

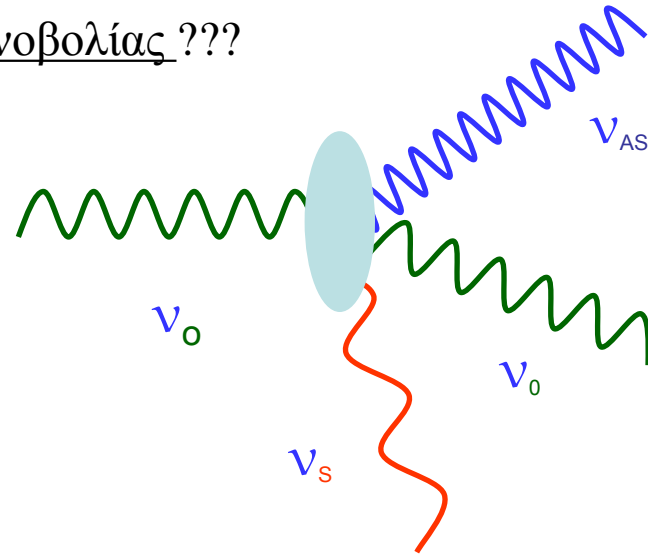
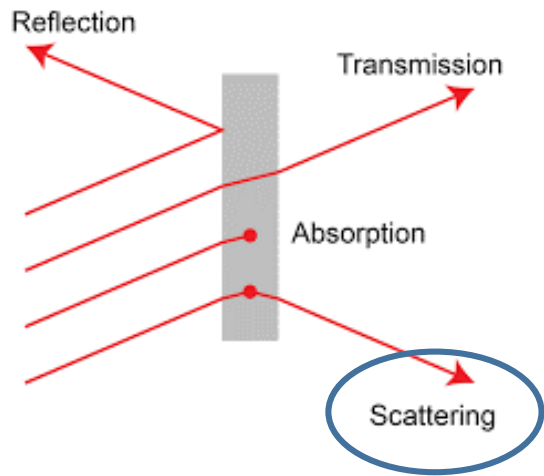
Δονητική Φασματοσκοπία (Μοριακή Τεχνική)

Φασματοσκοπία Raman

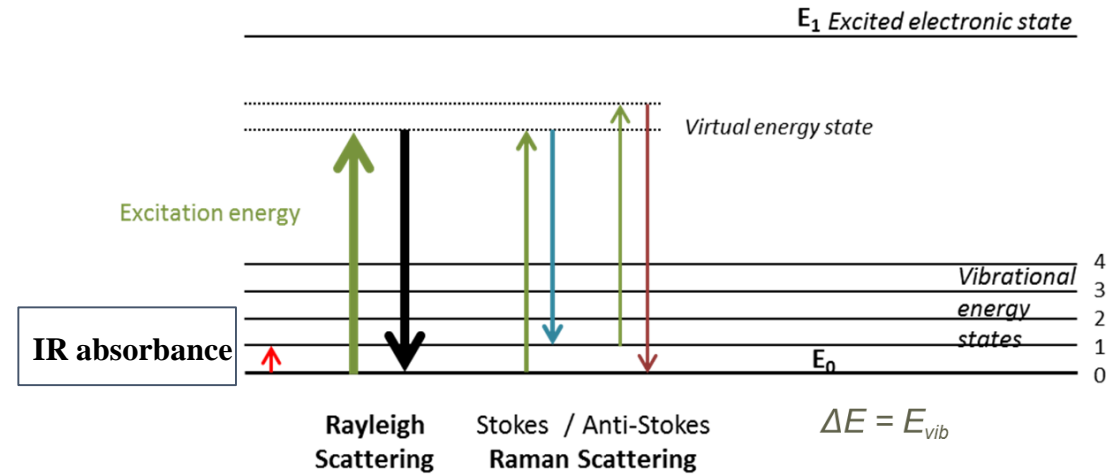
- Βασικές Αρχές
- Πολωσιμότητα
- Μέρη Φασματομέτρου Raman
- Σύγκριση Raman και FT-IR
 - Εφαρμογές

Βασικές Αρχές

Είδη αλληλεπίδρασης ύλης-ακτινοβολίας ???



Διαφορετικοί τύποι σκέδασης



Ενεργειακό Διάγραμμα

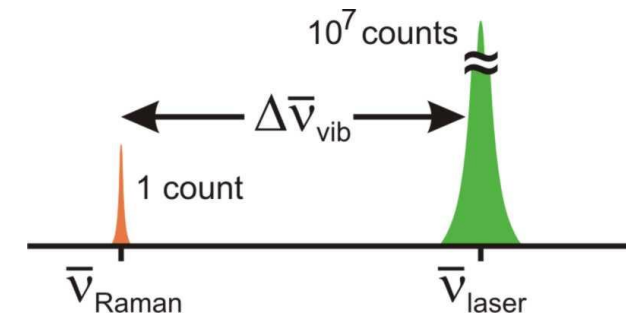
Δύο είδη σκεδάσεων:

Rayleigh (1 στα 10,000)

Raman (1 στα 10,000,000)

ίδια συχνότητα (ελαστική σκέδαση)

διαφορετικές συχνότητες (ανελαστική σκέδαση)



Η αλλαγή στην ενέργεια δίνει πληροφορίες σχετικά με τις δονητικές καταστάσεις στο μόριο

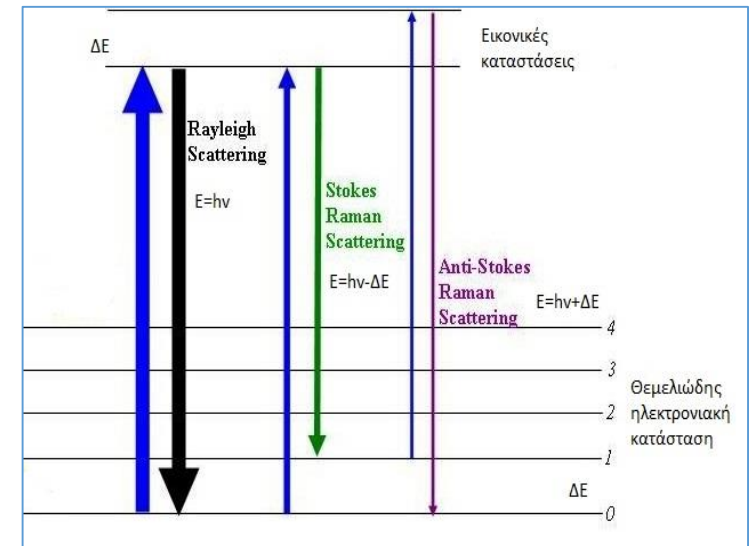
Γραμμές Stokes και Anti-Stokes

Στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται λέιζερ \longrightarrow μονοχρωματική ακτινοβολία (συγκεκριμένης συχνότητας)

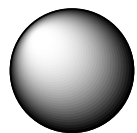
Λέιζερ αντί για λάμπα (πολυχρωματική ακτινοβολία) ???

- Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λέιζερ καλούνται **γραμμές Stokes** και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.
- Οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη καλούνται γραμμές **anti-Stokes** και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις.

Στη δεύτερη αυτή περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

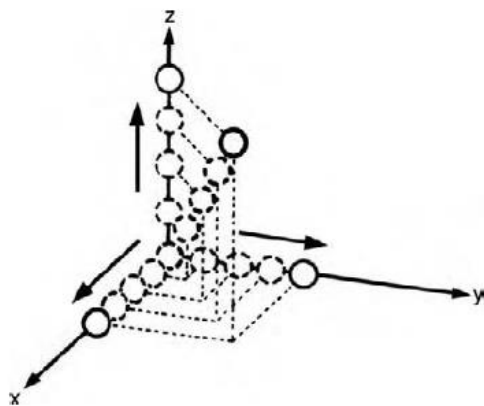


Μεμονωμένο Άτομο



Αριθμός Δονήσεων ???

Δόνηση: Τα άτομα σε ένα μόριο αλλάζουν τις σχετικές τους θέσεις χωρίς να αλλάξει η θέση του κέντρου μάζας του μορίου.



3 βαθμοί ελευθερίας (Δονήσεις:0)

No Vibration

“It takes two to vibrate”

No Rotation

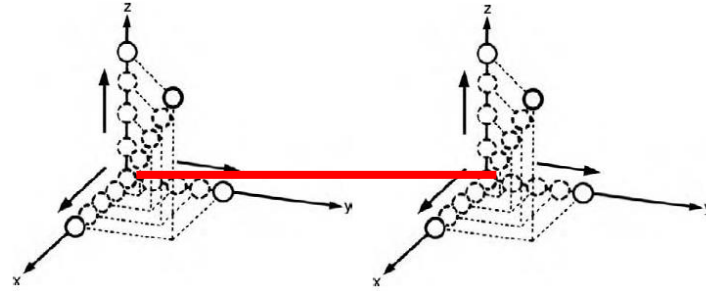
A point cannot rotate

Translation

Can move in x, y, and/or z

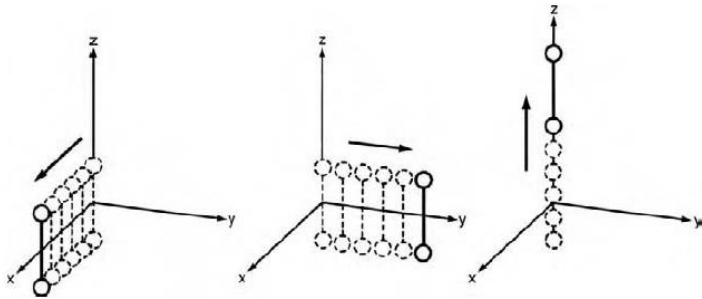
“Βαθμοί ελευθερίας είναι οι $3N$ συντεταγμένες που χρειάζονται για να προσδιορίσουμε τη γεωμετρία ενός μορίου”.

Διατομικά Μόρια



2 άτομα x 3 = 6 βαθμοί ελευθερίας

Translation

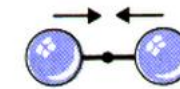
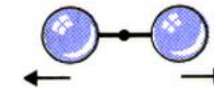


6 βαθμοί ελευθερίας

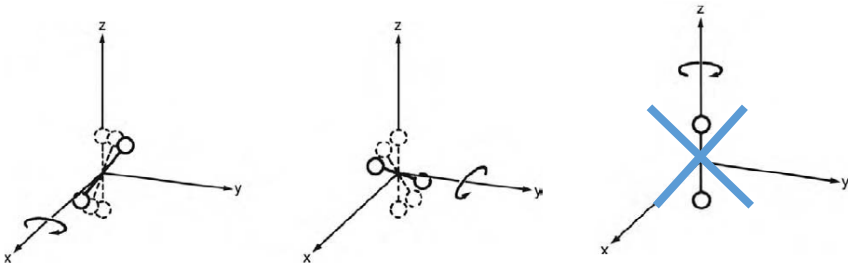
- 3 Translation

- 2 Rotation

1 Vibration



Rotation

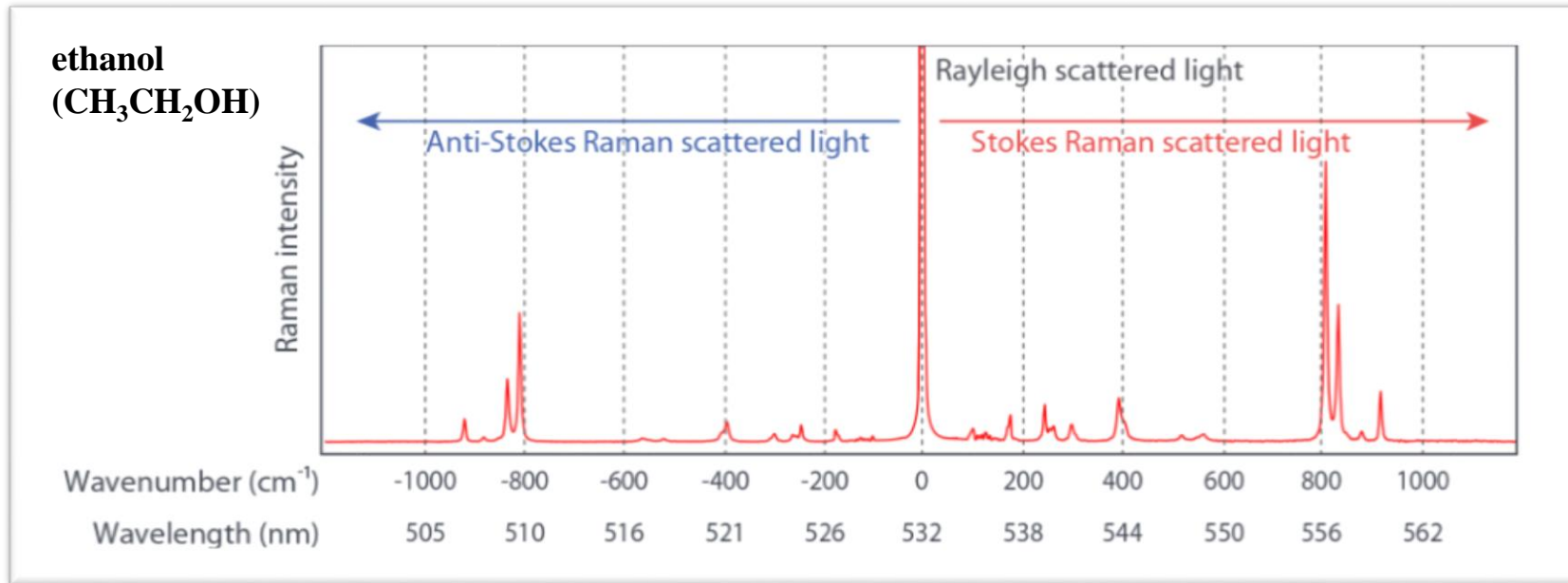


Για γραμμικά μόρια με N άτομα:

3N-5 δονήσεις

“*Βαθμοί ελευθερίας* είναι οι 3N συντεταγμένες που χρειάζονται για να προσδιορίσουμε τη γεωμετρία ενός μορίου”.

Φασματοσκοπία Raman (βασικές αρχές)



Raman Shift

$$\Delta w = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) (\text{cm}^{-1})$$

excitation wavelength

Raman scattering wavelength

Γράφημα της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση της διαφοράς συχνότητας σε σχέση με την αρχική (προσπίπτουσα) ακτινοβολία → **Raman Shift**

Εξήγηση φαινομένου Raman

Η διαφορά ενέργειας, ΔE , κατά τη διάρκεια των ανελαστικών συγκρούσεων μεταξύ φωτονίων και μορίων, μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική ή/και περιστροφική ενέργεια του μορίου.

Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης (polarizability) του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο.

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. Η τιμή του **επαγόμενου δίπολου**, μ , εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία με την οποία το σχήμα του μορίου μπορεί να στρεβλωθεί:

$$\mu = \alpha E$$

όπου α είναι η **σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης** (polarizability) του μορίου (ή **πολωσιμότητα**).

Εξήγηση φαινομένου Raman

Όταν μόρια υποβληθούν σε μια δέσμη ακτινοβολίας συχνότητας ν , τότε το ηλεκτρικό πεδίο που υφίσταται κάθε μόριο (λόγω του δίπολου) ποικίλει σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E = E_0 \eta \mu 2\pi \nu t$$

και το επαγόμενο δίπολο υπόκειται σε δονήσεις συχνότητας ν :

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \eta \mu 2\pi \nu t$$

Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία της δικιάς του συχνότητας δόνησης, πράγμα που δίνει την κλασική εξήγηση διάχυσης Rayleigh.

Εάν, επιπλέον, το μόριο υπόκειται σε εσωτερική κίνηση, όπως δόνηση ή περιστροφή, που μεταβάλλει περιοδικά την πολικότητά του, τότε το δονούμενο δίπολο θα υπερθέσει πάνω στην κύρια δόνηση και τη δονητική ή περιστροφική του δόνηση.

Ενεργειακά Δονητικά Επίπεδα: $\Delta\nu = \pm 1$

Πολωσιμότητα → εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρονικό νέφος του μορίου μπορεί να “παραμορφωθεί”

Όταν φως αλληλεπιδρά με δονούμενα διατομικά μόρια, η επαγόμενη διπολική ροπή έχει 3 συνιστώσες:

$$\mu_z(t) = \alpha_{zz}^{equil} \vec{E}_{max} \cos 2\pi\nu_0 t + \text{Rayleigh scatter}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d\alpha_{zz}}{dr} \Delta r_{max} \vec{E}_{max} \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t + \text{Anti-Stokes Raman scatter}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d\alpha_{zz}}{dr} \Delta r_{max} \vec{E}_{max} \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t \text{ Stokes Raman scatter}$$

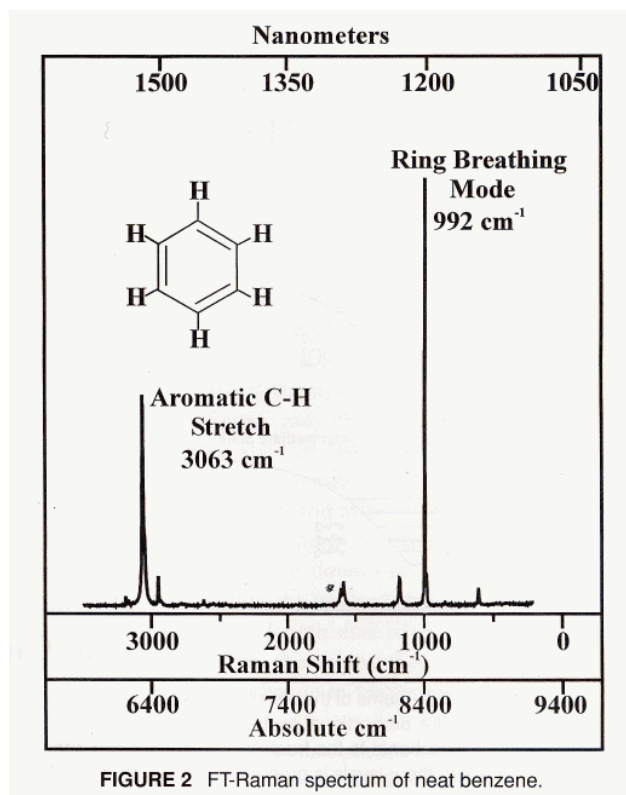


FIGURE 2 FT-Raman spectrum of neat benzene.

$$\lambda_{ex} = 1064 \text{ nm} = 9399 \text{ cm}^{-1}$$

Breathing mode:
 $9399 - 992 = 8407 \text{ cm}^{-1}$

Stretching mode:
 $9399 - 3063 = 6336 \text{ cm}^{-1}$

Πλεονεκτήματα

- Ανάλυση στερεών, υγρών και αερίων
- Δε χρειάζεται προ-επεξεργασία του δείγματος
- Δεν έχουμε παρεμπόδιση από το νερό
- Μη καταστρεπτική
- Γρήγορη τεχνική
- Μικρή ποσότητα δείγματος απαιτείται



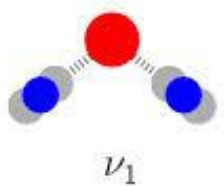
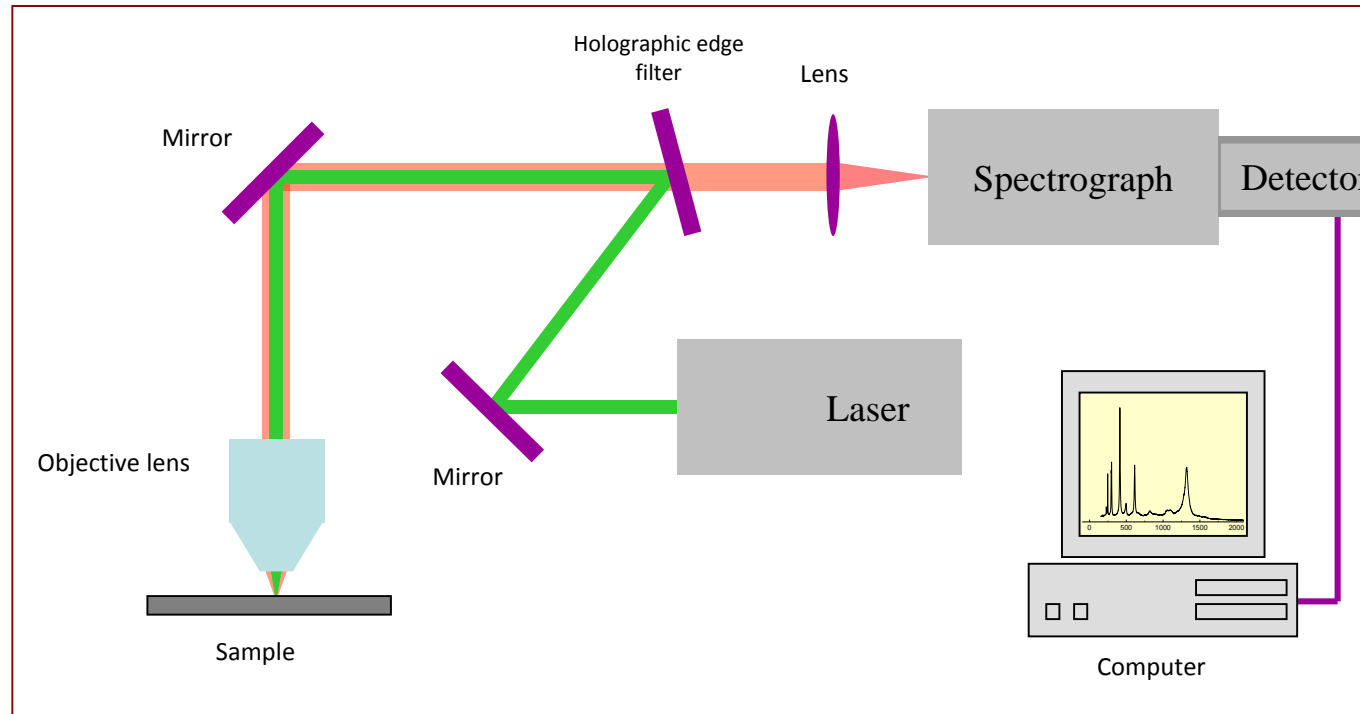
Δακτυλικό αποτύπωμα



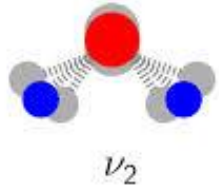
Μειονεκτήματα

- Δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μέταλλα και κράματα
- Το φαινόμενο της σκέδασης Raman είναι “ασθενές”, για την ανίχνευση απαιτείται υψηλής εξειδίκευσης/ανάλυσης εξοπλισμός
- Ο φθορισμός από προσμίξεις ή από το ίδιο το δείγμα που μπορεί να υπερκαλύψει τη σκέδαση Raman

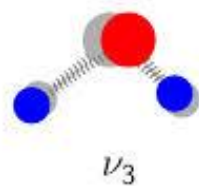
Σχηματική αναπαράσταση του μικροσκοπίου Raman



συμμετρική
δόνηση



δόνηση
κάμψης



ασύμμετρη
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.

Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Laser (Ορατή ή Υπέρυθρη Περιοχή) + Υλικό



Διέγερση



Ανελαστική σκέδαση φωτός



Φάσμα Raman



Χημική Πληροφορία
(δονήσεις μορίων-χημικοί δεσμοί)



Μικροσκόπιο Raman

Μεταβολές Πολικότητας

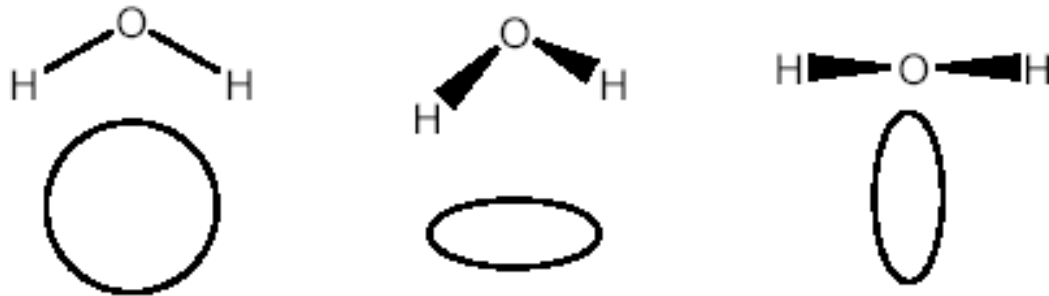
Σε γενικές γραμμές, το φάσμα Raman παράγεται όταν η μοριακή δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στην πολικότητά του.

Οι μεταβολές πολικότητας είναι δύο ειδών:

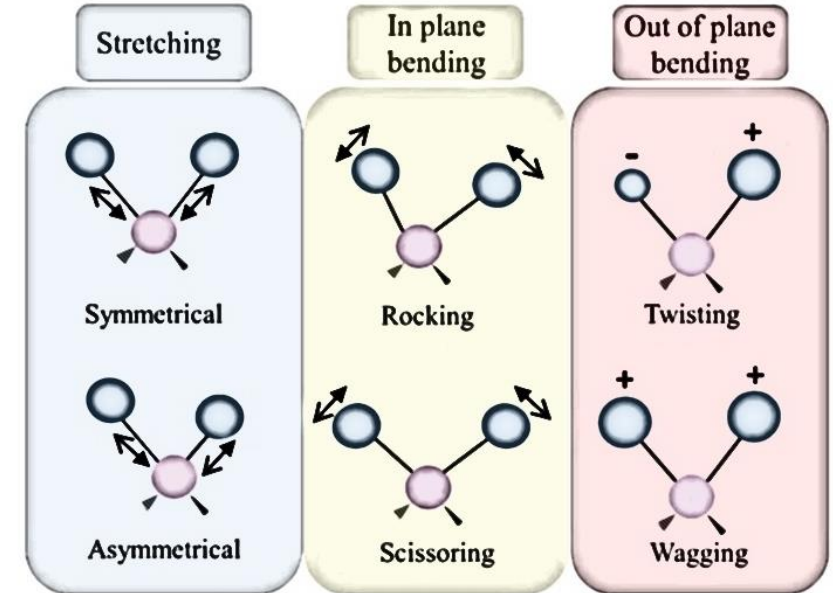
(α) ποσοτική και

(β) μεταβολή της κατεύθυνσης ελλειψοειδούς πολικότητας

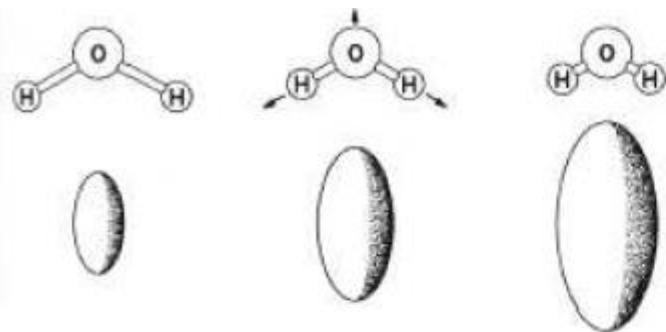
Παράδειγμα οι διάφορες μεταβολές της ελλειψοειδούς πολικότητας στο μόριο του νερού κατά μήκος των τριών συντεταγμένων:



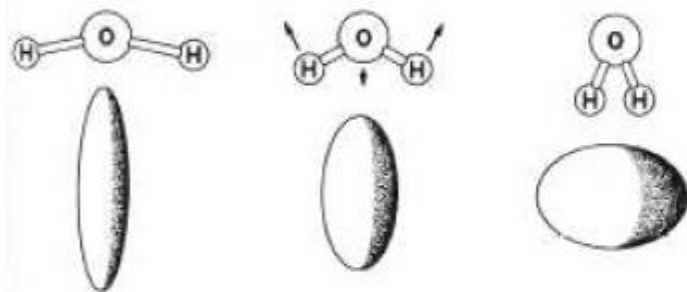
Πιθανές δονήσεις σε μόρια



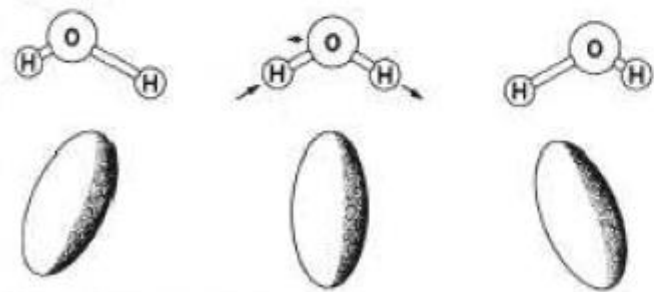
Ελλειψοειδές Πολωσιμότητας κατά τη Δόνηση Δεσμών



ν_1 συμμετρική δόνηση τάσης



ν_2 δόνηση κάμψης

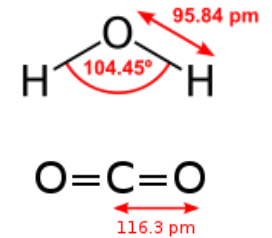


ν_3 ασύμμετρη δόνηση τάσης

Το ελλειψοειδές πολωσιμότητας αλλάζει σχήμα, μέγεθος και κατεύθυνση κατά τη δόνηση δεσμών.

Θεωρητικός Αριθμός Βασικών Δονήσεων Μορίου

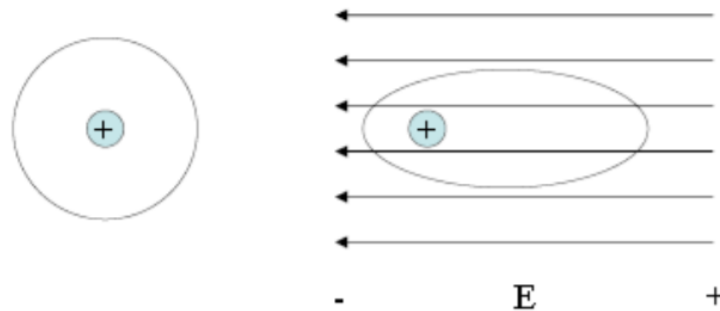
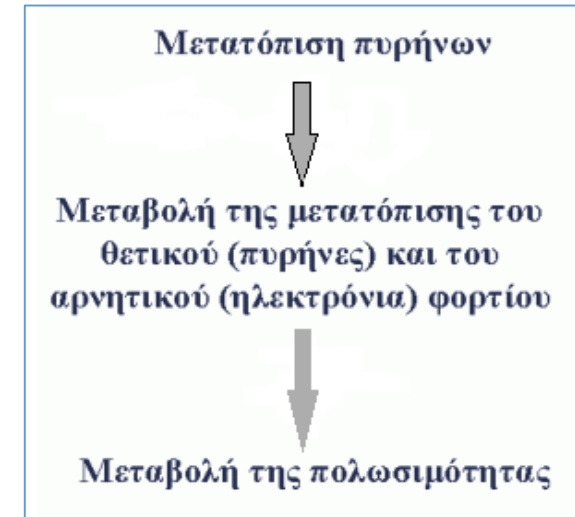
- Συνάρτηση αριθμού ατόμων και γεωμετρίας μορίου
- Μη γραμμικό μόριο με N άτομα: $3N-6$ δονήσεις (από τους $3N$ βαθμούς ελευθερίας αφαιρούνται 3 βαθμοί για κίνηση και 3 βαθμοί για περιστροφή μορίου).
- Γραμμικό μόριο με N άτομα: $3N-5$ δονήσεις.
- Στην πράξη, ο αριθμός παρατηρούμενων ταινιών στο φάσμα Raman συνήθως είναι διαφορετικός (μικρότερος) από το θεωρητικό αριθμό:
- Ορισμένες δονήσεις είναι ανενεργές:
 - ✓ Μια κορυφή σκέδασης εκτός της λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου.
 - ✓ Μικρή (μη ανιχνεύσιμη) σκέδαση.



“Βαθμοί ελευθερίας είναι οι $3N$ συντεταγμένες που χρειάζονται για να προσδιορίσουμε την γεωμετρία ενός μορίου”

Προϋποθέσεις για να παρατηρηθεί σκέδαση Raman

- ✓ Μεταβολή της πολωσιμότητας κατά τη διάρκεια της δόνησης.
- ✓ Μόνο το 1 στα 10 εκατ. φωτόνια σκεδάζεται κατά Raman
→ Απαιτούνται ισχυρές μονοχρωματικές πηγές ακτινοβολίας laser.
- ✓ Η συχνότητα της προσπίπτουσας δέσμης πρέπει να είναι διαφορετική από τη συχνότητα απορρόφησης του δείγματος.



Χημική πληροφορία και φάσμα Raman

Ποιοτική

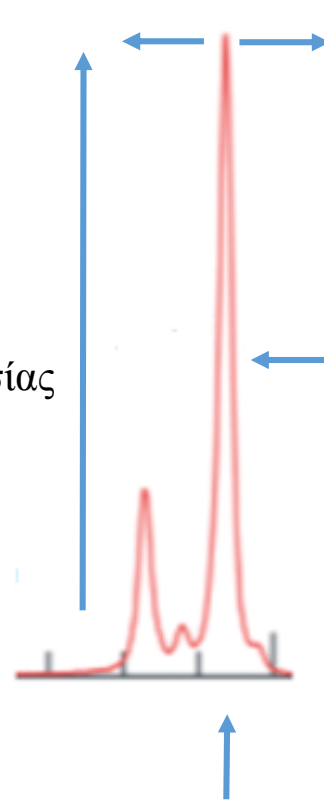
Ημί-ποσοτική

Ύψος κορυφής
→ συγκέντρωση ουσίας

Μετατόπιση κορυφής → “γειτονικό χημικό περιβάλλον”

Πλάτος κορυφής → κρυσταλλικότητα υλικού

Θέση κορυφής (x-άξονας) → μοριακή δομή



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

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

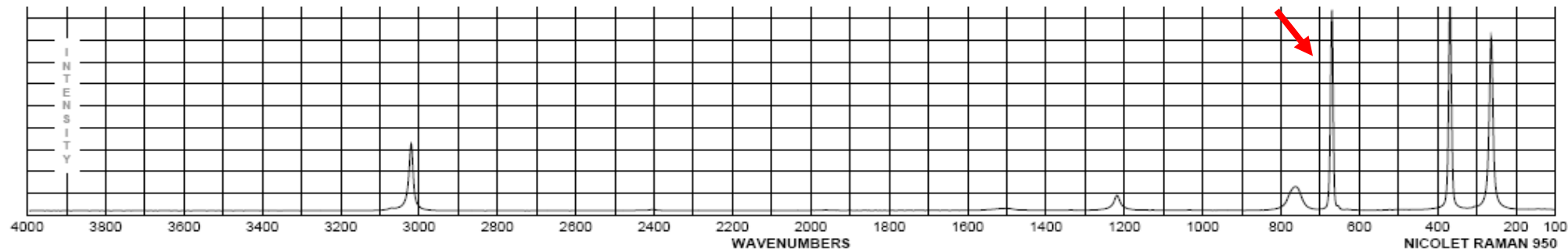
Σύγκριση laser με εκπομπή σε 532 nm και 785 nm???

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

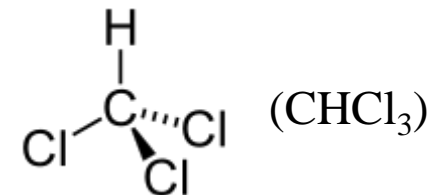
$$1/(785)^4 = 2.63 \cdot 10^{-12}$$

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

Raman Scattering Cross-Section (Ενεργός διατομή)



λ_{ex} (nm)	σ ($\times 10^{-28} \text{ cm}^2$)
532.0	0.66
435.7	1.66
368.9	3.76
355.0	4.36
319.9	7.56
282.4	13.06



C-Cl stretch at 666 cm⁻¹

Raman Scattering Cross-Section

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{scattered flux/unit solid angle}}{\text{incident flux/unit solid angle}}$$

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

Process	Cross-Section of	σ (cm ²)
absorption	UV	10 ⁻¹⁸
absorption	IR	10 ⁻²¹
emission	Fluorescence	10 ⁻¹⁹
scattering	Rayleigh	10 ⁻²⁶
scattering	Raman	10⁻²⁹
scattering	RR	10 ⁻²⁴
scattering	SERRS	10 ⁻¹⁵
scattering	SERS	10 ⁻¹⁶

$\sigma(v_{\text{ex}})$ - target area presented by a molecule for scattering

Raman spectrometer (Horiba LabRAM HR Evolution Raman microspectrometer)



Mobile Raman...

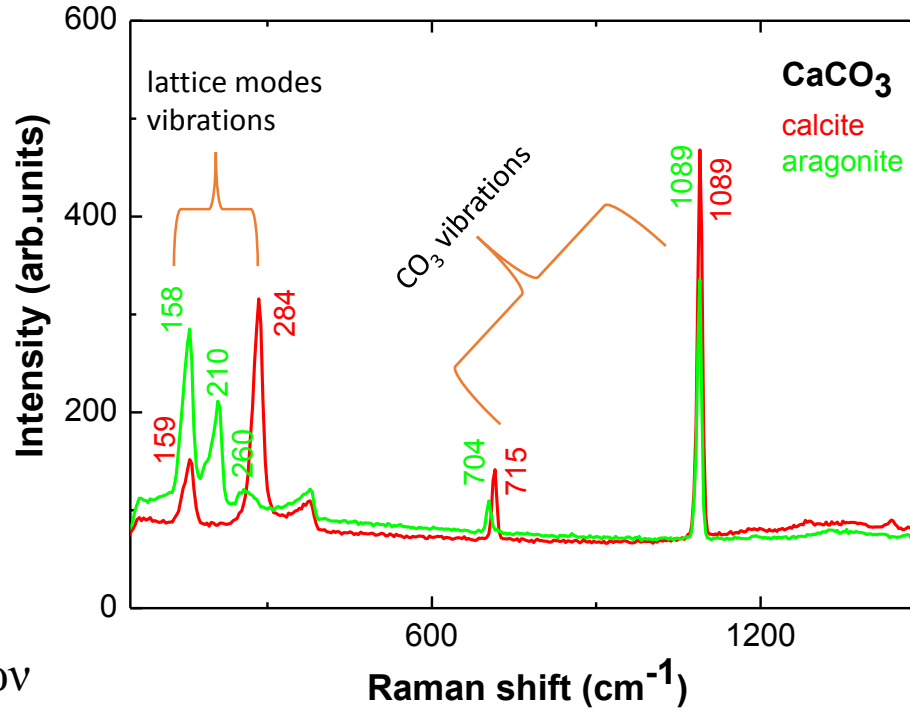
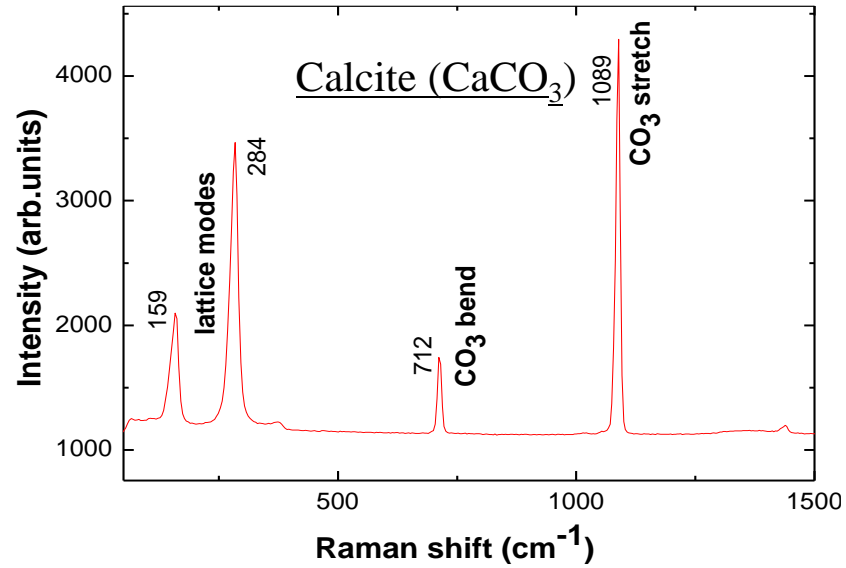


Historical Museum of Crete, Heraklion, 07-2014



St. George at Kamariotis village

Δύο μορφές ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 (ορυκτά)



aragonite



calcite

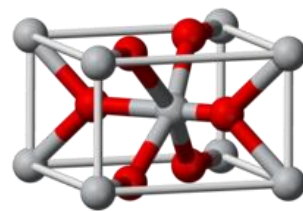
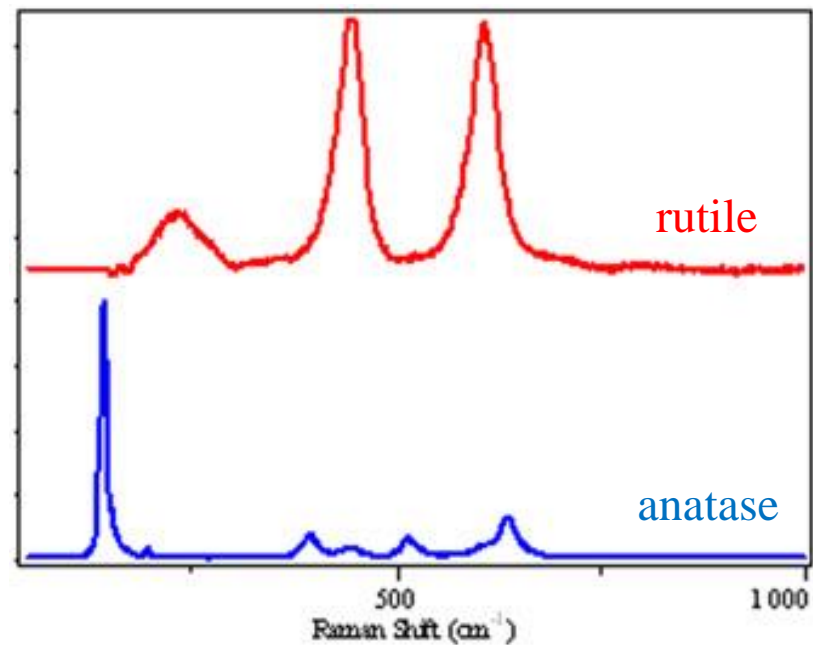
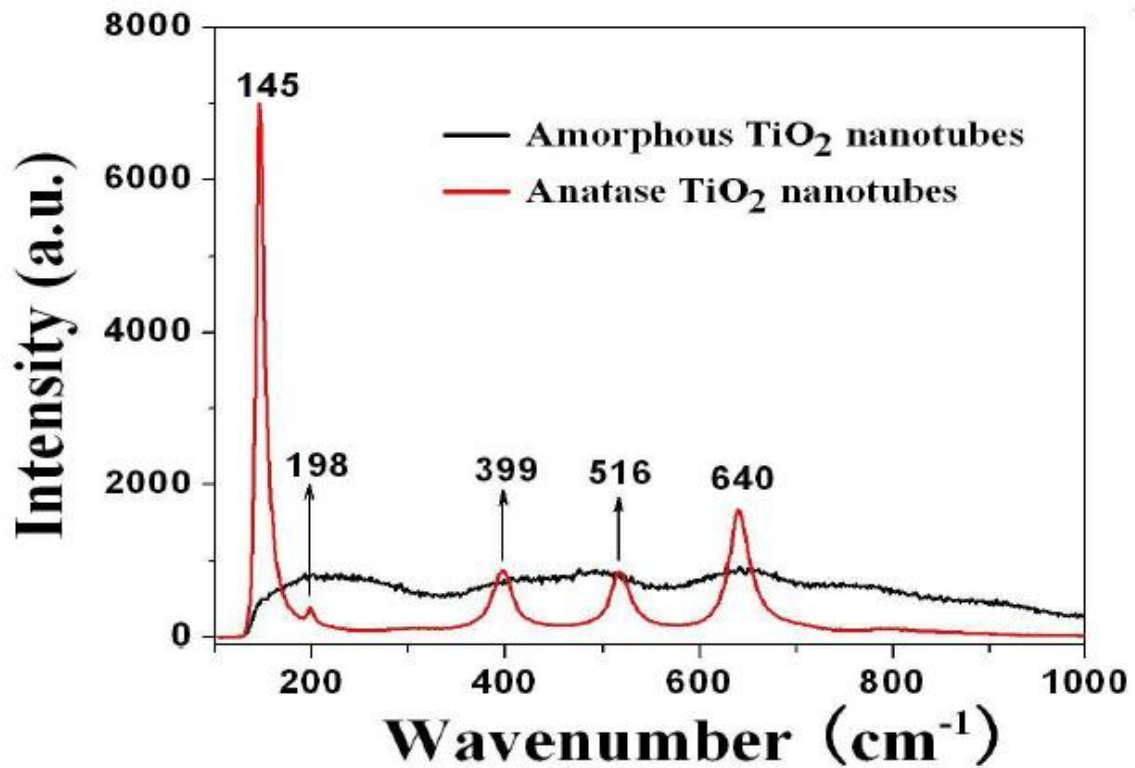
Crystal system

Orthorhombic

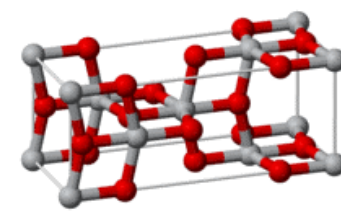
Trigonal

“ Η φασματοσκοπία Raman προσφέρει πληροφορίες σχετικά με τη δομή των μορίων και μπορεί να ταυτοποιήσει δείγματα, μέσω των κορυφών που αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές δονήσεις δεσμών ”

Μορφές οξειδίου του τιτανίου (TiO_2)

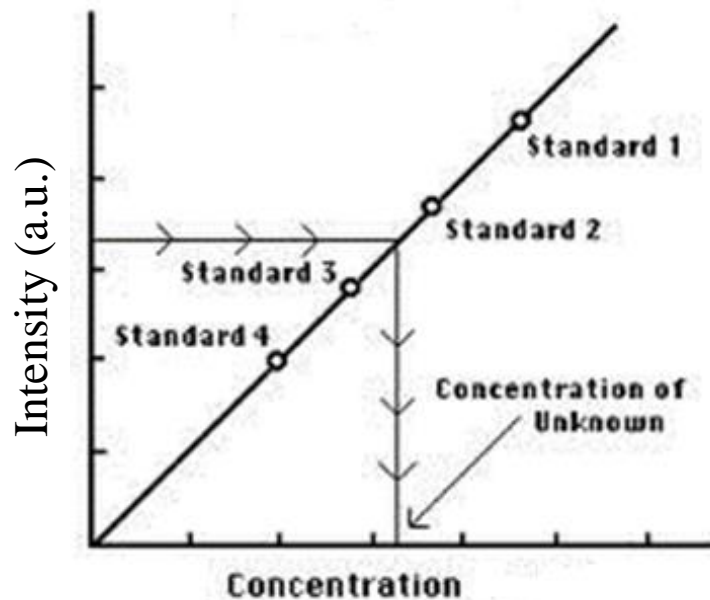
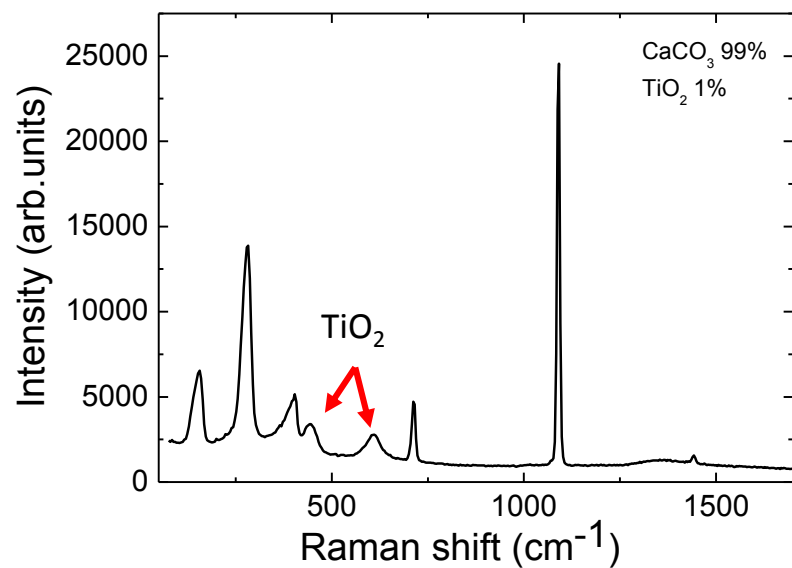
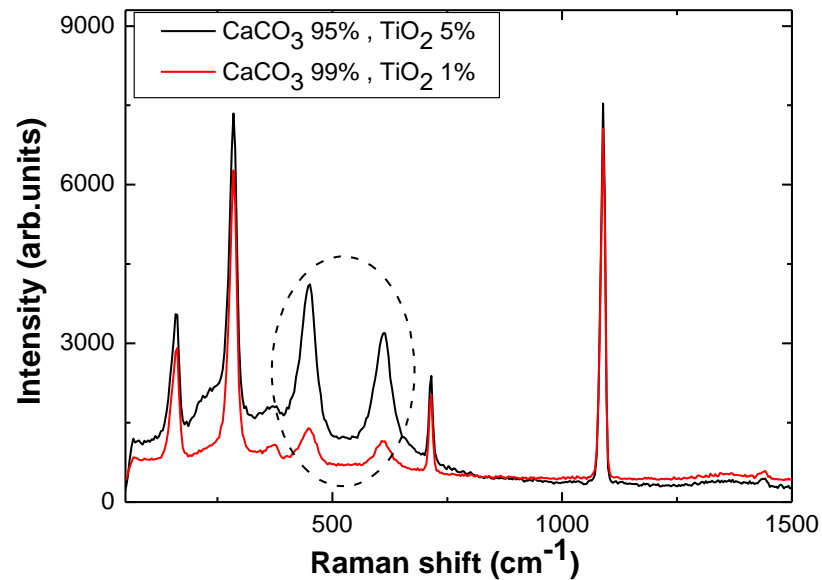
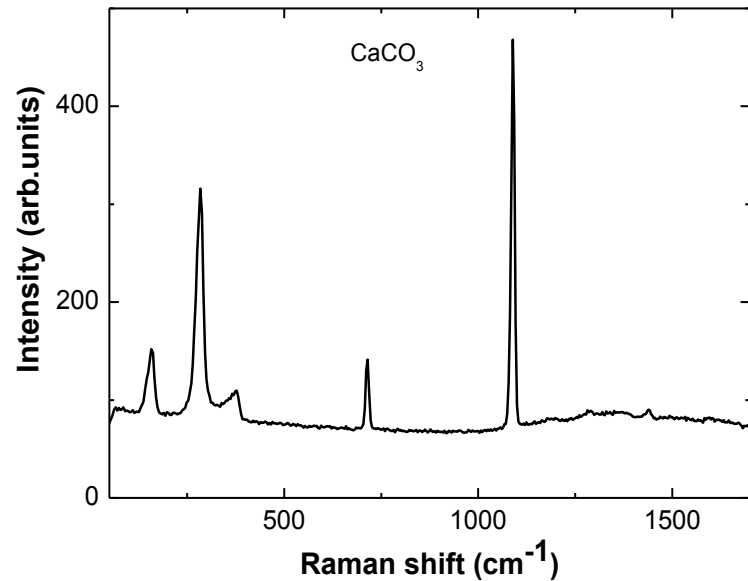


rutile



anatase

Φάσματα Raman σε μίγματα



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