Net be monochromatoriaus analizuojant CARS signalą, aparatinės funkcijos spektrinis plotis yra mažas.

CARS stebėjimo aparatūros principinė schema yra pateikta 8.11 pav. 0,2 MW galios Nd<sup>3+</sup> YAG lazeris su dažnį dvigubinančiu KDP kristalu yra naudojamas kaip v<sub>0</sub> spinduliuotės šaltinis. Dalis spinduliuotės yra naudojama derinamo dažų lazerio kaupinimui. Tai yra sudėtingas ir brangus eksperimentas. Pagrindinė problema yra pasiekti fazinio sinchronizmo sąlygą. Tai daroma, naudojant kompiuteriu valdomą precizinę įrangą. Dujinių bandinių CARS signalai yra lengviau gaunami, negu kietų bandinių ar skysčių. Dujose medžiagos dispersija yra maža ir todėl lengviau išlaikyti fazinio sinchronizmo sąlygą.



8.11 pav. CARS stebėjimo aparatūros schema. Monochromatorius su detektoriumi gali suktis nurodytomis kryptimis.

# 8.4.4. ATVIRKŠTINĖ RAMANO SKLAIDA

Atvirkštinė Ramano sklaida (ARS) yra reiškinys panašus į priverstinę Ramano sklaidą. Abiem atvejais virtualiojo lygmens užpildos apgrąža yra sudaroma, panaudojant galingą lazerio spinduliuotę. Skirtumas yra tai, kad ARS priežastis yra ne išsklaidyti fotonai, o papildomo derinamojo dažnio lazerio spinduliuotė. Atvirkštinė Ramano sklaida gaunama, bandinį apšviečiant dviem lygiagrečiais lazerio spinduliuotės pluošteliais. Pirmoji lazerio spinduliuotė turi būti galinga ir bet kokio dažnio  $v_0$ . Antrasis derinamojo dažnio lazeris turi būti suderintas tokiam dažniui  $v_d$ , kuris atitiktų sąlygą:

$$v_d + v_m = v_0 . (8.26)$$

Čia  $v_m$  yra *m*-tosios aktyvios Ramano spektruose virpesinės modos dažnis. Išlaikant tokią sąlygą, lazeriu  $v_d$  sukeliamas indukuotas spinduliavimas  $v_d$ , ko rezultate sumažėja virtualiojo lygmens užpilda ir padidėja spinduliuotės  $v_0$  sugertis. Sugertis tenkina dėsnį:

$$I = I_0 \exp(-gcl). \tag{8.27}$$

Čia g - ekstinkcijos koeficientas, c – tiriamos medžiagos koncentracija bandinyje ir 1– medžiagos sluoksnio storis. ARS eksperimente yra analizuojamas pro bandinį perėjusios spinduliuotės  $v_0$  stipris. ARS gaunama, kai dažnio  $v_0$  spinduliuotės stipris yra didelis, tačiau mažesnis už priverstinės Ramano sklaidos slenkstį. Lyginant su spontanine Ramano sklaida, IRS privalumas yra tas, kad čia galima ilginti lazerio spinduliuotės kelią bandinyje ir registruoti net labai mažos koncentracijos bandinių IRS spektrus. Pagrindinis metodo trūkumas yra tas, kad čia registruojamos sugerties juostos intensyvaus lazerio spinduliuotės fone. Šis fonas labai padidina imtuvo triukšmus ir tai mažina registruojamų spektrinių linijų signalo/triukšmo santykį.

# 8.5. PAVIRŠIAUS SUSTIPRINTA RAMANO SKLAIDA

Kai kurių adsorbuotų metalų paviršiuje molekulių Ramano sklaidos juostų stipris padidėja per kelias eiles. Šis efektas yra vadinamas paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida (PSRS), o anglų kalba rašytuose leidiniuose - *Surface enhanced Raman scattering* (SERS). Didžiausias Ramano sklaidos stiprinimas pastebėtas aromatinėse organinėse molekulėse, į kurių sudėtį įeina azoto atomai. Benzeno žiedas dėl  $\pi$  elektronų chemiškai adsorbuojasi metalo paviršiuje, o azoto atomų nepadalinta elektronų pora aktyviai dalyvauja, molekulei įgyjant lazerio spinduliuotės indukuotą ir normaliaisiais virpesiais moduliuotą dipolinį momentą. Ramano sklaidos stiprinimo metalo paviršiuje reiškinys iki šiol nėra pilnutinai suprastas, nes jį sąlygoja keletas efektų. Pagrindinė PSRS priežastis yra metalo paviršiuje susidarę paviršiaus plazmonai, krintant į jį žadinančiajai lazerio spinduliuotei.

**Paviršiaus plazmonais** yra vadinamos išorinės elektromagnetinės bangos sukeltų elektronų tankio fluktuacijų sklidimas metalo paviršiumi. Plazmonai sustiprina metalo paviršiuje adsorbuotų molekulių poliarizuojamumą ir gaunamas Ramano sklaidos stiprinimas. Stiprinamos tik tos juostos, kurios yra sąlygotos normaliųjų virpesių, lokalizuotų arti metalo paviršiaus. Stiprinimas priklauso nuo metalo prigimties bei paviršiaus grūdėtumo. Efektas stipriausiai pasireiškia tauriesiems metalams - sidabrui ir auksui.

PSRS naudojamos dvi eksperimento metodikos - medžiagos adsorbcija gaunama arba patalpinus metalinį elektrodą į koloidinį tiriamosios medžiagos tirpalą, arba sumaišius

tiriamąją medžiagą su sidabro ar kokio kito metalo druska (pvz., AgNO<sub>3</sub>). Norint pastebėti PSRS, reikia metalo paviršių prieš adsorbuojant medžiagą elektrochemiškai apdoroti, kad pasiekti reikiamą paviršiaus grūdėtumą. Paviršiuje turi susidaryti maždaug 20 µm dydžio defektai, kurie padeda perduoti plazmonų energiją iš metalo paviršiaus į adsorbuotą molekulinę plėvelę. Adsorbuotoje metalo paviršiuje medžiagos plėvelėje gali susidaryti krūvio pernašos kompleksai, sąlygojantys rezonansinį Ramano sklaidos stiprinimą. Abu sklaidos stiprinimo efektai veikdami kartu gali sąlygoti stiprinimą iki 10<sup>7</sup> kartų. Adsorbuotų metalo paviršiuje molekulių simetrija yra mažesnė negu laisvų molekulių. Dėl pakitusios molekulių simetrijos Ramano spektruose neaktyvūs virpesiai gali būti aktyvūs PSRS spektruose.

PSRS spektrometrija yra plačiai taikoma adsorbuotų metalo paviršiuje plonų plėvelių tyrimui. Yra nustatyta, kad aromatiniai piridino tipo junginiai, savo sudėtyje turintys azoto, adsorbuojasi metalo paviršiuje taip, kad benzeno žiedas būna orientuotas statmenai paviršiui. PSRS reiškinys yra naudojamas elektrocheminių procesų ant poliruoto metalo paviršiaus tyrimams, kadangi čia informacija gaunama apie monomolekulinį sluoksnį, adsorbuotą metalo paviršiuje. Taipogi PSRS sklaida yra taikoma įvairių spalvotų medžiagų spektriniams tyrimams. Tokių medžiagų spontaninės Ramano sklaidos spektrai yra pilnutinai užmaskuoti fluorescencijos spektrų, tačiau PSRS spektrinės juostos yra tiek sustiprintos, kad tampa intensyvesnės už fluorescencinį foną.

# 9. DAUGIAATOMIŲ MOLEKULIŲ EKSPERIMENTINIAI VIRPESINIAI SPEKTRAI

Iš 3*N*-6 normaliųjų daugiaatomės molekulės virpesių ne visi yra aktyvus IR sugerties ir Ramano spektruose, todėl eksperimentiniame spektre spektrinių juostų bus mažiau negu 3*N*-6. Tačiau eksperimentiškai registruojami spektrai gerokai sudėtingesni už tuos, kuriuos numato normaliųjų virpesių teorija. Yra daug priežasčių, dėl kurių eksperimentiniai spektrai skiriasi nuo teoriškai numatytų: kiekviena virpesinė spektrinė juosta turi rotacinę struktūrą, praktikoje pastebimi normalieji virpesiai nėra harmoniniai, egzistuoja įvairios sąveikos tiek tarp molekulės normaliųjų virpesių, tiek tarp virpesių ir sukimosi. Kai kurie svarbesni eksperimentinių IR sugerties ir Ramano spektrų aspektai aptarti šiame skyriuje.

# 9.1. VIRPESINIŲ JUOSTŲ ROTACINĖ STRUKTŪRA

Kadangi kiekvienas virpesinis energijos lygmuo turi savąją rotacinių lygmenų sistemą, tai eksperimentiniuose spektruose neįmanoma pastebėti grynai virpesinių šuolių. Vykstant sugerčiai infraraudonojoje spektro srityje, molekulė pereina iš vieno rotacinio energijos lygmens į kitą, priklausantį aukštesniam virpesiniam lygmeniui, ir todėl daugiaatomių molekulių virpesinės spektrinės juostos, kaip ir dviatomių molekulių atveju, visada turi rotacinę struktūrą.

Kondensuotos fazės bandinių spektruose dėl tarpmolekulinių sąveikų rotaciniai energijos lygmenys yra išplitę, ir todėl rotacinės virpesinių juostų struktūros išskirti nepavyksta. Šiuo atveju, informacija apie molekulės sukimąsi yra "paslėpta" eksperimentinės virpesinės juostos kontūro formoje ir plotyje. Mokslinėje literatūroje, analizuojančioje kondensuotų molekulinių sistemų virpesinius rotacinius spektrus, dažniausiai naudojamas virpesinių spektrų terminas ir apie rotacinius lygmenis net neužsimenama, ir tik dujų spektrometrijoje, kur dažnai pavyksta užregistruoti virpesinių juostų rotacinę struktūrą, naudojamas virpesinių rotacinių spektrų terminas. Principinio skirtumo, virpesinių ir rotacinių lygmenų kvantavime dujose ir kondensuotose medžiagos būsenose nėra. Kalbant apie skysčių ir kietųjų kūnų virpesinius spektrus, nederėtų pamiršti, kad jie yra sąlygoti šuolių tarp rotacinių lygmenų, priklausančių skirtingoms virpesinėms būsenoms.

Dėl išskirtos ar dalinai išskirtos dujinių bandinių virpesinių rotacinių juostų rotacinės struktūros šių juostų kontūrų forma labai skiriasi. Ji priklauso nuo spektrinių atrankos taisyklių. Kaip ir rotacinių spektrų atveju, virpesinių rotacinių spektrų atrankos taisyklės yra skirtingos tiesinėms daugiaatomėms molekulėms bei sferinio, simetrinio ar asimetrinio suktuko tipo molekulėms. Kituose skyriuose yra detaliau išanalizuoti skirtingo tipo molekulių virpesinių rotacinių spektrinių juostų struktūra. Kadangi dujų Ramano spektrai yra labai silpni, tai tik nedaugeliui molekulių pavyksta išskirti rotacinę spektrinių juostų struktūrą. Todėl šiame skyriuje apsiribota tik dujų IR spektrinių juostų analize.

# 9.1.1. TIESINIŲ DAUGIAATOMIŲ MOLEKULIŲ INFRARAUDONIEJI SUGERTIES SPEKTRAI

Tiesinės daugiaatomės molekulės priklauso taškinei simetrijos grupei  $C_{\infty h}$  arba  $D_{\infty h}$ . Iš charakterių lentelių, pateiktų 12.2 priede, galima nustatyti, kad  $C_{\infty v}$  grupei priklausančių molekulių IR sugerties spektruose bus aktyvus tik  $A_1$  ir  $E_1$  tipo normalieji virpesiai, o  $D_{\infty h}$ 

grupei priklausančių molekulių IR sugerties spektruose bus aktyvūs tik  $A_{2u}$  ir  $E_{1u}$  tipo normalieji virpesiai. Simetrijos tipų  $A_1$  arba  $A_{2u}$  virpesiniai lygmenys turi rotacinių lygmenų sistemą, panašią kaip ir dviatomių molekulių atveju, kuri charakterizuojama viena rotacine konstanta *B*. Rotacinis termas yra išreiškiamas taip:

$$F_{\nu}(J) = B_{\nu}J(J+1) - D_{\nu}J^{2}(J+1)^{2}, \qquad (9.1)$$

o atrankos taisyklė rotaciniam kvantiniam skaičiui J yra:

$$\Delta J = \pm 1. \tag{9.2}$$

Dviatomių molekulių  $A_1$  arba  $A_{2u}$  simetrijos virpesinėje rotacinėje IR sugerties spektrinėje juostoje yra aktyvios tik R ir P šakos (9.1 pav.).



9.1 pav. Daugiaatomės molekulės, priklausančios taškinei grupei  $\mathbf{D}_{\infty h}$ ,  $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$  tipo virpesiniai rotaciniai šuoliai aktyvūs IR sugerties spektruose

Tiesinės CO<sub>2</sub> molekulės  $A_{2u}$  simetrijos IR sugerties juosta, sąlygota valentinių virpesių  $v_{as}$ (C=O), pateikta 9.2 pav.

Daugiaatomių tiesinių molekulių  $E_{1u}$  (arba  $E_1$ ) simetrijos virpesinio lygmens rotacinių lygmenų struktūra skiriasi nuo  $A_{2u}$  (arba  $A_1$ ) lygmens rotacinių lygmenų struktūros. Čia yra du pagrindiniai skirtumai: a)  $E_{1u}$  ir  $E_1$  tipo lygmenims nėra rotacinio lygmens J = 0; b) kiekvienas rotacinis lygmuo yra suskilęs į du polygmenis ir suskilimas yra didesnis didesnėms J vertėms.

 $E_{1u}$  virpesinėje būsenoje molekulė visada turi nelygų nuliui judesio kiekio momentą. Kadangi rotacinis kvantinis skaičius J charakterizuoja suminį molekulės judesio



9.2 pav. Tiesinės CO<sub>2</sub> molekulės  $A_{2u}$  simetrijos IR sugerties virpesinė rotacinė juosta, sąlygota valentinių virpesių  $v_{as}$ (C=O)

kiekio momentą, tai šioms virpesinėms būsenoms  $J \neq 0$ . Taip pat dėl šio nelygaus nuliui judesio kiekio momento rotaciniai lygmenys yra suskilę. Šis suskilimas yra vadinamas l-tipo suskilimu. Abiejų suskilusio rotacinio lygmens (termo) dedamųjų matematinė išraiška yra tokia:

$$F_{\nu}(J) = B_{\nu}J(J+1) \pm \frac{q_i}{2}J(J+1).$$
(9.3)

Čia  $q_i$  yra *i*-tojo  $E_{1u}$  simetrijos normaliojo virpesio rotacinių lygmenų suskilimo koeficientas. Rotacinio kvantinio skaičiaus atrankos taisyklės tokio tipo virpesiniams rotaciniams šuoliams yra:

$$\Delta J = 0, \pm 1. \tag{9.4}$$

Diagrama, iliustruojanti tokio tipo virpesinius rotacinius šuolius, yra pateikta 9.3 pav. Kaip matome iš 9.3 pav. pateiktos šuolių diagramos, P šaka prasideda tik nuo antro nario P(1).

Tiesinės CO<sub>2</sub> molekulės  $E_{1u}$  simetrijos IR sugerties juosta, sąlygota deformacinių virpesių  $\rho$  (O=C=O), yra pateikta 9.4 pav. Q šakos linijų dažniai beveik sutampa, todėl eksperimentiškai stebima spektrinės juostos Q šaka yra žymiai intensyvesnė už P ir R šakas. Taip pat Q šaka dėl ją sudarančių spektrinių linijų dažnių nesutapimo yra asimetrinė.



9.3 pav. Daugiaatomės molekulės, priklausančios taškinei grupei  $\mathbf{D}_{\infty h}$ ,  $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$  tipo virpesiniai rotaciniai šuoliai aktyvus IR sugerties spektruose



9.5 pav.  $T_d$  taškinei simetrijos grupei priklausančios CH<sub>4</sub> molekulės normaliojo virpesio  $v_{as}$ (C-H) virpesinė rotacinė IR sugerties juosta

Šie ypatumai yra būdingi visoms Q juostoms, stebimoms kitų molekulių virpesiniuose rotaciniuose spektruose. Iš duomenų, gautų analizuojant P ir R šakas, galima apskaičiuoti aukštesniojo virpesinio lygmens rotacinę konstantą, susijusią su suskilusių rotacinių lyg-

menų apatiniu polygmeniu  $B_{v'}$ , o Q šakos analizė įgalina apskaičiuoti aukštesniojo virpesinio lygmens rotacinę konstantą, susijusią su suskilusių rotacinių lygmenų viršutiniu polygmeniu. Žinant abi rotacines konstantas, galima įvertinti  $B_v$  ir  $q_i$ . Dažniausiai  $q_i$  skaitinės reikšmės yra labai mažos, ir vidutinės skyros spektrometrais, registruojant IR sugerties spektrus, efektai, sąlygoti rotacinių lygmenų suskilimo, nėra pastebimi.

## 9.1.2. SFERINIO SUKTUKO TIPO MOLEKULIŲ INFRARAUDONIEJI SUGERTIES SPEKTRAI

Tik  $\mathbf{T}_d$  ir  $\mathbf{O}_h$  simetrijos molekulės priklauso sferinio suktuko tipui. Naudojantis



9.4 pav. Tiesinės CO<sub>2</sub> molekulės  $E_{1u}$  simetrijos IR sugerties juosta, sąlygota deformacinių virpesių  $\rho$  (O=C=O)

charakterių lentelėmis, pateiktomis 13.2 skyriuje, galima nustatyti, kad  $T_d$  taškinės simetrijos grupės molekulėms tik tris kartus išsigimę  $F_2$  tipo normalieji virpesiai yra aktyvūs IR sugerties spektruose. Rotacinių termų išraiška sferinio suktuko tipo molekulėms yra:

$$F_{\mathbf{v}}(J) = B_{\mathbf{v}}J(J+1) \tag{9.5}$$

Kaip ir tiesinių daugiaatomių molekulių atveju, taip ir sferinio suktuko tipo molekulių rotaciniai lygmenys yra šiek tiek pasislinkę dėl Koriolio (Coriol) sąveikų ir atrankos taisyklė IR sugerties spektruose rotaciniam kvantiniam skaičiui *J* yra:

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

t.y. gali būti pastebėtos spektrinių virpesinių juostų P, Q ir R šakos. (9.6)

Sferinio suktuko tipo molekulių virpesinių rotacinių juostų forma yra panaši į tiesinių daugiaatomių molekulių  $E_{1u}$  ir  $E_1$  tipo virpesinių rotacinių juostų formą. Metano (CH<sub>4</sub>) molekulės, priklausančios taškinei simetrijos grupei  $T_d$ , normaliųjų virpesių  $v_{as}$ (C-H) IR sugerties virpesinė rotacinė spektrinė juosta yra pateikta 9.5 pav. Šioje juostoje yra labai intensyvi Q šaka. Panašiai atrodo virpesinės rotacinės IR sugerties spektrinės juostos  $O_h$  simetrijos molekulėms. Šios simetrijos molekulėms IR sugerties spektruose yra aktyvūs tik  $F_{1u}$  tipo virpesiai.

### 9.1.3. SIMETRINIO SUKTUKO TIPO MOLEKULIŲ INFRARAUDONIEJI SUGERTIES SPEKTRAI



9.6 pav. Benzeno garų IR sugerties spektro lygiagrečioji spektrinė juosta

Simetrinio suktuko tipo molekulės turi trečios arba aukštesnės eilės simetrijos ašį. Pavyzdžiui, benzeno molekulė, turinti  $C_6$  simetrijos ašį, yra suploto simetrinio suktuko tipo molekulė. Benzeno molekulė priklauso  $\mathbf{D}_{6h}$  taškinei simetrijos grupei ir joje IR sugerties spektruose yra aktyvūs tik  $A_{2u}$  ir  $E_{1u}$  simetrijos normalieji virpesiai.  $A_{2u}$  tipo virpesiai yra simetriški sukimosi ašies  $C_6$  atžvilgiu ir antisimetriški inversijos cento bei simetrijos plokštumos, kurioje yra molekulė, atžvilgiu. Nagrinėjant benzeno molekulės normaliuosius virpesius (6.10 pav.) nesunku pastebėti, kad virpesinio šuolio į  $A_{2u}$  simetrijos virpesinį lygmenį dipolinis momentas yra lygiagretus su simetrijos ašimi  $C_6$ . Simetrinio suktuko tipo molekulių virpesinės rotacinės spektrinės juostos, sąlygotos virpesinių šuolių, kurių dipolinis momentas lygiagretus su molekulės aukščiausios eilės simetrijos ašimi, yra vadinamos **lygiagrečiosiomis spektrinėmis juostomis**.

Du kartus išsigimę  $E_{1u}$  simetrijos virpesiai benzeno molekulėje yra simetriški tik simetrijos plokštumos  $\sigma_h$  atžvilgiu. Vykstant šiems virpesiams, branduoliai juda molekulės plokštumoje, ir todėl  $E_{1u}$  tipo virpesinių šuolių dipolinis momentas yra orientuotas molekulės plokštumoje ir statmenas  $C_6$  simetrijos ašiai. Tokio tipo simetrinio suktuko tipo molekulių virpesių spektrinės virpesinės rotacinės juostos yra vadinamos **statmenosiomis spektrinėmis juostomis**. Atrankos taisyklės lygiagrečiosioms simetrinio suktuko tipo molekulių IR sugerties virpesinėms rotacinėms juostoms yra:

$$\Delta K = 0 \text{ ir } \Delta J = \pm 1, \text{ kai } K = 0$$

$$\Delta K = 0 \text{ ir } \Delta J = 0, \pm 1, \text{ kai } K \neq 0.$$
(9.7)

Šios spektrinės juostos turi P, Q ir R šakas ir tik šuoliams su K = 0 yra tik P ir R šakos. Kadangi rotacinės konstantos  $A_v$ ,  $B_v$  ir  $C_v$  nežymiai priklauso nuo virpesinio kvantinio



9.7 pav. Benzeno garų IR sugerties spektro statmenoji spektrinė juosta

skaičiaus v, tai P, Q ir R šakos visoms K vertėms persikloja ir dėl to virpesinės rotacinės spektrinės juostos forma yra panaši į tiesinės daugiaatomės molekulės  $E_1$  ar  $E_{1u}$  tipo spektrinės juostos formą. Benzeno molekulės lygiagrečioji spektrinė juosta pateikta 9.6 pav. Simetrinio suktuko tipo molekulių išsigimusių E tipo rotacinių lygmenų struktūra yra sudėtinga. Čia dėl Koriolio jėgų rotaciniai lygmenys yra suskilę.

Atrankos taisyklės statmenosioms virpesinėms rotacinėms IR sugerties spektrinėms juostoms yra:

$$\Delta K = \pm 1 \quad \text{ir} \quad \Delta J = 0, \pm 1 . \tag{9.8}$$

Tas faktas, kad aktyvūs yra tik tie šuoliai, kuriems  $\Delta K = \pm 1$ , sąlygoja P, Q ir R šakų nesutapimą šuoliams su skirtingu K. Šios šakos tiek išplinta, kad eksperimentiniuose spektruose dažniausiai jų nepavyksta išskirti iš triukšmų lygio. Pastebima tik Q šaka, sudaryta iš atskirų spektrinių linijų, kurios yra nutolusios viena nuo kitos atstumais ~2(*C*-*B*). 9.7 pav. yra pateiktas statmenosios virpesinės rotacinės spektrinės juostos pavyzdys. Šiame skyrelyje yra iliustruoti simetrinio suktuko tipo molekulių virpesinių rotacinių spektrų dėsningumai tik suploto suktuko tipo molekulės pavyzdžiu. Ištemptiems suktukams atrankos taisyklės yra tokios pačios, tik statmenoms spektrinėms juostoms atstumas tarp Q šakos spektrinių linijų yra ~2(*A*-*B*).

ir

### 9.1.4. ASIMETRINIO SUKTUKO TIPO MOLEKULIŲ INFRARAUDONIEJI SUGERTIES SPEKTRAI

Neįmanoma užrašyti asimetrinio suktuko tipo molekulių rotacinių energijos lygmenų tikslios analitinės išraiškos. Atrankos taisyklės tokių molekulių virpesiniams rotaciniams IR spektrams yra sudėtingos, tačiau, šalia kitų atrankos taisyklių, kvantiniam skaičiui J visada turi galioti taisyklė:

$$\Delta J = 0, \pm 1. \tag{9.9}$$

Dėl šios taisyklės asimetrinio suktuko tipo molekulėms virpesinėms rotacinėms juostoms galime tikėtis P, Q ir R šakų. Šių šakų forma dėl kitų atrankos taisyklių yra sunkiai nusakoma. Asimetrinio suktuko tipo molekulė yra charakterizuojama trimis skirtingo dydžio pagrindiniais inercijos momentais ir su jais susijusiomis rotacinėmis konstantomis A, B ir C. Vykstant normaliesiems virpesiams, atitinkamų rotacinių šuolių dipoliniai momentai yra orientuoti vienos iš inercijos ašių a, b, ar c kryptimis.



9.8 pav. Trys normalieji etileno molekulės virpesiai: (a) a tipo  $v_{11}$  virpesys; (b) b tipo  $v_5$  virpesys; (c) c tipo  $v_7$  virpesys.

Priklausomai nuo virpesinio šuolio dipolinio momento orientacijos pagrindinių inercijos ašių atžvilgiu virpesinių rotacinių juostų kontūrai skirstomi į trys skirtingus tipus:

- 1. A tipo kontūras, kai šuolio dipolinis momentas yra nukreiptas ašies a kryptimi;
- 2. *B* tipo kontūras, kai šuolio dipolinis momentas yra nukreiptas ašies *b* kryptimi;
- 3. *C* tipo kontūras, kai šuolio dipolinis momentas yra nukreiptas ašies *c* kryptimi.

Šių kontūrų formos skiriasi ir, analizuojant spektrinės IR sugerties kontūrą, galima nustatyti, kuriam tipui jis priklauso. Panagrinėkime asimetrinio suktuko tipo etileno molekulės ( $C_2H_2$ ) normaliuosius virpesius. Šios molekulės virpesinių šuolių, susijusių su branduolių judesiais molekulės plokštumoje, dipoliniai momentai yra orientuoti inercijos ašies *a* arba *b* kryptimi, o šuolių, susijusių su branduolių judesiais kryptimi, statmena molekulės plokštumai, - orientuoti ašies *c* kryptimi. Trys skirtingi etileno molekulės normalieji virpesiai yra atvaizduoti 9.8 pav, o su jais susijusios virpesinės rotacinės juostos – 9.9 pav. Kaip matyti iš 9.9 pav., *A* tipo virpesinėse rotacinėse juostose dominuoja šaka Q, o P ir R šakos yra gerokai silpnesnės. *B* tipo virpesinėse rotacinėse juostose yra intensyvios P ir R šakos, o Q šakos vietoje yra minimumas. *C* tipo virpesinėje rotacinėje juostoje yra intensyvios visos trys šakos. Tokios *A*, *B* ir *C* tipo spektrinių juostų formos yra būdingos ir kitų asimetrinio suktuko tipo molekulių dujų virpesiniams rotaciniams spekt-



9.9 pav. Etileno dujų IR sugerties spektro virpesinės rotacinės juostos: (a) a tipo normaliojo virpesio  $v_{11}$  juosta; (b) b tipo normaliojo virpesio  $v_9$  juosta; (c) c tipo normaliojo virpesio  $v_7$  juosta

rams. Net jeigu nepavyksta išskirti šių juostų rotacinės struktūros, dažniausiai pavyksta nustatyti, kuriam tipui priklauso spektrinė juosta.

### 9.2. REIŠKINIAI, SUSIJĘ SU VIRPESIŲ ANHARMONIŠKUMU

### 9.2.1. VIRŠTONIAI IR SUDĖTINIAI DAŽNIAI

Dėl virpesių anharmoniškumo atrankos taisyklės  $\Delta v = 1$  virpesiniuose sugerties spektruose galiojimas nėra griežtas. Sugerties spektruose dažnai yra pastebimos spektrinės juostos, sąlygotos šuolių  $\Delta v = 1, 2, 3 ...$ 



9.10 pav. (a) Normaliojo virpesio  $v_i$  virpesinis šuolis ir virštoniai  $2v_i$ ,  $3v_i$ ; (b) Normaliojo virpesio  $v_j$  virpesinis šuolis ir virštoniai  $2v_j$ ,  $3v_j$ ; (c) Sudėtinis šuolis  $v_i + v_j$ ; (d) Skirtuminis šuolis  $v_i + v_j$ 



9.11 pav. Neišsigimusių  $A_1$  ir  $B_1$  tipo normaliųjų virpesių energijos lygmenų simetriškumas posūkio ašies  $C_2$  atžvilgiu; s –simetrinis, a -antisimetrinis

Dar daugiau, normalieji virpesiai nėra visiškai nepriklausomi, dėl to spektruose pastebimos juostos, kurių dažniai yra lygūs kelių normaliųjų virpesių dažnių sumai arba skirtumui. Šios papildomos spektrinės juostos gerokai apsunkina virpesinių sugerties spektrų interpretaciją. Energijos lygmenų diagrama, paaiškinanti virštonių ir sudėtinių tonų susidarymą, pateikta 9.10 pav.

Kad virštonis ar sudėtinis dažnis būtų aktyvus IR sugerties ir Ramano spektruose, jis turi priklausyti tam pačiam simetrijos tipui, kaip ir kuris nors aktyvus šiuose spektruose normalusis virpesys. Virštonių ir sudėtinių dažnių simetrija yra nustatoma, naudojantis keliomis taisyklėmis. Šios taisyklės neišsigimusiems ir išsigimusiems virpesiams yra skirtingos.

Neišsigimę virpesiai. Jeigu normaliojo virpesio energijos lygmuo v = 1 yra simetriškas kokios nors simetrijos operacijos atžvilgiu, tai esant bet kokioms kvantinio skaičiaus v reikšmėms, atitinkamas virpesinis lygmuo bus simetriškas tos simetrijos operaci-



9.12 pav. C<sub>2v</sub> simetrijos formaldehido molekulės (O=CH<sub>2</sub>) normaliųjų virpesių, virštonių ir sudėtinių dažnių virpesinių energijos lygmenų diagrama

jos atžvilgiu. Jeigu normaliojo virpesio energijos lygmuo v = 1 yra antisimetriškas kokios nors simetrijos operacijos atžvilgiu, tai esant nelyginėms kvantinio skaičiaus v vertėms, atitinkamas virpesinis lygmuo bus antisimetriškas tos simetrijos operacijos atžvilgiu, o esant lyginėms v vertėms, virpesinis lygmuo bus simetriškas tos operacijos atžvilgiu. 9.11 pav. yra parodyta  $C_{2v}$  simetrijos molekulės dviejų skirtingų normaliųjų virpesių, priklausančių simetrijos tipams  $A_1$  ir  $B_1$  virpesinių energijos lygmenų simetriškumas ašies  $C_2$  atžvilgiu.

Suminį virpesį  $(n v_i + m v_j)$  charakterizuoja taip vadinama virpesinė funkcija  $(v_i = n; v_j = m)$ , susidedanti iš dviejų kvantinių skaičių  $v_i$  ir  $v_j$ . Ši virpesinė funkcija yra simetrinė kokios nors simetrijos operacijos atžvilgiu, jeigu suma  $\sum v_k$  normaliesiems virpesiams, kurių lygmuo v = 0 yra antisimetrinis tos operacijos atžvilgiu, yra lyginė. Priešingu atveju suminis virpesys yra antisimetrinis tos operacijos atžvilgiu. Analogišku būdu yra nustatoma skirtuminių virpesių virpesinės funkcijos simetrija.

Pavyzdžiui, norint nustatyti etileno molekulės sudėtinio virpesio  $(2v_4+3v_8+2v_{12})$ simetriją, visų pirma reikia žinoti normaliųjų virpesių simetriją. Ši molekulė priklauso taškinei simetrijos grupei **D**<sub>2h</sub>, ir jos normaliųjų virpesių formos ir simetrija yra pateikta 9.8 pav. Atsižvelgiant į  $v_4$ ,  $v_8$  ir  $v_{12}$  virpesių simetriją, galima rasti suminio virpesio simetriją:

$$(A_{\rm u})^2 \cdot (B_{\rm 2g})^3 \cdot (B_{\rm 3u})^2 = B_{\rm 1u}.$$

**Išsigimę virpesai**. Jeigu molekulė turi išsigimusių virpesių, tai jos neišsigimusiems virpesiams galioja aukščiau pateikta taisyklė tuo atveju, kai visiems išsigimusiems virpesiams  $v_j = 0$ . Jeigu išsigimusiems virpesiams yra sužadinta bent viena virpesinė moda, nustatyti virpesių simetriją yra žymiai sudėtingiau.

9.12 pav. grafiškai atvaizduoti formaldehido molekulės, kuri neturi išsigimusių virpesių, įvairių virpesinių energijos lygmenų simetrijos tipai. Išsigimusių normaliųjų virpesių aukštesnieji virpesiniai lygmenys su v > 1 yra dar labiau išsigimę, negu lygmenys su v = 1. Kaip taisyklė, šis didelis virpesinių lygmenų išsigimimas neišsilaiko, ir išsigimę lygmenys suskyla į kelis skirtingos simetrijos polygmenis. Klasikinis daugiaatomės molekulės su dukart išsigimusiais lygmenimis pavyzdys yra tiesinė CO<sub>2</sub> molekulė. Jos virpesinių energijos lygmenų diagrama yra išnagrinėta kitame skyriuje.

## 9.2.2. FERMI REZONANSAS

Daugiaatomės molekulės neišsigimusių normaliųjų virpesių dažniai yra skirtingi. Tačiau, kadangi molekulės normalieji virpesiai yra anharmoniniai, joje yra galimi virštoniai ir sudėtiniai dažniai ir kartais susidaro tokia situacija, kai virštonių ar sudėtinių virpesių dažniai atsitiktinai sutampa tarp savęs arba su kurio nors normaliojo virpesio dažniu. Gaunamas atsitiktinis virpesinių lygmenų išsigimimas. Kai atsitiktinai išsigimę virpesiai priklauso tam pačiam simetrijos tipui, jie pradeda sąveikauti. Atsitiktinai išsigimusių to paties simetrijos tipo virpesių sąveika yra vadinama **Fermi rezonansu**. Pirmą kartą atsitiktinai išsigimusių virpesių sąveika buvo pastebėta CO<sub>2</sub> molekulės virpesiams.

Fermi rezonanso paseka - sąveikaujantys virpesiniai lygmenys pasislenka (atitolsta vienas nuo kito) taip, kad nebelieka jų atsitiktinio išsigimimo. Kita Fermi rezonanso ypatybė yra ta, kad atitinkamos spektrinės juostos ne tik nutolsta viena nuo kitos, bet taip pat vyksta spektrinių juostų stiprių persiskirstymas – intensyvesnė spektrinė juosta susilpnėja, o silpnesnė sustiprėja. Tokiu būdu spektre pastebima juostų pora, sudaryta iš panašaus stiprio juostų, pasislinkusių viena kitos atžvilgiu net 50 - 150 cm<sup>-1</sup> atstumu. Energijos lygmenų diagrama, paaiškinanti Fermi rezonansą CO<sub>2</sub> molekulėje, pateikta 9.13 pav. CO<sub>2</sub> molekulė priklauso taškinei simetrijos grupei  $\mathbf{D}_{\infty h}$ . Šios molekulės virpesines būsenas atitinkantys energijos lygmenys yra charakterizuojami skirtingais kvantinių skaičių rinkiniais ( $v_1 v_2 v_3$ ). Pavyzdžiui, pusiausvyrinę būseną atitinkantis energijos lygmuo yra charakterizuojamas kvantinių skaičių rinkiniu (0 0 0), o  $v_2$  normaliojo virpesio virštonį 2  $v_2$  atitinkantis energijos lygmuo – rinkiniu (0 2 0).

Molekulėje yra galimi trys normalieji skirtingos simetrijos virpesiai, kurių teoriškai sus-



9.13 pav. Fermi rezonansas tiesinėje CO<sub>2</sub> molekulėje: (a)- virpesinių energijos lygmenų diagrama (punktyrine linija pavaizduoti atsitiktinai išsigimę lygmenys); (b)- CO<sub>2</sub> dujų Ramano spektras

kaičiuoti bangos skaičiai yra  $\widetilde{v}_1(A_{1\nu}) = 1351 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\widetilde{v}_2(E_{1\nu}) = 667 \text{ cm}^{-1}$  ir  $\widetilde{v}_2(A_{2\nu}) = 2350$ cm<sup>-1</sup>. Normaliojo virpesio  $v_1$  dažnis yra labai artimas normaliojo virpesio  $v_2$  virštonio  $2v_2$ dažniui.  $v_1$  virpesys yra pilnutinai simetrinis ir priklauso simetrijos tipui  $A_{1g}$ . Kadangi  $v_2$ virpesys yra du kartus išsigimęs ( $E_{1u}$ ), tai jo virštonis 2 $\nu_2$  turėtų būti dar labiau išsigimęs, tačiau dėl didelio v<sub>2</sub> virpesio anharmoniškumo virštonio išsigimimas yra sumažinamas, suskylant (0 2 0) energijos lygmeniui į du  $A_{1g}$  ir  $E_{2g}$  simetrijos polygmenis. Kadangi vieno iš polygmenių simetrija sutampa su arti esančio lygmens (1 0 0) simetrija, tai tarp šių artimų tos pačios simetrijos energijos lygmenų įvyksta Fermi rezonansas, ir lygmenys nutolsta vienas nuo kito (9.13 pav. parodyta rodyklėmis). Deja, atitinkamos spektrinės juostos IR sugerties spektruose eksperimentiškai nestebimos, kadangi šios molekulės  $A_{1g}$  tipo virpesiai yra aktyvūs tik Ramano spektruose. CO2 molekulės Ramano spektras yra pateiktas 9.13 pav. (b). Jeigu virpesiai būtų harmoniniai, tai CO<sub>2</sub> Ramano spektre gautume tik vieną spektrinę juostą, atitinkančią normalųjį virpesį  $v_1(A_{1g})$ , tačiau dėl Fermi rezonanso eksperimentiniame spektre yra pastebimos dvi panašaus stiprio juostos ties 1285,5 cm<sup>-1</sup> ir 1388,3 cm<sup>-1</sup>. Šių spektrinių juostų padėtys skiriasi ~103 cm<sup>-1</sup>. Dėl Fermi rezonanso abu saveikaujantys energijos lygmenys yra pasislinke į priešingas puses šiek tiek daugiau negu po 50 cm<sup>-1</sup> ir atitinkamos spektrinės juostos yra panašaus stiprio. Jeigu lygmenys nesąveikautų, tai virštonio spektrinė juosta turėtų būti žymiai silpnesnė už normaliojo virpesio spektrinę juostą.

Fermi rezonansas yra pastebėtas daugelio molekulių spektruose. Kuo didesnė molekulė, tuo daugiau joje yra normaliųjų virpesių ir tuo didesnė yra tikimybė atsitiktiniam virpesinių energijos lygmenų išsigimimui. Fermi rezonansas gerokai apsunkina daugiaatomių molekulių virpesinių spektrų interpretaciją, nes Fermi dubletai gali būti klaidingai interpretuojami kaip skirtingų normaliųjų virpesių spektrinės juostos.

### 9.2.3. VIRPESINĖS POTENCINĖS FUNKCIJOS SU KELIAIS MINIMUMAIS

Iki šiol nagrinėtas tik vienas anharmoninių normaliųjų virpesių tipas, kai potencinės energijos funkcija yra aprašoma Morzės potencialu - asimetrine funkcija, turinčia vieną minimumą. Tačiau egzistuoja keli normaliųjų anharmoninių virpesių tipai, kurių potencinės funkcijos yra sudėtingesnės ir turi kelis minimumus. Šie anharmoninių virpesių tipai yra išnagrinėti šiame skyriuje.

**Inversiniai virpesiai**. Amoniako (NH<sub>3</sub>) molekulės valentinis virpesys  $\nu_2$  yra dažnai vadinamas inversiniu arba "skėtiniu" virpesiu. Tai yra simetrinis deformacinis virpesys, kuriam vykstant vienodai kinta visi trys valentiniai kampai HCH. Pusiausvyrinėje būsenoje amoniako molekulė nėra plokščia, tačiau, esant didelei inversinių virpesių amplitudei, molekulė pereina į kitą pusiausvyrinę konfigūraciją, kuri yra pirmosios veidrodinis atspindys. Abi pusiausvyrinės konfigūracijos yra identiškos ir charakterizuojamos vienodais minimumais, tarp kurių yra potencinis barjeras, atitinkantis plokščios molekulės kon-



9.14 pav. NH<sub>3</sub> molekulės inversinių normaliųjų  $\nu_2$  virpesių potencinė funkcija ( $\Delta \tilde{\nu}$  yra gretimų energijos lygmenų verčių skirtumas išreikštas cm<sup>-1</sup>)

figūraciją. 9.14 pav. yra pateikta NH<sub>3</sub> molekulės inversinių v<sub>2</sub> virpesių potencinės funkcijos grafikas. Kad molekulė pereitų iš vienos stabilios konfigūracijos į kitą, jai nėra būtina įveikti potencinį barjerą. Kvantinėje mechanikoje yra daug pavyzdžių, kai, esant žemam (arba siauram) kokį nors molekulinį vyksmą charakterizuojančiam potenciniam barjerui, galimas tuneliavimas per barjerą. Jeigu abiejose barjero pusėse yra toks pats energijos lygmenų išsidėstymas, tai atsiranda sąveika tarp vienodos energijos lygmenų ir tie lygmenys suskyla. Suskilimas yra tuo didesnis, kuo energijos lygmenys yra arčiau potencinio barjero, t.y. kai tuneliavimas yra aktyvesnis. Virpesinių lygmenų suskilimo dydis koreliuoja su tuneliavimo per barjerą trukme  $\tau$  taip:

$$\tau = \frac{1}{2c\Delta\widetilde{\nu}}.$$
(9.10)

Čia  $\Delta \tilde{v}$  yra atstumas tarp suskilusio lygmens polygmenių ir c – šviesos greitis vakuume. Pavyzdžiui, NH<sub>3</sub> inversinio normaliojo virpesio atveju žemiausio virpesinio lygmens suskilimas yra 0,79 cm<sup>-1</sup> ir tuneliavimo per barjerą trukmė  $\tau = 2,1 \times 10^{-11}$  s. Potencinio barjero aukštis NH<sub>3</sub> molekulės  $v_2$  normaliajam virpesiui yra 2020 cm<sup>-1</sup> (24,16 kJ/mol).



9.15 pav. Inversinių normaliųjų virpesių potencinė funkcija: (a) - aukštas potencinis barjeras,
 (b) - vidutinis potencinis barjeras, (c) - žemas potencinis barjeras.

Net ir aukščiau barjero išsidėstę lygmenys yra suskilę. 9.15 pav. yra atvaizduotas virpesinių lygmenų išsidėstymas trimis bendrais atvejais, kai barjeras yra aukštas, vidutinis arba žemas. Aukšto barjero atveju energijos lygmenys nesąveikauja, ir nėra jų suskilimo. Kai barjeras yra labai žemas, t.y. XY<sub>3</sub> tipo molekulėms, kurių stabili konfigūracija yra plokščia (pvz., BF<sub>3</sub>), virpesiniai lygmenys irgi nėra suskylę. Praktikoje dažniausiai sutinkamas atvejis, kai barjeras yra vidutinio aukščio ir virpesiniai lygmenys suskilę.

Yra naudojamos dvi alternatyvios suskilusių lygmenų žymėjimo sistemos. Jeigu vidutinio aukščio barjero artinys taikomas sistemai, kuriai barjeras yra gana žemas, tai suskilę virpesiniai lygmenys numeruojami nuosekliai, kaip ir vieno minimumo potencinės funkcijos atveju. Jeigu vidutinio barjero artinys taikomas sistemai, kuriai barjeras yra aukštas, tai norint pabrėžti lygmenų suskilimo efektą, suskilę lygmenys žymimi tuo pačiu kvantiniu skaičiumi, tačiau su indeksu "+" arba "-." Abi žymėjimo sistemos yra panaudotos 9.14 pav. pateiktoje NH<sub>3</sub>  $\nu_2$  normaliojo virpesio virpesinių energijos lygmenų diagramoje.

**Ciklinių struktūrų klostiniai virpesiai**. Molekulėse, kuriose yra uždarų (ciklinių) cheminių grupių grandinėlių, galimi žemo dažnio normalieji virpesiai, susiję su ciklo deformacijomis statmena jo simetrijos plokštumai kryptimi. Tokie ciklo virpesiai yra vadinami **klostiniais virpesiais** (*puckering vibrations*). Šie virpesiai eksperimentiškai pastebimi tokiose organinėse molekulėse, kaip ciklobutanas  $C_4H_8$ , ciklopentanas  $C_5H_{10}$ , ciklobeksanas  $C_6H_{12}$  ir pan.

**Sukamieji virpesiai**. Kai molekulėje kelios cheminės grupės yra tarpusavyje sujungtos chemine jungtimi, tai jos gali suktis apie tą jungtį viena kitos atžvilgiu. Jeigu atvaizduotume grafiškai molekulės potencinės energijos priklausomybę nuo posūkio apie tą cheminę jungtį kampo, tai gautume potencinės funkcijos su keliais minimumais kreivę. Jeigu tokios funkcijos potenciniai barjerai yra žemi, tai vyksta sukimasis apie cheminę jungtį, o jeigu barjerai aukšti, tai molekulėje vyksta sukamieji virpesiai. Realiose siste-



9.16 pav. Sukamieji virpesiai: (a) – toluolo molekulėje, (b) – fenolio molekulėje, (c) – etileno molekulėje, (d) – s-trans-buta-1,3-dieno molekulėje, (e) – s-cis-buta-1,3-dieno molekulėje

mose šie du vyksmai – sukamieji virpesiai ir vidiniai sukimaisi - konkuruoja vienas su kitu. Molekulių, kuriose yra galimi sukamieji virpesiai, pavyzdžiai yra pateikti 9.16 pav, o sukamųjų virpesių potencinių barjerų aukščių skaitinės vertės pateiktos 9.1 lentelėje. Potencinio barjero aukštis priklauso ne tik nuo cheminės jungties, apie kurią vyksta sukimasis stiprumo bet ir nuo besisukančią cheminę grupę supančių branduolių.

Buta-1,3-dieno molekulė (9.16 pav.) yra vienas iš daugelio pavyzdžių, kai dėl sukamųjų judesių molekulė iš vienos stabilios konformacijos pereina į kitą stabilią konformaciją. Abu šios molekulės konformerai yra plokšti dėl stiprios konjugacijos kryptimi statmena jungčiai C-C. S-cis forma (9.16, pav. (e)) yra šiek tiek mažiau stabili už s-trans formą (9.16 pav. (d)) dėl suartėjusių C-H grupių dipolinės sąveikos. 9.17 pav. (a) yra atvaizduota XY<sub>3</sub> cheminės grupės potencinė funkcija, o 9.17 pav. (b) - konformacinį virsmą charakterizuojanti potencinė funkcija.
Molekulė	$U, \mathrm{cm}^{-1}$	<i>U</i> , kJ/mol
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1207	14,44
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	22750	272,4
CH <sub>3</sub> OH	375	4,49
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	960	11,5
$C_6H_5CH_3$	4,9	0,059
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	2,1	0,025
$CH_2=CH-CH=CH_2$ (s-cis $\rightarrow$ s-trans)	1070	12,8
$CH_2=CH-CH=CH_2$ (s-cis $\rightarrow$ s-trans)	1060	12,7

9.1 lentelė. Sukamųjų virpesių potencinių barjerų aukščiai



.9.17 pav. (a) toluolo molekulės CH<sub>3</sub> grupės sukamųjų virpesių potencinė funkcija; (b) buta-1,3-dieno molekulės sukamųjų virpesių apie C-C jungtį potencinė funkcija

#### 9.3. VIRPESIŲ CHARAKTERINGUMAS

Daugiaatomėje molekulėje visi normalieji virpesiai yra kolektyviniai, t.y. kiekviename virpesyje daugiau ar mažiau dalyvauja kiekvienas į molekulės sudėtį įeinantis branduolys. Tačiau praktikoje dažniausiai pasitaiko, kad virpesiai yra lokalizuoti atskirose cheminėse grupėse. Pavyzdžiui, organinių molekulių virpesiniuose spektruose visada yra spektrinių juostų 2900 – 3100 cm<sup>-1</sup> srityje. Spektrinės juostos, esančios šiame intervale, yra susijusios su cheminių grupių CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> ar CH<sub>4</sub> įvairiais valentiniais C-H virpesiais. Tokiais dideliais dažniais sunkiems branduoliams yra sunku judėti, ir realiai vykstant tokiam virpesiui, didele amplitude juda tik vandenilio branduoliai, o kiti molekulės branduoliai (tame tarpe ir anglies atomų, prie kurių yra chemiškai prijungti vandenilio atomai, branduoliai) juda nežymiai. Tokių daugiaatomės molekulės virpesių, kuriuose dalyvauja konkrečios cheminės grupės, yra daug.

Viena iš svarbiausių daugiaatomių molekulių virpesinių spektrų ypatybių yra tai, kad daugumos cheminių grupių virpesių dažniai mažai priklauso nuo to, kokioje molekulėje yra tos cheminės grupės. Ši virpesių ypatybė yra vadinama **virpesių charakteringumu pagal dažnį**. Toks atskirų cheminių grupių "pirštų antspaudų" buvimas nėra būdingas kitoms spektrometrijos rūšims. Pavyzdžiui, branduolių magnetinio rezonanso spektrometrijoje metilo grupės signalo cheminis poslinkis skirtingose molekulėse yra labai skirtingas, arba elektroninėje spektrometrijoje yra registruojamos plačios spektrinės juostos, kurių padėtį sunku susieti su kokių nors konkrečių grupių buvimu molekulėje. Mikrobangėje (rotacinėje) spektrometrijoje registruojamų spektrinių linijų padėtys vienareikšmiškai gali būti susietos su molekulių pagrindiniais inercijos momentais, tačiau tai neduoda tiesioginės informacijos apie konkrečių cheminių grupių buvimą molekulėje. Net paprasčiausias metilo grupių pakeitimas į deuteruotus jų analogus gali iš esmės pakeisti molekulės rotacines konstantas ir rotacinį spektrą. Dažniausiai atlikus tokius pakeitimus, neįmanoma numatyti spektrinių pokyčių, prieš tai neatlikus sudėtingų skaičiavimų.

Tokiu būdu, virpesinė spektrometrija turi didžiulį privalumą prieš kitus spektrinius metodus, kadangi, naudojantis šiuo metodu, iš charakteringų virpesinių spektrinių juostų dažnių galima nustatyti bandinio cheminę sudėtį. Įdomu yra tai, kad charakteringais gali būti ne tik cheminės grupės, sudarytos tik iš dviejų chemine jungtimi sujungtų atomų, virpesiai, bet ir didesnių cheminių grupių virpesiai. Pavyzdžiui, grupei C-Cl yra būdinga intensyvi infraraudonosios sugerties ir Ramano sklaidos spektrinė juosta ties 750 cm<sup>-1</sup>, kurios padėtis beveik nepriklauso nuo kitų molekulės dalių. Tačiau jeigu molekulėje yra dvi C-Cl jungtys, nutolusios netoli viena nuo kitos (pvz. grupė CCl<sub>2</sub>), tai virpesiniuose spektruose bus stebimos dvi juostos, sąlygotos simetrinių ir antisimetrinių valentinių grupės Cl-C-Cl virpesių. Šios dvi juostos yra charakteringos cheminei grupei CCl<sub>2</sub>.

Labai svarbios organinėje chemijoje yra metilo ir metileno cheminės grupės (CH<sub>2</sub> ir CH<sub>3</sub>), todėl jų charakteringus virpesius panagrinėsime plačiau. Šių grupių charakteringi virpesiai yra atvaizduoti 9.18 ir 9.19 pav. Prie virpesių pavadinimų bei virpesinių spektrinių juostų padėčių yra nurodyta ir virpesių simetrijos tipas bei jų tarptautiniai pavadinimai anglų kalba.



9.18 pav. CH<sub>2</sub> grupės charakteringieji virpesiai (skliausteliuose nurodyti tarptautiniai virpesių tipų pavadinimai anglų kalba)



9.19 pav. CH<sub>3</sub> cheminės grupės charakteringieji virpesiai (skliausteliuose nurodyti tarptautiniai virpesių tipų pavadinimai anglų kalba)

Didelių molekulių charakteringųjų virpesių aktyvumas dažnai priklauso ne nuo pačios

molekulės simetrijos, bet nuo cheminės grupės simetrijos. CH<sub>2</sub> cheminė grupė priklauso taškinei simetrijos grupei  $C_{2\nu}$  ir jos virpesiai gali priklausyti vienam iš keturių simetrijos tipų  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  ar  $B_2$ . CH<sub>3</sub> cheminė grupė priklauso  $C_{3\nu}$  taškinei simetrijos grupei, ir jos virpesiai gali priklausyti simetrijos tipams  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  ar E. Lokalinės simetrijos taikymas atskiroms cheminėms grupėms turi prasmę, nes grupę sudarančių branduolių judėjimai yra susiję, ir jų bendro judėjimo rezultate kinta toje molekulės vietoje lokalizuotas dipolinis momentas ar tos molekulės dalies poliarizuojamumas. Jeigu kelios vienodos cheminės grupės yra lokalizuotos didelės molekulės priešinguose galuose, tai tos grupės neturi įtakos į viena kitos virpesius ir visiškai nebūtina tų dviejų grupių virpesius nagrinėti kartu. Pavyzdžiui, alifatiniuose angliavandeniliuose (pentanas, heksanas ir pan.) abi molekulės galuose esančios metilo grupės neįtakoja viena kitos virpesių. Pakanka nagrinėti kiekvienos iš šių  $C_{3\nu}$  simetrijos grupių charakteringuosius virpesius atskirai.

Ne visi normalieji molekulių virpesiai yra lokalizuoti konkrečiose cheminėse grupėse, ir tokie virpesiai negali būti charakteringais pagal dažnį. Necharakteringųjų virpesių pavyzdžiais galėtų būti molekulės "kamieno" įvairūs virpesiai alifatinėse ir ciklinėse molekulėse struktūrose. Jeigu branduolys yra ciklinėje struktūrose (pvz. benzeno įvairūs dariniai) tai jo judėjimas yra labai susijęs su kaimyninių branduolių judėjimu, dėl to tokių struktūrų normalieji virpesiai labai priklauso nuo kaimyninių cheminių grupių, ir, keičiant kaimynines grupes, normaliųjų virpesių dažnis kinta. Taikant charakteringųjų virpesių artinį, nereikia pamiršti, kad tai yra tik artinys, ir, naudojant jį virpesinio uždavinio sprendimui, niekada negausime idealaus sutapimo tarp suskaičiuotųjų ir eksperimentinių spektrinių juostų padėčių. Kai kurių cheminių grupių charakteringųjų virpesių spektrinių juostų bangos skaičiai yra pateikti 12 skyriuje.

## 9.4. IZOTOPINIS EFEKTAS

Naudojant daugiaatomėje molekulėje izotopinius pakaitalus, pakinta normaliųjų virpesių, kuriuose dalyvauja izotopiniai branduoliai, dažnis. Pakeitus kokį nors branduolį molekulėje jo izotopu, cheminio ryšio stiprumas nepakinta, ir atitinkama jėgos konstanta išlieka tokia pati. Virpesinių spektrinių juostų dažnio pokytis yra susijęs tik su masės po-kyčiu.

Kartais izotopinis efektas yra pastebimas natūraliuose bandiniuose. Pavyzdžiui, 9.20 pav. pateikta skysto anglies tetrachlorido (CCl<sub>4</sub>) Ramano spektrinė juosta ties 459 cm<sup>-1</sup> turi struktūrą, kuri yra susijusi su skirtingų Cl izotopų buvimu molekulėje. Šios spektrinės juostos depoliarizacijos laipsnis  $\rho = 0$ , t.y. ši juosta yra sąlygota pilnutinai simetrinio CCl<sub>4</sub> molekulės virpesio. Šioje molekulėje yra tik vienas pilnutinai simetrinis virpesys - tai simetrinis valentinis H-Cl grupės virpesys  $v_s$ (C-Cl). Gamtoje randami du stabilus Cl izotopai ir natūralus jų santykis yra - 25% <sup>37</sup>Cl ir 75% <sup>35</sup>Cl. Intensyviausia simetrinių C-Cl virpesių spektrinės juostos dedamoji ties 459,3 cm<sup>-1</sup> yra sąlygota molekulės C<sup>37</sup>Cl<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub> virpesių, nes tai yra tikimiausia anglies tetrachlorido molekulės sudėtis. Dedamoji ties 462,6 cm<sup>-1</sup> yra sąlygota virpesių molekulėje C<sup>35</sup>Cl<sub>4</sub>. Kitos dvi smailės ties 456,2 ir 452,8 cm<sup>-1</sup> yra sąlygotos C<sup>37</sup>Cl<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub> ir C<sup>37</sup>Cl<sub>3</sub><sup>35</sup>Cl molekulių virpesių. Dirbtinis izotopų pakeitimas bandinių molekulėse dažnai naudojamas, norint palengvinti virpesinų spektrų interpretaciją.



9.20 pav. CCl<sub>4</sub> molekulės v<sub>s</sub>(C-Cl) normaliųjų virpesių Ramano spektrinės juostos izotopinė struktūra

Dažnai tiriamose molekulėse vandenilio branduolys pakeičiamas deuteriu. Vandens molekulės (H<sub>2</sub>O) IR sugerties spektrinės juostos ties 3490, 3280, 2125 ir 1645 cm<sup>-1</sup> D<sub>2</sub>O molekulėje yra pasislinkusios į žemesniųjų dažnių pusę, ir eksperimentiškai stebimos ties 2540, 2450, 1555 ir 1215 cm<sup>-1</sup>. Virpesių spektrinių juostų poslinkį dėl izotopinių pakaitalų nesunku įvertinti, naudojant klasikinę harmoninės svyruoklės (3.10) formulę. Kadangi su cheminio ryšio stiprumu susijusi jėgos konstanta *F* nepriklauso nuo izotopinio pakeitimo, tai virpesių dažnio pokytis yra susijęs tik su redukuotos masės  $m_{red}$  pokyčiu:

$$\frac{\nu_{1}}{\nu_{2}} = \frac{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m_{1red}}}}{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m_{2red}}}} = \sqrt{\frac{m_{2red}}{\mu_{1red}}}.$$

Dirbtinis izotopinis pakeitimas yra atliekamas molekulės sintezės metu. Molekulės sintetinimas su izotopiniais pakaitalais yra brangi procedūra, be to, ne visada pavyksta susintetinti molekulę su norimais izotopiniais pakaitalais norimose cheminėse grupėse. Nežiūrint šių problemų, izotopų įterpimas į tiriamas molekules yra vienas efektyviausių metodų virpesinių spektrų interpretacijai.

# 10. INFRARAUDONOSIOS SUGERTIES SPEKTRŲ REGISTRAVIMAS

## **10.1. INFRARAUDONOSIOS SUGERTIES EKSPERIMENTO TECHNIKA**

Infraraudonosios sugerties spektrometrijos kaip fizikinio medžiagų tyrimo metodo populiarumą didžia dalimi lemia eksperimento paprastumas. Šiuo metodu lengvai gali būti analizuojamos medžiagos esančios kietame, skystame ar dujiniame būvyje. Vienas iš IR spektrometrijos trūkumų yra tai, klasikinė optinė medžiaga regimojoje spektro srityje stiklas yra neskaidri IR spektrinėje srityje. Todėl bandinių kiuvečių, naudojamų IR spektrometrijoje, langeliai turi būti pagaminti iš specialių medžiagų, pralaidžių IR spinduliuotei. Medžiagų, skaidrių įvairiose IR srityse, sąrašas yra pateiktas 10.1 lentelėje. Dauguma iš ju vra joniniai kristalai, turintys kubinę kristalinę gardelę. Beveik visos skaidrios IR srityje medžiagos yra higroskopiškos, todėl IR spektrometruose yra naudojamos įvairios priemonės, siekiant palaikyti kiek galima mažesnę drėgmę prietaiso viduje. Iš tokių priemonių paminėtina prietaiso vakuumavimas, silikagelių naudojimas bei higroskopiškų elementu kaitinimas. Taip pat bandinių kiuvečių langelių higroskopiškumas labai riboja IR spektroskopijos metodu tiriamų medžiagų klasę. Įvairus biologiniai bandiniai dažnai turi daug vandens ir dėl to jų IR sugerties spektrai negali būti registruojami, naudojant standartines higroskopiškas kiuvetes. Kita priežastis, dėl ko vandeninių tirpalų IR sugerties spektrų registravimas yra problematiškas, tai didelis vandens IR spektrinių juostų optinis tankis. Jeigu IR spektrofotometras nėra vakuumuojamas, tai atmosferoje esančių vandens garu koncentracija yra pakankama, kad del vandens molekuliu rotaciniu spektrinių linijų didelio intensyvumo tolimoji IR spektrinė sritis žemiau 100 cm<sup>-1</sup> būtų pilnutinai užblokuota. Dėl šios priežasties spektrofotometrai, dirbantys tolimojoje IR srityje, turi būti vakuumuojami arba užpildomi sausomis (pvz., N<sub>2</sub>) dujomis.

10.1 lentelėje yra pateiktos medžiagų, naudojamų IR spektrometrijoje, svarbiausios charakteristikos. Daugelis šių medžiagų yra charakterizuojamos dideliu lūžio rodikliu *n* IR spektrinėje srityje. Tai reiškia, kad nors medžiagos yra skaidrios IR srityje, bet dėl krintančios IR spinduliuotės atspindžių nuo optinių langelių paviršių gaunami dideli nuostoliai, kadangi riboje tarp oro ir langelio atspindėtos IR spinduliuotės stipris priklauso nuo langelio medžiagos lūžio rodiklio.

Spinduliuotės šaltinis IR spektrofotometruose gali būti bet koks įkaitintas kūnas. Visiškai juodo kūno spinduliuotės geba yra proporcinga jo temperatūrai:

$$d\omega = \frac{c_1}{\lambda^5 (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)} d\lambda \,. \tag{10.1}$$

Čia  $c_1$  ir  $c_2$  yra konstantos. Visiškai juodo kūno energinis šviesis yra tiesiškai proporcingas temperatūros ketvirtajam laipsniui:

$$W = \sigma T^4 \tag{10.2}$$

Keliant temperatūrą, tokio šaltinio spinduliuojamos energijos intensyvumas didėja, tačiau spinduliuotės gebos maksimumas slenka į trumpesnių bangų pusę. Kai įkaitinto kūno temperatūra pasiekia 1000 K, spinduliavimo gebos maksimumas atsiduria IR srityje, tačiau tokio spinduolio energinis šviesis mažas, todėl yra naudingiau kaip šaltinį naudoti kuo labiau įkaitintą kūną. Tai nėra lengva, kadangi labai įkaitintos medžiagos oksiduojasi ir suyra. Todėl IR spektrofotometrų šaltiniais yra naudojami įkaitinti kūnai, pagaminti iš specialų karščiui atsparių medžiagų. Standartinis, plačiai naudojamas šaltinis yra taip vadinamas globaras, silicio karbido (SiC) strypas, įkaitintas iki 1600 – 2400 K temperatūros. Vakuumuojamuose prietaisuose kaip šaltinis yra naudojama įkaitinta volframinė spiralė.

Me- džiaga	Naudojimo spektrinė sri- tis <sup>a</sup> , cm <sup>-1</sup>	n <sup>b</sup>	Cheminės savybės
CaF <sub>2</sub>	1100-5000	1,40	Vandenyje netirpus, chemiškai inertiškas.
BaF <sub>2</sub> NaCl	870-5000 625-5000	1,45 1,52	Mažai vandenyje tirpus; tirpsta azoto druskose. Labai tirpus vandenyje ir metanolyje.
KBr	400-5000	1,54	Labai tirpus vandenyje ir metanolyje; higroskopiš- kas.
CsI	200-5000	1,74	Labai tirpus vandenyje ir metanolyje; minkštas ir higroskopiškas.
AgCl	435-5000	2,0	Netirpsta vandenyje; reaguoja su metalais ir ami- nais.
KRS-5	275-5000	2,38	Beveik netirpsta vandenyje; chemiškai inertiškas; nuodingas.
Dei- mantas	Visa IR sritis		Labai atsparus; yra sugerties juostų.
Si	500-5000	3,5	Chemiškai inertiškas.
Ge	500-5000	4,0	Chemiškai inertiškas.
Polieti- lenas	50-500		Minkštas, yra sugerties juosta ties 72 cm <sup>-1</sup> .
ZnSe	550-5000	2,4	Chemiškai inertiškas; netirpsta vandenyje; dideli nuostoliai dėl atspindžių.

10.1 Lentelė. Medžiagų, skaidrių IR spinduliuotei, charakteristikos

<sup>a</sup> Viršutine spektrinės srities riba ties 5000 cm<sup>-1</sup> yra paimta standartinė IR spektrofotometrų riba. Dauguma šių medžiagų yra skaidrios regimajai šviesai ir jų pralaidumo sritis siekia 25000 cm<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Lūžio rodiklio vertės nurodytos bangos skaičiui 2000 cm<sup>-1</sup> (5 μm).

IR spektrofotometruose naudojami dviejų tipų imtuvai: terminiai ir puslaidininkiniai. Terminiuose imtuvuose yra naudojama IR spinduliuotės savybė kaitinti ją sugeriančias medžiagas. Termoporos, bolometrai (termo varžai) ir piroelektriniai imtuvai registruoja sugertos IR spinduliuotės srautą. Piroelektrinis imtuvas - tai IR spinduliuotei jautrus prietaisas, pagamintas iš deuteruoto triglicino sulfato (*deuteriated triglycine sulfate*-DTGS). Tokiame imtuve DTGS plėvelė yra patalpinta tarp kondensatoriaus plokštelių. Plėvelės dielektrinė skvarba yra labai jautri jos temperatūrai, t.y. priklauso nuo sugertos energijos kiekio. Tokiu būdu, DTGS imtuvo elektrinė talpa proporcinga sugertos energijos kiekiui. Tokie imtuvai gali būti naudojami 5000 - 200 cm<sup>-1</sup> srityje. Jie yra nebrangūs, pakankamai jautrūs ir greiti (gali registruoti iki kelių kilohercų dažnio moduliuotą spinduliuotę) ir dėl šių savybių labai dažnai naudojami šiuolaikiniuose IR spektrofotometruose. Iš puslaidininkinių imtuvų yra paminėtini imtuvai, pagaminti iš HgCdTe *(mercurycadmium-telure* - MCT) ir iš indžio alavido (InSb). MCT imtuvų veikimas yra paremtas vidinio fotoefekto, o InSb – išorinio fotoefekto reiškiniais. InSb imtuvai yra jautrūs trumpesnio už 5 µm bangos ilgio (t.y.  $\geq$ 2000 cm<sup>-1</sup>) spinduliuotei, kai tuo tarpu MCT imtuvai yra jautrus trumpesnio negu 17 µm bangos ilgio (t.y.  $\geq$ 600 cm<sup>-1</sup>) spinduliuotei. Šie imtuvai darbo metu turi būti atšaldyti iki 77 K temperatūros. MCT ir InSb imtuvai yra žymiai jautresni už DTGS imtuvus, tačiau dėl didelės kainos ir siauresnės darbinės spektrinės srities, jie rečiau naudojami standartiniuose IR spektrofotometruose. Kadangi IR spektrometrijoje naudojamų šaltinių efektyvumas, optinių langelių pralaidumas bei imtuvų tipai labai priklauso nuo bangos ilgio, todėl IR spektrofotometruose išimtinai yra naudojamos dvispindulinės optinės schemos.

IR spektrofotometruose naudojamų kiuvečių konstrukcija labai priklauso nuo bandinio agregatinės būsenos. Kadangi dujiniuose bandiniuose molekulių koncentracija yra nedidelė, tai ir IR sugerties spektrinių juostų optinis tankis yra mažas. Registruojant dujinių bandinių IR sugerties spektrus, reikia naudoti kiuvetes su dideliu IR spinduliuotės optiniu keliu. Standartinės IR kiuvetės ilgis yra 5 – 10 cm. Specialiuose tyrimuose, kai tiriamų dujų (ar garų) slėgis yra mažas (1 – 0,01 mbar), yra naudojamos dujinės kiuvetės su daugkartiniu IR spinduliuotės sklidimu kiuvetėje, kuriose optinis kelio ilgis gali siekti 10 - 200 m.

Skystuose bandiniuose molekulių koncentracija yra didelė, ir čia priešingai negu dujų atveju reikia imtis priemonių, norint sumažinti spektrinių juostų optinį tankį. Tai yra daroma keliais būdais – arba registruojami grynų medžiagų spektrai labai mažo (10 – 50  $\mu$ m) sluoksnio storio kiuvetėse, arba tiriama medžiaga ištirpinama inertiniame tirpiklyje, neturinčiame stiprių sugerties spektrinių juostų registruojamoje spektrinėje srityje. Kietoms medžiagoms yra keletas bandinių paruošimo būdu. Paprasčiausias metodas yra susmulkinti tiriamą kietą medžiagą ir, sumaišius su KBr milteliais, supresuoti. Tokiu būdu paruošta "tabletė" ir yra tiriamas bandinys. Jeigu mus domina tolimoji IR sritis (< 400 cm<sup>-1</sup>), tai gaminant tabletę, KBr reikia pakeisti polietileno milteliais.

Jeigu tiriama medžiaga turi pakankamai aukštą (P > 0,1 mbar) sočių garų slėgį, bandinį galima paruošti, sublimuojant garus ant atšaldyto optinio langelio. Tokiame eksperimente yra reikalingas vakuumuojamas kriostatas su IR srityje skaidriais optiniais langeliais. Jeigu nepavyksta paruošti tiriamos kietos medžiagos bandinio aukščiau aprašytais metodais, galima jos IR sugerties spektrą užregistruoti, naudojant pažeisto visiško vidaus atspindžio (*attenuated total reflection* ATR) reiškinį, Tam reikia naudoti specialias ATR prizmes, pagamintas iš Si, Ge ar KRS-5, t.y. medžiagų, charakterizuojamų dideliu lūžio rodikliu IR spektrinėje srityje.

IR bandinių paruošimo detalius aprašymus galima rasti daugelyje specializuotų leidinių apie IR spektrometrijos taikymus.

#### **10.2. DISPERSINIAI IR DIFRAKCINIAI PRIETAISAI**

Prietaisai, naudojami IR sugerties spektrų registravimui, yra vadinami spektrofotometrais. Spektrofotometruose yra matuojamas ne imtuvą pasiekusios spinduliuotės stipris, o per bandinį perėjusios ir į bandinį kritusios spinduliuočių stiprių santykis. Klasikinių IR spektrofotometrų veikimas yra paremtas elektromagnetinių bangų difrakcijos arba dispersijos reiškiniais. Spinduliuotė yra suskaidoma į spektrines dedamąsias gardelėje arba prizmėje. Medžiaga, iš kurios pagaminta prizmė, yra parenkama taip, kad tiriamoje



10.1 pav. Spektrofotometro Specord IR75 principinė optinė schema

srityje ji nesugertų spinduliuotės ir būtų charakterizuojama kiek galima didesne medžiagos dispersija  $\frac{dn}{d\lambda}$ . Pramoninės gamybos prizminio spektrofotometro **Specord IR75** (Vokietija) principinė optinė schema yra pateikta 10.1 pav.

Šio prietaiso pagrindą sudaro prizminis monochromatorius, sumontuotas pagal taip vadinama Litrovo (Litroff) schema. Sklindantis iš šaltinio spindulju pluoštelis vra padali-

vadinamą Litrovo (Litroff) schemą. Sklindantis iš šaltinio spindulių pluoštelis yra padalinamas į du vienodo stiprio pluoštelius, kurių pirmasis sklinda per kiuvetę su bandiniu, o antrasis - per tuščią kiuvetę. Panaudojant besisukantį veidrodį, abu pluošteliai paeiliui patenka į imtuvą. Jeigu jų stipriai yra skirtingi, tai imtuve pastebimas kintamas signalas, kurio amplitudė yra proporcinga pralaidumui, o dažnis lygus besisukančio veidrodėlio dažniui.

Užregistruotas signalas valdo savirašio prietaiso rašiklio atsilenkimą y koordinatės kryptimi. x koordinatės padėtis yra sinchronizuota su prizmės sukimo mechanizmu. Kadangi registruojant signalus nulinio fono atžvilgiu yra gaunamas geresnis signalo/triukšmo santykis, negu registruojant signalus nuolatinio fono atžvilgiu, tai spektrofotometruose yra naudojamos įvairios schemos, kuriose realizuojamas signalų registravimo

mažesnio fono atžvilgiu principas. Tam spektrofotometre **Specord IR75** rašiklio atsilenkimas *y* kryptimi yra sinchronizuotas su pleištinio spinduliuotės stiprio silpnintuvo, patalpinto pluoštelio, sklindančio per tuščią kiuvetę, kelyje, padėtimi. Pagrindinis prizminių IR spektrofotometrų trūkumas yra tai, kad negalima išvengti spinduliuotės sugerties prizmėje. Norint panaudoti prizminius spektrofotometrus platesnėje IR srityje, reikia tu-



10.2 pav. Difrakcinio spektrofotometro Perkin-Elmer 180 principinė optinė schema: S – šaltinis; P1, P2 – spindulių pluoštelio pertraukiklis; B – kiuvetė su bandiniu; K – tuščia kiuvetė; G – stalelis su šešiomis automatiškai keičiamomis gardelėmis; M – paraboliniai veidrodžiai; F – stalelis su automatiškai keičiamais filtrais; D - imtuvas

rėti keičiamas prizmes, pagamintas iš skirtingų IR spinduliuotei pralaidžių medžiagų (žr. 10.1 lentelę).

Pramoninės gamybos gardelinio spektrofotometro **Perkin Elmer 180** (JAV) principinė optinė schema yra pateikta 10.2 pav. Tai dvispindulinis prietaisas. Skirtingiems bangos skaičių intervalams registruoti yra naudojamos keičiamos difrakcinės gardelės, be to kiekvienam intervalui naudojami dar du skirtingi filtrai, eliminuojantys aukštesnės eilės difrakcinius spektrus. Šis prietaisas devintajame dešimtmetyje buvo vienas geriausių pasaulyje pramoniniu būdu gaminamų IR spektrofotometrų. Pagrindinės jo charakteristikos yra pateiktos 10.2 lentelėje. Prizminiuose ir gardeliniuose IR spektruometruose vengiama naudoti lęšius, kadangi nėra medžiagos pralaidžios visoje IR srityje.

Šiuo metu prizminiai ir gardeliniai IR spektrofotometrai pramoniniu būdu jau nebegaminami. Juos pilnai iš rinkos išstūmė prietaisai su taip vadinamu Furjė vaizdavimu (*Fourier transform* FT). FT spektrofotometrų veikimo principai pateikti kitame skyrelyje.

Registravimo diapazonas	$4000 - 180 \text{ cm}^{-1}$
Maksimali skyra	0,2 cm <sup>-1</sup> ties 1030 cm <sup>-1</sup> ; 0,4 cm <sup>-1</sup> ties 3000cm <sup>-1</sup> ;
Fotometrinis tikslumas	±0,4 % T
Maksimalus išbarstytos šviesos lygis	0,1 % (4000 - 2000 cm <sup>-1</sup> ); 2,0 % (250 - 160 cm <sup>-1</sup> );
Keičiamų gardelių skaičius	6
IR spinduliuotės šaltinis	silicio karbido strypas
Šaltinio temperatūra	1050 - 1150 °C
Spindulių pluoštelio moduliacijos dažnis	30 Hz
Y koordinatė	mastelio keitimas (×20), logaritminė skalė

10.2 lentelė. Spektrofotometro PE-180 pagrindiniai parametrai

## 10.3. INFRARAUDONIEJI FURJĖ SPEKTROFOMETRAI

Furjė spektrofotometrų veikimas yra pagrįstas elektromagnetinių bangų interferencijos reiškiniu. Pagrindinė Furjė spektrofotometro dalis yra interferometras. Dažniausiai nau-



10.3 pav. (a) - Maikelsono interferometro principinė schema; (b) – interferometru užregistruotas signalas (interferograma)  $S(\Delta x)$ 

dojamo Maikelsono (Michelson) tipo interferometro principinė schema yra pateikta 10.3 pav (a). Lygiagretus elektromagnetinės spinduliuotės pluoštelis patenka į spinduliuotės daliklį (SD), kuriame suskyla į du vienodo stiprio pluoštelius. Atsispindėjęs pluoštelis patenka į nejudantį plokščią veidrodį, o perėjęs per spinduliuotės daliklį pluoštelis – į judantį veidrodį. Atsispindėję nuo abiejų veidrodžių pluošteliai vėl patenka į spinduliuotės

daliklį ir jame interferuoja. Imtuvą pasiekiančio interferencinio pluoštelio stipris priklauso nuo abiejų pluoštelių optinių kelių skirtumo. Ryšys tarp interferometrų tiriamos spinduliuotės stiprio I(v) ir interferogramos  $S(\Delta x)$  yra toks:

$$S(\Delta x) = \int_{0}^{\infty} I(v) \left[ 1 + \cos(2\pi v \Delta x) \right] dv = \frac{1}{2} S(\Delta x = 0) + \int_{0}^{\infty} (2\pi v \Delta x).$$
(10.3)

Čia  $S(\Delta x = 0)$  yra spinduliuotės stipris, užregistruotas tuo momentu, kai abiejų interferuojančių pluoštelių optinių kelių eigos skirtumas lygus nuliui. Interferometru užregistruoto signalo *S* priklausomybė nuo optinio kelių skirtumo  $\Delta x$  yra parodyta 10.4 pav. (b). Norint gauti spinduliuotės stiprio priklausomybę nuo  $\nu$ , reikia atlikti užregistruoto signalo Furjė vaizdavimą:

$$I(\nu) = 4 \int_{0}^{\infty} [S(\Delta x) - \frac{1}{2}S(\Delta x = 0)] \cos(2\pi\nu\Delta x) d(\Delta x) .$$
(10.4)

Pilnutinė informacija apie spektrą gali būti gauta, kai eigos skirtumas  $\Delta x$  kinta nuo 0 iki  $\infty$ , tačiau realiuose eksperimentuose  $\Delta x$  yra baigtinis, dėl to Furjė integralo integravimo ribos nėra begalinės, ir atgamintas spektras gaunamas šiek tiek iškraipytas. Furjė spektrofotometro skyra tiesiogiai priklauso nuo judančio veidrodžio eigos. Furjė spektrofotometro aparatinės funkcijos plotis bangos ilgių skalėje yra išreiškiamas taip:

$$\delta \tilde{\nu} = \frac{0.7}{\Delta x_{\max}}.$$
(10.5)

Dėl baigtinio  $\Delta x_{max}$ , ne tik padidėja Furjė interferometru užregistruotų spektrinių juostų plotis, bet ir iškraipoma spektrinių juostų kontūrų forma. Šį efektą galima sumažinti, naudojant tam tikrų formų taip vadinamas **apodizuojančias funkcijas**  $A(\Delta x)$ . Su šiomis funkcijomis Furjė integralas gali būti užrašytas taip:

$$I'(\nu) = \int_{0}^{\Delta x} [S(\Delta x) - \frac{1}{2}S(\Delta x = 0)]A(\Delta x)\cos(2\pi\nu\Delta x) d(\Delta x).$$
(10.6)

Apodizuojančių funkcijų panaudojimas Furjė integrale yra vadinamas apodizacija. 10.4



pav. yra pateikti keli apodizuojančių funkcijų grafikų pavyzdžiai. Panaudojant tinkamas apodizuojančias funkcijas galima padidinti spektrogramos spektrinių linijų signalo ir

triukšmo santykį. Tačiau atliekant tokią procedūrą, yra iškraipomi spektrinių juostų (ar linijų) kontūrai. Aukštos skyros IR spektrai, užregistruoti IR Furjė spektrofotometru, panaudojant tris skirtingas apodizuojančias funkcijas, yra pateikti 10.5 pav.

Norint kuo tiksliau suskaičiuoti Furjė integralą, interferograma turi būti užregistruota kiek galima mažesniu žingsniu x', diskretiškai keičiant optinių kelių eigos skirtumą  $\Delta x$ . Žingsnis turi būti tuo mažesnis, kuo didesnis tiriamos spinduliuotės dažnis:

$$x' = \frac{1}{2\widetilde{\nu}_{max}},\tag{10.7}$$

čia  $\tilde{\nu}_{max}$  yra registruojamos spektrinės srities maksimalus bangos skaičius. Tokiu būdu, parenkant skenavimo žingsnį, reikiama iš anksto žinoti tiriamos spinduliuotės dažnių intervalą.

Registruojant Furjė spektrofotometru IR sugerties spektrus, reikia gauti interferogramas kritusiai į tiriamą bandinį ir perėjusiai per bandinį spinduliuotei. Vėliau kom-



10.5 pav. HCl dujų IR pralaidumo spektro, užregistruoto Furjė spektrofotometru su skirtingomis apodizavimo funkcijomis, dalis: a) stačiakampė funkcija, b) trapecinė funkcija, c) trikampė funkcija

piuteriu yra atliekamas abiejų interferogramų Furjė vaizdavimas ir galiausiai suskaičiuojamas sugerties ar pralaidumo spektras. Šiuo metu pasaulyje pirmaujančios Furjė spektrofotometrų gamybos firmos "Bruker" spektrofotometro IFS 113V optinė schema yra pateikta 10.6 pav. Šio prietaiso darbinė sritis yra 5000 – 10 cm<sup>-1</sup>. Kadangi nėra nei spinduliuotės šaltinio nei imtuvo, nei spinduliuotės daliklio, kuris galėtų būti naudojamas visoje šioje srityje, todėl, norint registruoti IR sugerties spektrą visoje srityje, reikia naudoti keletą skirtingų imtuvų, šaltinių ir spinduliuotės daliklių. Visų šių elementų keitimas prietaise yra automatizuotas. Siekiant išvengti pašalinių sugerties juostų dėl sugerties CO<sub>2</sub> dujose ir H<sub>2</sub>0 garuose, esančiuose atmosferoje, visas prietaisas yra vakuumuojamas.

Furjė spektrofotometruose naudojami tie patys šaltiniai ir imtuvai, kaip ir dispersiniuose prietaisuose. Šiek tiek aukštesni reikalavimai yra keliami imtuvo reakcijos greičiui. Judant Maikelsono veidrodžiui Furjė spektrofotometre, pasiekiantis imtuvą signalas kinta labai sparčiai. Kadangi IR spinduliuotės imtuvai gali dirbti dažniais, ne aukštesniais negu keletas kHz, tai veidrodėlio skenavimo greitis negali viršyti keleto centimetrų per sekundę. Imtuvo signalo nuskaitymas yra sinchronizuojamas, panaudojant etaloninį interferometrą. Etaloniniu interferometru, kurio veidrodėlis juda kartu su pagrindinio interfe-



10.6 pav. IR Furjė spektrofotometro Bruker IFS 113V principinė optinė schema: D<sub>1</sub> – viduriniosios IR srities imtuvas (MCT); D<sub>2</sub> – tolimosios IR srities imtuvas (DTGS); SD – spinduliuotės daliklis; F – filtras; JV –Judantis veidrodis; L – lazeris; K – kontrolinis interferometras; Š<sub>1</sub> – spinduliuotės viduriniojoje IR srityje šaltinis (globaras); Š<sub>2</sub> – spinduliuotės tolimojoje IR srityje šaltinis (gyvsidabrio lempa)

rometro veidrodėliu, yra registruojama He-Ne lazerio interferograma. Veidrodėlio poslinkis, atitinkantis atstumą tarp dviejų gretimų interferencinių minimumų, yra  $x' = \frac{632,8}{2}$  nm = 316,4 nm, tai ir yra mažiausias galimas skenavimo žingsnis.

Tokiu būdu judančio veidrodėlio padėtis yra nustatoma labai tiksliai, ir rezultatų, gautų skirtinguose veidrodėlio skenavimo cikluose, atsikartojamumas yra didelis. Tai įgalina naudoti rezultatų kaupimo ir vidurkinimo procedūras. Ši Furjė spektrofotometrų ypatybė yra vadinama Kone (**Conne**) privalumu. Furjė spektrofotometruose vienu metu yra registruojamos visos tiriamos spinduliuotės spektrinės dedamosios, kai tuo tarpu dispersiniuose prietaisuose konkrečiu laiko momentu registruojama tik siaura sritis, apribota aparatinės funkcijos pločio  $\delta v$ . Ši Furjė spektrofotometru ypatybė yra vadinama Felgeto (**Fellgett**) privalumu.

Spinduliuotė sklinda per Spinduliuotė sklinda per tuščią kiuvetę kiuvetę su bandiniu Interferenc. sig. stipris  $\Delta l=0$  $\Delta l \rightarrow$  $\Delta l=0$  $\Delta l \rightarrow$ FT FT  $I_0$ 0 1000 2000 3000 4000 1000 2000 3000 4000  $\widetilde{v}$ , cm<sup>-1</sup>  $\widetilde{v}$ , cm<sup>-1</sup> Ы 2000 2050 2100 2150 2200 2250  $\widetilde{v}$ , cm<sup>-1</sup>

Dar viena svarbi Furje prietaisų ypatybė yra ta, kad jų šviesumas yra žymiai dides-

10.7 pav. Diagrama, paaiškinantis CO<sub>2</sub> dujų IR pralaidumo spektro registravimą Furjė spektrofotometru,: FT – Furjė transformacija, T – pralaidumas ( $T=I/I_0$ ),  $\Delta l$  – spindulių optinių kelių skirtumas interferometre, I – sklindančios per kiuvetę su bandiniu spinduliuotės stipris,  $I_0$  – sklindančios per tuščią kiuvetę spinduliuotės stipris

nis negu dispersinių prietaisų. Tai yra vadinama Džiakointo (Jacquint) privalumu. Dide-

lis šviesumas yra susijęs su tuo, kad Furjė prietaisuose nenaudojami siauri plyšiai, apribojantys į prietaisą patenkančią spinduliuotę. Vietoje plyšių yra naudojamos didelio skersmens diafragmos, nes Furjė prietaisuose skyra nepriklauso nuo spinduliuotės pluoštelio skersmens, o priklauso tik nuo judančio veidrodžio maksimalios eigos. Paskutinis teiginys yra teisingas tuo atveju, kai prietaisuose naudojami taškiniai spinduliuotės šaltiniai. Kadangi realūs šaltiniai nėra idealiai taškiniai, tai nuo diafragmos skersmens šiek tiek priklauso spinduliuotės pluoštelio lygiagretumas ir taip pat prietaiso skyra. Šie Furjė prietaisų privalumai yra svarbesni už tą pagrindinį jų trūkumą, kad spektrogramos gaunamos, tik atlikus sudėtingą matematinį interferogramų apdorojimą. Šiuo metu personaliniai kompiuteriai yra tiek galingi, kad vidutinio 8 kb dydžio interferograma, naudojant greitos Furjė transformacijos algoritmą, yra transformuojama į spektrą dažnių skalėje per dešimtąsias sekundės dalis. Spektro registravimo IR Furjė spektrofotometru procedūros yra iliustruotos 10.7 pav.

Taigi, IR Furjė spektrofotomerai visomis techninėmis charakteristikomis yra pranašesni už dispersinius prietaisus, todėl pastarieji pramoniniu būdu jau nebegaminami. Tik dėl aukštos Furjė prietaisų kainos kai kuriose mokslinėse laboratorijose yra tebenaudojami dispersiniai prietaisai. Regimojoje ir ultravioletinėje srityse dispersiniai prietaisai sėkmingai tebekonkuruoja su Furjė prietaisais, kadangi čia turi būti naudojamas dar mažesnis Maikelsono veidrodžio skenavimo žingsnis, t.y. dar tikslesnė mechanika, labai padidinanti Furjė prietaisų kainą.

#### 10.4. ATR INFRARAUDONOSIOS SUGERTIES EKSPERIMENTO TECHNIKA

Pažeistojo vidaus atspindžio (*ATR*) metodas yra naudojamas infraraudonojoje spektrometrijoje pradedant nuo praeito amžiaus šeštojo dešimtmečio. Nuo to laiko jis tapo standartiniu metodu tiek rutininiuose tiek ir moksliniuose tyrimuose. Metodo privalumas yra tame, kad bandinio paruošimas yra labai paprastas it greitas. *ATR* yra infraraudo-



10.8 pav. Storo polimerinio bandinio ATR ir pralaidumo spektrai

160

nosios spinduliuotės atspindžio technika. *ATR* eksperimento metu nepriklausomai nuo tiriamojo bandinio storio gaunama spektrinė informacija tik iš kelių mikronų storio paviršinio sluoksnio. Tai iš esmės skiriasi tuo klasikinio pralaidumo spektrų registravimo eksperimento, kuriame spektrinė informacija yra gaunama iš viso bandinio. Klasikiniame pralaidumo eksperimente bandinių optinis tankis turi būti mažinamas, naudojant įvairius metodus - tirpinimą skaidriame tirpiklyje, plonų plėvelių formavimą arba taip vadinamos tablečių (*pallet*) technikos naudojimą. Storo polimerinio bandinio *ATR* ir pralaidumo spektrai yra pateikti 10.8 pav. *ATR* spektre visos spektrinės juostos yra nėra per daug intensyvios kai tuo tarpu pralaidumo spektre didžioji dalis spektrinių juostų yra per didelio intensyvumo ir dėlto jų kontūrai yra iškraipyti ir netinkami spektrinei analizei. *ATR* spektriniame eksperimente IR pluoštelis yra nukreipiamas į bandinio paviršių per visiško vidaus atspindžio optinį elementą (*ATR* prizmę), kurio lūžio rodiklis yra didesnis negu



10.9 pav. Spindulių pluoštelio eiga ATR prizmėje

tiriamojo bandinio. Spinduliuotė yra visiškai atspindima riboje tarp *ATR* prizmės ir bandinio. Kiekvieno atspindžio metu infraraudonoji spinduliuotė įsismelkia į bandinį ir yra selektyviai sugeriama. Spindulių pluoštelio eiga daugkartinio atspindžio ATR prizmėje



10.10 pav. Brėžinys, iliustruojantis vieno atspindžio ATR eksperimenta

yra grafiškai atvaizduota 10.9 pav. Tokiu būdu atsispindėjusioje spinduliuotėje yra informacija apie sugertį bandinyje. Elektromagnetinė banga, kuri įsismelkia į bandinį visiško vidaus atspindžio metu, yra vadinama gęstančiuoju lauku (*evanescent field*). Priklausomai nuo bandinio savybių *ATR* eksperimente gali būti naudojamos tiek daugkartinio atspindžio tiek ir vieno atspindžio prizmės. Pastarosios yra mažesnės ir pigesnės (žr. 10.10 pav.) Spinduliuotės pažeistasis vidaus atspindis gali būti stebimas tada, kai spinduliuotė sklindanti bet kokioje aplinkoje  $n_1$  pasiekia sąlyčio su optiškai retesne aplinka  $n_2$  ribą. Tam kritimo kampas  $\phi$  turi tenkinti tokį sąryšį:

$$\sin(\phi) \ge \frac{n_2}{n_1}.\tag{10.8}$$

Infraraudonosios spinduliuotės įsiskverbimo į bandinį gylis (*depth of penetration*) yra kiekybiškai nusakomas taip vadinamu Harrick sąryšiu:

$$d_{p} = \frac{\lambda}{2\pi n_{k} \sqrt{\sin^{2} \phi - \left(\frac{n_{b}}{n_{k}}\right)^{2}}},$$
(10.9)

čia  $\lambda$ - bangos ilgis,  $n_k$ - kristalo lūžio rodiklis,  $n_b$ - bandinio lūžio rodiklis  $\phi$ - spinduliuotės kritimo kampas.  $d_p$  nusako atstumą nuo aplinkų ribos iki taško, kuriame įsiskverbusio gęstančiojo lauko amplitudė sumažėja 2,7 kartų (žr. 10.11 pav.), o elektromagnetinės bangos intensyvumas sumažėja iki  $(1/e)^2$  t.y. yra lygus 13,5% kritusios bangos intensyvumo.



10.11 pav. Spinduliuotės įsismelkimas į bandinį iš ATR prizmės

Įsiskverbimo gylis *d*<sub>p</sub> priklauso nuo keleto parametrų:

- Kritimo kampo; Šis kampas priklauso nuo ATR priedėlio konstrukcijos. Egzistuoja priedėliai su keičiamu kritimo kampu. Tokios konstrukcijos priedėliuose įsiskverbimo gylį galima keisti 0,5-2,0 µm srityje.
- (II) ATR prizmės lūžio rodiklio; Kuo didesnis prizmės lūžio rodiklis tuo mažesnis įsiskverbimo gylis. ATR priedėliai su keičiama ATR prizme gali būti naudojami įsiskverbimo gylio keitimui.
- (III) Spinduliuotės bangos ilgio; Kuo didesnis spinduliuotės bangos ilgis tuo didesnis jos įsiskverbimo į bandinį gylis. Dėl šios aplinkybės ATR spektrai gerokai skiriasi nuo tų pačių medžiagų pralaidumo spektrų. Pralaidumo spektruose trumpabangėje spektro srityje spektrinių juostų intensyvumas yra didesnis negu ATR spektrų atitinkamų spektrinių juostų intensyvumas. Šiuolaikiniuose FTIR spektrometruose yra galimybė atlikti ATR spektrų intensyvumo korekcija jų vertimo į optinio tankio skalę metu.

 (IV) Dažniausiai naudojamų ATR prizmių įsiskverbimo gyliai yra pateikti 3 lentelėje.

10.3 lentelė. Įvairių *ATR* prizmių teoriškai suskaičiuoti įsiskverbimo gyliai ties 1000 cm<sup>-1</sup> bandiniui su lūžio rodikliu n=1,4

ATR prizmės	Lūžio rodiklis <i>n</i>	Įsiskverbimo gylis	Įsiskverbimo gylis
medžiaga	ties 1000 cm <sup>-1</sup>	$\phi = 45^{\circ}$	$\phi = 60^{\circ}$
Deimantas	2,4	1,66	1,04
Ge	4,0	0,65	0,50
Si	3,4	0,81	0,61
ZnSe	2,4	1,66	1,04
*AMTIR	2,5	1,46	0,96

<sup>\*</sup>- amorfinis Ge<sub>33</sub>As<sub>12</sub>Se<sub>55</sub>

Pasirenkant *ATR* prizmę tyrimams reikia atsižvelgti į eksperimentinius reikalavimus: (I) bandinio kietumą, (II) spektrinį intervalą, (III) įsiskverbimo gylį, (IV) hidroskopiškumą. Pvz. deimantas pagal kietumą yra universaliausia medžiaga *ATR* prizmei, tačiau jam yra būdinga stipri infraraudonosios spinduliuotės sugertis 2500-1600 cm<sup>-1</sup> spektrinėje srityje. Dauguma atveju tai nėra problema, nes didžioji dalis organinių molekulinių darinių neturi spektrinių sugerties juostų šioje srityje, ir todėl deimantinės *ATR* prizmės gali būti naudojamos tokių medžiagų IR sugerties spektrų tyrimuose. *ATR* prizmių gamybai naudojamų medžiagų pagrindinės optinės ir fizikinės charakteristikos yra pateiktos 10.4 lentelėje.

ATR prizmės me- džiaga	Spektrinė sritis, cm <sup>-1</sup>	Lūžio rodiklis <i>n</i>	Kietumas, MP
Ge	5000-550	4,01	7644
Si	5000-400	2,43	11270
ZnSe	20000-500	2,43	1274
ZnS	50000-770	2,25	2450
Deimantas	50000-2500 1600-0	3,42	88200
*AMTIR	11000-725	2,50	1666
**KRS-5	17000-250	2,38	392
*AMTIR **KRS-5	11000-725 17000-250	2,50 2,38	1666 392

10.4 lentelė. ATR prizmių medžiagų pagrindinės optinės ir fizikinės charakteristikos

- amorfinis Ge<sub>33</sub>As<sub>12</sub>Se<sub>55</sub>

\*\*- Til/TiBr

Svarbia ATR prizmių charakteristika yra prizmės medžiagos lūžio rodiklis. Jeigu lūžio rodiklis yra nedaug didesnis už tiriamo bandinio lūžio rodiklį, tai ATR eksperimento metu yra sunku išlaikyti sąlygą, kad IR spinduliuotė į riba ATR prizmė/bandinys visada kristų kampu didesniu už  $\phi_{kr}$ . Kadangi į prizmę krintančio IR spindulių pluoštelio nėra lygiagretūs, tai kai kuriems spinduliams kritimo kampas gali būti mažesnis už kritinį kritimo kampas. Tokiu atveju atsispindėjusiame pluoštelyje yra stebimi du reiškiniai -



10.12 pav. Didelio lūžio rodiklio bandinio - anglimi prisotintos gumos *ATR* spektrai, užregistruoti *FTIR* spektrometru su Ge ir deimanto *ATR* prizmėmis

ATR bei išorinis atspindys (*external reflectance*), tai yra toks spindulys, kuris vyksta riboje optiškai retesnė - optiškai tankesnė medžiaga . Išoriniam atspindžiui yra būdinga "išvestinės" tipo spektrinių kontūrų atsiradimas. 10.12 pav. yra pateiktas didelio lūžio rodiklio bandinio - anglimi prisotintos gumos ATR spektrai, užregistruoti FTIR spektrometru su Ge ir deimanto ATR prizmėmis. Germanio ATR prizmės, kurios lūžio rodiklis n=4,01, atveju visiems spinduliams yra tenkinam visiškojo pažeisto vidaus atspindžio sąlyga ir gaunamas geros kokybės ATR spektras. Deimanto ATR prizmės atveju, kai prizmės lūžio rodiklis n=2,4 yra tik ne daug didesnis už bandinio lūžio rodiklį, ne visiems spinduliams yra tenkinama pažeisto visiško vidaus atspindžio sąlyga. To rezultate ATR spektre yra stebimi "išvestinės" formos spektriniai kontūrai.



10.13 pav. Tipinė ATR prizmės FTIR spektrometre apšvietimo schema

Šio efekto galima išvengti didinant spinduliuotės kritimo kampą. Tai galima daryti ne visuose *ATR* priedeliuose. Komerciniu būdu yra gaminami tiek fiksuoto tiek keičiame kritimo kampo *FTIR* spektrometrų *ATR* priedėliai. Principinė *ATR* priedėlio schema yra pateikta 10.13 pav. Visiems priedėlių konstrukcijoms yra būdinga tai, kad krintantis į *ATR* spinduliuotės pluoštelis nėra lygiagretus. Efektyvusis spinduliuotės sklidimo medžiagoje kelio ilgis priklauso nuo *ATR* prizmės tipo, jos gabaritų bei spinduliuotės kritimo kampo. Lygiagretaus gretasienio formos *ATR* prizmės, prie kurios abiejų pusių yra prispaustas bandinys, atveju atspindžių skaičius gali būti apskaičiuotas pagal tokią formulę:

$$N = \frac{l}{dtg\phi},\tag{10.9}$$

čia l - prizmės pagrindo ilgis, d - prizmės storis,  $\phi$  - kritimo kampas. Pvz. standartinės pramoniniu būdu gaminamos prizmės ilgis yra 80 mm, o storis - 4 mm. Krintant spinduliuotei į tokią prizmę 45<sup>0</sup> kampu atspindžių skaičius yra 20. Efektyvusis spinduliuotės sklidimo medžiagoje kelio ilgis yra lygus:

$$d_e = Nd_p = N \frac{\lambda}{2\pi n_k \sqrt{\sin^2 \phi \cdot \left(\frac{n_b}{n_k}\right)^2}}.$$
(10.10)

Pramoniniu būdu yra gaminamos tiek vieno atspindžio tiek ir daugkartinio atspindžio *ATR* prizmės. Naudojant daugkartinio atspindžio *ATR* prizmes yra gaunamas geresnis registruojamų spektrų signalo/triukšmo santykis. Registruojant *ATR* spektrus nesant galimybės naudoti daugkartinio atspindžio *ATR* prizmę, spektro signalo/triukšmo santykį galima padidinti prailginant spektrų registravimo laiką. To paties bandinio *ATR* spektrai, gauti panaudojant daugkartinio ir vieno atspindžio ATR prizmes, yra pateikti 10.14 pav.



10.14 pav. Limonadinio gėrimo ATR spektrai užregistruoti naudojant 1 ir 10 atspindžių ATR prizmes

Registruojant bandinių *ATR* spektrus yra labai svarbu užtikrinti gerą mechaninį kontaktą tarp bandinio ir *ATR* prizmės. Tai pasiekiama mechaniškai prispaudžiant bandi-

nį prie prizmės. Kietų bandinių atveju kartais tai yra sunku realizuoti. Stipriai spaudžiant tokius bandinius prie prizmės galima pažeisti jos paviršių. Tokių bandinių *ATR* spektrų registravimui yra tinkamiausia deimantinė *ATR* prizmė. Gero mechaninio kontakto problema kartais iškila ir minkštiems porėtiems bandiniams. Šiuo atveju mechaninio kontakto pagerinimui reikia panaudoti papildomą slėgį. Tipinis tokio bandinio pavyzdys yra muilo putos. Natūralių ir suslėgtų muilo putų *ATR* spektrai yra pateikti 10.15 pav.



10.15 pav. Porėto muilo bandinio *ATR* spektrai, užregistruoti be papildomo slėgio ir naudojant papildomą slėgį

## 11. RAMANO SKLAIDOS SPEKTRŲ REGISTRAVIMAS

Nors Ramano spektrometrija savo informatyvumu nenusileidžia infraraudonosios sugerties spektrometrijai, tačiau ilgą laiką šis fizikinis metodas medžiagotyroje buvo naudojamas žymiai rečiau, negu IR spektrometrija. Ir tiktai septinto dešimtmečio pradžioje, rinkoje atsiradus didelės galios viendažnės šviesos šaltiniams - lazeriams, padėtis iš esmės pasikeitė. Dabartiniu metu šie abu metodai yra lygiaverčiai, nors Ramano spektrų registravimas, lyginant su IR sugerties spektrų registravimu, tebelieka sudėtingesnis, ir dažnai spektrų kokybė priklauso nuo eksperimentatoriaus įgūdžių ir patirties. Šiame skyriuje trumpai yra apžvelgti Ramano spektrų registravimo būdai ir ypatumai.

## 11.1. RAMANO SKLAIDOS ŽADINIMAS

Norint užregistruoti medžiagos Ramano sklaidos spektrą, reikia bandinį apšviesti viendažne spinduliuote, o išsklaidytą šviesą analizuoti optine sistema, susidedančia iš monochromatoriaus ar polichromatoriaus ir imtuvo. Ramano spektrų žadinimui geriausiai tinka nuolatinės arba kvazinuolatinės veikos didelės galios lazeriai, spinduliuojantys regimojoje arba artimojoje infraraudonojoje elektromagnetinių bangų srityje. Populiariausi – dujiniai He-Ne, Ar<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup> ir kietakūniai YAG lazeriai. Ramano sklaidos žadinimui dažniausiai naudojamų lazerių charakteristikos yra pateiktos 11.1 lentelėje.

Lazeris	$\lambda$ , nm	$P_{max}$ , mW	Lazeris	λ, nm	$P_{max}$ , mW
$Ar^+$	454,5	100	Kr <sup>+</sup>	647,1	500
	457,9	200		676,4	120
	465,8	150			
	472,7	200	He-Ne	632,8	100
	476,5	500			
	488,0	2000	YAG:Nd <sup>3+</sup>	1046	500
	496,5	600			
	501,7	300			
	514,5	2500			

11.1 lentelė Lazeriniuose Ramano spektrometruose naudojamų lazerių pagrindinės charakteristikos

Lazerio spindulio pluoštelio skersmuo siekia iki kelių milimetrų. Norint padidinti bandinio apšvitą, lazerinės spinduliuotės kelyje židinio nuotolio atstumu nuo bandinio yra patalpinamas glaudžiamasis lęšis. Naudojant lęšį, gaunama, kad bandinio apšviesto plotelio skersmuo *d* yra gerokai mažesnis už lazerinio pluoštelio skersmenį *d*<sub>l</sub>:

$$d = \frac{\lambda f}{\pi d_1},\tag{11.1}$$

čia f yra lęšio židinio nuotolis ir  $\lambda$  - lazerio spinduliuotės bangos ilgis. Naudojant 5 cm židinio nuotolio lęšį, argono joninio lazerio 514,5 nm bangos ilgio spinduliuote, apšviesto bandinio plotelio skersmuo yra tik 10 µm. Išsklaidyta šviesa, panaudojant kelių lęšių sistemą, nukreipiama į monochromatoriaus (ar polichromatoriaus) įėjimo plyšį. Kadangi fokusuotos lazerinės spinduliuotės pluoštelio skersmuo yra labai mažas, tai Ramano spektrų registravimui reikalingas nedidelis medžiagos kiekis. Priklausomai nuo tiriamos medžiagos agregatinės būsenos, yra naudojami įvairūs spektrų žadinimo metodai. Tipinių žadinimo optinių schemų pavyzdžiai yra pateikti 11.1 pav.

Skystųjų skaidrių bandinių Ramano spektrų žadinimui dažniausiai yra naudoja-



 1.1 pav. Bandinių apšvietimo lazeriniame Ramano spektrometre schemos: (a), (b) - skystas bandinys; (c) - skystas arba kietas bandinys; (d) - kietas bandinys; (e)- dujinis bandinys

mos schemos (a) arba (b), kietųjų bandinių Ramano spektrų žadinimui- (c) ir (d), o dujinių bandinių – (e). Jeigu kietasis bandinys yra skaidrus, tai jo Ramano spektrai gali būti taip pat žadinami ir pagal (a) ir (b) schemas. Skystųjų bandinių Ramano spektrų žadinimui labai patogi yra (b) schema, kadangi šiuo atveju žadinimas vyksta per kiuvetes šoninę sienelę, tai kiuvete gali būti naudojamas bet koks laboratorinis stiklinis vamzdelis su užlydytais galais. Registruojant skysčių Ramano spektrus, geriausia naudoti vakuumuotas ir sandariai užlydytas kiuvetes. Priešingu atveju bandiniui kaistant žadinimo vietoje, jame prasideda oro burbulų formavimasis, o lazerinės spinduliuotės atspindžiai nuo judančių burbulų gali būti papildomo triukšmo registruojamoje spektrogramoje šaltiniu. Taipogi, patartina prieš spektrų registravimą bandinius išvalyti nuo liuminescuojančių priemaišų vakuuminės distiliacijos arba sublimacijos metodais. Įvairiems kietiems bandiniams, sutrintiems į miltelius, būdingas labai intensyvus difuzinis atspindis. Šiuo atveju patartina naudoti (d) schemą (180<sup>0</sup> žadinimo geometrija).

Kadangi dujiniame bandinyje Ramano sklaida yra silpna, Ramano spektrų žadinimui vienkartinio lazerinio pluoštelio kritimo į bandinį nepakanka. Siekiant sustiprinti signalą, realizuojamas (panaudojant veidrodžius) daugkartinis lazerinės spinduliuotės sklidimas per kiuvetę su bandiniu. Siekiant sumažinti nuostolius dėl atspindžių kiuvetės langeliuose, pastarieji yra įtvirtinti Briusterio kampu.

## **11.2. GARDELINIAI MONOCHROMATORIAI**

Tipinė lazerinio Ramano spektrometro su dvigubu gardeliniu monochromatoriumi principinė optinė schema yra pateikta 11.2 pav. Šiame spektrometre abu monochromatoriai yra orientuoti vienas kito atžvilgiu taip, kad jų kampinės dispersijos susisumuotų. Toks dviejų monochromatorių nuoseklus sujungimas yra vadinamas Černi ir Turnerio (Czerny-Turner) schema. Naudojant šią schemą, pramoniniu būdu yra pagaminta visa eilė Ramano spektrometrų. Paminėtini yra  $\mathcal{J}OMO$  (Sankt Peterburgas) gamybos spektrometrai  $\mathcal{A}\Phi C$ -12,  $\mathcal{A}\Phi C$ -24 ir  $\mathcal{A}\Phi C$ -52 - bent 3 ar 4 tokio tipo spektrometrai yra tebenaudojami ir Lietuvoje.



11.2 pav. Lazerinio Ramano spektrometro principinė optinė schema. Dvigubas gardelinis monochromatorius yra sukonstruotas pagal Černi ir Turnerio (Czerny-Turner) schemą

Kadangi Ramano sklaidos spektrinės juostos yra labai silpnos, tai monochromatoriuje išsklaidytos lazerio spinduliuotės stipris yra svarbus parametras Ramano spektrometre, nusakantis pastarojo kokybę. Tai yra viena iš svarbiausių priežasčių, kodėl juose yra naudojami dvigubi ar net trigubi monochromatoriai.

Svarbus spektrometro elementas yra jame naudojamos difrakcinės gardelės. Kadangi Ramano spektrai dažniausiai yra žadinami regimosios šviesos lazerine spinduliuote (žr. 11.1 lentelę), todėl spektrometruose yra naudojamos 600-1800 rėžių/mm gardelės. Spektrai registruojami, sukant gardeles žingsniniais varikliais ir sinchroniškai nuskaitant į imtuvą patenkančią spektrinę informaciją. Žingsninių variklių valdymas bei spektrinės informacijos nuskaitymas atliekamas, panaudojant kompiuterį. Kadangi Ramano sklaidos stipris yra mažas, tai kiekvieno spektrogramos taško matavimo trukmė yra gana didelė ir siekia 1 – 10 s. Gardelinių Ramano spektrometrų aparatinės funkcijos plotis yra didesnis už 0,1-0,5 cm<sup>-1</sup>, todėl net registruojant apžvalginius spektrus, spektrogramos taškų skaičius neviršija 4000. Esant tokiam mažam spektrinės informacijos srautui bei spektrogramos taškų skaičiui, Ramano spektrometro valdymui naudojamam kompiuteriui nėra keliami aukšti reikalavimai ir tokiam valdymui pilnutinai pakanka standartinio PC AT tipo kompiuterio.

Registruojant Ramano sklaidos spektrus, labai svarbu išsklaidyta šviesa optimaliai apšviesti monochromatoriaus įėjimo plyšį. Tam yra naudojama dviejų (dažniausiai vienodo židinio nuotolio) lęšių sistema. Pirmasis lęšis nuo bandinio turi būti nutolęs lęšio židinio nuotoliu, ir tarp lęšių, ten kur išsklaidytos spinduliuotės pluoštelis lygiagretus, yra patalpinamas analizatorius (poliarizatorius), reikalingas Ramano spektrinių juostų depoliarizacijos laipsnio matavimui. Svarbu tinkamai parinkti antrąjį lęšį. Jo *f*-skaičius (tai yra lęšio židinio nuotolio ir jo skersmens santykis) turi būti toks pat, kaip ir monochromatoriaus *f*-skaičius. Tik tokiu atveju realizuojama maksimali monochromatoriaus skyra, ir minimaliai sumažinamas monochromatoriuje išsklaidytos parazitinės lazerinės spinduliuotės stipris.

Net ir teisingai apšvietus Ramano spektrometro įėjimo plyšį, dalis lazerinės spinduliuotės yra išbarstoma ant monochromatorių veidrodžių bei gardelių paviršių ir patenka į imtuvą. Parazitinės spinduliuotės, kuri pasiekia imtuvą, lygis yra labai svarbus parametras, registruojant žemadažnius ( $\Delta \nu \leq 200 \ cm^{-1}$ ) Ramano spektrus. Pavyzdžiui, registruojant kietų bandinių, esančių miltelių pavidale, žemo dažnio Ramano spektrus, retai kada pavyksta užregistruoti spektrines juostas su  $\Delta \nu \leq 50 \ cm^{-1}$ .

Imtuvas Ramano spektrometre yra fotodaugintuvas. Svarbūs fotodaugintuvų parametrai – tai spektrinė darbo sritis, triukšmų lygis, jautris. Aušinant fotodaugintuvą, jo triukšmų lygis gali būti gerokai sumažintas. Šiuo metu kai kurios firmos gamina skystu azotu aušinamus fotodaugintuvus, kurie gali registruoti pavienius fotonus, o jų tamsiniai triukšmai yra tik keletas fotonų per sekundę. Signalai iš fotodaugintuvo yra sustiprinami, naudojant nuolatinės srovės stiprintuvą arba impulsinį fotonų skaičiavimo įrenginį.

Ramano spektruose fizikinę prasmę turi ne spektrinių juostų padėtys bangų ilgių ar bangos skaičių skalėje, o jų poslinkiai Reilėjaus sklaidos spektrinės juostos atžvilgiu. Dažniausiai yra nustatomi Ramano spektrinių juostų bangos skaičių poslinkiai. Deja, šie poslinkiai nėra tiesiškai susiję su monochromatoriaus gardelių posūkio kampu (ir taip pat su gardeles sukančio žingsninio variklio žingsnių skaičiumi), todėl, norint tiksliai nustatyti spektrinių Ramano juostų padėtis, naudojami įvairus etaloniniai spektrai.

Žadinant Ramano spektrus argono joninio lazerio spinduliuote, labai patogu etalonu naudoti argono plazmos spinduliavimo spektrines linijas. Tam, užregistravus tiriamo bandinio Ramano sklaidos spektrą, išjustiruojamas lazeris ir, nekeičiant kitų eksperimento sąlygų, yra registruojamas argono plazmos spinduliavimo spektras. Lyginant abi spektrogramas, surandamos tikslios tiriamojo spektro spektrinių juostų padėtys. Argono plazmos spinduliavimo spektrinių linijų, naudojamų Ramano spektrometrų kalibravimui, charakteristikos yra pateiktos 11.2 lentelėje. Kalibravimui taip pat patogu naudoti neono plazmos spinduliavimo spektrines linijas, tam užrašius bet kokios buitinės neoninės lemputės spinduliavimo spektrą.

Ι,	λ, nm	$\widetilde{v}$ , cm <sup>-1</sup>	$\widetilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	$\widetilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>
sant.vnt.	(ore)	(vakuume)	$(\lambda_{\check{Z}} = 488.0 \text{ nm})$	$(\lambda_{\check{Z}} = 514.5 \text{ nm})$
5000	487,9860	20486,67	0	
200	488,9033	20448,23	38,4	
130	490,4753	20382,70	104,0	
970	493,3206	20265,13	221,5	
14	494,2915	20225,33	261,3	
10	495,5111	20175,53	311,1	
960	496,5073	20135,07	351,6	
330	497,2157	20106,39	380,3	
1500	500,9334	19957,16	529,5	
620	501,7160	19926,03	560,6	
1400	506,2036	19749,39	737,3	
10	509,0496	19638,98	847,7	
360	514,1790	19443,06	1043,6	
1000	514,5319	19429,73	1056,9	0
8	516,2745	19364,14	1122,5	65,6
38	516,5774	19352,79	1133,9	76,9
41	517,6233	19313,69	1173,0	116,0
20	521,6816	19163,44	1323,2	266,3
150	528,6895	18909,43	1577,2	520,3
12	530,5690	18842,45	1644,2	587,3
18	539,7522	18521,87	1964,8	907,9
11	540,2604	18504,45	1982,2	925,3
12	540,7348	18488,21	1998,5	941,5
19	545,4307	18329,04	2157,6	1100,7
14	549,5876	18190,47	2296,2	1239,3
14	549,8185	18182,76	2303,9	1247,0
14	550,0334	18175,66	2311,0	1254,1
22	555,4050	17999,88	2486,8	1429,8
30	555,87031	17984,81	2501,9	1444,9

11.2 lentelė. Argono plazmos spektrinės linijos, naudojamos Ramano spektrometrų kalibravimui

Pagrindinis monochromatorinių Ramano spektrometrų trūkumas yra tai, kad vienu metu yra registruojama spektrinė informacija tik labai siauroje spektrinėje srityje. Visas spektras užregistruojamas, iš lėto sukant monochromatorių gardeles. Apžvalginio Ramano spektro registravimas standartinėje virpesinės spektrometrijos spektrinėje srityje 20-4000 cm<sup>-1</sup> trunka iki 60 min. Registruojant dujinių bandinių Ramano spektrus, registravimo trukmė gali išaugti iki 5-10 valandų. Registravimo trukmę galima iš esmės sumažinti, Ramano spektrometre vietoje monochromatoriaus naudojant polichromatorių.

## 11.3. DAUGIAKANALIAI GARDELINIAI RAMANO SPEKTROMETRAI

Klasikinis daugiakanalis (polichromatinis) Ramano spektrometras – tai spektrografas. Prizminiai ir gardeliniai spektrografai buvo plačiai naudojami Ramano spektroskopijos vystymosi pradžioje, tačiau, atsiradus tokiems jautriems imtuvams kaip fotodaugintuvai, monochromatoriniai gardeliniai Ramano spektrometrai pasidarė populiaresni už spektrografinius Ramano prietaisus ir greitai pastaruosius visiškai išstūmė iš rinkos. Tačiau aštunto dešimtmečio pradžioje, pasirodžius pramoninės gamybos daugiakanaliams kietakūniams imtuvams, polichromatoriai vėl išpopuliarėjo Ramano spektrometrijoje. Pirmuoju daugiakanaliu imtuvu buvo taip vadinamos *Vidicon* kameros, kuriuose spektrinė informacija nuo fotodiodinės matricos buvo nuskaitoma, panaudojant skenuojantį elektronų pluoštelį. Šias kameras pakeitė kietakūnės fotodiodinės liniuotės, o pastarąsias – daugiakanaliai, taip vadinami krūvio perkėlimo įrenginiai (*charge coupled devices-CCD*'s). Kadangi vien tik *CCD* matricos yra naudojamos šiuolaikiniuose daugiakanaliuose Ramano spektruometruose, tai tik šie daugiakanaliai imtuvai yra trumpai aptarti šiame leidinyje.

CCD matricų technologija pradėjo vystytis dėl jų plataus taikymo video kamerose. Fotojautri CCD kamerų sritis yra suskirstyta į 30x30 µm dydžio elementus (angl. *pixels*), sudarytus iš silicio fotoimtuvų. Silicio vidinio fotoefekto kvantinis našumas yra didelis, ir krūvis dėl elektroninių skylių gali būti kaupiamas labai efektyviai. CCD matricos nuo fotodiodinių matricų skiriasi informacijos nuskaitymo mechanizmu. Informacija CCD matricose nuskaitoma taip: pirmasis žemiausios eilutės elementas nuskaitomas, keitikliais pakeičiant krūvį į įtampą, o pastarąją į skaitmeninį dvejetainį kodą. Vėliau krūviai apatinės eilutės elementuose nuosekliai yra paslenkami per vieną poziciją, užpildant pirmąjį elementą, o spektrinė informaciją šiame elemente yra vėl nuskaitoma. Kai, kartojant nuskaitymo ir krūvių paslinkimo procesus, yra nuskaitoma visa apatinė eilutė, krūviai kitose eilutėse yra paslenkami viena eilute žemyn ir nuskaitymo procesas tęsiamas tol, kol nuskaitoma visa CCD matrica. Aišku, kad tokiame prietaise krūvio poslinkio proceso patikimumas turi būti aukštas ir siekia 0,99999, nes šiuolaikinės CCD matricos turi iki 1000X300 elementų ir vieno elemento krūvis prieš jį nuskaitant gali būti perslinktas daugiau negu 1000 kartų.

Kadangi dispersiniuose polichromatoriuose šviesos pluoštelis yra išskleidžiamas tik viena koordinate, tai, naudojant tokiame prietaise imtuvą - *CCD* matricą, pakanka tik vienos jos eilutės. *CCD* kameros eilutės ilgis yra 2-3 cm ir joje būna iki 1000 fotodiodinių elementų. Realiuose eksperimentuose vienu metu yra panaudojami visi *CCD* kameros stulpelių elementai, ir tokiu būdu yra padidinamas tokio imtuvo jautrumas. *CCD* mikroschemos jautrumas taip pat gali būti padidintas, mechaniškai suploninus silicio sluoksnio storį. Taip apdirbtos *CCD* kameros elementai gali detektuoti pavienius fotonus - t.y., jų jautris prilygsta fotodaugintuvų jautriui.

Naudojant *CCD* kamerą gardeliniuose polichromatoriuose, atskirų jos fotodiodinių elementų geometrinė padėtis eilutėje nėra tiesiškai susijusi nei su bangos ilgiu, nei su bangos skaičiumi, todėl norint užregistruotą spektrinę informaciją pateikti bangos ilgių arba bangos skaičių skalėje, reikia ją matematiškai apdoroti.

## 11.4. RAMANO FURJĖ SPEKTROMETRAI

IR Furjė spektrofotometrų privalumai, lyginant juos su dispersiniais prietaisais, yra akivaizdūs. Panašių privalumų galima tikėtis ir Furjė Ramano prietaisuose. Deja, dėl įvairių techninių problemų pirmieji Furjė Ramano spektrometrai buvo sukurti tik devinto dešimtmečio pradžioje. Pagaminti interferometrą, dirbantį regimojoje spektro srityje, yra žymiai sunkiau, negu pagaminti interferometrą infraraudonajai spinduliuotei. Norint, kad regimosios šviesos interferencinis vaizdas nebūtų iškraipytas, judančio intrferometro veidrodžio plokštumos kampo pokyčiai jo judėjimo krypties atžvilgiu turi būti bent dešimt kartų mažesni negu šio kampo leistini pokyčiai interferometro naudojamo infraraudonojoje srityje atveju. Tam turi būti naudojama labai aukšto tikslumo mechanika. Dar daugiau, lazerio, naudojamo judančio veidrodžio padėties nustatymui bet kuriuo laiko momentu, bangos ilgis turi būti mažesnis už tiriamos spinduliuotės bangos ilgį. Vadinasi, interferometre, naudojamame regimojoje spektro srityje, judančio veidrodžio padėtis turi būti nustatoma ultravioletine viendažne spinduliuote. Dėl šių priežasčių pramoniniai Fur-



11.3 pav. Furjė Ramano spektrometro optinė schema. L – ND: YAG lazeris; B – bandinys; PV – parabolinis veidrodis; F – filtras; SD – spinduliuotės daliklis; FV, JV – fiksuotas ir judantis veidrodžiai, D - imtuvas

jė Ramano spektrometrai yra gaminami tik darbui infraraudonojoje spektro srityje. Ramano sklaidos spinduliuotės stipris yra atvirkščiai proporcingas žadinančios spinduliuotės bangos ilgio ketvirtajam laipsniui, todėl šie spektrometrai yra pritaikyti darbui artimojoje infraraudonoje srityje.

Principinė optinė Furjė Ramano spektrometro schema yra pateikta 11.3 pav. Ramano spektrų žadinimui šiuose spektrometruose yra naudojami nuolatinės veikos kietakūniai YAG:Nd<sup>3+</sup> lazeriai, kurių spinduliuotės bangos ilgis yra 1,064 µm. Interferogramų registravimui tokiame spektrometre yra naudojami InGaAs puslaidininkiniai imtuvai.

Labai didelis Furjė Ramano spektrometrų, dirbančių artimojoje infraraudonojoje srityje, privalumas yra tai, kad juose dažnai pavyksta iš esmės sumažinti bandinio fluorescencijos intensyvumą ir tuo pačiu gerokai praplėsti Ramano spektroskopijos tyrimo objektų klasę. Naudojant tokius prietaisus, įmanoma užregistruoti net tokių stipriai fluorescuojančių dažų kaip rodamino-G Ramano sklaidos spektrą. Furjė Ramano spektroskopija turi ir trūkumų. Nėra lengva tokiose spektrometruose išvengti intensyvios lazerinės spinduliuotės, pasiekiančios imtuvą. Ši problema yra sprendžiama, naudojant įvairius filtrus, kurie, užblokuodami lazerinį signalą, tuo pačiu užblokuoja ir žemų dažnių Ramano sritį. Šiais spektrometrais negalima registruoti žemesnėje negu 150 cm<sup>-1</sup> Ramano poslinkių srityje. Šioje spektrinėje srityje dažnai yra spektrinės juostos, sąlygotos kristalų fononų, molekulių libracinių virpesių bei vidinių molekulės sukamųjų judesių. Šie vyksmai molekulinėse sistemose dažnai domina fizikus ir, deja, jų tyrimui Furjė Ramano spektrometrija negali būti efektyviai taikoma. Dažniausiai tas pats interferencinis prietaisas, automatiškai pakeitus kai kuriuos optinius elementus, yra panaudojamas to paties bandinio IR sugerties ir Ramano sklaidos spektrų registravimui. Tai labai palengvina virpesinių spektrų analizę, nes ir Ramano, ir IR spektrai yra užregistruojami, naudojant tą patį interferometrą, bei spektriniai duomenys yra gaunami tuo pačiu skaitmeniniu formatu.

# 12. INFRARAUDONOSIOS SUGERTIES ŽEMOSIOSE TEMPERATŪROSE SPEKTROMETRIJA

Įprastinės temperatūros (300-77 K) molekulinių darinių infraraudonosios sugerties spektrai yra gana sudėtingi. Spektrinės juostos išplitę ir persikloję. Tam yra keletas priežasčių. Dujiname būvyje esančių molekulių spektrai yra sudėtingi nes tokiomis eksperimento sąlygomis yra užpildyti aukštesni rotaciniai energijos lygmenys. Galimi virpesiniai-rotaciniai šuoliai iš daugelio rotacinių lygmenų, todėl spektre stebima sudėtinga virpesinė juosta sudaryta iš išskirtų, dalinai išskirtų ar pilnai persiklojusių rotacinių linijų. Mažinant temperatūrą, sužadintų lygmenų užpilda mažėja, todėl galimi šuoliai tik iš žemiausių rotacinių lygmenų ir to pasėkoje supaprastėja stebimos virpesinės juostos rotacinė struktūra. Kita labai svarbi virpesinių spektrinių juostų išplitimo priežastis tiriamųjų molekulių tarpusavio sąveikos bei sąveikos su aplinka. Šias sąveikas taip pat galima mažinti taikant žemųjų temperatūrų spektrinius metodus. Pagal tiriamos medžiagos agregatinį būvį žemose temperatūrose ir naudojamus eksperimentinius metodus galima išskirti tris žemos temperatūros spektrinio eksperimento tipus: (I) kietųjų kūnų žemos temperatūros spektrometrija, (II) žemos temperatūros dujų spektrometrija ir (III) inertinėse terpėse izoliuotų molekulių (matricinės izoliacijos) spektrometrija.

## 12.1. MATRICINĖ IZOLIACIJA

Matricinės izoliacijos metodas labai dažnai taikomas spektrometriniuose tyrimuose. Šis metodas pirmą kartą pasiūlytas *G. C. Pimentel* 1954 metais. Pirmiausia jis buvo taikomas labai aktyvių medžiagų, tokių kaip radikalai, tyrimams. *Pimentel* aprašytas matricinės izoliacijos metodas buvo skirtas izoliuoti aktyvias molekules kieto būvio inertinėje medžiagoje (matricoje), kuri gali būti kristalinė arba amorfinė. Jeigu tokios inertinės aplinkos temperatūra yra pakankamai žema, matricoje izoliuotų molekulių difuzija negalima. Taip chemiškai aktyvi molekulė efektyviai izoliuojama neaktyvioje aplinkoje. Šis metodas vėliau buvo pritaikytas ir labai nestabilių molekulinių kompleksų tyrimui.

Taikant matricinės izoliacijos metodą tiriamoji molekulė patalpinama į atšaldytų inertinių dujų kristalinę gardelę arba amorfinę aplinką. Tiriamosios medžiagos ir dujų molekulių santykis parenkamas taip, kad tiriamoji molekulė būtų pilnai apsupta dujų molekulų. Taikant šį metodą labai sumažėja registruojamų spektrinių juostos pločiai. Izoliuotų inertinių dujų matricose medžiagų IR sugerties spektrinių juostų pločiai neviršija 5 cm<sup>-1</sup>. Dujiniame arba skystame būvyje esančių medžiagų spektrinės juostos gali būti kelių dešimčių atvirkštinių centimetrų pločio. Taikant matricinės izoliacijos metodą galima atskirti greta esančias spektrines juostas, kurios būna pilnai ar dalinai persiklojusios dujinių arba kondensuotų bandinių IR sugerties spektruose. Taip pat šio metodo naudojimas įgalina tiksliau nustatyti pagrindinių virpesių centrinius dažnius (arba bangos skaičius).

Bandiniai, izoliuoti inertinių dujų matricoje, paruošiami kondensuojant matricinių dujų ir tiriamosios medžiagos garus ant atšaldyto (paprastai 20 - 5 K) paviršiaus: spinduliuotei laidaus langelio arba veidrodžio. Matricos ir tiriamųjų molekulių santykis yra  $10^2$  -  $10^5$  intervale, todėl tiriamosios medžiagos molekulių tarpusavio sąveika yra labai nedidelė. Ruošiant bandinį temperatūra kriostate turi būti bent 0,5 laipsnio žemesnė už temperatūrą, kurioje prasideda matricos difuzija. Slėgis kriostate turi neviršyti  $10^{-6}$  milibarų. Tokiu būdu paruoštas bandinys dažnai pasižymi didele spinduliuotės sklaida. Siekiant gauti kuo mažiau spinduliuotę sklaidantį bandinį parenkamas nedidelis matricos nusodinimo greitis (1,5 - 12 milimolių per valandą).

IR spektrų registravimui reikalingi nedideli medžiagos kiekiai – nuo kelių iki kelių šimtų mikromolių. Paruošus standartinį matricinį bandinį, kuriame bandinio ir matricinių dujų (B/M) santykis yra 1:1000, gaunamas keleto arba net keliasdešimties milimolių bandinys. Todėl bandinio paruošimas dažnai trunka nuo 2 iki 10 valandų.

Daugeliu atveju medžiagai, izoliuotai kietoje žemos temperatūros inertinėje aplinkoje, gali būti taikomas šaltų praretintų dujų modelis. Šiame modelyje laikoma, kad tiriamoji medžiaga yra idealiosios dujos ir molekulė sugeria arba spinduliuoja energiją, nesusidurdama su kitomis molekulėmis. Tokios sąlygos realizuojamos, esant slėgiams žemesniems nei  $10^{-3}$  mbar, šių dujų spektrai atitinka laisvų molekulių spektrus. Stebimos molekulės, izoliuotos matricoje ir esančios dujinėje fazėje, infraraudonosios sugerties spektrai yra labai panašūs. Tačiau žemoje temperatūroje sugerties spektras yra žymiai paprastesnis, nes žemoje temperatūroje užpildyti tik žemiausi energijos lygmenųs. Nedidelis rotacinių spektrinių juostų skaičius (10 K temperatūroje rotacinių lygmenų užpilda siekia tik iki *j*=5) sąlygoja siauras virpesines-rotacines spektrines juostas. Virpesinių ir rotacinių energijos lygmenų užpildos priklausomybė nuo temperatūros aprašoma:

$$N_i = N_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}\right), \qquad (12.1)$$

čia  $N_i$  – i-tojo lygmens užpilda,  $N_0$  – žemiausio lygmens užpilda,  $\varepsilon$  - lygmens energija, k – Bolcmano konstanta, o T – absoliutinė temperatūra.

Taikant šaltųjų dujų modelį, neatsižvelgiama į matricos ir bandinio molekulių sąveiką. Tačiau, nors ir labai maža, ji duoda tam tikrą įnašą, ir dėl to virpesinis spektras šiek tiek pakinta. Dažnai šis pokytis yra vadinamas matriciniu poslinkiu.

Didelių molekulių judėjimas sukimasis terpėje yra labai apribotas, todėl tiktai mažų molekulių sukimasis gali įtakoti spektrinių juostų formą. Molekulių judėjimą labai įtakoja sąveika su matricos gardele. Iš IR spektrų nustatyta, kad toks sukimasis galimas H<sub>2</sub>O ir D<sub>2</sub>O molekulėms kieto neono matricoje, tačiau neįmanomas azoto matricoje.

Vakuuminė bandinių paruošimo sistema yra neatskiriama žemųjų temperatūrų eksperimento molekulių spektrometrijoje dalis. Vakuuminės sistemos bandinių paruošimui dažniausiai yra gaminamos iš *pirex* tipo stiklo. Standartinė vakuuminė sistema yra sudaryta iš 6-10 išvadų su vakuuminiais kranais bei kelių balastinių tūrių tiriamų dujų arba jų mišinių paruošimui. Šie balastiniai tūriai būna 2-3 litrų talpos. Tokio tūrio dujinių medžiagų kiekio pakanka dujinį bandinio ar kieto bandinio paruošimui. Pačios vakuuminės linijos tūris siekia 3-4 litrus. Vakuumo palaikymui vakuuminėse linijose yra naudojami trijų tipų siurbliai. Žemam vakuumui (t.y. kai slėgis yra didesnis negu 10<sup>-3</sup> mbar) pasiekti yra naudojami mechaniniai taip vadinami rotoriniai siurbliai. Aukštam vakuumas  $(P < 10^{-3} \text{ mbar})$  pasiekiamas, vakuumavimo metu nuosekliai rotaciniam siurbliui paiungus difuzini siurbli. Difuzinis siurblys veikia taip. Speciali didelio tankio alyva difuziniame siurblyje pastoviai kaitinama garuoja . Alyvos lašeliai "pagauna" vakuumuojamo tūrio dujų molekules. Pastarosios kondensuojasi ant alyvos lašelių ir yra nusodinamos į skystos vakuuminės alvvos rezervuara. Iš šio rezervuaro jos atsiurbiamos rotaciniu vakuuminiu siurbliu. Dauguma mokslinių laboratorijų šiuo metu vietoje difuzinių siurblių naudoja taip vadinamus turbomolekulinius siurblius, kuriuose aukštas vakuumavimo efektyvumas pasiekiamas dideliu greičiu sukant turbiną.

Darbo metu vakuumas vakuuminėje sistemoje gali kisti labai plačiame intervale. Yra daug slėgio matavimo metodų, tačiau kiekvienu metodu galima matuoti neplatų slėgio intervalą. Todėl vakuuminėse sistemose visada naudojami keli slėgio matuokliai. Slėgio intervale 1-10<sup>-2</sup> bar dažniausiai yra naudojami manometriniai arba gyvsidabrio manometrai. Mažesniam slėgiui intervale 10-10<sup>-3</sup> mbar yra naudojami termoporiniai slėgio matuokliai. Termoporos įšilimas priklauso nuo dujų, esančių tarp termoporos ir spiralės, tankio. Tokiu būdu termoporos termoelektrovaros jėga yra proporcinga dujų slėgiui. Labai mažam slėgiui intervale 10<sup>-3</sup>-10<sup>-10</sup> mbar yra naudojami jonizaciniai manometrai. Šiuose prietaisuose dujos yra jonizuojamos ir matuojama elektros srovė tarp katodo ir anodo. Ši srovė yra proporcinga jonizuotų per laiko vienetą molekulių skaičiui ir tuo pačiu dujų slėgiui.

Bandinio temperatūros matavimui žemųjų temperatūrų spektriniame eksperimente dažniausiai yra naudojamos termoporos. Jos yra patogios tuo, kad temperatūrai jautrus kontaktas yra mažas, ir jų darbinis diapazonas yra labai platus.

Kad ant šaldomo bandinio nesikondensuotų atmosferoje esanti drėgmė, jis yra patalpinamas į optinį kriostatą. Yra įvairių kriostatų konstrukcijų, tačiau visiems jiems bendra tai, kad šaldomas bandinys yra vakuumuojamoje aplinkoje. Išorinėse kriostato sienose yra įtvirtinti optiniai langeliai. Kadangi langeliai neturi tiesioginio kontakto su šaldomu bandiniu, tai jų temperatūra yra artima kambario temperatūrai ir dėl to ant jų nesikondensuoja drėgmė. Kriostato konstrukcija apsprendžia naudojama šaldymui medžiaga. Priklausomai nuo eksperimentui reikalingos temperatūros, dažniausia šaldymui yra naudojama kietas anglies dvideginis, skystas azotas, helis arba vandenilis. Žemiausia temperatūra (4,2 K) yra pasiekiama naudojant kriostatose skystą helį. Vakuuminiu siurbliu siurbiant sočiuosius garus, esančius kriostate virš skysto helio galima pasiekti ir žemesnę nei 2 K temperatūra kriostate. Tokių kriostatų eksploatacijai reikalingi kriogeniniai skysčiai kurie eksperimento metu sunaudojami, todėl eksperimentų kurių metu naudojamas suskystintas helis kaina yra gana aukšta. Tipiniam eksperimentui reikia apie 10 l skysto helio, kurio litro kainą šios knygos rašymo metu siekia 40-50 Lt./l

Uždarojo ciklo šaldymo sistemose šaldymo efektas gaunamas naudojant Stirlingo ciklą, Gifford-McMahon ciklo arba modifikuotą Stirlingo (*pulse tube*) šaldymo metodą. Paprastai tokios sistemose darbine medžiaga naudojamas helis ir priklausomai nuo konstrukcijos gali būti pasiekiama temperatūra žemiausia temperatūra 20 K vienos pakopos, 8 K dviejų pakopų ir iki 2,4 K trijų pakopų kriostatuose. Šių kriostatų naudojimas žymiai pigesnis nei atvirųjų kriostatų kuriose naudojamas skystas helis, tačiau jų naudojimą riboja judančių kriostato dalių sukeliamos vibracijos, todėl tokie kriostatai netinkami eksperimentam kuriuose registruojami tolimosios infraraudonosios sugerties spektrai, tačiau gerai pritaikomi viduriniosios ir regimosios spinduliuotės spektriniuose eksperimentuose.

# 13. SPEKTRINIAI CHEMINIO VAIZDINIMO PRIETAISAI

Pasirinkto ploto tiriamo bandinio paviršiuje spektrinis atvaizdas gali būti registruojamas dviem būdais: (a) spinduliuote apšviečiant mažą bandinio plotelį ir atsaką stebint vieno kanalo jutikliu; (b) spinduliuote apšviečiant visą tiriamą plotą ir atsaką stebint daugiakanaliu (FPA – focal plane array) jutikliu. IR Spinduliuotės optiniai keliai abiejų tipų eksperimentuose yra grafiškai atvaizduoti 13.1 pav. Pirmuoju atveju, atvaizdas sudaromas registruojant spektrą viename taške, o tuomet, žingsnis po žingsnio keičiant bandinio padėtį spinduliuotės atžvilgiu naudojant motorizuota x, y optinį staliuką, t.y., skenuojant fokusuotos spinduliuotės pluoštelį bandinio paviršiumi (angl., mapping). Antruoju atveju, pilnas spektrinis atvaizdas iškart registruojamas daugiakanaliu jutikliu (angl., imaging). Vaizdinant mažus bandinius (ar nedidelį bandinio plotelį) spinduliuotė turi būti sufokusuojama tiksliai į pasirinktą vietą. Šiuo tikslu naudojamas mikroskopas. Paprastai, komerciškai prieinami infraraudonosios spinduliuotės mikroskopai turi integruotus tiek vienkanalį, tiek daugiakanalį jutiklius, t.y., gali veikti abiem minėtais būdais. Didesni bandiniai vaizdinimui gali būti talpinami tiesiog spektrometro bandiniu skyriuje, tačiau tokiu atveju gali būti pasiekiama tik nedidelė paviršinė skyra. Didesnė paviršinė skyra gali būti pasiekiama naudojant mikroskopą ir atvaizdą sudarant iš kelėtos atskirų matavimu daugiakanaliu jutikliu (angl., tiling).



13.1 pav. IR Spinduliuotės optinis kelias spektriniame vaizdinimo eksperimente (a) vaizdinimas taškiniu jutikliu ir (b) vaizdinimas daugiakanaliu (*FPA- focal plane array*) jutikliu.

Mikroskopo schema ir elementų išdėstymas priklauso nuo pasirinkto eksperimento. NIR ir MIR spektrinėse srityse įprastai naudojamo mikroskopo schema pavaizduota 13.2 pav. Prietaisas yra sudarytas iš Maikelsono (*Michelson*) tipo žingsninio skenavimo interferometro sujungto su infraraudonosios spinduliuotės mikroskopu. Jame, du identiški objektyvai naudojami spinduliuotės fokusavimui bei surinkimui. Jie sudaryti iš *Cassegrain* veidrodžių sistemos, kuri leidžia sumažinti židinio nuotolį bei išlaikyti tikslų fokusavimą visame bangos ilgių intervale. Be to, veidrodžiai, kitaip nei įprastuose, regimajai spinduliuotės. Signalo registravimui MIR spektrinėje srityje naudojami gyvsidabrio kadmio telūrido (*MCT – mercury-cadmium-telluride*), o NIR spektrinėje srityje – indžio stibido (InSb) jutikliai.



13.2 pav. Blokinė FT-IR spektrometro, sujungto su infraraudonosios spinduliuotės mikroskopu, schema

Vaizdinimui naudojant daugiakanalį *FPA* jutiklį, sudarytą iš daugelio segmentų, vienu metu surenkama visa spektrinė informacija apie pasirinktą bandinio plotelį. Įprastai tokie jutikliai būna sudaryti iš  $32 \times 32$ ,  $64 \times 64$  ar  $128 \times 128$  elementų. Vaizdinimas taip pat gali būti atliekamas naudojant linijinius, nuo  $16 \times 1$  iki  $256 \times 1$  elementų turinčius, jutiklius. Tuomet, norint užregistruoti visą atvaizdą, turi būti naudojamas ir motorizuotas x,y optinis staliukas. Standartiškai infraraudonosios spinduliuotės mikroskopai komplektuojami su  $64 \times 64$  elementų dydžio daugiakanaliu jutikliu, tačiau yra galimybė rinktis ir daugiau elementų turinčius, bei didesnę paviršinę skyrą pasiekti leidžiančius jutiklius. Kiekviename iš 4096 FPA jutiklio elementų registruojamas visas FT-IR spektras. Kai naudojamas standartinis  $15 \times 0.4$  *Cassegrain* objektyvas, vienas jutiklio elementas atitinka 10-11 µm<sup>2</sup> bandinio plotelį. Tai reiškia, kad vienu metu yra registruojami 4096 spektrai, charakterizuojantys  $230 \times 230$  µm<sup>2</sup> bandinio plotą. Pasiekiama paviršinė skyra tokiu atveju

yra artima difrakcijos limitui spinduliuotei, kurios bangos skaičius 1500 cm<sup>-1</sup>. Naudojant didesnio dažnio spinduliuotę, paviršinė skyra gali būti didesnė.

Signalo nuskaitymas iš 64×64 elementų turinčio ar didesnio FPA jutiklio yra ilgas procesas, kurio trukmė siekia sekundės dalis. Dėl šios priežasties, neįmanomas registravimas su tolydžiai skenuojančiu interferometru; ir šiuo atveju turi būti naudojamas žingsninio skenavimo interferometras. Juo signalas registruojamas kiekviename judančio veidrodėlio žingsnyje. Kitaip nei tolydžiai skenuojant, kuomet signalas registruojamas kaip tolydinė laiko ir veidrodėlio padėties funkcija, šiuo atveju signalas registruojamas tam tikrą laiko tarpą esant fiksuotai veidrodėlio padėčiai tarp kiekvieno žingsnio.

Infraraudonosios spinduliuotės spektrinis vaizdinimas gali būti atliekamas keliais būdais: pralaidumo, veidrodinio atspindžio, pažeisto visiškojo vidaus atspindžio (*ATR - attenuated total reflection*) ar šliaužiančiojo kampo atspindžio (*grazing angle reflection*). Kiekvienam iš šių vaizdinimo metodų reikalingas specialus objektyvas. Tokie objektyvai yra gaminami komerciniu būdu ir gali būti įsigyjami iš infraraudonosios spinduliuotės mikroskopų gamintojų. Norint atlikti bandinio didesnio paviršiaus ploto vaizdinimą, turi būti naudojamas mažesnio didinimo objektyvas. Jis, kartu su bandiniu, talpinamas makro bandinių skyriuje (*macrochamber*). Kaip minėta, didelis bandinio plotas taip pat gali būti analizuojamas atlikus keletą atskirų matavimų daugiakanaliu jutikliu ir juos jungiant į vieną atvaizdą (angl. *tiling*).

Ne tik aukščiau aptarti klasikiniai tiesinės virpesinės spektrometrijos metodai yra naudojami cheminiam bandinių vaizdinimui. Šiam tikslui taip pat plačiai naudojami sustiprintos tiesinės (rezonansinė, paviršiumi sustiprinta Ramano sklaida), bei netiesinės Ramano sklaidos metodai. Atvaizdai gali būti užregistruojami tik skenuojant (angl. mapping), kadangi, naudojant mikroskopą, vienu metu gali būti registruojamas tik vienas Ramano sklaidos spektras iš nedidelio bandinio plotelio. Plotelio dydis priklauso nuo naudojamo lazerio bangos ilgio bei objektyvo. Tam, kad eksperimento trukmė nebūtų didesnė nei keletas ar keliasdešimt minučių, vienas Ramano sklaidos spektras turi būti registruojamas ne ilgiau nei kelias milisekundes. Tai įmanoma tik panaudojant signalo stiprinimo metodus.
# 14. NETIESINĖS VIRPESINĖS SPEKTROMETRIJOS PRIETAISAI

Pastarųjų metų spartus lazerinių technologijų vystymasis lėmė tai, jog didelės galios keičiamo bangos ilgio lazeriai tapo prieinami už santykinai nedidelę kainą. Dėl šios priežasties, spektrometrijoje gali būti plačiau taikomi kelėtos bangų maišymo (*multiwave mixing*) procesai. Hiper-Ramano sklaida (*HRS - hyper-Raman scattering*), priverstinė Ramano sklaida (*SRS - stimulated Raman scattering*), antros harmonikos generacija (*SHG – second harmonic generation*), suminio dažnio generacija (*SFG – sum frequency generation*) ir koherentinė anti-Stokso Ramano sklaida (*CARS – coherent anti-Stokes Raman scattering*) yra šių procesų pavyzdžiai. Kai kurie iš jų jau yra taikomi cheminei bei struktūrinei biologinių bandinių analizei. Pagrindinis netiesinių reiškinių taikymo spektrometrijoje privalumas, lyginant su įprastais infraraudonosios sugerties ar spontaninės Ramano sklaidos metodais, yra itin didelis jautrumas. Tai reiškia, kad gali būti analizuojami net itin mažos koncentracijos tirpalai, ultra-plonos plėvelės ar sąlyčio paviršiai. *SRS, SFG* ir *CARS* spektrometrai jau yra gaminami ir komerciniu būdu. Tokios aparatūros schemų pavyzdžiai pateikiami 14.1 – 14.5 pav.

#### **14.1 SRS SPEKTROMETRAI**

Energijos lygmenų diagrama, vaizduojanti priverstinės Ramano sklaidos (*stimula-ted Raman scattering SRS*) keturių bangų maišymosi procesą, pateikiama 14.1a pav. Priverstinės Ramano sklaidos reiškinys kvantinėje mechanikoje yra aprašomas kaip dvifotonis vyksmas, kurio metu vienas žadinančios spinduliuotės fotonas  $v_p$  yra sugeriamas ir sukuriamas vienas Stokso fotonas  $v_t$ . Tuo pat metu sistema pereina iš nesužadintos į sužadintą virpesinę būseną. Iš šios būsenos molekulė pereina į tą patį virtualųjį lygmenį sugerdama kitos žadinančios spinduliuotės, iš keičiamo bangos ilgio lazerio,  $v_t$  fotoną. Kuomet skirtumas tarp žadinančios ir Stokso spinduliuotės dažnių atitinka molekulinio virpesio dažnį, yra generuojamas priverstinės sklaidos signalas. *SRS* spektrai yra identiški įprastiems Ramano sklaidos spektrams, todėl jų analizė bei spektrinių juostų priskyrimas yra paprastesnis nei, pavyzdžiui, *CARS* spektrų. *SRS* mikroskopijos metode, panašiai kaip ir *CARS* mikroskopijoje, galimas ir trimatis (iki 0,3 mm gylio) bandinio vaizdinimas.

Bendra *SRS* eksperimento schema yra pavaizduota 14.1b pav. Žadinančios ir Stokso spinduliuotės impulsų seka yra generuojama dviejų elektroniškai sinchronizuotų keičiamo bangos ilgio lazerių (paprastai naudojami Ti: safyro lazeriai). Abiejų lazerių spinduliuotė yra išplečiama taip, kad užpildytų apertūros, esančios prieš objektyvą, plotą. Tuomet spinduliai suvedami į dichroinį spinduliuotės pluoštelių tapatiklį ir nukreipiami į mikroskopo objektyvą. Jame kolimuoti pluošteliai sufokusuojami ant bandinio paviršiaus. Sklindanti bandiniu žadinančioji spinduliuotė yra surenkama antru objektyvu ir keliais optiniais filtrais izoliuojama nuo Stokso spinduliuotės.



14.1 pav. a) Šuolių tarp molekulės energijos lygmenų SRS metu schema: v<sub>p</sub> – didelės galios žadinančio lazerio spinduliuotės dažnis; v<sub>t</sub> – keičiamo bangos ilgio lazerio dažnis; v<sub>m</sub> – kvantinis m-tosios virpesinės modos skaičius; b) SRS mikroskopo schema – BC - dichroinis spinduliuotės pluoštelių tapatiklis (*beam combiner*), P - poliarizatorius, M - veidrodis, λ/2 and λ/4 – fazinės plokštelės; AOM – akustooptinis moduliatorius; RF-LIA – radijo dažnių sinchroninis detektorius (*lock-in amplifier*).

#### 14.2 SFG SPEKTROMETRAI

SFG spektrometrija yra pagrįsta tuo, kad daugeliui medžiagų antros eilės netiesinis jautris yra nelygus nuliui tik jų paviršiuje. Apšviečiant tam tikrą bandinio paviršiaus plotą dviem laike ir erdvėje sinchronizuotais infraraudonosios v<sub>IR</sub> ir regimosios v<sub>VIS</sub> spinduliuotės lazeriais, galima tikėtis suminio dažnio generacijos (v<sub>SF</sub>= v<sub>IR</sub> + v<sub>VIS</sub>). Toks selektyvaus žadinimo mechanizmas lemia, jog SFG spektrometrija yra idealus metodas ypač tiksliai paviršių ar jų ribų analizei.

Šiuo metu yra galimi du būdai SFG sistemai su keičiamo bangos ilgio spinduliuote sukurti: (a) naudojant keičiamo bangos ilgio pikosekundinius impulsus generuojantį IR lazerį ir (b) naudojant femtosekundinius impulsus generuojantį plataus spektro lazerį. Pirmosios sistemos schema yra pateikiama 14.2 pav. Standartinėje konfigūracijoje, pikosekundinis IR lazeris (optinis parametrinis generatorius) sukuria spinduliuotę 4300 – 1000 cm<sup>-1</sup> spektrinėje srityje, todėl ši sritis gali būti lengvai analizuojama panaudojant SFG metodą. SFG spektrometrų gamintojai teigia, jog spektrinė sritis gali būti išplėsta iki 600 cm<sup>-1</sup>.



14.2 pav. SFG spektrometro blokinė schema

Dažniausiai vykdomi laikės skyros SFG eksperimentai, kurių metu sukuriamas vėlinimas tarp lazerių impulsų. Pirmiausia, tiriamoji molekulinė sistema yra sužadinama, o tuomet, zonduojančio lazerio impulsais, stebimas jos grįžimas į pagrindinę būseną. Laikinės skyros SFG eksperimentą galima vykdyti trimis būdais: (a) Du – IR ir regimosios spinduliuotės – impulsai yra šiek tiek užvėlinami vienas kito atžvilgiu, tačiau vis dar stebimas impulsų persiklojimas; (b) du impulsai tarpusavyje nepersikloja, o užvėlinimo trukmė gali kisti; (c) trys impulsai – intensyvus IR ir IR/regimos spinduliuotės impulsų pora – tarpusavyje nepersikloja, o užvėlinimo trukmė gali kisti. SFG spektrometrija yra visiškai nauja netiesinės optikos sritis, todėl šis metodas nėra rutininis. Tam, kad būtų galima atlikti kokybiškus SFG spektrų matavimus, reikalingos gilios tiesinės ir netiesinės optikos žinios.

SFG spektrometrijos metodas yra tinkamas paviršių tyrimui. Jis gali būti taikomas tiek normaliomis, tiek aukšto slėgio sąlygomis. Taip pat, metodas taikomas elektrodų paviršių elektrocheminėse sistemose bei kietų kūnų ir skysčių sąlyčio paviršių tyrimui. Eksperimento metu gali būti naudojamos įvairios lazerio spinduliuotės poliarizacijos ir kritimo kampo kombinacijos. SFG spektrai suteikia informacijos apie molekulių išsidėstymą bandinio paviršiuje, jų konformacijas, taip pat, apie paviršiaus sluoksnių cheminę sudėtį bei struktūrą.

Savitvarkiai monosluoksniai yra puikus objektas tyrimams *SFG* spektrometrijos metodu, kadangi *SFG* signalo intensyvumas paprastai priklauso nuo paviršiaus sluoksnio tvarkumo. Monosluoksniai gali būti tiriami ne tik ant metalų, bet ir ant dielektrikų, puslaidininkių ar net skysčių paviršių. Tipiškas *SFG* spektrometrijos eksperimentas – oktadekantiolio SH-(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>-CH<sub>3</sub> (ODT) monosluoksnio ant aukso paviršiaus tyrimas. ODT *SFG* spektras CH valentinių virpesių spektrinėje srityje pateiktas 14.3 pav. Intensyvių spektrinių juostų padėtys spektre yra: 2880 cm<sup>-1</sup> (v<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>), 2932 cm<sup>-1</sup> (Fermi rezonanso dupletas) ir 2963 cm<sup>-1</sup> (v<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>). Dėl (CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub> alifatinės grandinėlės simetrijos savybių, CH<sub>2</sub> funkcinės grupės virpesiai nėra aktyvūs *SFG* spektre.

**Polimeriniai paviršiai** gali būti analizuojami *SFG* spektrometrijos metodu *insitu*. Dažniausiai šiuo metodu yra tyrinėjami pramonėje svarbūs polimerai: polietilenas, poliimidas, polietileno glikolis. *SFG* metodas taip pat buvo pritaikytas laidžių (pvz., polianilino) ar bio-suderinamų (pvz., polimetakrilatas) polimerų analizei.



14.3 pav. Oktadekantiolio monosluoksinio ant aukso paviršiaus SFG spektras

**Skysčių paviršių** savybių supratimas yra svarbus tiriant biologinių funkcijų, elektrocheminių reakcijų ar paviršių drėkinimo chemijos vyksmus. Paviršiai yra dvimatės struktūros, todėl jų savybės (taip pat ir simetrija) skiriasi nuo tūrinių bandinių savybių. Taikant įprastus spektrometrinius metodus, spektrinės juostos, sąlygotos paviršiuje ir bandinio tūryje esančių molekulių virpesių, yra persiklojusios. *SFG* spektrometrijoje šios problemos išvengiama, kadangi tūryje esančių molekulių, turinčių centrinę simetriją (paviršiuose ši simetrija išnyksta), *SFG* signalas yra labai silpnas. 14.4 pav. pateiktas metanolio *SFG* spektras. Jame matomos intensyvi CH<sub>3</sub> simetrinių valentinių virpesių (2832 cm<sup>-1</sup>) ir dvi silpnesnės Fermi rezonanso tarp CH<sub>3</sub> simetrinio valentinio virpesio ir jo virštonio  $2\rho$ (CH<sub>3</sub>) (2925 cm<sup>-1</sup> ir 1951 cm<sup>-1</sup>) spektrinės juostos. Šio spektro analizė leidžia nustatyti metanolio molekulių orientaciją paviršiuje: alkilo funkcinė grupė yra nukreipta į išorę.



14.4 pav. Metanolio SFG spektras

#### 14.3 CARS CHEMINIO VAIZDINIMO SISTEMOS

CARS vaizdinimas tik neseniai buvo pristatytas kaip nauja spektrinio vaizdinimo metodika. CARS eksperimentui reikalingi du skirtingų bangos ilgių lazeriai (žadinantis ir anti-Stokso). Skirtumas tarp lazerių bangos ilgių turi atitikti skirtumą tarp dviejų virpesinių tiriamo bandinio molekulių lygmenų. Tuomet, anti-Stoksinė sklaida yra rezonansinė. Tokiu būdu gali būti atliekamas selektyvus tam tikros molekulės, kuriai būdingas virpesys, CARS vaizdinimas. CARS mikroskopijoje du lazerių impulsai suvedami taip kad persiklotų laike ir erdvėje. Anti-Stokso sklaidos signalas yra žingsnis po žingsnio registruojamas skirtinguose bandinio taškuose, iš kuriu vėliau sudaromas dvimatis atvaizdas. Skenavimo greitis dažnai sutampa su video kameros veikimo greičiu. CARS vaizdinimo trūkumas – nerezonansinis fonas, kurį sukuria spartūs keturių bangų maišymosi vyksmai. Kadangi daugumos aktyvių Ramano sklaidos spektruose virpesių spektrinės juostos yra 10 - 20 cm<sup>-1</sup> pločio, pikosekundžių trukmės impulsai yra tinkamiausi atliekant CARS eksperimenta. Kai naudojami spektriškai platesni femtosekundiniai impulsai, kartu su CARS signalu gali būti registruojami ir kiti daugiafotonių vyksmų signalai: fluorescencija ar antros harmonikos generacija. 14.5 pav. pateiktoje Jablonskio diagramoje parodyti energiniai šuoliai, atitinkantys CARS, fluorescencijos ir SHG procesus.

Kaip minėta, *CARS* eksperimente naudojami du - žadinančios spinduliuotės ir keičiamo bangos ilgio anti-Stokso - lazeriai. Jų spinduliuotė sąveikauja su bandiniu, kuriame vienos rūšies molekulės ima virpėti rezonansiškai su išoriniu elektromagnetiniu lauku; taip sukuriamas sustiprintas anti-Stokso Ramano sklaidos signalas. CARS spinduliuotė yra koherentinė, dėl to ji yra 10<sup>5</sup> kartų intensyvesnė nei įprasta spontaninė Ramano sklaida. *CARS* eksperimento schema, kartu su energijos lygmenų diagrama, vaizduojančia vykstančius procesus, pateikta 14.6 pav. *CARS* signalui gauti yra naudojami du lazeriai. Didelės galios žadinantis lazeris, kurio dažnis  $v_p$ , sužadina molekulę į virtualų lygmenį. Didesnio (bei keičiamo) dažnio (anti-Stokso) ir mažo intensyvumo lazerio spinduliuotė  $v_t$  sąlygoja priverstinį spinduliavimą tada, kai jos dažnis sutampa su skirtumu tarp molekulės virtualaus ir kurio nors sužadinto virpesinio ( $v_m>0$ ) lygmenų. Antras  $v_p$  fotonas vėl sužadina molekulę į virtualų lygmenį, iš kurio ji galiausiai grįžta į pradinę nesužadintą būseną ir išspinduliuoja anti-Stokso fotoną. Ši antrinė spinduliuotė yra koherentinė. Tam, kad vyktų aprašytas procesas, keturi bangų vektoriai turi tenkinti fazinio sinchronizmo sąlygą. Ją tenkina tik lazerinės spinduliuotės pluošteliai, krintantys į tiriamąjį bandinį tam tikrais skirtingais kampais. Šią sąlygą lengviausia realizuoti fokusuojant ant bandinio paviršiaus išplėstus lazerinius pluoštelius, kurie prieš patenkant į fokusuojantį objektyvą sklinda tuo pačiu keliu (*collinear beams*). CARS signalas gali būti stebimas 0<sup>0</sup> ar 180<sup>0</sup> sklaidos kampu. Atgal atspindėto signalo (180<sup>0</sup>) registravimui, veidrodis M (14.6 pav.) turi būti pakeičiamas dichroiniu spinduliuotės dalikliu. Tam, kad į jutiklį nepatektų žadinančio bei keičiamo bangos ilgio lazerių spinduliuotė, naudojami juostiniai *high-pass* filtrai, kurie praleidžia tik aukštesnio dažnio anti-Stokso sklaidos signalą.

14.5 pav. Įvairių spektrinių signalų formavimą iliustruojanti Jablonskio diagrama. Šie signalai

yra naudojami cheminių atvaizdų formavimui, panaudojant tą pačią spektrinę įrangą



Fazinio sinchronizmo sąlyga gali būti išpildoma tik tada, kai abu spinduliai yra fokusuojami į labai mažą plotelį. Taip yra todėl, kad mažas bandinio tūris, kuriame žadinama Ramano sklaida, ir didelis erdvinis kampas, kuriuo sklinda žadinančioji spinduliuotė, kompensuoja bangų vektorių nesutapimą dėl lūžio rodiklio dispersijos bandinyje. Lazerinės spinduliuotės pluošteliai yra išplečiami specialiais optiniais komponentais. Tuomet, abu pluošteliai yra suvedami naudojant spinduliuotės pluoštelių tapatiklį BC. Kita svarbi problema, susijusi su *CARS* metodu – stiprus nerezonansinis fonas, kurį sąlygoja trečios eilės netiesinio jautrio dedamoji. Be to, jei analizuojami vandeniniai tirpalai, vanduo sąlygoja stiprių plataus spektro rezonansinių signalų atsiradimą. Šie papildomi signalai dažnai užgožia *CARS* signalą ir mažina metodo jautrumą. Poliarizatoriai ir fazinės  $\lambda/2$ ar  $\lambda/4$  plokštelės yra naudojamos fono mažinimui ir *CARS* signalo-triukšmo santykio didinimui. Nepageidaujamų optinių signalų galima išvengti pakeičiant eksperimento schemą ir analizuojant *SRS* signalą vietoje *CARS* signalo.



14.6 pav. a) Šuolių tarp molekulės energijos lygmenų *CARS* eksperimento metu schema:  $v_p$  – didelės galios žadinančio lazerio spinduliuotės dažnis;  $v_t$  – keičiamo bangos ilgio lazerio dažnis;  $v_a$  – koherentinės anti-Stokso Ramano sklaidos juostos dažnis;  $v_m$  –m-tosios virpesinės modos kvantinis skaičius; b) *CARS* spektrometro schema – BC- dichroinis spinduliuotės pluoštelių tapatiklis, P - poliarizatorius, M- veidrodis,  $\lambda/2$  and  $\lambda/4$  – fazinės plokštelės

*CARS* spektro registravimas bandinio plote, kurio dydis  $0.5 \times 0.5 \,\mu$ m (priklauso nuo fokusuojančios optikos), trunka mažiau nei milisekundę. Taigi,  $100 \times 100 \,\mu$ m bandinio ploto *CARS* cheminis atvaizdas gali būti užregistruojamas per kelias minutes. Tam naudojamas greitai judantis pjezoelektrinis x,y optinis staliukas. Jei staliuko padėtis keičiama ir z kryptimi, gali būti registruojamas trimatis *CARS* atvaizdas. *CARS* signalas gali būti registruojamas plačioje spektrinėje srityje. Žemo dažnio riba, kurią nulemia nepakankama juostinių filtrų toje srityje kokybė, yra ties 400-500 cm<sup>-1</sup>.

Netiesinės Ramano sklaidos spektriniai metodai – SRS ar CARS - gali būti taikomi biomolekulių analizei. Didelis metodų jautrumas įgalina analizuoti net mažos koncentracijos bandinius. Pagrindinis CARS spektrometrijos privalumas yra tai, jog gali būti registruojamas intensyvus anti-Stokso Ramano sklaidos signalas. Dėl šios priežasties gali būti tiriami net fluorescuojantys bandinai. Taip pat, netiesinės Ramano sklaidos spektrometrijos metodai yra plačiai taikomi dujų tyrimams.



14.7 pav. T-limfocito branduolio *CARS* cheminis atvaizdas. Atvaizdas užregistruotas *CARS* mikroskopu, suderintu CH<sub>2</sub> valentinių virpesių juostos (2850 cm<sup>-1</sup>) registravimui, skenuojant lazerinius pluoštelius bandinio paviršiumi. Šviesūs plotai atvaizde nurodo bandinio vietas su didesne chromatano koncentracija

14.7 pav. pavaizduotas *CARS* metodu užregistruotas T-limfocito ląstelės branduolio cheminis atvaizdas. Eksperimento metu buvo naudojams Nd:YAG lazeris, kurio bangos ilgis yra 1064 nm, ir, žadinimui, keičiamo bangos ilgio optinis parametrinis osciliatorius. Atvaizdas sudarytas iš 270×270 matavimo taškų (0,4  $\mu$ m paviršinė skyra). Eksperimento, kurio metu buvo užregistruotas atvaizdas, trukmė – 5 minutės (vienos spektro registravimo trukmė – 4 ms).

# 15. VIRPESINIŲ SPEKTRŲ TEORINIŲ SKAIČIAVIMŲ METODAI

Šiuolaikinių spektrinių eksperimentų duomenų interpretavimas sunkiai įsivaizduojamas be tikslių teorinių skaičiavimų. Taikant įvairius kvantinės chemijos skaičiavimo metodus, galima nustatyti stabiliausią molekulės ar molekulių sistemos konfigūraciją, suskaičiuoti tokios sistemos geometrinius, energinius parametrus bei virpesinį spektrą. Deja, nėra absoliučiai teisingų teorinių skaičiavimo metodų. Dėl molekulinių sistemų sudėtingumo vienoks ar kitoks modeliavimo artinys turi būti taikomas. Todėl labai svarbu teisingai pasirinkti skaičiavimo metodiką priklausomai nuo tiriamos sistemos bei parametrų, kurie toje sistemoje tiriami. Kvantinė molekulių teorija yra labai plati atskiro leidinio reikalaujanti tema. Šiame skyriuje tik trumpai apžvelgiami skaičiavimo metodai skirti virpesinių dažnių (bangos skaičių) bei spektrinių juostų IR sugerties ir Ramano sklaidos skaičiavimui reikalingi "eksperimentatoriui" siekiančiam interpretuoti eksperimentinius rezultatus. Šiuolaikiniuose, teoriniuose molekulių modeliavimuose kuriuose siekiama suskaičiuoti virpesinį molekulių spektrą dažniausiai taikomi *ab initio* ir tankio funkcionalo (DFT) metodai.

*Ab initio* (lot. iš pradžių) metodais vadinami tokie skaičiavimo metodai, kuriose nenaudojami jokie eksperimentiniai duomenys ir vykdomi grynai teoriniai skaičiavimai.

Molekulių sistemą pilnai aprašo Šredingerio lygtis. Todėl norint gauti informaciją apie molekulę ar jų sistemą reikia išspręsti šią lygtį. Deja, tiesioginis analizinis Šredingerio lygties sprendinys nėra galimas sistemoms, sudarytoms iš daugiau nei dviejų dalelių. Todėl sprendimo metu taikomi artutiniai metodai. Pirmasis artinys daromas modeliuojant molekulių sistemas yra Borno (*M. Bohrn*) ir Openheimerio (*J. R. Oppenheimer*) artinys. Jis remiasi prielaida, kad elektronų ir branduolių masių skirtumas yra labai didelis, todėl galima atskirai nagrinėti elektronų ir branduolių judesius. Ab initio skaičiavimo metodo esmė elektronų banginės funkcijos paieška sprendžiant Šredingerio lygtį. Tam tikslui elektronų banginė funkcija yra atvaizduojama kaip tiesinė Sleiterio determinantų kombinacija. Sleiterio determinantai yra suformuoti iš molekulinių orbitalių, kuriuos yra tiesinės atominių orbitalių kombinacijos. Skaičiavimuose nežinomi koeficientai yra gaunami naudojant įvairius skaitinius metodus.

Elektronų koreliacijos įvertinimas yra svarbi problema. Hartrio ir Foko metode (HF) daugelio kūnų problemai spręsti yra naudojama suderintinio lauko (SCF) procedūra. Metodas pakankamai gerai aprašo daugumą atominių ir molekulinių savybių, tačiau nepakankamai tiksliai aprašo chemines reakcijas, kurias tiriant ypač yra svarbi elektronų koreliacija. Šie tikslesni metodai yra vadinami patikslintaisiais, tačiau jiems kompiuterinių resursų poreikis labai išauga. Tokie metodai – tai Couple cluster (CC), Møller-Plesset (MPn) ir daugiakonfigūracinės trikdžių teorijos (MPTn, CASPTn) metodai. Vieni tiksliausių ir labiausiai reikalaujančių kompiuterinių resursų yra CC metodai. Banginė funkcija yra formuojama, įskaitant elektronų porų koreliacijos ryšius, generuojant aukštų sužadinimų Sleiterio determinantus, dėl ko kompiuterinių resursų poreikis auga eksponentiškai. Formuodami banginę funkciją galime pasirinkti artėjimą priklausomai nuo sužadinimo tipo, kuris gali būti vienkartinis, dukartinis, trikartinis ir t.t. Norint suderinti skaičiavimo greitį su pakankamu tikslumu buvo suformuluota CCSD(T) teorija. Šioje teorijoje vienkartiniai ir dukartiniai sužadinimai įskaitomi, pasitelkus CC teoriją, o trikartiniai – kaip energijos trikdžio pataisa. Formaliai CCSD(T) skaičiavimo resursų poreikis auga kaip  $N^7$ , kur N – sistemos elektronų skaičius. Kitas metodas - tai energijos trikdžių pataisa (MP). Skaičiavimo resursų poreikis, skaičiuojant N elektronų turinčią sistemą su antros eilės (MP2) pataisa auga  $N^5$ . MP2 metodas yra tinkamas, nagrinėjant stabilių sistemų geometrines konfigūracijas

Tankio funkcionalo metodas (dažnai nevisiškai teisingai vadinamas pusiau empiriniu) nuo *ab initio* metodų skiriasi tuo, kad pagrindinės būsenos banginės funkcijos pakeičiamos pagrindinės būsenos elektronų tankio funkcija (sistemos kinetinė energija yra elektronų tankio funkcionlas). Šis pakeitimas atliekamas remiantis Hohenbergo (*Hohenberg*) ir Kohno (*Kohn*) teoremomis. Tokiu būdu žymiai sumažinamas sistemos kintamųjų skaičius. Tankio funkcionalas išvedamas iš teorinių skaičiavimų, tačiau kai kurie funkcionalo koeficientai parenkami empiriškai siekiant užtikrinti gerą suskaičiuotų verčių sutapimą su eksperimentinėmis vertėmis.

Bazinių funkcijų rinkiniai. Šredingerio lygties sprendinys – banginė funkcija. Banginė funkcija vra sudaroma iš molekuliniu orbitaliu, kurios vra konstruojamos kaip tiesinės bazinių funkcijų (atominių orbitalių) kombinacijos. Dažnai yra naudojamos Gauso tipo atominės orbitalės (jų radialiosios dalys yra proporcingos  $exp(-r^2)$ ). Bazinės funkcijos turi būti parinktos taip, kad būtų pakankamai gerai aprašomas elektronų pasiskirstymas atomuose ir molekulėse. Gauso funkcijos neteisingai aprašo elektronų tankio pasiskirstymą arti ir dideliais atstumais nuo branduolių, todėl atominių orbitalių radialiosiose dalyse dažnai naudojamos Gausinių funkcijų tiesinės kombinacijos. Paprastai valentiniams elektronams charakterizuoti parenkamas didesnis kiekis baziniu funkciju, o elektronams, esantiems vidinėse orbitalėse, mažesnis kiekis. Bazinės funkcijos klasifikuojamos į minimalias, padalinto valentingumo ir plokščiosios bangos. Plokščiosios bangos bazinė funkcijos dažnai naudojamos molekulių dinamikoje. Minimalios bazinės funkcijos užrašomos kaip STO-3G, STO-4G ir pan. Jų radialiosios dalys suformuotos iš 3, 4 ir t.t. Gauso funkciju. Naudojant šias bazines funkcijas, gaunami nepakankamai tikslūs kvantmechaninių skaičiavimų rezultatai, bet santykinai naudojama nedaug kompiuterinių resursų. Jos naudojamos arba labai dideliu sistemu tyrimams, arba preliminariems rezultatams gauti. Kita bazinių funkcijų grupė – padalinto valentingumo bazinės funkcijos. Valentiniams elektronams aprašyti, naudojamos kelios bazinės funkcijos su skirtingomis radialiosiomis dalimis. Plačiai naudojamos dviejų tipų užrašymas: Pople bazinės funkcijos ir bazinės funkcijos pritaikytos skaičiuoti elektronų koreliacijas. Uždaviniuose, kur svarbi elektronų koreliacija, naudojamos specialios bazinės funkcijos ir žymimos raidėmis "ccp" (angl. correlation-consistent polarized). Pople bazinės funkcijos užrašomos X-YZG forma, kur X reiškia Gausinių funkcijų skaičių, vidinių sluoksnių radioliosiose dalyse, o Y ir Z yra gausinių funkcijų skaičius valentinėse orbitalėse. G pažymi, kad tai Gauso funkcijos. Poliarizacinės funkcijos reiškia, kad bazinių funkcijų rinkinys papildomas atominėmis orbitalėmis, kurių orbitinis kvantinis skaičius yra didesnis už valentinių atomo elektronų. Šios funkcijos žymimos su žvaigždutėmis, tad 6-31G\* atitinta 6-31G(d), o 6-31G<sup>\*\*</sup> – 6-31G(d,p). Difuzinės funkcijos žymimos pliuso ženklu, kurios rašomos prieš G raide. Vienas pliuso ženklas reiškia, kad difuzinėmis funkcijomis papildomi visi atomai, išskyrus vandenilius. Tuo tarpu antras pliusas, skirtas pažymėti, kad difuzinėmis funkcijomis papildomi ir vandenilio atomai.

### 15.1 PRADINIO DUOMENŲ FAILO SKAIČIAVIMAMS PARUOŠIMAS

Norint suskaičiuoti molekulės ar molekulių sistemos sugerties ar Ramano sklaidos spektrus pirmiausiai reikia žinoti tikslią tokios molekulės geometriją. Sugerties spektro skaičiavimo procedūrą iliustruosime metano molekulės pavyzdžiu (15.1).



15.1 pav. Metano molekulė

Molekulės geometrijos parametrus skaičiavimo programai galima pateikti keliais būdais. Paprasčiausias jų nurodyti kiekvieno molekulę sudarančių atomų pavadinimą (programa gaus informaciją apie dalelės parametrus: masę, krūvį, elektronų skaičių ir jų išsidėstymą ir kt.) bei kiekvieno atomo koordinates pasirinktos Dekarto (angl. Cartesian) koordinačių sistemos atžvilgiu. Taip paruoštos pradinių skaičiavimų bylos pavyzdys pateiktas 5.2 paveiksle.

С	2.25108218	0.28136116	0.00368322
Н	2.60773660	-0.72744884	0.00368322
Η	2.60775502	0.78575935	0.87733472
Η	2.60775502	0.78575935	-0.86996828
Η	1.18108218	0.28137435	0.00368322

15.2 pav. Pradinių molekulės atomų padėčių Dekarto koordinačių sistemoje failo turinys

Kitas molekulės geometrijos pateikimas gali būti atliktas panaudojant molekulės vidines koordinates: atstumus tarp molekulę sudarančių atomų, kampus tarp valentinių jungčių bei valentinių jungčių sudaromų plokštumų dvisienius kampus. Taip aprašytos molekulės pavyzdys patektas 15.3 paveiksle. Metodas paprastai yra pranašesnis nei aprašymas naudojant Dekarto koordinačių sistemą. Metano molekulė yra labai aukštos simetrijos, t.y. dauguma jos geometrinių parametrų sutampa. Pavyzdžiui visi vandenilio atomai yra vienodu atstumu nutolę nuo centrinio anglies atomo. Pasirinkus šį atomą sistemos centru galima aprašant visus vandenilio atomus naudoti ne 4 o tik vieną kintamąjį! Tas pats galioja ir aprašant valentinius kampus bei plokštumų sudaromus dvisienius kampus. Tad pilnai įskaičius molekulės simetriją kintamųjų skaičius sumažėja nuo 9 iki 3 (15.4 pav.). Tai labai svarbu atliekant didelio tikslumo skaičiavimus, nes kiekvieno kintamojo įskai-tymas labai žymiai išaugina skaičiavimo resursų bei laiko limitus.

С					
Н	1 B	1			
Н	1 B2	2 2	2 A1		
Н	1 B	3 3	A2	2	D1
Н	1 B4	4 3	A3	2	D2
B1	1.07000000				
B2	1.07000000				4H
B3	1.07000000				2H
B4	1.07000000				
A1	109.47120255				10
A2	109.47125080	)			
A3	109.47121829	)			3H 5H
D1	-119.99998525	5			
D2	120.0000060	)			



Kinta	ımųjų ska	aičius				3H 5H
D1	120.00	0000060				2H 1C
A1	109.47	120255				4H
B1	1.0700	00000				
Н	1	B1	3	A1	4	D1
Н	1	B1	3	A1	2	D1
Н	1	B1	2	A1		
Н	1	B1				
С						

9>>>3!



Programinėje įrangoje yra numatyta galimybė pasirinkti skaičiavimo tikslumą bei kokius duomenis apie molekulę mes norime gauti. Tai nurodoma specialiais raktiniais žodžiais. Pvz. Opt žodis reiškia, kad norime suskaičiuoti molekulės geometriją, freq dažnį ir panašiai.

Dažnai suskaičiuotas virpesinis spektras pakankami blogai sutampa su eksperimentiškai išmatuotu. To priežastis virpesių anharmoniškumas. Skaičiuojant vidutinio sudėtingumo algoritmais anharmoniškumas paprastai nėra įskaitomas, t.y. laikoma, kad branduoliai juda pagal harmoninės svyruoklės dėsnį, realioje molekulėje kiekvienas judesys yra daugiau ar mažiau anharmoninės, todėl suskaičiuotos virpesinių dažnių vertės gali skirtis iki 10 procentų nuo eksperimentiškai išmatuotų. Eksperimentatoriui tokių tikslumų dažnai pakanka nes siekiant interpretuoti eksperimentinį spektrą svarbesnis santykis juostų tarpusavio išsidėstymas nei absoliučios dažnio vertės. Jeigu reikalingi tikslesni skaičiavimai tenka taikyti laiko ir kompiuterinių resursu atžvilgiu "brangius" anharmoniškumą įskaitančius metodus.

## 16. EKSPERIMENTINIŲ SPEKTRINIŲ DUOMENŲ APDOROJIMAS IR ANALIZĖ

**Pirminis eksperimentinių spektrų apdorojimas.** Atliekant standartinį IR sugerties spektro registravimą vienu ar kitu būdų yra registruojami du spektrai: kritusios į bandinį spinduliuotės spektras (t.y. spektras kai spinduliuotės kelyje nėra tiriamojo bandinio) ir bandinį praėjusios spinduliuotės spektras. Vėliau iš tokių spektrų yra suskaičiuojamas sugerties arba optinio tankio spektras. Dažnai tiriamasis bandinys nėra vienalytis todėl bandinyje vyksta ne tik spinduliuotės sugertis bet ir sklaida. Akivaizdžiausias sklaidos pasireiškimas spektro bazinės linijos didėjimas didėjant bangos skaičiui. Bazinės linijos korekcija gali būti atliekama keletu metodu. Populiariausi: jų sklaidos eliminavimo metodas ir *rubberband* korekcijos metodai. Dažnai taikomas ir intuityvus vartotojo pasirink-



16.1 pav. (a) – Trimetilacto rūgšties garų eksperimentinio infraraudonosios sugerties spektro dalis; (b) – Tas pats spektras po bazinės linijos korekcijos (baseline correction).

tas korekcijos metodas kuomet bazinė linija yra pasirenkama spektro mažiausio intensyvumo vieta.

Analizuojant sudėtingus spektrus ir dideles spektrinių duomenų imtis nebeįmanoma išskirti atskirų spektrinių pokyčių spektrus stebinti vizualiai (16.2 ir 16.3 pav), tenka panaudoti statinius metodus. Tokia analizė šiuolaikinėje literatūroje dažnai vadinama chemometrija.

Chemometrija - mokslas apie cheminio eksperimento duomenų analizę matematiniais statistiniais metodais



16.3 pav. IR sugerties spektrai užregistruoti naudojant FPA jutiklį sveiko, navikinio audinių riboje

gų duomenų imčių analizei. Šiuolaikinėje duomenų analizėje PCA yra standartinis ir dažnai taikomas metodas įvairiose mokslo srityse. (neuromoksluose, biologijoje, genų analizėje, kompiuterinėje grafikoje, vaizdų atpažinime ir kt. Tai paprastas, neparametrinis metodas duomenų sudėtingo duomenų rinkinio analizei skirtas iš šio rinkinio išgauti "naudingą" informaciją. Dažnai PCA metodas suteikia galimybę sudėtingame duomenų rinkinyje, surasti paslėptas supaprastintas duomenų struktūras. PCA metodas sumažina duomenų imties dimensijų kiekį, atlikdamas faktorių kovariancijos analize. Tokiu būdu šis metodas taikytinas daugiadimencinei duomenų imčiai. PCA metodas rekomenduotinas siekiant atskleisti dėsningumus duomenų imtyje nepastebimus tiesiogiai.

PCA seniausias daugiakonfigūracinio skaičiavimo metodas. Metodo ištakos aptinkamos Pearson (1901) ir netgi Cauchy (1829) darbuose (Grattan-Guinness, 1997, p. 416). Šiuolaikinis PCA buvo apibūdinat Hotelling (1933) Jis pirmasis taip pat panaudojo terminą principinis komponentas. PCA metodu analizuojamas duomenų rinkinys aprašomas keletu priklausomu kintamųjų kurie paprastai tarpusavyje koreliuoja. Svarbiausias metodo tikslas išgauti svarbiausia informaciją iš duomenų rinkinio ir išreikšti šią informacija nauju ortogonalių kintamųjų rinkiniu, šie kintamieji yra vadinami principiniais komponentais. Tokiu būdu galima suformuoti svarbiausius PCA uždavinius: (a) Išgauti svarbiausią informaciją iš duomenų imties, (b) Sumažinti duomenų rinkinio dydį paliekant tik svarbią informacija, (c) Supaprastinti duomenų rinkinio apibūdinimą (d) Analizuoti stebimų dydžių struktūra ir pokyčius.

Mokslinių tyrimu metu eksperimentuojant stengiamasi suprasti kokį nors reiškinį matuojant su juo susijusių fizikinių procesų dydžius ir jų pokyčius. Deja dažnai tiriant sudėtingas sistemas negalima lengvai įžvelgti dėsningumų dėl duomenų imties sudėtingumo, ypač tais atvejais kai mes neturime išankstinės informacijos apie galimą sistemos elgseną. Ši problema nėra triviali ir dažnai tampa rimta kliūtimi eksperimentiniuose tyrimuose. Tokių tyrimų pavyzdžiai, biologinių audinių spektrometrija, meteorologija ir kiti tyrimai kuriuose naudojamos didelės duomenų imtys.



16.4 pav. PCA metodo iliustracija dvimačiu atveju

PCA metodo veikimą galima pavaizduoti ir nagrinėjant paprastą uždavinį mažu dimensijų skaičiaus atveju - ant spyruoklės prikabinto kūno judėjimo uždaviniu. Tokio uždavinio sprendimas parastas, tačiau bandant pavaizduoti šiuolaikinio mokslo problemas jį apsunkinsime. Tarkime, kad kūno pakabinto ant spyruoklės judėjimą mes filmuojame trejomis kameromis (A, B ir C) ir bendru atveju tų kamerų išsidėstymas yra atsitiktinis, t.y. jų optinės ašys nėra viena kitai ortogonalios (16.4 pav.). Tokio eksperimento metu gausime iš kiekvienos kameros gausime dvimatį duomenų rinkinį aprašanti kūno judėjimą t.y. kūno judėjimą aprašys 6 kintamieji.

Principinių komponentų analizės tikslas nustatyti prasmingiausią bazę išreikšti duomenų rinkiniui. Tikimasi kad ši nauja bazė nufiltruos triukšmus ir atskleis paslėptus duomenų sąryšius. Spyruoklės pavyzdyje PCA turėtų nustatyti: "judėjimas vyksta x ašies atžvilgiu". Kitaip tariant PCA tikslas nustatyti kad x t.y. vienetinis bazinis vektorius x ašies kryptimi yra svarbi dimensija.

Bazės pakeitimas

 $\mathbf{P}\mathbf{X} = \mathbf{Y}$ 

 $\mathbf{p}_i$  yra matricos  $\mathbf{P}$  eilutės;  $\mathbf{x}_i$  yra matricos  $\mathbf{X}$  stulpeliai (X vektoriai );  $\mathbf{y}_i$  yra matricos  $\mathbf{Y}$  stulpeliai;  $\mathbf{P}$  yra matrica kuri transformuoja  $\mathbf{X}$  į  $\mathbf{Y}$ 

Geometriškai galima įsivaizduoti, kad P yra pasukimas ir ištempimas transformuojantis X į Y

$$PX = \begin{bmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 & \cdots & x_n \end{bmatrix}$$

$$Y = \begin{bmatrix} p_1 \cdot x_1 & \cdots & p_1 \cdot x_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ p_m \cdot x_1 & \cdots & p_m \cdot x_n \end{bmatrix}$$
(16.1)

- Kaip geriausia išreikšti X?
- Koks geriausias bazinių vektorių P pasirinkimas

Signalo ir triukšmo santykis ir koordinačių ašies pasukimas dimensijų skaičiaus sumažinimas



16.5 pav. Kameros A išmatuoti duomenys primityvioje koordinačių sistemoje

Patogu koordinačių sistemą parinkti taip kad nauja x' ašis atitiktu didžiausių pokyčių t.y. didžiausios duomenų dispersijos kryptį. PCA statistinė analizė įgalina sumažinti duomenų imties dimensijas. Tam skaičiuojama duomenų koreliacija. Jeigu duomenys pilnai koreliuoja reiškia dalis dimensijų yra perteklinės. Dvimačiu atveju tai iliustruoja pav. daugiamačiu atveju reikia skaičiuoti visų duomenų koreliaciją.



16.6 pav. Duomenų koreliacija

Duomenų analizei reikia pagrindinių statistikos apibrėžimų.

Vidurkis:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} a_i \tag{16.2}$$

Vidutinis kvadratinis (standartinis ) nuokrypis:  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\alpha_i - A)^2}{n-1}}$  (16.3)

Dispersija (variacija): 
$$\sigma^{2}_{AA} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\alpha_{i} - A)^{2}}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\alpha_{i} - A)(\alpha_{i} - A)}{n-1}$$
 (16.4)

$$\sigma^{2}_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\alpha_{i} - A)(b_{i} - B)}{n - 1}$$
(16.5)

Kovariacija:

Kovariacija parodo ar duomenys koreliuoja ar ne A ir B kovariacija  $\sigma_{AB}$  lygi 0 tik tada kai A ir B visai nekoreliuoja  $\sigma^2{}_{AB} = \sigma^2{}_{AA}$  jeigu A = B t.y. kovariacija yra lygi duomenų dispersijai. Daugiadimenciniu atveju reikia apskaičiuoti visų duomenų porų kovariacijas

Kovariacijos kintamieji - vektoriai

$$\mathbf{a} = [a_1 \ a_2 \ \dots \ a_n]$$
  
$$\mathbf{b} = [b_1 \ b_2 \ \dots \ b_n]$$
 (16.6)

Tokiu atveju dviejų matavimo duomenų kovariacija:

$$\sigma_{\mathbf{ab}}^2 \equiv \frac{1}{n} \mathbf{ab}^T \tag{16.7}$$

Bendruoju atveju galima užrašyti matricą:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{x}_m \end{bmatrix}$$
(16.8)

Matricos duomenų interpretacija, Stulpelis atitinka vieno matavimo duomenis. Eilutė visų duomenų tą patį matuojamąjį dydį (koordinatę)

Kadangi reikia suskaičiuoti kovariaciją tarp visų galimų porų galima užrašyti kovariacijos matricą:

$$\mathbf{C}_{\mathbf{X}} \equiv \frac{1}{n} \mathbf{X} \mathbf{X}^T \tag{16.9}$$

 $C_X$  kvadratinė simetrinė m×m matrica Diagonaliniai matricos elementai yra matavimų dispersija. Nediagonaliniai matricos elementai yra matavimų kovariacija. Didelės diagonlinių elementų vertės atitinka svarbius eksperimentinius pokyčius. Didelės nediagonalių elementų vertės atitinka didelę duomenų kovariaciją. Duomenų transformacijos tikslas kuo didesnė duomenų dispersija (pastebimi didžiausi pokyčiai) ir kuo mažesnė duomenų kovariacija (kuo mažesnis duomenų perteklius). Tokią duomenų transformaciją atitinka kovariacijos matricos diagonalizavimas. Užduotis parinkti tokią matricą P kad naujo gauto duomenų rinkinio Y kovariacijos matrica būtų diagonali ir su kuo didesniais diagonaliniais elementais. Daroma prielaida, kad P yra ortonormuota matrica, tuomet P elementų parinkimas daromas pagal algoritmą:

- 1. Pasirinkti normalizuotą kryptį daugiadimencinėje erdvėje, taip kad šia kryptimi duomenų dispersija būtų maksimali. Ši kryptis bus vektorius p<sub>1</sub>
- 2. Surasti kitą kryptį, kuri būtų statmena p<sub>1</sub> vektoriui ir duomenų dispersija šia kryptimi vėl būtų maksimali.
- Kartoti šią procedūrą kol parenkamos visos eksperimento dimensijos. Taip gautas vektorių p<sub>i</sub> rinkinys yra duomenų principiniai komponentai išrikiuoti pagal rangą PCA prielaidos:

I. Tiesiškumas (visos transformacijos tiesinės).

II. Didelė duomenų dispersija atspindi svarbias duomenų struktūras (ši prielaida taip pat reiškia, kad duomenys turi būti užregistruoti su dideliu signalo/triukšmo santykiu).

III. Principiniai komponentai yra ortogonalūs

Ši prielaida yra intuityvi (ir daugeliu atveju yra teisinga) ir įgalina PCA sprendimą taikant tiesinės (matricų) algebros metodus.

PCA metodu kovariacijos matricos diagonalizavimas gali būti atliekamas naudojant du metodus: Tikrinių vektorių dekompozicija arba tikrinių verčių dekompoziciją.

PCA sprendimas naudojant tikrinių vektorių dekompoziciją. Tikslas surasti ortonuormuotą matricą P kuri tenkintų lygybę Y=PX ir naujo duomenų rinkinio vektorių Y kovariacijos matrica  $C_Y$  būtų diagonali matrica. Tokiu atveju P matricos eilutės bus X duomenų rinkinio principiniai komponentai.  $C_Y$  galima išreikšti per X ir P:

$$\mathbf{C}_{\mathbf{Y}} = \frac{1}{n} \mathbf{Y} \mathbf{Y}^{T}$$

$$= \frac{1}{n} (\mathbf{P} \mathbf{X}) (\mathbf{P} \mathbf{X})^{T}$$

$$= \frac{1}{n} \mathbf{P} \mathbf{X} \mathbf{X}^{T} \mathbf{P}^{T}$$

$$= \mathbf{P} (\frac{1}{n} \mathbf{X} \mathbf{X}^{T}) \mathbf{P}^{T}$$

$$\mathbf{C}_{\mathbf{Y}} = \mathbf{P} \mathbf{C}_{\mathbf{X}} \mathbf{P}^{T}$$
199

Bet kokia simetrinė matrica **A** yra diagonalizuojama ortogonalia jos tikrinių vektorių matrica. Tiesinėje algebroje įrodoma kad:

$$\mathbf{A} = \mathbf{E} \mathbf{D} \mathbf{E}^{\mathrm{T}} \tag{16.11}$$

čia **D** yra diagonalinė matrica, o **E** matrica yra **A** matricos tikrinių vektorių matrica. Matricą **P** pasirenkam taip, kad kiekviena  $\mathbf{p}_i$  eilutė yra **X** imties kovariacijos matricos  $\mathbf{C}_x$  tikrinis vektorius. Tuomet galima pažymėti  $\mathbf{P}=\mathbf{E}^T$ . Tiesinėje algebroje įrodoma, kad  $\mathbf{P}^{-1}=\mathbf{P}^T$ . Tuomet galima įrodyti, kad  $\mathbf{C}_Y$  yra diagonali matrica:

$$C_{\mathbf{Y}} = \mathbf{P} \mathbf{C}_{\mathbf{X}} \mathbf{P}^{T}$$
  
=  $\mathbf{P} (\mathbf{E}^{T} \mathbf{D} \mathbf{E}) \mathbf{P}^{T}$   
=  $\mathbf{P} (\mathbf{P}^{T} \mathbf{D} \mathbf{P}) \mathbf{P}^{T}$   
=  $(\mathbf{P} \mathbf{P}^{T}) \mathbf{D} (\mathbf{P} \mathbf{P}^{T})$   
=  $(\mathbf{P} \mathbf{P}^{-1}) \mathbf{D} (\mathbf{P} \mathbf{P}^{-1})$   
 $C_{\mathbf{Y}} = \mathbf{D}$  (16.12)

Iš šios analizės seka dvi išvados: i) X duomenų imties principiniai komponentai yra kovariacijos matricos  $C_X$  tikriniai vektoriai; ii) Matricos  $C_Y$  i-toji diagonalės vertė yra X dispersija p<sub>i</sub> kryptimi.

Bendresnis PCA sprendimas yra PCA skaičiavimas naudojant tikrinių verčių dekompozicijos (SVD) metodą. Tarkime duomenys yra X n<sup>x</sup>m dydžio matrica, ir X<sup>T</sup>X yra simetrinė r rango kvadratinė m<sup>x</sup>m matrica. Taip pat { $v_1, v_2,...,v_r$ }yra ortonormuotų tikrinių vektorių rinkinys su atitinkamomis tikrinėmis vertėmis { $\lambda_1,...,\lambda_r$ }. Tuomet:

$$(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})\mathbf{v}_{\mathrm{i}} = \lambda_{\mathrm{i}}\mathbf{v}_{\mathrm{i}}.$$
 (16.13)

Tuomet  $\sigma_i = \sqrt{\lambda_i}$  yra teigiamos vertės, vadinamos tikrinėmis matricos ( $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ ) vertėmis. Apibrėžkime naują vektorių rinkinį { $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, ..., \mathbf{u}_r$ } kuris tenkintu sąryšį:

$$\mathbf{u}_i = \frac{1}{\sigma_i} \mathbf{X} \mathbf{v}_i \tag{16.14}$$

Iš tokio u vektorių rinkinio apibrėžimo seka tokios savybės:

$$\widehat{\mathbf{u}}_{i} \cdot \widehat{\mathbf{u}}_{j} = \begin{cases} 1, \text{kai } i = j \\ 0, \text{kai } i \neq j \end{cases}$$
(16.15)

$$\|\mathbf{X}\widehat{\mathbf{v}}_i\| = \sigma_i \tag{16.16}$$

Skaliarinė SVD dekompozicija užrašoma:

$$\mathbf{X}\widehat{\mathbf{v}}_{\mathbf{i}} = \boldsymbol{\sigma}_{i}\widehat{\mathbf{u}}_{i} \tag{16.17}$$

Rezultatas: X padangintas iš  $X^T X$  tikrinio vektoriaus yra lygus skaliariniam dydžiui padaugintam iš kito vektoriaus. **u** ir **v** tikrinių vektorių rinkiniai yra ortonormalūs rmatės erdvės baziniai vektoriai. Dabar galima užrašyti matricinę lygtį visiems galimiems vektoriams. Pirmiausia užrašoma singuliarinių verčių matrica:

$$\Sigma \equiv \begin{bmatrix} \sigma_{\tilde{1}} & & & \\ & \ddots & & \\ & & \sigma_{\tilde{r}} & & \\ & & 0 & & \\ & & 0 & & \\ & & & 0 \end{bmatrix}$$
(16.18)

Gautinai matricinėje formoje tikrinių verčių dekompozicija:

$$\mathbf{X}\mathbf{V} = \mathbf{U}\Sigma\tag{16.19}$$

Čia U ir V visų galimų vektorių  $\mathbf{u}_i$  ir  $\mathbf{v}_i$  matricos. Bet kokią matricą X galima užrašyti kaip ortogonalinės, diagonalinės ir dar vienos ortogonalinės matricų sandaugą. Geometriškai tai atitinka, posūkį, ištempimą ir dar viena posūkį. Todėl galima užrašyti:

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\boldsymbol{\Sigma}\mathbf{V}^{\mathrm{T}} \tag{16.20}$$

$$\mathbf{U}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} = \Sigma \mathbf{V}^{\mathrm{T}} \tag{16.21}$$

$$\mathbf{U}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} = \mathbf{Z} \tag{16.22}$$

 $\mathbf{U}^{T}$  transformuoja  $\mathbf{X} \notin \mathbf{Z}$  ir  $\mathbf{U}^{T}$  diagonaliniai elementai yra  $\mathbf{X}$  principiniai komponentai. PCA santrauka

- Išdėstyti duomenis sudarant mxn matricą, kurioje m matavimų metodų skaičius, o

   n bandinių skaičius.
- 2. Atimti iš kiekvieno duomenų taško duomenų imties vidurkius.
- 3. Suskaičiuoti SVD arba kovariacijos matricos tikrinius vektorius.

PCA neparametrinis metodas t.y. nesvarbu kaip užregistruojami duomenys. Tai šio metodo stiprioji ir kartu silpnoji vieta. Stiprioji, nes galima analizuoti bet kokią duomenų imtį visiškai nežinant kas tai per duomenys ir kokiu būdu jie užregistruoti. Tačiau ši savybė iš dalies yra ir metodo trūkumas, tam tikri dėsningumai gali būti ir neįžvelgiami. Vienas iš pavyzdžių apskritimine trajektorija judantis kūnas (16.7 a) pav.). Nagrinėjant tokio kūno judėjimą bus nustatyta pagrindinė dinamikos ašis z o kiti pokyčiai gali būti palaikyti nereikšmingais ir priskirti triukšmui. Dar vienas atvejis kai PCA metodo tiesioginis taikymas netinkamas – duomenų pokyčiai neortogonaliose koordinatėse (16.7 b) pav.). Tokioje duomenų imtyje taip pat didelė dalis svarbių duomenų liks neįvertinta.



16.7 pav. Duomenų imtys kurioms taikant PCA nebus gaunami teisingi rezultatai:

a) judėjimas apskritimu; b) esminiai pokyčiai ne ortogonaliose kryptyse.

Iškyla klausimas ar galima taikyt PCA tokiais atvejais ? Kai kuriais atvejais minėti apribojimai gali būti išspręsti taikant atitinkamus metodus:

1. Naudoti netiesinius duomenų transformacijos metodus (pvz. polinę koordinačių sistemą)

2. Įvesti bendresnį duomenų statistinio priklausomumo aprašymą pvz. duomenys redukuotose koordinatėse turi būti statisiškai nepriklausomi (ICA nepriklausomų komponentų analizė)

Pabaigai svarbu pabrėžti kad PCA yra statistinis metodas ir viena didžiausių jo silpnybių yra tame, kad sunku nustatyti tikslų reikšmingų principinių komponentų skaičių. Sunku įvertinti kada principiniai komponentai atspindi realius pokyčius sistemoje ir kurioje vietoje jau atspindi tik eksperimentinių matavimų triukšmus.

## PRIEDAI

# 1. CHEMINIŲ GRUPIŲ CHARAKTERINGŲJŲ VIRPESIŲ DAŽNIAI

Bangos skaičių	Cheminė grupė	Virpesių forma	
3400	ROH	OH valentinis	
3330-3400	-NH2	Antisimetrinis valentinis	
3250-3300	-NH <sub>2</sub>	Simetrinis valentinis	
3050-3065	Aromat -H	C-H valentinis	
2960-3020	-CH3	Antisimetrinis valentinis	
2910-2930	-CH <sub>2</sub>	Antisimetrinis valentinis	
2880-2970	-CH <sub>3</sub>	Simetrinis valentinis	
2850-2860	-CH <sub>2</sub>	Simetrinis valentinis	
2560-2590	RSH	Tiolio SH valentinis	
2350-2600	B-H	B-H valentinis	
2275-2450	P-H	P-H valentinis	
2230-2300	C≡C	C = C valentinis	
2230-2260	C≡N	C = N valentinis	
2100-2250	Si-H	Si-H valentinis	
2100-2250	C-D	Ivair $\bar{u}$ s CD, CD <sub>2</sub> , CD <sub>3</sub> grupių valentiniai	
1760	C=O	Organinėse rūgštyse	
1700-1725	C=O	Ketonuose	
1650-1660	C=O	Amiduose I	
1650-1660	C=N	Valentiniai	
1625-1700	C=O	Amiduose I'	
1640-1660	C=C	Valentiniai	
1595-1600	$-CO_2$	Antisimetrinis -CO <sub>2</sub> valentinis	
1450-1600	N=O	N=O valentinis organiniuose nitratuose	
1440-1470	-CH3	Antisimetrinis deformacinis	
1440-1470	-CH2	Simetrinis ir antisimetrinis deformacinis	
1420-1430	C-OH	CO valentinis organinėse rūgštyse	
1390-1410	-CO <sub>2</sub>	Simetrinis karboksilo valentinis	
1370-1390	-CH <sub>3</sub>	Simetrinis deformacinis	
1350	-CF <sub>3</sub>	Valentiniai	
1250-1340		Amidai III	
1250-1330	-CH	Metino deformacinis	
1250-1265	-COH	COH deformacinis, organinės rūgštys	
1260		Žiedo kvėpuojamieji, oksiranas	
1140-1300	P=O	Valentiniai	
1120-1300	CF <sub>2</sub>	Valentiniai	
1100-1200	S=O	Sulfoksidai, sulfoninės rūgštys	
1060-1120	C-F	Valentiniai	

Bangos skaičių sritis, cm <sup>-1</sup>	Cheminė grupė	Virpesių forma		
1100-1300	C-0	Valentiniai		
950-1150	C-C	Valentiniai		
1040-1070	S=O	Valentiniai		
1060	C=S	Valentiniai		
1000-1030	ССН	Aromat. plokštuminiai deformaciniai		
992	$C_6H_6$	Benzeno žiedo kvėpuojamieji		
830-930	COC	Simetrinis valentinis, eteriai		
720-730	C-Cl	Valentiniai		
705	-CCl <sub>2</sub>	Simetrinis valentinis		
665	-CCl <sub>3</sub>	Simetrinis valentinis		
640-650	C-Br	Valentiniai		
610	-CBr <sub>2</sub>	Simetrinis valentinis		
540	-CBr <sub>3</sub>	Simetrinis valentinis		
510-525	-C-S-	Valentiniai		
520	C-I	Valentiniai		

### 2. CHARAKTERIŲ LENTELĖS IR FORMULĖS SKIRTINGO SIMETRIJOS TIPO NORMALIŲJŲ VIRPESIŲ SKAIČIAVIMUI

Žymėjimai:

m - atomų, nesančių nei ant vieno simetrijos elemento, grupių skaičius;

m<sub>0</sub> - atomų ant visų simetrijos elementų skaičius;

 $m_{xy}$ ,  $m_{xz}$ ,  $m_{yz}$ - ekvivalentiškų atomų ant veidrodinių atspindžio plokštumų, tačiau ne ant posūkio ašių, kertančių šias plokštumas, grupių skaičius;

 $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_4$ ,...- ekvivalentiškų atomų ant antros, trečios, ketvirtos,... eilės posūkio ašies, tačiau ne ant jokio kito simetrijos elemento, pilnai nesutampančio su šiomis ašimis, grupių skaičius;

 $m'_2$  - ekvivalentiškų atomų ant posūkio ašies  $C'_2$  grupių skaičius;

 $m_{2xy}$ ,  $m_{2xz}$ ,  $m_{2yz}$ - ekvivalentiškų atomų ant antros eilės posūkio ašių, tačiau ne ant kitų posūkio ašių, skaičius;

 $m_h$ - ekvivalentiškų atomų ant plokštumos  $\sigma_h$ , tačiau ne ant posūkio ašies, statmenos šiai plokštumai, grupių skaičius.

 $m_{v}$ - ekvivalentiškų atomų ant plokštumos  $\sigma_{v}$ , tačiau ne ant posūkio ašies, statmenos šiai plokštumai, grupių skaičius.

 $m_d$ - ekvivalentiškų atomų ant plokštumos, einančios per valentinio kampo pusiaukampinę  $\sigma_d$ , tačiau ne ant posūkio ašies, statmenos šiai plokštumai, grupių skaičius.

$\mathbf{C}_1$	Е			Virpesių skaičius
A	1	$T_x, T_y, T_z, R_x, R_y, R_z$	$lpha_{xx}, \ lpha_{yy}, \ lpha_{zz}, \ lpha_{xy}, \ lpha_{xz}, lpha_{yz}$	3m <sub>0</sub> -6

Taškinė grupė  $C_1$ . Atomų skaičius:  $N = 3m_0$ 

Taškinė grupė $C_i$ . Atomų skaičius: $N = 2m+m_0$	
--	--

Ci	E	l			Virpesių skaičius
$A_g$	1	1	$R_x, R_y, R_z$	$\alpha_{xx}, \ \alpha_{yy}, \ \alpha_{zz}, \ \alpha_{xy}, \ \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$	3m-3
$A_u$	1	-1	$T_x, T_y, T_z$		$3m+3m_0-3$

<b>C</b> <sub>2</sub>	Ε	$C_2$			Virpesių skaičius
A	1	1	$T_z$ , $R_z$	$\alpha_{xx}, \ \alpha_{yy}, \ \alpha_{zz}, \ \alpha_{xy}$	$3m-m_0-2$
В	1	-1	$T_x, T_y, R_x R_y$	$\alpha_{yz}, \ \alpha_{xz}$	$3m+2m_0-4$

Taškinė grupė C<sub>2</sub>. Atomų skaičius:  $N = 2m+m_0$ 

Taškinė grupė  $C_s$ . Atomų skaičius:  $N = 2m+m_0$ 

$\mathbf{C}_{s}$	Ε	$\sigma$			Virpesių skaičius
A'	1	1	$T_x, T_y, R_z$	$\alpha_{xx}, \ \alpha_{yy}, \ \alpha_{zz}, \ \alpha_{xy}$	$3m+2m_0-3$
<i>A</i> ″	1	-1	$T_z, R_x, R_y$	$\alpha_{yz}, \ lpha_{xz}$	$3m+m_0-3$

Taškinė grupė  $C_{2\nu}$ . Atomų skaičius:  $N = 4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0$ 

<b>C</b> <sub>2v</sub>	Е	$C_2$	$\sigma_{v}(xz)$	$\sigma_{v}(yz)$			Virpesių skaičius
$A_1$	1	1	1	1	$T_z$	$\alpha_{xx},  \alpha_{yy},  \alpha_{zz}$	$3m+2m_{xz}+2m_{yz}+m_0-1$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$\alpha_{xy}$	$3m+m_{xz}+m_{yz}-1$
$B_1$	1	-1	1	-1	$T_x, R_y$	$lpha_{xz}$	$3m+m_{xz}+2m_{yz}+m_0-2$
$B_2$	1	-1	-1	1	$T_y, R_x$	$lpha_{_{\!Y\!Z}}$	$3m+2m_{xz}+m_{yz}+m_0-2$

Taškinė grupė  $C_{3\nu}$ . Atomų skaičius:  $N = 6m+3m_{\nu}+m_0$ 

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			Virpesių skaičius
$A_1$	1	1	1	$T_z$	$\alpha_{xx}$ ,+ $\alpha_{yy}$ , $\alpha_{zz}$	$3m+2m_v+m_0-1$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$		3m+m <sub>v</sub> -1
Е	2	-1	0	$(T_x, T_y),$	$(\alpha_{xx}, -\alpha_{yy}), \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$	$6m+3m_v+m_0-2$
				$(R_x, R_y)$		

Taškinė grupė  $C_{4v}$ . Atomų skaičius:  $N = 8m+4m_v+4m_d+m_0$ 

$C_{4v}$	Ε	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			Virpesių skaičius
$A_1$	1	1	1	1	1	$T_z$	$\alpha_{xx}$ ,+ $\alpha_{yy}$ , $\alpha_{zz}$	$3m+2m_v+2m_d+m_0-1$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$		$3m+m_v+m_d-1$
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$	$3m+2m_v+m_d$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$lpha_{xy}$	$3m+m_v+2m_d$
Ε	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y),$	$\alpha_{xz}, \ \alpha_{yz}$	$6m+3m_v+3m_d+m_0-2$
						$(R_x, R_y)$	ř	

Taškinė grupė  $C_{2h}$ . Atomų skaičius:  $N = 4m + 2m_h + 2m_2 + m_0$ 

$C_{2h}$	E	$C_2$	l	$\sigma_h$			Virpesių skaičius
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$	$3m+2m_h+m_2-1$
$A_u$	1	1	-1	1	$R_x, R_y$	$\alpha_{xz}, \ \alpha_{yz}$	$3m+m_h+m_2+m_0-1$
$B_g$	1	-1	1	1	$T_z$		$3m+m_h+2m_2-2$
$B_u$	1	-1	-1	1	$T_x, T_y$		$3m+2m_h+2m_2+2m_0-2$

Taškinė grupė  $\mathbf{D}_{2h}$ . Atomų skaičius:  $N = 8m+4m_{xy}+4m_{xz}+4m_{yz}+2m_{2x}+2m_{2y}+2m_{2z}+m_0$ 

$\mathbf{D}_{2h}$	Ε	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	l	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$			Virpesių skaičius
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx},$	$3m+2m_{xy}+2m_{xz}+$
										$\alpha_{yy}$	$2m_{yz}+m_{2x}+m_{2y}+$
										$\alpha_{zz}$	$m_{2z}$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$\alpha_{xy}$	$3m+m_{xy}+m_{xz}+$
										-	m <sub>yz</sub>
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$\alpha_{xz}$	$3m+2m_{xy}+m_{xz}+m$
											$y_{z}+m_{2x}+m_{2y}-1$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$\alpha_{yz}$	$3m+m_{xy}+2m_{xz}+2$
											$m_{yz}+m_{2x}+m_{2y}+m_{2}$
											<i>z</i> +m <sub>0</sub> -1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1			$3m+m_{xy}+2m_{xz}+m$
											$y_{z}+m_{2x}+m_{2z}-1$
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$T_z$		$3m+2m_{xy}+m_{xz}+2$
											$m_{yz} + m_{2x} + m_{zy} +$
											$m_{2z}+m_0-1$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$T_y$		$3m+m_{xy}+m_{xz}+2m$
											$y_{z}+m_{2y}+m_{2z}-1$
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$T_x$		$3m+2m_{xy}+2m_{xz}+$
											$m_{yz}+m_{2x}+m_{2y}+$
											$m_{2z}+m_0-1$

Taškinė grupė  $\mathbf{D}_{2d}$ . Atomų skaičius:  $N = 8m+4m_d+4m_2+2m_4+m_0$ 

$\mathbf{D}_{2d}$	Ε	$2S_4$	$C_2$	$2C'_{2}$	$2\sigma_h$			Virpesių skaičius
$A_1$	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}$	$3m+2m_d+m_2+m_4$
							$+ \alpha_{yy} \alpha_{zz}$	
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$		$3m+m_d+2m_2-1$
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$	$3m+m_d+m_2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$T_z$	$\alpha_{xy}$	$3m+2m_d+2m_2+m_4+m_0-1$
Ε	2	0	-2	0	0	$T_x, T_y, R_x, R_y$	$\alpha_{xz}, \alpha_{yz}$	$6m+3m_d+3m_2+2m_4+m_0-2$

				i	1	i		i	i
$C_{6v}$	E	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3\sigma_{\rm V}$	$3\sigma_d$			Virpesių skai-
0.		Ŭ	5	2		u			čius
									cius
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$T_z$	$(\alpha_{xx}+\alpha_{yy})$	$3m+2m_v+2m_d+$
								$lpha_{zz}$	m <sub>0</sub> -1
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$		$3m+m_v+m_d-1$
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1			$3m+2mv+m_d$
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1			$3m+m_v+2m_d$
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0	$(T_x, T_y),$	$\alpha_{xz}, \alpha_{yz}$	$6m+3m_v+3m_d+$
							$(R_x, R_y)$	-	m <sub>0</sub> -2
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0		$(\alpha_{xx}-\alpha_{yy}),$	$6m+3m_v+3m_d$
								$\alpha_{xy}$	

Taškinė grupė  $C_{6v}$ . Atomų skaičius:  $N = 12m+6m_v+6m_d+m_0$ 

Taškinė grupė  $T_d$ . Atomų skaičius:  $N = 24m+12m_d+6m_2+4m_3+m_0$ 

$\mathbf{T}_d$	Ε	$8C_3$	$3C_{2}$	6 <i>S</i> <sub>4</sub>	$6\sigma_d$			Virpesių skaičius
$A_1$	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$	$3m+2m_d+m_2+m_3$
$A_2$	1	1	1	-1	-1			$3m+m_d$
Ε	2	-1	2	0	0		$(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}-$	$6m+3m_d+m_2+m_3$
							$2\alpha_{zz}$ ), ( $\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$ )	
$F_1$	3	0	-1	1	-1	$R_{x,}R_{y},$		$9m+4m_d+2m_2+m_3-1$
						$R_z$		
$F_2$	3	0	-1	-1	1	$T_{x,}T_{y}, T_{z}$	$\alpha_{xy}, \ \alpha_{xz}, \ \alpha_{yz}$	$9m+5m_d+3m_2+2m_3+$
								m <sub>0</sub> -1

Taškinė grupė  $C_{\infty v}$ . Atomų skaičius:  $N = m_0$ 

$\mathbf{C}_{\infty h}$	E	$2C^{\Phi}_{\infty}$	$\infty \sigma_{v}$			Virpesių skaičius
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	1	$T_z$	$(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}), \alpha_{zz}$	m <sub>0</sub> -1
$A_2\equiv\Sigma^-$	1	1	-1	$R_z$		0
$E_1 \equiv \Pi$	2	2cosφ	0	$T_x, T_y, R_x, R_y$	$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$	m <sub>0</sub> -2
$E_2\equiv\Delta$	2	2cos2φ	0		$(\alpha_{xx}-\alpha_{yy}), \alpha_{xy}$	0
$E_3 \equiv \Phi$	2	2cos3φ	0			0

		11	tonn	į ske	iicius.	11 - 2	111 1	21117	141	<u>na</u> ' 1	2111 <sub>h</sub>	· UIII	2.011	2 2 2 111	6 - 1110
$\mathbf{D}_{6h}$	E	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	3 C'_2	$3C_{2}''$	t	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$			Virpesių skai-
															čius
$A_1$ g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}$ +	$3m+2m_v+$
														$\alpha_{yy,}$	$2m_d+2m_h+$
														$\alpha_{zz}$	$m_2 + m'_2 + m_6$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1			$3m+m_v+m_d+$
															m <sub>h</sub>
$A_2$ g	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$		$3m+m_v+m_d+2$
															$m_h + m_2 + m'_2 - 1$
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$T_z$		$3m+2m_v+$
															$2m_d + m_h + m_2 +$
															$m_2'+m_6+m_0-1$
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			$3m+m_v+2m_d+$
Ũ															$m_h + m'_2$
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1			$3m+2m_v+m_d+$
															$2m_h + m_2 + m'_2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1			$3m+2m_v+m_d+$
															$m_h + m_2$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1			$3m+m_v+2m_d+$
															$2m_h + m_2 + m'_2$
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$R_x$ ,	$\alpha_{xz},$	$6m+3m_v+3m_d$
													$R_y$	$\alpha_{yz}$	$+2m_{h}+m_{2}+$
															$m'_2 + m_6 - 1$
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	$T_x$ ,		$6m+3m_v+$
													$T_y$		$3m_d + 4m_h +$
															$2m_2+2m'_2$
															$+m_{6}+m_{0}-1$
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$\alpha_{xx}$ -	$6m+3m_v+3m_d$
														$\alpha_{yy}$ ,	$+4m_{h}+2m_{2}+2$
														$\alpha_{xy}$	m'2
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0			$6m+3m_v+$
															$3m_d+2m_h+$
															$m_2 + m'_2$

### Taškinė grupė **D**<sub>6h</sub>.

Atomų skaičius:  $N = 24m + 12m_v + 12m_d + 12m_h + 6m_2 + 6m'_2 + 2m_6 + m_0$ 

D	E	<b>• • •</b>	i		aαΦ	C		1	Vinnaging
$\mathbf{D}_{\infty h}$	E	$2C^{\Phi}_{\infty}$	$\infty \sigma_{v}$	l	$2S_{\infty}$	$\infty C_2$			virpesių
									skaičius
$A_{1g} \equiv \Sigma_g^u$	1	1	1	1	1	1		$(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}),$	$m_{\infty}$
								$lpha_{zz}$	
$A_{2g}\equiv \Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$		0
$E_{1g} \equiv \Pi_g$	2	2cosφ	0	2	-2cosφ	0	$R_{x,}R_{y}$	$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$	m∞-1
$E_{2g} \equiv \Delta_g$	2	2cos2φ	0	2	2cos2φ	0		$(\alpha_{xx}-\alpha_{yy}),$	0
								$\alpha_{xy}$	
$A_{2u} \equiv \Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1	$T_z$		$m_{\infty}+m_{0}-1$
$A_{1u} \equiv \Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	1			0
$E_{1u} \equiv \Pi_u$	2	2cosφ	0	-2	2cos2φ	0	$T_x, T_y$		$m_{\infty}+m_{0}-1$

Taškinė grupė  $\mathbf{D}_{\infty h}$ . Atomų skaičius:  $N = 2m_{\infty} + m_{o}$ 

## 3. MOLEKULIŲ SPEKTROMETRIJOJE DAŽNAI NAUDOJAMŲ MEDŽIAGŲ VIRPESINIAI SPEKTRAI

Nr	Pavadinimas	Cheminė formulė
1	Acetonas	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
2	Acetonitrilas	$C_2H_3N$
3	Acto rugštis	CH <sub>3</sub> COOH
4	Anglies dioksidas	$CO_2$
5	Anglies disulfidas	$CS_2$
6	Anglies monoksidas	CO
7	Anglies tetrachloridas	CCl <sub>4</sub>
8	Benzenas	$C_6H_6$
9	Chloroformas	CHCl <sub>3</sub>
10	Chloroformas (deuteruotas)	CDCl <sub>3</sub>
11	Cikloheksanas	$C_{6}H_{12}$
12	1,1- Dichloretanas	$C_2H_4Cl_2$
13	1,2- Dichloretanas	$C_2H_4Cl_2$
14	Dimetilsulfoksidas	$C_2H_6OS$
15	Etilo alkoholis	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
16	Etilenas	$C_2H_4$
17	Fenolis	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
18	Metanas	$CH_4$
19	Metilo alkoholis	CH <sub>3</sub> OH
20	Nitrobenzenas	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
21	Polistirolas	$(C_8H_8)_n$
22	Propanas	$C_3H_8$
23	Skruzdžių rūgštis	НСООН
24	Toluolas	$C_6H_5CH_3$
25	Vanduo	H <sub>2</sub> O
26	Vanduo (deuteruotas)	$D_2O$

### TRUMPINIMAI IR ŽYMENYS NAUDOJAMI SPEKTROGRAMOSE

- IR infraraudonoji sugertis;
- TIR tolimoji infraraudonoji sugertis;
- Ra Ramano sklaida;
- A IR sugerties spektras 4000÷400 cm<sup>-1</sup> srityje;
- **B** IR sugerties spektras  $400 \div 50 \text{ cm}^{-1}$  srityje;
- I VV poliarizacijos Ramano sklaidos spektras;
- II VH poliarizacijos Ramano sklaidos spektras;
- $\Delta$  Aparatinės prietaiso funkcijos plotis;
- SD Furjė spektrometro spinduliuotės dalintuvas;
- *I*<sub>R</sub> Ramano sklaidos spektrinių juostų intensyvumas;
- $\rho$  Ramano sklaidos spektrinių juostų depoliarizacijos faktorius;
- *I*<sub>Ir</sub> Infraraudonosios sugerties spektrinių juostų intensyvumas;
- li labai intensyvi;
- i intensyvi;
- v vidutinio intensyvumo;
- s silpna;
- pt petis;
- p poliarizuota;
- dp depoliarizuota
- PE polietileno langeliai;
- CsJ -cezio jodido langeliai;
- CsBr cezio bromido langeliai;

KBr – kalio bromido langeliai;

L – dujų kiuvetės ilgis;

	0	, <b>H</b>			
			-	++-	
m		{		$ \land \land$	
		,		$\square$	
	-40	2	,	$\square$	
				= 5	10 10 10
		, 			20°
		3		H	<u> </u>
					80.8
	-1000-				IERCK
	╪╪┿╤┥╴╽				<u> </u>
		2		=	84.8
		2	- P		20.61
	1001			$ \leq $	00.5
	000	3			25 P 0 MM
		<u></u>		$\square$	.100.
		§			45 A
				+ + - + + -	555
	- <u>m</u> + +				
	- 5 8				
		eto			1xT
	т. н	AC AC			L L C
	+-+-+	8		}	- 80 -j
		ū		h	I 1)
	5800-	8			1 0 1 0 0 1 0
$ - - + \rightarrow$	┝╼╞╴┤╴┦			5	е. С. 2 С. 3 С. 3 С. 4 С. 4 С. 4 С. 4 С. 4 С. 4 С. 4 С. 4
		┋╪═╞╌┤			
				$\mathbb{N}$	
	-3200			$++\lambda$	IS IS
		Intrared	E E 19 55 55	0 E	PHO PHO
		2.5 0.7	페니지 저 페리레 신니 이 <b>김</b> 리레 니 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이		DERC
	8	30 Jan 19	785 8 2226 8 2226 8 2226 8 2226 8 2226 8 2226 8 2226 8 2226 8 2226 8 2226 8 2225 8 2225 8 2225 8 2225 8 2225 8 2225 8 2225 8 22555 8 22555 8 2255 8 2255 8 2255 8 2255 8 2255 8 2255 8 2255 8 2	3415	1.50
	36				IR: FIR RA:

	8			6
			+++	<b>₿</b>
				66 ~ 3
	-99			
	-			
	-1000			ASH3N MgM3N MgM3N
	-1204			34,85
		a		プロ 30 20
			12	DC:S
	00			
	-16	e	_	× × vo
S S				.: 6.2 Å: 15
<u>م</u> ن الم	19	eto		Bspl
<b>±</b>		¥C	¥	
$\geq$				5 2 C
		<u>с</u>	0,	
- <u>}</u>				
	-5600			°
	8			
				521 Ins I5
	00 Intrare	v v v v × × × ·		Parso PHO S
		20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 2	5 0 2 0 2 0 2 0 2 0 2 0 2 0 2 0 2 0 2 0	derg derg
$\geq$	v Ran	575 579 579 947 1040 1040 11572 11572 2255 3	5 2005	4 5 S
				육 문 路




6c > 99% 01 01	-25 U CS2 0 MM DC.S20.970V.BBA MERCK	2 CM <sup>-1</sup> BSPL.: 6 1 CM <sup>-1</sup> S145 Å .40	1: PERKIN-ELMER 521  LIC: A 50   CSBR, B CAPILLARY  R: CRUBB PARSONS IS3  LIC: [C 1000  } PE  1: CARY B1  LIC: 1.0.90°, I IXL, II 005XL
	-		
			2300
			2157
			1512 <0.5 0.8
			1507 VB
			3
	SCHWEFELKOHLENSTOFF		795 10 <0.1
			652 <u>112</u> ≺0,1
	CARBON DISULFIDE		392 <0.5 8
			Υ̃ Raman 9 Infrated
		S = 0 = S	
ر ب			
	- - - (		





									;						Ħ			Τ	٦
	-	-															5	1 4	
									500						 $\geq$		$\left  \right\rangle$		
					$\geq$	>			F								K	- N	
				$\leq$	-	_	-		8					_	$\geq$		R		
	-	F			ပ											)		1	
A		<u>†</u>														{		12	-
																]		9.%	
8	<														5		51	2.2	
							>				_					<	K	ъ. В. С.	
5									8							)	$\left  \right $	88	
1		1							1									19.0	×
									1000							}		É H	ERC
$\square$		-																υΣ	Σ
									-00							)			AA/
	-								1				-				$\sum$		45V;
1																{		1	20.6
3	1	1							-170						 	)		1	S
3	<u> </u>		-												 $\leftarrow$	· · · · ·		+	ā
									- 00-							<u>}</u>		4_	₹ E
									Ì									254	8
									0										×.
		1							-180	1						1		] aspl	5145
$\left  - \right  $			-						+						 	-		<u> </u>	_
<u>   </u>									<u>8</u>							{			Έ
	ļ				ļ				Ĩ					ļ		1		2 2	ň
									8										
									ñ							1		1	
$\downarrow$	<u>† – – – – – – – – – – – – – – – – – – –</u>	†				<u> </u>			1	Έ	ε			<u> </u>				1	_
					-		່ຕ			- P	or				 -	8-		-	Ξ
		-					ບ		Î.	j.	<u>þ</u>				 			CsB	Ê
							U U U	_	8_	ō	ō							13µ	Ļ
								1		с С	S							8	0.1
	-								Ţ	†								Ъ В Я Я Я	
$\left  + + - \right $	+	+	+						-280									201	Ě
$ -\rangle$										-					 <u> </u>	<u></u> {		e	
									00							2	IJ	_ <b>∢</b> ∪	Ľ.
	+	1		Γ			}		Ĩ						 $\vdash$		ħ٦	تو تو ا	Гi
$\left  \right\rangle$									0							1	[		
	1	1							-320	1							$\vdash$	521 IS	
<u>                                      </u>		$\vdash$								ared		s s			 			er	0
			1						-00	Intr	0.1	0.9 0.9	0.2					Etm Pars	Нd
									Ï	nan g	- 4 - 4	3.5	x					bb I	lerg
									0	Rar	67 B	113	010					Per Gru	ပိ
		1					<u>†                                    </u>	<u> </u>	-360	- ""  ^ 		~ 31 	×× -		 			R	 2
15	1	1															1	1- "	"



	0				
		=			
2	8			-D11	o
					-
					] <b>ш</b>
				<b>₹</b> {{	-
					9% 4 (III
					8.9
	8				D C D C
	80			$\neg$	.16
	0				12 84
	- 20				C6H MW: BAS
					8
				$\square$	V;BB
					565
	0;				S20
	╼┊═╪═				DC.
	8				ž
ς ω	-16				5µ
					6.2 A 10
	180				3spl.
		· · -			
		<b>ဋ</b> +-			
		× –			ñã ñ
		<b>ب</b>			sBr
		clo			7µC
S		ι ζ			:40
				211	C1, C
					т. И П. И П.
	-560(				15,8
					8 <b>I</b>
	80				L PE
< <	<u> S</u> ÎFT				500
				$\exists h$	
	-30			$\sum$	Liq Liq
S					m
					521 15 15
	frared	s s	w vs v vs v vs		ner TSor
	δ <sup>μ</sup> 3	0.9 0.05 0.1	0.7 0.1 0.1		P a c
	aman	5.5 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15	ដាដ្យ ដោង-		erkir oder
	<sup>ی</sup> ا	426 527 802 905 1030	1267 1267 1446 2664 2852 2852 2924		ٽ ق <u>ٿ</u>
	9				R FIF
	l				



) [		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
			18
< (.)			
			P( 1.2
	ĝ		
		۵	
		4	
{   -   -   -   -   -   -   -   -   -			
			000
			<u> </u>
			2° :
		e l	214 BBs
	8-:		
	î	ith	5 2 5
	$-\frac{9}{5}$ $-\frac{7}{5}$ $-\frac{7}{5}$		
	Ū-Ū 🕆 -		
		ה ה	
	8_		
3		<u>v</u> <u>c</u> .	
	-00		
	-56		
5			
	-59		
	-00	<b>д</b> II — — — — — — — — — — — — — — — — — —	aug
	-30		
	- 00		5 °
	-32		25.5
		a s s s	
		Infra vs vs vs vs	BHO S S S S S S S S S S S S S S S S S S S
<b>  -   - }</b>   - <b> </b>	340	9 0.3 0.3 0.3 0.3 0.3 0.3 0.3 0.3	
		11.5 210 210 210 210 210 210 210 210 210 210	is b a a a a a a a a a a a a a a a a a a
		Ra 552 552 550 552 552 552 552 552 552 552	2 3 3 3 5 5 3 

				p					0							-						
		$\leq$										+										01
			∢			~	~		200	-			_				_				$\rightarrow$	
		$\leq$				_	5	>				╀			+	+	-			5		
	V			_	_	Ş						-			-					e -	R	m
(												_			ļ	_				ļ		
$\backslash$									8			_			L							111) 10%
9		_	_						و ا	aı		+	_		-	-						89° 9
$\left( \right)$																			I		$\square$	6C 8P 1
									6										)			m
	2			-		_						t	_				a -	$\leq$	2		Z	28.1 78.1
									D 1001-		LI -		_			+	_		P	<	P	MERC MERC
												+	_			Ŧ			$\mathbf{h}$			Œ
+				<u> </u>					-1200			+										V.AR
				-											+	+			K		$\left  \right $	.587
	$\leq$				2				-0071			-	_		-	_			Ľ-	<	$   \vdash $	. S20
1				<u> </u>				<u> </u>								_			<u>λ</u>		$\square$	L L
5								ļ	- 009						-	_						25 00 Mi
									Ĩ										Ц			.100
									8													н. В.
									18				ę									8SI 514
$\overline{\mathbf{n}}$								<del>ب</del>				•	ž		бid	T						7 7 7
$ \uparrow $			1		1			ц С	-50(	_		-	Ę		ĝ	t			1			555
$\vdash$				$\vdash$				ò	-	_		-	S		sul	t			1			
$\vdash$		$\vdash$						ŝ	-2200			-	ž	•	ž	+						
$\vdash$								ိုင်			-	-	et		eth	+					$\left  \right $	-
I{−		ļ		ļ				· <b>- E</b>	%			-	Ē		<u>a</u> .	╞		•			$\left  \right $	0.2x
ļ.		ļ		ļ				ļ	ļ Î		<u> </u>	-,		1		+					$\left  \right $	=
$\square$		ļ	ļ			ļ		<u> </u>				_			+	_						
$\square$	1								Ĩ										ļ	1		I I)
																						р CS Л LLAI
	$\square$								28												5	20 CAP . 90
		<	E					1					_			+		_	+-	-	Б	<u>с в .</u>
-			+-		<b>P</b>	1			-300			$\uparrow$							1		5	10:10:
<b>—</b>	$\checkmark$	-	+	+					<u>                                     </u>			╉			+-	+					+	<u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </u>
	{				-				-3200	_	-	+		-		-					$\left  \right $	521 5 15
┣—	₿-										rared	<i>S</i> 1	οx	s s	SV		ss		-		$\left  \right $	AER 750N
<u> </u>	<u>{</u>			-				ļ	-007		9 Infi	0.9	0.1	0.9 0.5	0.3	6.0	č0,05	e.0 				L PAF
	¥							ļ	<u> </u>		aman	ជ ។	내 책	य ?'I	ġ	ы	ង	ន	1_	<u> </u>		ERKI RUBB JDER
	1								00		2 2	332	190 190	924 954	104/2	1420	1438 2913	9667				222
									138		Ĺ			1								IR: FIR RA:





					a.								но 94.11 Вр 182° (цтл) Г1−51 UKa
	<u>Ý</u> Raman ý Infrared	239 <u>€</u> 0;9 530 <u>6.5</u> 0;6 m	750	1023 <u>21</u> 0.1 m	1070 1 0.9 m 1169 5.5 0.6 s	1225 s	1420 0.5 0.9 s	1499 1 0.9 s	1534 <u>/.3</u> 0.8	~3330 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~			Soo JJ PE 5 CM <sup>11</sup> CAD-EXPS, 100 X.1 2 CM <sup>11</sup> CAD-EXPS, 100 X.1 2 CM <sup>11</sup> S145 A, 1000 MMIDC,S20, 960V,88AA FLU
		►	<b>)</b>		PHENOL					0.1		}	2: PERKIN-ELMER SZI LIG: A CAPILLARY CSBR IR: PERKIN-ELMER 180 SOLUTION: B 1:15 CYCLOHEXANE A: CARY B1 ** LIG: 1.0, 90° I 1×1 . 11 0.2:

















## LITERATŪRA

- 1. Griffiths P.R., de Haseth J. A. Fourier transform Infrared spectrometry. Second edition. John Willey & sons, Inc. 2007. 529 p.
- Hollas J. M. Modern spectroscopy. Fourth edition. John Willey & Sons, Inc. 2004. 452 p.
- 3. Handbook of Spectroscopy. Edited by Gauglitz G., Vo-Dinh T. WILLEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003. 599p.
- 4. Infrared and Raman Spectroscopic Imaging. Edited by Salzer R., Siesler H. W. WILLEY-VCH. Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009. 510 p.
- Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules. Second edition, eighth printing. D. Van Nostrand Company, Inc. 1963. 658 p.
- 6. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Seventh printing. D. Van Nostrand Company, Inc. 1956. 644 p.
- Diem M. Introduction to modern vibrational spectroscopy. John Willey & sons, Inc. 1993. 285 p.
- 8. Vaičiakauskas V., Babonas G. J., Kuprionis Z., Niaura G., Šablinskas V., Paviršiaus optinė spektroskopija. TEV. 2008. 185 p.
- Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications. Edited by Schrader B. VCH. 1995. 787 p.
- 10. Bunker P. R. Molecular symmetry and spectroscopy. Academic press. 1979. 424 p.
- 11. Balevičius V., Skaitmeninė optika. Biznio mašinų kompanija. 2008. 128 p.
- Šablinskas V., Steiner G. Optical biosensors. Biznio mašinų kompanija. 2008. 139 p.
- Surface enhanced Raman spectroscopy. Analytical, biophysical and life sciences applications. Edited by Schlucker S. WILLEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011. 331 p.
- 14. Smith B. C. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. Second edition. CRC Press. 2011. 193 p.

- 15. Jensen F. Introduction to computational chemistry. John Willey & Sons, Inc. 2007. 599 p.
- 16. Wartewig S. IR and Raman spectroscopy. Fundamental processing. WILLEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003. 175 p.
- 17. Modern techniques in Raman spectroscopy. Ed. by J. J. Laserna. J. Willey & sons. 1996. 421 p.
- 18. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: ГИФМЛ, 1962. 874 с.
- 19. Twardowski J. and Anzenbacher P. Raman and IR spectroscopy in biology and biochemistry. Ellis Harwood, 1994. 269 p.
- 20. Levine N. I. Molecular spectroscopy. John Willey & Sons, Inc. 1975. 491 p.