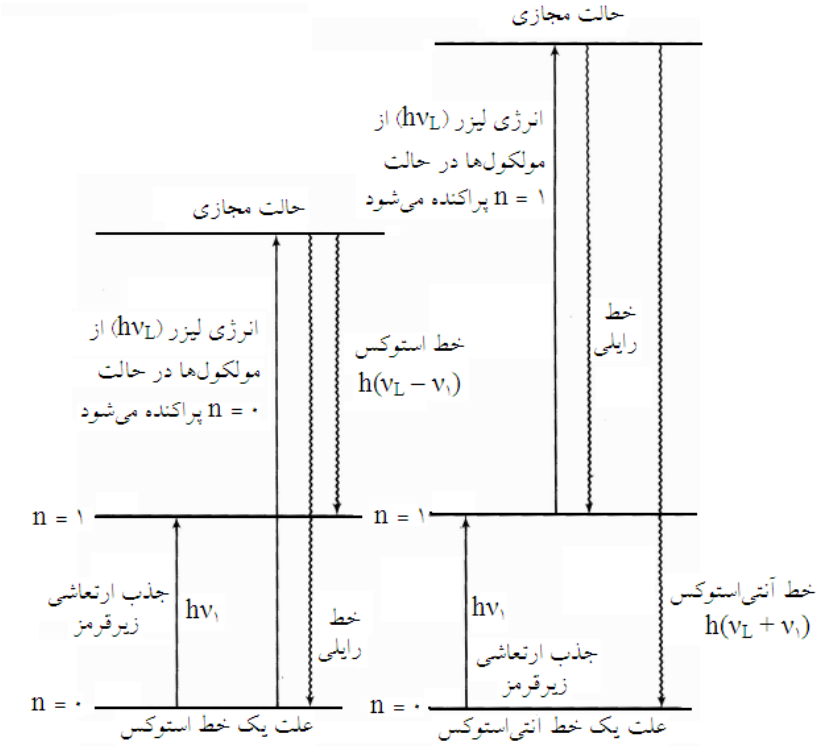
تئوری طیف‌بینی رامان

اثر رامان، پدیدهٔ کاملاً متفاوتی از برخورد تابش الکترومغناطیس با ماده است. این اثر نیز در حوزه مطالعهٔ جهش‌های ارتعاشی و چرخشی مولکولی قرار دارد، ولی بعد از برخورد تابش با ماده، تابش پراکنده شده مورد بررسی قرار می‌گیرد. اگر یک باریکهٔ پرشدت از تابش تکفام، مانند باریکهٔ لیزر، به نمونهٔ شفافی از یک ترکیب متمرکز شود، قسمت زیادی از تابش، از آن عبور کرده و فقط قسمت کوچکی در اثر برخورد با مولکول، در همهٔ جهت‌ها پراکنده می‌شود، که به آن پراکندگی رایلی یا پراکندگی کشسان گویند. این پراکندگی ممکن است در اثر برخورد تابش با ذرات گرد و غبار نیز اتفاق افتد، که به پراکندگی تیندال معروف است. در این موارد، تابش پراکنده شده همان فرکانس (انرژی) باریکهٔ ورودی به ماده را دارد.

علاوه بر دو فرایند فوق‌الذکر، پراکندگی نوع سومی نیز اتفاق می‌افتد که در آن، فرکانس تابش پراکنده شده، نسبت به فرکانس طبیعی گونه‌های مولکولی، اندکی افزایش یا کاهش می‌یابد. این اثر ابتدا در سال ۱۹۲۳، توسط اسمکال، ارائه شد. او از نظر تئوری پیش‌گویی کرد، که اگر یک ماده گاز، مایع یا جامد با نور تکفام پرتودهی شود نور پراکنده شده می‌تواند فرکانس مختلفی نسبت به فرکانس نور ورودی داشته باشد. در سال ۱۹۲۸، سی. وی. رامان کشف کرد که هر گاه یک ماده جامد، مایع وگاز در معرض نور تکفام قرار گیرد، علاوه بر فرکانس نور ورودی به نمونه، فرکانس‌های دیگری کمتر یا بیشتر از آن در طیف آن مشاهده می‌شود. این پدیده به اثر رامان معروف و تفسیر جالبی از پیش‌گویی‌های اسمکال است. رامان در سال ۱۹۳۱، به خاطر کشف این پدیده جایزهٔ نوبل دریافت کرد و هنوز هم این پدیده را اثر رامان می‌نامند.

اگرچه توضیح کامل و مشروح اثر رامان، به بررسی کامل موضوع براساس مکانیک کوانتومی نیاز دارد، ولی برای درک آن می‌توان از مدل‌های ساده شده و در عین حال مناسبی استفاده کرد. در شکل (۱)، برهم‌کنش یک فوتون با یک مولکول منفرد به منظور بررسی اثر رامان، شرح داده شده است. در این شکل، ترازهای $n = ۰$ و $n = ۱$ به ترتیب تراز انرژی ارتعاشی پایه و اولین تراز انرژی ارتعاشی برانگیختهٔ مولکول هستند. اگر در اثر برخورد تابش، آرایش الکترونی مولکول تغییر کند و در نتیجه، مولکول از تراز ارتعاشی $n = ۰$ به تراز ارتعاشی $n = ۱$ برود، جذب ارتعاشی زیرقرمز اتفاق می‌افتد. ولی اگر فوتون انرژی بیشتری داشته باشد تا الکترون را از تراز پایهٔ الکترونی خارج کند، ولی نتواند آن را به تراز الکترونی برانگیخته ببرد، در بین ترازهای الکترونی، در ترازهای غیرکوانتومی (حالت مجازی)، انرژی ایجاد شده پراکنده خواهد شد. بنابراین، خطوط رایلی و رامان (استوکس و آنتی‌استوکس) ایجاد می‌شود.

در واقع، اختلال ایجاد شده در آرایش الکترونی مولکول، بر اثر برهم‌کنش فوتون با مولکول را می‌توان به این طریق نیز شرح داد، که در اثر برخورد فوتون با مولکول، حالت جدیدی ایجاد می‌شود که در آن توابع موجی مولکول مختل شده و به ترکیب خطی همهٔ توابع موجی مولکول منفرد تبدیل می‌شود. می‌توان تصور کرد که برای مدت بسیار کوتاهی فوتون و مولکول حالت جدیدی را تشکیل می‌دهند که گاهی آن را حالت مجازی[1] گویند. یعنی مولکول در اثر برهم‌کنش با فوتون به یک حالت جدید و ناپایداری رسیده است، که انرژی این حالت به اندازهٔ انرژی اختلال ($h\nu_L$) افزایش یافته است. این حالت جدید ناپایدار است و لذا فوتون به‌طور سریع نشر می‌شود و مولکول به یکی از ترازهای ارتعاشی اختلال نیافتهٔ عادی خود برمی‌گردد. احتمال زیادی وجود دارد که مولکول به حالت پایهٔ خود (همان تراز ارتعاشی که قبل از برهم‌کنش با فوتون وجود داشت) برگردد، که در این صورت فوتونی با انرژی $h\nu_L$ نشر می‌شود، که این پدیده همان پراکندگی رایلی است.



شکل ۱ منشاء خطوط طیفی رامان استوکس و آنتی‌استوکس.

با احتمال بسیار کمتر، ممکن است مولکول به جای اینکه به حالت پایهٔ ارتعاشی خود برگردد، به یکی از حالت‌های اختلال نیافتهٔ دیگر خود، برای مثال، به یکی از حالت‌های برانگیختّ ارتعاشی یا چرخشی برگردد. در این صورت، فوتون فقط بخش کوچکی از انرژی خود ($h\nu_1$) را به مولکول منتقل می‌کند که با انرژی یک جهش ارتعاشی یا چرخشی برابر است. در نتیجه، وقتی فوتون در اثر برخورد پراکنده می‌شود، انرژی آن کمتر و برابر $h\nu_L$-$h\nu_1$ می‌شود. در نتیجه، باعث ایجاد خطوط استوکس خواهد شد.

[1]. Virtual state

یک احتمال ضعیف دیگر این است که فوتون با مولکولی برخورد کند که در حالت برانگیختهٔ ارتعاشی است. در این صورت، فوتون می‌تواند از مولکول انرژی بگیرد و در نتیجه، تابش پراکنده شده دارای انرژی بیشتری، یعنی $(h\nu_L+h\nu_1)$ شود. این عمل، منجر به ایجاد خطوط آنتی‌استوکس رامان می‌شود.

چون انرژی فوتون برخورد کننده در فرایند رامان تغییر می‌کند، لذا گاهی اوقات، این پدیده را پراکندگی ناکشسان نیز گویند. نوارهای رامان که در فرکانس‌های کمتر (انرژی کمتر) ظاهر می‌شوند، به دلایل تاریخی، خطوط استوکس و نوارهایی که در فرکانس‌های بیشتر ظاهر می‌شوند، خطوط آنتی‌استوکس نامیده می‌شوند. در هر دو مورد، میزان جابه‌جایی نسبت به فرکانس تحریک کننده اولیه، (ν_L) برابر است و مربوط به یک شیوهٔ ارتعاشی خاص مولکول است (شکل ۴-۱۸). چون جمعیت ترازهای انرژی از رابطهٔ توزیع بولتزمان تبعیت می‌کند، خطوط استوکس قوی‌تر از خطوط آنتی‌استوکس است و شدت خطوط آنتی-استوکس در فرکانس‌های بیشتر، به سرعت کاهش می‌یابد.

پدیدهٔ پراکندگی را نباید یک فرایند جذبی – نشری ساده تلقی کرد. در یک فرایند جذبی، جهش (انتقال) به یکی از حالت‌های برانگیختهٔ مولکول اختلال نیافته، که طول‌عمر محدود و معینی دارد، ختم می‌شود. در حالی که در فرایند پراکندگی، جذب فوتون برخورد کننده و نشر ناکشسان فوتون پراکنده شده حادثه‌ای همزمان تلقی می‌شوند.