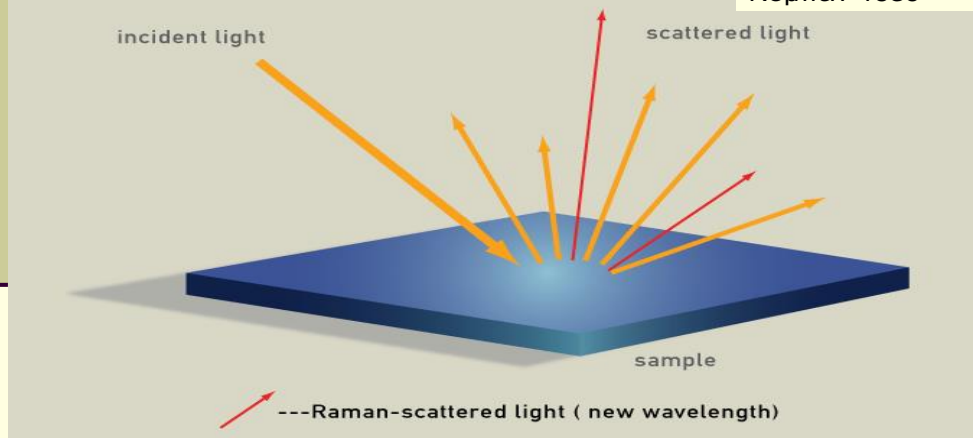


# Φασματοσκοπία Raman



Νόμπελ 1930



## 1.1 Το Φαινόμενο Raman

Η φασματοσκοπία *Raman* ασχολείται με το φαινόμενο της μεταβολής της συχνότητας, όταν φως σκεδάζεται από μόρια. Το μέγεθος της μεταβολής αυτής αναφέρεται ως *συχνότητα Raman* και το σύνολο των χαρακτηριστικών συχνοτήτων ενός σκεδάζοντος είδους αποτελούν το *φάσμα Raman* του είδους αυτού.

Μια μεταβολή συχνότητας  $\Delta\nu$  είναι ισοδύναμη με μια ενεργειακή μεταβολή  $\Delta E = h\Delta\nu$ . Για καθαρά πρακτικούς λόγους συνηθίζεται τα παρατηρούμενα αποτελέσματα να εκφράζονται σε *κυματαριθμούς* αντί συχνοτήτων. Η συχνότητα  $\nu$  εκφράζει τον αριθμό των δονήσεων ενός είδους στη μονάδα του χρόνου. Η αντίστοιχη ποσότητα σε κυματαριθμούς εκφράζει τον αριθμό των κυμάτων ανά *cm* και σχετίζεται με τη συχνότητα μέσω της εξίσωσης  $\tilde{\nu} = \nu/c$ , όπου  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός. Μεταξύ των φασματοσκοπίων είναι πλέον σύνηθες να χρησιμοποιείται ο όρος «*συχνότητα*», ακόμα και όταν γίνεται αναφορά σε κυματαριθμούς, χωρίς να προκαλείται σύγχυση.

Το φαινόμενο σκέδασης *Raman* είχε αρχικά προβλεφθεί θεωρητικά από τον A.G. Smekal (1923) και από τους Kramers και Heisenberg (1925). Την ονομασία του όμως την οφείλει στον Ινδό φυσικό *Sir C. V. Raman*, ο οποίος στα πλαίσια συστηματικών ερευνών του σχετικά με τη μοριακή σκέδαση φωτός, το απέδειξε πειραματικά (1928). Για αυτή τη μελέτη τιμήθηκε με το βραβείο Nobel Φυσικής (1930).

Ας θεωρηθεί μια καθαρή ουσία (στερεή, υγρή ή αέρια), η οποία ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού, της οποίας η συχνότητα  $\nu_0$  έχει επιλεγεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μη συμπίπτει με κάποιο μέγιστο απορρόφησης του δείγματος. Όλο σχεδόν το φως θα περάσει μέσα από το δείγμα ανεπηρέαστο, ένα πολύ μικρό μέρος όμως θα σκεδαστεί από τα μόρια του δείγματος στο χώρο προς διευθύνσεις διαφορετικές από αυτήν της προσπίπτουσας δέσμης. Το προσπίπτον φως συνίσταται από φωτόνια ενέργειας  $h\nu_0$ . Κατά την πρόσκρουση του φωτός στα μόρια ενός μέσου, τα φωτόνια κατά το πλείστον σκεδάζονται ελαστικά, δηλ. χωρίς απώλειες ενέργειας, εγείροντας το φαινόμενο της σκέδασης Rayleigh (κλασσική σκέδαση φωτός). Η ένταση της σκέδασης Rayleigh είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης της συχνότητας  $\nu_0$ . Έτσι, αν χρησιμοποιηθεί ηλιακό φως, το κυανό πέρας του λαμβανόμενου φάσματος σκεδάζεται πολύ πιο έντονα από το ερυθρό. Στο φαινόμενο σκέδασης Rayleigh έχει αποδοθεί το γαλανό χρώμα του καθαρού ουράνιου θόλου, καθώς προκύπτει ως αποτέλεσμα της σκέδασης του ηλιακού φωτός από τα μόρια της ατμόσφαιρας.

Το φάσμα του σκεδαζόμενου φωτός περιέχει εκτός από τη Rayleigh και άλλες γραμμές σε μετατοπισμένες ως προς την αρχική συχνότητες (φάσμα Raman). Αυτές οφείλονται σε ανελαστική σκέδαση των φωτονίων από τα μόρια του μέσου. Όταν το μόριο υφίσταται κβαντισμένη μετάβαση σε κάποιο υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο, το φωτόνιο χάνει ενέργεια και σκεδάζεται με χαμηλότερη συχνότητα ( $\Delta\nu$  αρνητικό). Αν το μόριο βρίσκεται ήδη σε κάποια ενεργειακή κατάσταση υψηλότερη της θεμελιώδους, η συνάντησή με ένα φωτόνιο μπορεί να προκαλέσει την αποδιέγερσή του, οπότε το φωτόνιο σκεδάζεται με υψηλότερη συχνότητα ( $\Delta\nu$  θετικό). Η μορφή του φάσματος στην πλευρά όπου η συχνότητα είναι χαμηλότερη από αυτή του διεγείροντος φωτός ( $\Delta\nu$  αρνητικό – γραμμές Stokes) αποτελεί το αντικατοπτρικό είδωλο της μορφής του φάσματος που κείται στην άλλη πλευρά της γραμμής Rayleigh ( $\Delta\nu$  θετικό – γραμμές anti-Stokes), με τη διαφορά ότι οι εντάσεις των λαμβανομένων κορυφών για αρνητικό  $\Delta\nu$  είναι μεγαλύτερες από ό,τι για θετικό.

Οι μετατοπίσεις Raman είναι ισοδύναμες των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις μεταπτώσεις του σκεδάζοντος είδους, ανεξάρτητες της συχνότητας της διεγείρουσας ακτινοβολίας και χαρακτηριστικές του είδους που σκεδάζει.

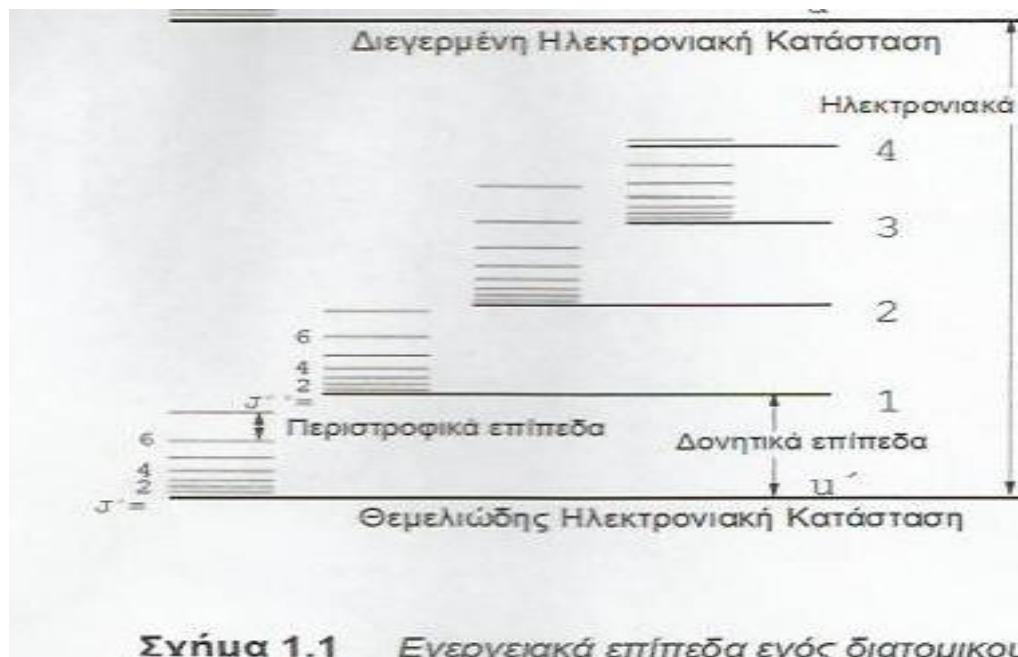
Κάθε χημικό είδος λοιπόν, δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό. Γενικά, το φάσμα ενός είδους επηρεάζεται ελάχιστα από την ανάμιξη του με άλλα είδη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι μιας και το φάσμα αποτελείται συνήθως από καλά σχηματισμένες οξείες γραμμές (κορυφές), παραμένει ευδιάκριτο και αναγνωρίσιμο για σκοπούς ποιοτικής ανάλυσης. Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία IR, η μέθοδος Raman είναι πολύ εύκολα εφαρμόσιμη και σε υγρά μέσα. Σε συστήματα όπου συμβαίνουν χημικές αλληλεπιδράσεις, η παρουσία νέων χημικών ειδών μπορεί να ανιχνευθεί με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα. Η μέθοδος δε διαταράσσει καταστάσεις χημικής ισορροπίας, δίνοντας έτσι πληροφορίες για χημικώς κινητικά είδη τα οποία δε θα μπορούσαν με κανένα τρόπο να γίνουν αντιληπτά με τις συνήθεις αναλυτικές μεθόδους. Έτσι, είναι προφανώς το πιο ισχυρό διαθέσιμο μέσο μελέτης ιοντικών ειδών και της ισορροπίας τους σε υδατικά διαλύματα ή τήγματα. Καθώς η ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής Raman προσεγγιστικά αναλογεί στην κατ' όγκον συγκέντρωση του μελετούμενου είδους, μετρήσεις σχετικών εντάσεων Raman παρέχουν τη βάση και για ποσοτική ανάλυση.

## 1.2 Αλληλεπίδραση Ύλης και Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας Μοριακά Φάσματα

Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία οι τιμές της ενέργειας ενός μορίου λόγω περιστροφής του, δόνησης των ατόμων του και κίνηση των ηλεκτρονίων του, δεν είναι τυχαίες, αλλά καθορίζονται από μια σειρά επιτρεπόμενων για το μόριο ενεργειακών επιπέδων<sup>1</sup>. Αν ένα μόριο βρεθεί υπό την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου μιας ακτινοβολίας συχνότητας  $\nu_0$ , μεταφορά ενέργειας μεταξύ της ακτινοβολίας και του μορίου πραγματοποιείται μόνο στην περίπτωση που ικανοποιείται η συνθήκη

$$\Delta E = E'' - E' = h\nu_0 \quad (1.1)$$

όπου  $E'$  και  $E''$  είναι οι ενέργειες δυο καταστάσεων του μορίου και  $h$  είναι η σταθερά Planck. αν  $E'' > E'$ , το μόριο απορροφά ακτινοβολία με συχνότητα  $\nu_0$  διεγειρόμενο από την  $E'$  στην  $E''$  και εκπέμπει ακτινοβολία με την ίδια συχνότητα επιστρέφοντας στην αρχική του κατάσταση.



Σχήμα 1.1 Ενεργειακά επίπεδα ενός διατομικού

Στο σχήμα 1.1 αναπαριστώνται τα ενεργειακά επίπεδα ενός διατομικού μορίου και κάποιες από τις μεταπτώσεις μεταξύ αυτών. Οι μεταπτώσεις οι οποίες απαιτούν τη μικρότερη ενέργεια είναι αυτές μεταξύ των περιστροφικών επιπέδων του μορίου ( $1-10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) και εντοπίζονται στην περιοχή των μικροκυμάτων. Οι μεταπτώσεις μεταξύ δονητικών επιπέδων απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια, αφού τα επίπεδα αυτά απέχουν περισσότερο μεταξύ τους και εντοπίζονται στην περιοχή του υπέρυθρου ( $10^2-10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Τα πιο απομακρυσμένα μεταξύ τους ενεργειακά επίπεδα είναι τα ηλεκτρονιακά με αποτέλεσμα η εκπομπή ή απορρόφηση ενέργειας κατά τις μεταπτώσεις τους να βρίσκεται στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους. Οι μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων ενός μορίου δεν είναι όλες επιτρεπτές, αλλά καθορίζονται από ειδικούς κανόνες επιλογής. Στα φάσματα UV-vis, IR και Raman οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται είναι αποτέλεσμα υπέρθεσης των διαφορετικών ειδών μεταπτώσεων που περιγράφηκαν νωρίτερα. Έτσι, μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση συνοδεύεται από όλες τις δονητικές μεταπτώσεις που περικλείει, οι

οποίες με τη σειρά τους συνοδεύονται από τις αντίστοιχες περιστροφικές.

Στην παρούσα εργασία λήφθηκαν *δονητικά φάσματα raman* και *φάσματα raman συντονισμού* (resonance raman) και γι' αυτό το λόγο παρακάτω θα αναπτυχθούν οι αρχές που διέπουν αυτά τα φαινόμενα.

### 1.3 Σκέδαση RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman ασχολείται με το φαινόμενο της μεταβολής της συχνότητας του προσπίπτοντος σε ένα μόριο φωτός κατά την ανελαστική σκέδαση αυτού. Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος στην περιοχή του ορατού προσπέσει πάνω σε ύλη, μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα μόρια που την αποτελούν με αποτέλεσμα την απορρόφηση ή τη σκέδαση φωτός από αυτά.

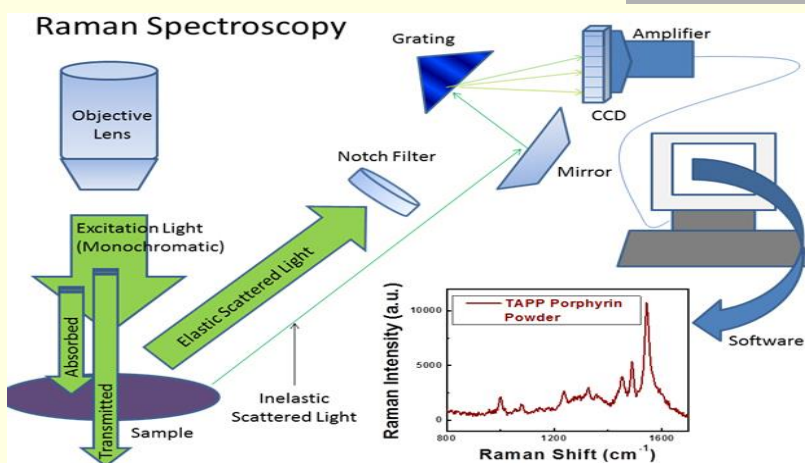
Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία διαδίδεται προς όλες τις επιτρεπόμενες από τη γεωμετρία του σκεδάζοντος μέσου κατευθύνσεις με ένταση σημαντικά χαμηλότερη από την προσπίπτουσα. Θεωρώντας ότι το προσπίπτον φως αποτελείται από ένα ρεύμα φωτονίων ενέργειας  $h\nu_0$ , η σκέδασή του μπορεί πολύ απλά να αναπαρασταθεί με συγκρούσεις αυτών των φωτονίων με ένα μόριο. Η διατήρηση της ενέργειας ενός φωτονίου στα αρχικά της επίπεδα μετά από μια τέτοια σύγκρουση χαρακτηρίζει το φαινόμενο που ονομάζεται *ελαστική σκέδαση Rayleigh*, ενώ αντίθετα η μεταβολή της αρχικής ενέργειας του φωτονίου είναι το κύριο χαρακτηριστικό ενός άλλου τρόπου σκέδασης, ο οποίος ονομάζεται *ανελαστική σκέδαση Raman*.

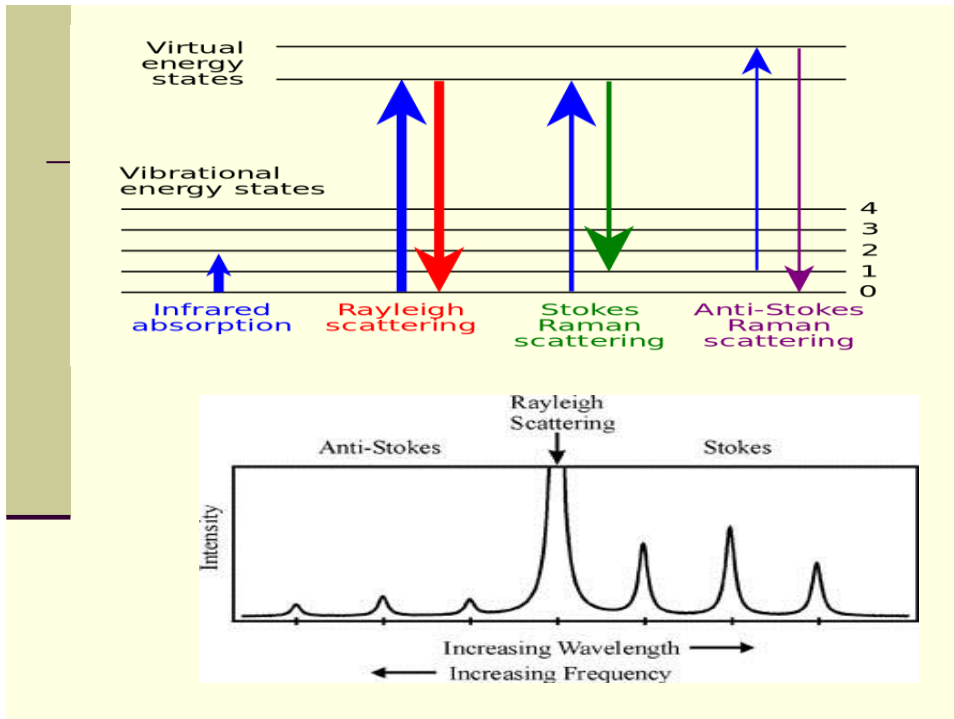
Η σκέδαση είναι ένα ιδιαίτερα ασθενές φαινόμενο. Αξιοσημείωτο είναι ότι μόλις το 0.01% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σκεδάζεται υπό τη μορφή σκέδασης Rayleigh, ενώ ακόμα μικρότερο ποσοστό (0.0001%) προκαλεί σκέδαση Raman. Η διαφορά των συχνοτήτων σκεδαζόμενου και προσπίπτοντος φωτός ( $\nu_s - \nu_0 = \Delta\nu$ ) ονομάζεται *συχνότητα* (ή μετατόπιση / shift) *Raman* και μπορεί να είναι θετική ή αρνητική. Πράγματι, κάποιες από τις συγκρούσεις έχουν ως συνέπεια την κβαντισμένη μετάβαση του μορίου σε ένα υψηλότερο ενεργειακά επίπεδο από το αρχικό με ταυτόχρονη απώλεια ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου και σκέδασή του με χαμηλότερη συχνότητα ( $\nu_0 - \nu$ ) από την αρχική ( $\Delta\nu$  αρνητικό - περιοχή γραμμών *Stokes*). Αν το μόριο βρίσκεται ήδη σε μια ενεργειακή κατάσταση διαφορετική της θεμελιώδους, η αλληλεπίδρασή του με ένα φωτόνιο μπορεί επίσης να προκαλέσει την κβαντισμένη ενεργειακή του μετάβαση σε χαμηλότερο επίπεδο αυτή τη φορά,

ενώ αντίθετα το προσπίπτον φωτόνιο, έχοντας κερδίσει ενέργεια, σκεδάζεται με υψηλότερη συχνότητα ( $\nu_0 + \nu$ ) ( $\Delta\nu$  θετικό - περιοχή γραμμών *anti-Stokes*).

Είναι γνωστό ότι σε κατάσταση θερμοκρασιακής ισορροπίας ο πληθυσμός των υψηλότερων ενεργειακά επιπέδων ενός μορίου είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο των χαμηλότερων, μειούμενος εκθετικά σε σχέση με αυτόν του θεμελιώδους (κατανομή *Boltzmann*). Έτσι, τα φάσματα *Raman* εμφανίζουν στην περιοχή των γραμμών *Stokes* κορυφές με εντάσεις ισχυρότερες από τις αντίστοιχες της περιοχής *anti-Stokes*. Αφού μάλιστα και οι δυο περιοχές δίνουν τις ίδιες πληροφορίες, συνηθίζεται να καταγράφεται μόνο η περιοχή *Stokes* του φάσματος.

## Οργανολογία RAMAN





## Εφαρμογές

- Παρέχει δυνατότητα ταύτησης σύνθετων δειγμάτων
- Παρέχει πληροφορίες ταυτοποίησης συμπληρωματικές του IR

## Δυνατότητες

- Απαιτεί μικρή κατεργασία δείγματος
- Είναι μη καταστροφική τεχνική
- Δεν είναι καθιερωμένη σε ποσοτικούς προσδιορισμούς