

Wykład II
Absorpcja w podczerwieni i spektroskopia
Ramana

Informacji o energii drgań sieci krystalicznej dostarczają m.in. dwa rodzaje spektroskopii

1. Spektroskopia IR

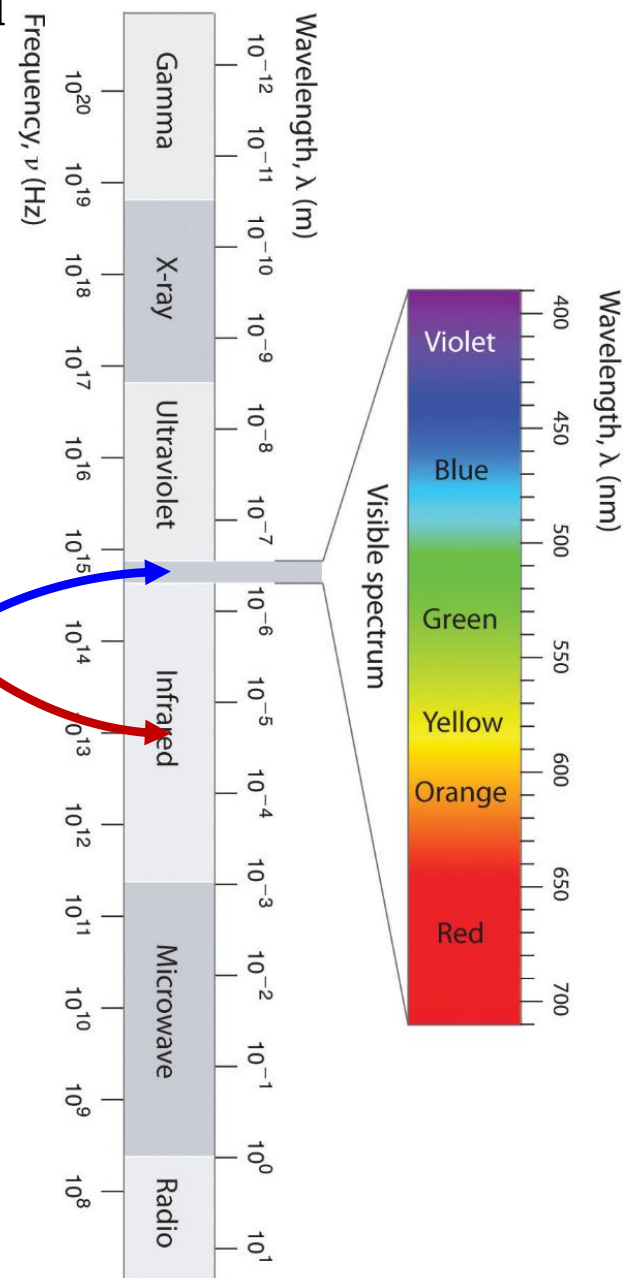
$$\Delta E = h\nu$$

Fotony promieniowania muszą mieć energię, która pokrywa się z energią przejść oscylacyjnych molekuly. Stosowane źródła światła muszą emitować promieniowanie IR.

2. Spektroskopia rozpraszania Ramana

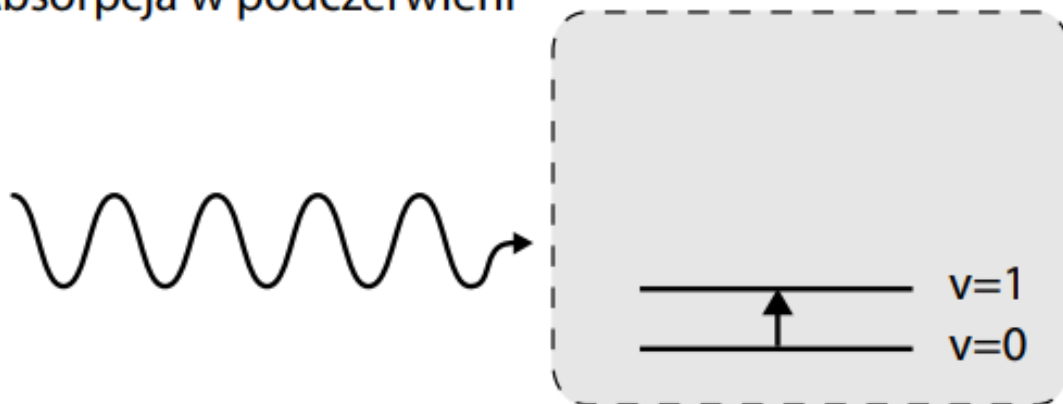
$$\Delta E \neq h\nu$$

Mierzymy zmianę energii promieniowania padającego będącą skutkiem rozpraszania. Stosowane źródła światła mogą emitować promieniowanie o różnych długościach fali.



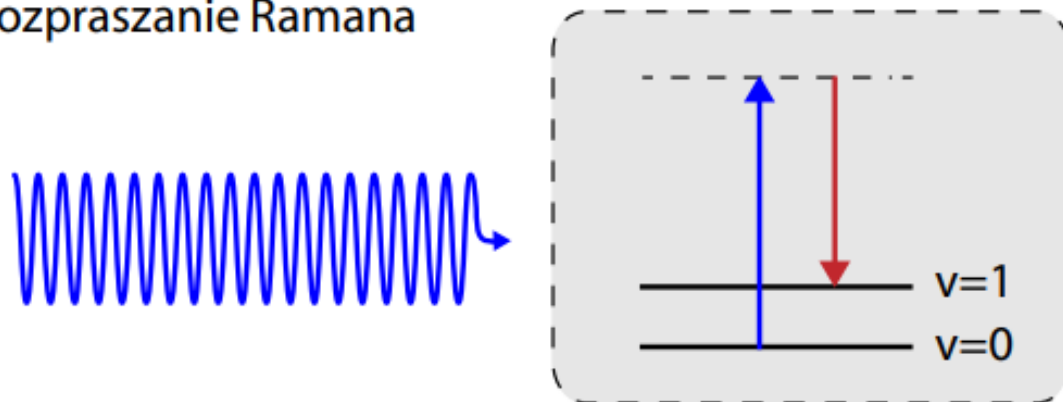
Informacji o energii drgań sieci krystalicznej dostarczają metody spektroskopowe

A) Absorpcja w podczerwieni

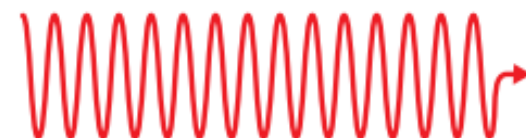


$$\Delta E = h\nu$$

B) Rozpraszanie Ramana



$$\Delta E \neq h\nu$$



Spektrum fal elektromagnetycznych

Spectral region	VHF	UHF	Microwave	Infrared	Visible	Ultraviolet	X-rays	γ-rays
Common usage	NMR	EPR	rotational transitions	vibrational transitions	electronic transitions	ionisation	nuclear effects	
Frequency (Hz)	5×10^8	3×10^{10}	3×10^{11}	3×10^{13}	6×10^{14}	1.2×10^{15}	3.0×10^{17}	1.5×10^{19}
Wavelength	0.6 m	1 cm	1 mm	10 μm	500 nm	250 nm	1 nm	20 pm
Wavenumber (cm ⁻¹)	0.017	1.0	10.0	1000	20,000	40,000	1.0×10^7	5.0×10^8
Single photon energy (eV)	2.07×10^{-6}	1.24×10^{-4}	1.24×10^{-3}	1.24×10^{-1}	2.5	5.0	1.24×10^3	6.2×10^4
Photon energy (kJ mol ⁻¹)	2.03×10^{-4}	1.20×10^{-2}	1.20×10^{-1}	12.0	239	479	1.2×10^5	6×10^6

1 cm^{-1} odpowiada $1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$

Pokażemy, że Relacja $\text{cm}^{-1} - \text{eV}$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

$$1 \text{ J} = \frac{hc}{\lambda} = hc \nu = 6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot \nu \left[\frac{\text{J} \cdot \cancel{\text{s}} \cdot \frac{\text{m}}{\cancel{\text{s}}}}{\text{m}} \right] =$$

$$= 19.89 \cdot 10^{-26} \cdot \nu \left[\text{J} \cdot \text{m} \right] =$$

$$= \frac{19.89 \cdot 10^{-26} \cdot \nu \left[\text{eV} \cdot \text{m} \right]}{1.6 \cdot 10^{-19}} =$$

$$= 12.43 \cdot 10^{-7} \cdot \nu \cdot 10^2 \left[\text{eV} \cdot \text{cm} \right] =$$

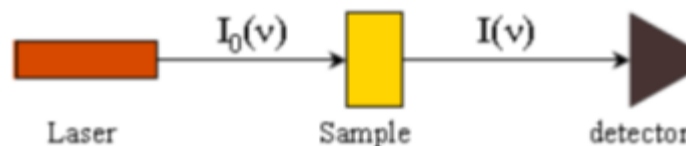
$$\approx 1.24 \cdot 10^{-4} \cdot \nu \left[\text{eV} \cdot \text{cm} \right]$$

Foton o $\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$ ma energię $1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$

IR vs Raman

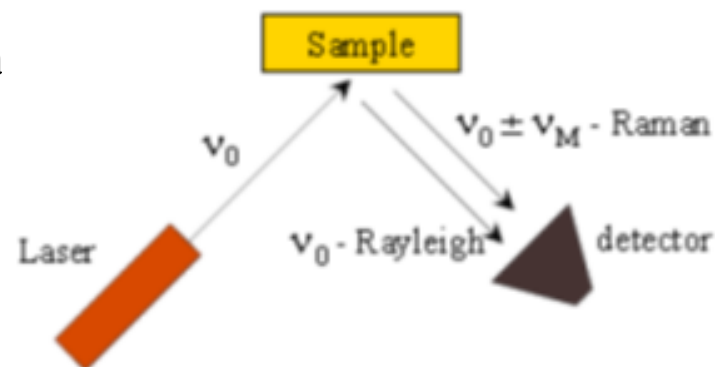
Spektroskopia IR

- Zmiana momentu dipolowego (μ) cząsteczki, podczas jej drgań



Spektroskopia Ramana

- Zmiana polaryzowalności (α) cząsteczki (oscyłujący dipol wyindukowany falą em. światła lasera)
- Wyindukowany dipol emituje promieniowanie elektromagnetyczne
- Jeśli taki dipol ulega deformacji, możliwe jest rozpraszanie nieelastyczne (Raman)
- Jeśli nie zmienia się, możliwe jest tylko rozpraszanie elastyczne (Rayleigha)



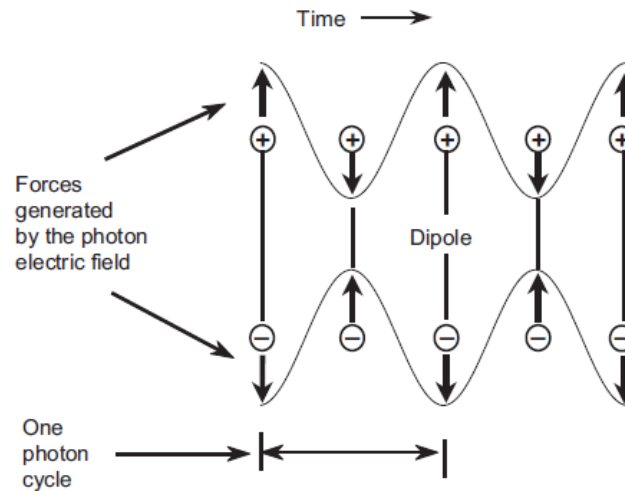
Spektra IR i Ramana: Intensywność vs częstości fali em.

Piki widoczne na spektrum dostarczają informacji o strukturze cząsteczek.

Na tej podstawie można zidentyfikować skład badanego związku.

Niektóre mody są aktywne w IR i w Ramanie.

Absorpcja w podczerwieni



Oscylujące pole elektryczne fali em. generuje oscylujące, skierowane przeciwnie do siebie siły, które działają na dodatnie i ujemne ładunki dipola. W efekcie moment dipolowy oscyluje w takt oscylacji pola elektrycznego fali em.

Zakłada się, że w otoczeniu cząsteczki pole elektryczne jest jednorodne, ponieważ długość fali promieniowania IR jest dużo większa niż rozmiary cząsteczek.

Wg mechaniki kwantowej absorpcja światła w IR jest możliwa tylko wtedy, gdy moment dipolowy μ zależy od drgań cząsteczki Q (w przybliżeniu dipolowym), tj. gdy

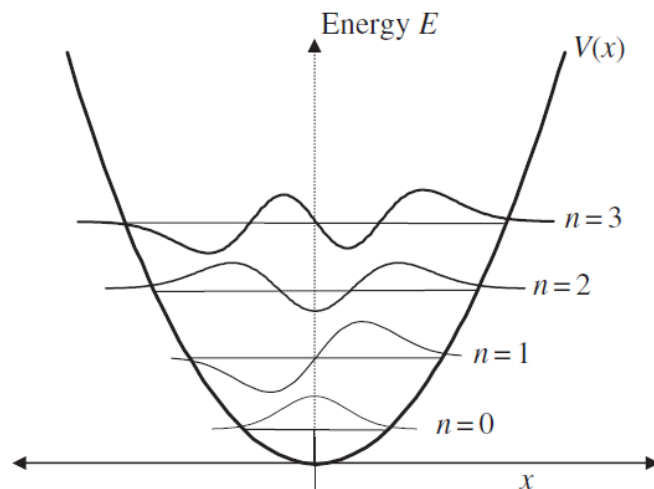
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$$

Absorpcja w podczerwieni

Spektroskopia absorpcyjna IR obejmuje promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu: 0.78 – 1000 μm . Najbardziej użyteczny jest region: 4000 – 500 cm^{-1} .

Region	Wavelength range (μm)	Wavenumber range (cm^{-1})
Near	0.78 - 2.5	12800 - 4000
Middle	2.5 - 50	4000 - 200
Far	50 - 1000	200 - 10

Reguły wyboru dla spektroskopii IR



- 1) Fotony promieniowania muszą mieć energię równą różnicy energii wibracyjnych poziomów energetycznych

$$h\nu = \Delta E$$

- 2) Przejście zachodzi tylko wtedy, gdy kwantowa liczba oscylacji $\mathfrak{N}$ zmienia się o 1, 2, 3...

$$\Delta \mathfrak{N} = +1$$

dla oscylatora harmonicznego

$$\Delta \mathfrak{N} = +1, +2, +3$$

dla oscylatora anharmonicznego

- 3) Przejścia między stanami kwantowymi $\mathbf{l}$ i $\mathbf{m}$ $\mathbf{l} \rightarrow \mathbf{1}$ są widoczne w spektroskopii IR tylko dla takich oscylatorów, w których w czasie drgania zmienia się moment dipolowy molekuly,

czyli $\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0$

Rozpraszanie światła: Raman i inni

- 1923 – zwrócenie uwagi, że w promieniowaniu rozproszonym powinny się pojawiać obok fotonów $h\nu_0$ fotony o częstościach różnych od częstości promieniowania padającego (*Smekal*)
- 1925 – opracowanie kwantowomechanicznej teorii rozpraszania, która przewidywała, że wśród rozproszonych fotonów znajdują się nie tylko fotony $h\nu_0$, lecz także fotony o częstościach $\nu_0 \pm \nu_{osc,rot}$ (*Kramers* i *Heisenberg*)
- 1927 – opracowanie kwantowomechanicznej teorii rozpraszania (*Dirac*)



Efekt odkryty w r. 1928 przez Chandrasekhra Venkata Ramana: użył Słońca jako źródła światła, teleskopu jako kolektora i oczu jako detektora.

C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, 121 (3048), 501, March 31, 1928

Nobel 1930 – za „Odkrycie rozpraszania światła połączonego ze zmianą długości fali”

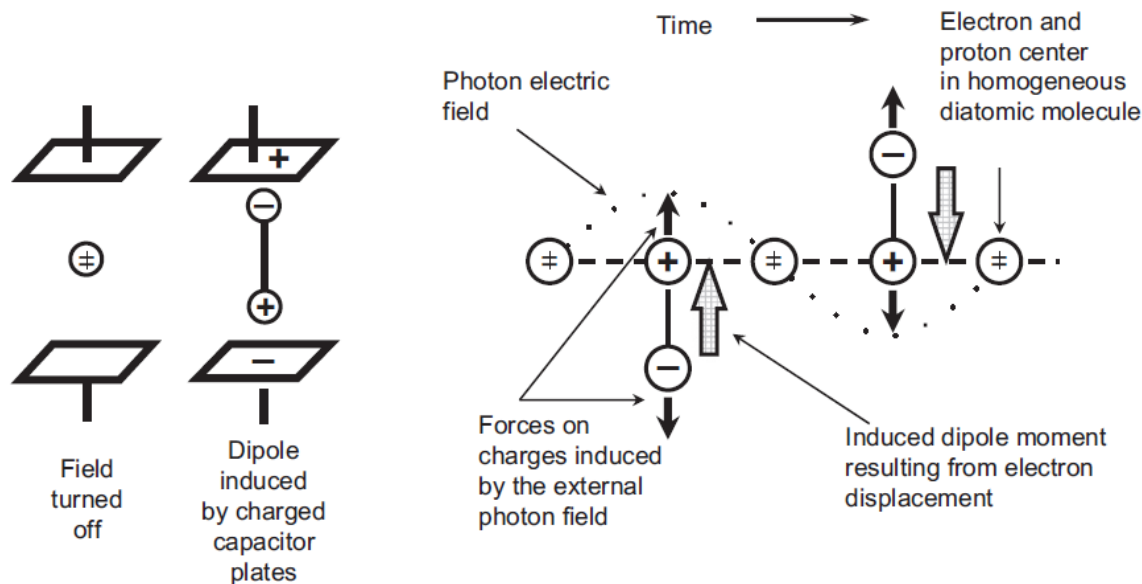
Rozpraszanie Ramana

Rozpraszanie światła polega na emisji światła przez oscylujące dipole wyindukowane przez pole elektryczne fali em. Wyindukowane dipole powstają gdy chmura elektronowa cząsteczki niepolarnej ulega deformacji przez zewnętrzne pole elektryczne fali em. Zdolność do tej deformacji nazywa się polaryzowalnością α cząsteczek.

Moment dipolowy:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

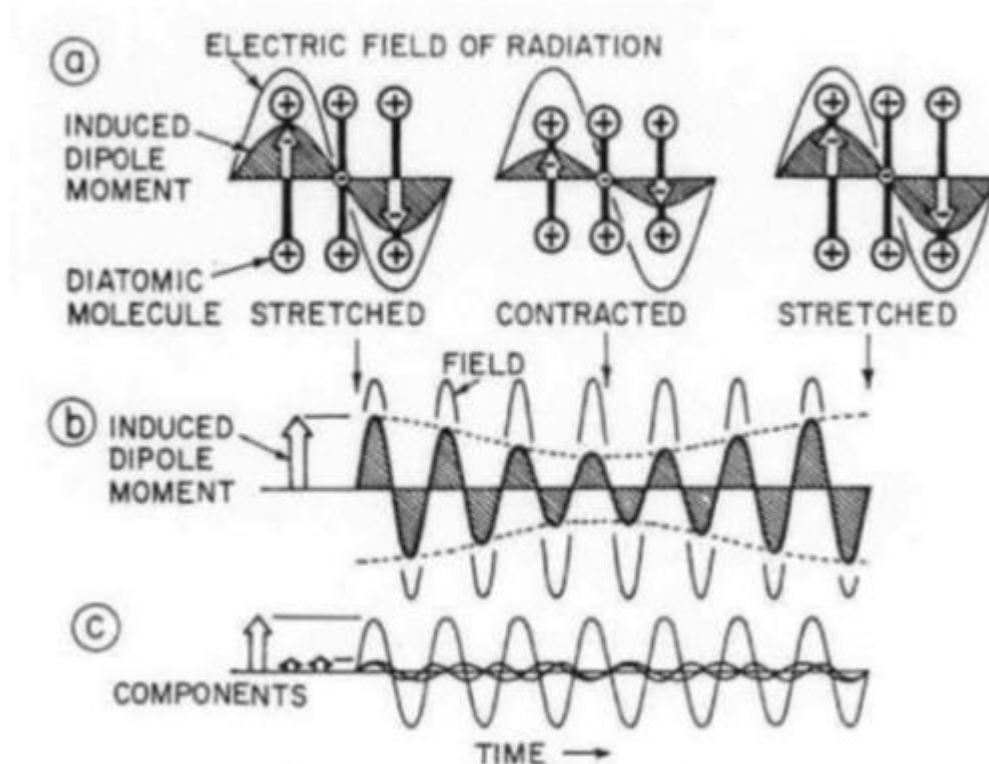
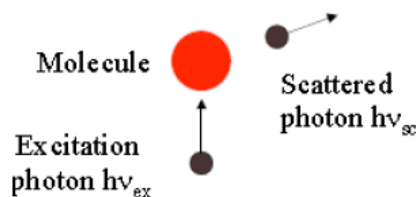
Mechanizm generowania indukowanego momentu dipolowego cząsteczki niepolarnej



Warunek wystąpienia rozpraszania Ramana:

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

Rozpraszanie Ramana



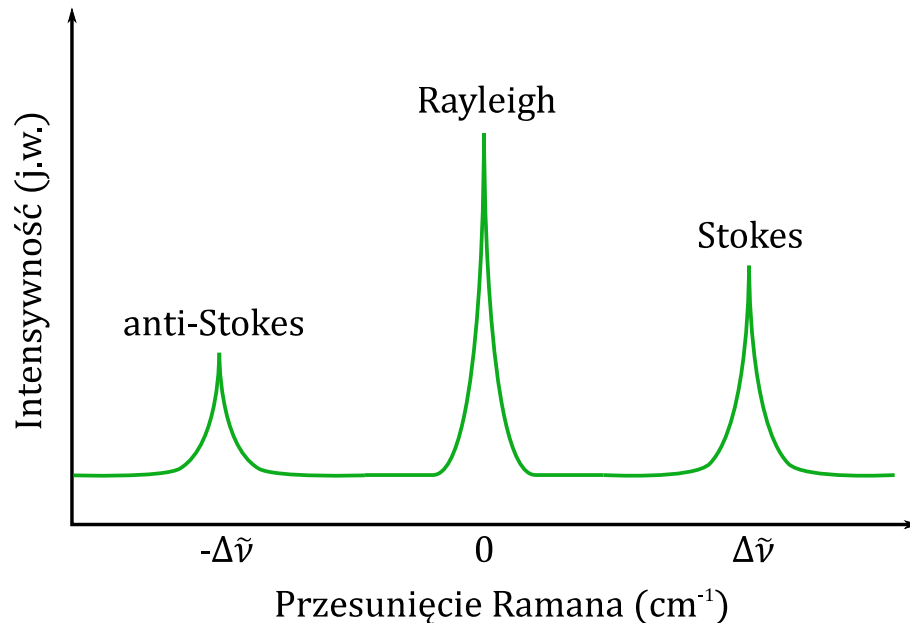
a) Klasyczna teoria rozpraszania Ramana dla molekuły dwuatomowej, gdzie „+” oznacza ładunek protonów a „-”, środek ciężkości elektronów. Elektrony przemieszczają się na skutek pola elektrycznego fali elektromagnetycznej i generowany jest moment dipolowy, który jest modyfikowany na skutek zmiany długości wiązania podczas drgań molekuły. Rys. b przedstawia ten moment dipolowy jako falę modulowaną amplitudowo. Składowa modulująca amplitudę (rys. c) jest źródłem promieniowania rozproszonego Ramana.

Widmo Ramana

W spektroskopii Ramana przeprowadza się pomiary widm Ramana, czyli zależności intensywności rozproszonego promieniowania od tzw. przesunięcia Ramana (ang. *Raman shift*) $\Delta\tilde{\nu}$, które definiuje się jako:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda'} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

gdzie λ_0 jest długością fali światła padającego na próbkę (np. z lasera), natomiast λ' to długość fali promieniowania rozproszonego o częstotliwości ω .



$$\tilde{\nu}_k = \frac{1}{\lambda_k} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

$$1\text{cm}^{-1} = 1.24 \cdot 10^{-4}\text{eV}$$

Rozpraszanie Ramana

Źródło rozpraszania Stokesa i anty-Stokesa:

Polaryzowalność molekuly zależy od długości wiązań. Krótsze wiązania trudniej ulegają polaryzacji, dłuższe- łatwiej. Zatem polaryzowalność oscyluje z taką samą częstotliwością jak częstotliwość z którą oscyluje molekula.

Rozpraszanie Brillouine'a

Podobnie jak rozpraszanie Ramana, jest rozpraszaniem nieelastycznym ale na fononach akustycznych. Wymagany jest interferometr Fabry-Perota, ponieważ częstości fononów akustycznych mieszczą się w zakresie pojedynczych cm^{-1} .

Raman – teoria makroskopowa

Pole elektryczne fali e.m. $E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$ indukuje moment dipolowy.

$$\mu = \alpha_0 E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad \alpha_0 - \text{polaryzowalność}$$

Polaryzowalność, czyli zdolność do przemieszczania się elektronów względem jąder w polu elektrycznym zależy od odległości między jądrami atomów cząsteczki w danej chwili i jest funkcją współrzędnej normalnej drgania Q . Współrzędna normalna opisuje przemieszczanie się wszystkich jąder atomów cząsteczki w czasie drgania wokół ich położenia równowagi.

Drgania normalne molekuly opisuje równanie:

$$Q_k = Q_k^0 \cos 2\pi\nu_k t$$

Polaryzowalność zmienia się na skutek drgań

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \quad \longrightarrow \quad \text{dla małej amplitudy drgań:}$$

$$\mu = \alpha E = \alpha_0 E_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k E + \dots$$

Raman – teoria makroskopowa

Ograniczamy się do pierwszego rzędu rozwinięcia:

$$\frac{\cos x \cos y = \cos(x+y) + \cos(x-y)}{2}$$

$$\mu = \alpha E = \alpha_0 E + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k E = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + E_0 Q_k^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cos 2\pi \nu_k t \cos 2\pi \nu_0 t$$

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t +$$

rozpraszanie elastyczne Rayleigha

$$+ \frac{1}{2} E_0 Q_k^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] +$$

rozpraszanie nieelastyczne anty-Stokesa

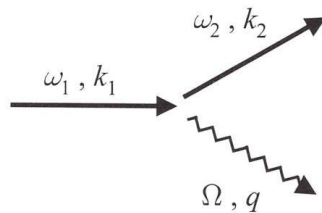
$$+ \frac{1}{2} E_0 Q_k^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] +$$

rozpraszanie nieelastyczne Stokesa

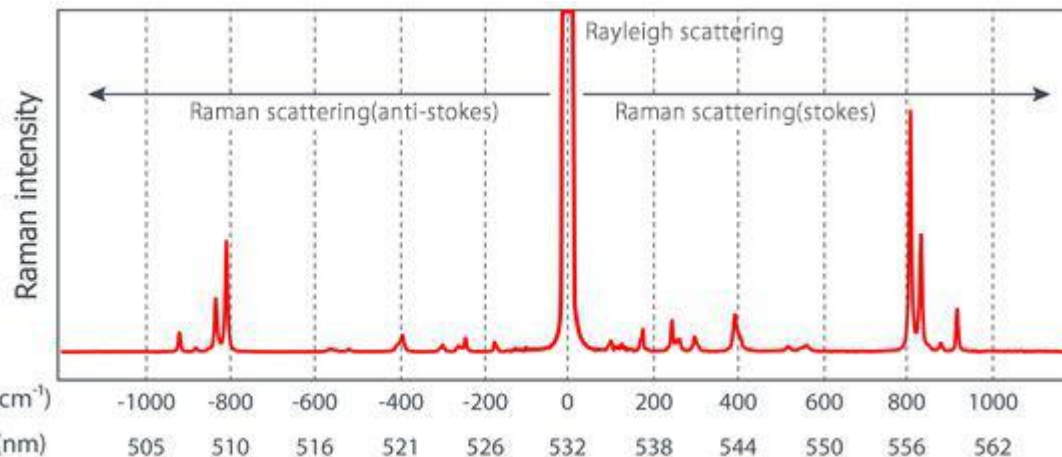
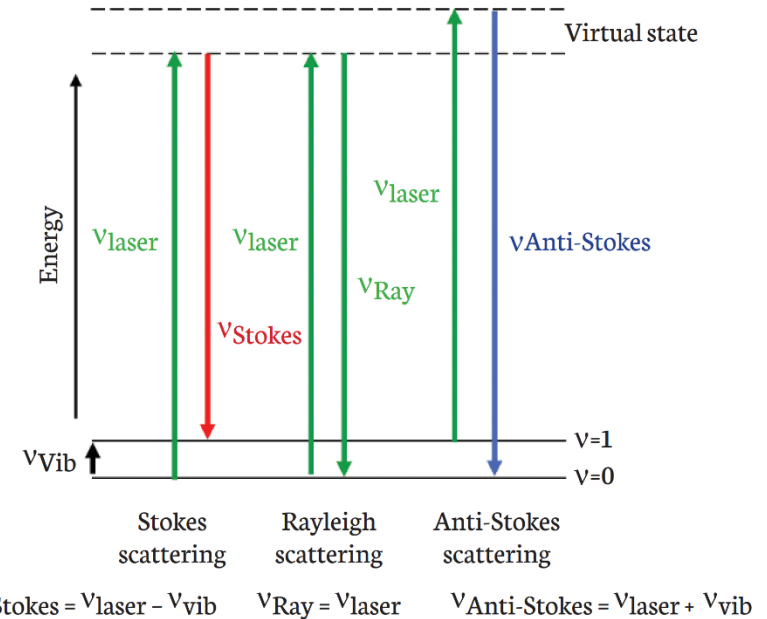
Rozpraszanie Ramana

- Rozpraszanie elastyczne (Rayleigha): $\nu_r \approx \nu_{eksc}$
- Brak transferu energii cząsteczka-foton
- Rozpraszanie nieelastyczne (Ramana): $\nu_r \neq \nu_{eksc}$
- Transfer energii cząsteczka-foton

Stokes



200-4000 cm^{-1}



$$I_R \propto \nu^4 I_o N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2$$

$$\tilde{\nu}_k = \frac{1}{\lambda_k} [\text{cm}^{-1}]$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

Teoria makroskopowa

Klasyczna teoria dobrze przewiduje, że:

- intensywność linii Ramana jest mniejsza od intensywności linii Rayleigha
- intensywność linii Ramana jest liniowo zależna od natężenia padającego światła

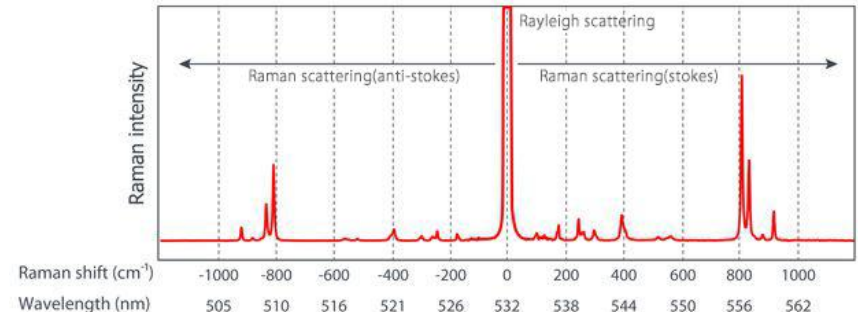
Intensywność sygnału Rayleigha jest ok. 10^3 razy mniejsza od intensywności światła pobudzającego, intensywność sygnału Ramana – ok. 10^6 razy mniejsza od intensywności światła pobudzającego.

Wg klasycznej teorii elektromagnetyzmu, drgający dipol jest źródłem promieniowania o natężeniu:

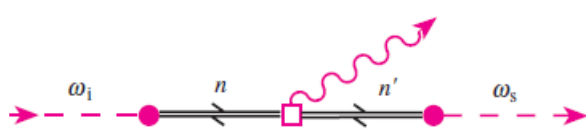
$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2$$

Stąd:

$$\frac{I(\text{Stokes})}{I(\text{anti-Stokes})} = \frac{(\nu_0 - \nu_k)^4}{(\nu_0 + \nu_k)^4},$$



Zatem natężenie linii Stokesa powinno być mniejsze od natężenia linii anty-Stokesa. Ten wynik nie zgadza się z doświadczeniem!



Teoria kwantowa

oscylator harmoniczny : $\Delta v = \pm 1$

Wg teorii kwantowej rozpraszanie Ramana tj. proces dwufotonowy, w którym jeden foton jest absorbowany a drugi emitowany równocześnie.

zderzenie nieelast.	zderzenie elastyczne	zderzenie nieelast.
$\Delta E_M > 0$	$\Delta E_M = 0$	$\Delta E_M < 0$
$v = v_0 - v_{vb} < v_0$	$v = v_0$	$v' = v_0 + v_{vb} > v_0$
Stokes	Rayleigh	Anti-Stokes

Wg teorii kwantowej, system ma ∞ wiele wirtualnych stanów. Molekuła jest wzbudzana do wirtualnego stanu, a następnie obsadza stan końcowy. Wzbudzenie do stanu wirtualnego jest możliwe dzięki fotonowi, który przenosi się z pola elektrycznego do cząsteczki („udekorowana molekuła”). Jak wynika z rysunku, energia fotonu nie musi być równa energii stanu wzbudzonego cząsteczki (najwyżej położona linia ciągła).

Teoria kwantowa

Zgodnie z mechaniką kwantową, intensywność linii anty-Stokesa zależy od obsadzenia fononami stanu wyjściowego. W przypadku rozpraszania anty-Stokesa wzbudzone są drgania z poziomów położonych wyżej, które są mniej obsadzone.

W niskich temperaturach obsadzenie stanów kwantowych fononami jest w przybliżeniu równe:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \cong e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} = e^{-\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}} \quad \tilde{\nu}_k = \frac{1}{\lambda_k}$$

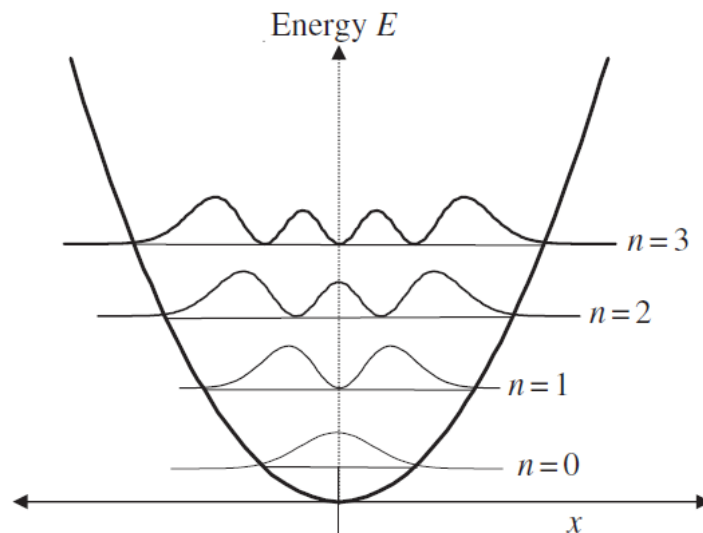
Natężenie linii anty-Stokesa rośnie ze wzrostem temperatury, bo obsadzenie stanów fononami rośnie. Z kolei natężenie linii Stokesa nie zależy od temperatury, bo to przejście nie zależy od stanu obsadzenia fononami. Stąd stosunek intensywności linii Stokesa do linii anty-Stokesa jest równe:

$$\frac{I(\text{Stokes})}{I(\text{anti} - \text{Stokes})} = \frac{(\nu_0 - \nu_k)^4}{(\nu_0 + \nu_k)^4} e^{hc\tilde{\nu}_k/kT}.$$

Korzystając z powyższego wzoru można wyznaczyć temperaturę próbki, mierząc widmo Stokesa i anty-Stokesa:

$$T = \frac{-\tilde{\nu}_k \times 1.43879}{[\ln\left\{\frac{I(\text{anti-Stokes})}{I(\text{Stokes})}\right\} + 4 \ln\left\{\frac{\nu_0 - \nu_k}{\nu_0 + \nu_k}\right\}]}$$

Reguły wyboru dla rozpraszania Ramana



Reguły wyboru:

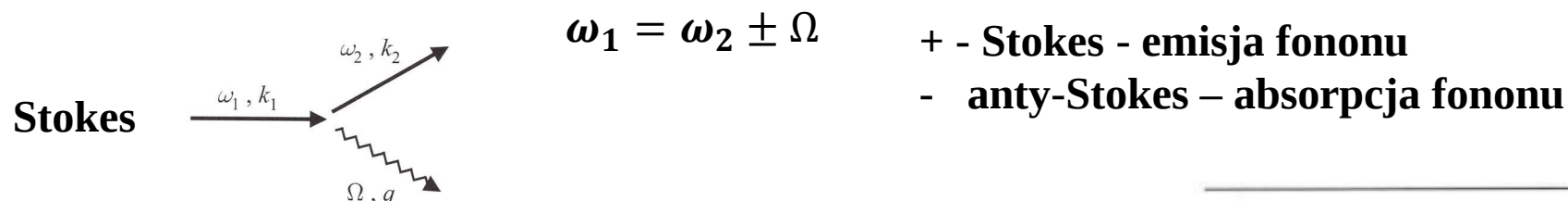
- Przejście musi nastąpić tak by kwantowa liczba oscylacji zmieniała się o 1:
 $\Delta n = \mp 1$
- Różnica energii fotonu padającego i rozproszonego musi pasować do różnicy poziomów oscylacyjnych

$$h\nu_0 - h\nu_R = \Delta E$$

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

Jakie fonony możemy obserwować w Ramanie?

Częstości fononów w kryształach są rzędu 10^{12} do 10^{13} Hz. To jest ok. dwa rzędy mniej od częstości fotonów z zakresu widzialnego. Ponieważ:



to maksymalne przesunięcie częstości fotonu nie będzie przekraczało ok. 1%.

Z zasady zachowania pędu dla rozpraszania Ramana:

$$k_1 = k_2 \pm q \quad |k_2| \approx |k_1| = \frac{n\omega}{c}$$

Największa możliwa wartość $|q| = |k_2 - k_1|$ będzie wtedy, gdy foton zostanie rozproszony w kierunku przeciwnym do padającej wiązki :

$$q = |k - (-k)| \approx \frac{2n\omega}{c}.$$

Typowa wartość $q \approx 10^7 m^{-1}$, tj. znacznie mniej od rozmiarów strefy Brillouina ($\sim 10^{10}$) m^{-1} . Zatem w nieelastycznym rozpraszaniu Ramana biorą głównie udział fonony o małym wektorze falowym.

Crystal	Transparency range (μm)	λ_g (μm)	n
Ge	1.8–23	1.8	4.00
Si	1.2–15	1.1	3.42
GaAs	1.0–20	0.87	3.16
CdTe	0.9–14	0.83	2.67
CdSe	0.75–24	0.71	2.50
ZnSe	0.45–20	0.44	2.41
ZnS	0.4–14	0.33	2.20

Jakie informacje niesie ze sobą widmo Ramanowskie?



**charakterystyczna
częstość**



skład materiału

e.g. MoS₂,
MoO₃

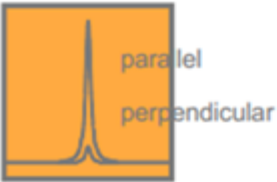


przesunięcie pik



**naprężenia,
ciśnienie**

e.g. Si 10 cm⁻¹ shift per
% strain



polaryzacja



**symetria
kryształu i
orientacja**

e.g. orientation of CVD
diamond grains

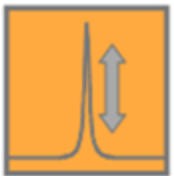


szerokość pik



jakość kryształu

e.g. amount of plastic
deformation



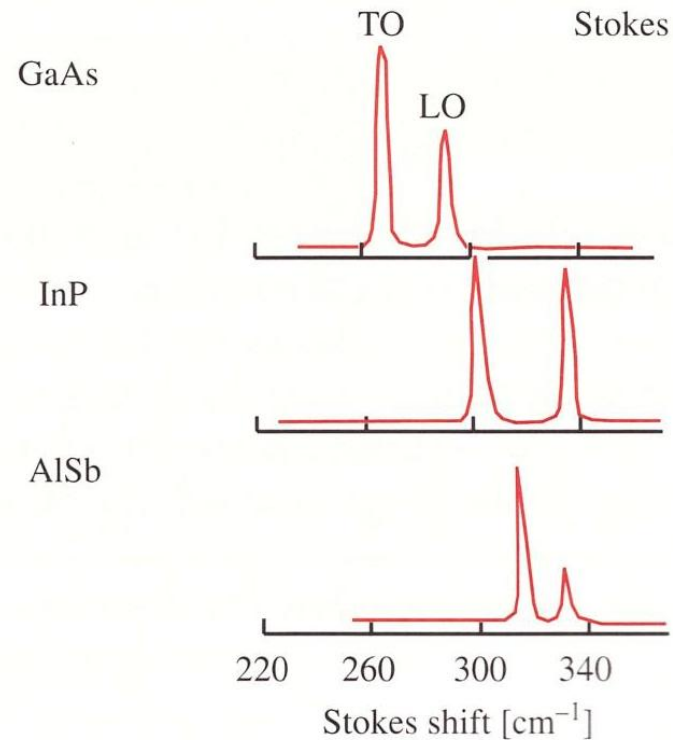
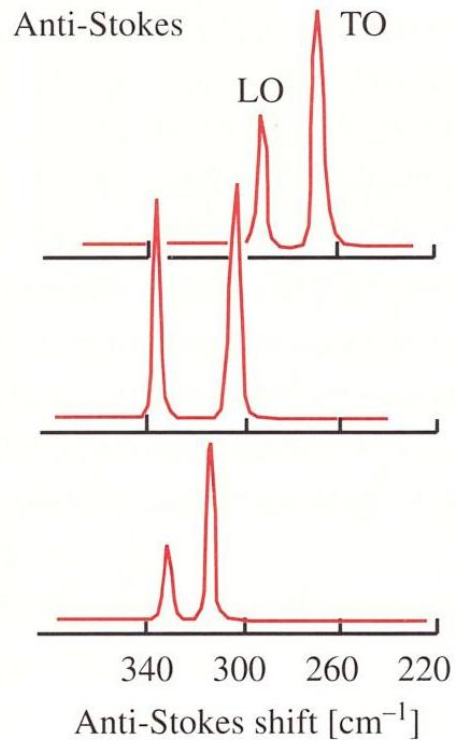
wysokość pik



ilość materiału

e.g. thickness of
transparent coating

Widma Ramana w półprzewodnikach polarnych



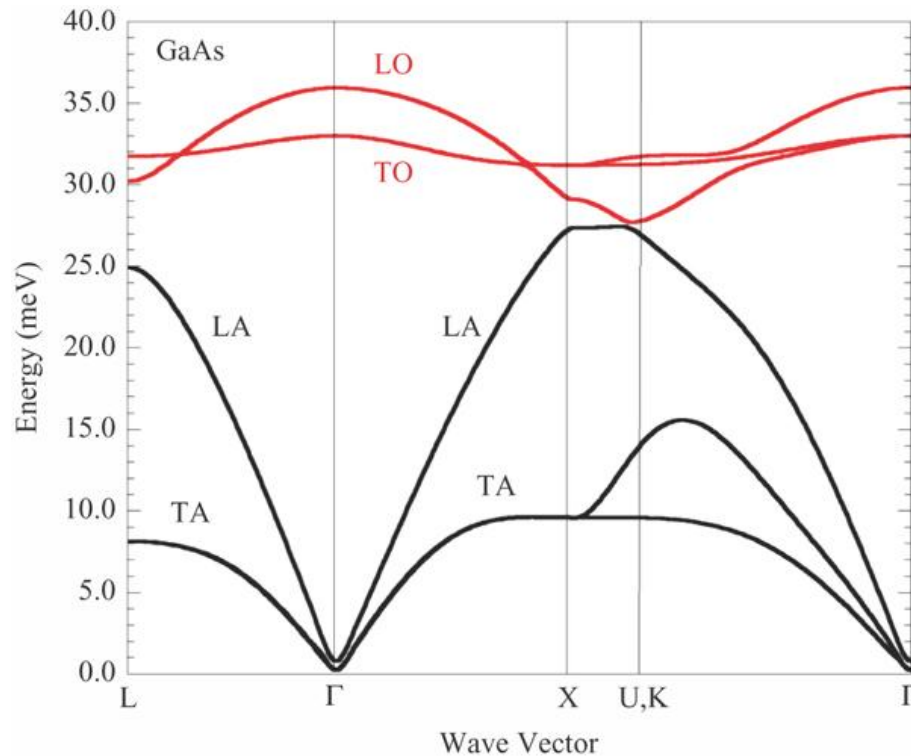
$$\left(\frac{\Omega_{LO}}{\Omega_{TO}}\right)^2 = \frac{\epsilon_{st}}{\epsilon_{\infty}}$$

$$\epsilon_{st} > \epsilon_{\infty}$$

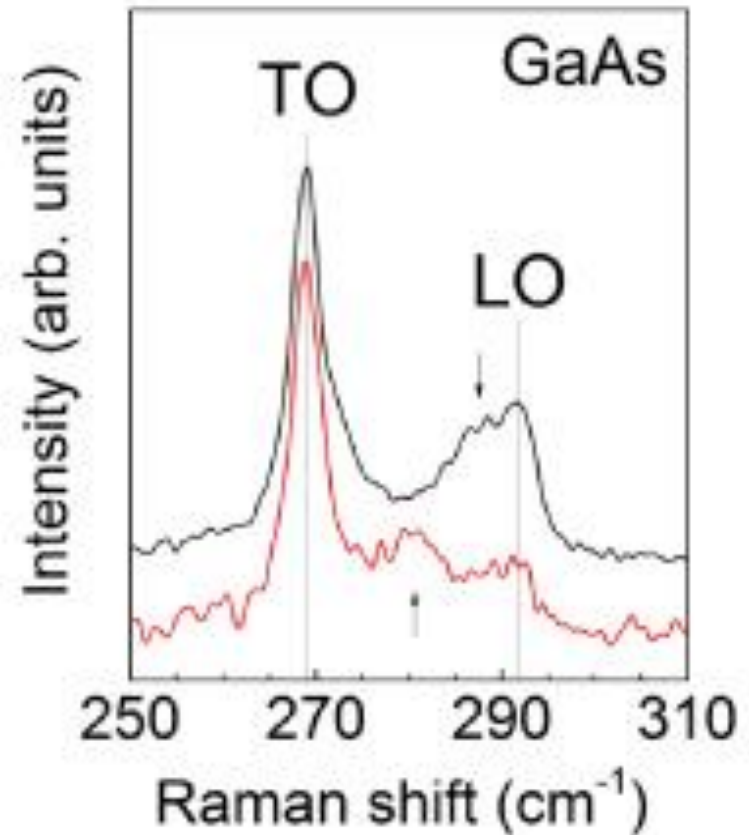


$$\Omega_{LO} > \Omega_{TO}$$

Pomiary widm Ramana – skład materiału

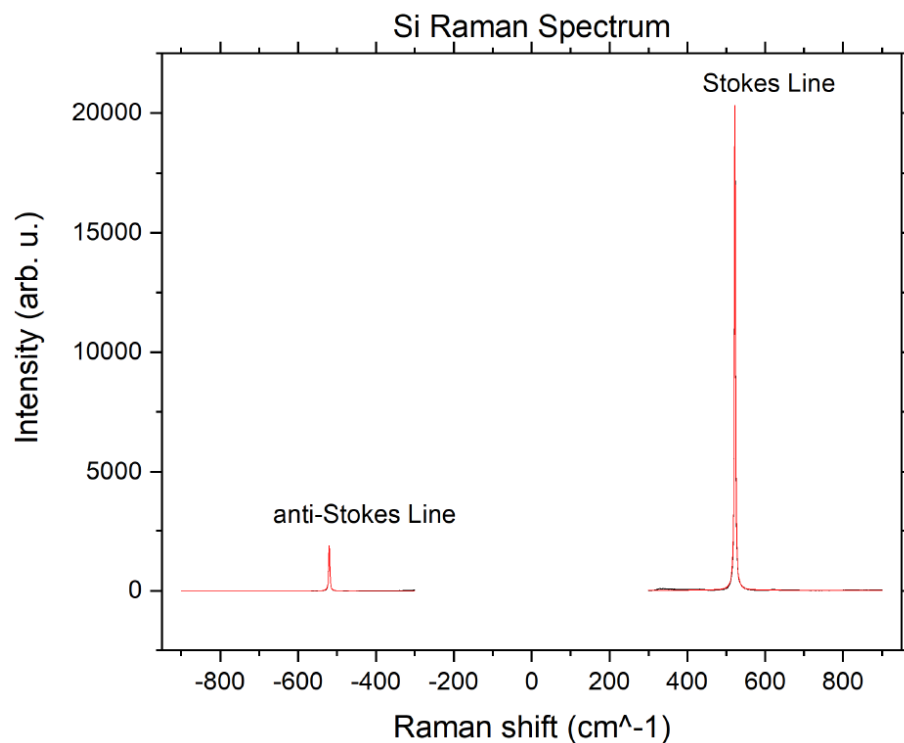


Phonon dispersion diagram for GaAs

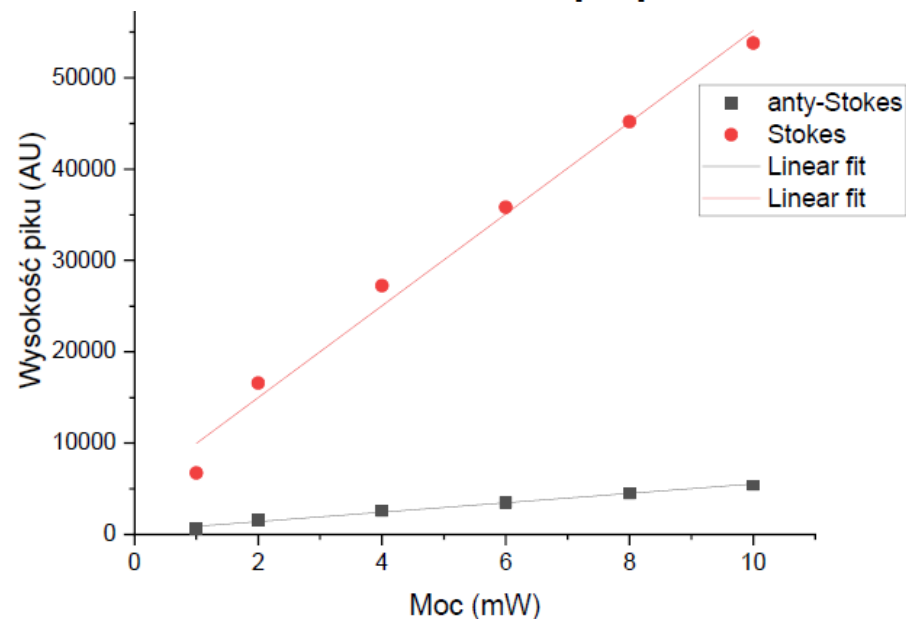
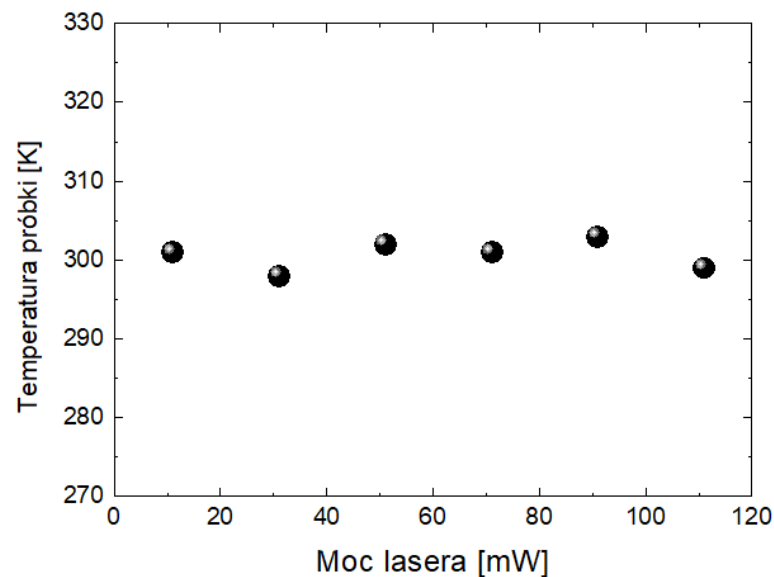


Raman spectrum for GaAs

Pomiary widm Ramana – temperatura próbki

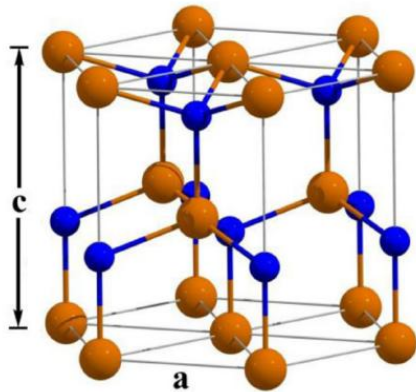


$$T = \frac{-\tilde{\nu}_k \times 1.43879}{\left[\ln \left\{ \frac{I(\text{anti-Stokes})}{I(\text{Stokes})} \right\} + 4 \ln \left\{ \frac{\nu_0 - \nu_k}{\nu_0 + \nu_k} \right\} \right]}$$

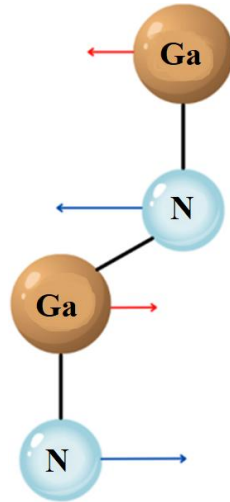


Pomiary widm Ramana – wyznaczanie naprężeń

Biaxial in-plane strain
(along a -axis):



E_2^{high} mode

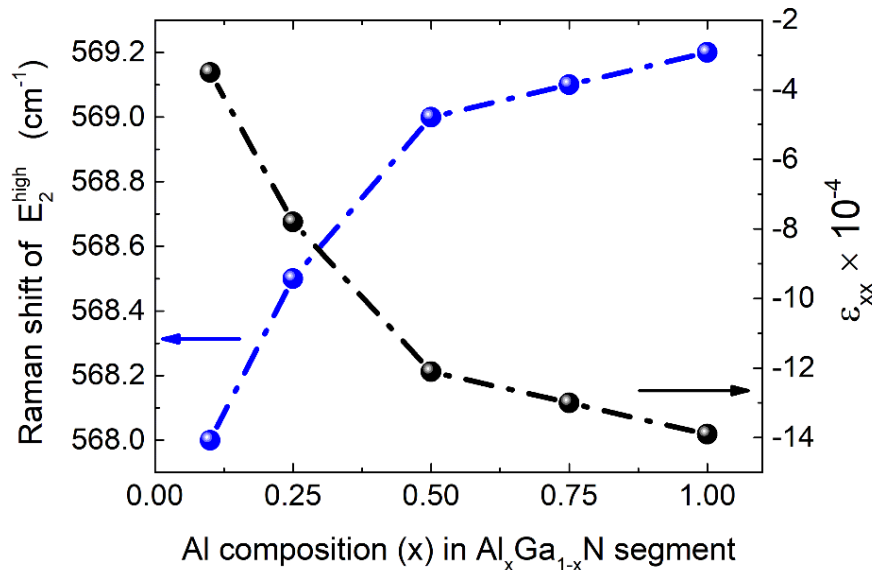


$$\varepsilon_{xx} = \frac{\Delta\omega}{2a - 2b \frac{C_{13}}{C_{33}}}$$

$\Delta\omega = \omega - \omega_0$ phonon mode's shift with respect to ω_0

a, b – phonon deformation potential parameters for E_2^{high} mode in GaN and AlN

C_{13} i C_{33} – elastic constants for GaN and AlN



$\varepsilon_{xx} < 0$ compressive strain

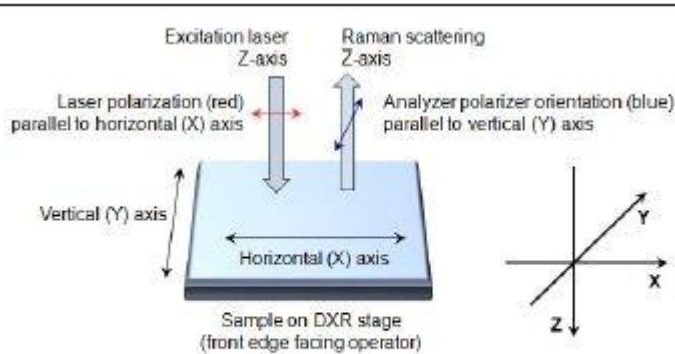
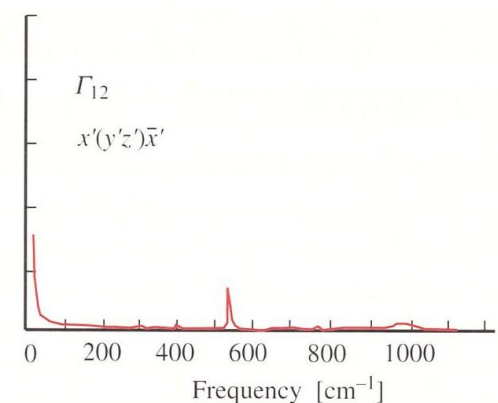
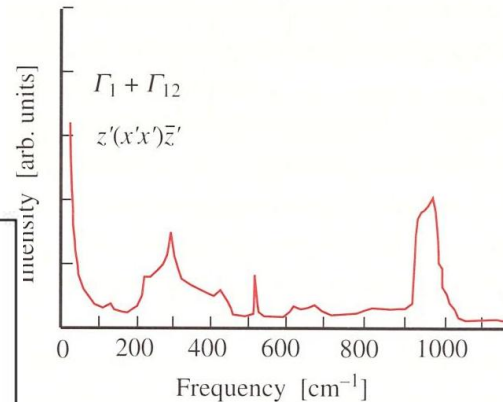
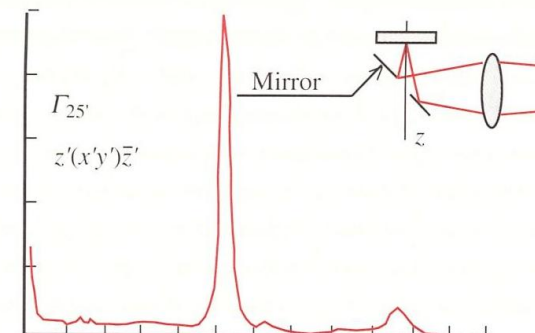
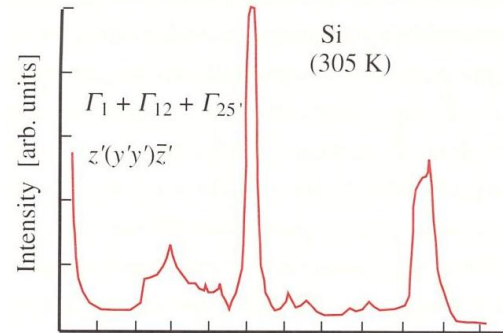
$\varepsilon_{xx} > 0$ tensile strain

Widma Ramana z polaryzacją

Notacja Porto:

a(b,c)d

- **a** kierunek propagacji lasera
- **b** kierunek polaryzacji lasera
- **c** kierunek polaryzacji rozproszonego światła Ramana
- **d** kierunek propagacji rozproszonego światła Ramana



• Porto notation: **Z (X Y) Z**
excitation axis { excitation polarization analyzer polarizer orientation } Raman scattering axis

W krysztalach kowalencyjnych (Si, Ge, diament) $\nu_{LO} = \nu_{TO}$

Widma Ramana z polaryzacją

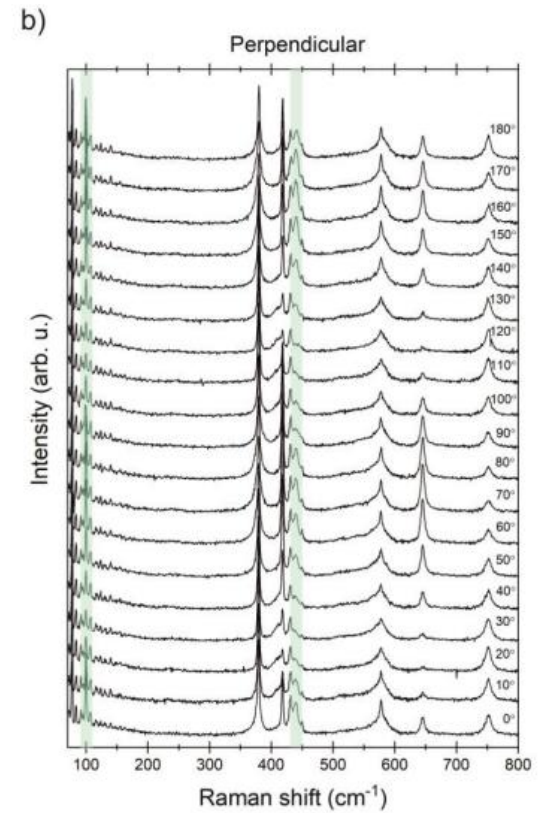
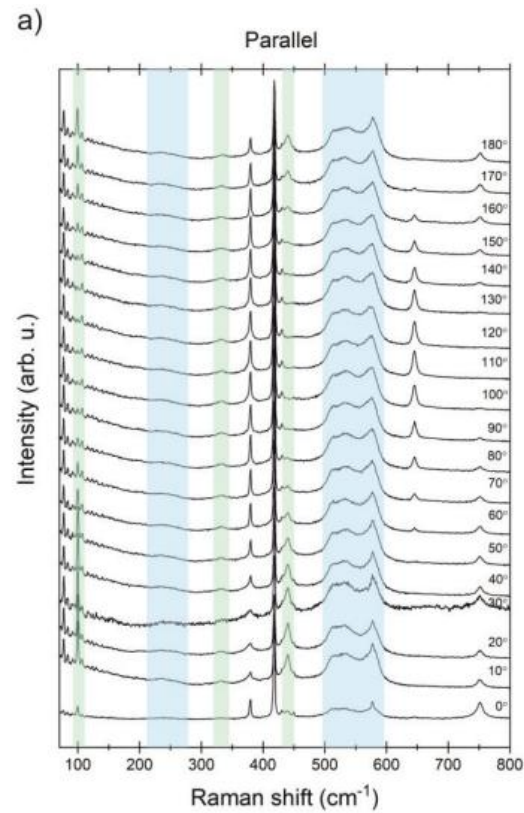
a-ZnO :Sb

Polaryzacja równoległa

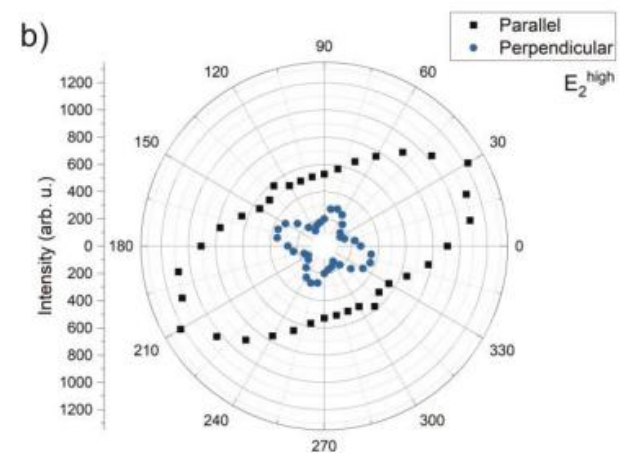
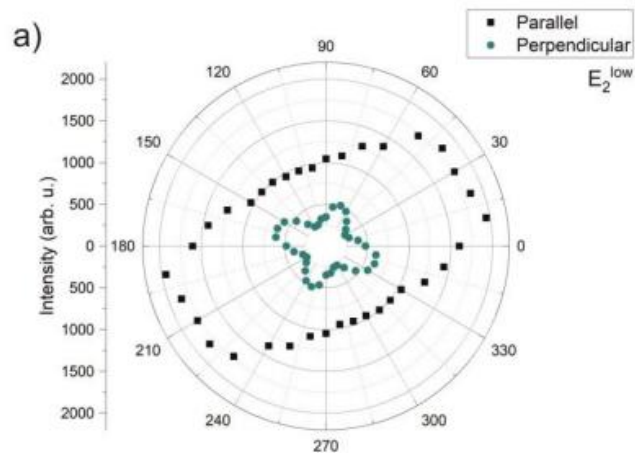
$y(x,x)\bar{y}$ and $y(z,z)\bar{y}$

Polaryzacja prostopadła

$y(z,x)\bar{y}$ and $y(x,z)\bar{y}$



„Raman scattering in
Zinc Oxide doped
with group V
elements”
Karolina Maria
Paradowska
PhD thesis
2021



Podsumowanie IR vs Raman

Table 1 Basic characteristics of infrared (IR) and Raman spectroscopy^a

Parameter	Infrared spectroscopy	Raman spectroscopy
Spectroscopic phenomenon	Absorption of light: $h\nu_{\text{IR}} = \Delta E_{\text{vibr}}$	Inelastic scattering of light: $h\nu_{\text{ex}} - h\nu_{\text{sc}} = \Delta E_{\text{vibr}}$
Allowed transition	$\Delta v = +1, +2, +3, \dots$	$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ (transitions for $\Delta v = +2, +3, \dots$, i.e., overtones are considerably less conspicuous than in IR)
Excitation	Polychromatic IR radiation	Monochromatic radiation (ν_{ex}) in the UV, visible, or near IR
Molecular origin	Dipole moment: $\mu = qr$	Induced dipole moment: $P = \alpha E$
Requirement for vibrational activity	Change in dipole moment during vibration: $(\partial \mu / \partial Q_k)_0 \neq 0$	Change in polarizability during vibration: $(\partial \alpha / \partial Q_k)_0 \neq 0$
Band intensity	$I_{\text{IR}}^{1/2} \propto (\partial \mu / \partial Q_k)_0$	$I_{\text{R}}^{1/2} \propto (\partial \alpha / \partial Q_k)_0$
Frequency measurement	Absolute: $\nu_{\text{vibr}} = \nu_{\text{IR}}$	Relative to the excitation frequency: $\nu_{\text{vibr}} = \nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{sc}}$
Readout signal	Comparative: transmittance: ($T = \Phi_s / \Phi_r$) or absorbance ($A = -\log T$)	Absolute: radiant power or intensity of scattered radiation
Spectral plot	Linear in % T or logarithmic in A versus wavenumber (cm^{-1})	Linear: Raman intensity versus wavenumber shift (cm^{-1})
Dominant spectral feature	Vibrations destroying molecular symmetry: antisymmetric stretching and deformation modes	Vibrations preserving molecular symmetry: symmetric stretching modes
Inactive molecule	Homonuclear diatomics	None
Centrosymmetric molecule	Only “ u ”-symmetry modes active	Only “ g ”-symmetry modes active
Medium	Water is a strong absorber and is a poor solvent for IR studies	Water is a weak scatterer and is a good solvent for Raman studies

^a h , Planck's constant; ΔE_{vibr} , energy difference of vibrational levels; ν , photon frequency; Δv , change in vibrational quantum number; q , charge; r , charge spacing; α , molecular polarizability; E , electric field; Φ_s and Φ_r , radiant powers transmitted by the sample and reference cells, respectively; Q_k , vibrational normal coordinate ($k \leq 3N - 6$); “ g ” and “ u ”, normal modes of vibration symmetric (*gerade*) and antisymmetric (*ungerade*) with respect to the molecular center of inversion.

Tensor Ramana

Aby policzyć natężenie rozproszonego promieniowania Ramana, należy policzyć uśredniony po czasie strumień promieniowania emitowanego przez moment dipolowy wyindukowany przez pole elektryczne fali elektromagnetycznej do jednostkowego kąta bryłowego.

$$I_s \sim \left| \vec{e}_i \cdot Q_k^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \vec{e}_s \right|^2$$

gdzie $\vec{e}_i$ oraz $\vec{e}_s$ są wektorami polaryzacji fali padającej i rozproszonej.

Można pokazać, że natężenie promieniowania wyraża się poprzez tensor Ramana:

$$R \sim Q_k^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$$

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot R \cdot \vec{e}_s|^2$$

Tensor Ramana jest tensorem II rzędu. W półprzewodnikach, które w większości są niemagnetyczne, tensor Ramana jest symetryczny. Symetria ośrodka, w którym bada się widmo Ramana powoduje, że niektóre mody fononowe nie są widoczne przy określonych polaryzacjach światła padającego i rozproszonego. To prowadzi do reguł wyboru, które definiują symetrię modów aktywnych w Ramanie. Symetrię tensora Ramana rozwiązuje się przy pomocy teorii grup.

Teoria grup i Raman

Tensor rozpraszania Ramana można wyznaczyć korzystając z teorii grup.

Michael Seery

„Molecular symmetry in assigning ir vibrational modes for polyatomic molecules”, <https://www.youtube.com/watch?v=BjknQc3bQ8o>,

Melissa Garrett

„Symmetry Introduction”

<https://www.youtube.com/watch?v=PzLD41m68jk>

Melissa Garrett

„Symmetry: IR and Raman Spectroscopy”

<https://www.youtube.com/watch?v=1Q45PpodjJY>

[UIS Science](#)

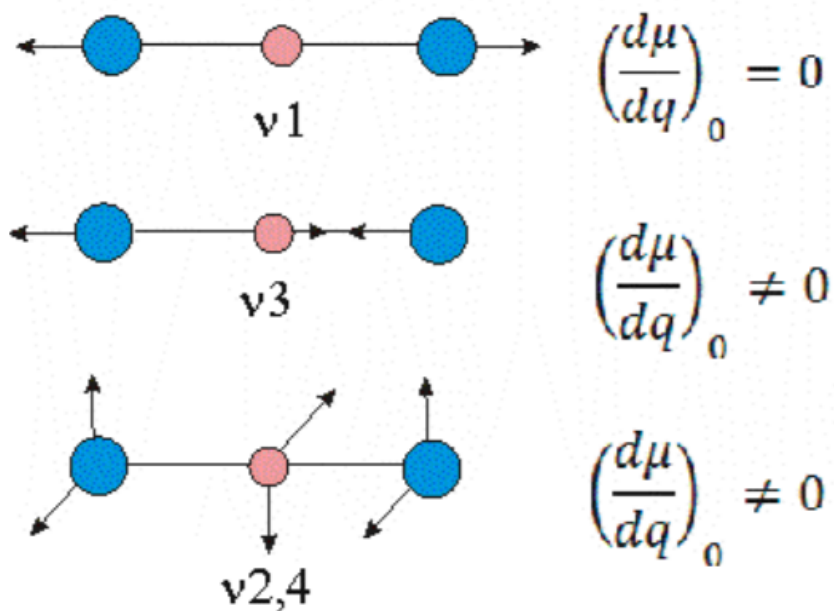
„Inorg Chem Lect7 Symmetry”

<https://www.youtube.com/watch?v=elSoLFTACwo>

Również w kryształach tensor rozpraszania Ramana można wyznaczyć korzystając z teorii grup.

Zasada komplementarności – Raman i absorpcja w IR

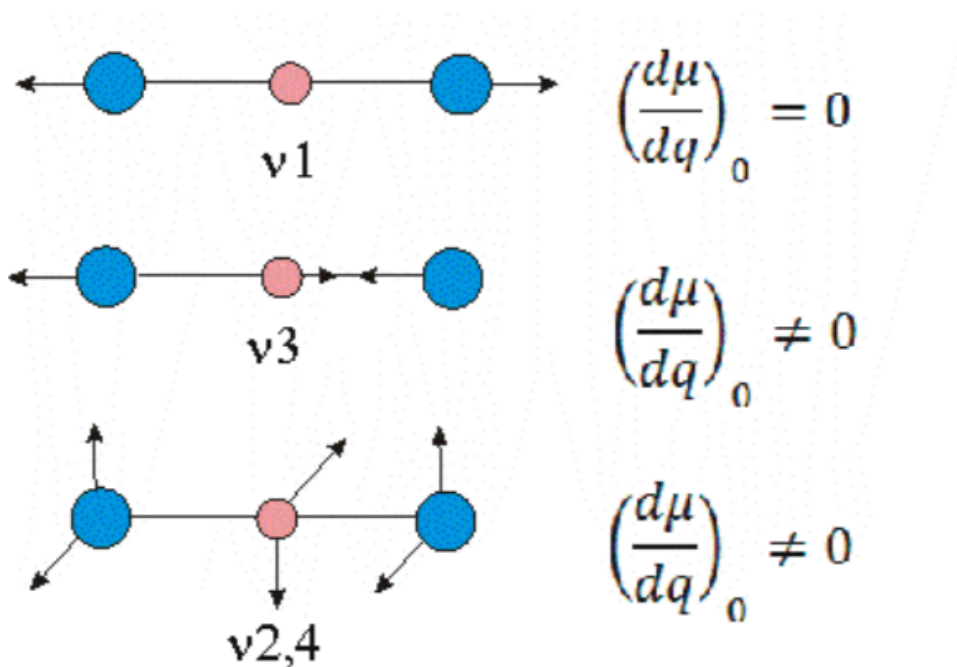
Cząsteczka CO₂ nie ma trwałego momentu dipolowego, w czasie symetrycznego rozciągającego drgania ν_1 położenie środków ciężkości ładunków nie zmienia się czyli nie zmienia się moment dipolowy, **drganie ν_1 jest w IR nieaktywne.**



Tymczasem długość wiązań zmienia się w czasie tego drgania i polaryzowalność też się zmienia. **Drganie ν_1 jest aktywne w Ramanie.**

Zasada komplementarności – Raman i absorpcja w IR

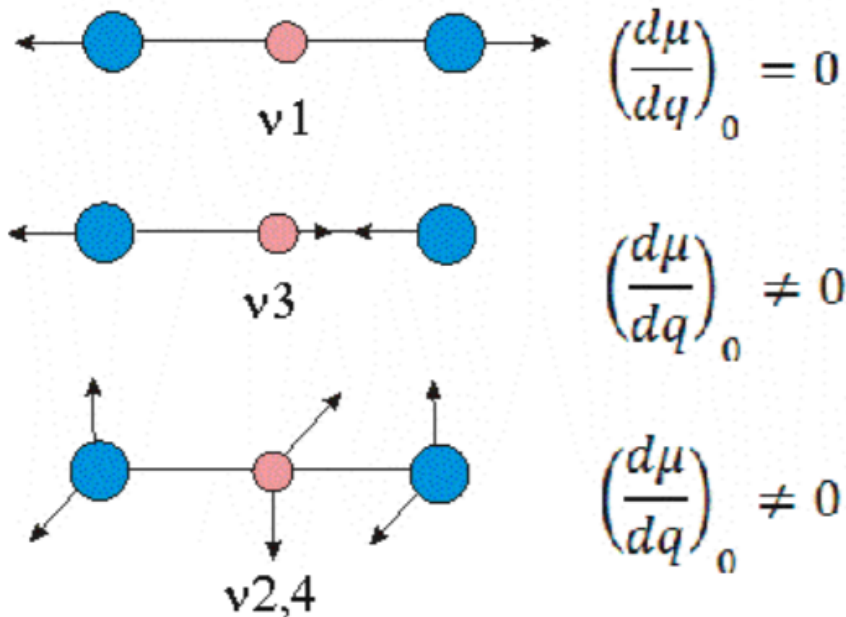
W czasie antysymetrycznego rozciągającego drgania ν_3 położenie środka ciężkości ładunku dodatniego przemieszcza się w jedną stronę, a ładunku ujemnego w stronę przeciwną, powstaje oscylujący wokół zera moment dipolowy, **drganie ν_3 jest w IR aktywne.**



Tymczasem długość wiązań nie zmienia się w czasie tego drgania i polaryzowalność też się nie zmienia. **Drganie ν_3 nie jest aktywne w Ramanie.**

Zasada komplementarności – Raman i absorpcja w IR

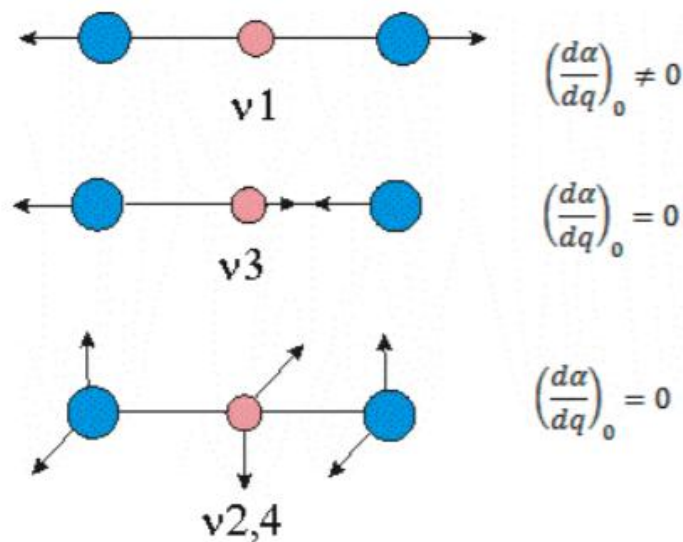
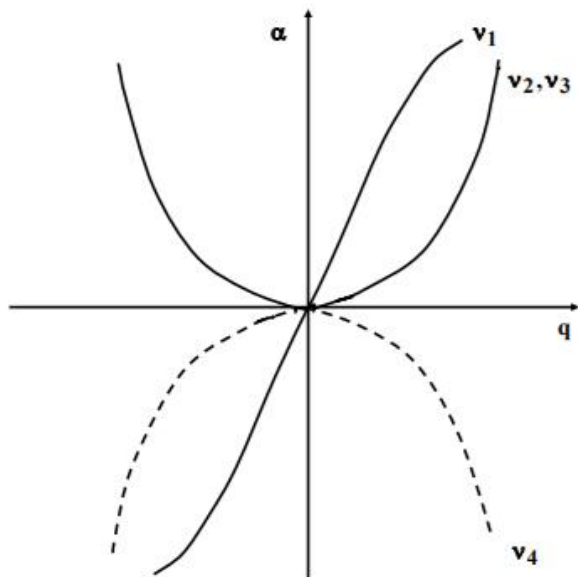
W dwukrotnie zdegenerowanym drganiu zginającym $\nu_{2,4}$ środki ciężkości ładunków rozsuwają się periodycznie w kierunku prostopadłym do osi najwyższej symetrii i powstaje oscylujący wokół zera moment dipolowy prostopadły do osi molekuly, **drganie $\nu_{2,4}$ jest w IR aktywne.**



Tymczasem długość wiązań nie zmienia się w czasie tych drgań i polaryzowalność też się nie zmienia. **Drgania ν_2 i ν_4 nie są aktywne w Ramanie.**

Zasada komplementarności – Raman i absorpcja w IR

Polaryzowalność molekuly CO_2 zmienia się inaczej niż moment dipolowy. W drganiu ν_1 polaryzowalność w jednym półokresie jest mniejsza, a w drugim większa niż w stanie równowagi. Funkcja $\alpha=f(q)$ jest więc funkcją monotoniczną i jej pochodna w punkcie równowagi jest różna od zera. **Drganie ν_1 jest aktywne w widmie Ramana.** W przypadku pozostałych drgań: dla ν_3 polaryzowalność w obu półokresach jest mniejsza, a dla $\nu_2,4$ większa niż w stanie równowagi. **Drgania ν_3 oraz $\nu_2,4$ są w widmie Ramana nieaktywne.**



Drgania ν_1 - rozkład ładunku się nie zmienia, moment dipolowy się nie zmienia. długość wiązań się zmienia i polaryzowalność się zmienia. W pozostałych drganiach – odwrotnie.

Reguła wykluczenia

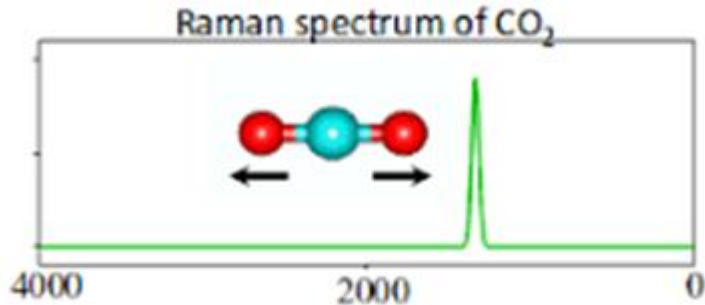
Obowiązuje dla cząsteczek i w kryształach centrosymetrycznych (niezmiennicze ze względu na operację inwersji). Mody, które są aktywne w podczerwieni, nie są aktywne w Ramanie i vice-versa. Np. CO_2

CO_2 :	Band	Infrared	Raman
	ν_1 - symmetric stretching (1330 cm^{-1})	inactive	active
	ν_2 - asymmetric stretching (2349 cm^{-1})	active	inactive
	ν_3 - bending (667 cm^{-1})	active	inactive

Cząsteczka wody nie jest centrosymetryczna, więc mody obserwowane w IR są również obserwowane w Ramanie

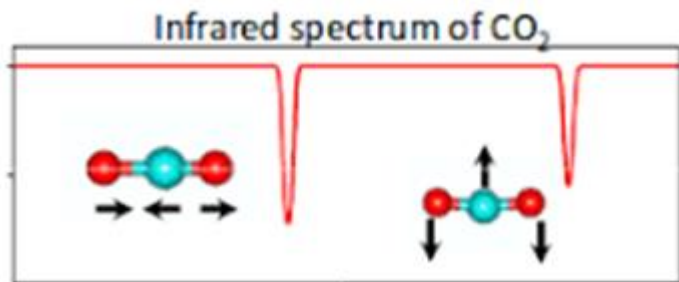
H_2O :	Band	Infrared	Raman
	ν_1 - symmetric stretching (3652 cm^{-1})	strong	strong
	ν_2 - asymmetric stretching (3755 cm^{-1})	very strong	weak
	ν_3 - bending (1595 cm^{-1})	very strong	weak

Raman i absorpcja w IR dla CO₂



Symetryczne drganie rozciągające:

- Polaryzowalność się zmienia
Linia 1335cm⁻¹ obserwowana w Ramanie
- Moment dipolowy – nie. Nie ma linii absorpcyjnej przy 1340cm⁻¹

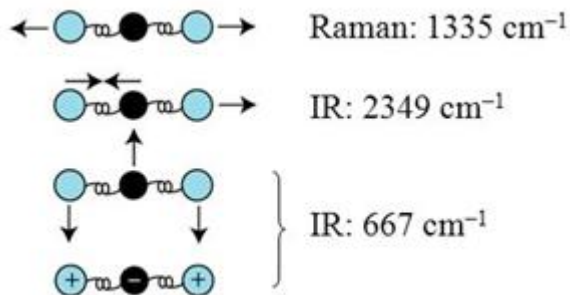


Asymetryczne drganie rozciągające:

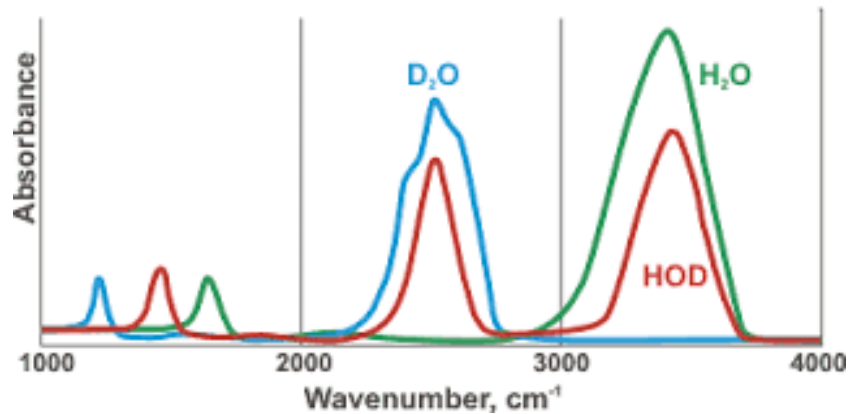
- Polaryzowalność się nie zmienia
Linia 2350cm⁻¹ nie obserwowana w Ramanie
- Moment dipolowy się zmienia.
Jest linia absorpcyjna przy 2350cm⁻¹

Drganie zginające:

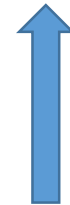
- Polaryzowalność się nie zmienia
Linia 667cm⁻¹ nie obserwowana w Ramanie
- Moment dipolowy się zmienia.
Jest linia absorpcyjna przy 667cm⁻¹



Raman i absorpcja w IR dla H₂O



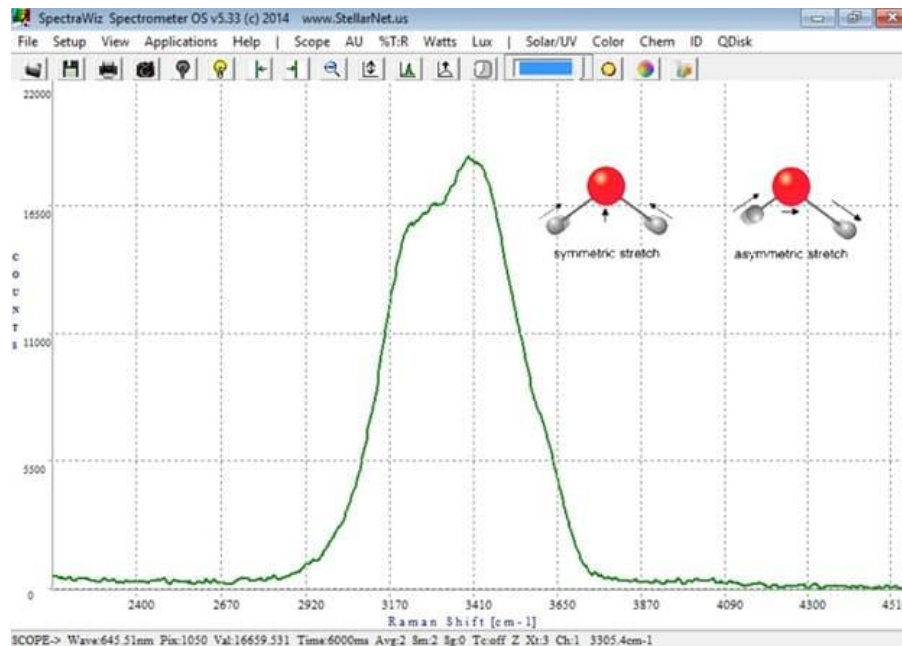
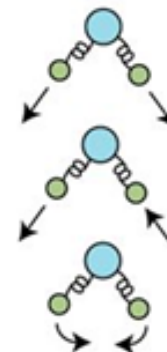
Woda 3400cm⁻¹



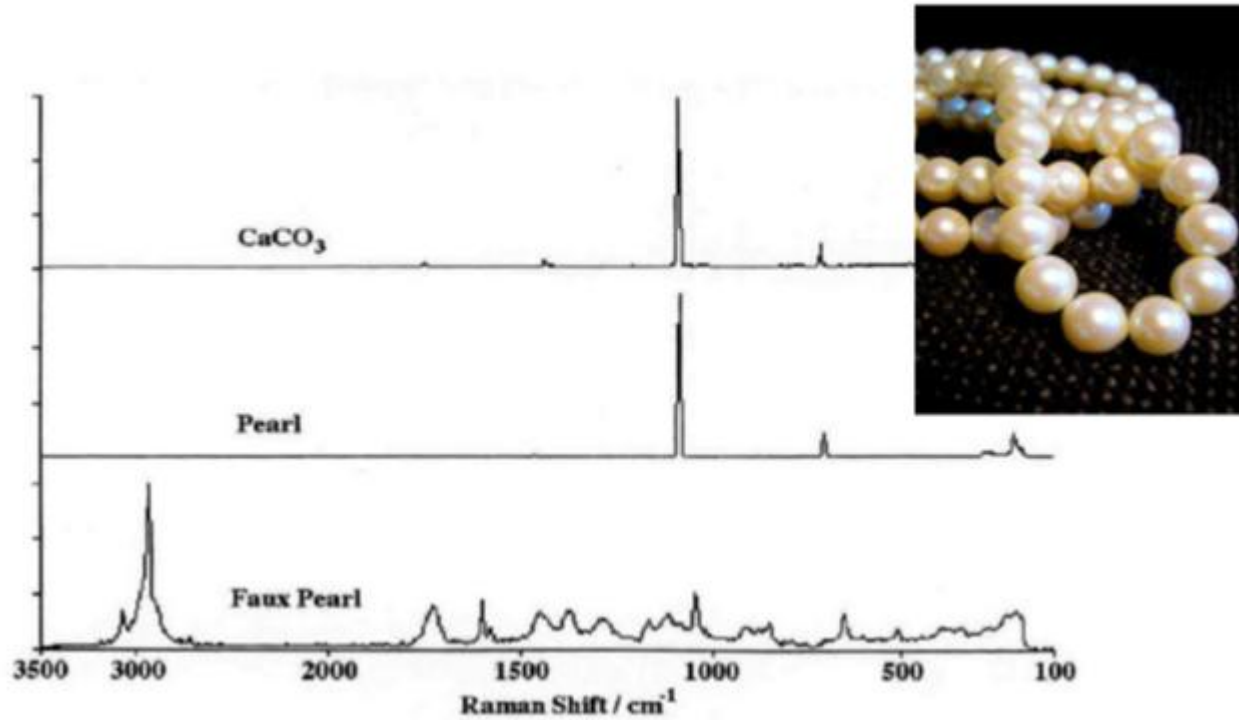
Raman + IR: 3657 cm⁻¹

Raman + IR: 3756 cm⁻¹

Raman + IR: 1594 cm⁻¹



Raman



Lewis, I. R.; Edwards, H. G. M., *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, Marcel Dekker, New York: 2001.0