

Ένας (1) **κυματάριθμος** είναι ισοδύναμος με:

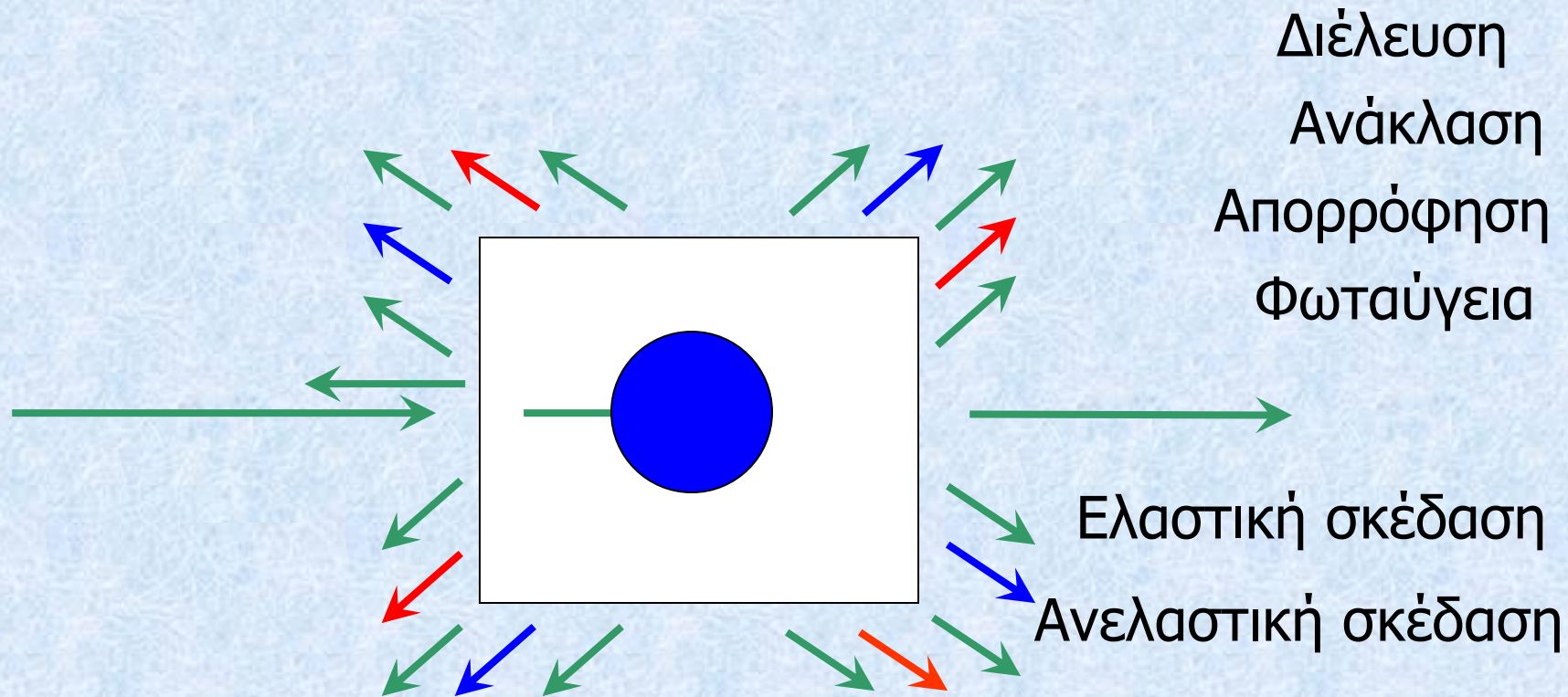
$$\Delta E = 1.99 \times 10^{-16} \text{ (erg/molecule)}$$

$$= 1.99 \times 10^{-23} \text{ (joule/molecule)}$$

$$= 2.86 \text{ (cal/mole)}$$

$$= 1.24 \times 10^{-4} \text{ (eV/molecule)}$$

# Τι συμβαίνει όταν φως προσπέσει σε ένα υλικό;

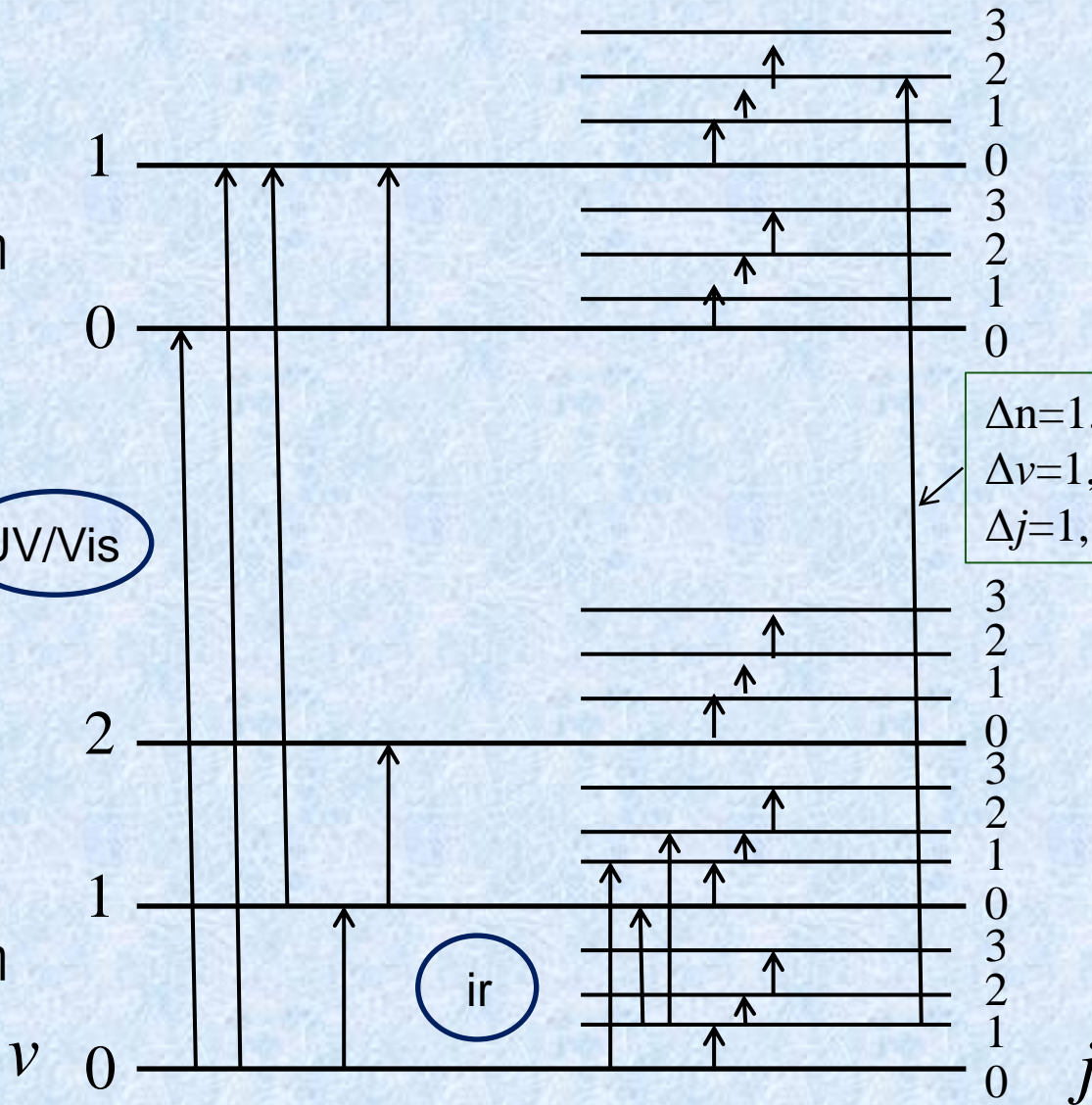


$n=1$   
 1<sup>η</sup> διεγερμένη  
 ηλεκτρονική στάθμη



UV/Vis

$n=0$   
 θεμελιώδης  
 ηλεκτρονική στάθμη



$\Delta n=1, n=0 \rightarrow n=1$   
 $\Delta v=1, v=0 \rightarrow v=1$   
 $\Delta j=1, j=1 \rightarrow j=2$

Η ένταση της υπέρυθρης απορρόφησης ελέγχεται από το νόμο

Lambert-Beer

$$I = I_0 e^{-\epsilon c l}$$

**Μοριακή σκέδαση ή σκέδαση Ρέιλι** (συνήθως απαντάται ως **σκέδαση Rayleigh**) είναι το είδος της σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που οφείλεται στα μόρια του υλικού.

Η σκέδαση γίνεται σημαντική όταν το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι αρκετά μεγαλύτερο από τη διάμετρο των μορίων, συνήθως τουλάχιστον 10 φορές μεγαλύτερο.

Η σκέδαση Ρέιλι είναι ελαστική, δηλαδή η ενέργεια και συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ίσες με τις αντίστοιχες της προσπίπτουσας.

Καθώς το φως διέρχεται μέσα από την ατμόσφαιρα της Γης, η οποία αποτελείται από διάφορα συστατικά με κυριότερα το άζωτο και το οξυγόνο, τα φωτόνια (σωματίδια φωτός) σκεδάζονται ή εκτρέπονται από την πορεία τους από τα συστατικά της.

Επειδή τα μόρια αυτά είναι πολύ μικρότερα από το μήκος κύματος του ορατού φωτός, το ποσοστό της σκέδασης εξαρτάται από το μήκος κύματος.

Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **σκέδαση Rayleigh**.

# ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΝΗΣΕΙΣ

Σε μία πρώτη προσέγγιση είναι δυνατόν να θεωρηθεί, ότι η ενέργεια ενός μορίου μπορεί να χωριστεί σε τρεις συνιστώσες: (α) την **περιστροφή** του μορίου σαν σύνολο, (β) τις **δονήσεις** των ατόμων που το αποτελούν και (γ) την **κίνηση** των ηλεκτρονίων του.

Στάσιμη κατάσταση (stationary state) η  $\Delta E$  που απορροφάται κατανέμεται ως εξής:

$$\Delta E = h\nu = h\nu_e + h\nu_r + h\nu_v$$

$$E_{\text{elec}} \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}}$$

Στα φάσματα **υπερύθρου (IR) και Raman** παρατηρούνται ενεργειακές μεταπτώσεις που οδηγούν σε μεταβολή δονητικών/περιστροφικών καταστάσεων των πυρήνων (ατόμων) που απαρτίζουν ένα μόριο

Οι ενέργειες που απαιτούνται για αυτές τις δονήσεις δεσμών είναι στην περιοχή 100 – 10000 κυματάριθμοι

Στην **IR φασματοσκοπία** μετράμε την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το δείγμα σε σχέση με τη συχνότητα

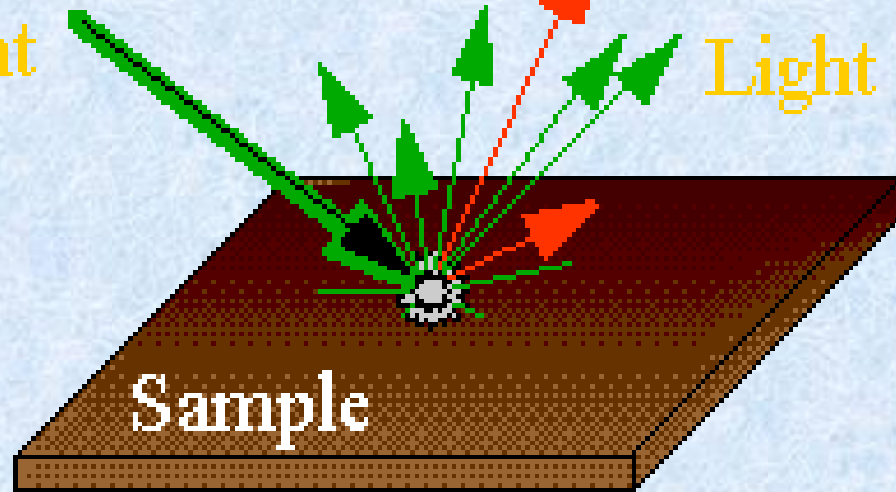


# Raman Spectroscopy

Laser 4880 Å

Incident  
Light

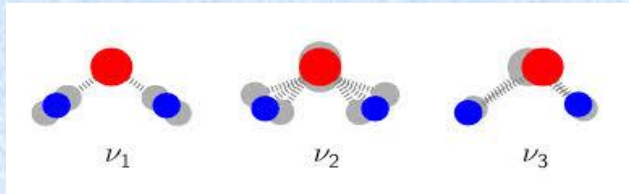
Scattered  
Light



## Κανόνες επιλογής

**Υπέρυθρη φασματοσκοπία:** Η ένταση μιας κορυφής συνδέεται με τη μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη διάρκεια της δόνησης του διπόλου. Ο βασικός δονητικός κβαντικός αριθμός μεταβάλλεται κατά  $\pm 1$

**Raman:** Η ένταση μιας κορυφής σχετίζεται με το βαθμό πολωσιμότητας ενός δεσμού κατά τη διάρκεια της δόνησης. Μη πολικοί δεσμοί συνήθως αποκτούν πολωσιμότητα σε σύγκριση με τους πολικούς δεσμούς.

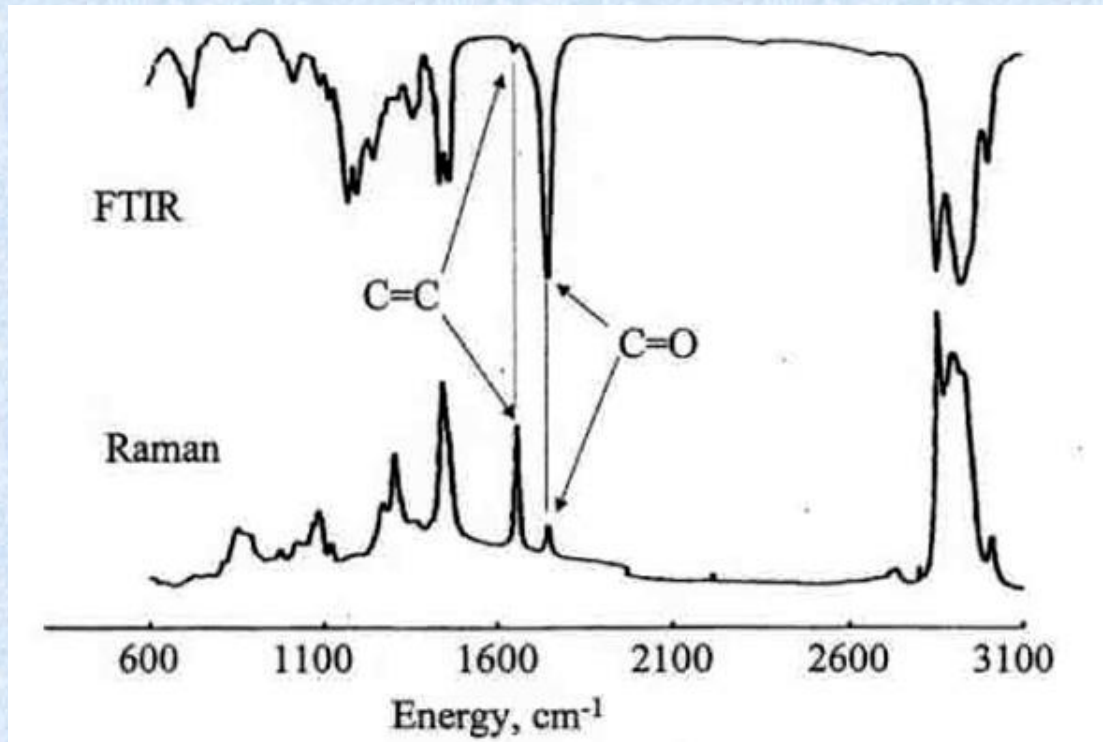
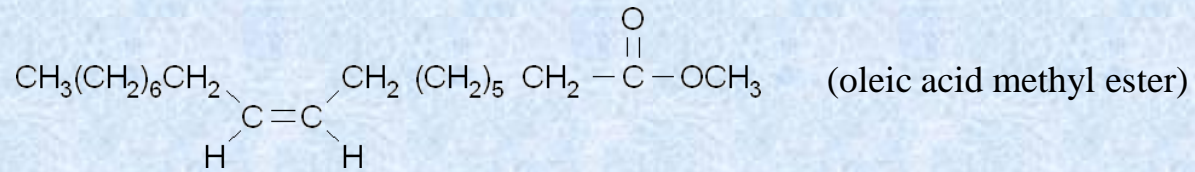


συμμετρική δόνηση      ασύμμετρη  
δόνηση      κάμψης      δόνηση

Μέσω της φασματοσκοπίας Raman μετράται το μήκος κύματος και η ένταση της ανελαστικής σκέδασης του φωτός από τα μόρια.

Το σκεδαζόμενο φως “εμφανίζεται” σε μήκη κύματος που παρουσιάζουν μετατόπιση από την προσπίπτουσα ακτινοβολία μέσω των ενεργειών των μοριακών δονήσεων.

## Raman vs IR Φάσματα



## Εντάσεις των κορυφών Raman

Φάσμα Raman →

“Δακτυλικό αποτύπωμα” ενός μορίου

Φάσματα Raman:

✓ Είναι χαρακτηριστικά του μορίου.

✓ Περιέχουν πληροφορίες για τα δονητικά επίπεδα του μορίου.

✓ Έχουν αιχμηρές (στενές) κορυφές που επιτρέπουν την αναγνώριση ενός μορίου από το φάσμα του.

Rayleigh Scattering  
 $I \propto 1/\lambda^4$

Σύγκριση laser με εκπομπή σε 532 nm και 785 nm???

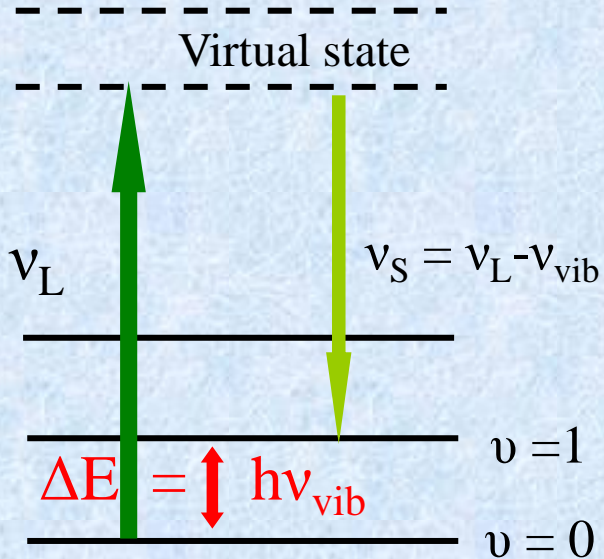
$$1/(532)^4 = 12.48 \cdot 10^{-12}$$

$$1/(785)^4 = 2.63 \cdot 10^{-12}$$

}

*laser στα 532 nm ~5 φορές ισχυρότερο σε σχέση με laser στα 785 nm*

## Φάσμα Raman



$$\text{Raman shift} = \nu_L - \nu_S = \nu_{\text{vib}}$$

- Το φάσμα Raman απεικονίζει την ένταση του ανελαστικά σκεδαζόμενου φωτός (y-άξονας) σε συνάρτηση με τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.
- Φασματικές κορυφές (“bands”) παρατηρούνται όταν η μετατόπιση Raman αντιστοιχεί σε τιμές των χαρακτηριστικών συχνοτήτων δόνησης του μορίου

# ΒΑΘΜΟΙ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ

## ΑΡΙΘΜΟΣ ΘΕΜΕΛΙΩΔΩΝ ΔΟΝΗΣΕΩΝ

Αφού κάθε άτομο μπορεί να κινηθεί στις 3 διαστάσεις, ένα μόριο με  $N$  άτομα έχει  $3N$  βαθμούς ελευθερίας κίνησης.

Σε αυτούς περιλαμβάνονται οι έξι βαθμοί ελευθερίας που προέρχονται από κινήσεις μεταφοράς του όλου μορίου στις 3 διαστάσεις ΚΑΙ περιστροφικές κινήσεις του όλου μορίου γύρω από τους 3 άξονες που περνούν από το κέντρο βαρύτητας

Μόρια με  $N$  άτομα:  $3N$  βαθμοί ελευθερίας

Μεταφορά: 3

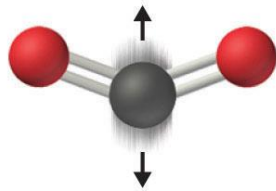
Περιστροφή: 3 (ή 2 για γραμμικά μόρια)

Δόνηση:  $3N - 6$  (ή  $3N - 5$  για γραμμικά μόρια)



# ΒΑΘΜΟΙ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ - ΑΡΙΘΜΟΣ ΘΕΜΕΛΙΩΔΩΝ ΔΟΝΗΣΕΩΝ

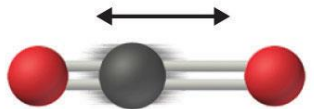
$$3N - 5 = 9 - 5 = 4$$



bending



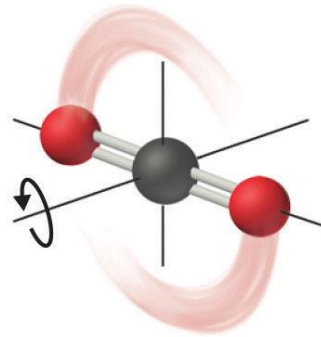
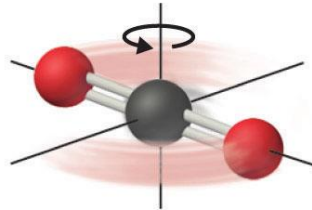
symmetric stretching



asymmetric stretching

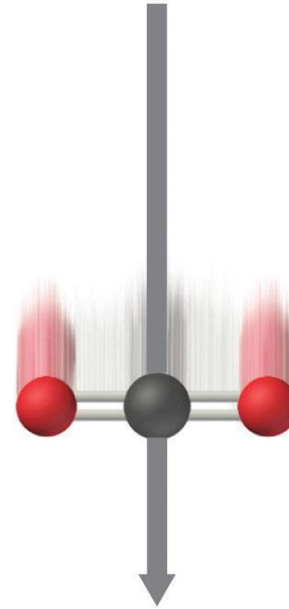
**vibrational motion**

2

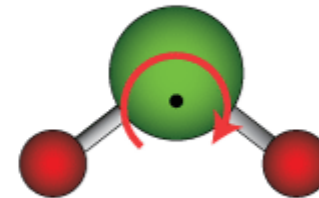
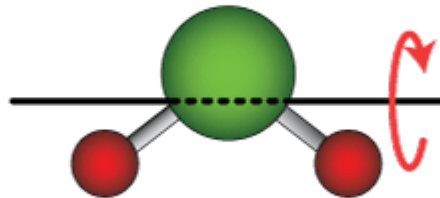
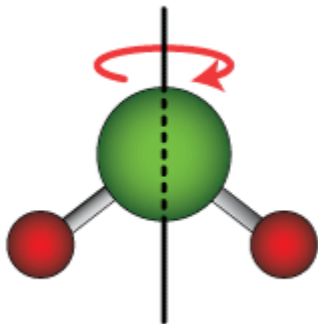


**rotational motion**

3



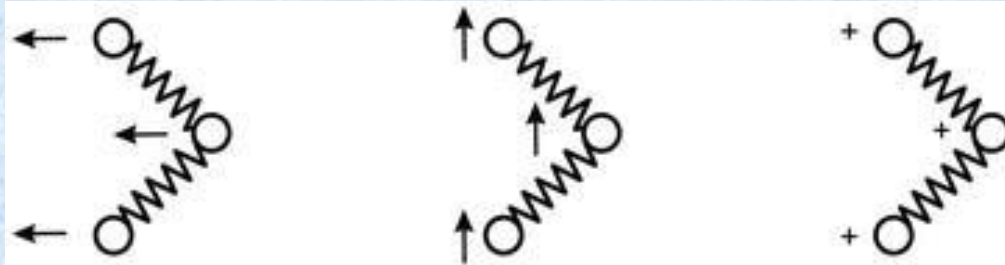
**translational motion**



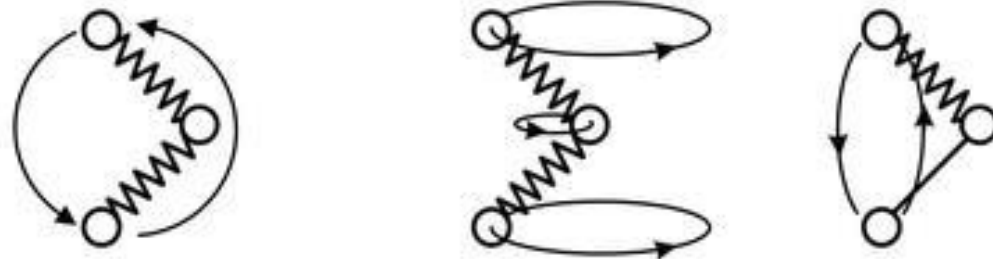
Οπότε, οι καθαροί βαθμοί ελευθερίας είναι  **$3N-6$  για μη γραμμικά μόρια**

Σε γραμμικά μόρια, αυτό γίνεται  **$3N-5$** , μιας και η περιστροφή γύρω από το μοριακό άξονα  $\Delta EN$  υφίσταται

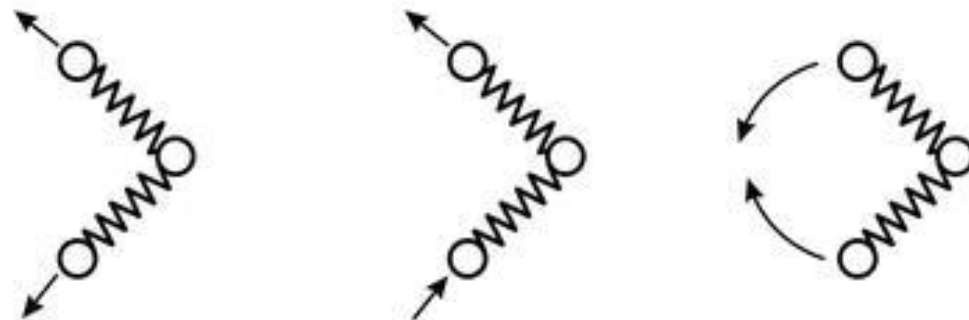
	Linear	Nonlinear
<b>Translational degrees of freedom</b>	3	3
<b>Rotational degrees of freedom</b>	2	3
<b>Vibrational degrees of freedom</b>	$3N - 5$	$3N - 6$



Three degrees of translational freedom



Three degrees of rotational freedom



$3N-6$  degrees of vibrational freedom

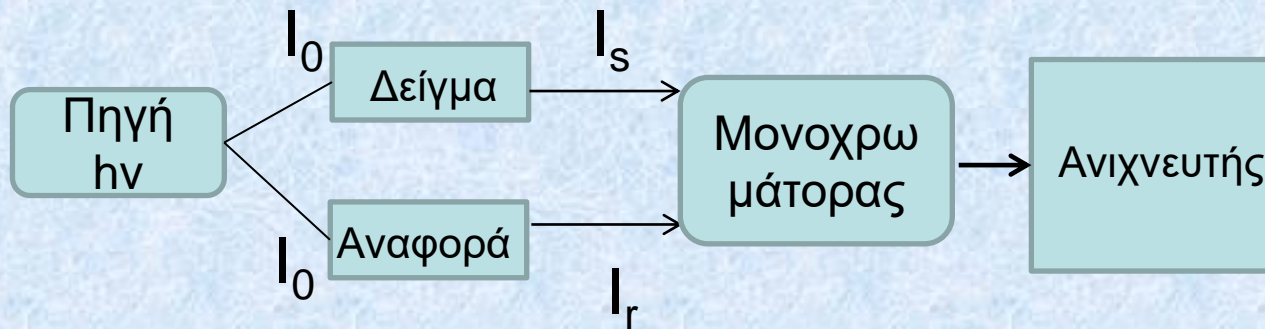
# Δονητικές μεταβάσεις

Δονητικές μεταβάσεις παρατηρούνται και στην IR και στη Raman φασματοσκοπία

Στην πρώτη μετράμε την απορρόφηση υπέρυθρου φωτός από το δείγμα ως συνάρτηση της συχνότητας. Το μόριο απορροφά  $\Delta E = h\nu$  από την υπέρυθρη πηγή σε κάθε δονητική μετάβαση

Αν  $I_0$  και  $I$  είναι η ένταση της προσπίπτουσας και εξερχόμενης ακτινοβολίας, και οι δύο έχουν την ίδια συχνότητα,  $\nu$ .

# ΥΠΕΡΥΘΡΑ ΦΑΣΜΑΤΑ



ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ IR

$$T = I/I_0$$

$$(T = I_s/I_r)$$

$$A = -\log T$$

# ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN

Τα φάσματα Raman προκύπτουν με διαφορετικό τρόπο:

Το δείγμα ακτινοβολείται με πηγή που εκπέμπει στο ορατό φως

Το μήκος κύματος διέγερσης  $\Delta E_N$  προκαλεί μετάβαση σε διηγ. κατάσταση

Το σκεδαζόμενο φως παρατηρείται συνήθως υπό γωνία 90 μοίρες από την προσπίπτουσα ακτινοβολία

# Raman φασματοσκοπία

Η θεωρία της σκέδασης Ράμαν δείχνει ότι το φαινόμενο προκύπτει από τον ίδιο τύπο κβαντισμένων δονητικών μεταβολών που σχετίζονται με υπέρυθρη απορρόφηση.

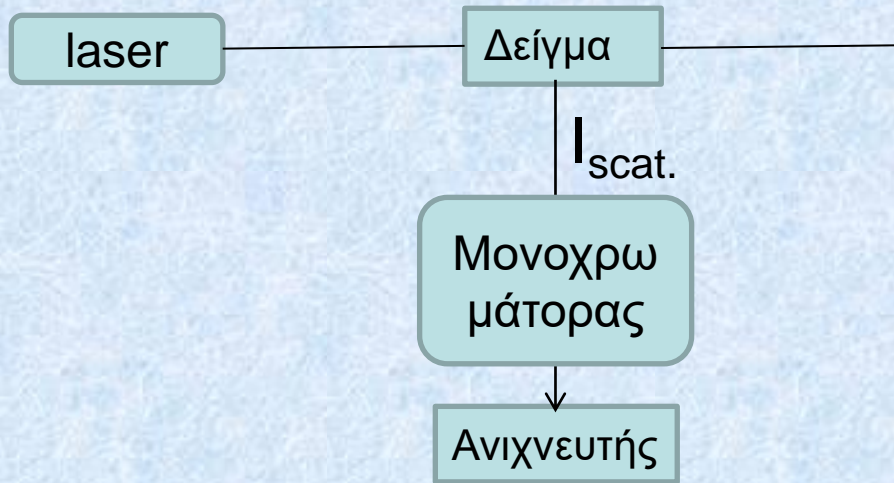
Η διαφορά ενέργειας μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης αντιστοιχεί σε μήκη κύματος της μέσης υπέρυθρης περιοχής

Το σκεδαζόμενο φως αποτελείται από δυο τύπους: ένα, που ονομάζεται σκέδαση *Rayleigh* και έχει ίδια συχνότητα με αυτήν της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $V_0$ ), και τον άλλο, που είναι η σκέδαση *Raman*, που είναι ασθενής και έχει συχνότητες  $V_0 \pm \nu_v$ , όπου  $V_v$  είναι η συχνότητα δόνησης του δεσμού.

The  $V_0 - V_v$  and  $V_0 + V_v$  lines are called the *Stokes* and *anti-Stokes* lines, respectively.

Thus, in Raman spectroscopy, we measure the vibrational frequency ( $\nu_v$ ) as a shift from the incident beam frequency ( $\nu_0$ ).





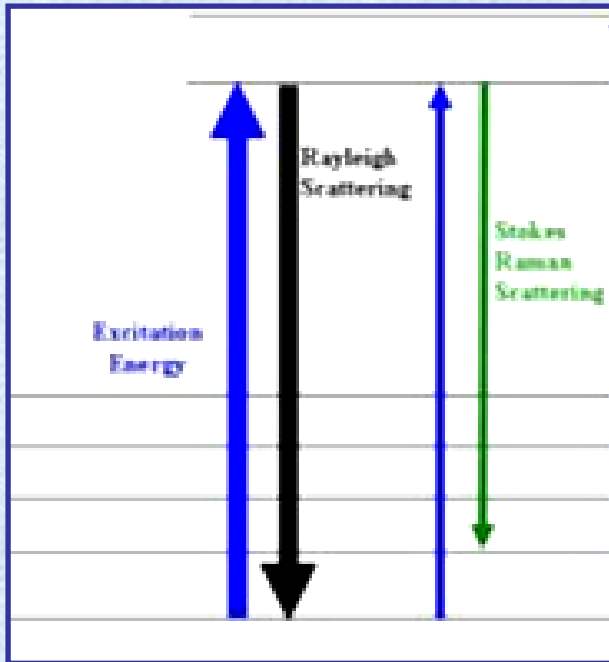
ΣΚΕΔΑΣΗ RAMAN

$$\Delta E = h | \nu_0 - \nu_v |$$

# ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΓΙΑ RAMAN

- Όταν ακτινοβολία διέρχεται από κάποιο μέσο, τα συστατικά προκαλούν σκέδαση προς όλες τις κατευθύνσεις (ανελαστική σκέδαση φωτονίων) **ΓΙΑΤΙ ΑΝΕΛΑΣΤΙΚΗ ;**
- In 1928, ο Ινδός φυσικός C. V. Raman ανακάλυψε ότι το μήκος κύματος ενός μικρού κλάσματος της ακτινοβολίας, που σκεδάζεται από ορισμένα μόρια, διαφέρει από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και εξαρτάται από τη δομή των μορίων.

# ΣΚΕΔΑΣΗ



Η σκέδαση περιλαμβάνει μια **στιγμαία** παραμόρφωση της κατανομής ηλεκτρονίων στο δεσμό (στιγμαία επαγόμενο δίπολο), η οποία εξαφανίζεται κατά την επαναφορά στη θέση ισορροπίας

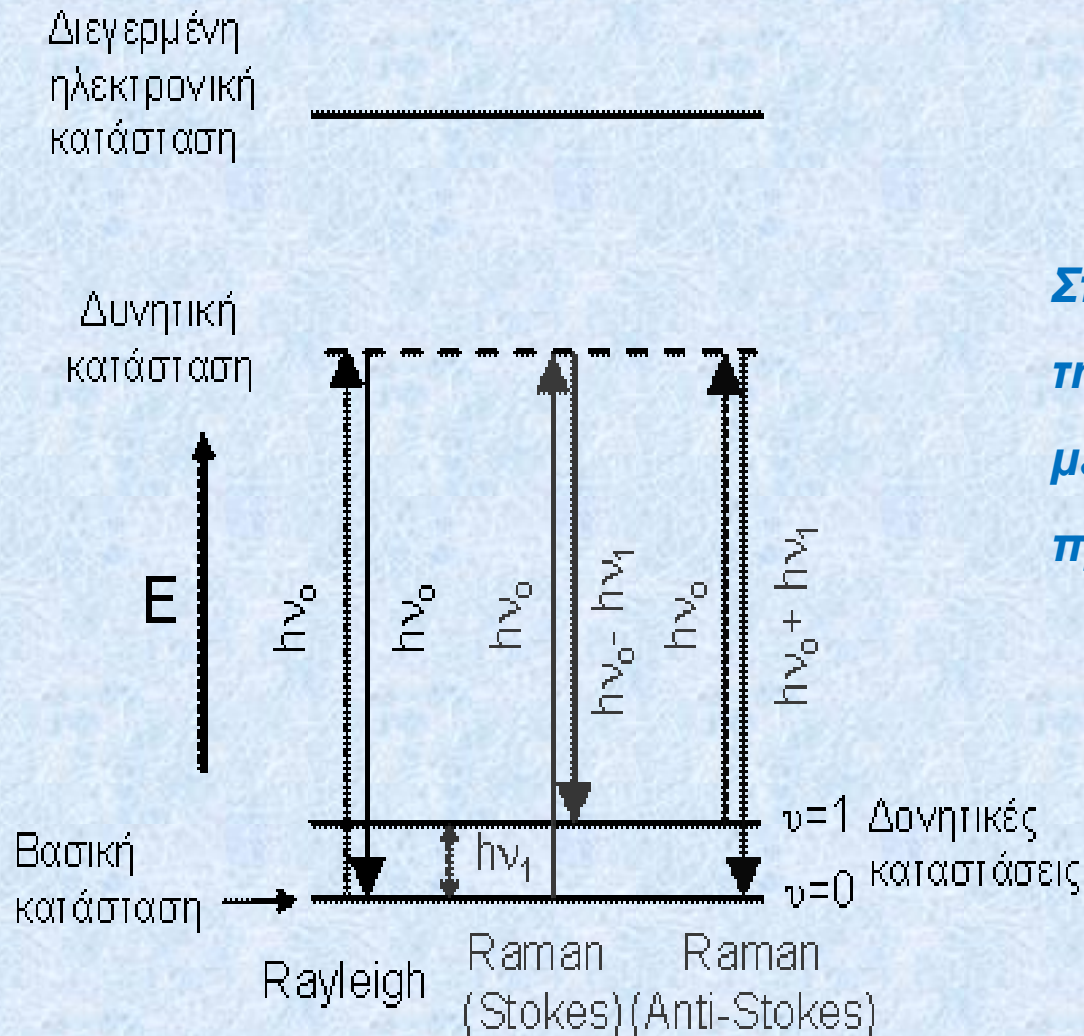
Η ακτινοβολία μπορεί να διαταράξει το ηλεκτρονιακό νέφος.



Αυτό επανέρχεται αποδίδοντας ακτινοβολία.

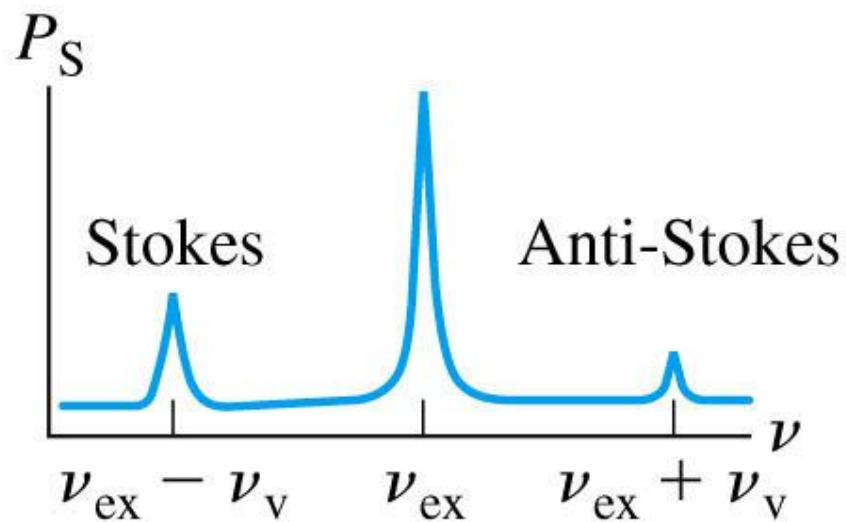
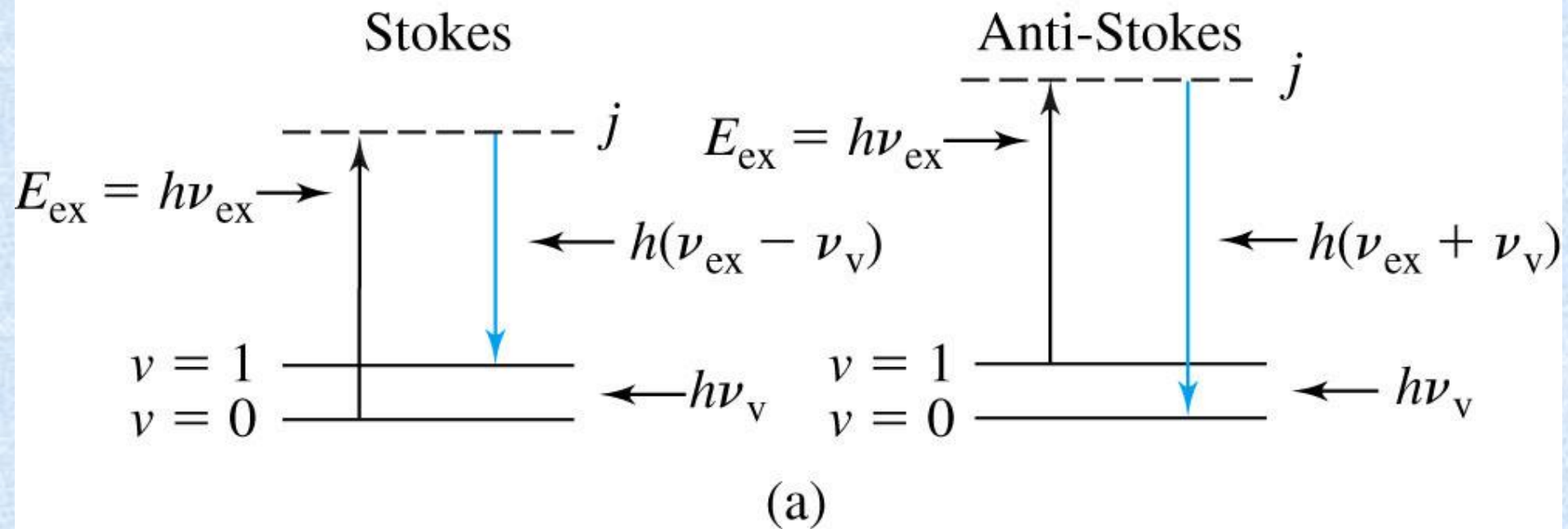
**Αυτή η διεργασία λέγεται σκέδαση**

# Μηχανισμός σκέδασης Raman και Rayleigh

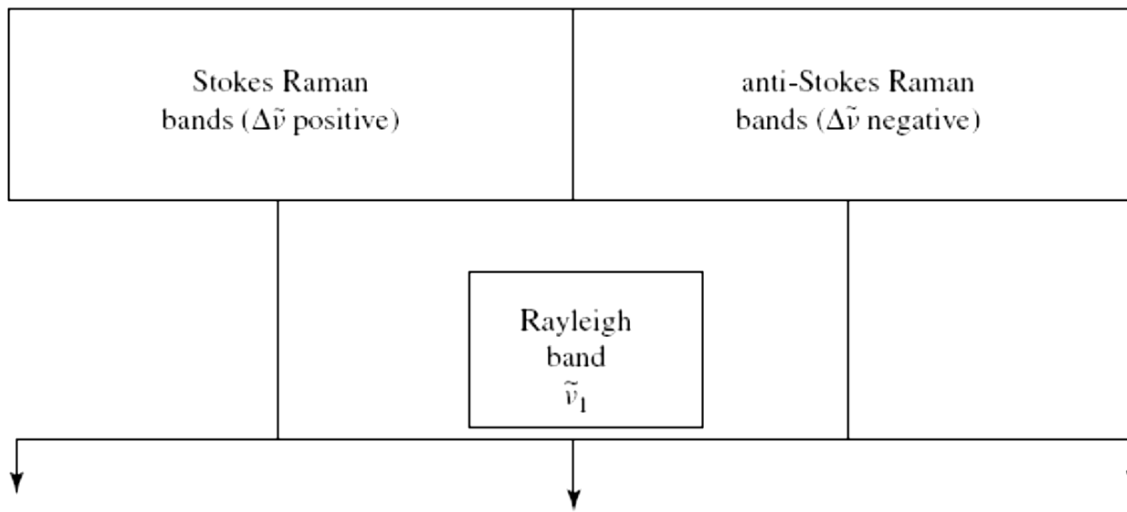


Στη φασματοσκοπία Raman μετράμε τη δονητική συχνότητα  $\nu_1$  ως μετατόπιση από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας  $\nu_0$

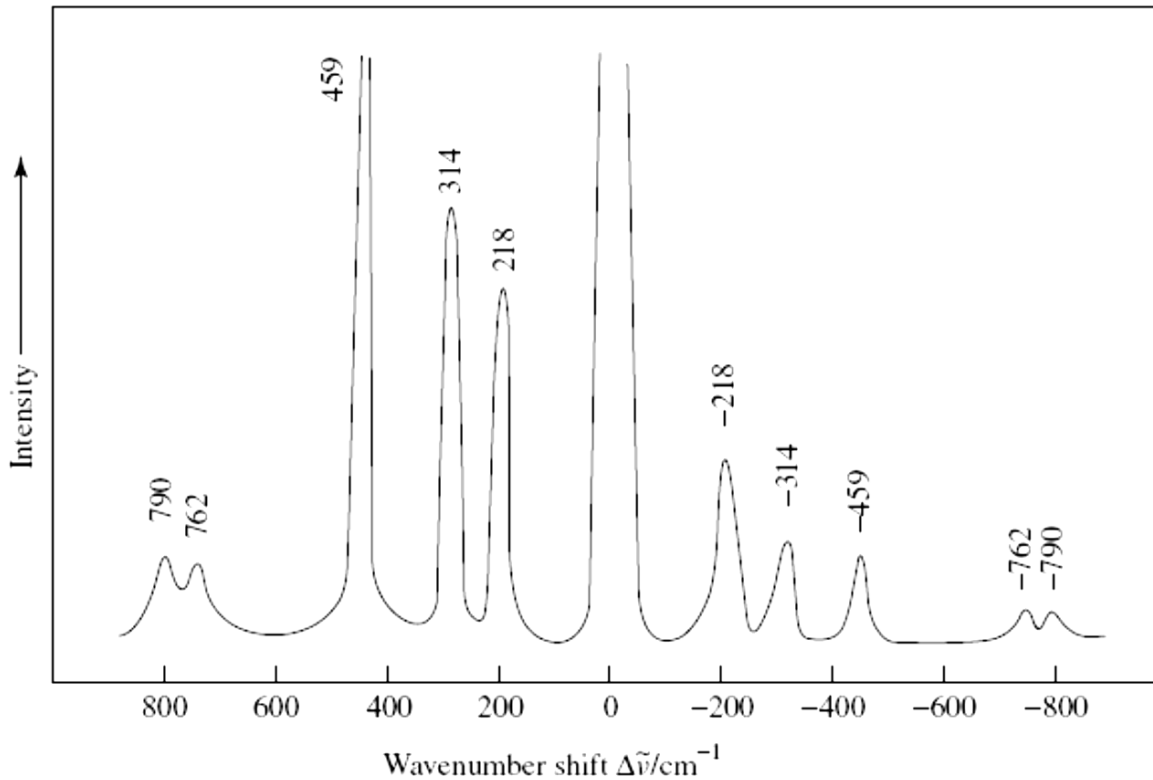
Η συντριπτική πλειοψηφία των σκεδαζόμενων φωτονίων έχει ίδια συχνότητα με αυτά που προσπίπτουν στο δείγμα



# ΦΑΣΜΑ RAMAN



**Φάσμα  $\text{CCl}_4$**



Ο άξονας  $\chi$  είναι η μετατόπιση  $\Delta\nu$  που ορίζεται ως η διαφορά ενέργειας μεταξύ παρατηρούμενης ακτινοβολίας και αυτής της πηγής

Χρησιμοποιείται το τμήμα με τις κορυφές Stokes

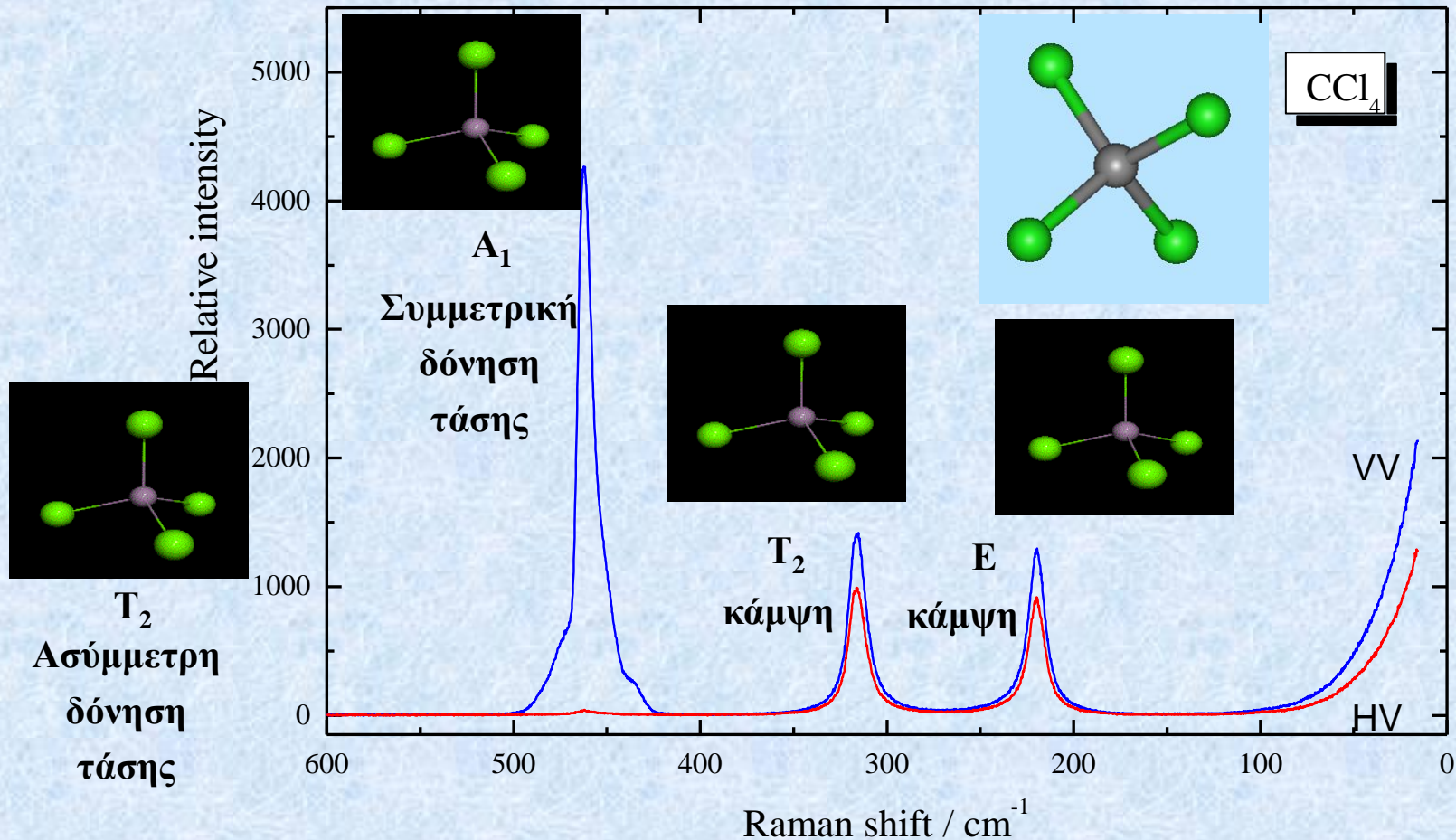
Επιπλέον, στον άξονα  $\chi$  είναι η συχνότητα και όχι η μετατόπιση  $\Delta\nu$

Στα  $460\text{ cm}^{-1}$ , είναι πλήρως συμμετρική δόνηση

Στα  $214\text{ cm}^{-1}$ , δόνηση είναι κάμψης (ψαλιδωτή)

Στα  $313\text{ cm}^{-1}$ , δόνηση είναι κάμψης (άτομο C πάνω-κάτω)

Στα  $780\text{ cm}^{-1}$ , είναι ασύμμετρη δόνηση τάσης (άτομο C πάνω-κάτω)



Η διέγερση προκαλείται συνήθως με ακτινοβολία σε μήκη κύματος πολύ μακριά από εκεί που απορροφά το δείγμα

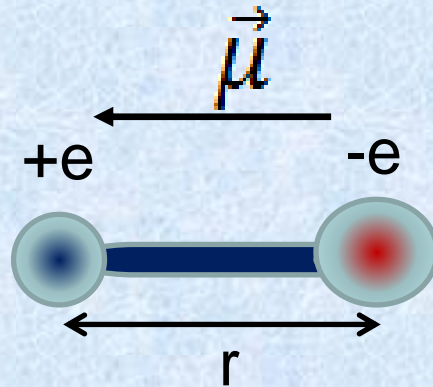
Στη σκέδαση Rayleigh,  $\Delta E_N$  έχουμε απώλεια ενέργειας

Οι εκπομπές Stokes και anti-Stokes διαφέρουν κατά  $\Delta E_{\text{vibr}}$  από την ακτινοβολία Rayleigh



# Κλασική ερμηνεία του φαινομένου Raman

Μόνιμη ηλεκτρική ροπή ( $\mu$ ):



Θεωρούμε ένα μοριακό δεσμό

A -B ως ηλεκτρικό δίπολο

$$\vec{\mu} = e \vec{r}$$

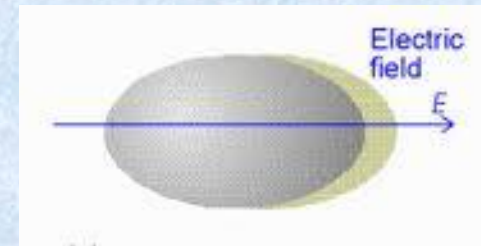
Αν  $e$  είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου και η απόσταση  $r$  είναι ίση με  $1 \text{ \AA}$  τότε

$$\mu = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1.602 \cdot 10^{-29} \text{ C m} = 4.803 \text{ D (Debye)}$$

# Κλασική ερμηνεία του φαινομένου Raman

Αν υποθέσουμε ότι μια ακτινοβολία με συχνότητα  $\nu_0$  προσπίπτει στον αναλύτη. Το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  της διεγείρουσας ακτινοβολίας στη «γειτονιά» ενός μορίου ορίζεται

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$



όπου  $E_0$  το πλάτος του κύματος. Το εξωτερικό ΗΜ πεδίο ασκεί χρονικά εξαρτώμενες και αντίθετης διεύθυνσης δυνάμεις στα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια του μορίου, με συνέπεια το "κέντρο βάρους« του αρνητικού φορτίου να μετατοπίζεται σχετικά με το αντίστοιχο των θετικών φορτίων.

Κατά την κλασική θεωρία, ένα χημικό μόριο μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υφίσταται ένα είδος ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος της δομής του, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό.

Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή (induced electric dipole moment) και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο **(επαγόμενο δίπολο)**.

Έτσι δημιουργείται μια **επαγόμενη διπολική ροπή**, η οποία δίνεται

$$\mu_{\text{επαγ.}} = \alpha \mathbf{E} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$\nu_0$  συχνότητα  
ηλεκτρομαγν. πεδίου

όπου  $\alpha$  είναι μια **σταθερά αναλογίας** (πολωσιμότητα δεσμού, polarizability).

Είναι μέτρο της δυνατότητας παραμόρφωσης δεσμού (ή πόλωσης ηλεκτρονιακού νέφους) υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικού πεδίου

Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία που σχετίζεται με τη δική του συχνότητα δόνησης

Από τον κλασικό ηλεκτρομαγνητισμό είναι γνωστό ότι η ένταση ακτινοβολίας ενός δονούμενου διπόλου είναι ανάλογη της **τετάρτης δύναμης της συχνότητας δόνησης** του διπόλου καθώς και ανάλογη του **τετραγώνου του πλάτους της  $\mu_{\text{επταγ}}$** ,

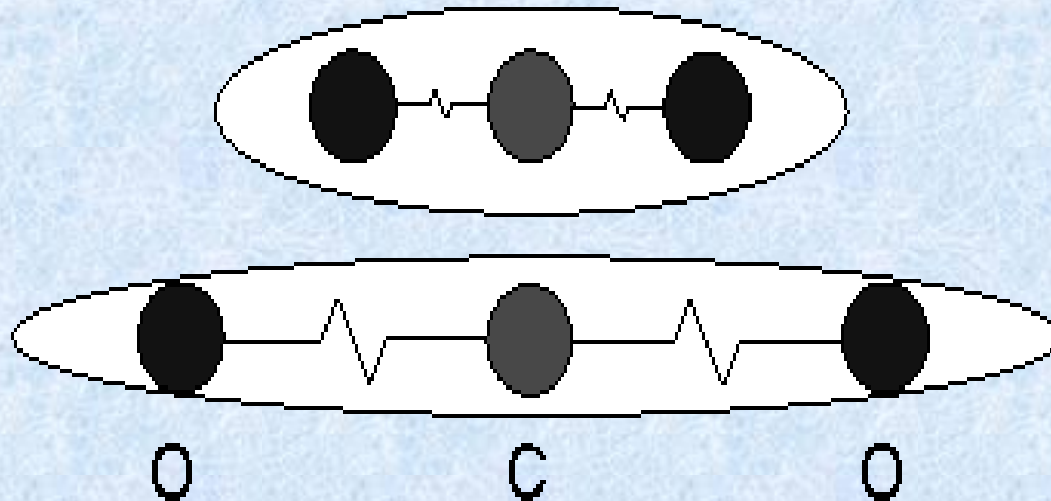
δηλαδή

$$I \sim \nu^4 \alpha^2 E_0^2$$

Στα μόρια η πολωσιμότητα δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια ορισμένων τρόπων δόνησης ή περιστροφής.

Για παράδειγμα κατά τη διάρκεια της δόνησης έκτασης του  $\text{CO}_2$  το σχήμα του μορίου συμπιέζεται και εκτείνεται.

Επειδή η κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους δεν είναι ίδια στις δύο οριακές θέσεις της δόνησης λαμβάνει χώρα *μεταβολή της πολωσιμότητας* κατά την εν λόγω ταλάντωση.



Κατά τη διάρκεια της δόνησης ενός διατομικού μορίου με συχνότητα  $\nu$ , η **μετατόπιση των πυρήνων  $q_i$**  μεταβάλλεται σύμφωνα με τη σχέση

$$r - r_{eq} = q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad \text{όπου } q_i = r - r_{eq} \text{ **Μεταβολή απόστασης πυρήνων**}$$

όπου  $q_0$  είναι η μέγιστη διαπυρηνική απόσταση σε σχέση με τη θέση ισορροπίας.

Για μικρά πλάτη ταλάντωσης το  $\alpha$  μπορεί να θεωρηθεί συνάρτηση πρώτου βαθμού ως προς το  $q$ :

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i \quad \alpha_0 \text{ η πολωσιμότητα στη θέση ισορροπίας}$$

Από τον τύπο της επαγόμενης διπολικής ροπής όπως και αυτόν της πολωσιμότητας,

προκύπτει

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i \quad q_i = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

$$\mu_{\text{επαγ.}} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t)$$

Ισχύει ότι  $\cos x \cos y = \frac{1}{2} [\cos(x+y) + \cos(x-y)]$

$$\mu_{\text{επαγ.}} = \underbrace{\alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t}_{\text{Σκέδαση Rayleigh}} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 [\underbrace{\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t)}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t)}_{\text{Stokes}}]$$

Σκέδαση Rayleigh

Σκέδαση Raman



$$\mu_{\text{επαγ.}} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + 1/2(\partial\alpha/\partial q)_0 r_m E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_\nu)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_\nu)t)]$$

Όπως φαίνεται, η  $\mu_{\text{επαγ.}}$  και κατά συνέπεια η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αποτελείται από **τρεις συνιστώσες**.

Ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει ένα **ταλαντούμενο δίπολο**, το οποίο εκπέμπει φως συχνότητας  $\nu_0$  (σκέδαση Rayleigh)

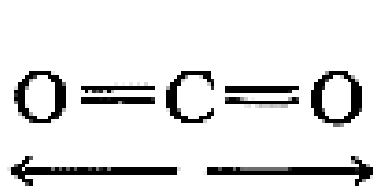
Ο δεύτερος και τρίτος όρος είναι οι **συχνότητες Stokes** ( $\nu_0 - \nu_\nu$ ) και **anti-Stokes** ( $\nu_0 + \nu_\nu$ )

$$\mu_{\text{επαγ.}} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + 1/2 (\partial\alpha/\partial q)_0 r_m E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t)]$$

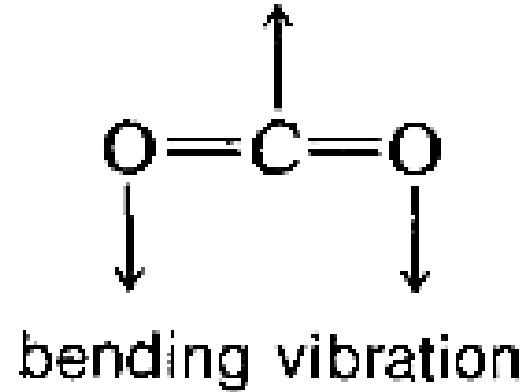
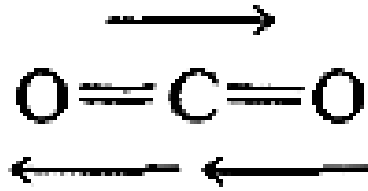
**Αν  $(d\alpha/dQ)_0 = 0$**  τα πλάτη των συνιστωσών Raman των επαγόμενων διπόλων

θα είναι μηδενικά με συνέπεια να μην εκπέμπεται ακτινοβολία Raman.

Ως γενικό συμπέρασμα μπορούμε να πούμε ότι για να παρατηρηθεί μια μοριακή δόνηση με τη φασματοσκοπία Raman (να είναι δηλαδή ενεργή στο Raman) **θα πρέπει να μεταβάλλεται η πολωσιμότητα του μορίου κατά τη διάρκεια της δόνησης.**



stretching vibrations



Μηχανικό  
μοντέλο

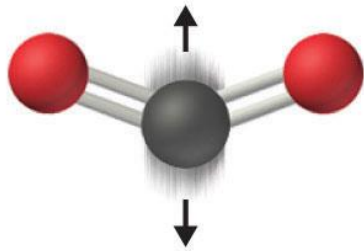
Σε πολυατομικά μόρια, συμβαίνουν ταυτόχρονα πολλά είδη δονήσεων

Το πρώτο μοντέλο δείχνει **ταυτόχρονο stretch/release** (συμμετρική δόνηση)

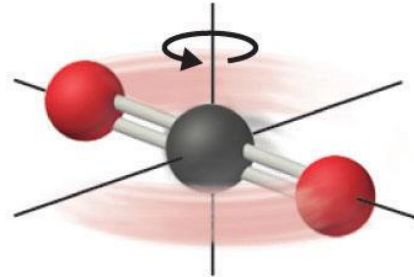
Το δεύτερο μοντέλο περιγράφει τη **σύμπτυξη** του ενός δεσμού, ενώ **ταυτόχρονα** ο άλλος **τανύζεται** (αντισυμμετρική δόνηση)

Το τρίτο μοντέλο είναι **συμμετρική δόνηση κάμψης**

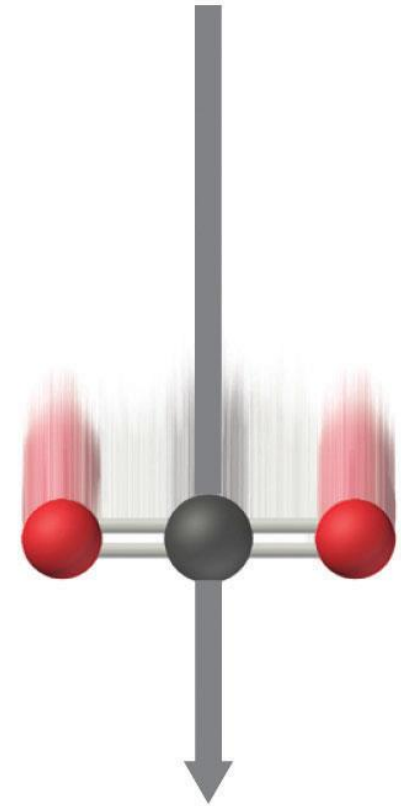
# ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΔΟΝΗΣΕΙΣ



bending



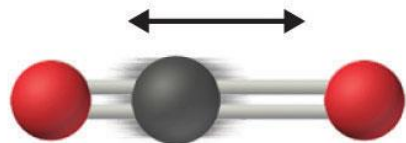
rotational motion



translational motion



symmetric stretching



asymmetric stretching

**vibrational motion**

# ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΩΝ IR-RAMAN

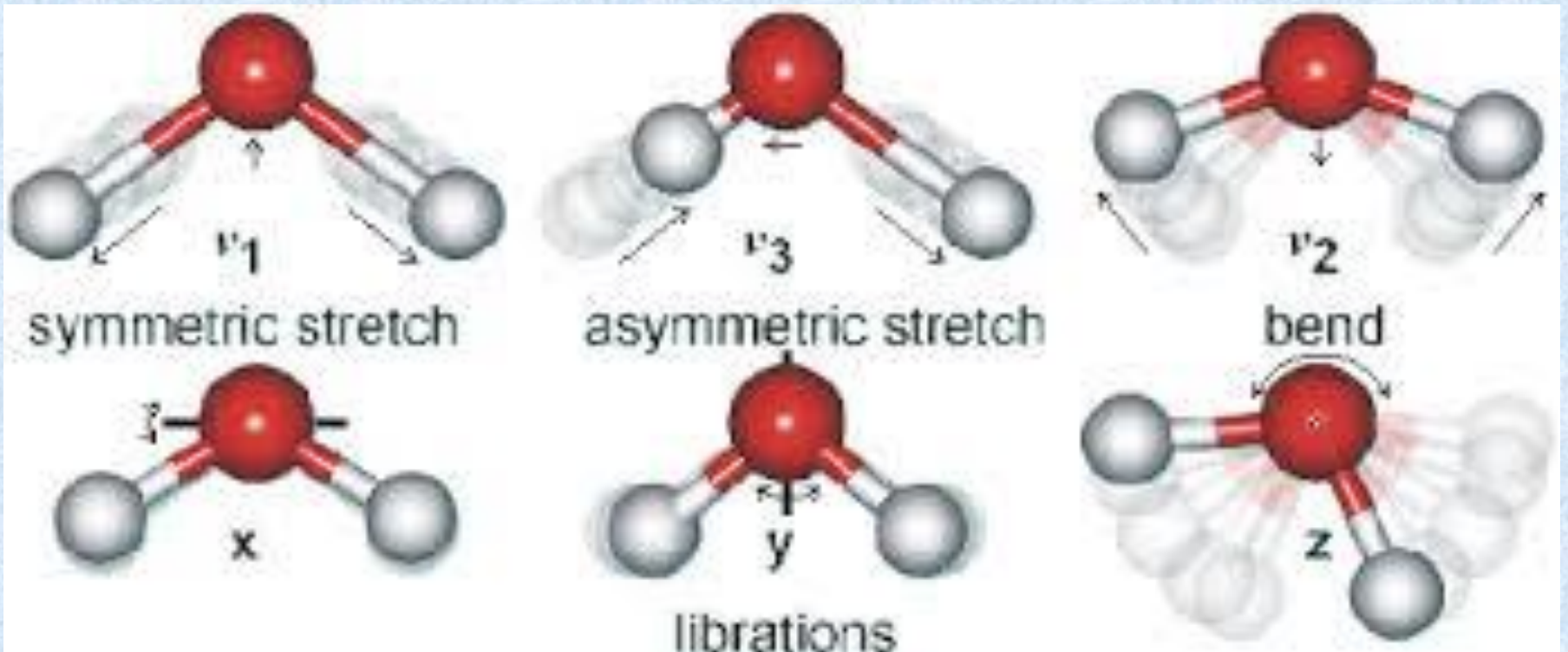
Μια ουσία είναι **ενεργή στο IR**, όταν μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά τη δόνηση, ενώ είναι **ενεργή κατά Raman** όταν η πολωσιμότητα μεταβάλλεται κατά τη δόνηση

## ΠΡΟΦΑΝΩΣ...

Τα διατομικά ομοπολικά μόρια **ΔΕΝ** είναι ενεργά στο IR (όχι διαφορά ηλεκτρικότητας). Τα ετεροπολικά είναι ενεργά στο IR

Η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται σε κάθε περίπτωση δόνησης.

Έτσι, όλες αυτές οι δονήσεις είναι ενεργές κατά IR.



# ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΩΝ IR-RAMAN

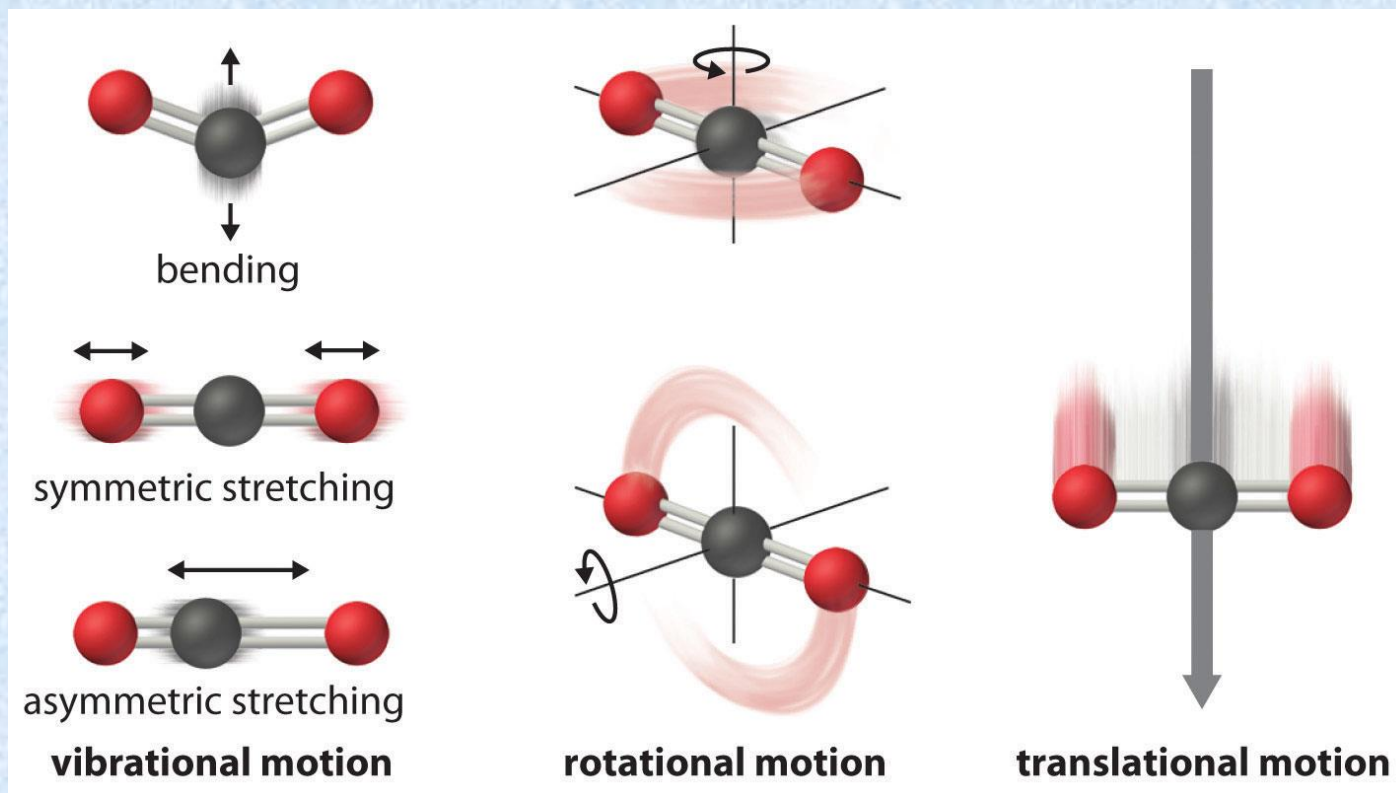
Πχ για το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα, στο **συμμετρικό** τρόπο δόνησης **ΔΕΝ** συμβαίνει μεταβολή στη διπολική ροπή (**ανενεργότητα στο IR**).

Ωστόσο, υπάρχει **ενεργότητα κατά IR**, στην αντισυμμετρική δόνηση όπως και αυτή της κάμψης επειδή η διπολική ροπή του μορίου αλλάζει.

## Στην περίπτωση του $\text{CO}_2$ ...

Στη συμμετρική δόνηση, το μέγεθος του ελλειψοειδούς αλλάζει. Αν και το μέγεθος του ελλειψοειδούς αλλάζει κατά τη διάρκεια της αντισυμμετρικής δόνησης, τα ελλειψοειδή σε δύο ακραίες παραμορφώσεις ( $+q$  και  $-q$ ) είναι πανομοιότυπα. Έτσι, έχουμε μη ενεργότητα.

Το ίδιο και στην περίπτωση της κάμψης...





Σημειώνεται για το  $\text{CO}_2$  ότι η δόνηση που είναι συμμετρική σε σχέση με το κέντρο συμμετρίας ( $\nu_1$ ) είναι ενεργή κατά Raman αλλά ανενεργή κατά IR, ενώ αυτές που είναι αντισυμμετρικές σε σχέση με το κέντρο συμμετρίας ( $\nu_2$  και  $\nu_3$ ) είναι ενεργές κατά IR αλλά ανενεργές κατά Raman.

Αυτή η κατάσταση ονομάζεται **αρχή αμοιβαίου αποκλεισμού** (*mutual exclusion principle*) και ισχύει για οποιοδήποτε μόριο με κέντρο συμμετρίας

# IR σε σύγκριση με Raman

Τελείως συμμετρικές δονήσεις είναι ενεργές στο Raman





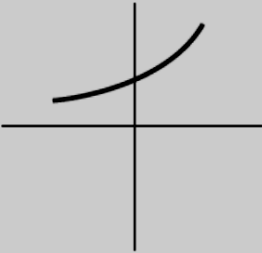
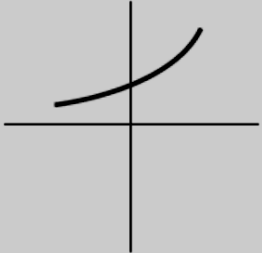
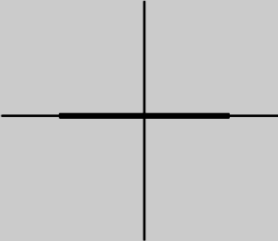
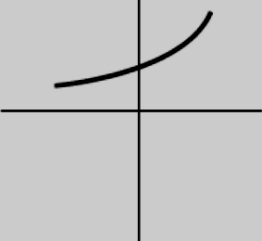
Γενικά, εντάσεις στο Raman είναι ισχυρές σε ομοιοπολικούς δεσμούς και αντίστοιχα στο IR σε ιοντικούς δεσμούς (O-H, N-H)

Μιας και το νερό είναι ασθενής σκεδαστής, το Raman έχει το πλεονέκτημα ότι δύνανται να μελετηθούν υδατικά διαλύματα

Λόγω της έντασης του laser, δύναται να συμβεί τοπική θέρμανση του δείγματος ή/και αποικοδόμηση

Μικρό πλάτος δέσμης laser (πλεονέκτημα Raman) – sealing σε glass tubes

Σύγκριση της μεταβολής της πολωσιμότητας και της διπολικής ροπής γύρω από τη θέση ισορροπίας για διατομικά μόρια  $A_2$  και  $AB$ .

Molecule		
Mode of vibration		
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)		
Polarizability derivative at equilibrium position	$\neq 0$	$\neq 0$
Raman activity	Yes	Yes
Variation of dipole moment with normal coordinate (schematic)		
Dipole moment derivative at equilibrium position	$= 0$	$\neq 0$
Infrared activity	No	Yes

Μεταβολές  
 πολωσιμότητας και  
 διπολικής ροπής σε  
 γραμμικά μόρια ABA.


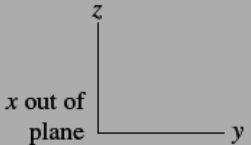
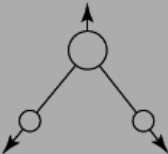
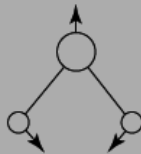
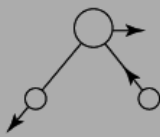
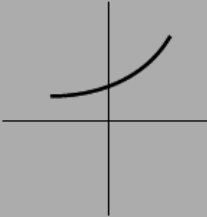
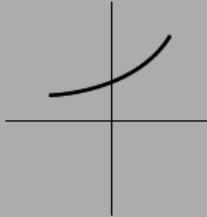
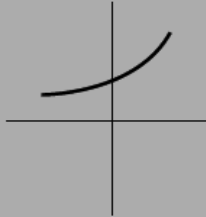
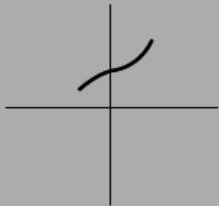
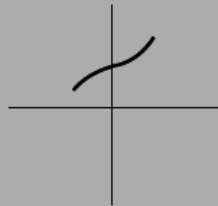
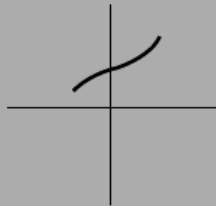
Molecule			
Mode of vibration			
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)			
Polarizability derivative at equilibrium position	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman activity	Yes	No	No
Variation of dipole moment with normal coordinate (schematic)			
Dipole moment derivative at equilibrium position	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Infrared activity	No	Yes	Yes

# Μεταβολές

πολωσιμότητας και

διπολικής ροπής σε μη

γραμμικά μόρια ABA.

Molecule			
Mode of vibration			
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)			
Polarizability derivative at equilibrium position	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Raman activity	Yes	Yes	Yes
Variation of dipole moment with normal coordinate (schematic)			
Dipole moment derivative at equilibrium position	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Infrared activity	Yes	Yes	Yes

# Κανόνες επιλογής

Κανόνας:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0$$

Για να είναι μία δόνηση ενεργή στο IR (**IR active**) θα πρέπει να προκαλεί μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου.

Κανόνας:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0$$

Για να είναι μία δόνηση ενεργή στο Raman (**Raman active**) θα πρέπει να μεταβάλλει την πολωσιμότητα του μορίου.

Υπολογίστε το λόγο της σκέδασης Anti-Stokes προς Stokes όταν  $T = 300 \text{ K}$  και η δονητική συχνότητα είναι  $1440 \text{ cm}^{-1}$ .

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{h\nu_{vib}}{kT}} \sim 0.5$$

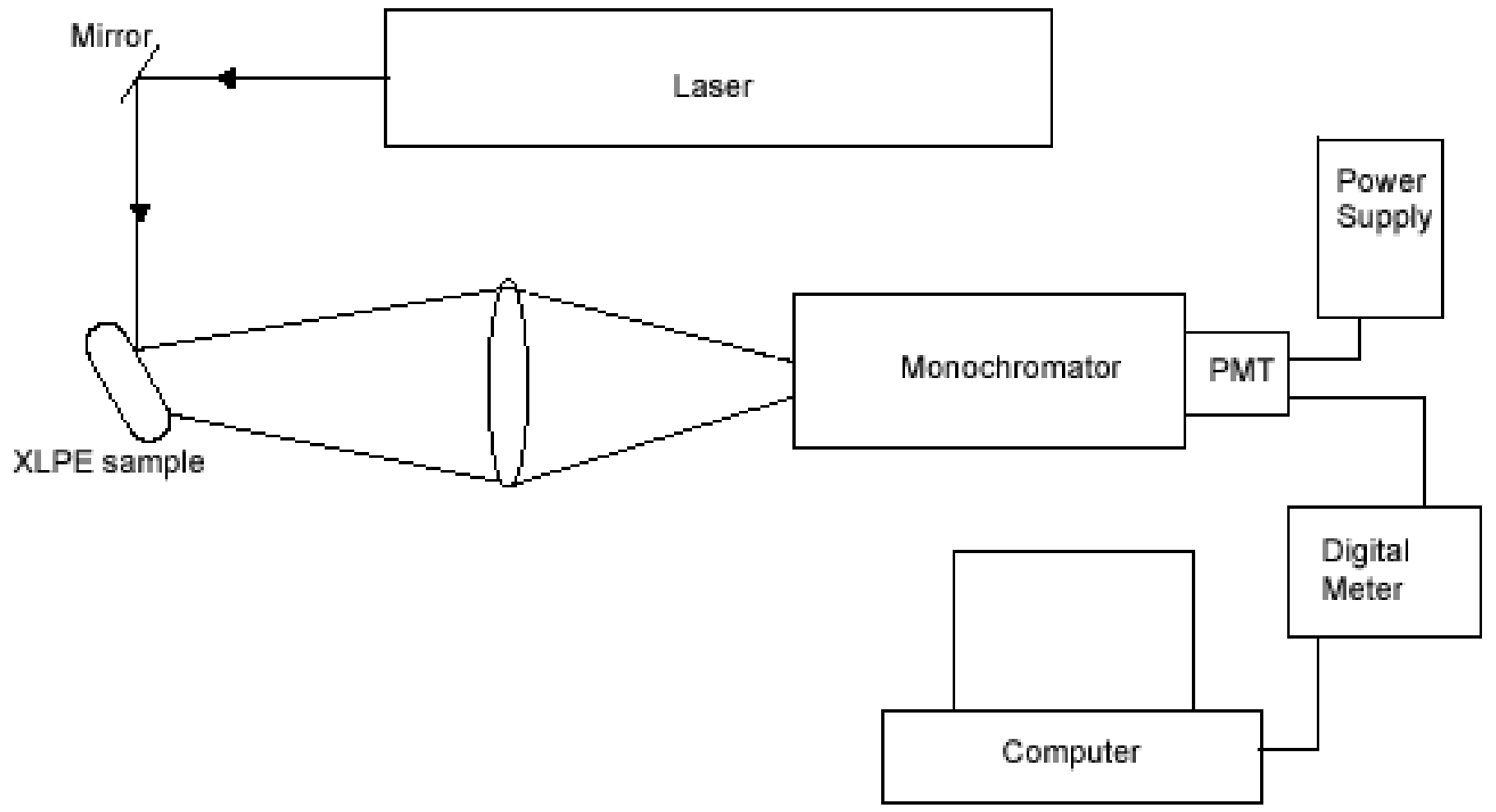


# ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Τα φασματόμετρα Raman αποτελούνται από 4 τμήματα, μια πηγή διέγερσης λέιζερ, ένα σύστημα για την ακτινοβολήση του δείγματος, επιλογέας μήκους κύματος και ένα φασματόμετρο.

Οι πηγές είναι πάντα μονοχρωματικές λέιζερ, επειδή απαιτείται μεγάλη ένταση ενέργειας για να παρατηρηθεί σκέδαση που δύναται να μετρηθεί

Επειδή η ένταση της σκέδασης Raman είναι ανάλογη με την τέταρτη δύναμη της συχνότητας, οι πηγές που εκπέμπουν στη κυανή και πράσινη περιοχή του φάσματος παράγουν πιο έντονες κορυφές Raman από άλλες



# ΠΗΓΕΣ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ

Πριν τη δεκαετία του 60, χρησιμοποιούνταν ως πηγές διέγερσης λάμπες υδραργύρου

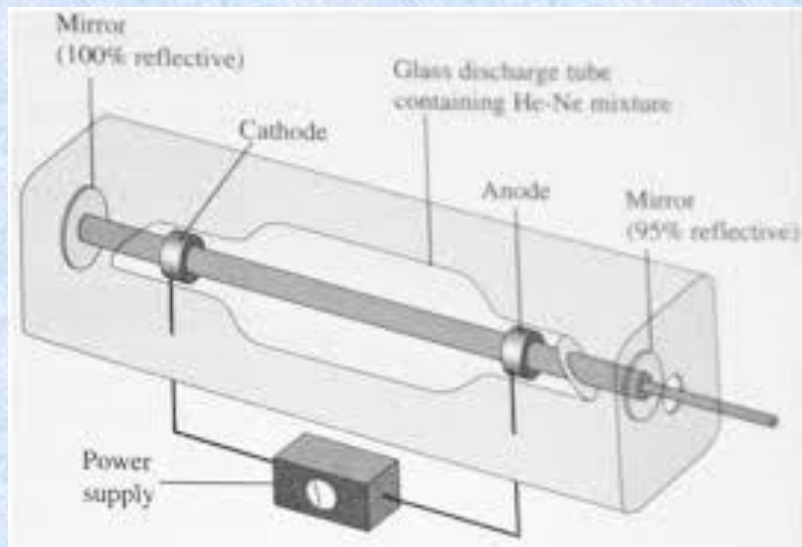
Μετά, άρχισαν να εφαρμόζονται τα διάφορα laser

Είναι ιδεατές πηγές διέγερσης, μιας και:

Παρέχουν εύκολα ισχύ 1-2 watt

Είναι αυστηρά μονοχρωματική ακτινοβολία

Μικρό πλάτος δέσμης



Laser <sup>a</sup>	Mode	Wavelength (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>Gas lasers</b>			
Ar-ion	CW	488.0 (blue)	20491.8
		514.5 (green)	19436.3
Kr-ion	CW	413.1 (violet)	24207.2
		530.9 (green/yellow)	18835.9
		647.1 (red)	15453.6
He-Ne	CW	632.8 (red)	15802.8
He-Cd	CW	441.6 (blue/violet)	22644.9
Nitrogen	Pulsed	337.1 (UV)	29664.7
Excimer (XeCl)		308 (UV)	32467.5

#### Solid-state lasers

Nd:YAG<sup>b</sup> CW or pulsed 1064 (near-IR) 9398.4

#### Liquid lasers

A variety of dye solutions are pumped by strong CW or pulsed-laser sources; a wide range (440–800 nm) can be covered continuously by choosing proper organic dyes

<sup>a</sup>Acronym of *light amplification by stimulated emission of radiation*.

<sup>b</sup>Acronym of *neodymium-doped yttrium aluminum garnet*.

Source: For more information, see Nakamoto and colleagues

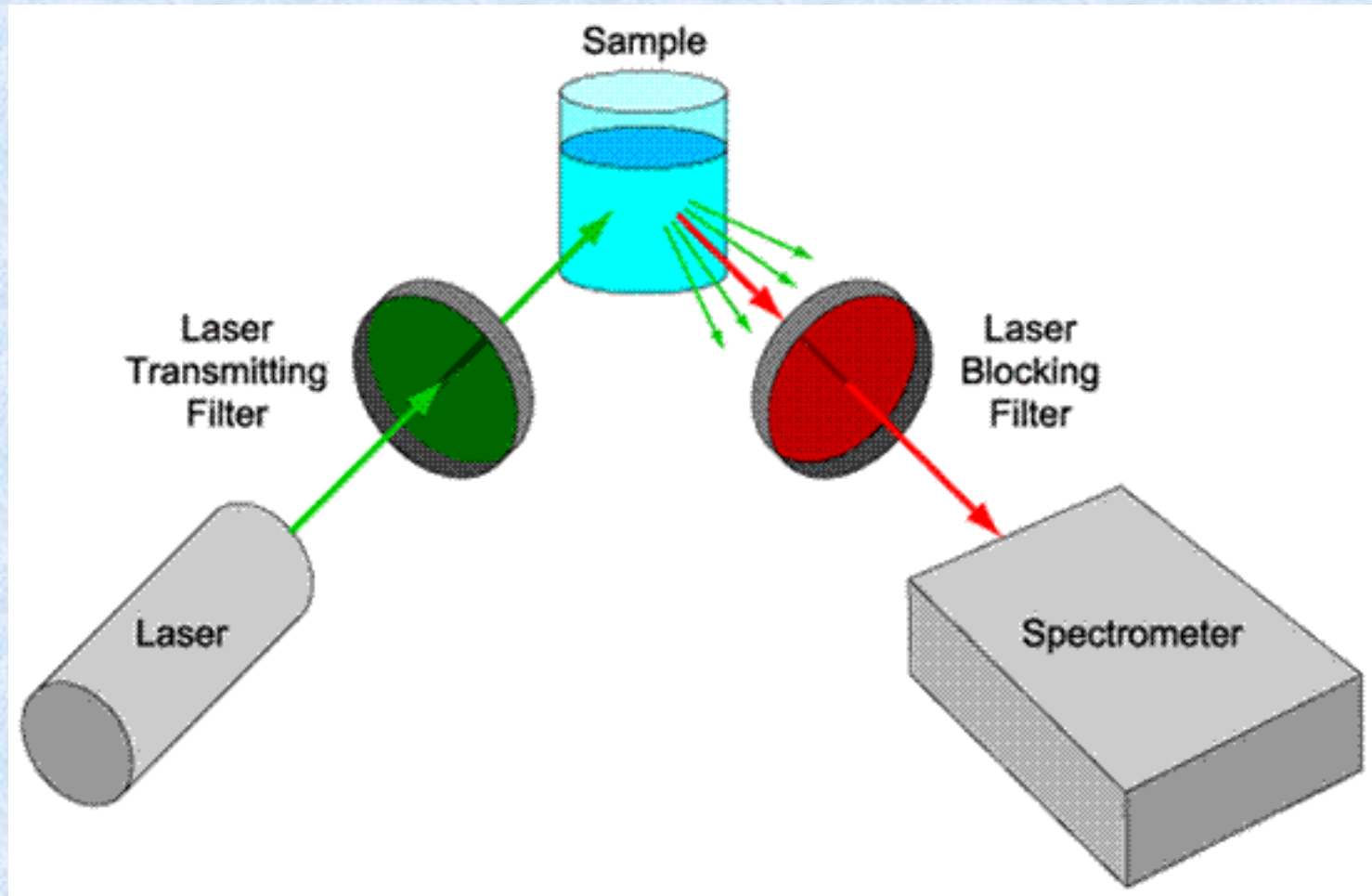
Οι πηγές με μήκος κύματος στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή (780-1064 nm) έχουν **δύο σημαντικά πλεονεκτήματα:**

Μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγαλύτερη ισχύ χωρίς να προκαλέσουν διάσπαση μορίων

Δεν έχουν αρκετή ενέργεια για να διεγείρουν τα μόρια σε επίπεδα, που οδηγούν σε φαινόμενα φθορισμού

# ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Οι μετρήσεις μπορούν να γίνουν σε μικρά δείγματα, μιας και το πλάτος της δέσμης λέιζερ δεν ξεπερνά το **ένα  $\mu\text{m}$** . Για **υγρά δείγματα**, ο υποδοχέας μπορεί να είναι ένας κοινός τριχοειδής σωλήνας μέτρησης σημείου τήξης



Η διέγερση και η συλλογή του σκεδαζόμενου φωτός μπορεί να γίνει με τη χρήση οπτικών διατάξεων πχ τύπου 90 ή 180 μοιρών

Οπτικά συστήματα συλλογής δέσμης είναι ουσιαστικά φακοί που συλλέγουν και συγκεντρώνουν τη σκεδαζόμενη φωτεινή ακτινοβολία

## Επιλογείς μήκους κύματος

Είναι διαφόρων ειδών (μονοχρωμάτορες, φίλτρα εγκοπής). Συνήθως χρησιμοποιούνται φίλτρα παρεμβολής





# ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΑ RAMAN

Επειδή η ένταση της γραμμής Rayleigh είναι μερικές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή της Raman, χρησιμοποιούνται τα γνωστά φίλτρα εγκοπής (notch filters), που επιτρέπουν να φτάσει στον ανιχνευτή ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα από αυτό της πηγής.

Έτσι χρησιμοποιείται **MONO** το φάσμα με τις κορυφές Stokes

# Σύστημα ανίχνευσης

Το απαλλαγμένο από την ακτινοβολία Rayleigh φως συγκεντρώνεται συνήθως σε ένα φωτοπολλαπλασιαστή, στον οποίο και γίνεται μέτρηση των φωτονίων και μετατροπή σε ηλεκτρικό σήμα

# ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN

Μετρήσεις μπορούν να γίνουν σε υδατικά διαλύματα

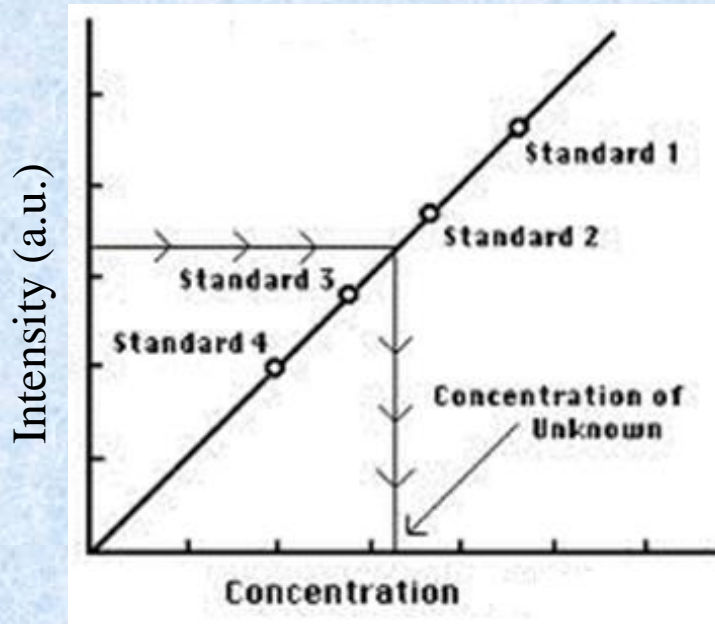
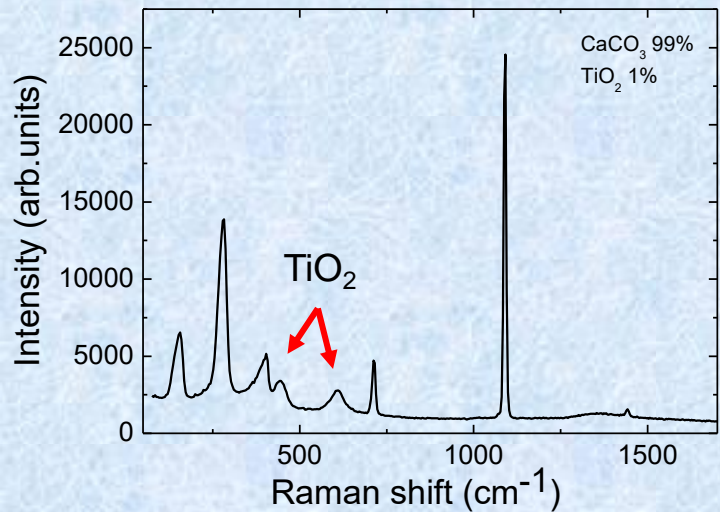
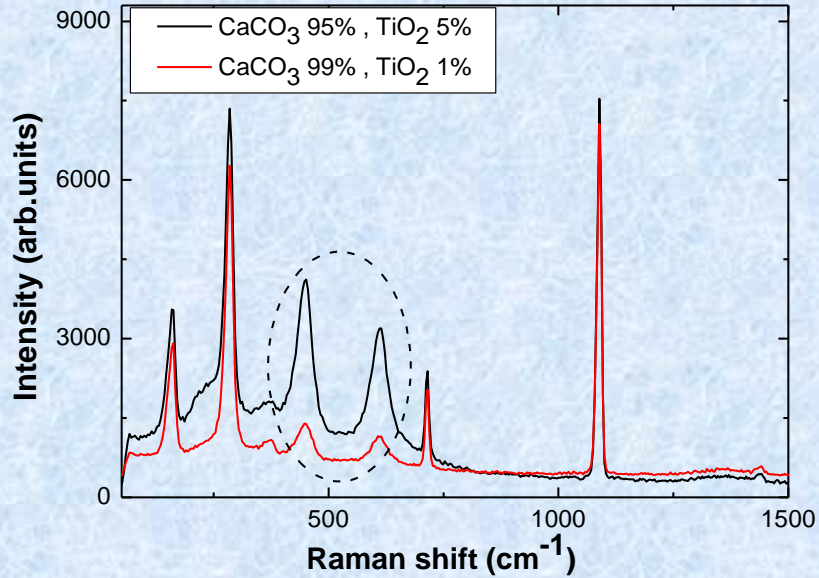
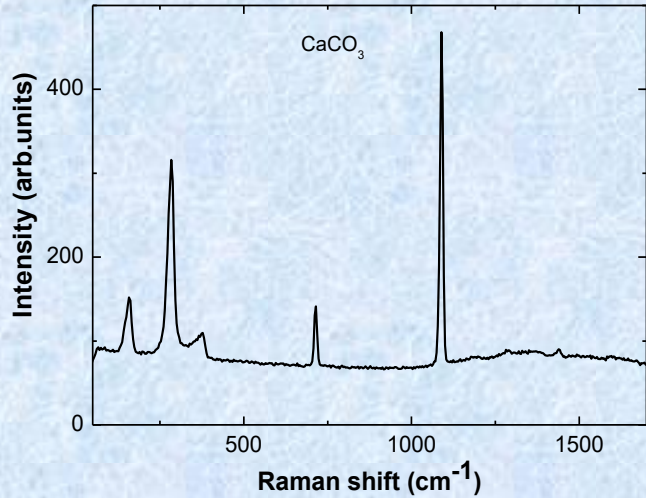
Στην Ανόργανη Χημεία, οι δονήσεις των δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη συνήθως βρίσκονται στην περιοχή  $100-700 \text{ cm}^{-1}$

Παρέχονται πληροφορίες για τη δομή και τη σύσταση συμπλόκων ενώσεων

Πχ μελέτη διαλυμάτων βορικού οξέος δείχνουν ότι το ανιόν που δημιουργείται από τη διάσταση του οξέος είναι το τετραεδρικό  $\text{B}(\text{OH})_4$  και όχι το  $\text{H}_2\text{BO}_3$

Οι σταθερές διάστασης ισχυρών ανόργανων οξέων (πχ  $\text{HNO}_3$ ) έχουν υπολογιστεί με Raman

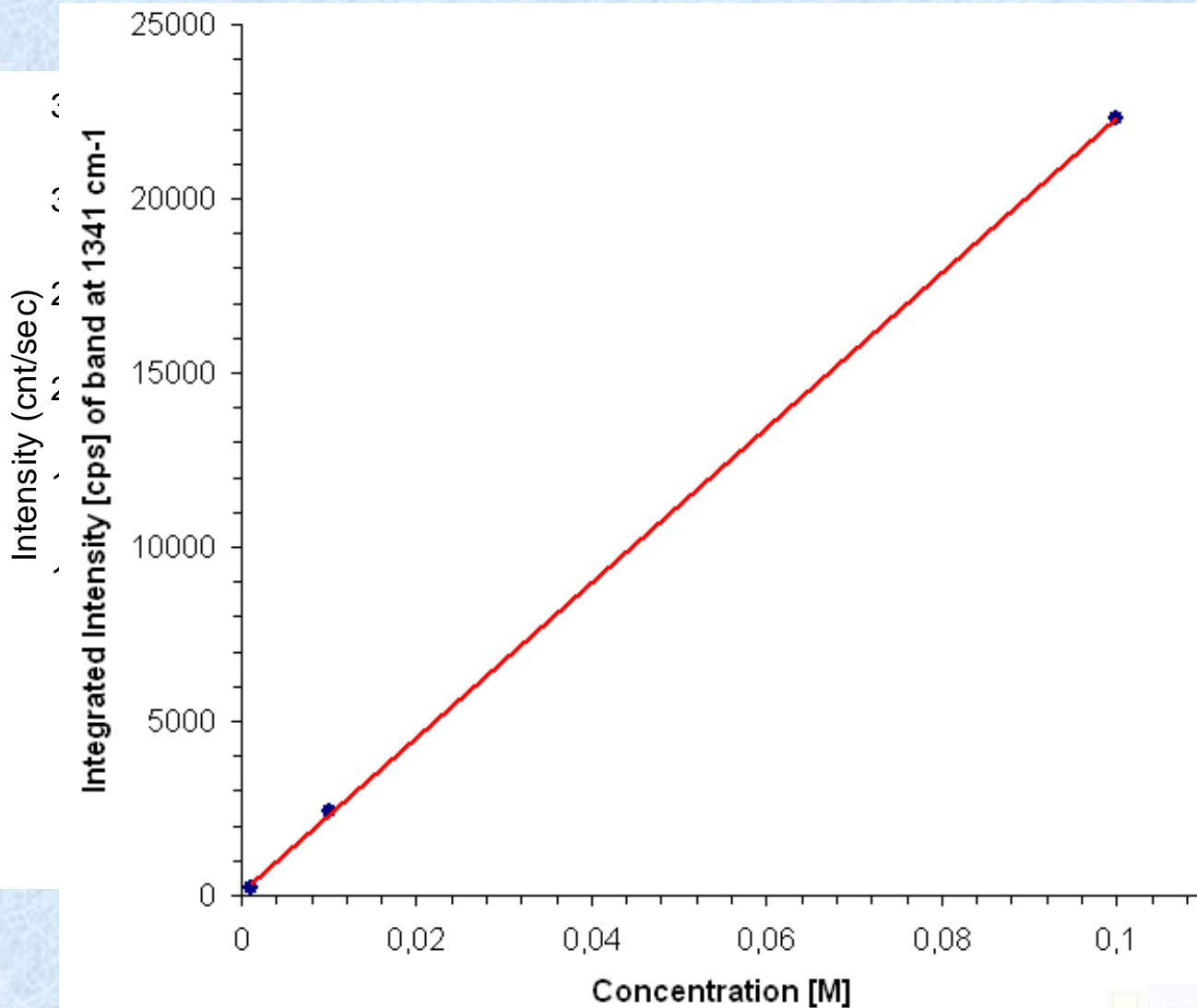
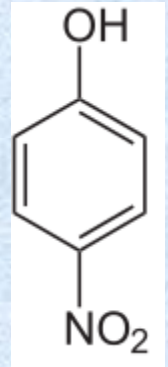
# Φάσματα Raman σε μίγματα



Μελέτη της έντασης συγκεκριμένης κορυφής σκέδασης Raman με αλλαγή των συγκεντρώσεων των συστατικών στο μίγμα

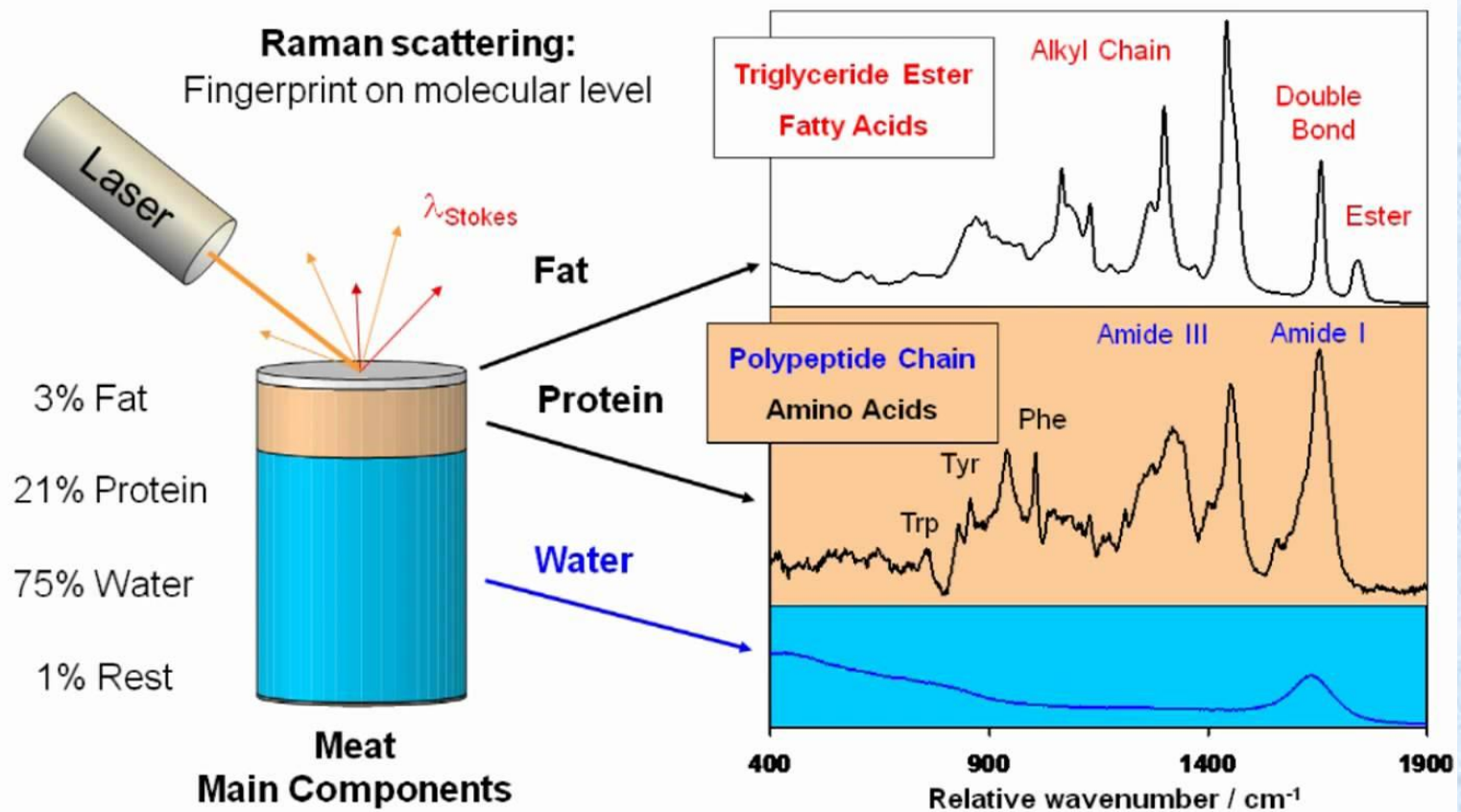
# Ένταση – Συγκέντρωση

4-Nitrophenol διαλυμένη σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



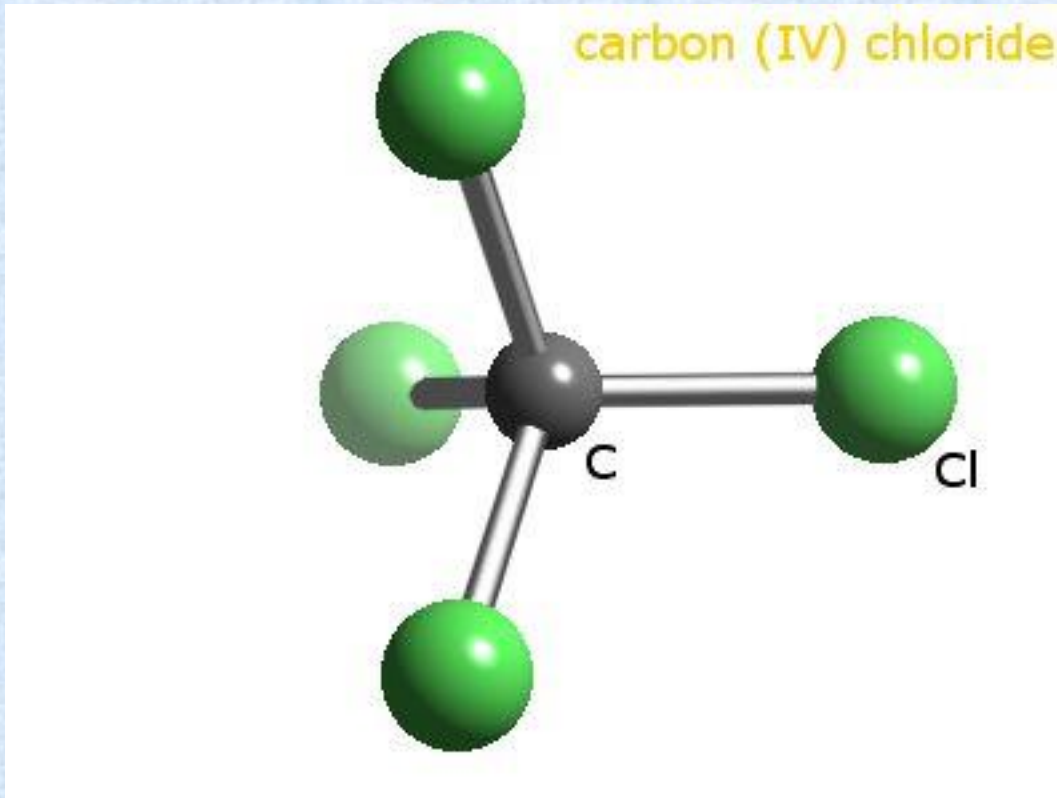
# Raman φασματοσκοπία στην επιστήμη τροφίμων

## Fingerprint spectra



# Δονητική φασματοσκοπία Raman ενός υγρού

Παράδειγμα: Τετραχλωράνθρακας.  $\text{CCl}_4$



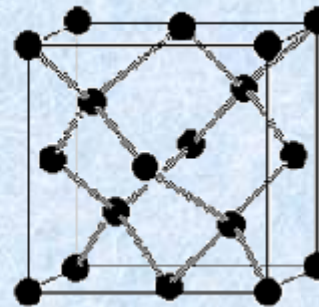
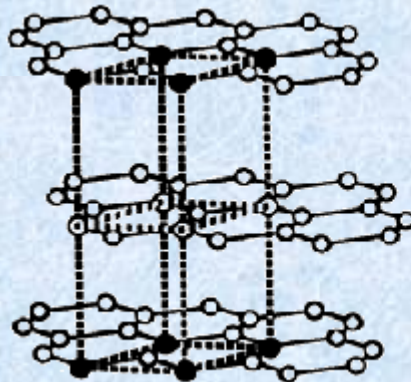
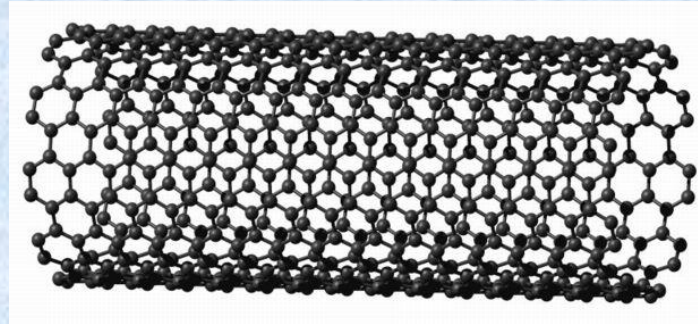
## Φάσματα Raman συστημάτων με βάση τον άνθρακα

Για οργανικά μόρια, η δόνηση έκτασης του διπλού δεσμού στα αλκένια παρουσιάζει μη ανιχνεύσιμη κορυφή στο IR. Αντίθετα, η κορυφή Raman είναι έντονη στα  $1600\text{ cm}^{-1}$

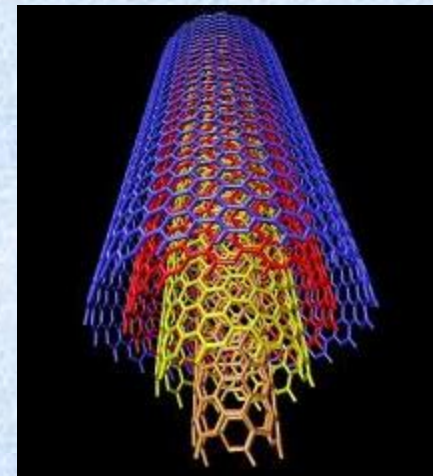
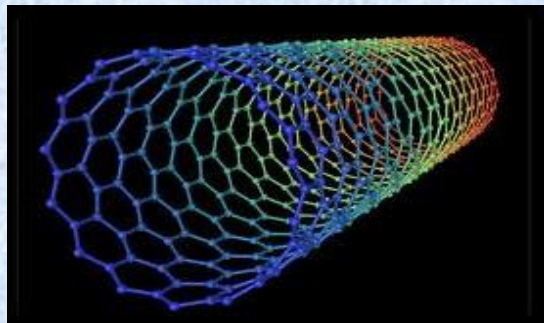
Το ίδιο ισχύει και για τις κυκλοπαραφίνες που παρουσιάζουν μια δόνηση τύπου αναπνοής στην περιοχή  $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ . Η θέση κορυφής μειώνεται από τα  $1190\text{ cm}^{-1}$  για το κυκλοπροπάνιο έως τα  $700\text{ cm}^{-1}$  για το κυκλο-οκτάνιο



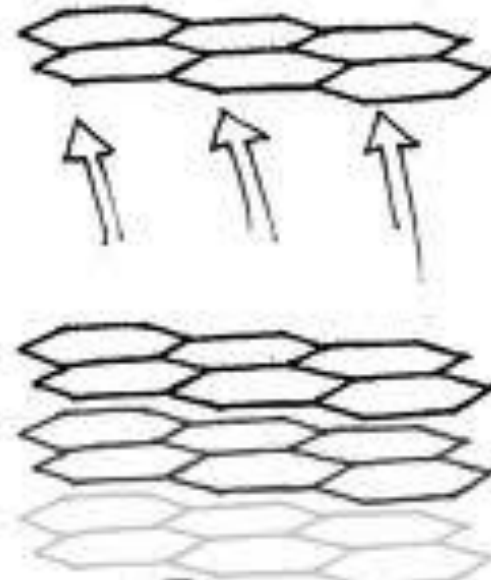
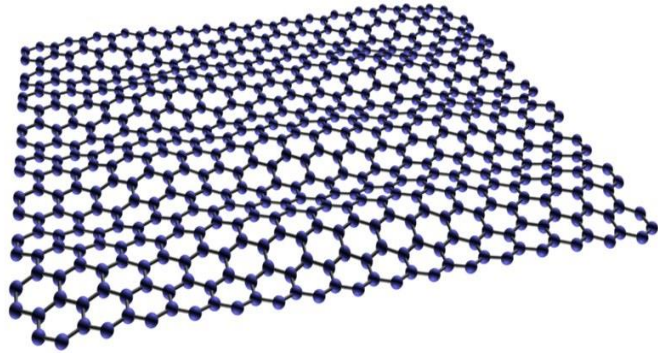
# Raman γραφιτικών υλικών



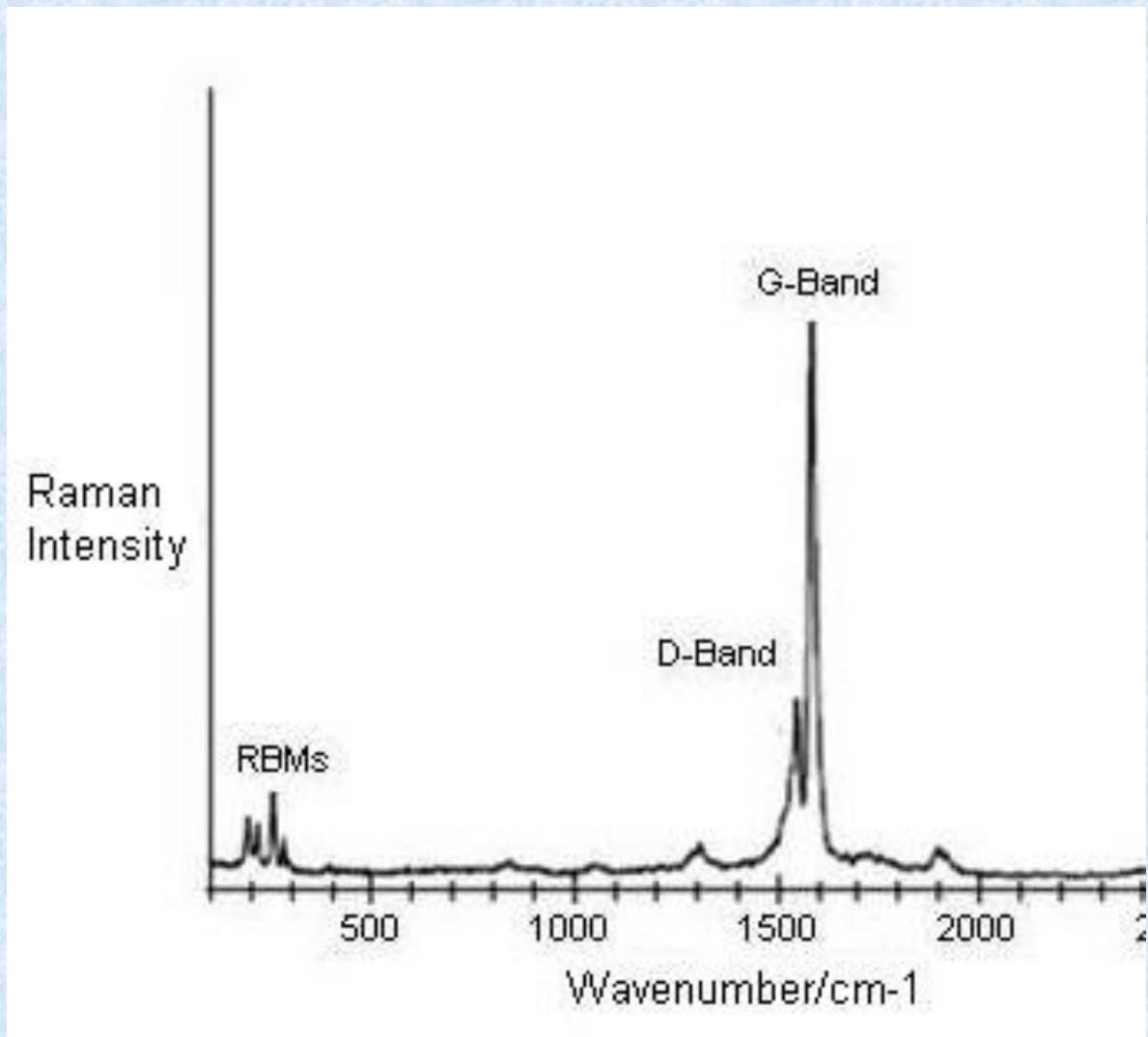
- Εκτεταμένοι σωλήνες τυλιγμένων φύλλων γραφενίου
- 2 τύποι νανοσωλήνων άνθρακα:
  - A) Οι μονοστρωματικοί (Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNTs)
  - B) Οι πολυ-στρωματικοί (Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNTS)
- Ανάλογα με τον τύπο, έχουν διάμετρο από 1 έως 100 nm, μήκος από μερικά μικρόμετρα ως και μερικά εκατοστά
- $sp^2$  υβριδισμός
- Παρατηρήθηκαν το 1991 από τον S. Iijima



# Γραφένιο



# Φάσμα Raman νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχίου





α) Δείξτε σχηματικά τις σκεδάσεις Rayleigh, Stokes και anti-Stokes

β) Με ποιο τρόπο δύναται να αυξηθεί ο λόγος εντάσεων anti-Stokes προς Stokes ;

γ) Ποια η βασική διαφορά μεταξύ φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους-ορατού και Raman, όσο αφορά την επιλογή του μήκους κύματος διέγερσης ;

δ) Αναφέρετε τις τρεις βασικές δονήσεις στο μόριο του διοξειδίου του άνθρακα. Ποιες είναι ενεργές κατά Raman ; Σύντομη δικαιολόγηση

ε) Γιατί χρησιμοποιούνται πηγές laser στη φασματοσκοπία raman αντί κοινών λαμπών;

Εξηγείστε για ποιο λόγο δημιουργούμε συνθήκες υπερευνηλού κενού στο θάλαμο των ηλεκτρονιακών μικροσκοπίων (SEM ή TEM).

Ποιος είναι ο βασικός παράγοντας λόγω του οποίου δημιουργείται η διαφορά φωτεινότητας στο μεγενθυμένο είδωλο στη μικροσκοπία TEM;

Περιγράψτε (και με σχήμα) πώς δημιουργείται διαφορά φωτεινότητας στην τοπογραφική ανάλυση μέσω SEM (ύπαρξη ρωγμών, εξοχών ή επίπεδης επιφάνειας).