Unit-III

இராமன் நிறமாலையியல்

அறிமுகம்:

ஒரு பொருளை ஒற்றை அலைநீள ஒளியினால் கதிர்வீச்சுக்குப்படுத்தப்பட்ட போது, சிதறலடைந்த ஒளியில் படுகதிரின் அதிர்வெண்ணைக் காட்டிலும் வெவ்வேறு அதிக அதிர்வெண்கள் கொண்ட ஒளிக்கதிர்களும் வெளியாகின்றன.

இராமன் திட, திரவ அல்லது வாயு நிலையில் ஒரு பொருள்மீது ஒற்றை அலைநீள ஒளிக்கதிர்களை குவிக்கும் போது, சிதறலடைந்த ஒளியில் படுகதிர் அதிர்வெண்ணும் அதற்கு அதிகமாகவும், குறைவாகவும் உள்ள அதிர்வெண் கதிர்களும் அடங்கியிருந்தன. இதுதான் இராமன் விளைவு எனப்படுகிறது. இந்த விளைவில் பெறப்படும் நிறமாலை இராமன் நிறமாலை என அழைக்கப்படுகிறது.

இராமன் விளைவில் புதிதாக மாற்றியமைக்கப்பட்ட அலைநீளங்களை உடைய வரிகள், இராமன் வரிகள் என்றழைக்கப்படுகின்றன.

படுகதிர் அலைநீளத்தைக் காட்டிலும் அதிக அலைநீளம் கொண்ட இராமன் வரிகள் ஸ்டோக் வரிகள் என்றும், குறைந்த அலைநீளம் கொண்ட கதிர்களுக்கு எதிர் ஸ்டோக் வரிகள் என்றும் பெயர்.

இராமன் நகர்வு

$$\Delta v = v_i - v_s \qquad (1)$$

இப்போது, $v_i \rightarrow$ படுகதிர் அதிர்வெண்

$v_s \rightarrow$ மூலக்கூறின் சிதறலைடந்த கதிரின் அதிர்வெண்.

Raman shift

இராமன் நகர்வு ஆனது படுகதிர் அதிர்வெண்ணைச் சார்ந்திருப்பதில்லை. ஆனால் இராமன் விளைவினைத் தோற்றுவிக்கும் மூலக்கூறின் சிறப்பியல்புகளைச் சார்ந்தது.

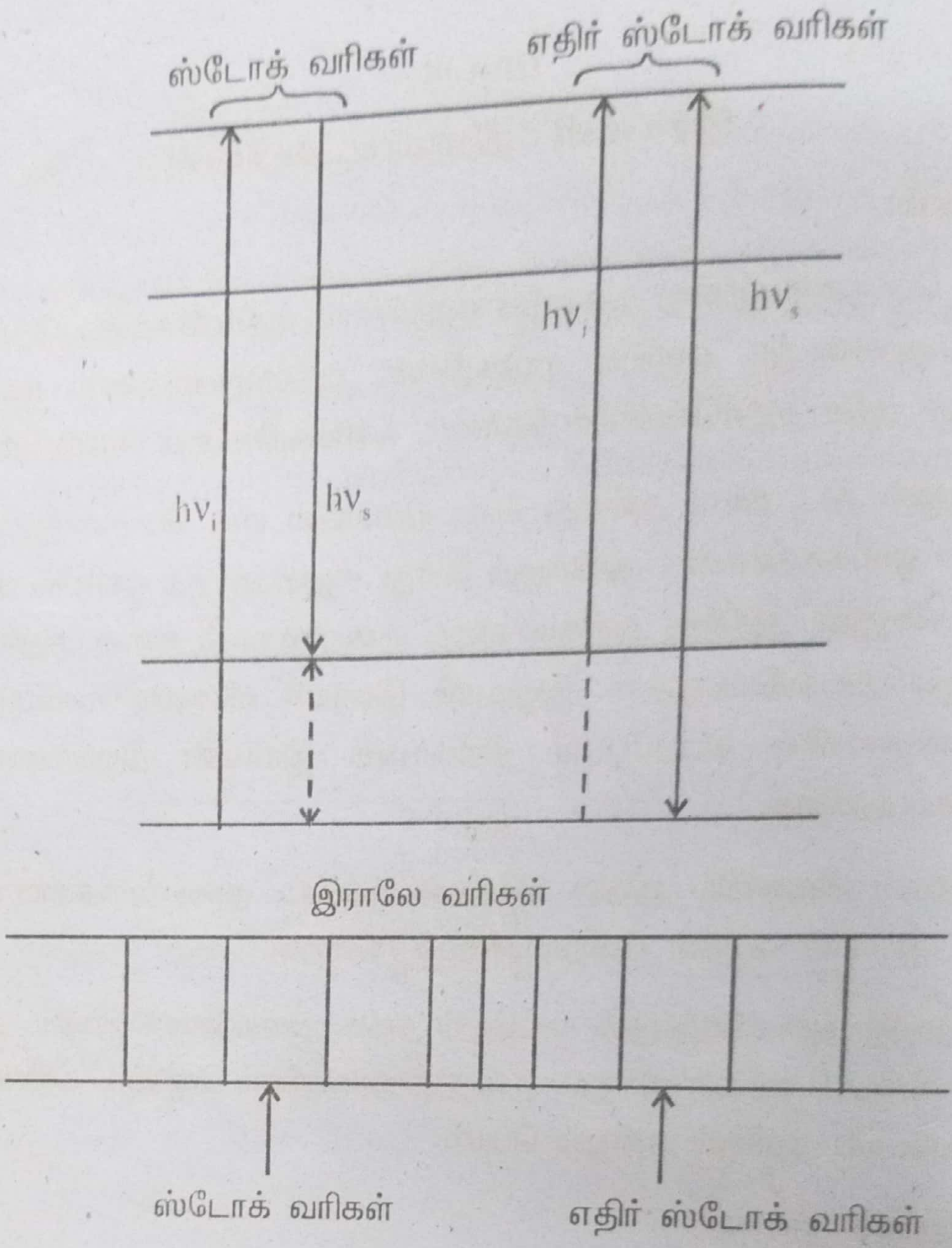
ஸ்டோக் வரிகளுக்கு, Δv என்பது நேர்குறி மதிப்பு கொண்டது.

அதாவது, $v_S < v_i$

எதிர்ஸ்டோக் வரிகளுக்கு Δv என்பது எதிர்குறி மதிப்பு கொண்டது.

அதாவது, $v_S > v_i$

Scanned by CamScanner



படம். 3.1

இராமன் வரிகளின் சிறப்பு பண்புகள்:

i எதிர் ஸ்டோக் வரிகளின் செறிவை விட ஸ்டோக் வரிகளின் செறிவு எப்பொழுதும் அதிகமாக இருக்கும்.

ii இராமன் நகர்வானது அருகு அகச்சிவப்பு நிறமாலைக்கும் தூர அகச்சிவப்பு நிறமாலைக்கும் இடையில் அமைகிறது. இராமன் அதிர்வெண்கள் பொதுவாகவே IR அதிர்வுறும் அதிர்வெண்களுக்கு பொருத்தமாக உள்ளன.

iii. கிளர்ச்சியூட்டப்பட்ட வரிக்கு சமச்சீர் தொலைவுகளில் இராமன் வரிகள் அமைகின்றன. வெப்பநிலை அதிகரிக்கும் போது, இராமன் வரிகளின் இடப்பிரிகை குறைகிறது.

Scanned by CamScanner

iv. கிளர்ச்சியூட்டப்பட்ட வரிக்கும் இராமன் வரிக்கும் உள்ள அதிர்வெண் வேறுபாடு, மூலக்கூறின் உட்கவர் பட்டை வரியின் அதிர்வெண்ணைக் குறிக்கிறது.

v. சிதறலடைந்த நிறமாலை படுகதிர் அதிர்வெண்ணுக்குச் சமமான வரியைக் (இராலே வரி) கொண்டு... .து.

vi. உயர் பிரிதிறனுடன் ஆராயும் பொழுது கிளர்ச்சியூட்டப்பட்ட வரிக்கு இருபுறமும், சமதொலைவுகளில் சில வரிகள் தென்படுகின்றன. இவை தனி சுழற்சி இராமன் நிறமாலை எனப்படுகிறது.

இராமன் விளைவின் நுட்பம்:

முது பழங்கொள்கை ஆனது இராமன் விளைவு இருப்பதை மட்டுமே விளக்குகிறது. இராமன் வரிச்செறிவுகளையும், தேர்வு விதிகளையும் நிர்ணயம் செய்வதற்கு குவாண்டம் கொள்கை தேவைப்படுகிறது.

இராமன் விளைவிற்கான முது பழங்கொள்கை:

ஒரு மூலக்கூறு அமைப்பிற்கு மின்புலம் கொடுக்கப்படும் போது, அதன் எலக்ட்ரான்களும் உட்கருக்களும் தனித்தனியே இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றன. எலக்ட்ரான்கள், உட்கருக்கள் ஆகியவை பெயர்ச்சியடைவதால், மூலக்கூறில் இரு முனைத் திருப்புத் திறன் உருவாகிறது. இம்மூலக்கூறு தளவிளைவுக்குட்பட்டது எனலாம்.

E என்பது மின்புலம் வலிமை மற்றும் μ என்பது இரு முனைத் திருப்புதிறன் எனவும் இருப்பின்,

இங்கு $\mu \propto E$ (1)

$\mu = \alpha E$ (2)

இங்கு, α என்பது மூலக்கூறின் முனைவாக்குத்திறன் ஆகும்.

'ν' அதிர்வெண் கொண்டுள்ள ஒரு ஒளிக்கற்றையை தளவிளைவிற்குட்பட்ட மூலக்கூறுகள் மீது செலுத்தினால், ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் ஏற்றுக் கொள்ளும் மின்புலம் கீழ்வரும் சமனிப்படி அமையும்.

$E = \hat{E}_o \sin 2\pi\nu t$ (3)

Scanned by CamScanner

இங்கு E_0 என்பது சமநிலை மின்புல மதிப்பு ஆகும். எனவே தூண்டப்பட்ட இருமுனையானது 'ν' அதிர்வெண்ணுடன் அலைவுறும்.

மேலும், $\mu = \alpha E$

$$\mu = \alpha E_0 \sin 2\pi\nu t \quad (4)$$

இவ்வாறு அலைவுறும் இருமுனை தனது இயல்பான அதிர்வெண்ணுடன் கூடிய ஒளிக்கதிரை வெளிப்படுத்தும். இந்நிகழ்வு இராலேயின் ஒளிச்சிதறலை விளக்குகிறது.

சமனி (4) யை வருவிக்கும் போது மூலக்கூறுகளின் அதிர்வு மற்றும் சுழற்சி, ஆகியவைகளை கருத்தில் கொள்ளவில்லை. மேலும் இவை இரண்டும் மூலக்கூறின் முனைவாக்குத் திறனையும் பாதிக்கும்.

a. அதிர்வின் விளைவு:

ஒரு மூலக்கூறு அதிர்வு இயக்கத்திலிருக்கும் போது, மூலக்கூறின் முனைவாக்குத் திறனானது சீராக மாறுபடுகிறது. இரு முனை அலைவுகள் இந்த அதிர்வு அலைவுகள் மீது பொதிந்திருக்கின்றன.

ν_{vib} அதிர்வெண் முனைவாக்குத் திறனை மாற்றுகிறது. எனவே,

இங்கு $\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{vib} t \quad (5)$

இங்கு, $\alpha_0 \rightarrow$ சமநிலை தளவிளைவுத் திறன்

$\beta \rightarrow$ அதிர்வுடன் முனைவாக்குத்திறன் மாறுபடும் வீதம்.

சமன்பாடு (5) ஐ (4) - ல் பிரதியிட,

$\therefore \mu = \alpha E$

$$\mu = (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{vib} t)\, E_0 \sin 2\pi\nu t$$

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu t + 1/2\, \beta E_0\, [\cos 2\pi (\nu - \nu_{vib}) t - \cos 2\pi (\nu + \nu_{vib}) t\,] \quad (6)$$

$$\left\{ \because \sin A \sin B = 1/2\, [\cos (A-B) - \cos (A+B)\,] \right\}$$

எனவே, தூண்டப்பட்ட இருமுனையானது, கிளர்ச்சியூட்டப்பட்ட அதிர்வெண் ν மற்றும் $(\nu \pm \nu_{vib})$ ஆகிய அதிர்வெண் உறுப்புகளுடன் அதிர்ந்து கொண்டிருக்கும்.

Scanned by CamScanner

படுகதிரின் அதிர்வெண்ணுக்கு சற்று அதிகமாகவும், சற்று குறைவாகவும் உள்ள அதிர்வெண் கூறுகளான $(\nu + \nu_{vib})$ மற்றும் $(\nu - \nu_{vib})$ ஆகியவற்றுடன் தூண்டப்பெற்ற இருமுனை அலைவுறுகிறது. இதுவே, இராமன் விளைவு நிகழ்வதற்கான ஒரு முன்னோடி ஆகும்.

எனவே, இராமன் நகர்வு $= (\nu + \nu_{vib}) - \nu$

$$= \nu_{vib} \qquad (7)$$

b. **சுழற்சியின் விளைவு:**

சுழற்சியின் விளைவினால் ஒரு மூலக்கூறின் முனைவாக்குத் திறனில் ஏற்படும் மாற்றத்தை கருதுவோம்.

ஒரு ஈரணு மூலக்கூறுவை கருதுவோம். இவ்வகை மூலக்கூறு சுழலும் போது, மின்புல சுழற்சியைப்பொறுத்து இதன் முகத்தளம் மாறிக்கொண்டே வருகிறது.

வெவ்வேறு திசைகளில் வெவ்வேறு முனைவாக்குத் திறன்களை வெளிப்படுத்துவதால், முனைவாக்குத் திறனானது காலநேரத்தைப் பொறுத்து மாறுபடுகிறது.

எனவே,

$$\therefore \alpha = \alpha_0 + \beta' \sin 2\pi (2\nu_r)t \qquad (8)$$

இங்கு $\nu_r \rightarrow$ சுழற்சியின் அதிர்வெண்

சமன்பாடு (8) ஐ (4) - ல் பிரதியிட,

$$\mu = \alpha E$$

$$\mu = \alpha E_0 \sin 2\pi\nu t + 1/2 \beta' E_0 [\cos 2\pi (\nu - 2\nu_r) t - \cos 2\pi (\nu + 2\nu_r) t] \qquad (9)$$

$\therefore$ இராமன் வரிகளின் அதிர்வெண் $(\nu + 2\nu_r)$ மற்றும் $(\nu - 2\nu_r)$ ஆகும்.

$\therefore$ எனவே சுழற்சியால் இராமன் நகர்வு $= (\nu + 2\nu_r) - \nu$

$$= 2\nu_r \qquad (10)$$

இராமன் நகர்வு என்பது சுழலும் மூலக்கூறின் அதிர்வெண்ணின் இரு

Scanned by CamScanner

மடங்காகும். மூலக்கூறின் சுழற்சியிலேயே (கோணம் π) தளவிளைவின் மதிப்பு சமமாகி விடுவதால் சமன்பாடு (8)-ல் $2\nu_r$ பயன்படுத்தப்பட்டுள்ளது. இதிலிருந்து

(i) இராலே வரி ν க்கு இருபுறத்திலும், அதிர்வு இராமன் வரிகள் ν_{vib} இடத்திலும், சுழற்சி இராமன் வரிகள் $2\nu_r$ இடத்திலும் தோன்றுகின்றன. எனவே இராமன் நிறமாலை தோன்றுவதற்கு ஒரு மூலக்கூறு நிரந்தர இருமுனைத் திருப்புத்திறன் பெற்றிருக்க வேண்டிய அவசியமில்லை.

(ii) மேலும், இக்கோட்பாட்டிலிருந்து, ν க்கு இரு புறத்தில் தோன்றும் இராமன் வரிகள் ஒரே அளவு செறிவு கொண்டிருக்க வேண்டும். ஆனால் அவ்வாறு இருப்பதில்லை. உயர் அதிர்வெண் பகுதியில் குறைந்த செறிவு கொண்டுள்ளது. எனவே முது பழங்கொள்கையால் இதனை விளக்க முடியவில்லை.

இராமன் விளைவிற்கான குவாண்டம் கோட்பாடு:

ஒளித்துகளான ஃபோட்டான்களுக்கும் மூலக்கூறுகளுக்குமிடையே ஏற்படும் மோதல் விளைவின் காரணமாகவே இராமன் விளைவு தோன்றுவதாகக் குவாண்டம் கோட்பாடு கருதுகிறது. $h\nu$ ஆற்றல் கொண்டுள்ள ஃபோட்டான்களுக்கும் E_p ஆற்றல் மட்டத்தில் v திசை வேகத்தில் இயங்கும் m நிறை கொண்ட மூலக்கூறுக்குமிடையே ஒரு மீட்சி மோதல் இருப்பதாகக் கருதுவோம்.

மோதலுக்குப் பின் புதிய ஆற்றல் மட்டம் E_q எனவும், புதிய திசைவேகம் v' எனவும் கொள்வோம்.

ஆற்றல் மாறாக் கொள்கையின்படி,

$$E_p + 1/2\, mv^2 + h\nu = E_q + 1/2\, mv'^2 + h\nu' \qquad (1)$$

செயல்முறையில், மூலக்கூறின் திசைவேகத்தில் மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை.

எனவே, $$E_p + h\nu = E_q + h\nu' \qquad (2)$$

$$h\nu' - h\nu = E_p - E_q$$

$$h(\nu' - \nu) = E_p - E_q$$

$$\therefore \quad \nu' - \nu = \frac{E_p - E_q}{h}$$

— (A)

Scanned by CamScanner

$$\therefore \quad \nu' = \nu + \left[\frac{E_p - E_q}{h}\right] \quad (3)$$

$$\therefore \nu' = \nu + \Delta\nu \quad (4)$$

(i) $E_p = E_q$ எனில், $\Delta\nu = 0$. எனவே, $\nu' = \nu$. இவ்வகை மோதலில், மூலக்கூறு ஆனது ஃபோட்டானை சற்றே விலக்கி விடுகிறது. இவ்வகை மோதல் இராலே சிதறலுக்கு சமமானதாகும்.

(ii) $E_p > E_q$ எனில், $\nu' > \nu$. இது எதிர் - ஸ்டோக் வரிகளுக்கானது. ஆகும். இவ்வகையில், மூலக்கூறு தன்னிடமுள்ள சிறிது ஆற்றலை ஃபோட்டானுக்கு அளிக்கிறது.

(iii) $E_p < E_q$ எனில் $\nu' < \nu$. இது ஸ்டோக் வரிகளுக்கானது. இவ்வகையில், மூலக்கூறு ஃபோட்டானிடமுள்ள சிறிது ஆற்றலை உட்கவர்கிறது.

இரண்டாவது நிபந்தனையிலிருந்து, மூலக்கூறின் உள்ளார்ந்த ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம்,

$$E_p - E_q = \pm\, n\, h\nu_c \quad (5)$$

இங்கு $n = 1,2,3,\ldots\ldots$

ν_c = மூலக்கூறின் சிறப்பியல்பு அதிர்வெண்

$n = 1$ எனும் பொழுது,

$$E_p - E_q = \nu' - \nu = \pm \nu_c$$

$$\therefore \nu' = \nu \pm \nu_c \quad (6)$$

இதிலிருந்து, இராமன் விளைவில், படுகதிர் மற்றும் சிதறலடைந்த ஃபோட்டானுக்கும் இடையே ஏற்படும் அதிர்வெண் வேறுபாடு $(\nu - \nu')$ ஆனது மூலக்கூறின் சிறப்பியல்பு அதிர்வெண் ν_c யை குறிப்பதாகும்.

Scanned by CamScanner

தனிசுழற்சி இராமன் நிறமாலை :

ஒரு கடின அழுத்தமான சுழலியின் ஆற்றல்.

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

(i) நேர்கோட்டு மூலக்கூறுகள்:

நேர்கோட்டிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கான சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்கள்

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \ cm^{-1} \qquad (2)$$

இங்கு $J = 0,1,2,...$

இராமன் நிறமாலையில், சமனி.(2)- ன் சுருக்கம்

$$E_J = BJ(J+1) \ cm^{-1} \qquad (3)$$

இங்கு $J = 0,1,2,3....$

B = சுழற்சி மாறிலி,

D = மையவிலக்கு உருமாற்ற மாறிலி

சுழற்சி இராமன் நிறமாலைக்கான தேர்வு விதி

$$\Delta J = 0, \pm 2 \qquad (4)$$

$\Delta J = 0$ என்றால், இராமன் வரியின் அதிர்வெண்ணும் படுகதிர் அதிர்வெண்ணும் சமமாகிறது. இது இராலே சிதறலை குறிக்கிறது.

$\Delta J = +2$ என்றால், இது ஸ்டோக் வரியை (உயர்அலைநீளம்) குறிக்கிறது.

$\Delta J = -2$ என்றால், இது எதிர் ஸ்டோக் வரியை (குறைந்த அலைநீளம்) குறிக்கிறது.

$\Delta J = +2$ எனும் பொழுது, சுழற்சி இராமன் நகர்வின் மதிப்பானது

$$\Delta\bar{v} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ic}\left[(J+2)(J+2+1) - J(J+1)\right]$$

Scanned by CamScanner

$$\Delta\bar{v} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ic}\left[(J+2)(J+3) - J(J+1)\right]$$

$$= B\left[J^2 + 2J + 3J + 6 - J^2 - J\right]$$

$$= B\left[4J + 6\right]$$

$$= 2B\left[2J + 3\right] \quad (5)$$

$\Delta J = -2$ எனும் பொழுது, சுழற்சி இராமன் நகர்வின் மதிப்பானது

$$\Delta\bar{v} = -2B(2J+3) \quad (6)$$

(5) & (6) ஐ இணைக்க, இராமன் நகர்வு

$$\Delta\bar{v} = \pm 2B(2J+3) \quad (7)$$

மோதலின்போது, ஒரு மூலக்கூறு ஆனது ஃபோட்டானிலிருந்து சுழற்சி ஆற்றலை பெறுமானால் ,S - பிரிவு வரிகள் கிளர்ச்சியூட்டப்பட்ட வரியின் குறை அலைஎண் பகுதியில் தோன்றுகின்றன (ஸ்டோக் வரிகள்).

அவ்வாறே, மூலக்கூறு தனது ஆற்றலில் ஒரு பகுதியை ஃபோட்டானிடம் இழக்குமானால், S - பிரிவு வரிகள் கிளர்ச்சியூட்டப்பட்ட வரியின் அதிக அலை எண். பகுதியில் தோன்றுகின்றன (எதிர் - ஸ்டாக் வரிகள்).

இந்த நிறமாலை வரிகளுக்கான அலை எண்

$$\bar{v}_s = \bar{v}_{ex} \pm \Delta\bar{v} \quad (8)$$

$$\bar{v}_s = \bar{v}_{ex} \pm 2B(2J+3) \quad (9)$$

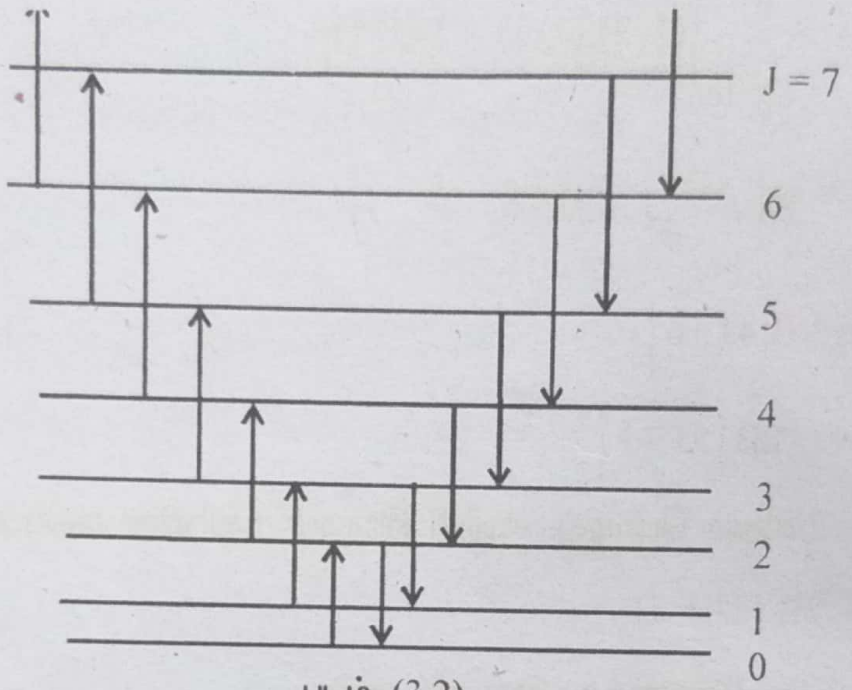
இங்கு (+) குறி ⇒ ஸ்டோக் வரியை குறிக்கிறது.

(–) குறி ⇒ எதிர் ஸ்டோக் வரியை குறிக்கிறது.

$\bar{v}_{ex}$ ⇒ கிளர்ச்சியுறும் ஒளிக்கதிரின் அலைஎண் ஆகும்.

படத்திலிருந்து கிளர்ச்சியுறும் வரியிலிருந்து முதல் வரிக்கான இடப்பிரிகை $6B\ cm^{-1}$ ஆகும். ஆனால் அடுத்தடுத்த வரிகளுக்கான இடப்பிரிகை $4B\ cm^{-1}$ மட்டுமே ஆகும்.

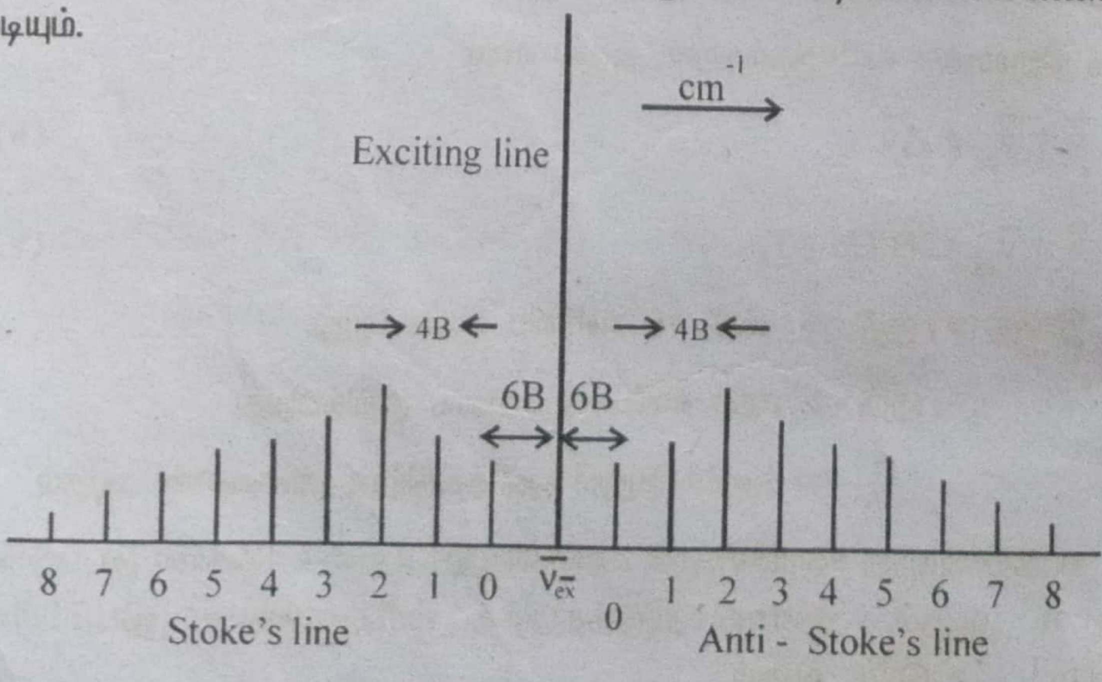
Scanned by CamScanner



படம். (3.2)

ஈரணு மற்றும் மென்மையான மூலக்கூறுகட்கு சுழற்சி இராமன் நிறமாலையை எளிதில் கண்டறியலாம். எனவே B-யின் மதிப்பிலிருந்து நிலைமத்திருப்புத் திறன் மற்றும் பிணைப்பு நீளம் இவற்றை கணக்கிட முடியும்.

H_2, O_2 போன்ற ஒரேவகை உட்கரு கொண்ட ஈரணு மூலக்கூறுகளுக்கு இருமுனை திருப்புதிறன் இல்லை என்பதால், இவ்வகை மூலக்கூறுகள் அகச்சிவப்பு (அ) நுண்ணலை நிறமாலையை வெளிப்படுத்துவதில்லை. ஆனால் இம்மூலக்கூறுகள் சுழற்சி இராமன் நிறமாலையை வெளிப்படுத்தும். எனவே இராமன் நுட்பத்திலிருந்து இவ்வகை மூலக்கூறுகளின் வடிவமைப்பை கண்டறிய முடியும்.



படம். (3.3)

Scanned by CamScanner

O_2 , H_2,CO_2 போன்ற மூலக்கூறுகள் சமச்சீர்மையம் பெற்றிருப்பின், IR மற்றும் இராமன் நிறமாலை மூலமாக உட்கருவின் தற்சுழற்சியின் விளைவுகளை அறிந்து கொள்ளமுடியும்.

(ii) சமச்சீர் உச்சி மூலக்கூறுகள்:

குளோரோஃபார்ம் ($CHCl_3$) போன்ற சமச்சீர் உச்சி மூலக்கூறின் முனைவாக்குத் திற நீள்வட்டம் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

உச்சி அச்சைப் பற்றி இந்த மூலக்கூறினை சுழற்றும் போது முனைவாக்குத் திறனில் எவ்வித மாற்றமும் ஏற்படுவதில்லை. ஆனால் முனைக்கு முனையாக சுழற்றும் போது மட்டும் மாற்றம் காணப்படுகிறது.

ஆற்றல் மட்டங்கள்,

$$E_{J,K} = B\,J(J+1) + (A-B)\,K^2\ cm^{-1} \qquad (1)$$

இங்கு $(J = 0,1,2,.....;\ K = \pm J, \pm (J-1),...)$

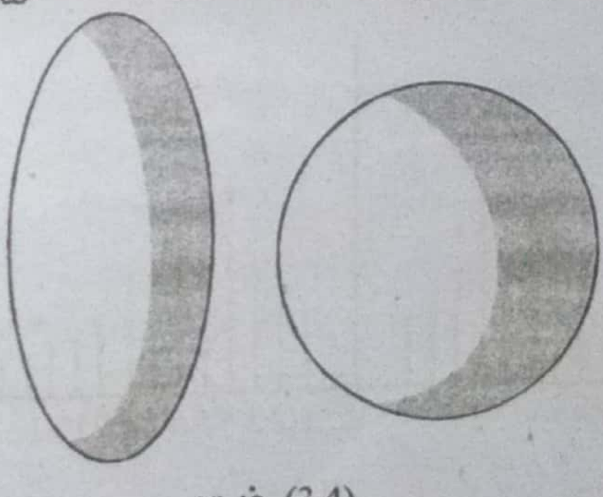
இராமன் நிறமாலைக்கான தேர்வு விதிகள்

$$\left.\begin{array}{l}\Delta K = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2\end{array}\right\} \qquad (2)$$

$K= 0$ எனும்பொழுது, $\Delta J = \pm 2$ மதிப்பு மட்டும் பெறுகிறது.

இங்கு K என்பது அச்சைப்பற்றிய சுழற்சிக்கான சுழற்சி குவாண்டம் எண் ஆகும்.

உச்சி அச்சைப் பற்றிய கோண உந்தத்தில் ஏற்படும் மாற்றங்கள் ஆனது இராமன் நிறமாலையை தருவிப்பதில்லை என்பதே $\Delta K = 0$ என்பதன் பொருளாகும். எனவே இவை இராமன் செயலின்மை என்றழைக்கப்படுகிறது.



படம். (3.4)

Scanned by CamScanner

சுழி மதிப்பைத் தவிர ஏனைய J மதிப்புகளுக்கு K சுழி மதிப்பிலிருந்து மாறுபடும். எனவே $\Delta J = \pm 1$ மாறுநிலைகள் நிகழும்.

ΔJ யின் நேர்மதிப்புகளை மட்டும் கருத்தில் கொண்டால், இரு வகை வாய்ப்புகள் உருவாகின்றன.

a. $\Delta J = +1$ (R- பிரிவு வரிகள்)

$$\Delta\nu_R = E_{J' = J+1} - E_{J''=J}$$

$$= 2B\,(J+1)\ cm^{-1} \qquad (3)$$

இங்கு (J = 1,2,3,...)

b. $\Delta J = +2$ (S- பிரிவு வரிகள்)

$$\Delta\nu_S = E_{J' = J+2} - E_{J''=J}$$

$$= 2B\,(2J+3)\ cm^{-1} \qquad (4)$$

இங்கு (J = 0,1,2,....)

எனவே, இராமன் நிறமாலையில் இரு தொடர் வரிகள் அமைகின்றன.

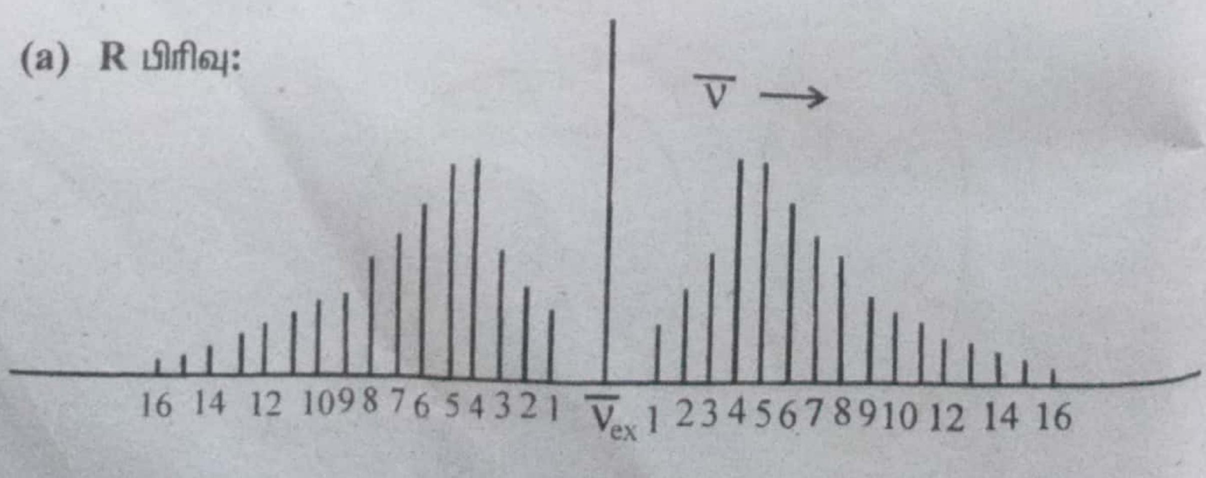
$$\overline{\nu}_R = \overline{\nu}_{ex} \pm \Delta\nu_R = \overline{\nu}_{ex} \pm 2B\,(J+1)\ cm^{-1}$$

$$\overline{\nu}_S = \overline{\nu}_{ex} \pm \Delta\nu_S = \overline{\nu}_{ex} \pm 2B\,(2J+3)\ cm^{-1} \qquad (5)$$

சமன்பாடு (5) ன் $\overline{\nu}_R$ மதிப்பில், J = 1,2,3,...ஆகும்.

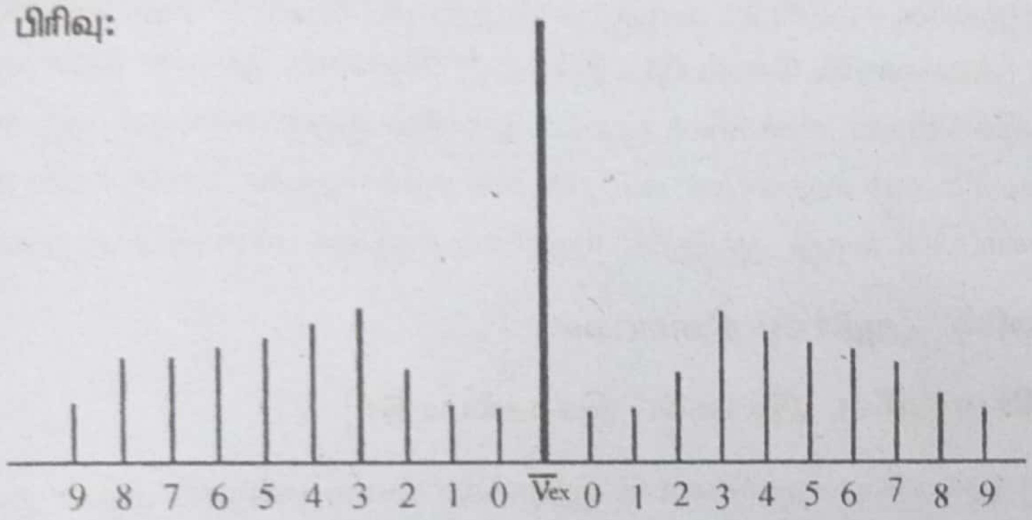
மேலும் $\overline{\nu}_S$ மதிப்பில் , J = 0,1,2,.....ஆகும்.

(a) R பிரிவு:

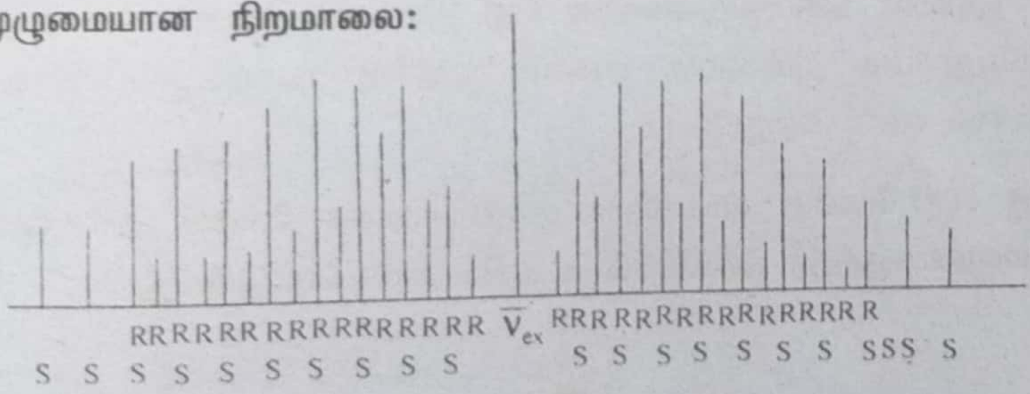


Scanned by CamScanner

(b) S பிரிவு:



(c) முழுமையான நிறமாலை:



படம். (3.5)

R-பிரிவில் கிளர்ச்சியுறும் வரியிலிருந்து 4B, 6B, 8B,......cm^{-1} தொலைவுகளில் வரிகள் உருவாகின்றன. S- பிரிவில் கிளர்ச்சியுறும் வரியிலிருந்து 6B, 10B, 14B cm^{-1} தொலைவுகளில் வரிகள் உருவாகின்றன. முழு நிறமாலையிலும், ஒன்றுவிட்ட ஒவ்வொரு R-வரிகளும் ஒரு S- வரியுடன் பொருந்தி அமைகின்றன.

(iii) கோளக உச்சி மூலக்கூறுகள்:

சமச்சீரற்ற உச்சி மூலக்கூறுகள்:

மீத்தேன் (CH_4), சில்லேன் (SiH_4) போன்ற கோளக உச்சி மூலக்கூறுகள் நான்முகி சமச்சீர் அமைப்புடையவை. இவ்வகை மூலக்கூறுகளின் முனைவாக்குத் திற -நீள் வட்டம், கோளக மேற்பரப்பு கொண்டுள்ளன. எனவே ஒரு நீள் வட்டத்தை சுழற்றுவதால் முனைவாக்குத் திறனில் மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை. எனவே கோளக உச்சி மூலக்கூறுகளின் தனிச்சுழற்சி ஆனது இராமன் நிறமாலையில் செயலின்மை ஆகும்.

Scanned by CamScanner

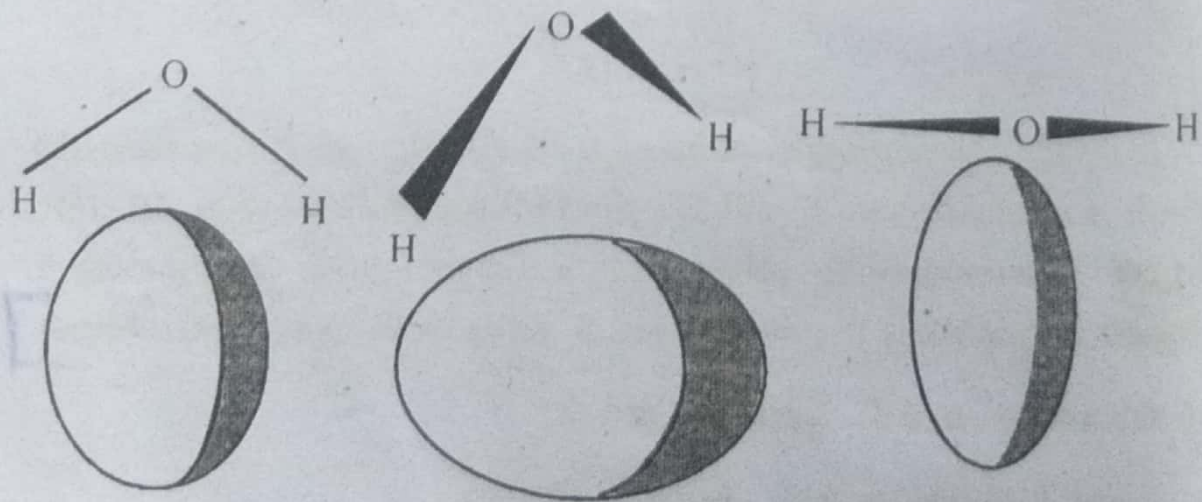
பொதுவாக, சமச்சீரற்ற உச்சி மூலக்கூறுகளின் அனைத்து சுழற்சிகளும் இராமன் நிறமாலையில் செயல்படும். இவைகள் சிக்கலான இராமன் நிறமாலையை தோற்றுவிக்கின்றன. சமச்சீரிலா மூலக்கூறுகளின் நிறமாலைகளை ஒரு சமதள கூம்பு வடிவ மற்றும் சமதளமிலா கூம்பு சமச்சீர் உச்சி மூலக்கூறுகளுக்கிடைப்பட்ட ஒரு அமைப்பாக கருதி அவற்றின் நிறமாலைகளுக்கு விளக்கம் கூறலாம்.

இராமனின் அதிர்வு நிறமாலை:

i. அதிர்வுகளின் இராமன் செயல்பாடு:

ஒரு மூலக்கூறு சமச்சீர்மை பெற்றிருக்கவில்லை என்றால் அதன் அதிர்வு முறைகள் இராமன் செயல்படுபவையா (அ) இராமன் செயலின்மையா என முடிவெடுப்பது மிக முக்கியம். எல்லா அதிர்வு முறைகளும் இராமன் செயல்படுபவை எனக் கருதுவோம்.

இங்கு H_2O போன்ற சமச்சீரிலா உச்சி மூலக்கூறினைக் கருதுவோம். இதன் முனைவாக்குத்திற நீள்வட்டம் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.



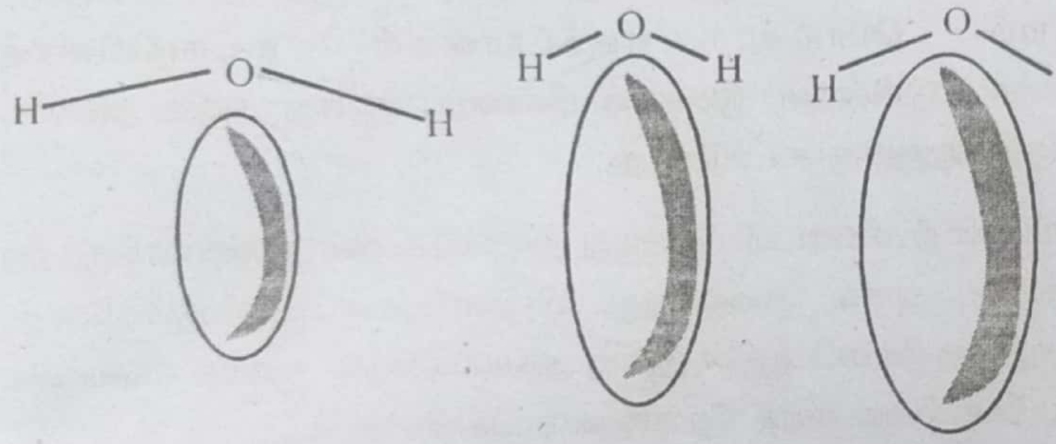
படம். (3.6)

நீர் மூலக்கூறின் மூன்று அடிப்படை அதிர்வு முறைகள் v_1, v_2 மற்றும் v_3 ஆகியவை கீழ்வரும் படங்களில் காட்டப்பட்டுள்ளன.

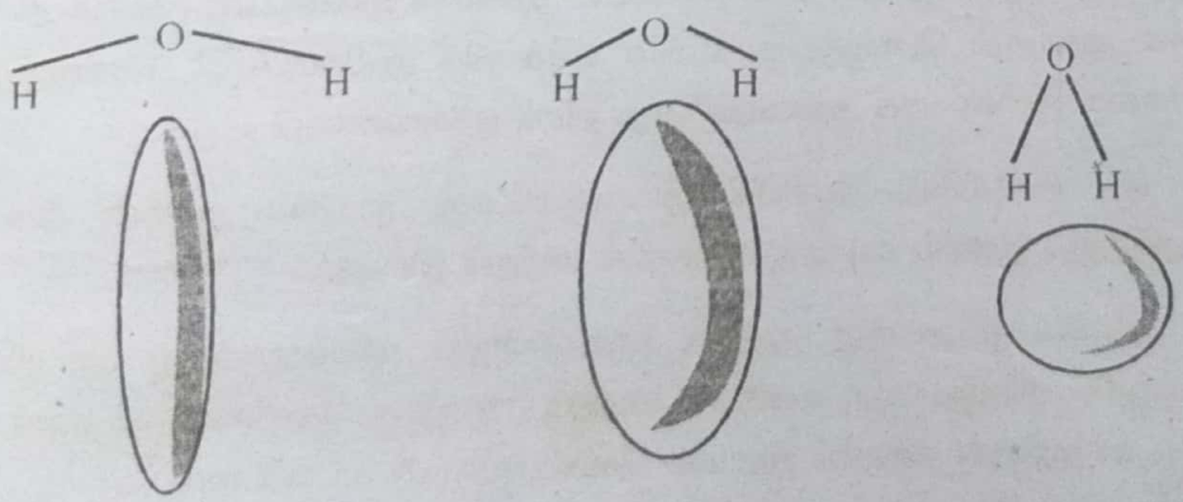
முனைவாக்குத் திற நீள் வட்டங்களின் தோராய உருவங்களும் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளன.

Scanned by CamScanner

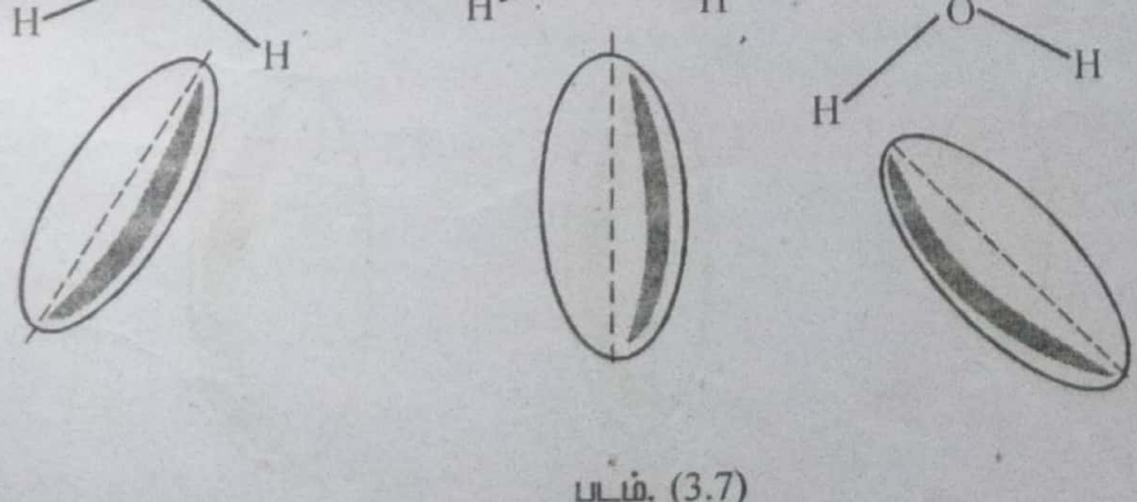
a. ν_1- சமச்சீர் நீட்சி அதிர்வு முறை:



b. ν_2- வளைவு அதிர்வு முறை:



c. ν_3- சமச்சீரற்ற நீட்சி அதிர்வு முறை:



படம். (3.7)

Scanned by CamScanner

(a) சமச்சீர் நீட்சிமுறை அதிர்வின் போது, மூலக்கூறின் முழுவடிவம் அதிகரிக்கிறது; கூர்மையான இதன் அளவு குறைகிறது. ஒரு பிணைப்பு நீட்சியடையும் பொழுது, எலக்ட்ரான்கள் உட்கருவினால் ஈர்த்துக்கொள்ளப்படுகின்றன. இதனால் பிணைப்பு ஆனது அதிக அளவில் முனைவாக்குத் திறனுக்கு உட்படுகிறது.

பிணைப்புகள் நீட்சியடையும் பொழுது, நீர்மூலக்கூறின் முனைவாக்குத்திற நீள் வட்டத்தின் அளவு குறைகிறது. பிணைப்புகள் சுருங்கும் போது, முனைவாக்குத் திற நீள்வட்டத்தின் அளவு அதிகரிக்கிறது. ஆனால் வடிவத்தில் மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை எனத் தோராயமாக கொள்ளலாம்.

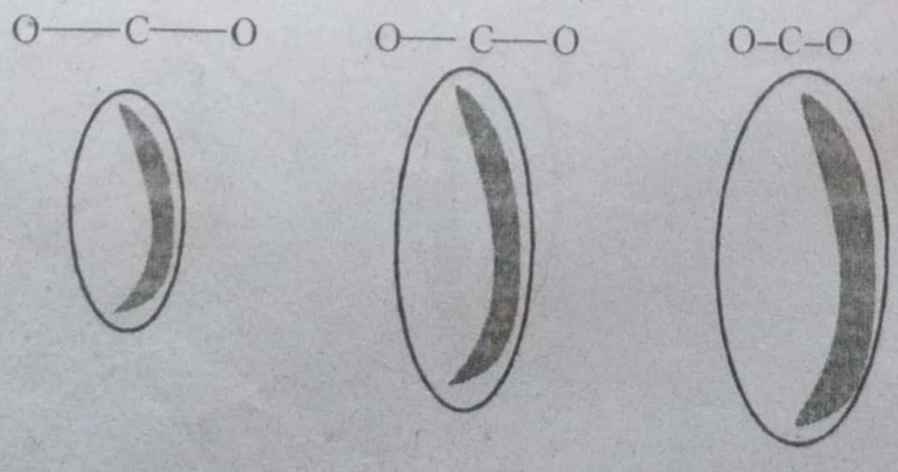
(b) வளைவு முறையில், ஒரு மூலக்கூறு அதிரும்பொழுது, நீள்வட்ட வடிவில் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. கிடைமட்ட அச்சுக்கு இணையாக மூலக்கூறின் அச்சு அமையும் பொழுது, அதிர்வின் வீச்சு மிக அதிகமாகவும், செங்குத்து அச்சுக்கு இணையாக அமையும்போது, வீச்சு குறைவாகவும் இருக்கும்.

(c) சமச்சீரிலா நீட்சியில் இயங்கும்போது, முக்கிய அச்சின் திசை மாறுகிறது. ஆனால் வடிவ அளவுகளில் மாற்றம் இல்லை.

எனவே, இம்மூன்று அதிர்வு முறைகளிலும் முனைவாக்குத் திற நீள் வட்டத்தில் ஏதேனும் ஒரு வகையில் மாற்றம் ஏற்படுவது தெளிவாகிறது. எனவே இந்த மாற்றங்கள் எல்லாம் இராமன் செயல்பாட்டிற்கு உட்பட்டவை.

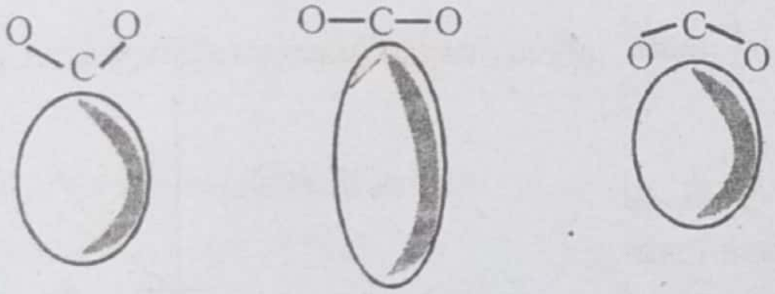
நேர் கோட்டு மூவணு மூலக்கூறு CO_2 வைக் கருதுவோம். இதன் மூவகை அடிப்படை அதிர்வுகள் கீழ்வரும் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளன.

a. v_1- சமச்சீர் நீட்சி அதிர்வு முறை:

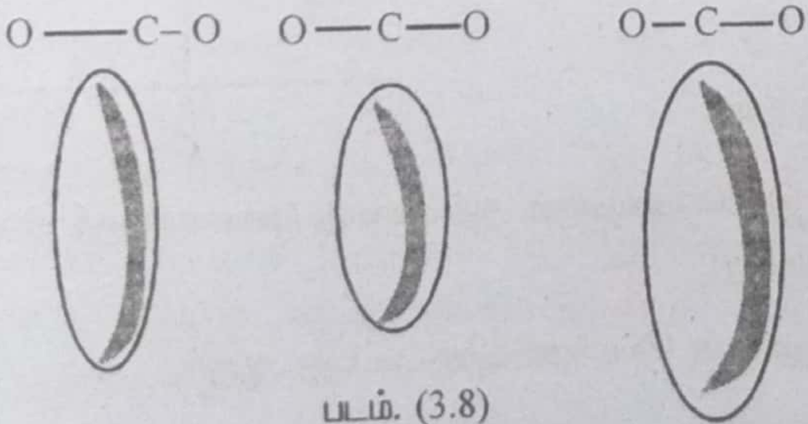


Scanned by CamScanner

b. v_2- வளைவு அதிர்வு முறை:



c. v_3- சமச்சீரற்ற நீட்சி அதிர்வு முறை:



படம். (3.8)

சமச்சீர் நீட்சிமுறை அதிர்வின் பொழுது, மூலக்கூறு அளவில் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. இதனால் நீள்வட்ட வடிவிலும் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. எனவே, இது இராமன் செயல்பாட்டிற்குட்படுகிறது.

வளைவு அதிர்வு முறை v_2 மற்றும் சமச்சீரிலா நீட்சி அதிர்வு முறை v_3யும் இராமன் செயல்பாட்டிற்குட்பட்டவை. ஒவ்வொரு அதிர்வின் போது மூலக்கூறின் வடிவில் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. எனவே நீள்வட்டக அளவிலும் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. ஆனால் இவ்வகை அதிர்வுகள் இராமன் செயல்பாட்டிற்கு உட்படாதவை ஆகும்.

சில இடப்பெயர்வு ஆயங்களுடன் (ξ) முனைவாக்குத் திறனில் ஏற்படும் மாற்றத்தை பற்றி ஆராய்வோம். ξ என்பது, நீட்சி அதிர்வின் போது, பிணைப்பில் ஏற்படும் நீட்சி (அ) சுருக்கத்தின் அளவீடாகும். மேலும் ξ என்பது வளைவு அதிர்வின் போது பிணைப்புக் கோணம் தன் சமநிலையிலிருந்து பெயரும் கோணத்தின் அளவீடாகவும் கொள்ளலாம்.

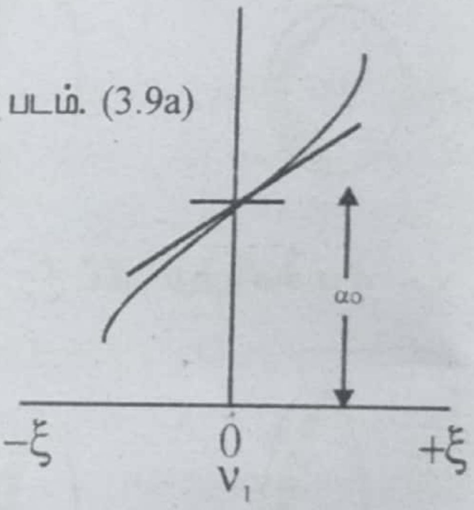
படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ள CO_2 ன் சமச்சீர் நீட்சியை கருதுவோம். முனைவாக்குத்திறனின் சமநிலை மதிப்பை α_0 என்போம்.

Scanned by CamScanner

பிணைப்புகள் நீட்சி அடையும்போது, α_0 வின் மதிப்பு உயர்கிறது. அதாவது ξ நேர் மதிப்பு பெறுகிறது. பிணைப்புகள் சுருக்கமடையும் போது α- ன் மதிப்பு குறைகிறது அதாவது, ξ எதிர்மதிப்பை பெறுகிறது.

ξ மதிப்புடன் α – வின் மதிப்பு மாறுபடுவதை கீழ்வரும் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

படம். (3.9a)



படத்திலிருந்து, $\xi = 0$,தொலைவில் வளைவானது ஒரு தெளிவான சாய்வைப் பெறுகிறது. எனவே $\xi = 0$ தொலைவில்,

$$\frac{d\alpha}{d\xi} \neq 0 \text{ ஆகும்.}$$

எனவே, சிறு சிறு இடப்பெயர்வுக்கும், அதிர்வானது முனைவாக்குத் திறனில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்துகிறது.

ஆகவே, இவ்வதிர்வு இராமன் செயல்பாட்டிற்குட்பட்டது ஆகும்.

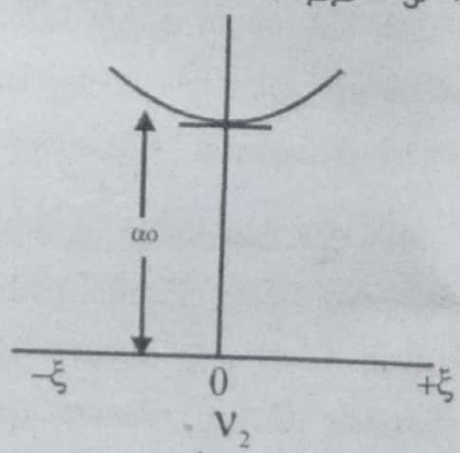
CO_2- வின் வளைவதிர்வு முறையை கருதுவோம். இங்கு ξ -ன் மதிப்பு எதிர்குறி ஆகும் பொழுது, ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் கீழ்நோக்கு இடப்பெயர்ச்சியை நாம் கணக்கிடலாம். இதுபோல ξ -ன் மதிப்பு நேர்குறி ஆகும் போது, மேல்நோக்கு இடப்பெயர்ச்சியை நாம் கணக்கிடலாம். ஆனால் ξ -ன் நேர்குறி மற்றும் எதிர்குறி மதிப்புகளுக்கான இடப்பெயர்ச்சி மாற்றம் ஒரே அளவாகும்.

படத்தில் $\xi = 0, \alpha = \alpha_o$ ஆகும்.

எனவே, $\frac{d\alpha}{d\xi} = 0$

(காரணம், சிறுசிறு இடப்பெயர்ச்சி ஆகும்)

இதன் விளைவாக சிறுசிறு இடப்பெயர்ச்சிகட்கு முனைவாக்குத்திறனில் எவ்வித மாற்றமுமில்லை.



படம். (3.9b)

எனவே இவ்விளைவு இராமன் செயல்பாடின்மையைக் குறிக்கிறது.

Scanned by CamScanner

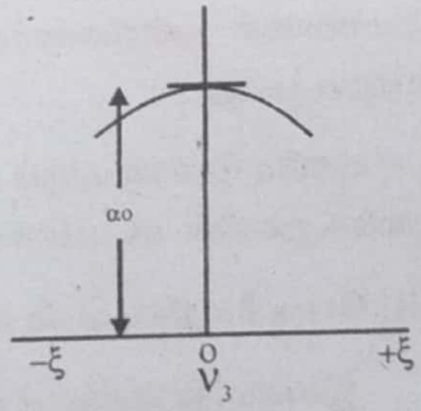
CO_2-ன் சமச்சீரிலா நீட்சி அதிர்வு முறையை கருதுவோம்.

ξ-ன் நேர்குறி மற்றும் எதிர்குறி மதிப்புகட்கான, முனைவாக்குத் திறனில் ஏற்படும் குறைமதிப்பு ஒரே அளவானது.

படத்தில், சிறு சிறு இடப்பெயர்வுகட்கு $\frac{d\alpha}{d\xi} = 0$ ஆகும்

எனவே, இவ்வதிர்வு முறை இராமன் செயலின்மையை குறிக்கிறது.

$\xi = 0$ நிலையில் முனைவாக்குத் திறன் வளைகோட்டில் ஒரு நீண்ட சாய்வு இருக்கின்றது. எனவே, இராமன் வரிகள் மிகவும் வலிமையுள்ளதாக இருக்கும்



படம். (3.9c)

சாய்வு சிறியதாக இருக்கும்போது, இராமன் வரிகள் வலிமை குன்றி இருக்கும். சாய்வின் மதிப்பு சுழியாக இருக்கும் போது, இராமன் நிறமாலை மறைந்திருக்கும்.

(ii) பரிமாற்றுத் தவிர்க்கை விதி:

CO_2-வின் இராமன் மற்றும் IR செயல்பாட்டினை கீழ்க்காணும் அட்டவணையில் காணலாம்.

CO_2-வின் அதிர்வு முறைகள்	இராமன்	அகச்சிவப்பு
சமச்சீர் நீட்சி v_1	செயல்படும்	செயல்படாது
வளைவு v_2	செயல்படாது	செயல்படும்
சமச்சீரிலா நீட்சி v_3	செயல்படாது	செயல்படும்

இராமன் மற்றும் IR நிறமாலையில் ஒரே நேரத்தில் செயல்படக்கூடிய அதிர்வு வகை ஏதுமில்லை.

விதி:

ஒரு மூலக்கூறு ஆனது சமச்சீர் மையம் பெற்றிருப்பதால், இராமன் செயல்பாடிருக்கும்; அகச்சிவப்பு செயல்பாடிருக்காது. மேலும், மூலக்கூறு ஆனது

Scanned by CamScanner

சமச்சீர் மையம் பெற்றிருக்க வில்லை என்றால், அதிர்வுகள் ஆனது இராமன் மற்றும் IR செயல்பாடு கொண்டிருக்கும்.

இராமன் மற்றும் அகச்சிவப்பு நிறமாலை ஒன்றிணையவில்லை என்றால், அம்மூலக்கூறு சமச்சீர்மையம் (அ) மைய சமச்சீர்மை பெற்றிருக்கும். இந்த இரு நிறமாலைகள் ஒன்றிணைந்திருந்தால் மூலக்கூறு யாதொரு சமச்சீர்மையும் பெற்றிருக்காது.

எனவே, இராமன் மற்றும் அகச்சிவப்பு நிறமாலைகளை ஒப்பிட்டு ஆராய்ந்தால், மூலக்கூறுகளின் வடிவங்கள் பற்றி அநேக செய்திகளை அறிய முடியும்.

(iii) பெருக்கதிர்வெண்ணும் இணைவதிர்வெண்ணும்:

இணைவதிர்வெண் மற்றும் பெருக்கதிர்வெண் பற்றிய செயல் முறைகளை அறிய, மூலக்கூறுகளின் சமச்சீர்மை மற்றும் அதன் பல்வேறு அதிர்வு முறைகளை நாம் கவனத்தில் கொள்ள வேண்டும்.

CO_2-ன் சமச்சீர் நீட்சி முறை v_1 மற்றும் வளைவதிர்முறை v_2-வை கருதுவோம். v_1 என்பது இராமன் செயல்பாடு உடையது ஆகும். v_2 என்பது IR செயல்பாடு உடையது ஆகும். $(v_1 + v_1)$ -ன் செயல்பாடு IR -ல் மட்டும் உள்ளது. v_2 என்பது IR ல் மட்டும் செயல்பாடு கொண்டிருந்தபோதும், $2v_2$ ஆனது இராமன் நிறமாலையில் செயல்படும்.

இங்கு $(v_1 + v_2)$ என்பது இணைவதிர்வெண் மற்றும் $2v_2$ பெருக்கதிர்வெண் ஆகும்.

அதிர்வு இராமன் நிறமாலை :

ஒரே எலக்ட்ரானிய நிலையில், ஒரு அதிர்வுறும் ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து மற்றொரு ஆற்றல் மட்டத்திற்கு மூலக்கூறானது மாறுநிலையடையும் போது, அதிர்வு இராமன் நிறமாலை உருவாகின்றது.

இராமன் நிறமாலையியல் அதிர்வாற்றலுக்கான கோவை

$$\varepsilon = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

இங்கு $v = 0,1,2,.....$

ω_e என்பது சமநிலை அதிர்வெண்.

x_e என்பது சீரிசையின்மை மாறிலி.

Scanned by CamScanner

தேர்வு விதி:

இதற்கான தேர்வு விதி,

$\Delta\ v = 0, \pm 1, \pm 2, ...$ (2)

இந்த நிறமாலையின் மாறுநிலை,

v = 0 லிருந்து v = 1 என இருந்தால்,

$$\Delta\varepsilon_{அடிப்படை} = [\omega_e (1+1/2) - \omega_e x_e (3/2)^2] - [\omega_e(1/2) - \omega_e x_e (1/2)^2]$$

$$= 3/2\ \omega_e - \frac{9}{4}\omega_e x_e - 1/2\ \omega_e + \frac{1}{4}\omega_e x_e$$

$$= \omega_e [(3/2 - 1/2) - (\frac{9}{4} x_e - \frac{1}{4} x_e)] = \omega_e [1-2x_e]$$

$$\therefore \Delta\varepsilon_{அடிப்படை} = \omega_e (1-2x_e)\ cm^{-1}$$

v = 0 லிருந்து v = 2 என இருந்தால்

$$\therefore \Delta\varepsilon_{பெருக்கதிர்வு} = 2\omega_e (1-3x_e)\ cm^{-1}$$ (3)

For v = 1 லிருந்து v = 2 என இருந்தால்

$$\Delta\varepsilon_{வெப்பம்} = \omega_e (1-4x_e)\ cm^{-1}$$

மேலும், இவ்வாறு கணக்கிட்டுக் கொண்டிருக்கலாம். இராமன் ஒளிச்சிதறலின் செறிவு மிகவும் குறைவானது. எனவே, பெருக்கதிர்வெண்களையும், வெப்பப்பட்டைகளையும் தவிர்த்து விடலாம்.

எனவே,

$$\overline{\nu}_{அடிப்படை} = \overline{\nu}_{ex} \pm \Delta\varepsilon_{அடிப்படை}$$ (4)

இங்கு (+) குறியீடு எதிர் ஸ்டோக் வரிகள் மற்றும்

(–) குறியீடு என்பது ஸ்டோக் வரிகளைக் குறிக்கும்.

ஒரு மூலக்கூறின் அதிர்வு இராமன் நிறமாலை, மிகுந்த செறிவுடன் கூடிய ஸ்டோக் வரிகளையும், சக்தி குன்றிய எதிர் ஸ்டோக் வரிகளையும் கொண்டுள்ளன.

மைய வரியிலிருந்து ஒவ்வொரு வரியின் இடப்பிரிகை மூலக்கூறின் இராமன் செயல்பாடுள்ள அடிப்படை அதிர்வெண்ணைத் தருவிக்கிறது.

Scanned by CamScanner

உதாரணம்: குளோரோபார்ம் ($CHCl_3$) மூலக்கூறில் 5 அணுக்கள் உள்ளன

அடிப்படை அதிர்வுகள் = $(3N - 6) = (15 - 6) = 9$

இங்கு $CHCl_3$-ல், அணுக்களின் எண்ணிக்கை, N= 5 ஆகும்.

எனவே 9 அடிப்படை அதிர்வுகள் உள்ளன. இவற்றில் மூன்று அதிர்வுகள் இரட்டை சம ஆற்றலைப் பெறுகின்றன. மீதம் ஆறு அதிர்வுகள் வெவ்வேறு அடிப்படை உட்கவர் வரிகளாகும். இவை அனைத்தும் இராமன் மற்றும் IR நிறமாலை செயல்பாட்டிற்கு அடங்கியவை. அதாவது மூலக்கூறு மையச்சமச்சீர்மை பெற்றதில்லை.

அதிர்வு - சுழற்சி இராமன் நிறமாலை:

ஒரு இராமன் நிறமாலையில் அதிர்வு மற்றும் சுழற்சி நிலைமாறிகள் ஒரே சமயத்தில் நிகழக்கூடியவை.

இவ்வகையான ஒரே கால நிலைமாறிகளுக்கான தேர்வு விதி.

$\Delta J = 0, \pm 2$ மற்றும் $\Delta v = \pm 1$ ஆகும்.

ஒரு ஈரணு மூலக்கூறுக்கான அதிர்வு - சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்கள்

$$E_{rv} = hc\left\{\left[\omega_e (v + 1/2) - \omega_e x (v + 1/2)^2\right] + Bh\, J (J+1)\right\} \qquad (1)$$

இங்கு v = 0,1,2,.... மற்றும் J= 0,1,2,....

$$\nu = \frac{E_{vr}}{hc}$$

அதிர்வெண், $\nu = \omega_e (v+1/2) - \omega_e x (v + 1/2)^2 + B\, J (J+1) \qquad (2)$

$J = 0, \pm 2$, எனும் பொழுது

$\Delta J = 0; \quad \Delta\bar{\nu} (Q) = \bar{\nu}_0$ (எல்லா J மதிப்புகளுக்கும்)

$\Delta J = +2\ ; \ \Delta\bar{\nu}(S) = \bar{\nu}_0 + 2B\ (2J + 3)$ (J= 0,1,2,....)

$\Delta J = -2; \ \Delta\bar{\nu}(O) = \bar{\nu}_0 - 2B\ (2J + 3)$ (J = 2,3,4,....)

இங்கு $\bar{\nu}_0 = \omega_e (1-2x)$

$O \rightarrow O$ பிரிவு வரிகள்

$Q \rightarrow Q$ பிரிவு வரிகள்

$S \rightarrow S$ பிரிவு வரிகள்

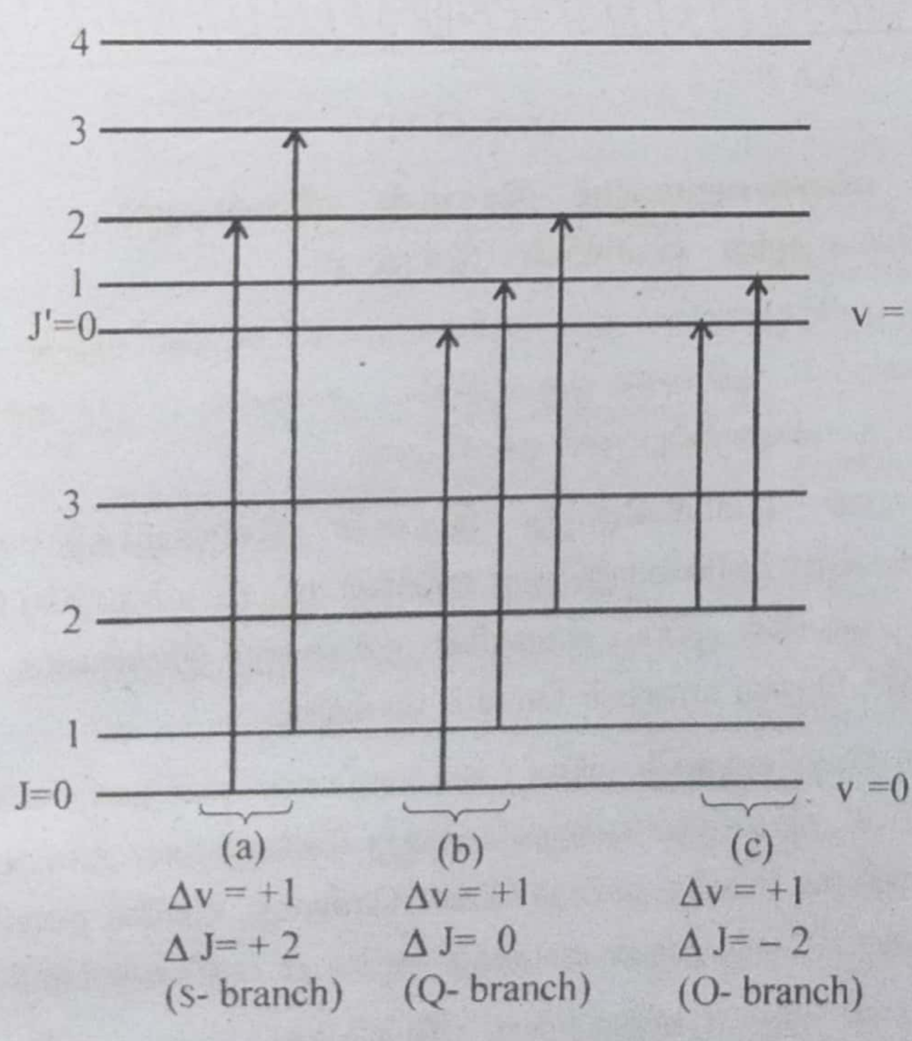
Scanned by CamScanner

ஸ்டோக் வரிகளுக்கான அலை எண்கள்,

$$\bar{\nu}(Q) = \bar{\nu}_{ex} - \Delta\bar{\nu}(Q) = \bar{\nu}_{ex} - \bar{\nu}_0 \text{ (எல்லா J மதிப்புகளுக்கும்)}$$

$$\bar{\nu}(S) = \bar{\nu}_{ex} - \Delta\bar{\nu}(S) = \bar{\nu}_{ex} - \bar{\nu}_0 - 2B(2J+3) \quad (J = 0,1,2,...)$$

$$\bar{\nu}(O) = \bar{\nu}_{ex} - \Delta\bar{\nu}(O) = \bar{\nu}_{ex} - \bar{\nu}_0 + 2B(2J+3) \quad (J = 2,3,4...)$$

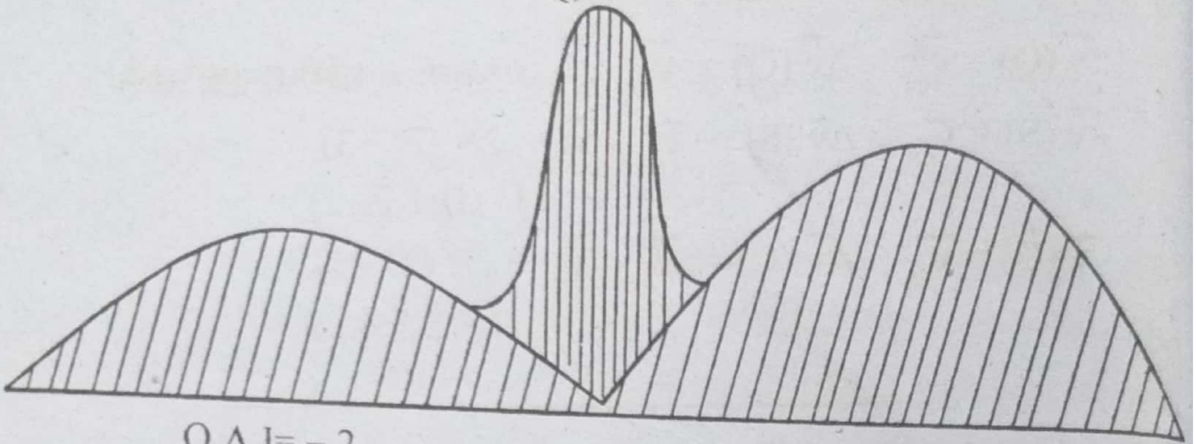


படம். (3.10)

இராமன் நிறமாலையியல் Q பிரிவு அடங்கி இருக்கும். IR நிறமாலையில் இப்பிரிவு இருப்பதில்லை. இராமன் நிறமாலையில் உள்ள O மற்றும் S பிரிவுகளை ஆராய்கையில், சுழற்சி மாறிலி B ன் மதிப்பு கிடைக்கின்றது. இதிலிருந்து நிலைம திருப்புத்திறன் மற்றும் பிணைப்பு நீளத்தைக் கணக்கிடலாம்.

S மற்றும் O பிரிவுகள் IR நிறமாலையின் R மற்றும் P பிரிவுகளுக்கு ஒத்திருக்கும்.

Scanned by CamScanner



படம். (3.11)

ஒளிதள விளைவுறுதலும் இராமன் விளைவும்:

(i) தளவிளைவுற்ற ஒளியின் இயல்பு:

ஒரு ஒளிக்கற்றையை ஒரு நைக்கல் முப்பட்டகத்தின் வழியே செலுத்தும் போது, கற்றையின் அதிர்வுகள் ஒரு குறிப்பிட்ட தளத்தில் மட்டும் அமைகின்றன. இதனையே தளவிளைவுற்ற ஒளி என்கிறோம்.

சாதாரண ஒளியிலிருந்து இதனை வேறுபடுத்த முடியாது. இத்தளவிளைவுற்ற ஒளியை மற்றொரு நைக்கல் முப்பட்டகம் வழியே செலுத்தும் போது, இரு நைக்கல் முப்பட்டகங்களின் அச்சுகளும் இணையாக இருக்கும் போது மட்டும் செறிவு மாறாமல் வெளிச் செல்லும்.

இரண்டாவது நைக்கல் முப்பட்டகம் பகுப்பான் எனஅழைக்கப்படுகிறது. இரு முப்பட்டக அச்சுகளும் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக அமையும் போது, பகுப்பான் வழியாக எவ்வித ஒளியும் வெளிச்செல்லாது. எனவே, தளவிளைவுற்ற ஒளியை கண்டறியவும், அதன் தளத்தை அறியவும் பகுப்பான் பயன்படுகிறது.

பகுப்பான் மீது ஒளிக்கற்றை படும்போது, ஒரு பகுதி மட்டுமே தளவிளைவுறும்.

இணை நைக்கல் ஒளிச்செறிவுக்கும் செங்குத்து நைக்கல் ஒளிச் செறிவுக்கும் உள்ள விகிதம் தளவிளைவு எண் எனப்படுகிறது.

நமது வசதிக்காக, தளவிளைவுரு எண்ணை (ρ) என்போம்.

$$\therefore \rho = \frac{I_{\perp}}{I_{||}} \qquad (1)$$

இங்கு, $I_{\perp}$ என்பது பகுப்பானிலிருந்து வெளிவரும் ஒளியின் குறைந்த பட்ச செறிவு,

Scanned by CamScanner

$I_{||}$ என்பது பகுப்பானிலிருந்து வெளிவரும் ஒளியின் அதிகபட்ச செறிவு.

i. முழுமையான தளவிளைவுற்ற ஒளிக்கு $I_{\perp} = 0$ ஆகும்.

$\therefore \rho = 0$

ii முழுமையான தளவிளைவற்ற ஒளிக்கு $I_{\perp} = I_{||}$ ஆகும். எனவே

$\therefore \rho = 1$

iii இடைநிலைகளுக்கு ρ வின் மதிப்பு 0 மற்றும் 1 க்கு இடையில் அமையும்.

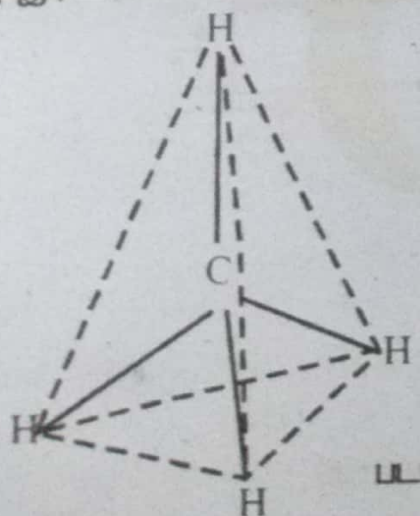
இராமன் நிறமாலையில், கிளர்ச்சியடைந்த வரியானது முழுவதும் தளவிளைவுருவதாக இருந்தாலும், வரிகள் அனைத்தும் வெவ்வேறு மட்டங்களுக்கு தளவிளைவுற்றதாக அமைந்திருக்கும். இதற்கான காரணத்தை கோள உச்சி மூலக்கூறின் அதிர்வுகளில் இருந்து அறியலாம். இதற்கான காரணத்தை கோளக உச்சி மூலக்கூறு அதிர்வுகளில் கூறப்பட்டவை தான்.

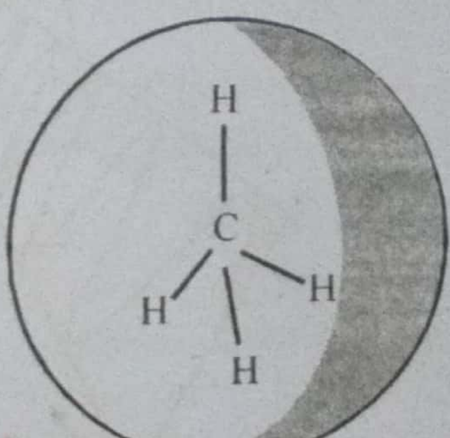
(ii) கோளகஉச்சி மூலக்கூறின் அதிர்வுகள்:

மீத்தேன், CH_4 என்பது ஒரு கோளக உச்சி மூலக்கூறு ஆகும். இது ஒரு நான்முகி வடிவ மூலக்கூறு.

இதன் முனைவாக்குத் திற நீள் கோளகம் ஆனது ஒரு முழுகோளக வடிவம் கொண்டது. சமச்சீர் நீட்சி அதிர்வு முறையில், மீத்தேனில் உள்ள எல்லா C–H பிணைப்பு நீளங்களும் ஒரே கட்டத்தில் அதிகரித்தும் குறைந்தும் இயங்குகின்றன. இதற்கான காரணம், முனைவாக்குத்திற நீள்கோளகத்தில் ஏற்படும் சுருக்கம் மற்றும் விரிவு ஆகும். ஆனாலும் இது ஒரு கோளக வடிவத்தை தான் கொண்டுள்ளது,

எனவே, இது சுவாசிக்கும் அதிர்வெண் என்றழைக்கப்படுகிறது. ஆகவே, இவ்வதிர்வு இராமன் செயல்பாடுடையது என்பதை அறியலாம்.





படம். (3.12)

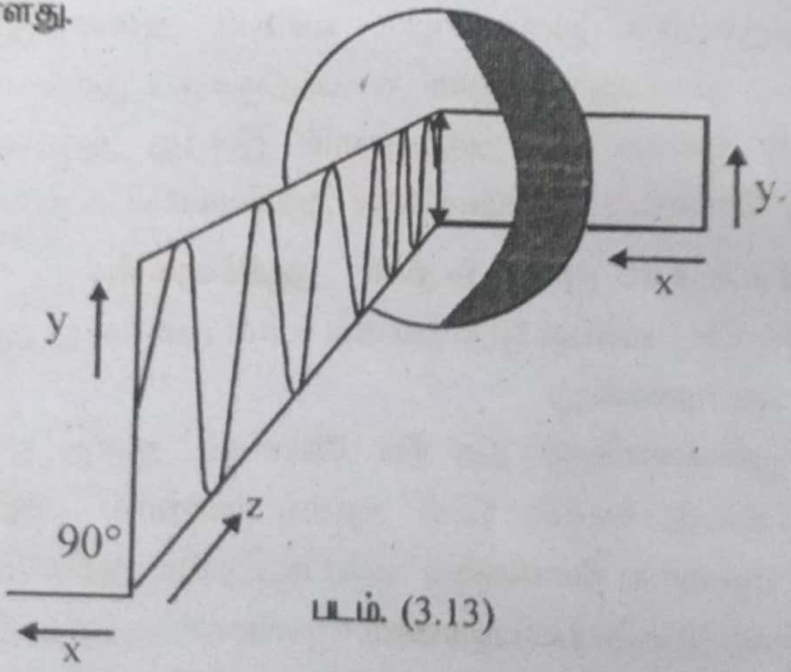
Scanned by CamScanner

தளவிளைவற்ற, ஒரு சாதாரண ஒளிக்கற்றை இந்த மூலக்கூறு மீது விழுவதாக கொள்வோம். கற்றையின் திசையை Z திசையில் அமைத்துக் கொள்வோம்.

கோளகத்தில் எல்லா விட்டங்களும் சமம் ஆகும். எனவே மூலக்கூறின் எல்லா திசைகளிலும் சமமாக தளவிளைவு ஏற்படும்.

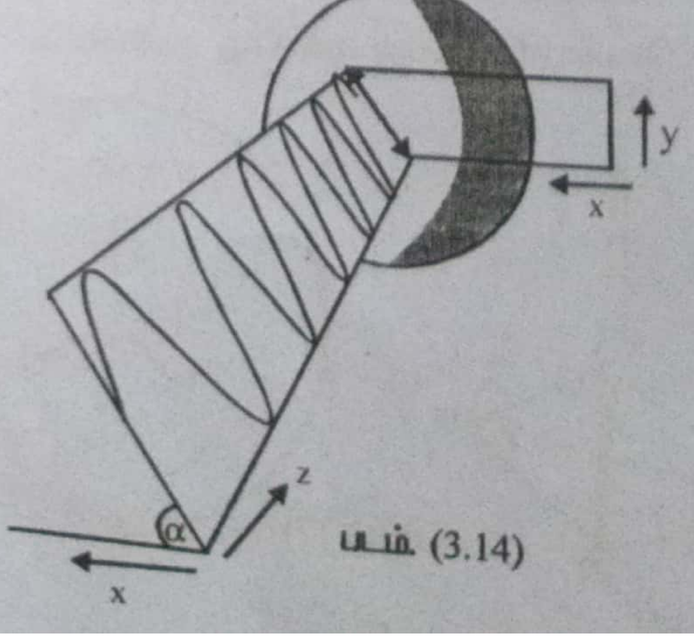
இதனால் மூலக்கூறின் தூண்டப்பட்ட இருமுனையானது கதிரின் திசைக்கு செங்குத்தாக அமையும். எனவே தூண்டப்பட்ட இருமுனையானது xy தளத்திலிருக்கும்.

படுகதிரின் மின்புல திசை, zy செங்குத்து தளத்தில் உள்ளதை படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம். (3.13)

படுகதிரின் மின்புலதிசை, கிடைமட்டத்திற்கு α கோணம் சாய்வுள்ள வேறொரு தளத்தில் அமைந்துள்ளதை படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

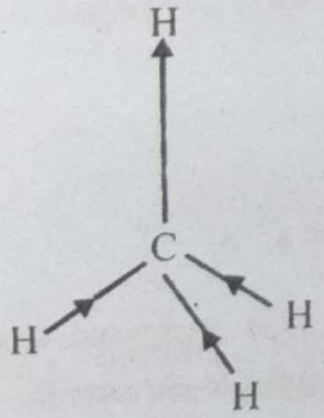


படம். (3.14)

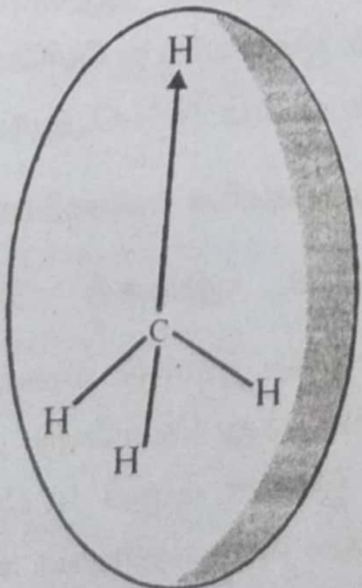
Scanned by CamScanner

எனினும், இருவகைகளிலும் தூண்டப்பெற்ற இருதுருவ முனையானது xy தளத்தில் அமைந்துள்ளது. சிதறலடைந்த ஒளிக்கற்றை படுகதிருக்கு செங்குத்து திசையில் இருப்பின், அக்கற்றை தளவிளைவுற்றதாகும். சுவாச அதிர்விற்கு இராமன் வரியானது முழுமையான தளவிளைவுற்றதாகும். எனவே $\rho = 0$ ஆகும்.

மீத்தேனில் சமச்சீரிலா நீட்சி அதிர்வு முறையை கவனிப்போம். 4 C-H பிணைப்புகளில், ஒன்று நீட்சிடைய, மற்ற மூன்றும் சுருக்கமடைகிறது. இதனால், தளவிளைவுறும் தன்மை அதன் கோளக சமச்சீர்மையை இழந்து நீள்கோளமாகி, அதன் துருவ முனைகளில் அதிர்வு ஏற்படுகிறது. தூண்டப்பட்ட இரு முனை ஏதோ ஒரு தளத்திலமைகிறது. எனவே இராமன் வரி தளவுவிளைவுருத வரியாகிறது.



படம். (3.15)



(iii) பிறவகை மூலக்கூறுகளின் அதிர்வுகள்:

$\rho \leq 6/7$ ஆக இருக்கும்போது, அதிர்வுகள் சமச்சீர்மை கொண்டவை என கருதப்படுவதால், இராமன் வரிகள் தளவிளைவுற்றதாக இருக்கிறது.

$\rho > 6/7$ ஆகும்போது, அதிர்வுகள் சமச்சீரற்றவையாதலால், இராமன் வரிகள் தளவிளைவற்றவையாகின்றன. இங்கு ρ என்பது தளவிளைவுரு எண் ஆகும்.

நைட்ரஸ் ஆக்ஸைடு N_2O மூலக்கூறுவை கருதுவோம். கீழ்வரும் அட்டவணையில், நைட்ரஸ் ஆக்ஸைடுக்கான இராமன் மற்றும் IR நிறமாலையின் அதிர்வெண்கள் தரப்பட்டுள்ளன.

Scanned by CamScanner

$\bar{\nu}$(cm^{-1})	IR	இராமன்
589	வலுவானது ; PQR சுற்று	–
1285	மிக வலுவானது ; PR சுற்று	மிக வலுவானது தளவிளைவுற்றது
2224	மிக வலுவானது; PR சுற்று	அழுத்தம் வலுவானது தளவிளைவுருது

இம்மூலக்கூறு மையசமச்சீர்மை பெறவில்லை. எனவே இது N-O-N வடிவில் இல்லை. ஆதலால், சில IR பட்டை வரிகள் PR சுற்று பெற்றுள்ளதால், இம்மூலக்கூறு நேர்கோட்டிய வகையைச் சார்ந்ததாக கருதலாம். எனவே, இதன் வடிவம் N-N-O ஆகும்.

இதில்,அணுக்களின் எண்ணிகை = 3

∴ அடிப்படை அதிர்வுகள் = 3N–5 = 9–5 = 4.

இந்த நான்கில் இரண்டு விளைவதிர்வுகள் ஒரே ஆற்றலை பெறுகிறது. அட்டவணையிலிருந்து, வெவ்வேறு அடிப்படை அதிர்வெண்களாகிய மூன்று அதிர்வுகளும் இராமன் மற்றும் IR நிறமாலைக்கு செயல்பாடு கொண்டிருக்க வேண்டும். இதில் வளைவதிர்வுகள் மிக மெலிந்து சுருங்கியும், சில நேரத்தில் இராமன் நிறமாலையில் இவ்வரி தென்படாமலும் இருக்கும்.

பெருக்கதிர்வெண் மற்றும் இணைவதிர்வெண் வரிகள், IR வரிகளின் தெளிவான வடிவம், ஐசோடோப்புகளின் பதிலீடுகள் ஆகியவையும் மூலக்கூறு அமைப்புக்கு மேலும் பலமான சான்றாகிறது.

இராமன் மற்றும் IR நிறமாலையிலிருந்து மூலக்கூறு அமைப்பு அறிதல்:

AB_2 வகை சார்ந்த மூவணு மூலக்கூறு ஒன்றை கருதுவோம். இது நேர்கோட்டிய வகையைச் சாரந்ததா அல்லது வேறுவகையை சார்ந்ததா என்றும் முதலில் நிர்ணயிக்க வேண்டும். நேர்கோட்டிய வகை என்றால், சமச்சீர்மை (B-A-B) உடையதா அல்லது சமச்சீர்மை இல்லாததா (B-B-A) என ஆராய வேண்டும்.

Scanned by CamScanner

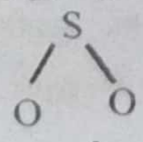
CO_2 மற்றும் N_2O மூலக்கூறுகளை கருதுவோம். இவ்விரு மூலக்கூறுகளும் PR சுற்றுடன் கூடிய IR வரிகள் கொண்டுள்ளன. எனவே, இவையிரண்டும் நேர்கோட்டிய வகையைச் சார்ந்தவையாகும்.

ஒன்றுக்கொன்று தவிர்த்தல் விதிப்படி, CO_2 ஆனது மைய சமச்சீர்மை பெற்றுள்ளது (O -C-O); N_2O மைய சமச்சீர்மை பெறவில்லை (N-N-O). இதிலிருந்து இவ்விரண்டு மூலக்கூறுகளின் வடிவத்தை கண்டறியலாம்.

கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் SO_2 க்கான இராமன் மற்றும் IR வரிகள் தரப்பட்டுள்ளன.

$\bar{v}$	IR	இராமன்
519	இணைவுவரி	தளவிளைவுற்றறது
1151	இணைவுவரி '	தளவிளைவுற்றது
1361	செங்குத்துவரி	தளவிளைவுருது

இம்மூன்று அடிப்படை வரிகளும் இராமன் மற்றும் IR நிறமாலையில் செயல்பாடு உடையவை. எனவே, இம்மூலக்கூறு மைய சமச்சீர்மை பெற்றதில்லை. IR நிறமாலையில் இம்மூன்று பட்டைகளும் மிகச் சிக்கலான சுழற்சிக்குண்டான தெளிவான வரிகளை கொண்டுள்ளது. எனவே, இம்மூலக்கூறு நேர்கோட்டியலினதல்ல. இதிலிருந்து, இம்மூலக்கூறு வளைந்த வடிவம் கொண்டது எனப் புலப்படுகிறது.



AB_3 வகை மூலக்கூறுகளில், அடிப்படை அதிர்வுகள், (3N-6) = 12 – 6 = 6 ஆகும். ஒரே ஆற்றல் மட்டம் கொண்டிருப்பதால் இவ்வெண்ணிக்கை குறையும்.

இங்கு நான்கு வெவ்வேறு அடிப்படை அதிர்வெண்கள் மட்டுமே தென்படுகிறது. ஏனெனில் நீட்சிமுறை அதிர்வில் ஒன்றும், கோண உருமாற்ற அதிர்வில் ஒன்றும் சமச்சீர் தளத்திற்கும் பிரமிட் வடிவ சமச்சீர்மைக்கும் இரு பங்கு சம ஆற்றலை பெறுகின்றன.

ஒரு தள AB_3 வகையில், ஒரு அதிர்வு இராமனுக்கும் மற்றொரு அதிர்வு IR க்கும், வேறு இரு அதிர்வுகள் இரண்டு நிறமாலைக்கும் செயல்பாடுடையவை. பிரமிட் போன்ற AB_3 வகைகளில் 4 அதிர்வுகளும் IR மற்றும் இராமன் நிறமாலைக்கு செயல்பாடுடையவை.

Scanned by CamScanner

ஆனால் சமச்சீரிலா AB_3 வகைகளில், இந்நான்கு அடிப்படை அதிர்வுகளை விட அதிகமான அதிர்வுகள் பெறுகின்றன.

நைட்ரேட் மற்றும் குளோரேட் அயனிகளின் நிறமாலைகளில், நைட்ரேட் ஒரு தளத்திலும், குளோரேட் பிரமிட் வடிவத்திலும் அமைகின்றன.

ClF_3 மூலக்கூறு சமச்சீர் தளத்திலோ, பிரமிட் வடிவிலோ அமையவில்லை. ஆனால், IR மற்றும் இராமன் நிறமாலை ஆய்வுகளிலிருந்து மட்டும் ஒரு முழுமையான பகுப்பாய்வு செய்து அறிய முடியவில்லை. நுண்ணலை நிறமாலை ஆய்விலிருந்து இம்மூலக்கூறு $90°$ வளைகோணத்துடன் T வடிவமாக இருப்பது தெரியவருகிறது.

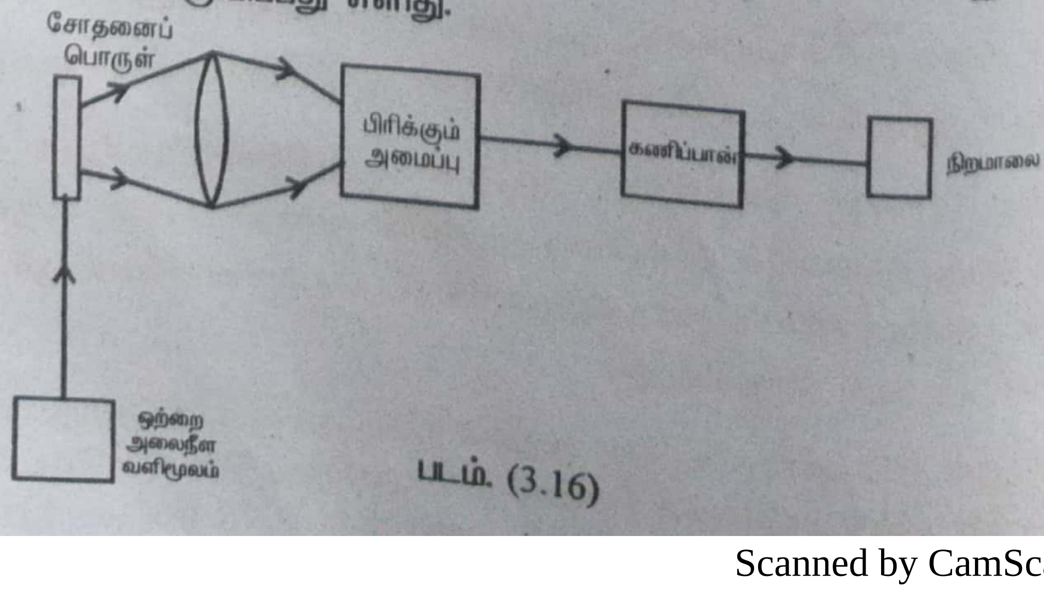
இராமன் நிறமாலையியலின் நுட்பமும் கருவிகளும்:

இராமன் நிறமாலையியல் என்பது பிரத்யேகமாக ஒரு உமிழ்வு நிறமாலையியலாகும். இந்த நிறமாலைமானியில் ஒளிமூலமும், சோதனைப்பொருள் வைக்கும் சாதனம், நிறமாலை வரைவி அடங்கியுள்ளன.

பிறவகை ஒளிமூலங்களிலிருந்து இராமனின் ஒளிர் மூலம் வேறுபட்டுள்ளது.

(i) ஒளிமூலம்:

பாதரச ஆவி விளக்கு (படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது) சுருள் வடிவத்தில் அமைக்கப்பட்டுள்ளது. லேசர் ஒளிமூலத்தை பயன்படுத்தினால் பல நன்மைகள் உண்டு. சுருள் வடிவ பாதரச ஆவி விளக்கினை காட்டிலும் உயர் செறிவுடன் ஒற்றை அலைநீள லேசர் மூலம் அதிகமாக பயன்படுத்தப்படுகிறது. பாதரச ஒளி வரியின் அகலத்தை விட லேசர் ஒளியின் வரி அகலம் குறைவாக இருப்பதால், பிரிதிறன் அதிகம். மேலும் லேசர் கதிர்கள் இணைக் கதிர்களாகையால் குவிப்பது எளிது.



படம். (3.16)

(ii) **வடிகட்டிகள்:**

ஒற்றை அலைநீள ஒளியை பெறுவதற்கு வடிகட்டிகள் தேவைப்படுகின்றன.

(iii) **சோதனைப்பொருள் தாங்கி:**

சோதனைப் பொருளின் தன்மை, அளவு மற்றும் ஒளிமூலத்தின் செறிவினைப் பொருந்து சோதனைப் பொருள் தாங்கியின் அமைப்பும் அளவும் அமைகிறது.

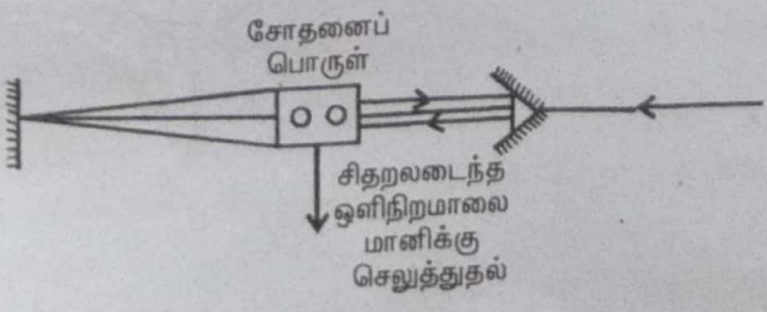
(iv) **கணிப்பான்கள்:**

இராமன் வரிகளின் செறிவு மிகமிகக்குறைவாக இருப்பதால், உயர் உணர்வு நுட்பம் மற்றும் ஒளி பெருக்கி குழல்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

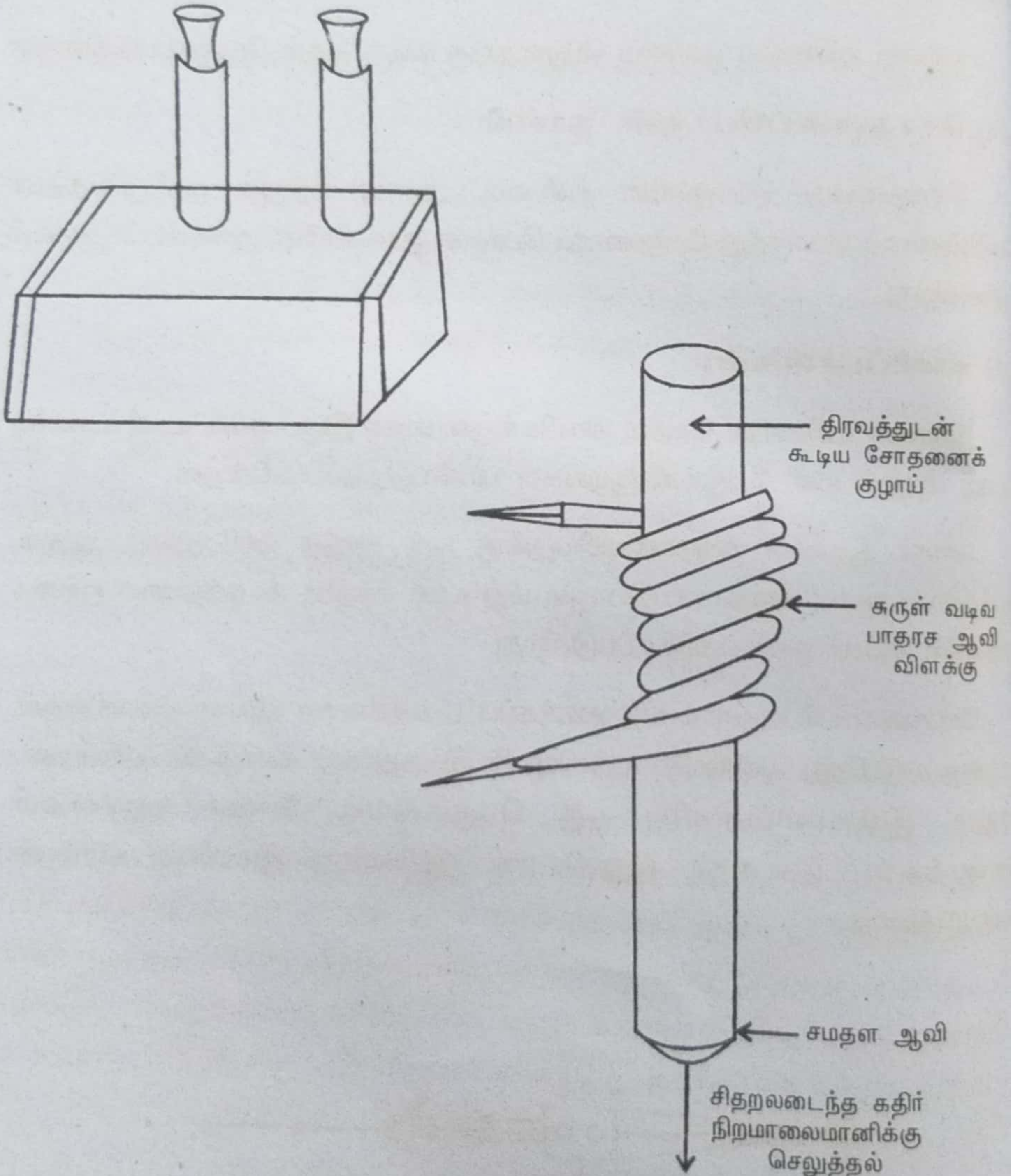
லேசர், இராமன் நிறமாலையியலுக்கு ஒரு சிறந்த ஒளி மூலம் ஆகும். மிகச்சிறிய அளவு சோதனைப்பொருள் மீது உயர் சக்தியுடன் சுத்தமான ஒற்றை அலைநீள லேசர் ஒளி குவிக்கப்படுகிறது.

சோதனைப் பொருளால் சிதறலடிக்கப்பட்ட கதிர்களை நிறமாலைமானிக்குள் செலுத்தப்படுகிறது. ஒளிமானி உதவியுடன் இக்கதிர்கள் கணிக்கப்படுகின்றன மேலும், இக்கணிப்பானில் ஒரு பெருக்கியும், பேனா வரைவியும் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. இறுதியாக, இவ்வாறு இராமன் வரிகள் தென்படுகின்றன.

:



படம். (3.17)



படம். (3.18)

Scanned by CamScanner