

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



Συμπληρωματικές Σημειώσεις
για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman»
του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών»

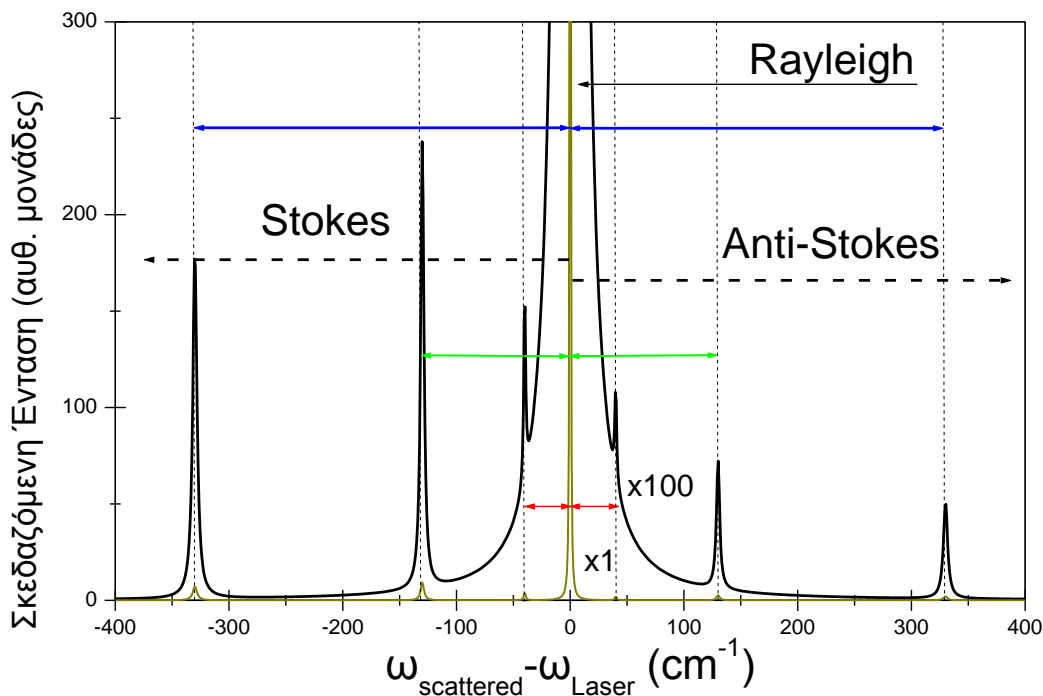
Καθηγητής Ι. Ράπτης
Τηλ. 210 772 3044
e-mail: yraptis@mail.ntua.gr
<http://users.ntua.gr/yraptis/>

ΑΘΗΝΑ 2016

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ Raman

I. Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μέθοδος μη-ελαστικής σκέδασης φωτός, η οποία παίρνει το όνομά της από το αντίστοιχο φαινόμενο. Κατά το φαινόμενο Raman, (το οποίο παρατηρήθηκε, για πρώτη φορά το 1928, από τους C. V. Raman και K. S. Krishnan¹ και, ανεξάρτητα, από τους G. Landsberg και L. Mandelstam², ενώ είχε ήδη προβλεφθεί θεωρητικά από τον A. Smekal³), όταν κάποιο υλικό σύστημα (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία, που σκεδάζεται, (σε διευθύνσεις, γενικά, διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης, αλλά όχι απαραίτητα), περιέχει νέες φασματικές περιοχές, (σε συχνότητες, δηλαδή, διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας ακτινοβολίας). Ένα φάσμα Raman, στο οποίο καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, συναρτήσει της συχνότητας, έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχ. 1.



Σχ. 1. Τυπικό φάσμα σκέδασης Raman, στο οποίο φαίνονται η ζώνη ελαστικής σκέδασης (Rayleigh) και οι ζώνες μη-ελαστικής σκέδασης (Stokes και Anti-Stokes).

Στο Σχ.1 φαίνεται η ζώνη ελαστικής σκέδασης (Rayleigh, στη συχνότητα $\omega_{scattered} = \omega_{Laser}$) και οι, κατά πολύ ασθενέστερες, πλευρικές ζώνες που εμφανίζονται σε νέες συχνότητες. Όπως φαίνεται από το σχήμα, οι πλευρικές ζώνες εμφανίζονται ανά δύο σε ίσες αποστάσεις συχνότητας από την διεγείρουσα συχνότητα (ω_{Laser}), ενώ οι εντάσεις του διαφέρουν. Οι ζώνες που παρατηρούνται σε συχνότητες σκέδασης χαμηλότερες από την συχνότητα διέγερσης ($\omega_{scattered} - \omega_{Laser} < 0$) ονομάζονται ζώνες Stokes και έχουν εντάσεις υψηλότερες από τις αντίστοιχες ζώνες, που παρατηρούνται σε συχνότητες σκέδασης υψηλότερες από την συχνότητα διέγερσης ($\omega_{scattered} - \omega_{Laser} > 0$) και ονομάζονται ζώνες Anti-Stokes.

¹ C.V. Raman and K.S. Krishnan, Nature, **121**, 501 (1928).

² G. Landsberg and L. Mandelstam, Naturwiss., **16**, 557, 772 (1928).

³ A. Smekal, Naturwiss., **11**, 873 (1923).

II. Ερμηνεία του φαινομένου Raman

Οι πλευρικές ζώνες σκέδασης των φασμάτων Raman ερμηνεύονται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της εισερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας με τις διεγέρσεις του υλικού συστήματος. Οι διεγέρσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μονοσωματιδιακές κινήσεις, (π.χ., κίνηση ελευθέρων ηλεκτρονίων, κινήσεις απομονωμένων ατόμων ή προσμίξεων), είτε συλλογικές, (π.χ., πλεγματικές ταλαντώσεις – φωνόνια, ταλαντώσεις πλάσματος – πλασμόνια, ταλαντώσεις μαγνητικών ροπών – μαγνόνια). Ανάλογα με τον τρόπο που περιγράφονται οι κινήσεις αυτές και η αλληλεπίδρασή τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέγερσης, έχουμε μία κλασική ή μία κβαντική περιγραφή – ερμηνεία του φαινομένου Raman.

II.1 Κλασική περιγραφή του Φαινομένου Raman

Η κλασική περιγραφή του φαινομένου Raman, παρ' ότι δεν είναι η πληρέστερη δυνατή, έχει ενδιαφέρον επειδή στηρίζεται στη θεμελιώδη έννοια της πολωσιμότητας (polarizability) των υλικών και επειδή παρουσιάζει σημαντικές αναλογίες με γνωστά φαινόμενα του ηλεκτρομαγνητισμού και της κυματικής.

Σε ένα υλικό, που βρίσκεται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} , αναπτύσσεται μία επαγόμενη πόλωση, (polarization = \vec{P} , διπολική ροπή ανά μόριο, ανά μονάδα όγκου, ή ανά μοναδιαία κυψελίδα, ανάλογα με το είδος του υλικού συστήματος που μελετάμε), η οποία (στη γραμμική προσέγγιση) είναι ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου

$$\vec{P} = \tilde{\alpha} \vec{E}, \quad (1)$$

όπου $\tilde{\alpha}$: η πολωσιμότητα (ανά μόριο, ανά μονάδα όγκου, ή ανά μοναδιαία κυψελίδα, αντίστοιχα). Ο συντελεστής της πολωσιμότητας $\tilde{\alpha}$ είναι γενικά ένας ταυυστής δεύτερης τάξης, που εκφυλίζεται, στην περίπτωση των ισότροπων υλικών, σε ένα βαθμωτό μέγεθος, (ή, ισοδύναμα, γινόμενο ενός βαθμωτού μεγέθους με έναν διαγώνιο ταυτοτικό ταυυστή δεύτερης τάξης).

Όταν το ηλεκτρικό πεδίο προέρχεται από ένα εναλλασσόμενο μονοχρωματικό ηλεκτρομαγνητικό κύμα, (όπως είναι η διεγείρουσα ακτινοβολία του φαινομένου Raman), τότε: $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega t)$, οπότε

$$\vec{P} = \tilde{\alpha} \vec{E}_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

Αυτή η ταλαντούμενη πόλωση έχει ως αποτέλεσμα την (δευτερογενή) εκπομπή (ή, σκέδαση) ακτινοβολίας με την συχνότητα ω_i της διεγείρουσας – εισερχόμενης ($i \equiv \text{incident}$) ακτινοβολίας, (η οποία αναφέρεται, στην εισαγωγή, ως συχνότητα Laser: ω_{Laser}). Η ακτινοβολία αυτή είναι εκείνη που αναφέρθηκε στην εισαγωγή ως ελαστική σκέδαση (ή, σκέδαση Rayleigh).

Στην περίπτωση που το υλικό σύστημα εκτελεί και μία εσωτερική κίνηση, όπως, π.χ., έναν κανονικό τρόπο ταλάντωσης με συχνότητα ω_{01} , η κίνηση αυτή θα έχει επίπτωση και στην πολωσιμότητα, η οποία, σε αυτή την περίπτωση, γράφεται ως

$$\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}_0 + \tilde{\beta} \sin(\omega_{01} t), \quad (3)$$

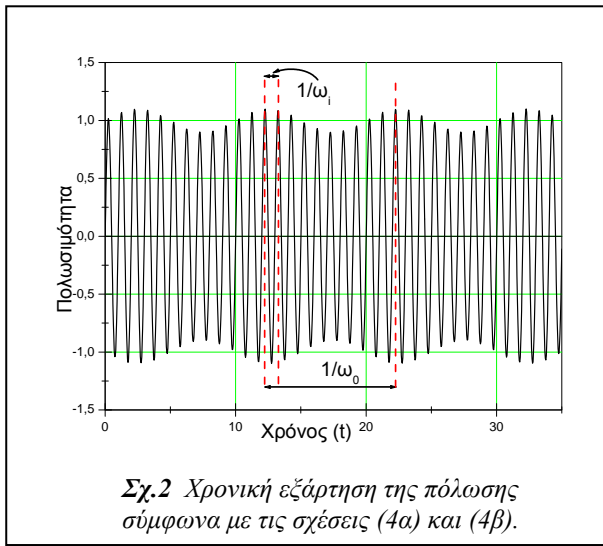
όπου $\tilde{\alpha}_0$ είναι η πολωσιμότητα του συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας και $\tilde{\beta}$ είναι το πλάτος μεταβολής της πολωσιμότητας λόγω του κανονικού τρόπου ταλάντωσης.

Ένα πρώτο συμπέρασμα, που προκύπτει από την αντικατάσταση της (3) στην (2), είναι ότι η επαγόμενη πόλωση έχει τη μορφή

$$\vec{P} = (\tilde{\alpha}_0 + \tilde{\beta} \sin(\omega_{01} t)) \vec{E}_0 \sin(\omega t) = \tilde{\alpha}_0 \vec{E}_0 \sin(\omega t) + \tilde{\beta} \vec{E}_0 \sin(\omega_{01} t) \sin(\omega t) \quad (4a)$$

Αναπτύσσοντας το γινόμενο των τριγωνομετρικών συναρτήσεων σε άθροισμα έχουμε

$$\vec{P} = \tilde{a}_0 \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) + \frac{\tilde{\beta} \vec{E}_0}{2} [\cos(\omega_i - \omega_{01})t - \cos(\omega_i + \omega_{01})t]. \quad (4\beta)$$



Σχ.2 Χρονική εξάρτηση της πόλωσης σύμφωνα με τις σχέσεις (4α) και (4β).

Παρατηρούμε ότι η επαγόμενη πόλωση, που περιγράφεται από τον όρο $\tilde{\beta}$ στις σχέσεις (4α,β), έχει τη μορφή (Σχ. 2) ενός «φέροντος», (με συχνότητα ω_i), το οποίο έχει υποστεί μία «κατά πλάτος διαμόρφωση», (με συχνότητα ω_{01}), από τις εσωτερικές διεγέρσεις του υλικού συστήματος, στο οποίο προσπίπτει το «φέρον» Η/Μ κύμα.

Το διαμορφωμένο Η/Μ κύμα, που ανιχνεύεται ως σκεδαζόμενη ακτινοβολία, περιέχει πλέον, εκτός από την συχνότητα ω_i της ελαστικής σκέδασης Rayleigh, και τις νέες συχνότητες, $\omega_i \pm \omega_{01}$, που αντιστοιχούν στις πλευρικές ζώνες Anti-Stokes και Stokes της μη-ελαστικής σκέδασης.

Η ανάλυση αυτή αντιστοιχεί, προφανώς, στην ερμηνεία ενός από τα πλευρικά ζεύγη του Σχ.1., και επαναλαμβάνεται για κάθε ζευγάρι με την κατάλληλη συχνότητα $\omega_{02}, \omega_{03}, \dots$, κ.ο.κ.

Ένα δεύτερο συμπέρασμα, από την προηγούμενη ανάλυση, είναι ότι η παρουσία των πλευρικών ζωνών μη-ελαστικής σκέδασης εξαρτάται από την τιμή του $\tilde{\beta}$, και παύουν να παρατηρούνται όταν $\tilde{\beta} = 0$. Έχει, επομένως, ενδιαφέρον να διερευνηθεί η εξάρτηση του $\tilde{\beta}$ από την φύση της εσωτερικής κίνησης, η οποία διαμορφώνει την πολωσιμότητα με την δική της συχνότητα. Προς αυτή την κατεύθυνση, πρέπει να αντιμετωπίσουμε την έκφραση $\tilde{a} = \tilde{a}_0 + \tilde{\beta} \sin(\omega_{01}t)$, ως ένα ανάπτυγμα Taylor της πολωσιμότητας περί την τιμή ισορροπίας \tilde{a}_0 , σε πρώτη τάξη ως προς, π.χ., τον κανονικό τρόπο ταλάντωσης $Q_1 = Q_{01} \sin(\omega_{01}t)$, δηλαδή :

$$\tilde{a} = \tilde{a}_0 + \left. \frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \right|_{Q_1=0} Q_1 = \tilde{a}_0 + \left[\left. \frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \right|_{Q_1=0} Q_{01} \right] \sin(\omega_{01}t). \quad (5)$$

Συγκρίνοντας τις σχέσεις (3) και (5) καταλήγουμε στο συμπέρασμα:

$$\beta = \left[\left. \frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \right|_{Q_1=0} Q_{01} \right].$$

Επομένως, σύμφωνα με την κλασική περιγραφή του φαινομένου Raman, ένας κανονικός τρόπος ταλάντωσης με κανονική συντεταγμένη Q_1 και συχνότητα ω_{01} , παρατηρείται στο φάσμα Raman ως ζεύγος πλευρικών ζωνών στις συχνότητες $\omega_i \pm \omega_{01}$, μόνο όταν η παράγωγος της πολωσιμότητας ως προς την κανονική συντεταγμένη είναι μη-μηδενική, όταν υπολογίζεται περί το σημείο ισορροπίας,

$$\left(\left. \frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \right)_{Q_1=0} \right) \neq 0. \quad (6)$$

Η περιγραφή αυτή εξηγεί την εμφάνιση των πλευρικών ζωνών ανά ζεύγη και προβλέπει ότι για την παρατήρηση των αντιστοίχων ζωνών πρέπει να ισχύει ο κανόνας της σχέσης (6). Από την μέχρι στιγμής ανάλυση, όμως, δεν προκύπτει η διαφορετική ένταση ανάμεσα στις δύο συμμετρικές ζώνες του ίδιου ζεύγους. Μία πληρέστερη περιγραφή που εξηγεί την διαφορά εντάσεων Stokes – Antistokes, για το ίδιο ζεύγος, καθώς και άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά των φασμάτων, πρέπει να λαμβάνει υπόψη των κβαντικό χαρακτήρα του υλικού συστήματος, της ακτινοβολίας, και της αλληλεπίδρασής τους.

II.2 Κβαντική Περιγραφή του φαινομένου Raman

Για την κβαντική ερμηνεία της σκέδασης Raman, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιγράφεται ως ροή φωτονίων που χαρακτηρίζονται, το καθένα, από καλά καθορισμένη ενέργεια $E_i = \hbar\omega_i$ και ορμή $\vec{p}_i = \hbar\vec{k}_i$, με $\omega_i = ck_i$, όπου c η ταχύτητα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος και \vec{k}_i το κυματόνισμα διάδοσης, με μέτρο $k_i = 2\pi/\lambda_i$. Επίσης, οι πλεγματικές ταλαντώσεις περιγράφονται, μέσω του φορμαλισμού των κανονικών τρόπων ταλάντωσης και της δεύτερης κβάντωσης, ως ένα αέριο φωνονίων, το καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από καλά καθορισμένη ενέργεια $E_0 = \hbar\omega_0$ και ορμή $\vec{p}_i = \hbar\vec{q}_0$, όπου $\omega_0 = \omega_0(\vec{q}_0)$ η κατάλληλη σχέση διασποράς που χαρακτηρίζει τις πλεγματικές ταλαντώσεις του αντίστοιχου υλικού συστήματος.

Εκφράζουμε την πόλωση συναρτήσει της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας $\tilde{\chi}$, (η οποία χρησιμοποιείται, συνήθως, για την συμπυκνωμένη ύλη), και αναπτύσσουμε την τελευταία, σε πρώτη τάξη, ως προς κάποια εσωτερική διέγερση (Q):

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left(\tilde{\chi}_0 + \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} Q \right) \vec{E}. \quad (7)$$

Αντίστοιχα, η ενέργεια (Hamiltonian), λόγω της πόλωσης, γράφεται:

$$H = - \int_V \vec{P} \cdot \vec{E} d^3r. \quad (8)$$

Τα πεδία που υπεισέρχονται στον υπολογισμό γράφονται, στο φορμαλισμό της δεύτερης κβάντωσης, με την μορφή

$$Q(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_{\vec{q}}}} \left(c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + c_{\vec{q}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right), \quad (9)$$

$$\vec{E}(\vec{r}) = -i \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\varepsilon_0 V}} \left(\vec{a}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \vec{a}_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right). \quad (10)$$

Στη σχέση (9) έχουμε αγνοήσει, προς στιγμήν, την πόλωση του φωνονίου

Αναλύοντας, όπως και στην κλασική περιγραφή, μόνο τον όρο αλληλεπίδρασης $\varepsilon_0 \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} Q \right) \vec{E} \cdot \vec{E}$ από τις σχέσεις (7) και (8), παίρνουμε την Hamiltonian της σκέδασης Raman

$$H_{Raman} = \int_V \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} Q \right) \vec{E} \cdot \vec{E} d^3r = \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right) \int_V Q \vec{E} \cdot \vec{E} d^3r$$

ή, σε πλήρη ανάπτυξη:

$$\begin{aligned} H_{Raman} &= \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right) \int_V \left(Q(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_{\vec{q}}}} \left(c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + c_{\vec{q}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) \right) \vec{E} \cdot \vec{E} d^3r = \\ &= \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right) \int_V \left(Q(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_{\vec{q}}}} \left(c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + c_{\vec{q}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) \right) \times \\ &\quad \times \left[-i \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\varepsilon_0 V}} \left(\vec{a}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \vec{a}_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right) \right] \left[-i \sum_{\vec{k}'} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}'}}{2\varepsilon_0 V}} \left(\vec{a}_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} - \vec{a}_{\vec{k}'}^\dagger e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \right) \right] d^3r \end{aligned} \quad (11)$$

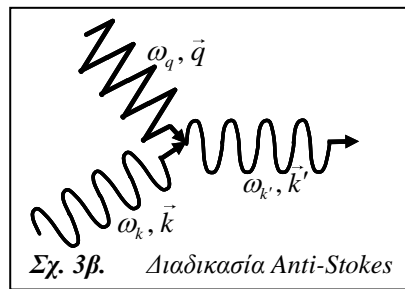
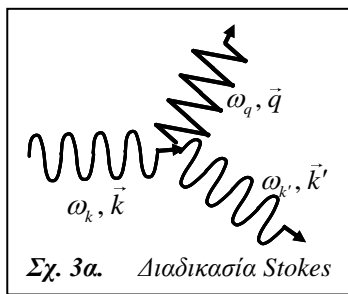
Η ολοκλήρωση των εκθετικών όρων, ως προς d^3r , οδηγεί σε συναρτήσεις- δ της μορφής $\delta(\vec{k} - \vec{q} - \vec{k}')$, $\delta(\vec{k} + \vec{q} - \vec{k}')$, που εκφράζουν την διατήρηση ορμής κατά την εκπομπή, ($\vec{k} = \vec{q} + \vec{k}'$),

ή κατά την απορρόφηση, ($\vec{k} + \vec{q} = \vec{k}'$), αντίστοιχα, ενός φωνονίου με ορμή \vec{q} , και απαλείφουν την μία από τις τρεις αθροίσεις της τελευταίας σχέσης.

Αν η αρχική κατάσταση είναι ένα φωτόνιο με κυματόνισμα \vec{k} και μία κατανομή Plank φωνονίων, η Hamiltonian της αλληλεπίδρασης Raman συνδέει αυτή την κατάσταση με μία τελική κατάσταση κατά την οποία το φωτόνιο έχει ένα διαφορετικό κυματόνισμα \vec{k}' (και την αντίστοιχη συχνότητα), έχοντας είτε εκπέμψει (Σχ. 3α) είτε απορροφήσει (Σχ. 3β) ένα φωνόνιο ορμής \vec{q} από την κατανομή Plank των θερμικών φωνονίων.

Ο ρυθμός σκέδασης για μια διαδικασία εκπομπής φωνονίου υπολογίζεται αθροίζοντας σε όλες τις τελικές καταστάσεις που διατηρούν την ορμή, σύμφωνα με τα προηγούμενα, αλλά και την ενέργεια, σύμφωνα με τον χρυσό κανόνα του Fermi,.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | H_{Raman} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (12)$$



Επομένως, από την κβαντική περιγραφή της σκέδασης Raman, προκύπτει η σχέση διατήρησης της ενέργειας

$$\hbar\omega_k = \hbar\omega_{k'} \pm \hbar\omega_q, \quad (13\alpha)$$

που είναι η ψευδο-σωματιδιακή εικόνα για την σχέση συχνοτήτων, η οποία έχει ήδη προκύψει (σχέση (4β)) από την κλασική περιγραφή της σκέδασης Stokes (πρόσημο: +, στην (13α)) και Antistokes (πρόσημο: -, στην (13α)).

Ο δεύτερος κινηματικός κανόνας επιλογής, που προκύπτει από την κβαντική περιγραφή της σκέδασης Raman, είναι η διατήρηση της ορμής

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' \pm \hbar\vec{q}, \quad (13\beta)$$

με την ίδια αντιστοιχία προσήμων, ως προς τις διαδικασίες Stokes – Antistokes, όπως και ανωτέρω.

Γνωρίζοντας τις ορμές προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, που μετράμε σε ένα πείραμα Raman, υπολογίζουμε την ορμή της συλλογικής κίνησης (π.χ., του φωνονίου) που λαμβάνει μέρος στη σκέδαση. Η πληροφορία αυτή μπορεί να είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό σημαντικών χαρακτηριστικών της διέγερσης (π.χ., αν ένα φωνόνιο, που σκεδαίνει, είναι εγκάρσιο ή διαμήκες, βλ. κατωτέρω, χρήση κανόνων επιλογής στη μελέτη κρυσταλλικών συστημάτων).

Αν περιοριστούμε στις διαδικασίες εκπομπής φωνονίου (Stokes), ο αντίστοιχος ρυθμός σκέδασης υπολογίζεται, από την σχέση (12), ως:

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{Stokes} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega_q} \frac{(\hbar\omega_{k'})^2}{4V} (1+n_q) D(E_{k'}),$$

όπου,

$$n_q(T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}} - 1}, \text{ ο θερμικός παράγοντας Bose-Einstein των φωνονίων και}$$

$$D(E_{k'}) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 (c/\eta)^3} E_{k'}^2, \text{ η πυκνότητα καταστάσεων του σκεδαζόμενου H/M πεδίου,}$$

και, η : ο δείκτης διάθλασης του υλικού συστήματος

Τελικά:

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{Stokes} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega_q} \frac{\omega_{k'}^4}{(c/\eta)^3} (1+n_q). \quad (14\alpha)$$

Ο αντίστοιχος ρυθμός σκέδασης για τις διαδικασίες απορρόφησης φωνονίων (Anti-Stokes) είναι:

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{Anti-Stokes} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega_q} \frac{\omega_{k'}^4}{(c/\eta)^3} n_q. \quad (14\beta)$$

Από τις σχέσεις (14α,β) προκύπτει ότι, για το ίδιο φωνόνιο, οι ζώνες σκέδασης Stokes και Antistokes έχουν ηλίκο ρυθμών σκέδασης (άρα και ηλίκο εντάσεων)

$$\frac{I_{AntiStokes}}{I_{Stokes}} = \left(\frac{\omega_{AS}}{\omega_S}\right)^4 e^{-\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}}. \quad (15)$$

Από την τελευταία σχέση, είναι δυνατόν να υπολογίσει κανείς τη θερμοκρασία σε μία περιοχή σκέδασης, κάνοντας κατάλληλες διορθώσεις στο λόγο των ολοκληρωμένων εντάσεων Stokes-Antistokes.

Άρα, η κβαντική περιγραφή μας έδωσε το λόγο των εντάσεων Stokes/Antistokes και τους νόμους διατήρησης ορμής και ενέργειας στις αντίστοιχες διαδικασίες σκέδασης. Τα χαρακτηριστικά αυτά δεν προκύπτουν από την κλασική περιγραφή της σκέδασης Raman.

III. Κανόνες επιλογής Raman, λόγω συμμετρίας

Πέραν των κινηματικών κανόνων επιλογής, που προκύπτουν λόγω των σχέσεων διατήρησης ενέργειας (εξ. 13α) και ορμής (εξ. 13β), υπάρχουν και περαιτέρω κανόνες επιλογής, οι οποίοι έχουν σχέση με τις ιδιότητες συμμετρίας των διεγέρσεων – ψευδοσωματιδίων, (φωνόνια, πλασμόνια, κ.α.), που λαμβάνουν μέρος σε μία διαδικασία σκέδασης.

Οι κανόνες επιλογής, λόγω συμμετρίας, προκύπτουν τόσο από την κλασική όσο και από την κβαντική περιγραφή της σκέδασης Raman, και οφείλονται στην παρουσία της παραγώγου, είτε της πολωσιμότητας, (\tilde{a} , σχέση (6)), είτε της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας, ($\tilde{\chi}$, σχέσεις (14α,β)), ως προς τις εσωτερικές διεγέρσεις Q του υλικού συστήματος. Όταν οι παράγωγοι αυτές είναι μη-μηδενικές, τότε οι αντίστοιχες εσωτερικές διεγέρσεις του υλικού συστήματος συμμετέχουν στη σκέδαση Raman, οπότε λέμε ότι είναι **ενεργές κατά Raman** (*Raman-active*) και καταγράφονται στα φάσματα Raman.

Ο γενικός κανόνας, που προκύπτει από αυτές τις σχέσεις, είναι ο εξής:

Προκειμένου μία εσωτερική διέγερση να είναι ενεργός-κατά-Raman, πρέπει να προκαλεί τέτοια μεταβολή ώστε ένα τουλάχιστον στοιχείο του τανυστή $\left(\frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q}\right)_{Q=0}$, (αντίστοιχα $\left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q}\right)_{Q=0}$) να είναι μη-μηδενικό.

[Πρέπει να σημειώσουμε ότι ο παραπάνω γενικός κανόνας είναι διαφορετικός από τον αντίστοιχο κανόνα που ισχύει στην φασματοσκοπία (απορρόφησης ή ανακλαστικότητας) υπερύθρου (IR), όπου *μία εσωτερική διέγερση είναι ενεργός-κατά-IR όταν προκαλεί μεταβολή σε μία τουλάχιστον συνιστώσα της μόνιμης (όχι, επαγόμενης) διπολικής ροπής του συστήματος.*]

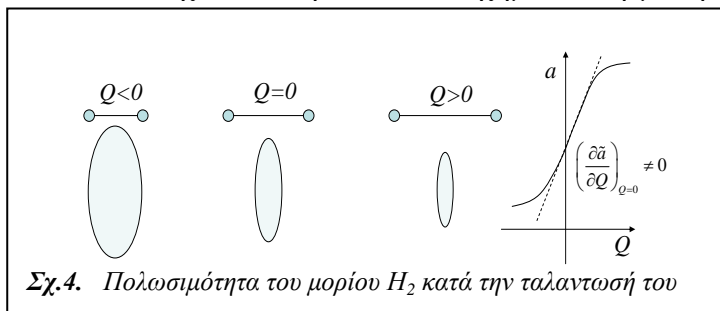
Για την κατανόηση των κανόνων επιλογής λόγω συμμετρίας, θα αναλύσουμε κάποιες περιπτώσεις σκέδασης Raman, χρησιμοποιώντας ως υλικά συστήματα σκέδασης συγκεκριμένα μόρια και θεωρώντας ως εσωτερικές διεγέρσεις, (υπεύθυνες για την διαμόρφωση της πολωσιμότητας \tilde{a} , και τη σκέδαση Raman), συγκεκριμένες ταλαντώσεις αυτών των μορίων. Τα

συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτή την ανάλυση συμπίπτουν με εκείνα που προκύπτουν από μία ανάλυση με βάση την επιδεκτικότητα $\tilde{\chi}$, (η οποία χρησιμοποιείται, ως πλέον κατάλληλη, στις περιπτώσεις της στερεάς κατάστασης). Επίσης, αντίστοιχα συμπεράσματα, με τη μορφή κανόνων επιλογής, προκύπτουν από την ανάλυση περιστροφικών κινήσεων.

Στην περίπτωση των μικρών μορίων είναι σχετικά εύκολο να αποφανθεί κανείς για τον τρόπο μεταβολής της πολωσιμότητας, λόγω ταλάντωσης. Η πολωσιμότητα ενός μορίου σχετίζεται με την μορφή των δεσμικών τροχιακών του, (που μπορεί να την αντιμετωπίσουμε ως τη μορφή του αντίστοιχου «ηλεκτρονιακού νέφους»). Το απλούστερο μοριακό σύστημα που μπορεί να μελετήσει κανείς, ως προς την ταλαντωτική του κίνηση, είναι ένα συμμετρικό διατομικό μόριο όπως, π.χ., αυτό του H_2 . Το αντίστοιχο «ηλεκτρονιακό νέφος», για λόγους συμμετρίας, έχει τη μορφή κατανομής κατά μήκος του μοριακού δεσμού, με αξονική συμμετρία, (άρα, με κυκλική διατομή). Το νέφος αυτό είναι ευκολότερα πολώσιμο κατά μήκος του χημικού δεσμού, παρά κάθετα σε αυτόν. Συνηθίζεται να σχεδιάζουν την πολωσιμότητα (\tilde{a}), με κέντρο το κέντρο βάρους του μορίου, ως ένα ελλειψοειδές, η απόσταση της επιφάνειας του οποίου από το κέντρο είναι ανάλογη του $1/\sqrt{|a|}$, στην αντίστοιχη διεύθυνση. Κατά την ταλάντωση του μορίου, όταν τα δύο

άτομα πλησιάζουν, ασκούν μεγαλύτερη έλξη στο ηλεκτρονιακό νέφος και επομένως η πολωσιμότητά του ελαττώνεται, (άρα η ελλειψοειδής απεικόνισή του μεγαλώνει). Το αντίθετο συμβαίνει κατά την απομάκρυνση των ατόμων.

Στο Σχ.4 αναπαριστάνεται σχηματικά η μεταβολή της πολωσιμότητας του μορίου του H_2 κατά την διαμήκη ταλάντωσή του (που είναι και η μόνη δυνατή ταλάντωση, άλλωστε). Από τα ποιοτικά και μόνο χαρακτηριστικά της εικόνας φαίνεται ότι



Σχ.4. Πολωσιμότητα του μορίου H_2 κατά την ταλάντωσή του

ισχύει $\left(\frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q}\right)_{Q=0} \neq 0$, (όπου Q , είναι η

απομάκρυνση από την κατάσταση ισορροπίας του μορίου) και, άρα, η

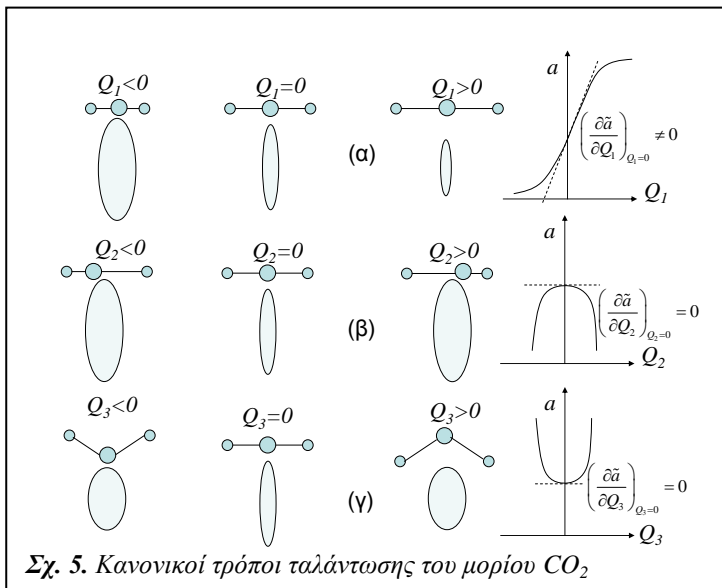
αντίστοιχη ταλάντωση είναι ενεργός-κατά-Raman. Πράγματι, τα φάσματα Raman του μοριακού υδρογόνου παρουσιάζουν σκέδαση στην συχνότητα των $\sim 4400 \text{ cm}^{-1}$, (για τη μορφή των μονάδων συχνότητας, βλ. παρακάτω: Πειραματικές Τεχνικές). Η συχνότητα αυτή είναι από τις υψηλότερες παρατηρούμενες συχνότητες Raman, δεδομένου ότι τα άτομα υδρογόνου είναι τα ελαφρύτερα όλων και ο μοριακός δεσμός τους είναι αρκετά ισχυρός, οπότε, σε μία προσέγγιση του μορίου ως ταλαντωτή μαζών – ελατηρίου, η αναμενόμενη συχνότητα ταλάντωσης θα είναι της τάξης του

$\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$, όπου k η ισοδύναμη σταθερά ελατηρίου του μοριακού δεσμού και μ η ανηγμένη μάζα του μορίου, όπως προκύπτει από το πρόβλημα των δύο σωμάτων. Η προηγούμενη επιχειρηματολογία ισχύει και στην περίπτωση που τα δύο άτομα του μορίου είναι διαφορετικά,

(π.χ., HF, HCl, κ.λπ.), με τη διαφορά ότι η τιμή της μη-μηδενικής παραγώγου $\left(\frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q}\right)_{Q=0}$ αλλάζει

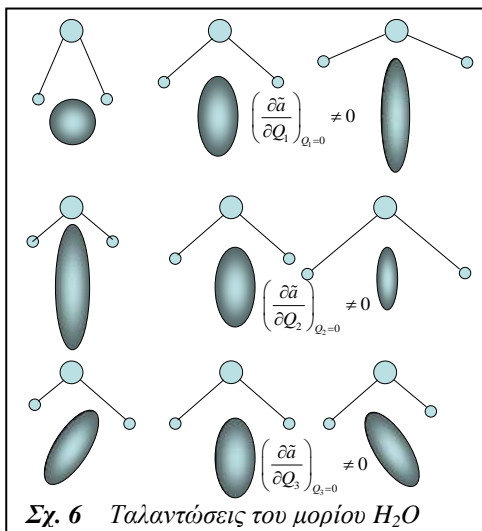
ανάμεσα στα διαφορετικά μόρια, λόγω της διαφοροποίησης του χημικού δεσμού. Η διαφορετική ισχύς του χημικού δεσμού, στα διαφορετικά μόρια, σε συνδυασμό με τις διαφορετικές μάζες, έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή και των αντίστοιχων συχνοτήτων. Άρα, τα φάσματα Raman αποτελούν χαρακτηριστικά ταυτοποίησης των σκεδαζόντων υλικών συστημάτων.

Ως επόμενο παράδειγμα, μπορούμε να μελετήσουμε ένα τριατομικό γραμμικό μόριο. Σε αυτή την περίπτωση, εκτός από τις ταλαντώσεις έκτασης κατά μήκος του άξονα του μορίου, υπάρχει και μία ταλάντωση κάμψης των δύο χημικών δεσμών περί το κεντρικό άτομο. Για απλότητα, θεωρούμε ένα γραμμικό τριατομικό μόριο που διαθέτει κέντρο συμμετρίας, (όπως, π.χ., το μόριο του CO_2).



Στο Σχ.5 φαίνεται σχηματικά η μεταβολή της πολωσιμότητας, κατά τις τρεις ταλαντώσεις του μορίου CO_2 . Κάθε μία ταλάντωση συμβολίζεται με μία αντίστοιχη κανονική συντεταγμένη (Q_1, Q_2, Q_3). Η συμμετρική ταλάντωση έκτασης (Q_1) αντιστοιχεί σε μη-μηδενική παράγωγο πολωσιμότητας, ενώ η αντισυμμετρική ταλάντωση έκτασης (Q_2) και η ταλάντωση κάμψης (Q_3) έχουν μηδενική παράγωγο πολωσιμότητας στην κατάσταση ισορροπίας, όπως προκύπτει από τα χαρακτηριστικά συμμετρίας κάθε ενός από τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης. Άρα, ο Q_1 είναι ενεργός-

κατά-Raman, ενώ οι Q_2 και Q_3 είναι ανενεργοί-κατά-Raman.

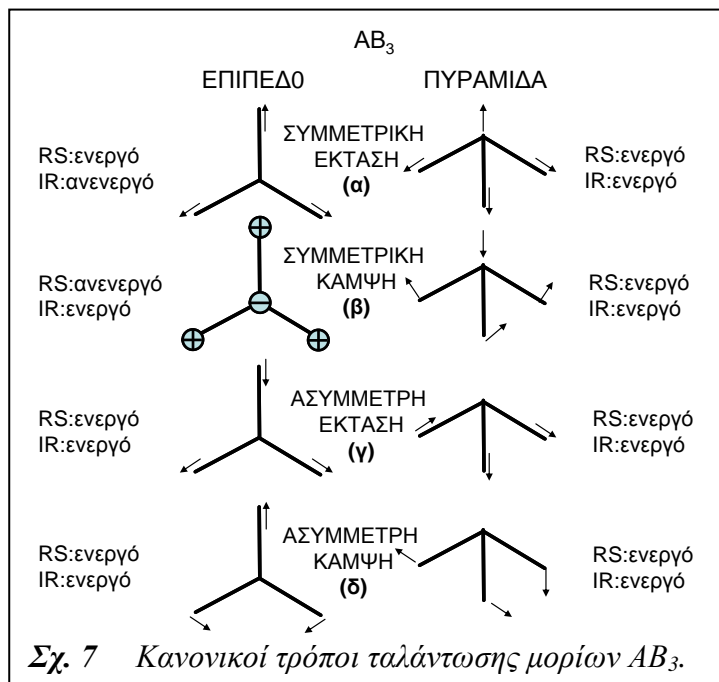


Το μόριο H_2O έχει επίσης τρεις κανονικούς τρόπους ταλάντωσης αλλά, σε κατάσταση ισορροπίας, είναι μη-γραμμικό. Οι δύο πρώτοι τρόποι ταλάντωσης, κάμψης (Q_1) και συμμετρικής έκτασης (Q_2) συνοδεύονται από μονότονη μεταβολή του σχήματος και του μέτρου της πολωσιμότητας, αλλά όχι μεταβολή προσανατολισμού (αφού διατηρούν την συμμετρία που έχει το μόριο, σε κατάσταση ισορροπίας). Ο τρίτος τρόπος ταλάντωσης, της αντισυμμετρικής έκτασης (Q_3) συνοδεύεται από αλλαγή προσανατολισμού του ελλειψοειδούς της πολωσιμότητας. Και οι τρεις τρόποι αντιστοιχούν, με την ευρεία έννοια, σε μη-μηδενική παράγωγο της πολωσιμότητας και, επομένως, είναι ενεργοί-κατά-Raman.

Μπορούμε, σε αυτό το σημείο, να επισημάνουμε μία ενδιαφέρουσα διαφορά ανάμεσα στη φασματοσκοπία Raman και στη φασματοσκοπία υπεράυθρου (IR), η οποία προκύπτει από τους αντίστοιχους κανόνες επιλογής, όπως διατυπώνονται στην αρχή της παραγράφου III (σελ. 6), και αφορά μοριακά συγκροτήματα τα οποία διαθέτουν κέντρο συμμετρίας, (έστω και αν στο κέντρο συμμετρίας του μορίου δεν υπάρχει άτομο). Η διαφορά αυτή είναι γνωστή ως αρχή ή κανόνας του αμοιβαίου αποκλεισμού: σε συστήματα που διαθέτουν κέντρο συμμετρίας, μεταβάσεις, που είναι ενεργές-κατά-IR, είναι ανενεργές-κατά-Raman, και αντιστρόφως. Ειδικότερα: σε συστήματα που διαθέτουν κέντρο συμμετρίας, ενεργές-κατά-Raman και ανενεργές-κατά-IR είναι οι συμμετρικές ταλαντώσεις και αντίστροφα, ενεργές-κατά-IR και ανενεργές-κατά-Raman είναι οι αντισυμμετρικές ταλαντώσεις.

[Η προηγούμενη διατύπωση υπονοεί ότι κατά τις αναφερόμενες διαδικασίες σκέδασης-Raman και ανάκλασης/απορρόφησης-IR έχουμε μεταβάσεις από τη θεμελιώδη κατάσταση (ισορροπίας) προς την συμμετρική-ή-αντισυμμετρική ταλάντωση (ως πρώτη διεγερμένη) αντίστοιχα. Όταν θεωρήσουμε γενικά μεταβάσεις μεταξύ διαφόρων καταστάσεων, τότε η αρχή του αμοιβαίου αποκλεισμού δηλώνει ότι ενεργές-κατά-Raman είναι οι μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων ίδιας συμμετρίας, ($g \leftarrow \rightarrow g$), ($u \leftarrow \rightarrow u$), ενώ ενεργές-κατά-IR είναι οι μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής συμμετρίας, ($g \leftarrow \rightarrow u$). Όπου τα σύμβολα g (=gerande) και u (=ungerande) αντιστοιχούν στις συμμετρικές και αντισυμμετρικές ταλαντώσεις.]

Με βάση τα Σχ. 4 και 5, βλέπουμε να επαληθεύεται η αρχή του αμοιβαίου αποκλεισμού. Συγκεκριμένα, στο Σχ. 4, κατά την μοναδική ταλάντωση του μορίου του H_2 , η διπολική ροπή του μορίου παραμένει μηδέν, επομένως η ταλάντωση αυτή είναι ανενεργός-κατά-IR. Στο Σχ. 5, η ταλάντωση Q_1 αφήνει αμετάβλητη (και ίση με μηδέν) τη διπολική ροπή του μορίου και, επομένως, είναι ανενεργός-κατά-IR. Αντίθετα, οι ταλαντώσεις Q_2 και Q_3 μεταβάλλουν την διπολική ροπή του μορίου και είναι και οι δύο ενεργές-κατά-IR. Αντίστοιχη σχέση αμοιβαίου αποκλεισμού δεν υπάρχει για το μόριο του H_2O , δεδομένου ότι αυτό το μόριο δεν διαθέτει κέντρο συμμετρίας.



Σχ. 7 Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης μορίων AB_3 .

Η επόμενη, πιο σύνθετη από άποψη δομής, κατηγορία μορίων είναι εκείνη των μορίων στα οποία σε ένα «κεντρικό» άτομο συνδέονται περισσότερα των δύο «περιφερειακά» άτομα. Μοριακές δομές με τον χημικό τύπο AB_3 μπορεί να είναι επίπεδες (π.χ., ιόν NO_3^-) ή και πυραμιδοειδείς (π.χ., ιόν ClO_3^-). Στο Σχ.7 φαίνονται οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης (ΚΤΤ) αυτών των δύο δομών και οι ενεργότητές τους κατά Raman (RS = Raman Scattering) και υπέρυθο (IR). Η διαφορά στην συμπεριφορά των ΚΤΤ (α) και (β) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για τον δομικό χαρακτηρισμό των δύο μορίων.

Όσο οι δομές γίνονται όλο και περισσότερο πολύπλοκες, δεν είναι

εύκολο να αποφασίσει κανείς για την ενεργότητα των κανονικών τρόπων ταλάντωσης με απλή επισκόπηση των αντίστοιχων κινήσεων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση της φασματοσκοπίας Raman για την μελέτη και τον χαρακτηρισμό των κρυσταλλικών υλικών. Στα κρυσταλλικά υλικά, όπως είναι γνωστό, οι πλεγματικές ταλαντώσεις χωρίζονται σε δύο ομάδες, που χαρακτηρίζονται ως ακουστικές και ως οπτικές πλεγματικές ταλαντώσεις, ή, ως ακουστικά και οπτικά φωνόνια. Η βασική διαφορά ανάμεσα στις δύο αυτές ομάδες είναι η διαφορετική σχέση διασποράς που ικανοποιούν για μεγάλα μήκη κύματος ($\lambda \rightarrow \infty$). Στα κρυσταλλικά υλικά, το κυματόνισμα q , ($q = 2\pi/\lambda$), παίρνει τιμές

μέσα στην πρώτη ζώνη Brillouin, ($0 < q < 2\pi/a$, όπου a : η πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου),

και τα φωνόνια χαρακτηρίζονται από τις σχέσεις διασποράς, $\omega = \omega(q)$. Για μεγάλα μήκη κύματος, ($\lambda \rightarrow \infty \Rightarrow q \rightarrow 0$) τα μεν ακουστικά φωνόνια έχουν συχνότητες που τείνουν στο μηδέν,

$\omega_{acoust}(q \rightarrow 0) = cq$, ενώ τα οπτικά φωνόνια τείνουν σε μη-μηδενικές τιμές, $\omega_{optic}(q \rightarrow 0) = \omega_0$. Σε ένα πείραμα σκέδασης Raman από κρυσταλλικό υλικό πρέπει να ικανοποιούνται οι σχέσεις (13α,β),

$$\hbar\omega_k = \hbar\omega_{k'} \pm \hbar\omega_q, \quad (13\alpha)$$

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' \pm \hbar\vec{q}, \quad (13\beta)$$

Αν λάβουμε υπόψη μας ότι, για την φασματοσκοπία Raman, χρησιμοποιούνται μονοχρωματικές πηγές Laser στην περιοχή του ορατού φάσματος, όπου $\hbar\omega_k \approx 2.5 \text{ eV}$, και ότι τα πιο ενεργητικά φωνόνια έχουν ενέργειες της τάξης $\hbar\omega_q \approx 0.01 \text{ eV}$, προκύπτει ότι τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν ενέργεια ($\hbar\omega_{k'} = \hbar\omega_k \mp \hbar\omega_q$) επίσης στην περιοχή του ορατού. Επομένως, το μεγαλύτερο

κυματάνυσμα q που θα μπορούσε να προκύψει, με βάση τη σχέση (13β), είναι της τάξης του $2\pi/\lambda$, όπου $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$, δηλαδή, κατά έναν παράγοντα 10^3 μικρότερο από τα όρια της ζώνης Brillouin, $q_{\max} \approx 2\pi/a$, όπου $a \approx 5 \text{ \AA}$ μία τυπική τιμή για την πλεγματική σταθερά. Άρα, στην (πρώτης τάξης) σκέδαση Raman μπορούν να πάρουν μέρος φωνόνια που προέρχονται (πρακτικά) από το κέντρο της ζώνης Brillouin, $q \approx 0$. Για αυτές τις τιμές του q , όμως, τα ακουστικά φωνόνια έχουν σχεδόν μηδενική συχνότητα και, επομένως, θα απέχουν ελάχιστα από το κέντρο της σκέδασης Rayleigh, αντίθετα, τα οπτικά φωνόνια έχουν πεπερασμένη συχνότητα, με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες ζώνες Stokes και Antistokes να απέχουν αρκετά από την ελαστική σκέδαση και είναι ανιχνεύσιμες με τις πειραματικές τεχνικές Raman (ανάλυση φωτός με φράγματα περίθλασης). [Οι ανάλυση που απαιτείται για την ανίχνευση της σκέδασης από τα ακουστικά φωνόνια εξασφαλίζεται με συμβολομετρικές τεχνικές (Fabry-Perot) και η αντίστοιχη φασματοσκοπία είναι γνωστή ως φασματοσκοπία Brillouin].

Στην περίπτωση της σκέδασης από φωνόνια κρυσταλλικών υλικών, ισχύουν κανόνες επιλογής λόγω συμμετρίας, ανάλογοι εκείνων που ισχύουν για τα μοριακά συστήματα. Μάλιστα, λόγω της συμμετοχής στην σκέδαση Raman μόνο των φωνονίων με $q \approx 0$, αποδεικνύεται ότι οι κανόνες επιλογής Raman για τα κρυσταλλικά υλικά προκύπτουν με βάση την λεγόμενη σημειακή ομάδα συμμετρίας του κρυσταλλικού συστήματος (crystal point group).

[Η παραδοχή του μεγάλου μήκους κύματος δεν ισχύει για φωνόνια που είναι ενεργά ταυτόχρονα και κατά-Raman και κατά-IR, για τα οποία θα γίνει ειδική μνεία παρακάτω].

Οι κανόνες επιλογής για ενεργά-κατά-Raman φωνόνια προσδιορίζονται με μεθόδους θεωρίας ομάδων και περιγράφονται τόσο σε σχετικές βιβλία όσο και σε ειδικότερα άρθρα. Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας ανάλυσης είναι ότι:

Ένα φωνόνιο είναι ενεργό-κατά-Raman⁴ αν και μόνο αν η μη-αναγώγιμη αναπαράστασή του είναι ίδια με μία από τις αναπαραστάσεις στις οποίες ανάγεται ο τανυστής της πόλωσης.

Για κάθε ταλάντωση που είναι ενεργός-κατά-Raman, οι κανόνες επιλογής περιγράφονται από τον αντίστοιχο τανυστή Raman, όπως φαίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι (Πίνακας ΙΙ.1). Στον Πίνακα 1 παρατίθενται οι εξής πληροφορίες. Στην πρώτη στήλη καταγράφονται τα κρυσταλλικά συστήματα. Στην επόμενη στήλη, για κάθε κρυσταλλικό σύστημα, αναγράφονται οι κρυσταλλικές τάξεις που διαθέτουν ενεργές-κατά-Raman πλεγματικές ταλαντώσεις, (κατά Hermann –Mauguin, και κατά Schoenflies). Απέναντι από κάθε κρυσταλλική τάξη, αναγράφονται οι μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις των ενεργών-κατά-Raman πλεγματικών ταλαντώσεων, χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό των Herzberg (1945) και Wilson et al. (1955). Όπου, μετά κάποια μη-αναγώγιμη αναπαράσταση, υπάρχουν σε παρένθεση τα γράμματα x , y ή z , αυτό σημαίνει ότι η αντίστοιχη ταλάντωση είναι και ενεργός-κατά-IR και το γράμμα δηλώνει την αντίστοιχη πόλωση. Τέτοιες ταλαντώσεις υπάρχουν στους πιεζο-ηλεκτρικούς κρυστάλλους, (δηλ., σε κρυστάλλους χωρίς κέντρο συμμετρίας). Σε κρυστάλλους με κέντρο συμμετρίας, οι άρτιες ταλαντώσεις (g) είναι ενεργές-κατά-Raman και οι περιττές (u) είναι ενεργές-κατά-IR (αμοιβαίος αποκλεισμός). Τέλος, πάνω από κάθε ενεργό-κατά-Raman πλεγματική ταλάντωση αναγράφεται ο αντίστοιχος τανυστής Raman, με την μορφή πίνακα (3×3), (για την ερμηνεία των στοιχείων και τη σχέση τους με τις ιδιότητες πόλωσης της σκέδασης Raman, βλ, παρακάτω).

⁴ Ειδικότερα: ενεργό-κατά-Raman σε σκέδαση πρώτης τάξης (1st order Raman). Σκέδαση πρώτης τάξης είναι οι διαδικασίες που περιγράψαμε μέχρι αυτό το σημείο και αφορούν την «δημιουργία» ή την «καταστροφή» ενός φωνονίου. Η σκέδαση ανώτερης τάξης (2nd, 3rd, κ.λπ.) αναφέρεται σε διαδικασίες που αφορούν την «δημιουργία» ή την «καταστροφή» περισσοτέρων (2, 3, κ.λπ., αντίστοιχα) φωνονίων.

IV. Σκέδαση Raman και ιδιότητες πόλωσης

Σε ένα πείραμα σκέδασης Raman, (όπως, άλλωστε, στις περισσότερες μεθόδους οπτικού χαρακτηρισμού), μία σημαντική παράμετρος είναι ο συνδυασμός των πολώσεων διεγείρουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Ο έλεγχος της πόλωσης των δύο δεσμών (διεγείρουσα, σκεδαζόμενη) επιτυγχάνεται πολύ εύκολα με την βοήθεια δύο πολωτών (πολωτικά φύλλα Polaroid ή πρίσματα Glann-Thompson), που λειτουργούν ως Πολωτής και Αναλυτής, αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι οι ιδιότητες πόλωσης θα αντιμετωπίζονται με διαφορετικό τρόπο ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το υλικό σύστημα που μελετάται με φασματοσκοπία Raman. Στα μεν αέρια και υγρά δείγματα, τα μοριακά συγκροτήματα που μελετώνται μεταβάλλουν χρονικά τον προσανατολισμό τους με τυχαίο τρόπο, ως προς τους σταθερούς προσανατολισμούς πρόσπτωσης – σκέδασης και τις αντίστοιχες πολώσεις. Το ίδιο μπορεί να θεωρηθεί ότι ισχύει και για τα άμορφα στερεά συστήματα, όπου η τυχαιότητα συμβαίνει στον χώρο (μέσα στον όγκο σκέδασης) και όχι στον χρόνο. Επομένως, στις τρεις αυτές περιπτώσεις, το πειραματικό αποτέλεσμα πρέπει να ερμηνευθεί ως ένας κατάλληλος μέσος όρος. Αντίθετα, στα κρυσταλλικά στερεά, οι σχετικού προσανατολισμοί πρόσπτωσης – σκέδασης, και πολώσεων, αφ' ενός, και κρυσταλλογραφικών αξόνων, αφ' ετέρου, διατηρούνται στο χώρο και στον χρόνο. Μελετάμε λοιπόν τις ιδιότητες πόλωσης της σκέδασης Raman με δύο συμπληρωματικούς τρόπους, ανάλογα με το είδος του πειράματος που αναλύουμε.

IV.1 Σκέδαση Raman και συντελεστής αποπόλωσης

Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά με ένα υλικό σύστημα, η ακτινοβολία που προκύπτει ως αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης έχει, γενικά, διαφορετικά χαρακτηριστικά πόλωσης από την αρχική ακτινοβολία. Υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες, η αλληλεπίδραση μη-πολωμένης ακτινοβολίας με την ύλη, μπορεί να δώσει (ανάλογα με το σύστημα και τη γεωμετρία παρατήρησης) πολωμένη ακτινοβολία, (π.χ., η σκέδαση Rayleigh στην ατμόσφαιρα, όταν η σκεδαζόμενη ακτινοβολία παρατηρείται σε ορθή γωνία ως προς την διεγείρουσα). Σε αντίστοιχες περιπτώσεις έχει ενδιαφέρον να ορισθεί ένα μέγεθος που θα εκφράζει ποσοτικά τις μεταβολές πόλωσης, το μέγεθος αυτό ονομάζεται συντελεστής (λόγος, ή, πηλίκο) αποπόλωσης (depolarization ratio), και ορίζεται ως εξής.

Ορίζουμε ως επίπεδο σκέδασης το επίπεδο που ορίζεται από τα κυματανύσματα πρόσπτωσης – σκέδασης (\vec{k}_i, \vec{k}_s) , τα οποία σχηματίζουν, γενικά, μία γωνία θ .

Προσανατολίζουμε την πόλωση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (\vec{e}_i) παράλληλα στο επίπεδο σκέδασης. Καταγράφουμε την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας κάθετα και παράλληλα στο επίπεδο σκέδασης, και ορίζουμε ως συντελεστή αποπόλωσης, για πόλωση εισόδου παράλληλη προς το επίπεδο σκέδασης, τον λόγο

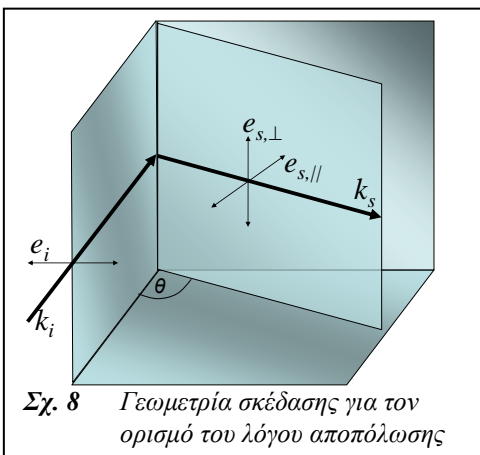
$$\rho_{\parallel}(\theta) = \frac{I_{\perp}(\theta)}{I_{\parallel}(\theta)} \quad (16\alpha)$$

Αν η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι πολωμένη κάθετα στο επίπεδο σκέδασης, ορίζεται

$$\text{αντίστοιχος συντελεστής αποπόλωσης } \rho_{\perp}(\theta) = \frac{I_{\parallel}(\theta)}{I_{\perp}(\theta)}. \quad (16\beta)$$

Σε αέρια δείγματα, όπου ο προσανατολισμός των μορίων αλλάζει τυχαία με το χρόνο, ισχύει γενικά ότι: Μία συμμετρική ταλάντωση σκεδαίνει πολωμένη ή μερικά πολωμένη ακτινοβολία σκέδασης Raman, ενώ μία ασύμμετρη ταλάντωση σκεδαίνει αποπολωμένο φως. Αναμένεται θεωρητικά ότι για

$\rho \leq \frac{6}{7}$ σχετική ταλάντωση είναι συμμετρική και η ζώνη Raman θεωρείται πολωμένη, ενώ όταν



$\rho > \frac{6}{7}$, η ζώνη σκέδασης είναι αποπλωμένη και η ταλάντωση είναι ασύμμετρη. Γενικά, όσο πιο συμμετρικό είναι ένα μόριο, τόσο μικρότερο βαθμό αποπόλωσης θα παρουσιάζουν οι ζώνες σκέδασης από ένα συγκεκριμένο τύπο ταλάντωσης.

IV.2 Σκέδαση Raman και κανόνες επιλογής πόλωσης

Όπως είδαμε παραπάνω, σχετικά με τους κανόνες επιλογής, ο τανυστής Raman, για κάθε ενεργό-κατά-Raman ταλάντωση, παρουσιάζεται με τη μορφή ενός πίνακα (3×3). Προκειμένου να υπενθυμίσει κανείς την φυσική σημασία των στοιχείων αυτού του τανυστή, καθώς και τη σημασία των δεικτών κάθε στοιχείου-τανυστή-Raman, σε σχέση με τη συμμετρία των δειγμάτων και τη γεωμετρία του πειράματος, πρέπει να ανατρέξει στις σχέσεις ορισμού του τανυστή Raman (4α,β – 5 – 6) και (7 – 8), για τις περιπτώσεις της κλασικής και της κβαντικής περιγραφής, αντίστοιχα. Σύμφωνα με αυτές τις εκφράσεις, το μέρος της επαγόμενης πόλωσης που υφίσταται διαμόρφωση λόγω των εσωτερικών διεγέρσεων του υλικού συστήματος, με αποτέλεσμα την μη-ελαστική σκέδαση, γράφεται

$$\vec{P}_{scatt} \sim \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot \vec{E} \quad (17\alpha)$$

Η σχέση αυτή μπορεί να γραφεί πιο αναλυτικά, ως προς τις καρτεσιανές συνιστώσες της πόλωσης, που είναι υπεύθυνη για την μη ελαστική σκέδαση (\vec{P}_{scatt}):

$$(P_{scatt})_i \sim \sum_{j=x,y,z} \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=0} E_j, \quad i = x, y, z \quad (17\beta)$$

Όπως είναι φανερό από την τελευταία σχέση (15β), ο δείκτης i δηλώνει την κατεύθυνση (άρα, την πόλωση) της σκεδαζόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, και ο δείκτης j δηλώνει την πόλωση της διεγείρουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η σχέση αυτή πρέπει να γραφεί για όλους τους ενεργούς-κατά-Raman κανονικούς τρόπους ταλάντωσης που περιγράφονται από την κανονική συντεταγμένη Q . Με βάση τα παραπάνω, συμβολίζουμε ως τανυστή Raman το μέγεθος

$$R_{ij,Q} \equiv \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \quad i, j = x, y, z \quad (18)$$

οπότε, ως προς τον Πίνακα 1, το Q αντιστοιχεί σε κάθε μία από τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις που αναγράφονται κάτω από τον πίνακα (3×3), ενώ οι δείκτες i, j , αντιστοιχούν στα στοιχεία των πινάκων (3×3). Με αυτόν τον τρόπο φαίνεται ότι οι δείκτες (i, j) των στοιχείων μήτρας του τανυστή Raman δηλώνουν τις πολώσεις σκεδαζόμενης και διεγείρουσας ακτινοβολίας, που πρέπει να επιλεγούν σε ένα πείραμα σκέδασης Raman, για να καταγραφεί η μη-ελαστική σκέδαση Raman που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο στοιχείο. Ο τανυστής Raman, όπως ορίζεται στη σχέση (18), είναι ένας τανυστής 3^{15} τάξης, με την έννοια ότι, σε μετασχηματισμούς συντεταγμένων, μετασχηματίζεται ως τανυστής 3^{15} τάξης. Αποδεικνύεται επίσης ότι, στην περίπτωση μη μαγνητικών διεγέρσεων, ο τανυστής Raman είναι συμμετρικός, δηλ., ισχύει $R_{ij,Q} = R_{ji,Q}$.

Ως παράδειγμα εφαρμογής των κανόνων επιλογής πόλωσης, με τη βοήθεια του τανυστή Raman, αναφέρουμε την περίπτωση των κυβικών υλικών τύπου αδάμαντα (ομάδα χώρου: $Fd3m$, π.χ., αδάμαντας, Si, Ge), ή τύπου θειούχου ψευδαργύρου (ομάδα χώρου: $F43m$, π.χ., SnS, GaAs, AlAs, αλλά και τριμερή υλικά, π.χ., $Ga_xAl_{1-x}As$). Το ενδιαφέρον για τις δύο αυτές ομάδες προέρχεται από το γεγονός ότι αφορούν ημιαγωγικά υλικά τεχνολογικού ενδιαφέροντος με εφαρμογές στην μικρο- και οπτο-ηλεκτρονική.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1, για τα κυβικά υλικά, ενεργές-κατά-Raman ταλαντώσεις είναι οι ταλαντώσεις με συμμετρία A_{1g} , E_g , F_{2g} (τύπου αδάμαντα) και A_1 , E , $\{F_2(x), F_2(y), F_2(z)\}$

(τύπου θειούχου ψευδαργύρου). Οι ταλαντώσεις με συμμετρία F_{2g} , F_2 , αντιστοιχούν στα οπτικά φωνόνια από το κέντρο της ζώνης Brillouin ($q \approx 0$), τα οποία είδαμε ότι είναι ανιχνεύσιμα-κατά-Raman και με βάση τους κινηματικούς κανόνες διατήρησης της ορμής. Οι διαφορά ανάμεσα στις δύο αυτές δομές είναι ότι η δομή τύπου αδάμαντα διαθέτει κέντρο συμμετρίας, ενώ η δομή τύπου θειούχου ψευδαργύρου δεν διαθέτει κέντρο συμμετρίας. Η ύπαρξη κέντρου συμμετρίας, για την δομή τύπου αδάμαντα έχει ως συνέπεια, οι ενεργές-κατά-Raman ταλαντώσεις του να είναι ανενεργές-κατά-IR. Στη δομή θειούχου ψευδαργύρου, η απουσία κέντρου συμμετρίας έχει ως αποτέλεσμα οι αντίστοιχες ταλαντώσεις να είναι ενεργές και στις δύο φασματοσκοπικές μεθόδους.

Από τον Πίνακα 1, οι ταλαντώσεις συμμετρίας F_{2g} , F_2 , έχουν την εξής μορφή:

$$\begin{array}{c|ccc}
 & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \hline
 43m \quad T_d & F_2(x) & F_2(y) & F_2(z) \\
 m3m \quad O_h & F_{2g} & F_{2g} & F_{2g}
 \end{array} \quad (19)$$

Από την παραπάνω μορφή των τανυστών Raman προκύπτουν αρκετά συμπεράσματα ως προς τους συναδυασμούς πόλωσης σκεδαζόμενης – διεγείρουσας ακτινοβολίας που επιτρέπουν σκέδαση από τα συγκεκριμένα φωνόνια, π.χ., για τη δομή θειούχου ψευδαργύρου :

- 1) οι «παράλληλες» πολώσεις (xx), (yy), (zz), δίνουν μηδενική σκέδαση, όπως δείχνουν τα αντίστοιχα στοιχεία μήτρας των αντίστοιχων συμμετριών,
- 2) οι «κάθετες» πολώσεις δίνουν σκέδαση η οποία είναι ανάλογη του $|d|^2$ και μάλιστα, οι (yz) ή (zy) επιτρέπουν σκέδαση από το οπτικό φωνόνιο που έχει ιδιοάνυσμα ταλάντωσης παράλληλο στην κρυσταλλογραφική κατεύθυνση x ($F_2(x)$), αντίστοιχα οι (xz) ή (zx) επιτρέπουν σκέδαση από την οπτική ταλάντωση παράλληλα στον άξονα y ($F_2(y)$). Όμοια, με συνδυασμούς πόλωσης (xy) ή (yx), παρατηρείται η οπτική ταλάντωση παράλληλα στον άξονα z ($F_2(z)$). Στην δομή του αδάμαντα, αντικαθίσταται το F_2 από το F_{2g} .

Εκτός από τους συνδυασμούς των πολώσεων, σε ένα πείραμα σκέδασης Raman, είναι χρήσιμη και η πληροφορία των κατευθύνσεων πρόσπτωσης (της διεγείρουσας ακτινοβολίας) και ανίχνευσης (της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας), δεδομένου ότι από τα δύο αυτά κυματόνυμα, μέσω διατήρησης της ορμής (σχέση (13β)), προκύπτει το κυματόνυμα διάδοσης της πλεγματικής ταλάντωσης (q) που συμμετέχει στην σκέδαση. Ένας πυκνός τρόπος καταγραφής όλων αυτών των πληροφοριών, που αφορούν την γεωμετρία σκέδασης σε ένα πείραμα φασματοσκοπίας Raman, είναι ο εξής:

$$k_L(e_L e_s)k_s$$

όπου: k_L = κυματόνυμα πρόσπτωσης διεγείρουσας ακτινοβολίας Laser (L)

e_L = κατεύθυνση πόλωσης διεγείρουσας ακτινοβολίας Laser (L)

e_s = κατεύθυνση πόλωσης σκεδαζόμενης (s) ακτινοβολίας

k_s = κυματόνυμα ανίχνευσης σκεδαζόμενης (s) ακτινοβολίας

Κάνοντας χρήση αυτών των πληροφοριών, από τις οποίες προκύπτει η σχέση των διανυσμάτων ταλάντωσης και διάδοσης των πλεγματικών ταλαντώσεων που καταγράφονται μέσω σκέδασης σε ένα φάσμα Raman, μπορεί κανείς να αποφανθεί για το αν πρόκειται για εγκάρσιες οπτικές (TO = Transverse Optical), διαμήκεις οπτικές (LO = Longitudinal Optical), ή μεικτού χαρακτήρα πλεγματικές ταλαντώσεις.

Για παράδειγμα, η γεωμετρία σκέδασης $x(yz)\bar{x}$ σημαίνει ότι το κυματόνυμα διέγερσης k_L είναι παράλληλο στον κρυσταλλογραφικό άξονα x του δοκιμίου, ενώ το κυματόνυμα σκέδασης k_s είναι παράλληλο στον κρυσταλλογραφικό άξονα $\bar{x} \equiv -x$ του δοκιμίου. Αυτή η

γεωμετρία είναι γνωστή και ως γεωμετρία οπισθοσκέδασης (backscattering) και, από τη διατήρηση της ορμής, συμπεραίνουμε ότι το κυματόνισμα της σκεδάζοντος φωνονίου είναι επίσης παράλληλο στον κρυσταλλογραφικό άξονα x . Επειδή, από τις σχέσεις (17) προκύπτει ότι οι πολώσεις (yz) δίνουν μη-μηδενική σκέδαση από το φωνόνιο με ταλάντωση παράλληλα στον άξονα x , ($F_2(x)$), άρα αυτό το πείραμα σκέδασης καταγράφει μία διαμήκη οπτική (LO) ταλάντωση, με διανύσματα ταλάντωσης και διάδοσης παράλληλα στον άξονα x .

Σε μία γεωμετρία σκέδασης $x(yz)y$, έχουμε τα διανύσματα διέγερσης – σκέδασης να είναι στο επίπεδο (x, y) και να σχηματίζουν γωνία 90° , απ' όπου παίρνει και το όνομά της η αντίστοιχη γεωμετρία. Για την πραγματοποίηση μίας γεωμετρίας σκέδασης 90° , πρέπει το υλικό να είναι διαφανές στις συχνότητες διέγερσης (ω_i) και σκέδασης (ω_s). Αν αυτό επιτευχθεί, με την χρήση κατάλληλου Laser, από τη διατήρηση ορμής προκύπτει ότι το κυματόνισμα (q) του σκεδάζοντος φωνονίου είναι κατά μήκος της διεύθυνσης $(1\bar{1}0)$. Επειδή οι πολώσεις έχουν τον ίδιο συνδυασμό με το προηγούμενο παράδειγμα (της οπισθοσκέδασης), έχουμε μη-μηδενική σκέδαση από το φωνόνιο με ταλάντωση παράλληλα στον άξονα x , ($F_2(x)$), άρα αυτό το πείραμα σκέδασης καταγράφει ένα οπτικό φωνόνιο, που έχει διάνυσμα ταλάντωσης και με διαμήκη (LO) αλλά και με εγκάρσια (TO) προβολή ως προς το κυματόνισμα διάδοσής του. Στην περίπτωση δομής τύπου αδάμαντα, τα εγκάρσια και τα διαμήκη οπτικά φωνόνια, από το κέντρο της ζώνης Brillouin, είναι εκφυλισμένα και, ως εκ τούτου, παρατηρούνται στην ίδια συχνότητα. Στη δομή θειούχου ψευδαργύρου, η έλλειψη κέντρου συμμετρίας (και, συνεπώς, ο πολικός χαρακτήρας του αντίστοιχου χημικού δεσμού), έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία, κατά την διαμήκη ταλάντωση, ενός μακροσκοπικού ηλεκτρικού πεδίου, που λειτουργεί ως μία επιπλέον δύναμη επαναφοράς, η οποία επιφέρει αύξηση της συχνότητας του διαμήκους οπτικού φωνονίου και, επομένως, άρση του εκφυλισμού. Η άρση του εκφυλισμού είναι μερική αφού τα δύο εγκάρσια φωνόνια παραμένουν εκφυλισμένα, στην αρχική τους συχνότητα.

Στην περίπτωση που τα διανύσματα πόλωσης της διεγείρουσας και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε ένα πείραμα σκέδασης Raman δεν είναι προσανατολισμένα παράλληλα σε κάποιον από τους κρυσταλλογραφικούς άξονες, ως προς τους οποίους περιγράφεται ο τανυστής Raman, τότε η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη της ποσότητας:

$$I_s \sim \left| \sum_{i,j} (e_L)_i R_{ij,Q} (e_s)_j \right|^2 \quad i, j = x, y, z \quad (20)$$

όπου $(e_L)_i$ και $(e_s)_j$: οι προβολές των διανυσμάτων πόλωσης της διεγείρουσας (L=Laser) και της σκεδαζόμενης (s=scattered) ακτινοβολίας αντίστοιχα, ως προς τους κρυσταλλογραφικούς άξονες ως προς τους οποίους έχει περιγραφεί ο τανυστής Raman $R_{ij,Q}$. Η σχέση (20) αναφέρεται στη σκέδαση από ένα φωνόνιο με κανονική συντεταγμένη Q . Όταν υπάρχουν περισσότερα από ένα ενεργά-κατά-Raman φωνόνια, το καθένα συνεισφέρει στην ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με έναν όρο της μορφής (20), ακόμη και όταν τα φωνόνια αυτά είναι εκφυλισμένα και έχουν την ίδια συχνότητα. Το γεγονός ότι αθροίζουμε τις επιμέρους εντάσεις σκέδασης και όχι τα πλάτη σκέδασης σημαίνει ότι αντιμετωπίζουμε τα φωνόνια ως ασύμφωνους σκεδαστές.

V. Φαινόμενο Raman σε συντονισμό

Έχει παρατηρηθεί ότι, μεταβάλλοντας την συχνότητα διέγερσης, μεταβάλλεται και η ένταση της σκέδασης Raman, με εξάρτηση πέραν εκείνης του ω_i^4 , που περιγράφουν οι σχέσεις (14α,β).

Επομένως, η περαιτέρω εξάρτηση πρέπει να αναζητηθεί στον παράγοντα $\left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|^2$, ο οποίος έχει θεωρηθεί ως μία σταθερά στην μέχρι στιγμής ανάλυση. Η ηλεκτρική επιδεκτικότητα $\tilde{\chi}$ έχει σχέση με τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του συστήματος. Πρέπει, επομένως, να μελετηθεί πως αποκρίνεται το ηλεκτρονικό σύστημα σε εξωτερική διέγερση μεταβλητής συχνότητας διέγερσης. Η μελέτη αυτή μπορεί να γίνει είτε στην κλασική προσέγγιση είτε στο πλαίσιο κβαντομηχανικής περιγραφής

V.1 Κλασική περιγραφή συντονισμού Raman

Στην απλούστερη (ημι)κλασική προσέγγιση το ηλεκτρονικό νέφος που περιβάλλει (σφαιρικά συμμετρικά) έναν θετικό πυρήνα εκτελεί, σε περίπτωση διαταραχής, αρμονική ταλάντωση με χαρακτηριστική συχνότητα $\omega_e = \sqrt{\frac{e^{*2}}{4\pi\epsilon_0 a_0^3 \mu}}$, όπου, e^* : το “ενεργό» φορτίου του ηλεκτρονιακού νέφους, μ : η ανηγμένη μάζα του συστήματος, και a_0 : η ακτίνα της σφαιρικής κατανομής του ηλεκτρονιακού νέφους (ακτίνα του Bohr, $\sim 0,5 \text{ \AA}$). Σε περίπτωση εξωτερικής αρμονικής διέγερσης (π.χ., με εναλλασσόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο) συχνότητας ω_i , και αγνοώντας τις απώλειες, η επιδεκτικότητα ενός συνόλου παρόμοιων μοριακών συστημάτων, συνολικού αριθμού N και συνολικού όγκου V, γράφεται

$$\chi = \frac{e^{*2} N}{MV} \frac{1}{\omega_e^2 - \omega_i^2}, \quad (21\alpha)$$

όπου M η μάζα του μοριακού συγκροτήματος και ω_e η αντίστοιχη ηλεκτρονιακή συχνότητα (που δεν πρέπει να συγχέεται με την συχνότητα ω_0 των κανονικών τρόπων ταλάντωσης του μορίου). Η σχέση αυτή υπονοεί ότι τα άτομα που αποτελούν το μοριακό συγκρότημα ακινητούν, και λαμβάνει υπόψη μόνο την ταλάντωση του ηλεκτρονιακού νέφους των χημικών δεσμών του μορίου. Όταν, όμως, τα άτομα συμμετέχουν, π.χ., σε έναν κανονικό τρόπο ταλάντωσης (ΚΚΤ) του μορίου, τότε η ταλάντωση αυτή διαμορφώνει την πολωσιμότητα του ηλεκτρονιακού νέφους των χημικών δεσμών που συμμετέχουν στον ΚΚΤ, και έχουμε σκέδαση Raman, με την προϋπόθεση ότι $\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \neq 0$, όπου

Q: η κανονική συντεταγμένη του ΚΚΤ. Η μεταβολή της επιδεκτικότητας με το Q, προέρχεται από την εξάρτηση, από το Q, του ενεργού φορτίου (e^*) και, επομένως, και της ηλεκτρονιακής συχνότητας (ω_e). Επομένως:

$$\frac{\partial \chi}{\partial Q} = -2 \frac{e^{*2} N}{MV} \frac{\omega_e}{(\omega_e^2 - \omega_i^2)^2} \frac{\partial \omega_e}{\partial Q} + \frac{N}{MV} \frac{1}{\omega_e^2 - \omega_i^2} \frac{\partial (e^{*2})}{\partial Q} \quad (21\beta)$$

Στην προηγούμενη σχέση (20β), η ηλεκτρονιακή συχνότητα ω_e , επειδή αφορά ένα μοριακό συγκρότημα γενικά πιο πολύπλοκο από το σφαιρικά συμμετρικό άτομο του υδρογόνου, δεν αντιμετωπίζεται ως αναλυτική συνάρτηση του φορτίου, σύμφωνα με την $\omega_e = \sqrt{e^{*2}/(4\pi\epsilon_0 a_0^3 \mu)}$, αλλά ως μία γενική συνάρτηση της παραμόρφωσης. Από την σχέση (20β) είναι φανερό ότι, όταν η συχνότητα διέγερσης ω_i πλησιάζει την ηλεκτρονιακή συχνότητα ω_e , έχουμε μεγιστοποίηση της ενεργού διατομής σκέδασης Raman ($|\partial \chi / \partial Q|^2$).

V.2 Κβαντική περιγραφή συντονισμού Raman

Στο πλαίσιο της κβαντικής περιγραφής που παρουσιάστηκε στην παράγραφο II.2, ο όρος $\left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|$ θεωρήθηκε σταθερός, ανεξάρτητα από την συχνότητα διέγερσης. Είναι όμως γνωστό ότι το ηλεκτρονικό φάσμα ενός μοριακού συστήματος χαρακτηρίζεται από διακριτές ηλεκτρονικές καταστάσεις, στην περιοχή $\sim 1-5$ eV. Επίσης, πολλά κρυσταλλικά υλικά, π.χ. ημιαγωγοί με τεχνολογικό ενδιαφέρον, χαρακτηρίζονται από διαφορές ενεργειακών ζωνών στην περιοχή του ορατού φάσματος και των παρυφών του. Αν λάβουμε υπόψη μας ότι οι συνήθεις πηγές ακτινοβολίας, που χρησιμοποιούνται για διέγερση στη φασματοσκοπία Raman, είναι πηγές laser από την ίδια περιοχή συχνοτήτων, τότε αναμένεται ότι η ηλεκτρική επιδεκτικότητα $\tilde{\chi}$, αλλά και η παράγωγός της $\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q}$ δεν μπορεί να μην εξαρτάται από την συχνότητα διέγερσης, όταν αυτή πλησιάζει χαρακτηριστικές ενέργειες του ηλεκτρονικού συστήματος. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται, συνήθως, στο πλαίσιο της χρονοεξαρτώμενης θεωρίας διαταραχών, γράφοντας την ολική Hamiltonian του συνδυασμού «Υλικό σύστημα + Ακτινοβολία» με τη μορφή

$$H_{total} = H_{matter} + H_{radiation} + H_{matt-rad}$$

Όπου H_{matter} : η Hamiltonian του υλικού συστήματος, $H_{radiation}$: η Hamiltonian της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, και $H_{matt-rad}$: η Hamiltonian αλληλεπίδρασης υλικού συστήματος και ακτινοβολίας. Ποιο τμήμα του παραπάνω αθροίσματος θα θεωρηθεί ως «αδιατάρακτη» Hamiltonian, και ποιο θα χαρακτηριστεί ως «διαταραχή», εξαρτάται από το συγκεκριμένο πρόβλημα, κάθε φορά. Συνήθως, για ένα κρυσταλλικό σύστημα, γράφουμε

$$H_{matter} = H_{ion} + H_{electr} + H_{ion-electr}$$

$$H_{matt-rad} = H_{ion-rad} + H_{electr-rad}$$

Από αυτούς τους όρους, η αλληλεπίδραση «ιόντων-ακτινοβολίας» είναι πολύ μικρότερη από την αλληλεπίδραση «ηλεκτρονίων-ακτινοβολίας» ($H_{ion-rad} \ll H_{electr-rad}$) και, συνήθως, παραλείπεται. Με αυτές τις προϋποθέσεις, η συνολική Hamiltonian, ομαδοποιείται ως εξής:

$$H_{total} = (H_{ion} + H_{electr} + H_{radiation}) + (H_{ion-electr} + H_{electr-rad}) \equiv (H)_0 + (H)_{perturb}$$

όπου, $(H)_0 \equiv (H_{ion} + H_{electr} + H_{radiation})$: η αδιατάρακτη Hamiltonian,

και $(H)_{perturb} \equiv (H_{ion-electr} + H_{electr-rad})$: η διαταραχή, σύμφωνα με την οποία, τα ηλεκτρόνια αποτελούν το στοιχείο που μεσολαβεί στην αλληλεπίδραση «φωτονίων-φωνονίων». Η χρονοεξαρτώμενη θεωρία διαταραχών επιλύεται χρησιμοποιώντας ως βάση τις κυματοσυναρτήσεις της αδιατάρακτης Hamiltonian $|n_{phot}; n_{phon}; n_{electr}\rangle$, όπου n_{phot} : οι κβαντικοί αριθμοί που περιγράφουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, n_{phon} : οι κβαντικοί αριθμοί των πλεγματικών ταλαντώσεων των ιόντων, και n_{electr} : οι κβαντικοί αριθμοί που περιγράφουν τις καταστάσεις του ηλεκτρονικού συστήματος. Η λεπτομερής ανάλυση του προβλήματος υπερβαίνει το πλαίσιο αυτών των σημειώσεων, το τελικό συμπέρασμα όμως μπορεί να δοθεί με τη μορφή του ρυθμού σκέδασης, όπως αυτός υπολογίζεται με τον χρυσό κανόνα του Fermi, ως άθροισμα πιθανών μεταβάσεων μέσω ενδιάμεσων ηλεκτρονικών καταστάσεων $|\alpha\rangle$ και $|\beta\rangle$, δηλαδή

$$\frac{1}{\tau} \equiv \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\alpha, \beta} \frac{\langle f | H_{el-rad}(\omega_s) | \beta \rangle \langle \beta | H_{el-ion}(\omega_{phon}) | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{el-rad}(\omega_L) | i \rangle}{[\hbar\omega_L - \hbar\omega_{phon} - (E_\beta - E_f)] [\hbar\omega_L - (E_\alpha - E_i)]} \right|^2 \delta(\hbar\omega_L - \hbar\omega_{phon} - \hbar\omega_s) \quad (22)$$

όπου:

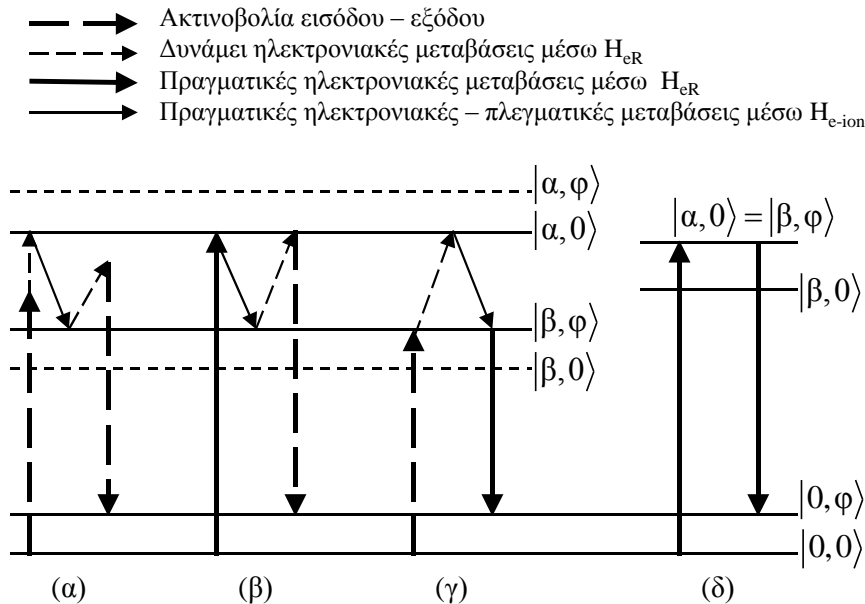
$$|i\rangle \equiv |n_L n_s; n_{phon}; 0\rangle, \quad |\alpha\rangle \equiv |(n_L - 1)n_s; n_{phon}; n_{electr}\rangle$$

$$|\beta\rangle \equiv |(n_L - 1)n_s; (n_{phon} + 1); n_{electr}\rangle, \quad |f\rangle \equiv |(n_L - 1)(n_s + 1); (n_{phon} + 1); 0\rangle$$

Η ανάλυση του ρόλου μιας ενδιάμεσης κατάστασης (π.χ. μίας συγκεκριμένης $|\alpha\rangle$), από το διπλό άθροισμα της σχέσης (22) γίνεται πολύ πιο εύκολα, υπό την προϋπόθεση ότι η κατάσταση αυτή έχει πολύ ισχυρότερη συνεισφορά στην πιθανότητα σκέδασης από ότι όλες οι υπόλοιπες. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτή η προϋπόθεση είναι η συνεχής μεταβολή της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ώστε να συντονιστεί με μία από τις ισχυρές διαζωνικές μεταβάσεις. Υπό συνθήκες συντονισμού, η συνεισφορά των όρων της (22) που είναι εκτός συντονισμού θεωρείται σταθερά (C). Επιπλέον, υποθέτοντας ότι η αρχική κατάσταση $|i\rangle$ αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση του ηλεκτρονίου, στην οποία δεν υπάρχουν διηγερμένα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, και η αρχική ενέργεια E_i είναι μηδέν, ο ρυθμός σκέδασης μπορεί να προσεγγιστεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\langle f | H_{eR}(\omega_s) | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{e-ion} | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{eR}(\omega_L) | i \rangle}{(E_\alpha - \hbar\omega_L)(E_\alpha - \hbar\omega_s)} + C \right|^2 \quad (23)$$

Η σχέση (23) προκύπτει από τη σχέση (22) κρατώντας τον όρο του διπλού αθροίσματος $\sum_{\alpha, \beta}$ για τον οποίο $|\alpha\rangle = |\beta\rangle$, με την προϋπόθεση ότι μία από τις δύο ποσότητες $(E_\alpha - \hbar\omega_L), (E_\alpha - \hbar\omega_s)$ τείνει στο μηδέν (οπότε και η άλλη θα είναι αρκετά μικρή, επειδή $\omega_L \approx \omega_s$). Όλες οι υπόλοιπες καταστάσεις $|\beta'\rangle \neq |\alpha\rangle$ του διπλού αθροίσματος έχουν ασθενέστερη συνεισφορά στην πιθανότητα σκέδασης, επειδή μία μόνο από τις δύο ανωτέρω ενεργειακές διαφορές τείνει στο μηδέν. Συνεπώς, η συνεισφορά των όρων $|\beta'\rangle \neq |\alpha\rangle$ και $|\alpha'\rangle \neq |\alpha\rangle$ μπορεί να προσεγγισθεί με μία σταθερή ποσότητα, αφού η εξάρτησή τους από την ω_L είναι ακόμη πιο ασθενής.



Σχήμα 9. Ενεργειακό διάγραμμα για σκέδαση Raman α) χωρίς συντονισμό, β) υπό συνθήκες συντονισμού εισόδου, γ) υπό συνθήκες συντονισμού εξόδου και δ) υπό συνθήκες διπλού συντονισμού.

Στις $|i, j\rangle$, i είναι η ηλεκτρονική και j η φωνονιακή κατάσταση.

Η περίπτωση όπου $E_\alpha \approx \hbar\omega_L$ ονομάζεται **συντονισμός εισόδου**, όταν $E_\alpha \approx \hbar\omega_s$ ονομάζεται **συντονισμός εξόδου**, ενώ η περίπτωση όπου μηδενίζονται και οι δύο παράγοντες στον

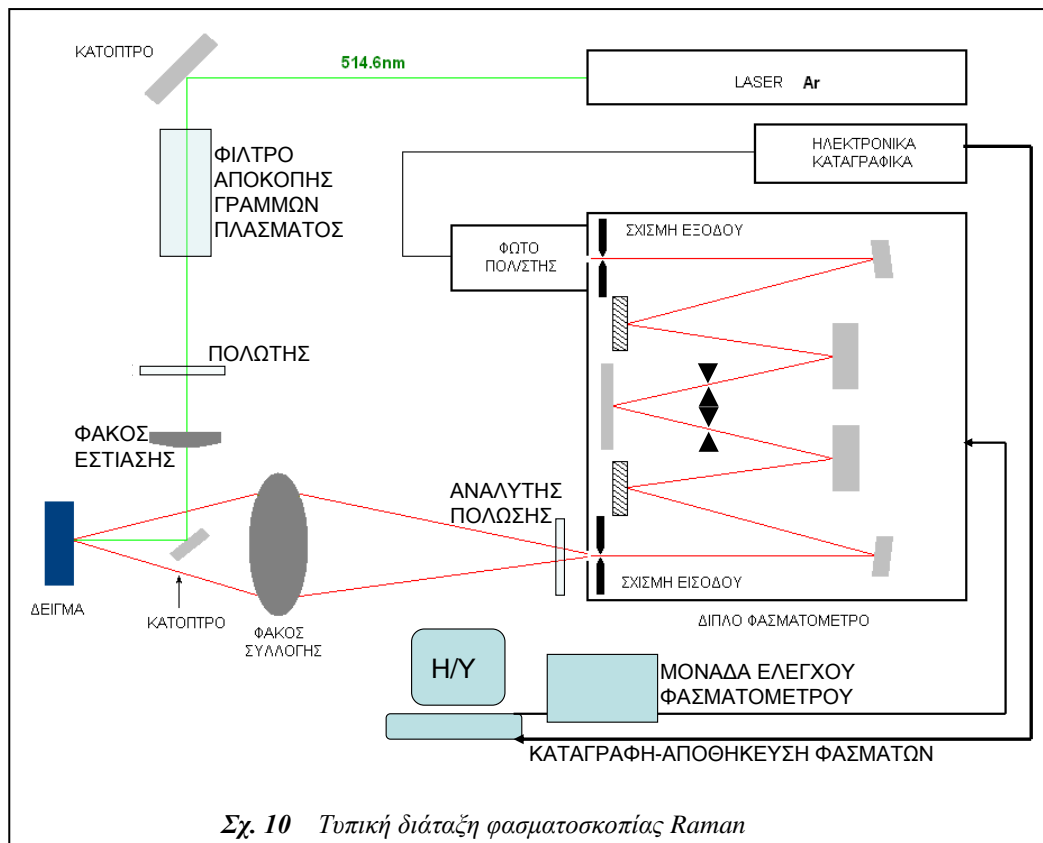
παρονομαστή της (23) ονομάζεται **διπλός συντονισμός** (Σχήμα 9). Ο μηδενισμός των όρων αυτών του παρονομαστή οδηγεί σε μεγιστοποίηση της πιθανότητας σκέδασης και συνεπώς και της ενεργού διατομής σκέδασης. Έτσι, ασθενή φαινόμενα που η παρατήρησή τους δεν είναι δυνατή με απλή σκέδαση Raman είναι δυνατό να μελετηθούν υπό συντονισμό.

Στους ημιαγωγούς, το ρόλο της θεμελιώδους κατάστασης τον παίζει η ζώνη σθένους και το ρόλο των διηγεμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων τον παίζουν, κατά περίπτωση, η ζώνη αγωγιμότητας, ανώτερες μη κατειλημμένες ζώνες, ή εξιτονικές καταστάσεις.

Από πειραματική άποψη, τα μεν Laser ιόντων (Ar^+ , Kr^+ , ...) έχουν αρκετές διακριτές γραμμές εκπομπής, μεγάλη ευελιξία όμως, από άποψη επιλογής της συχνότητας διέγερσης, προσφέρουν τα laser χρωστικών (Dye Lasers), ή τα κρυσταλλικά laser με κατάλληλα ιόντα.

VI. Πειραματικές Τεχνικές – Διατάξεις

Δύο είναι τα απαραίτητα στοιχεία σε ένα πείραμα σκέδασης Raman, το ένα είναι μία μονοχρωματική πηγή φωτός για την διέγερση του δείγματος, και το δεύτερο ένα μέσο ανάλυσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη και να προσδιορισθούν τα στοιχεία (συχνότητα, ένταση, εύρος) των ζωνών σκέδασης. Στην πραγματικότητα, μία διάταξη Raman έχει και αρκετές άλλες συνιστώσες, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, το στοιχείο όμως που έπαιξε σημαντικό ρόλο στην αλματώδη ανάπτυξη της φασματοσκοπίας Raman, είναι η ανάπτυξη των πηγών Laser, τη 10/ετία του '60, αποτελώντας την μοναδική πηγή από άποψη: μονοχρωματικότητας, έντασης, κατευθυντικότητας, και πόλωσης.



Σχ. 10 Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman

Σε σχέση με τη το laser, η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται με κριτήριο την μέγιστη απόδοση στο φάσμα σκέδασης. Επίσης, με την αλλαγή του μήκους κύματος, είναι δυνατόν να επιβεβαιωθεί αν μία ζώνη εκπομπής είναι ζώνη σκέδασης Raman ή όχι (π.χ., φωταύγεια), δεδομένου ότι οι ζώνες Raman διατηρούν τη σχετική τους απόσταση από την συχνότητα διέγερσης. Στις περιπτώσεις μελέτης Raman-υπό-συντονισμό, η αλλαγή του μήκους κύματος διέγερσης είναι επιβεβλημένη και γίνεται με όσο το δυνατόν πιο μικρά βήματα.

Η δέσμη του laser διέρχεται πρώτα από ένα μικρό μονοχρωμάτορα («ΦΙΛΤΡΟ ΑΠΟΚΟΠΗΣ ΓΡΑΜΜΩΝ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ») ο οποίος αποκόπτει την ασύμφωνη ακτινοβολία πλάσματος που εκπέμπεται από τα ιονισμένα άτομα της λυχνίας του laser. Στη συνέχεια περνά από ένα στοιχείο καθορισμού της πόλωσης του (μπορεί να είναι «ΠΟΛΩΤΗΣ» αλλά μπορεί να είναι και περιστροφέας πόλωσης). Το επόμενο οπτικό στοιχείο είναι ένα φακός εστίασης ο οποίος παραλαμβάνει την, περίπου, παράλληλη δέσμη του laser και την εστιάζει στο εστιακό του επίπεδο. Η ακτίνα w_0 της τελικής δέσμης στο εστιακό επίπεδο του φακού σχετίζεται με την ακτίνα w της αρχικής δέσμης, μέσω της σχέσης

$$w_0 \approx \frac{\lambda f}{\pi w},$$

όπου λ = το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, και f = η εστιακή απόσταση του φακού. Η επιλογή της εστιακής απόσταση του φακού εστίασης γίνεται με κριτήριο την πυκνότητα ισχύος του laser

στο δοκίμιο, αλλά και με κριτήριο την χωρική διακριτική ικανότητα στην περιοχή σκέδασης. Στις διατάξεις micro-Raman, ο φακός εστίασης είναι ο αντικειμενικός φακός ενός μικροσκοπίου, οπότε η τυπική διατομή της εστιασμένης δέσμης είναι της τάξης του $\sim 1\mu\text{m}$, με αντίστοιχη χωρική διακριτική ικανότητα.

Μετά τον φακό, η συγκλίνουσα δέσμη κατευθύνεται στο δοκίμιο, με τη βοήθεια ενός μικρού καθρέπτη («ΚΑΤΟΠΤΡΟ»), η θέση του οποίου, σε σχέση με το δοκίμιο και με την κατεύθυνση ανίχνευσης, καθορίζει τη γεωμετρία σκέδασης.

Το δοκίμιο μπορεί να βρίσκεται σε συνθήκες περιβάλλοντος, μπορεί όμως να βρίσκεται και σε θάλαμο μεταβλητής θερμοκρασίας ή πίεσης, μπορεί επίσης να είναι στηριγμένο σε σύστημα μικρομεταφορέων ή και σε γωνιόμετρο, για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της θέσης του και του προσανατολισμού του.

Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται με ένα φακό («ΦΑΚΟΣ ΣΥΛΛΟΓΗΣ») και οδηγείται στη «ΣΧΙΣΜΗ ΕΙΣΟΔΟΥ» του φασματομέτρου που, στην περίπτωση μας, είναι ένας διπλός μονοχρωμάτορας (SPEX 1403). Στις διατάξεις micro-Raman, που αναφέραμε παραπάνω, ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου, που εστιάζει τη δέσμη του laser, αποτελεί ταυτόχρονα και το φακό συλλογής. Σε αυτή την περίπτωση η διαχείριση της δέσμης του laser και της σκεδαζόμενης δέσμης επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων διαχωριστών δέσμης (beam splitters)

Πριν από τη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου παρεμβάλλεται ένας δεύτερος πολωτής που λειτουργεί ως «ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ». Με τη συνδυασμένη χρήση του «ΠΟΛΩΤΗ» και του «ΑΝΑΛΥΤΗ ΠΟΛΩΣΗΣ», σε συνδυασμό και με τη συγκεκριμένη, κάθε φορά, γεωμετρία σκέδασης, καθίσταται δυνατή η εφαρμογή κανόνων επιλογής, όπως έχουν περιγραφεί ανωτέρω. Το φασματόμετρο αναλύει τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία με τη βοήθεια δύο ολογραφικών φραγμάτων, τεσσάρων σχισμών και πέντε καθρεπτών. Τα φράγματα του φασματομέτρου, που χρησιμοποιείται στη διάταξη του πειράματος, έχουν ενεργό επιφάνεια ($10\text{cm}\times 10\text{cm}$) και έχουν πυκνότητα χαραγών 1800 (lines/mm). Η ανάλυση του φωτός γίνεται με περίθλαση από ανάκλαση, ενώ το φασματόμετρο αποτελείται από δύο πανομοιότυπες βαθμίδες εν σειρά, οι οποίες είναι διατεταγμένες συμμετρικά ως προς το μεσοπαράλληλο επίπεδο συμμετρίας του φασματομέτρου, που ονομάζεται «διπλό φασματόμετρο» γι' αυτό το λόγο. Αυτή η εσωτερική διάταξη του φασματομέτρου έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της διακριτικής του ικανότητας ($\lambda/\Delta\lambda$) αλλά και της αποκοπής ανεπιθύμητου φωτός, το οποίο ενδέχεται να εισέρχεται από την σχισμή εισόδου υπό γωνία ως προς τον οπτικό άξονα του συστήματος (που ορίζεται από τα κέντρα της σχισμής εισόδου και του πρώτου εσωτερικού καθρέπτη, και πρέπει να συμπίπτει με τον οπτικό άξονα του φακού συλλογής). (Για περισσότερες λεπτομέρειες, βλ. Παράρτημα Ι).

Το αναλυόμενο φως ανιχνεύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή που βρίσκεται μετά τη σχισμή εξόδου του φασματομέτρου. Ο φωτοπολλαπλασιαστής βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συστήματος ψύξης, ώστε να λειτουργεί σε θερμοκρασία -10°C , με αποτέλεσμα να έχει χαμηλό ρεύμα σκότους (~ 15 counts per seconds = παλμοί το δευτερόλεπτο). Το ηλεκτρικό σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή (το οποίο έχει τη μορφή αρνητικών παλμών, λόγω του αρνητικού φορτίου των φωτοηλεκτρονίων), οδηγείται σε μία συστοιχία ηλεκτρονικών μονάδων. Στην πρώτη μονάδα (Amplifier = Ενισχυτής) το σήμα ενισχύεται. Στη δεύτερη μονάδα (Single Channel Analyzer = Μονοκαναλικός Αναλυτής), το ενισχυμένο αρνητικό σήμα μορφοποιείται σε τετραγωνικό («λογικό») παλμό, αφού πρώτα απορριφθούν παρασιτικοί παλμοί μικρού πλάτους. Ο ρυθμός των τετραγωνικών παλμών, ανά μονάδα χρόνου, μπορεί να μετρηθεί με την επόμενη μονάδα (Rate-meter = Ρυθμόμετρο). Παράλληλα, οι λογικοί παλμοί οδηγούνται σε μία μονάδα καταμέτρησης (Counter), που βρίσκεται σε έναν υπολογιστή, με τη βοήθεια του οποίου καθορίζεται ο χρόνος καταμέτρησης, ενώ, παράλληλα ελέγχεται και η κίνηση του φασματομέτρου.

Η καταγραφή των φασμάτων γίνεται γραμμικά ως προς την συχνότητα (και όχι ως προς το μήκος κύματος) της ακτινοβολίας. Τα φασματόμετρα είναι βαθμονομημένα, ως προς τη συχνότητα, σε μονάδες κυματαριθμών (wave-numbers), που ορίζονται ως $\omega[\text{cm}^{-1}] = 1/\lambda[\text{cm}]$. Με το πρόγραμμα ελέγχου του φασματομέτρου και καταγραφής των φασμάτων, καθορίζεται το βήμα μεταβολής της συχνότητας και ο χρόνος παραμονής-απαρίθμησης σε κάθε συχνότητα. Οι

παράμετροι αυτές επιλέγονται, κατά περίπτωση, ανάλογα με την ένταση του σήματος και την επιθυμητή διακριτική ικανότητα του φάσματος (στο πεδίο των συχνοτήτων), η οποία καθορίζεται επίσης από την διακριτική ικανότητα των φραγμάτων και το εύρος διέλευσης (band pass) του φασματομέτρου. Το εύρος διέλευσης καθορίζεται από το άνοιγμα των σχισμών εισόδου και εξόδου του φασματομέτρου, και εξαρτάται (για δεδομένο άνοιγμα σχισμών) από την περιοχή συχνοτήτων, σύμφωνα με τον παρακάτω Πίνακα 1.

Πίνακας 1.		Εύρος διέλευσης φασματομέτρου SPEX 1403 (σε cm^{-1})				
Συχνότητα	15000 cm^{-1}	16500 cm^{-1}	18000 cm^{-1}	19500 cm^{-1}	21000 cm^{-1}	22500 cm^{-1}
Σχισμές						
$\mu\text{m}/\text{cm}^{-1}$	150	120	95	80	65	55
$\text{cm}^{-1}/\mu\text{m}$	0.007	0.008	0.010	0.013	0.015	0.018

Ανάλογα με το αν τα μετρούμενα φάσματα αναμένεται να έχουν ευρείες ή λεπτές ζώνες σκέδασης και από το αν αναμένεται να έχουν ισχυρή ή ασθενή ένταση, επιλέγονται οι παράμετροι σάρωσης-καταμέτρησης και το άνοιγμα των σχισμών του φασματομέτρου, ώστε να επιτυγχάνεται: (α) ικανοποιητικός λόγος «Σήμα / Θόρυβος», (β) επιθυμητή διακριτική ικανότητα. Συνήθεις τιμές για το άνοιγμα των σχισμών, σε μετρήσεις Raman, είναι οι (200 – 300 μm).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γενική Βιβλιογραφία για σκέδαση Raman

1. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, "Introductory Raman Spectroscopy", Academic Press, CA 1994.
2. C. N. Banwell, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", Tata McGraw-Hill, New Delhi, 1972.
3. D. A. Long, "Raman Spectroscopy", McGraw-Hill, London, 1977.
4. W. Hayes, R. Loudon, "Scattering of Light by Crystals", Wiley, NY, 1978.
5. M. Cardona (Ed.), "Light Scattering in Solid I", Topics in Appl. Phys., vol. 8, Springer, Heidelberg 1983.
6. M. Cardona (Ed.), "Light Scattering in Solid II", Topics in Appl. Phys., vol. 8, Springer, Heidelberg 1983.
7. W. H. Weber, R. Merlin, "Raman Scattering in Materials Science", Springer, Berlin, 2000.

Ειδικά άρθρα για τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης σε μόρια

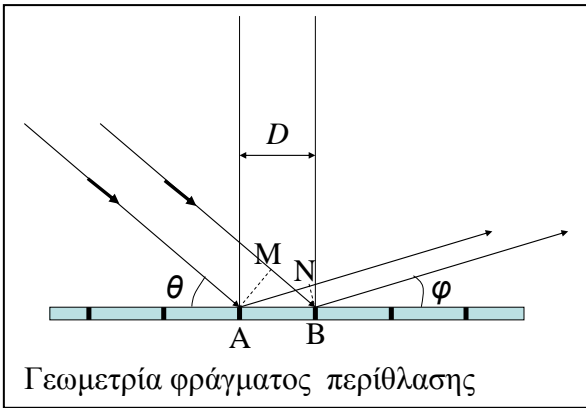
1. T. Shimanouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Nat. Stand. Ref. Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) 6, Part 1, 56 pages (March 1967).
2. T. Shimanouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Nat. Stand. Ref. Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) 11, Part 2, 38 pages (October 1967).
3. T. Shimanouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Nat. Stand. Ref. Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) 17, Part 3, 39 pages (March 1968).
4. T. Shimanouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Nat. Stand. Ref. Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) 39, Part 4, 160 pages (June 1972).
5. T. Shimanouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Part 5, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 1, 189, 189-216 (1972).
6. T. Shimanouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Part 6, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 2, 189, 121-161 (1973).

Ειδικά άρθρα για τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης σε κρυστάλλους

1. R. Loudon, The Raman effect in crystals, Advances in Physics, vol. 13, 1964, (republished in Advances in Physics, vol 50 (7), p. 813-864, 2001).
2. D. I. Rouseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, Journ. of Raman Spectroscopy, vol. 10, 253, 1981.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Ι.Α ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΦΡΑΓΜΑΤΟΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ



Συνθήκη ενισχυτικής συμβολής,:

$$AN - BM = m\lambda$$

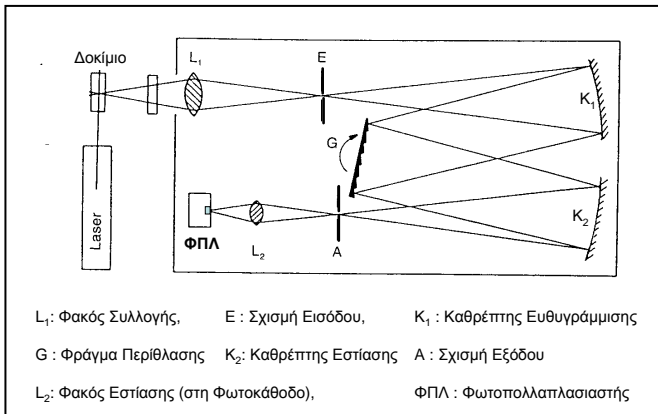
$$D \cos \theta - D \cos \varphi = m\lambda$$

Στο φασματόμετρο: $\theta + \varphi = \delta = \text{σταθ.} \Rightarrow d\theta = -d\varphi$

$$-D \sin \theta d\theta + D \sin \varphi d\varphi = m d\lambda \Rightarrow$$

$$D(\sin \theta + \sin \varphi) d\varphi = m d\lambda \Rightarrow d\varphi = m \frac{d\lambda}{D(\sin \theta + \sin \varphi)}$$

Ι.Β ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟΥ Czerny-Turner ΜΕ ΦΩΤΟΠΟΛΛΑΠΛΑΣΤΗ



Οι σχισμές εισόδου (E) και εξόδου (A) έχουν το ίδιο άνοιγμα (100 – 200 μm).

Η σχισμή E είναι στο εστιακό επίπεδο του K₁.

Η σχισμή A είναι στο εστιακό επίπεδο του K₂.

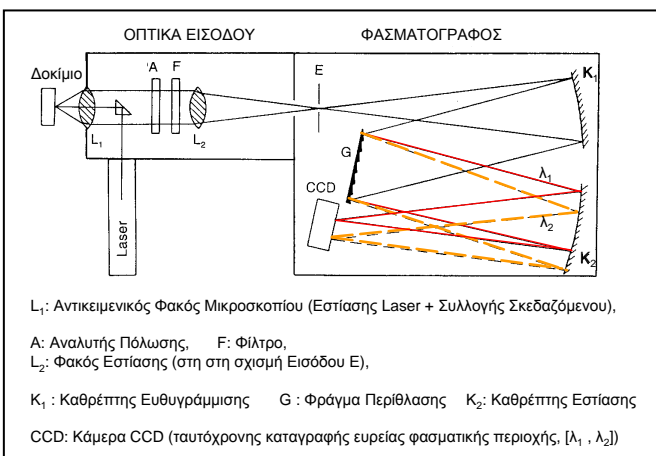
Η παράλληλη δέσμη που προσπίπτει στο φράγμα (G) είναι πολυχρωματική.

Η παράλληλη δέσμη που προσπίπτει στον καθρέπτη εστίασης (K₂) είναι μονοχρωματική.

Το «ΔΙΠΛΟ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ», του Σχ. 10, αποτελείται από δύο ακολουθίες των στοιχείων (E, K₁, G, K₂, A), εν σειρά.

Ο φακός συλλογής (L₁) ανιχνεύει ένα όγκο σκέδασης (του Δοκιμίου) που έχει τυπική έκταση με ελάχιστη τιμή $\sim 9 \times 10^2 (\mu\text{m})^2$, και μέγιστη τιμή, που μπορεί να φτάσει (στην περίπτωση εστίασης του Laser, με κυλινδρικό φακό) τα $\sim 5 \times 10^4 (\mu\text{m})^2$.

Ι.Γ ΑΡΧΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ MICRO-RAMAN ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΚΑΙ ΜΕ ΚΑΜΕΡΑ CCD



Το τμήμα «ΟΠΤΙΚΑ ΕΙΣΟΔΟΥ» είναι, συνήθως, ένα οπτικό μικροσκόπιο, (στο σχήμα δεν φαίνεται ο προσοφθαλμικός φακός, που χρησιμοποιείται για την, εκ παραλλήλου, οπτική παρατήρηση της περιοχής σκέδασης), ο αντικειμενικός φακός ο οποίος εστιάζει τη δέσμη του Laser και, επίσης, συλλέγει τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία, από μία περιοχή με τυπική έκταση $1 (\mu\text{m})^2 - 3 \times 10^2 (\mu\text{m})^2$.

Στην έξοδο του φασματογράφου, η σχισμή εξόδου είναι εντελώς ανοιχτή (για τούτο και δεν σχεδιάζεται στο σχήμα), με

αποτέλεσμα την ταυτόχρονη καταγραφή ευρείας φασματικής περιοχής). Πλεονεκτήματα του συστήματος: η χωρική διακριτική ικανότητα (μικροσκόπιο), η μεγάλη απόδοση ανίχνευσης (μικροσκόπιο + CCD), και ο εξαιρετικός λόγος Σήμα/Θόρυβος (ψυχόμενο CCD).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Πίνακας ΙΙ.1. Τανυστές Raman για τα διάφορα κρυσταλλικά συστήματα^(†). Ο τανυστής Raman του Τρικλινικού συστήματος (Triclinic, που δεν αναγράφεται) είναι ο γενικός συμμετρικός τανυστής 2^{ns} τάξης. Οι συμμετρίες που φέρουν την ένδειξη x, y, ή z, μέσα σε παρένθεση, είναι και ενεργές-κατά-IR, με την αντίστοιχη πόλωση.

Monoclinic	$\begin{pmatrix} a & d \\ b & c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} e & \\ e & f \end{pmatrix}$				
2 C ₂ m C _s 2/m C _{2h}	A(y) A'(x,y) A _g	B(x,z) A''(y) B _g				
Orthorhombic	$\begin{pmatrix} a & & \\ b & & \\ & & c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d & & \\ & d & \\ & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} e & & \\ & e & \\ & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & f \\ & & \\ & f & \end{pmatrix}$		
222 D ₂ mm2 C _{2v} mmm D _{2h}	A A ₁ (z) A _g	B ₁ (z) A ₂ B _{1g}	B ₂ (y) B ₁ (x) B _{2g}	B ₁ (x) B ₂ (y) B _{3g}		
Trigonal	$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & \end{pmatrix}$			
3 C ₃ $\bar{3}$ C _{3i}	A(z) A _g	E(x) E _g	E(y) E _g			
	$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & & \\ -c & d & \\ & & d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -c & -d \\ -c & \\ -d & \end{pmatrix}$			
32 D ₃ 3m C _{3v} $\bar{3}m$ D _{3d}	A ₁ A ₁ (z) A _{1g}	E(x) E(y) E _g	E(y) E(-x) E _g			
Tetragonal	$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & d \\ d & -c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & d \\ & f \\ e & f \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & -f \\ & & e \\ -f & e & \end{pmatrix}$		
4 C ₄ $\bar{4}$ S ₂ 4/m C _{4h}	A(z) A A _g	B B(z) B _g	E(x) E(x) E _g	E(y) E(-y) E _g		
	$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & \\ & -c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d & \\ & d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} e & \\ & e \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & e \\ & e \end{pmatrix}$	
4mm C _{4v} 422 D ₄ $\bar{4}2m$ D _{2d} 4/mmm D _{4h}	A ₁ (z) A ₁ A ₁ A _{1g}	B ₁ B ₁ B ₁ B _{1g}	B ₂ B ₂ B ₂ (z) B _{2g}	E(x) E(-y) E(y) E _g	E(y) E(x) E(x) E _g	
Hexagonal	$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & c \\ & d \\ c & d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & -d \\ & c \\ -d & c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} e & f \\ -f & e \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} f & -e \\ -e & f \end{pmatrix}$	
6 C ₆ $\bar{6}$ C _{3h} 6/m C _{6h}	A ₃ (z) A' A _g	E ₁ (x) E'' E _{1g}	E ₁ (y) E'' E _{1g}	E ₂ E'(x) E _{2g}	E ₂ E'(y) E _{2g}	

$R_{xx,z}$		$\begin{pmatrix} a \\ a \\ b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c \\ c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -c \\ -c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d \\ d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d \\ -d \end{pmatrix}$	
622 D_6 6mm C_{6v} $\bar{6}m2$ D_{3h} 6/mmm D_{6h}		A_1 $A_1(z)$ A_1 A_{1g}	$E_1(x)$ $E_1(y)$ E'' E_{1g}	$E_1(y)$ $E_1(-x)$ E'' E_{1g}	E_2 E_2 $E'(x)$ E_{2g}	E_2 E_2 $E'(y)$ E_{2g}	
Cubic		$\begin{pmatrix} a \\ a \\ b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} b \\ b \\ b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} b \\ b \\ b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d \\ d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d \\ d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d \\ d \end{pmatrix}$
23 T m3 T_h 432 O $\bar{4}3m$ T_d m3m O_h		A A_g A_1 A_1 A_{1g}	E E_g E E E_g	E E_g E E E_g	$F(x)$ F_g F_2 $F_2(x)$ F_{2g}	$F(y)$ F_g F_2 $F_2(y)$ F_{2g}	$F(z)$ F_g F_2 $F_2(z)$ F_{2g}

(†) Από: R. Loudon, The Raman effect in crystals, Advances in Physics, vol. 13, 1964,
(republished in Advances in Physics, vol 50 (7), p. 813-864, 2001).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

Τανυστής Raman κυβικού συστήματος για τρία διαφορετικά κρυσταλλογραφικά συστήματα αναφοράς^(††) του κυβικού συστήματος: O, O', O''

$$O: [100], [010], [001], \quad O': [110], [1\bar{1}0], [001], \quad O'': [11\bar{2}], [\bar{1}10], [111]$$

$$\Gamma_{15} \equiv F$$

$$O: \quad d \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \end{bmatrix}, \quad d \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \quad d \begin{bmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

$$O': \quad d \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \quad d \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & -1 & \cdot \end{bmatrix}, \quad d \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

$$O'': \quad -\frac{d}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \sqrt{2} & \cdot & 1 \\ \cdot & -\sqrt{2} & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \quad -\frac{d}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \cdot & -\sqrt{2} & \cdot \\ -\sqrt{2} & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \end{bmatrix}, \quad -\frac{d}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2 \end{bmatrix}$$

Για το κυβικό σύστημα και την τριπλά εκφυλισμένη πλεγματική ταλάντωση συμμετρίας F (κατά περίπτωση: T [F(x), F(y), F(z)], T_h [F_g], O [F₂], T_d [F₂(x), F₂(y), F₂(z)], O_h [F_{2g}]), ο τανυστής Raman γράφεται και, σε συνοπτική μορφή, ως πίνακας (6×3), με βάση την εξής σύμβαση:

$$\begin{bmatrix} R_{xx,x} & R_{xx,y} & R_{xx,z} \\ R_{yy,x} & R_{yy,y} & R_{yy,z} \\ R_{zz,x} & R_{zz,y} & R_{zz,z} \\ R_{zy,x} = R_{yz,x} & R_{zy,y} = R_{yz,y} & R_{zy,z} = R_{yz,z} \\ R_{zx,x} = R_{xz,x} & R_{zx,y} = R_{xz,y} & R_{zx,z} = R_{xz,z} \\ R_{xy,x} = R_{yx,x} & R_{xy,y} = R_{yx,y} & R_{xy,z} = R_{yx,z} \end{bmatrix}$$

^(††) Από: Y. S. Raptis et al., Phys. Rev. B **46** (24), 15801 (1992) [APPENDIX].