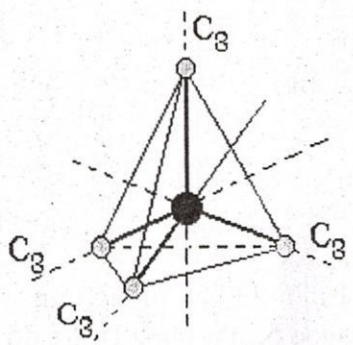
SỰ TÁCH MŨI DO CỘNG HƯỞNG FERMI TRONG PHỔ RAMAN

Huỳnh Thành Đạt - Nguyễn Văn Đến - Dương Ái Phương
Khoa Vật lý - Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên
(Bài nhận ngày 17/08/1998)

TÓM TẮT: Các phân tử tương đối nhỏ và hoặc thuộc các nhóm đối xứng cao thì có thể dự đoán phổ dao động của nó. Trong thực tế, trong phổ đôi khi xuất hiện một số mũi phổ ngoài dự đoán. Cụ thể như phân tử CCl4. Phân tử này có đến 5 mũi phổ thay vì 4 như dự tính. Vấn đề này có thể được giải quyết dựa trên hiện tượng tách mũi do cộng hưởng Fermi

GIỚI THIỆU

Các phân tử tương đối nhỏ và (hoặc) thuộc các nhóm đối xứng cao thì có thể dự đoán phổ dao động của nó và từ đó xác định được cấu trúc dựa vào lý thuyết nhóm [3].



Hình 1

Trong thực tế, trong phổ đôi khi xuất hiện một số mũi phổ ngoài dự đoán của lý thuyết nhóm. Cụ thể trong bài báo nầy các tác giả sẽ phân tử CCl_4. Phân tử nầy có cấu trúc tứ diện (hình 1), thuộc nhóm điểm T_d [2]. Dựa vào bảng đặc biểu của nhóm T_d và công thức Herzberg có thể tính toán được số dao động cơ bản của phân tử, từ đó xác định được số mũi có khả năng xuất hiện trong phổ. Theo tính toán, phân tử CCl_4 chỉ có 4 mũi phổ Raman cơ bản xuất hiện [6], nhưng thực tế lại quan sát được 5. Đây là vấn đề chính cần giải quyết trong bài báo nầy.Trước đây, phân tử nầy cũng đã được khảo sát nhưng chủ yếu bằng phổ hồng ngoại [4], nhưng phân tử nầy chỉ có 2 dao động là hoạt động (active) trong phổ hồng ngoại (xem phần tính toán) nên không có hiện tượng như trên xảy ra.

TÍNH TOÁN

Công thức Herzberg [1] để xác định số dao động cho nhóm T_d như sau :

$A_1 : 3m + 2m_d + m_2 + m_3$

$A_2 : 3m + 2m_d$

$E : 6m + 3m_d + m_2 + m_3$

$F_1 : 9m + 4m_d + 2m_2 + m_3 - 1$

$F_2 : 9m + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_0 - 1$

$N = 24m + 12m_d + 6m_2 + 4m_3 + m_0$ (số nguyên tử).

trong đó :

m : số bộ hạt nhân không nằm trên bất cứ phần tử đối xứng nào.

m_0 : số bộ hạt nhân nằm trên tất cả các phần tử đối xứng.

m_2, m_3 : số bộ hạt nhân lần lượt nằm trên các trục C_2, C_3 nhưng không nằm trên bất cứ phần tử đối xứng nào khác mà không trùng hoàn toàn với trục đó.

m_d : số bộ hạt nhân lần lượt nằm trên mặt phẳng σ_d nhưng không nằm trên bất cứ phần tử đối xứng nào khác.

Từ hình 1, ta có : $m = 0$, $m_d = 0$, $m_2 = 0$, $m_3 = 1$, $m_0 = 1$, $N = 5$ (9 dao động thường). Tính toán theo công thức Herzberg cho ta :

$A_1 : 1$, $E : 1$, $F_2 : 2$

Tức là phân tử CCl_4 có 4 dao động. Biểu diễn như sau : $\Gamma(T_d) = 1A_1(R) + 1E(R) + 2F_2(IR, R)$ (ghi chú : R : Raman ; IR : hồng ngoại).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ FT- Raman (FT : Fourier Transform) của CCl_4 (hình 2) được đo trên máy EQUINOX của Phòng Phân Tích Trung Tâm – ĐKHH Tự nhiên. Bảng 1 trình bày số sóng của các mũi quan sát được

Bảng 1

Dao động	số sóng (cm^{-1})	
$\nu_1(A_1)$	461.5	hóa trị
$\nu_2(E)$	219.8	biến dạng
ν_A	790.1	-
ν_B	762.2	-
$\nu_4(F_2)$	315.8	biến dạng

Theo tính toán trên đáng lẽ là ta chỉ quan sát được 4 mũi cơ bản tương ứng với 4 dao động cơ bản trên, nhưng trong thực tế ta lại quan sát được 5 mũi phổ. Trong đó hai mũi 790.1 và 762.2 cm^{-1} rất gần nhau.

Điều nầy được giải thích bằng hiệu ứng suy biến ngẫu nhiên hay còn được gọi là cộng hưởng Fermi. Hiện tượng nầy được tóm tắt như sau :

Hai mức dao động của cùng trạng thái điện tử thuộc các dao động khác nhau (hay kết hợp của các dao động) có thể có mức năng lượng gần trùng nhau, được gọi là suy biến ngẫu nhiên. Hai mức dao động nầy có thể nhiễu loạn lẫn nhau và lúc đó có sự "trộn" hai hàm riêng của hai mức nầy. Ta có nguyên tắc quan trọng cho sự nhiễu loạn giữa hai mức dao động : "Sự nhiễu loạn (cộng hưởng Fermi) chỉ có thể xảy ra giữa các mức có cùng loại đối xứng".

Từ bảng 1, ta nhận thấy : tần số tổ hợp $\nu_1(A_1) + \nu_4(F_2) = 777.3$ cm^{-1} nằm giữa hai mũi $\nu_A = 790.1$ cm^{-1} và $\nu_B = 762.2$ cm^{-1}. Từ các dữ kiện ta có thể dự đoán rằng mũi dao động cơ bản $\nu_3(F_2)$ nằm trong khoảng giữa hai mũi ν_A và ν_B. Nhưng do cộng hưởng Fermi, dao động tổ hợp $\nu_1(A_1) + \nu_4(F_2)$ với dao động $\nu_3(F_2)$ nhiễu loạn lẫn nhau làm cho mũi ν_3 dịch chuyển về phía số sóng tăng (tức là ν_A) và mũi tổ hợp $\nu_1 + \nu_4$ dịch chuyển về phía số sóng giảm (tức là ν_B).

Hai dao động ν_3 và $\nu_1 + \nu_4$ có khả năng nhiễu loạn lẫn nhau vì chúng thoả mãn nguyên tắc nêu trên. Thực vậy :

Loại đối xứng của ν_3 là F_2

Loại xứng của tổ hợp $\nu_1 + \nu_4$ là $A_1 \otimes F_2 = F_2$

Có nghĩa là hai dao động nầy có đối xứng cùng loại với nhau và do đó gây nhiễu loạn lẫn nhau.

KẾT LUẬN

Sử dụng hiệu ứng cộng hưởng Fermi, các tác giả đã giải thích được sự tách mũi phổ một cách hợp lý. Sự dịch chuyển do nhiễu loạn nhiều hay ít phụ thuộc vào các mức ban đầu nằm gần hay xa nhau tức là do δ nhỏ hay lớn (xem phụ lục). Từ kết quả trên, bằng cách xem ν_3 là trung bình cộng của ν_A và ν_B ta có thể hoàn chỉnh bảng số sóng của các mũi cơ bản của CCl_4 như sau (bảng 2) :

Bảng 2

Dao động	số sóng (cm^{-1})	
$\nu_1(A_1)$	461.5	hóa trị
$\nu_2(E)$	219.8	biến dạng
$\nu_3(F_2)$	776.2	biến dạng
$\nu_4(F_2)$	315.8	biến dạng

Qua thực nghiệm chúng tôi thấy rằng nhiều phân tử chẳng hạn như : CO_2, CS_2, CH_4, CD_4, C_2H_4, C_2H_6, C_2D_6, CH_3-C≡CH, CH_3-C≡C-CH_3, $CHCl_3$, CH_3OH, C_6H_5CHO,... có phổ Raman mà trong đó một (hay nhiều) mũi phổ bị tách thành hai do hiệu ứng cộng hưởng Fermi.

PHỤ LỤC

Năng lượng nhiễu loạn được tính theo công thức [5] :

$$E = \overline{E}_{ni} \pm \left(\frac{\delta}{2} + \frac{|W_{ni}|^2}{\delta} \right)$$

trong đó :

$\overline{E}_{ni} = \frac{1}{2}\left(E_i^0 + E_n^0\right)$: trung bình hai mức năng lượng chưa nhiễu loạn.

$\delta = E_i^0 - E_n^0$: hiệu số hai mức năng lượng chưa bị nhiễu loạn.

$W_{ni} = \int \psi_n^0 W \psi_i^0 d\tau$: phần tử ma trận của hàm nhiễu loạn W, trong đó hàm nhiễu loạn W có nguồn gốc từ các số hạng phi điều hoà của thế năng ; ψ_n^0 vaøψ_i^0 là hàm riêng gần đúng zerô của hai mức dao động nhiễu loạn lẫn nhau.

hàm riêng của hai trạng thái sau khi nhiễu loạn có dạng :

$$\psi_n = a\psi_n^0 - b\psi_i^0$$

$$\psi_n = b\psi_n^0 + a\psi_i^0$$

với

$$a = \left(\frac{\sqrt{4|W_{ni}|^2 + \delta^2} + \delta}{2\sqrt{4|W_{ni}|^2 + \delta^2}} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad b = \left(\frac{\sqrt{4|W_{ni}|^2 + \delta^2} - \delta}{2\sqrt{4|W_{ni}|^2 + \delta^2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

nếu $\delta = 0$ ta có sự trộn 50/50 ; nếu δ rất lớn $\psi_n \rightarrow \psi_n^0$ và $\psi_i \rightarrow \psi_i^0$

THE FERMI RESONANCE PHENOMENON ON RAMAN SPECTRUM

Huynh Thanh Dat - Nguyen Van Den - Duong Ai Phuong

ABSTRACT: When a molecule is relatively small and/or belongs to a point group relatively high symmetry, it is possible to predict exactly its vibrational spectrum. Sometimes there are differences between the prediction and the experiment. Raman spectrum of carbon tetrachloride is an example. This spectrum has 5 peaks instead of 4 . It is possible to resolve this problem basing on the Fermi resonance phenomenon.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] N.B. Colthup, L.H Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, Newyork, London, Tokyo, Toronto, 1990.

[2] Lý Hòa, *Cấu trúc phổ phân tử*, giáo trình, 1974.

[3] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, Inc. 1994.

[4] Hans Kuzmany, *Festkurperspektroskopie*, Spinger-Verlag 1990.

[5] Gerhard Herzberg, F.R.S.C, *Molecular spectra and molecular structure*, volume 2, Krieger publishing Co., 1998.

[6] Nguyễn Văn Đến, Huỳnh Thành Đạt, Dương Ái Phương, *Ứng dụng lý thuyết nhóm trong quang phổ học phân tử*, tập bài giảng, 1998.