

## **Wykład II**

# **Absorpcja w podczerwieni i spektroskopia Ramana**

# Krzywa dyspersji dla fononów

## Łańcuch jednowymiarowy:

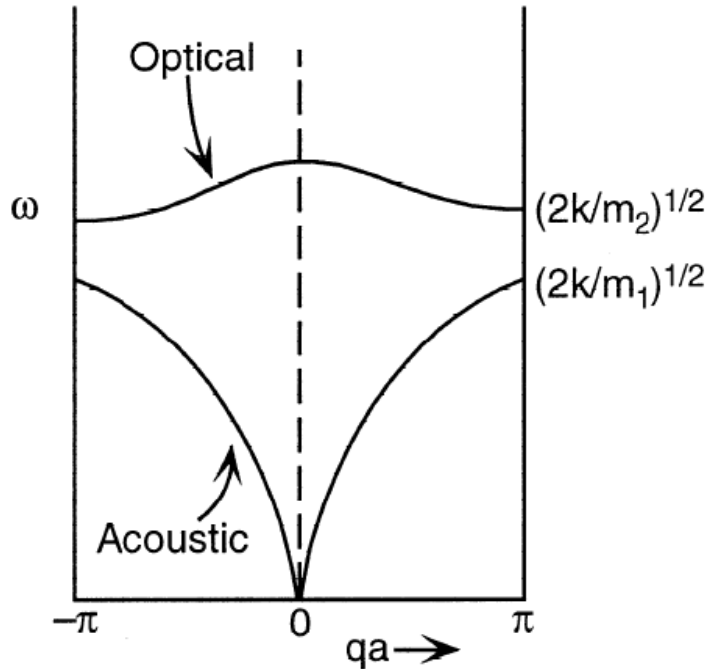
- $N$  komórek, kryształ jednoatomowy  $\rightarrow N$  stopni swobody (1 gałąź akustyczna)
- $N$  komórek z bazą 2 atomową  $\rightarrow 2N$  drgań własnych (jedna gałąź akustyczna i jedna optyczna)

## Sieć trójwymiarowa:

- $N$  komórek, kryształ jednoatomowy -  $3N$  stopni swobody (3 gałęzie fononów, wszystkie akustyczne: 1 gałąź fononów akustycznych LA i 2 gałęzie fononów akustycznych TA)

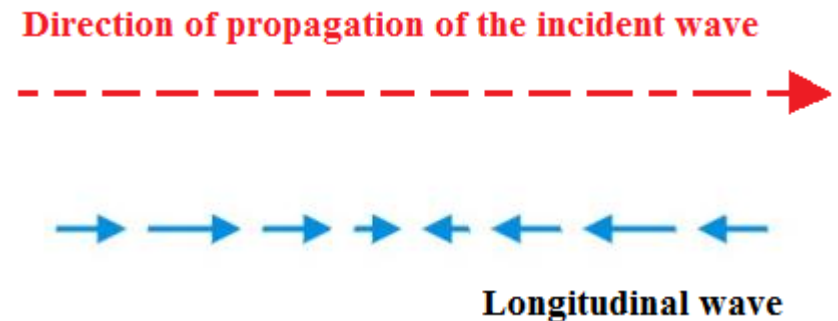
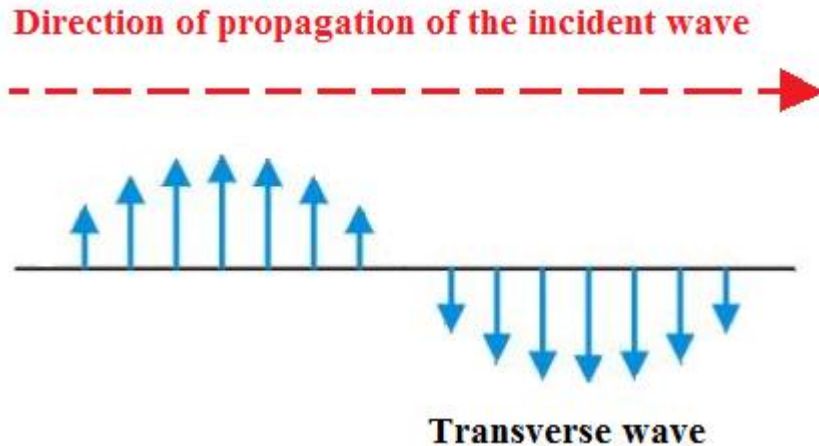
- $N$  komórek z bazą 2 atomową -  $6N$  stopni swobody: 3 gałęzie akustyczne (LA+2xTA) i 3 optyczne (LO+2xTO)

**W ogólnym przypadku dla  $s$  atomów w bazie  $\rightarrow 3$  gałęzie akustyczne i  $3(s-1)$  gałęzi optycznych:  $(3s=3+3(s-1))$**



# Fonony podłużne i poprzeczne

Dla każdej gałęzi mamy dwa rodzaje fononów: podłużne akustyczne **LA** (ang. longitudinal acoustical) i poprzeczne akustyczne **TA** (ang. **transverse optical**), oraz poprzeczne optyczne **TO** (ang. **transverse optical**) i podłużne optyczne **LO** (ang. **longitudinal optical**).



**TO** - mają moment dipolowy - sprzęgają się z promieniowaniem EM

**LO** - wnoszą istotny wkład do polaryzacji ośrodka (stała dielektryczna)

# Fonony – sieć krystaliczna 3D

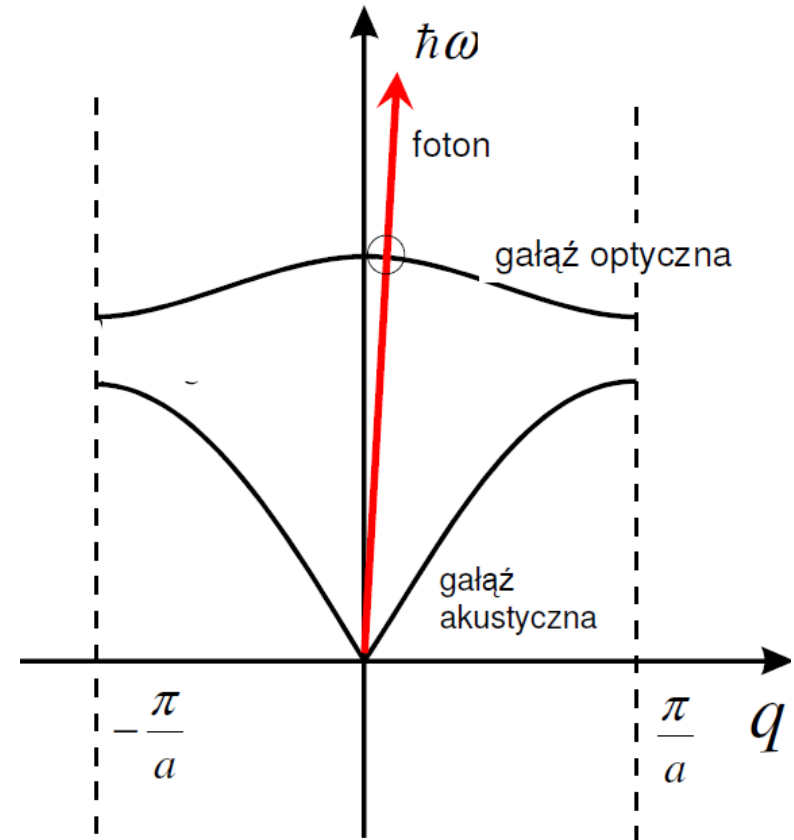
Na wykresie obok relację dyspersji **dla fotonu** przedstawia linia czerwona:

$$\omega = c \cdot q$$

gdzie  $c$  – prędkość fazowa światła.

Fotony z fononami akustycznymi nie oddziałują.

Relacje dyspersji dla fotonu i fononów mają część wspólną tylko dla fononów optycznych.



# Analogia pomiędzy fotonami i fononami

1. **Fotony** → stany wzbudzenia próżni

**Fonony** → stany wzbudzenia kryształu (wzbudzenia sieci krystalicznej)

2. **Fonony** tak samo jak **fotony** są **bozonami** - czyli cząstkami o spinie całkowitym, których nie obowiązuje zakaz Pauliego. Podlegają statystyce opisanej przez **rozkład Bosego-Einsteina**, który jest następującej postaci:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Wielkość  $\langle n \rangle$ , określa średnią liczbę wzbudzonych fononów o energii  $\hbar\omega$  w temperaturze  $T$ .

# Informacji o energii drgań sieci krystalicznej dostarczają dwa rodzaje spektroskopii

## 1. Spektroskopia IR

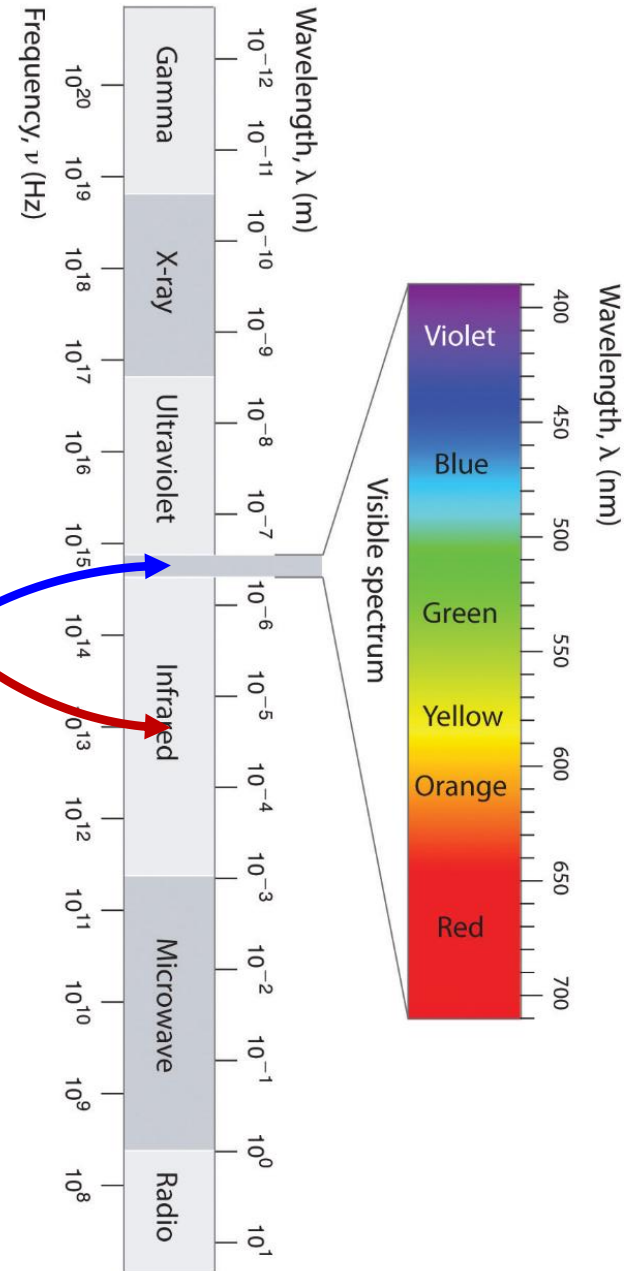
$$\Delta E = h\nu$$

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

## 2. Spektroskopia rozpraszania Ramana

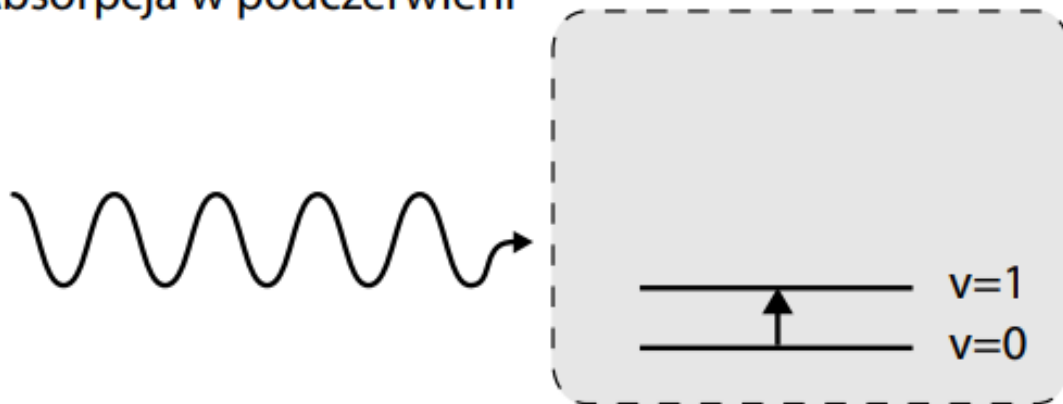
$$\Delta E \neq h\nu$$

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



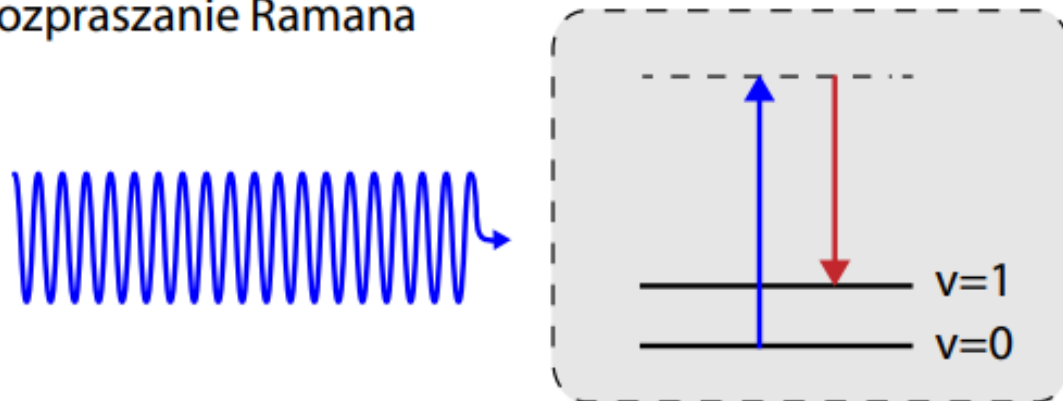
# Informacji o energii drgań sieci krystalicznej dostarczają dwa rodzaje spektroskopii

A) Absorpcja w podczerwieni

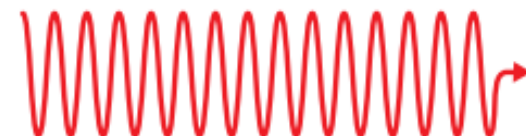


$$\Delta E = h\nu$$

B) Rozpraszanie Ramana



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



# Spektrum fal elektromagnetycznych

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

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

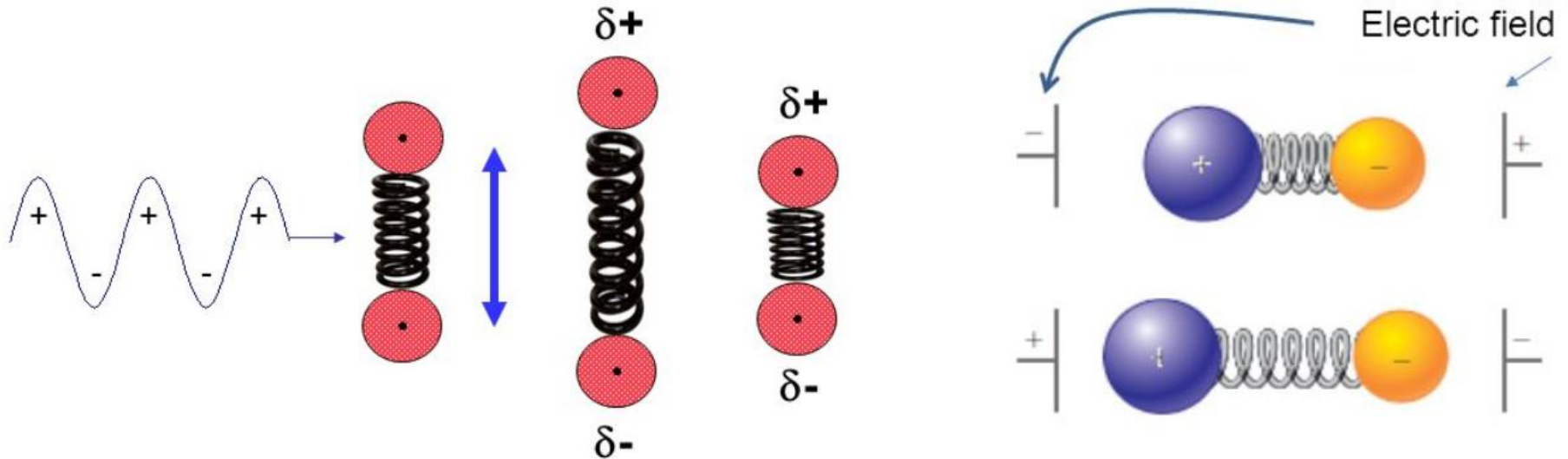


# Absorpcja w podczerwieni

Spektroskopia absorpcyjna IR obejmuje promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu: 0.78 – 1000  $\mu\text{m}$ . Najbardziej użyteczny jest region: **4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$** .

Region	Wavelength range ( $\mu\text{m}$ )	Wavenumber range ( $\text{cm}^{-1}$ )
Near	0.78 - 2.5	12800 - 4000
Middle	2.5 - 50	4000 - 200
Far	50 - 1000	200 - 10

# Absorpcja w podczerwieni



Oscylujące pole elektryczne fali em. generuje oscylujące, skierowane przeciwie 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 aniżeli rozmiary cząsteczek.

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

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

Moment dipolowy:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$$

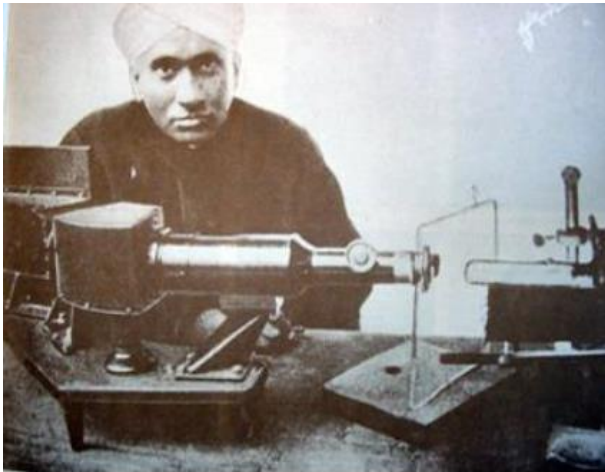
## Podstawowe różnice pomiędzy spektroskopią ramanowską (rozpraszania) oraz spektroskopią IR (absorpcyjną)

Reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych:

IR	Raman
energia fotonu dopasowana do energii poziomów oscylacyjnych $h\nu = \Delta E_{osc}$	różnica energii fotonu padającego i rozproszonego odpowiada różnicy poziomów oscylacyjnych $h\nu_0 - h\nu_R = \Delta E_{osc}$
następuje zmiana momentu dipolowego w czasie drgania $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$	następuje zmiana polaryzowalności w czasie drgania $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$
przejściom towarzyszą zmiany kwantowej liczby oscylacji $\Delta \nu = +1, +2, +3, \dots$	przejściom towarzyszą zmiany kwantowej liczby oscylacji $\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots,$

# 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*)

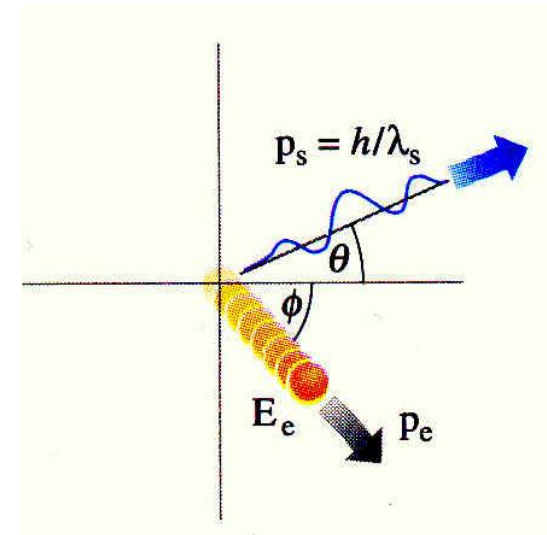
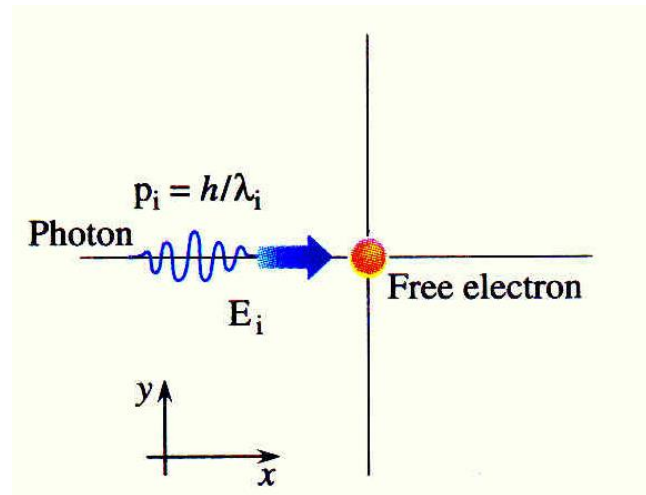
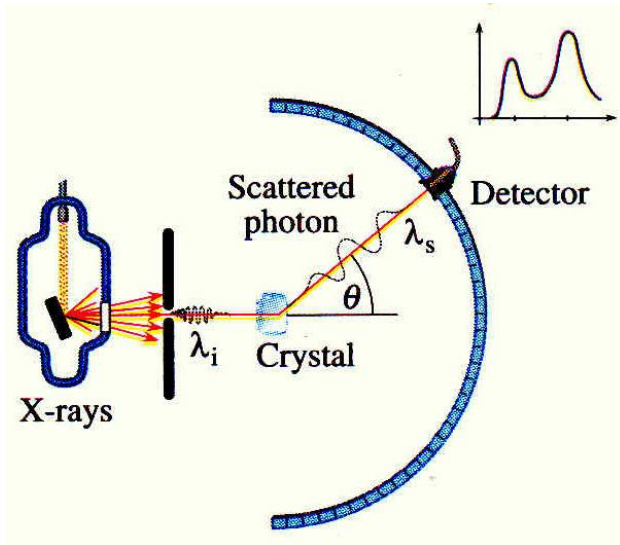


**Efekt odkryty w r. 1928** przez Chandrasekhra Venkata Ramana: użył Słońca jako źródła światła, teleskopu jako kolektora i oczu jako detektora.

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”

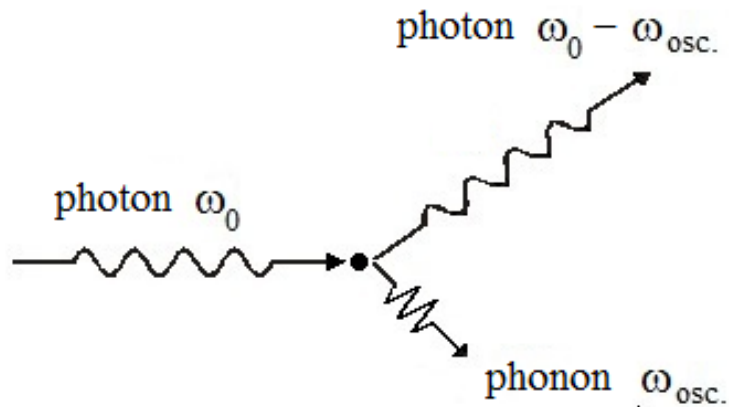
# Efekt Comptona (1923)



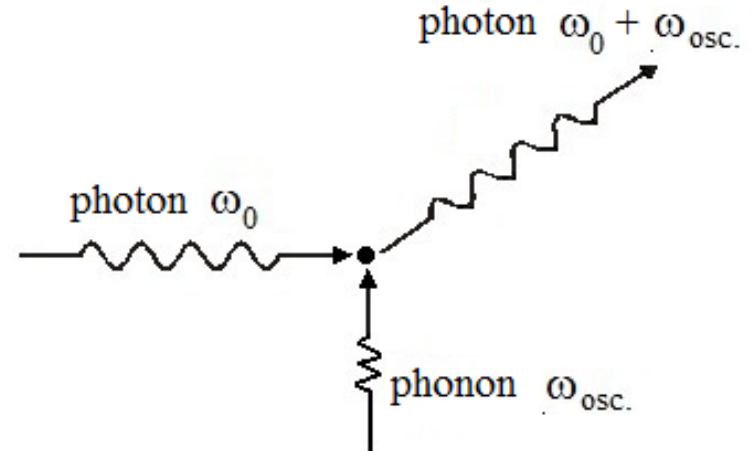
**Efekt Comptona** nazywamy zmianę długości fali elektromagnetycznej w wyniku rozpraszania jej na swobodnych elektronach.

- Zderzenia fotonów o pędzie  $p_i$  i energii  $E=hc/\lambda_i$  ze spoczywającymi elektronami.
- Elektron uzyskuje pęd  $p_e$ , a pęd fotonu maleje do wartości  $p_s$ .
- Długość rozpraszanej fali elektromagnetycznej **zwiększa się do wartości  $\lambda_s=h/p_s$** .
- Kierunek propagacji fali ulega zmianie o kąt  $\theta$ . Zmiana długości fali jest tym większa, im większy jest kąt rozproszenia.

# Rozpraszanie Ramana – zderzenia niesprężyste



Stokes scattering



Anti - Stokes scattering

$$E_{Stokes} = E_{exc.} - E_{osc.}$$



Emisja fononu

$$E_{anti-Stokes} = E_{exc.} + E_{osc.}$$



Absorpcja fononu

# Rozpraszanie Ramana - teoria makroskopowa

Rozważmy wiązkę fotonów o częstotliwości  $\omega_0$ , padających na cząsteczkę dwuatomową, która drga z częstotliwością  $\omega$ . Składową elektryczną  $\varepsilon$  fali em. zapisać można jako:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) \quad (1)$$

gdzie  $\varepsilon_0$  jest amplitudą pola, a  $t$  oznacza czas.

Po umieszczeniu rozważanej cząsteczki w polu elektrycznym fali em. opisanym równaniem (1), elektrony i jądra atomowe przemieszczają się względem siebie, generując **moment dipolowy**  $\mu$ . Dla słabych pól  $\mu$  jest liniowo proporcjonalny do  $\varepsilon$ :

$$\mu = \alpha \varepsilon = \alpha \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2)$$

Współczynnik proporcjonalności  **$\alpha$  nazywa się polaryzowalnością**. Wprowadźmy teraz do rozważań drgania harmoniczne cząsteczki z częstotliwością  $\omega$ . Częstotliwość można wyrazić także za pomocą **liczby falowej**  $\tilde{\nu}$  :

$$\hbar\omega = hc\tilde{\nu}$$

# Rozpraszanie Ramana - teoria makroskopowa

Niech więc  $q_{\tilde{\nu}}$  określa wychylenie cząsteczki wzdłuż osi drgań, a  $q_{\tilde{\nu}0}$  jest jego amplitudą:

$$q_{\tilde{\nu}} = q_{\tilde{\nu}0} \cos(\omega t). \quad (3)$$

Polaryzowalność cząsteczki  $\alpha$  może się zmieniać w trakcie drgania. Zależność  $\alpha(q_{\tilde{\nu}})$  można rozłożyć w szereg Maclaurina, aczkolwiek dla małej amplitudy drgań  $\alpha$  jest liniowo zależne od  $q_{\tilde{\nu}}$ , zatem:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 q_{\tilde{\nu}}, \quad (4)$$

gdzie  $\alpha_0$  jest stałą, a pochodna cząstkowa opisuje zmianę polaryzacji pod wpływem zmiany  $q_{\tilde{\nu}}$  wokół położenia równowagi.

Po podstawieniu równania (3) do (4), a otrzymanej formuły następnie do (2) otrzymuje się:

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha_0 \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 \varepsilon_0 q_{\tilde{\nu}0} \cos(\omega t) \cos(\omega_0 t) = \\ & \alpha_0 \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 \frac{\varepsilon_0 q_{\tilde{\nu}0}}{2} [\cos(\omega_0 - \omega) + \cos(\omega_0 + \omega)]. \end{aligned}$$



# Rozpraszanie Ramana - teoria makroskopowa

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha_0 \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 \varepsilon_0 q_{\tilde{\nu}0} \cos(\omega t) \cos(\omega_0 t) = \\ &\alpha_0 \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 \frac{\varepsilon_0 q_{\tilde{\nu}0}}{2} [\cos(\omega_0 - \omega) + \cos(\omega_0 + \omega)]. \end{aligned}$$

W otrzymanym równaniu pierwszy człon opisuje oscylujący dipol, który emituje promieniowanie o częstotliwości  $\omega_0$  – promieniowanie Rayleigha. Kolejny człon reprezentuje natomiast rozpraszanie Ramana: Stokesa o częstotliwości  $\omega_0 - \omega$  i anty-Stokesa  $\omega_0 + \omega$ .

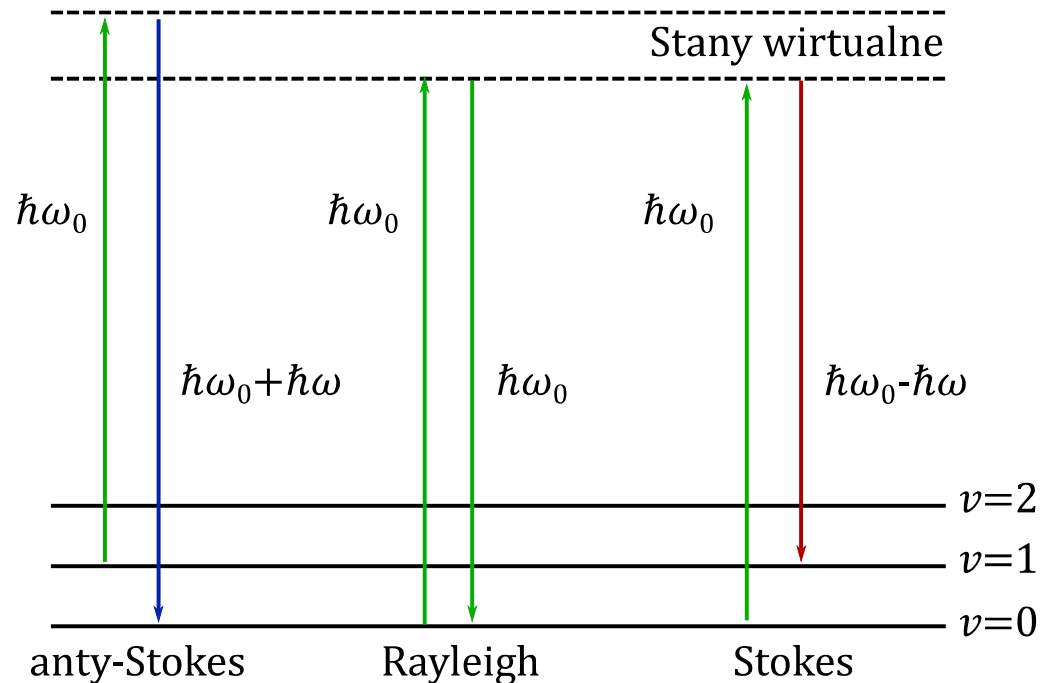
Z klasycznego opisu otrzymano również warunek na występowanie rozpraszania Ramana:

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 \neq 0$$

Oscylacje, dla których powyższy warunek jest spełniony, nazywa się aktywnymi w widmie Ramana.

# Rozpraszanie Ramana – podejście kwantowe

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



W ujęciu kwantowym zakłada się, że energia drgań (wibracji) cząsteczki  $E$  jest skwantowana według zależności:

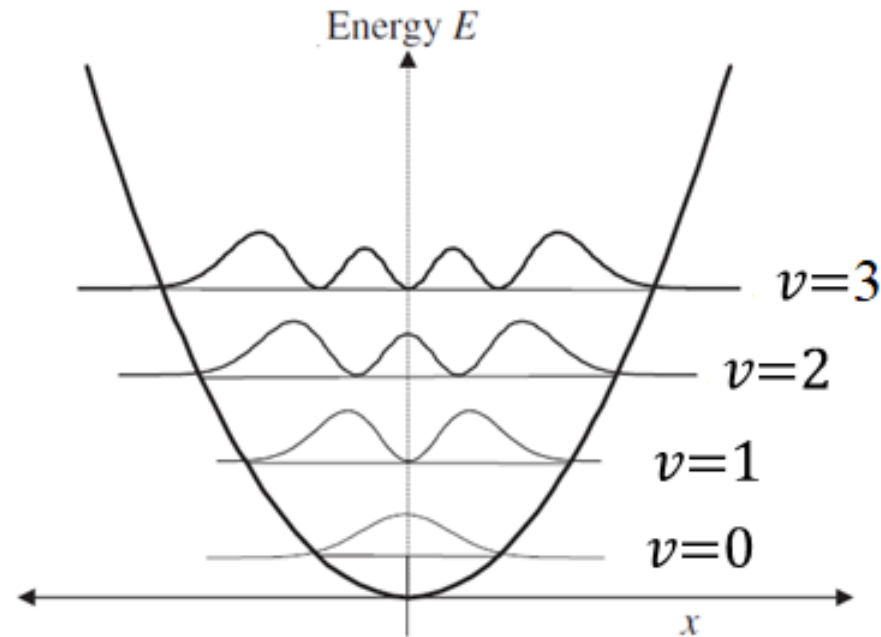
$$E = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

gdzie  $\omega$  jest częstotliwością drgań, a  $v = 0, 1, 2 \dots$  nazywa się kwantową liczbą oscylacji, która opisuje kolejne poziomy wibracyjne.

# Rozpraszanie Ramana – podejście kwantowe

Jeżeli by rozważyć ewolucję układu, to z reguł wyboru opartych o zasadę zachowania energii powiedziane jest, że możliwymi przejściami są wyłącznie te pomiędzy stanami, dla których kwantowa liczba oscylacji  $\nu$  zmieniała się o  $\mp 1$  stąd:

$$\Delta E = \hbar \Delta \omega, \quad \text{gdzie: } \Delta \omega = \omega_0 - \omega \quad \text{lub} \quad \Delta \omega = \omega_0 + \omega$$



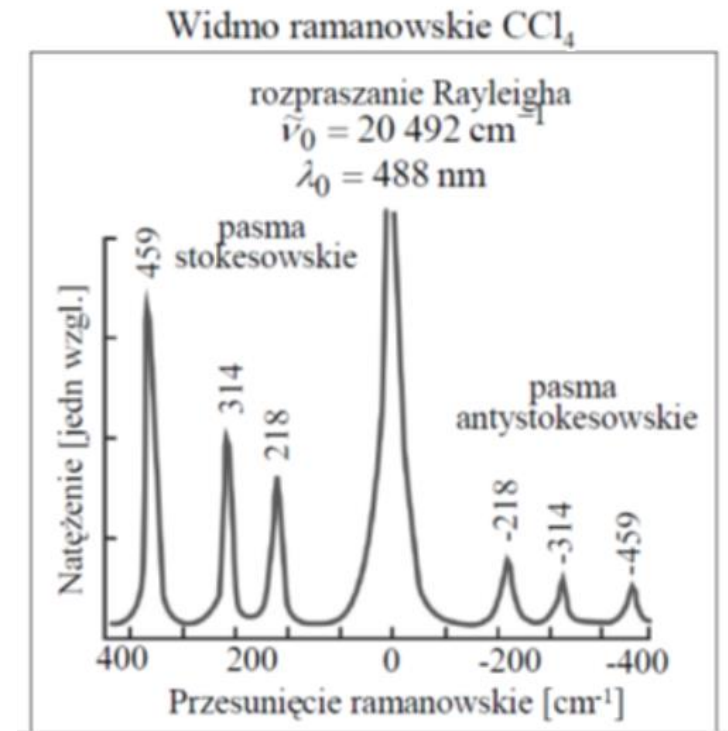
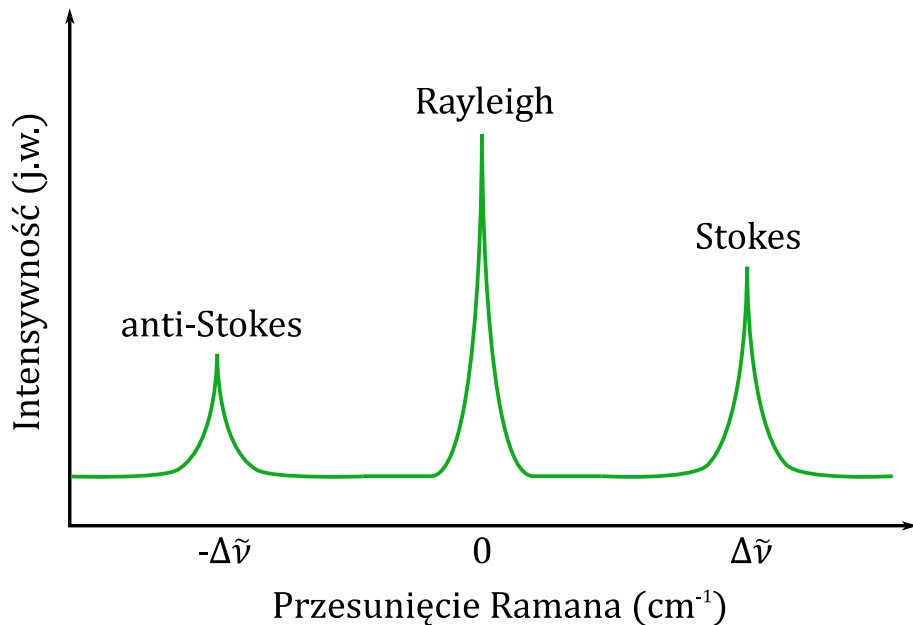
Rys. Schematyczne ilustracje dozwolonych stanów kwantowego oscylatora harmonicznego.

# 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  $\lambda_0$  jest długością fali światła padającego na próbkę (np. z lasera), natomiast  $\lambda'$  to długość fali promieniowania rozproszonego o częstotliwości  $\omega$ .



# Intensywność linii Ramana

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

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

Wykorzystując tę zależność dla poszczególnych typów rozpraszania: Stokesa  $I_{st}$  i anty-Stokesa  $I_{ast}$ , uzyskuje się:

$$I_{st} \sim \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0^2 q \tilde{\nu}_0^2 \varepsilon_0^2 (\omega_0 - \omega)^4 \quad I_{ast} \sim \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0^2 q \tilde{\nu}_0^2 \varepsilon_0^2 (\omega_0 + \omega)^4$$

Jeżeli porównać teraz wiązki anty-Stokesa i Stokesa:

$$\frac{I_{st}}{I_{ast}} = \frac{(\omega_0 - \omega)^4}{(\omega_0 + \omega)^4} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (*)$$

Zgodnie z mechaniką kwantową, intensywność zależy od obsadzenia stanu wyjściowego, które opisuje statystyka Boltzmann. W przypadku rozpraszania anty-Stokesa wzbudzone są drgania z poziomów położonych wyżej, które są mniej obsadzone, stąd natężenie linii anty-Stokesa powinno być mniejsze od natężenia linii Stokesa.

# Intensywność linii Ramana

Zapisując równanie (\*) w języku liczby falowej mamy:

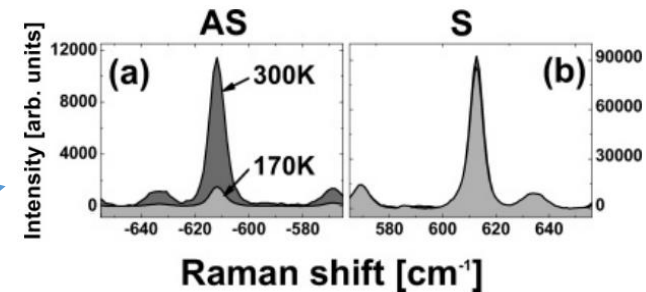
$$\frac{I_{st}}{I_{ast}} = \left( \frac{\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_0 + \Delta\tilde{\nu}} \right)^4 e^{\frac{hc \cdot \Delta\tilde{\nu}}{kT}}$$

gdzie  $\tilde{\nu}_0$  liczba falowa odpowiadająca długości fali wiązki padającej na próbkę,  $\Delta\tilde{\nu}$  - wartość przesunięcia Ramana dla danej linii Stokesa lub anti-Stokesa.

W praktyce najczęściej bada się widma Stokesa, które mają większe natężenia niż antystokesowskie.

Korzystając z powyższego wzoru można wyznaczyć temperaturę próbki:

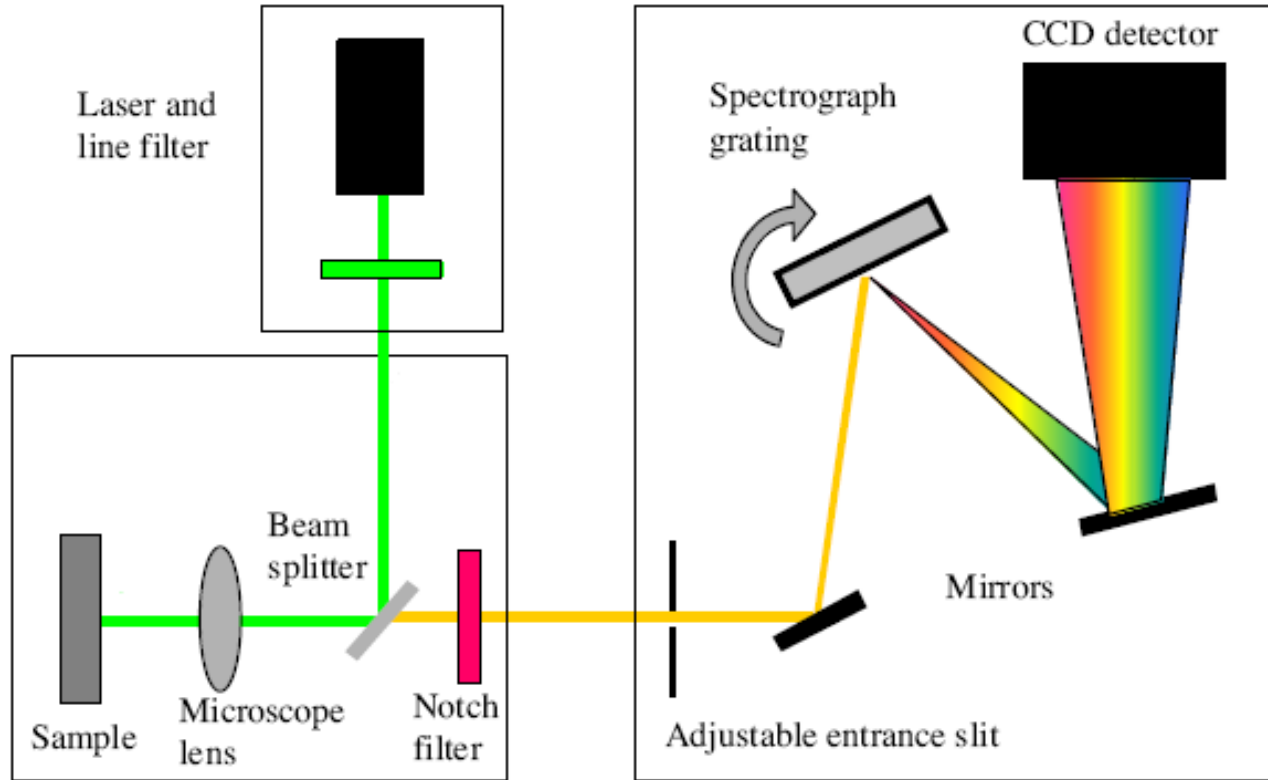
$$T = \frac{-\Delta\tilde{\nu} \cdot 1.43879}{\left[ \ln \left\{ \frac{I_{ast}}{I_{st}} \right\} + 4 \ln \left\{ \frac{\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_0 + \Delta\tilde{\nu}} \right\} \right]}$$



Natężenie linii anti-Stokesa rośnie ze wzrostem temperatury, bo obsadzenie stanów fononami rośnie zgodnie z rozkładem Bosego-Einsteina:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

# Spektrometr Ramana

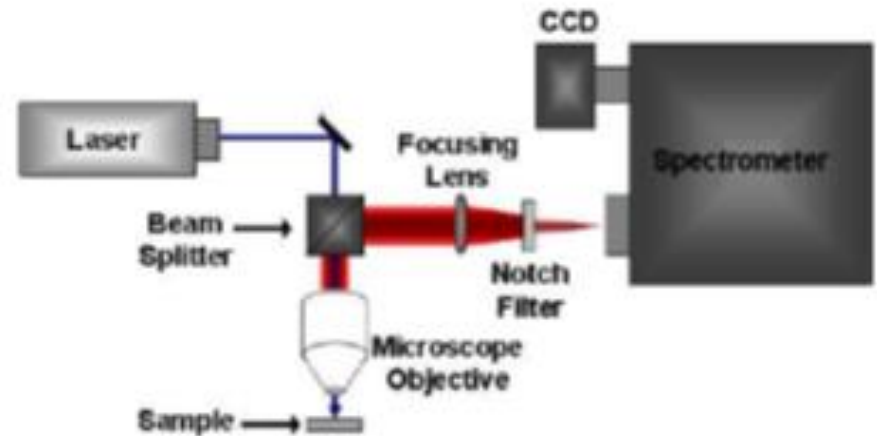


- łatwo skupić wiązkę światła (mikro-Raman)
- można mierzyć b. małe próbki
- można mierzyć wodne roztwory substancji (rozpraszanie Ramana wody j. b. słabe)
- ciało stałe można mierzyć w formie proszku

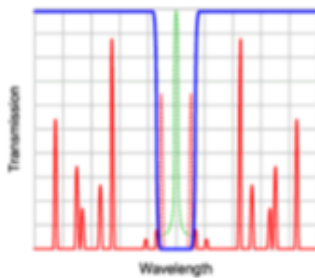
# Raman-aparatura

- Źródło – laser; najczęściej stosowane: argonowy i kryptonowy ( $I \sim \nu^4$ )

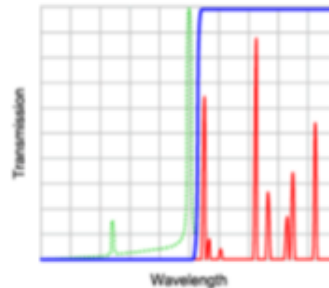
Laser Type	Wavelength, nm
Argon ion	488.0 or 514.5
Krypton ion	530.9 or 647.1
Helium-neon	632.8
Diode	785 or 830
Nd-YAG	1064



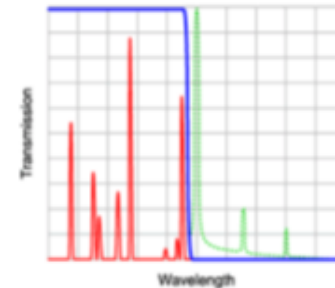
- Układ optyczny:
  - prostszy niż w przypadku absorpcji
  - Szkło lub kwarc mogą być zastosowane jako materiał na elementy optyczne
  - filtry optyczne: czyszczące, aby wyeliminować niepożądane linie laserowe oraz światło Rayleigha:



Notch filter



LWP edge filter  
Stokes

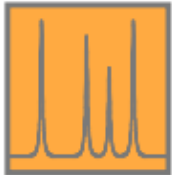


SWP edge filter  
Anti-Stokes



# Jakie informacje niesie ze sobą widmo Ramanowskie?

## Information from Raman Spectroscopy



characteristic Raman frequencies



composition of material

e.g. MoS<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>

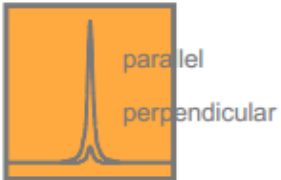


changes in frequency of Raman peak



stress/strain state

e.g. Si 10 cm<sup>-1</sup> shift per % strain

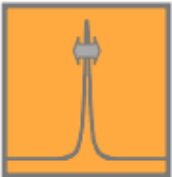


polarisation of Raman peak



crystal symmetry and orientation

e.g. orientation of CVD diamond grains

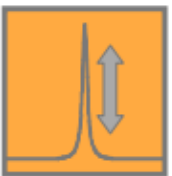


width of Raman peak



quality of crystal

e.g. amount of plastic deformation



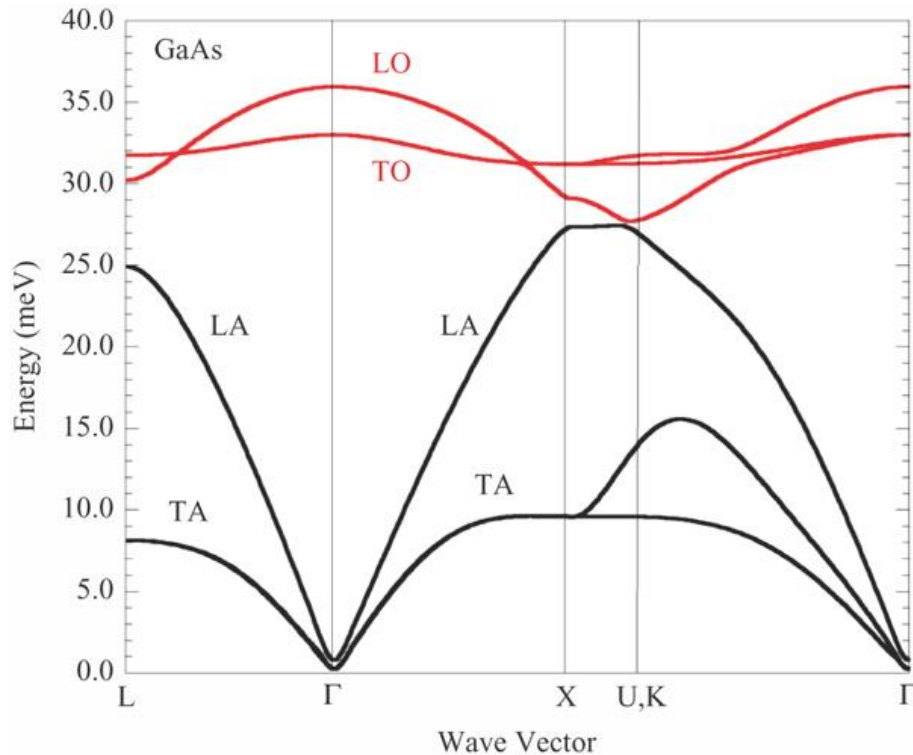
intensity of Raman peak



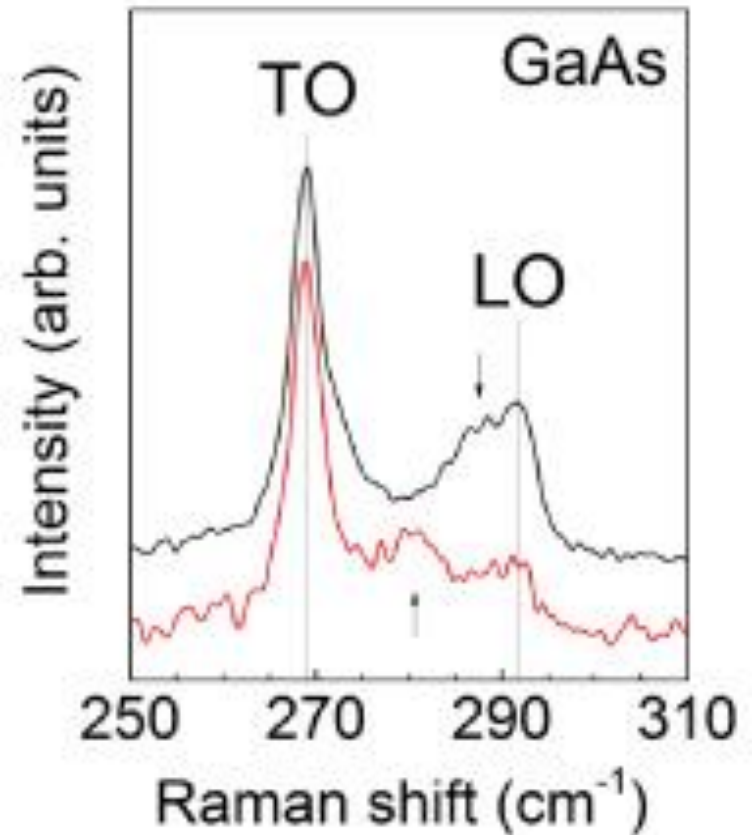
amount of material

e.g. thickness of transparent coating

# Pomiary widm Ramana – skład materiału

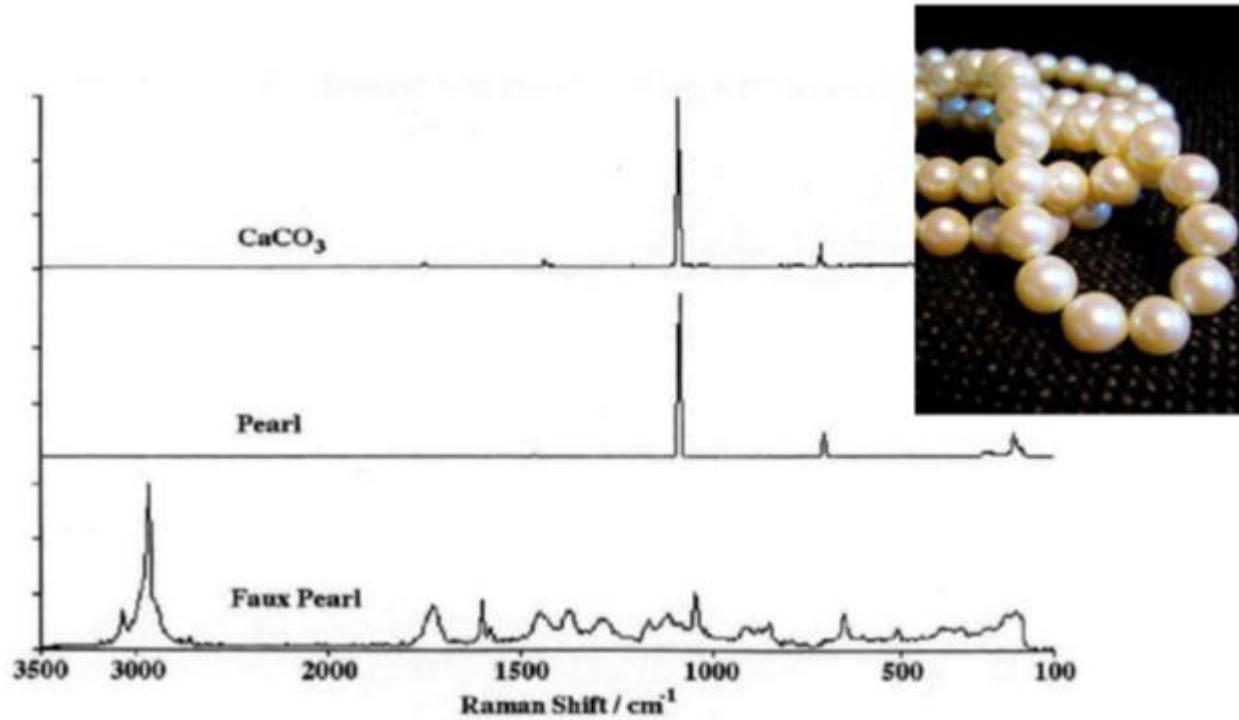


**Phonon dispersion diagram for GaAs**



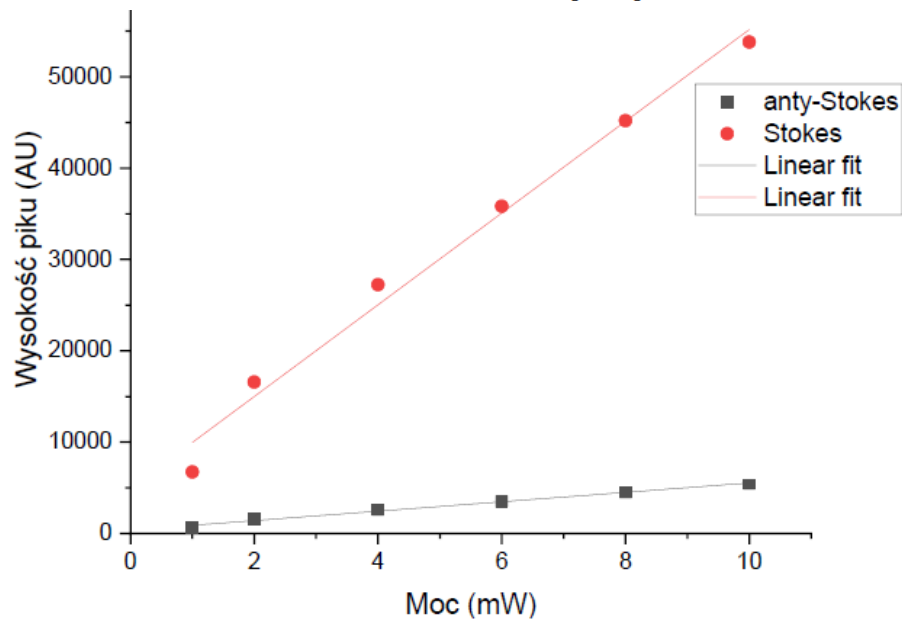
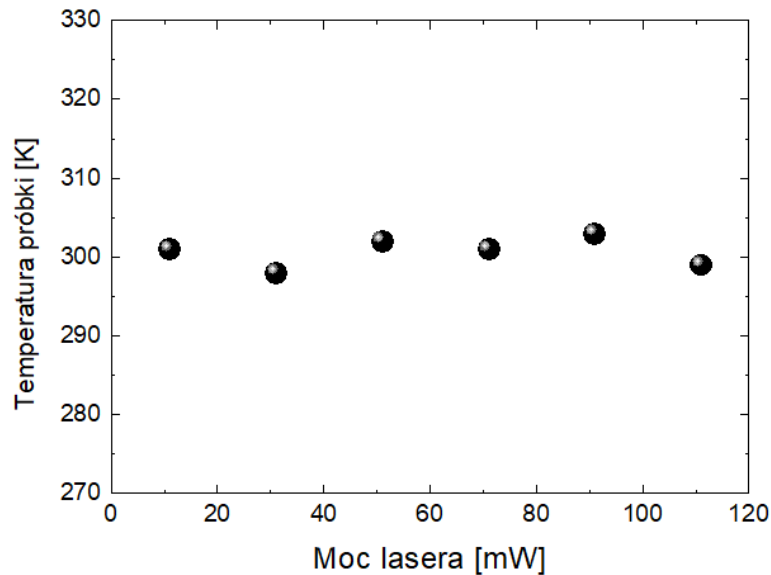
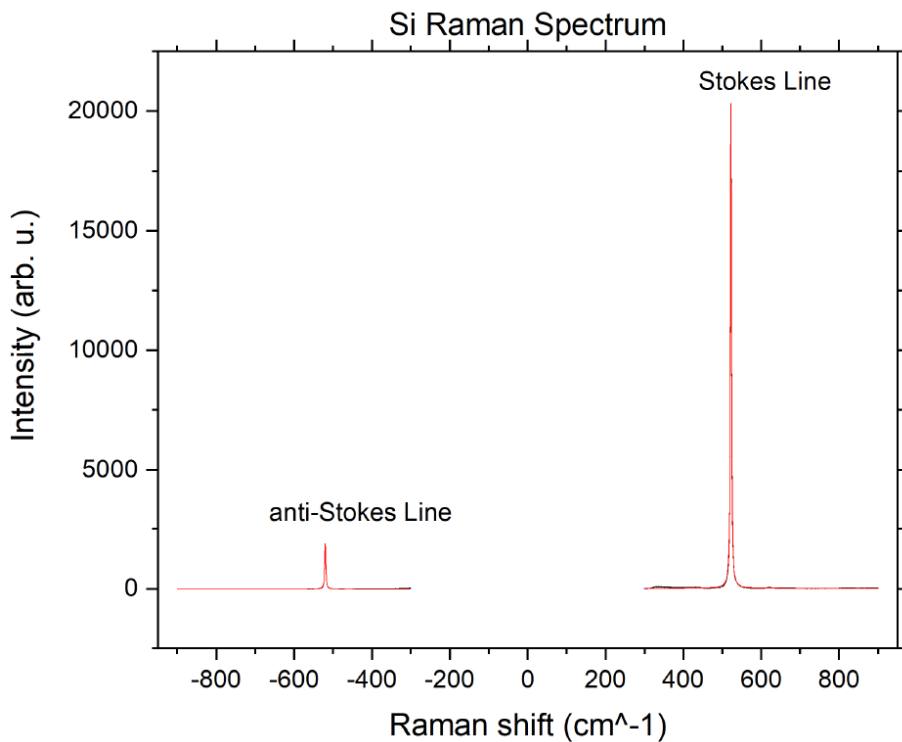
**Raman spectrum for GaAs**

# Pomiary widm Ramana – skład materiału

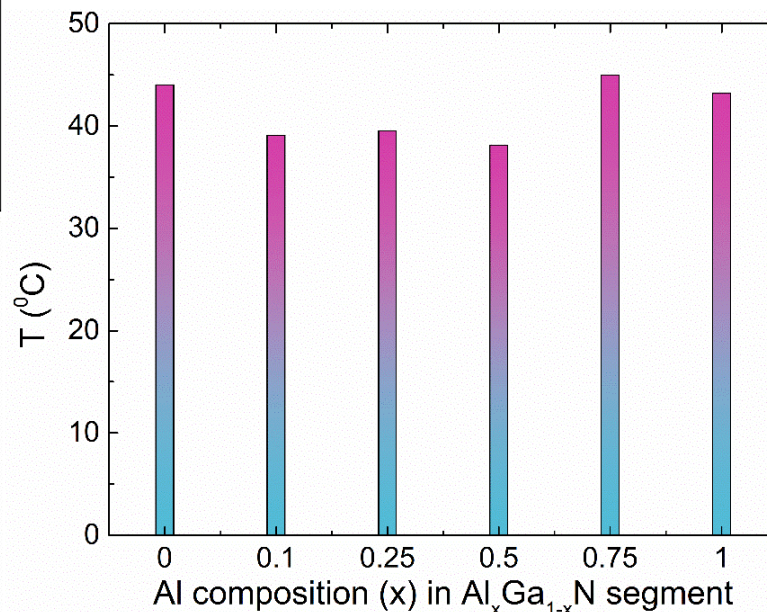
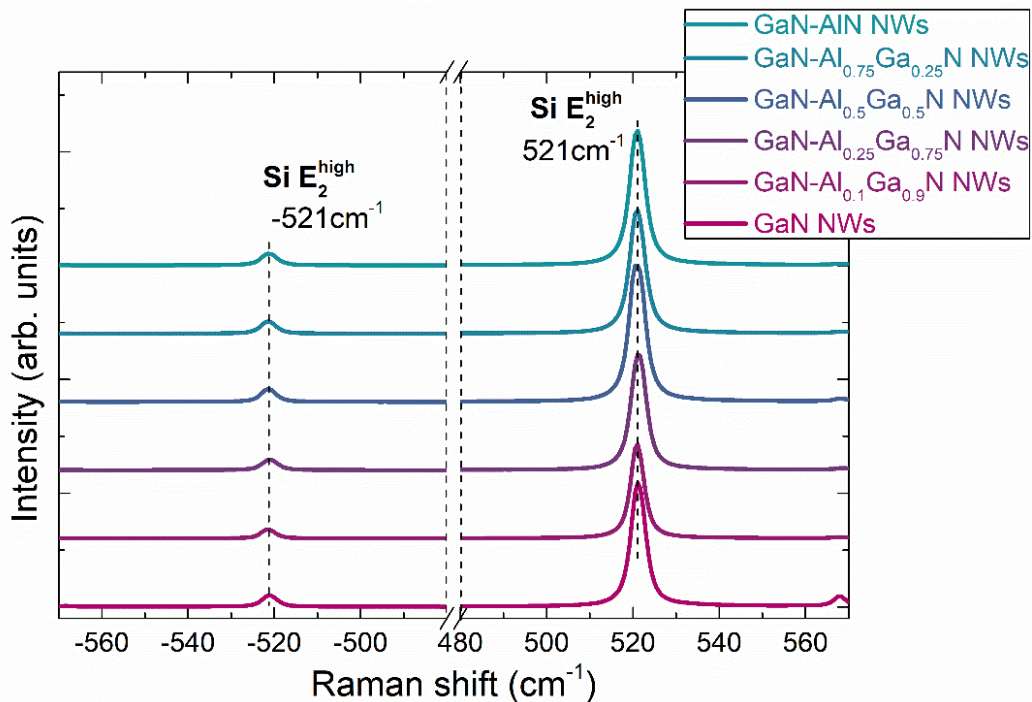


Lewis, I. R.; Edwards, H. G. M., *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, Marcel Dekker, New York: 2001.0

# Pomiary widm Ramana – temperatura próbki

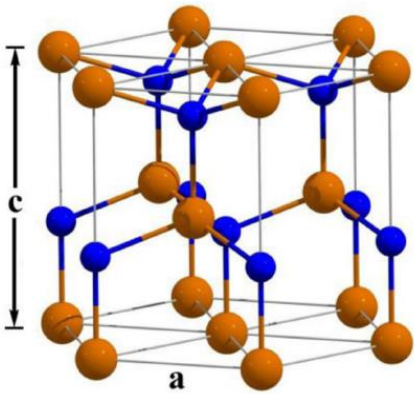


# Pomiary widm Ramana – temperatura próbki

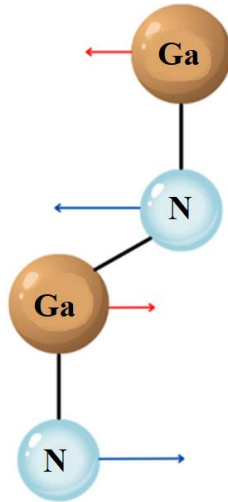


# Pomiary widm Ramana – wyznaczanie naprężeń

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



$E_2^{high}$  mode

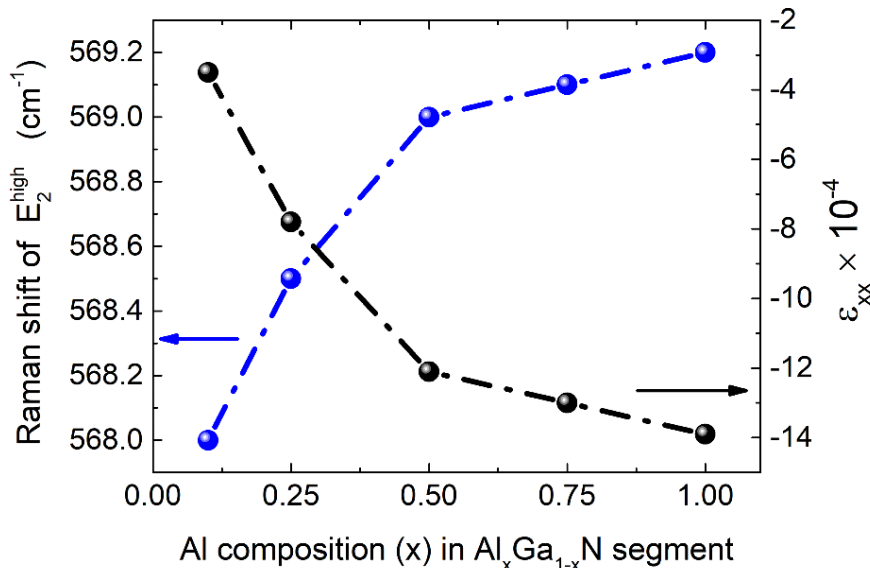


$$\varepsilon_{xx} = \frac{\Delta\omega}{2a - 2b \frac{C_{13}}{C_{33}}}$$

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

$a, b$  – 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

$$\varepsilon_{xx} = \frac{a - a_0}{a_0}$$

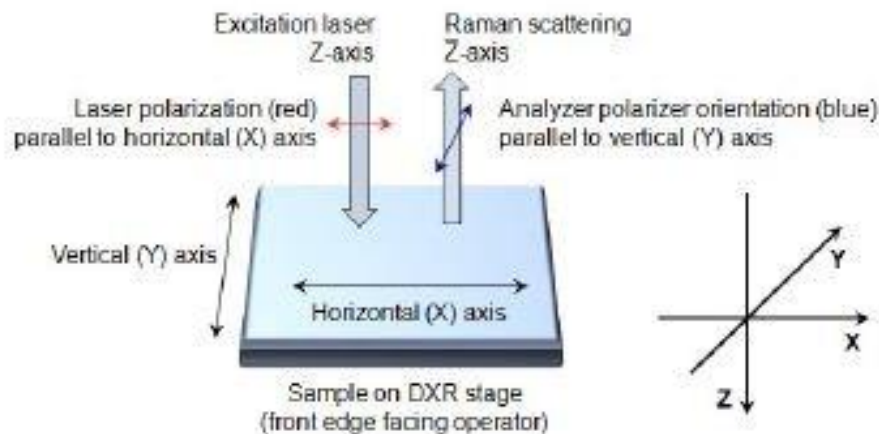
For  $a < a_0$   
 $\varepsilon_{xx} < 0$  compressive strain

# Pomiary widm Ramana w świetle spolaryzowanym i z detekcją polaryzacji

## Notacja Porto:

a(b,c)d

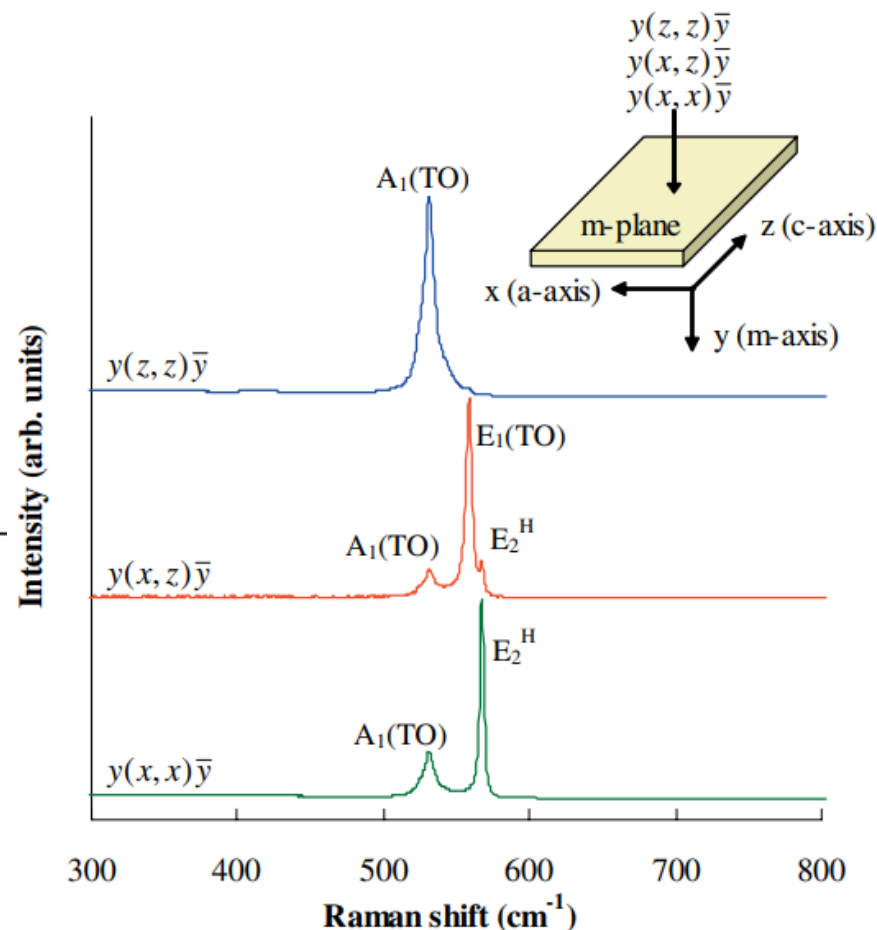
- **a** kierunek propagacji lasera
- **b** kierunek polaryzacji lasera
- **c** kierunek polaryzacji rozproszonego światła Ramana
- **d** kierunek propagacji rozproszonego światła Ramana



• Porto notation:

Z ( X Y ) Z

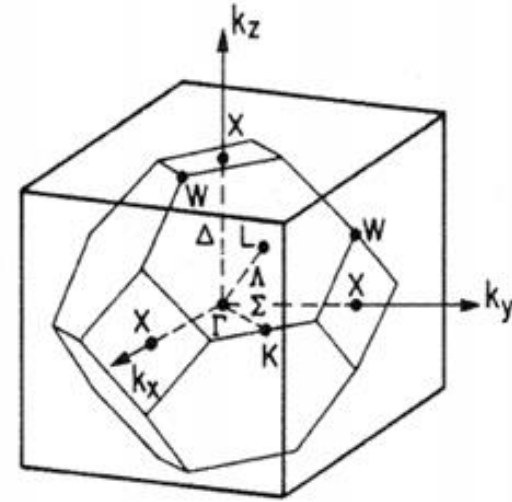
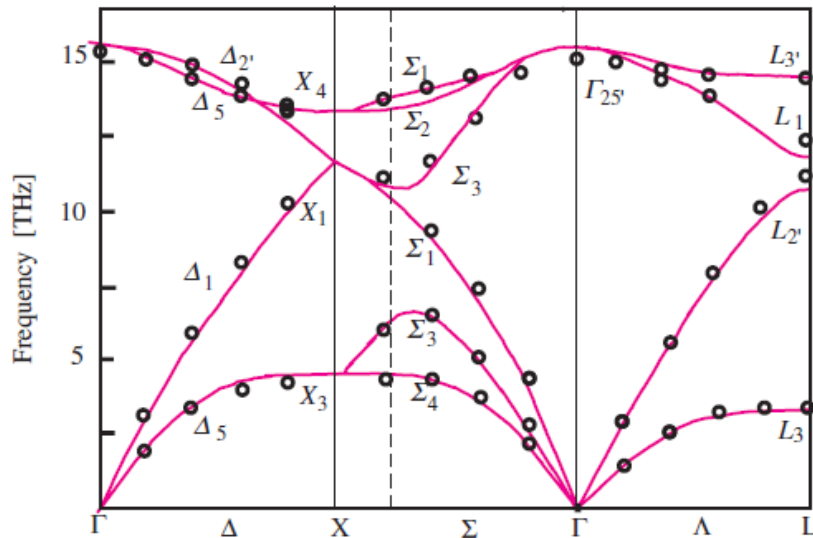
excitation axis ( excitation polarization analyzer polarizer orientation ) Raman scattering axis



phys. stat. sol. (a) 205, No. 5 (2008)

# Sieć krystaliczna 3D i I strefa Brillouina

Relacja dyspersji dla fononów w Si



Relacja Lyddane-Sachs-Tellera :

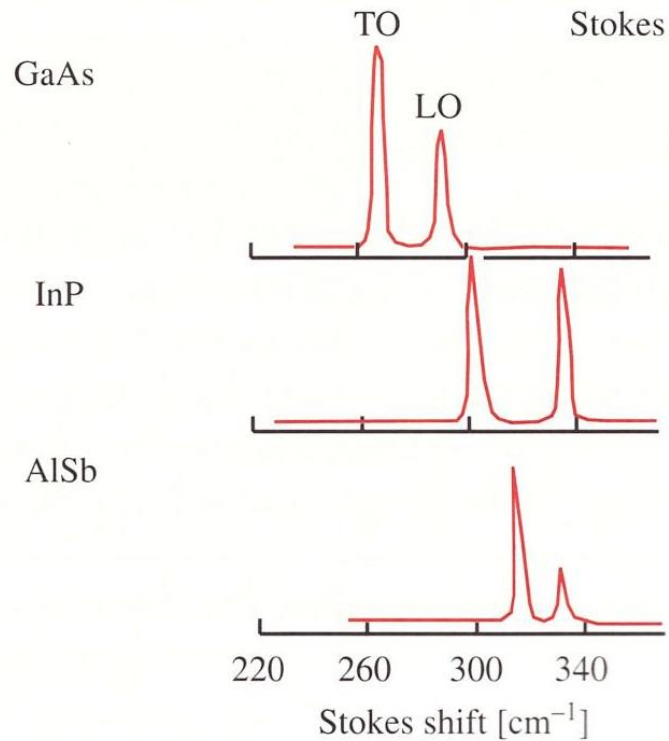
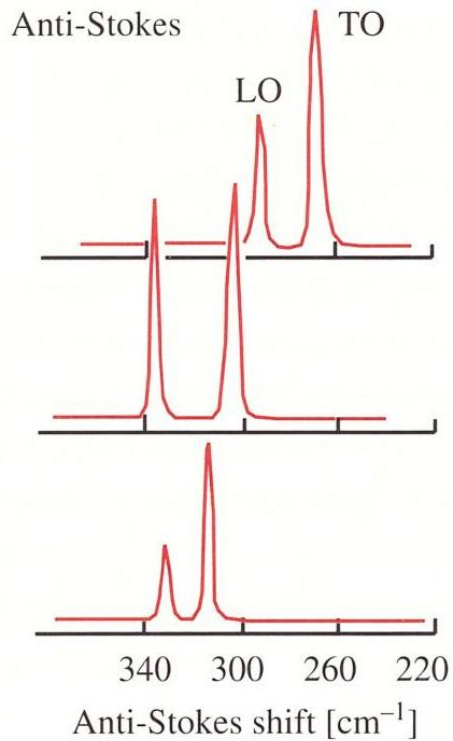
$$\left(\frac{\nu_{LO}}{\nu_{TO}}\right)^2 = \frac{\epsilon_{st}}{\epsilon_{\infty}}$$

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

Crystal	$\Omega_{LO}/\Omega_{TO}$	$(\epsilon_{st}/\epsilon_{\infty})^{\frac{1}{2}}$
Si	1	1
GaAs	1.07	1.08
AlAs	1.12	1.11
BN	1.24	1.26
ZnSe	1.19	1.19
MgO	1.81	1.83
AgF	1.88	1.88



# Widma Ramana w półprzewodnikach



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

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



$$\nu_{LO} > \nu_{TO}$$

# 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.**

# 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<sub>2</sub>

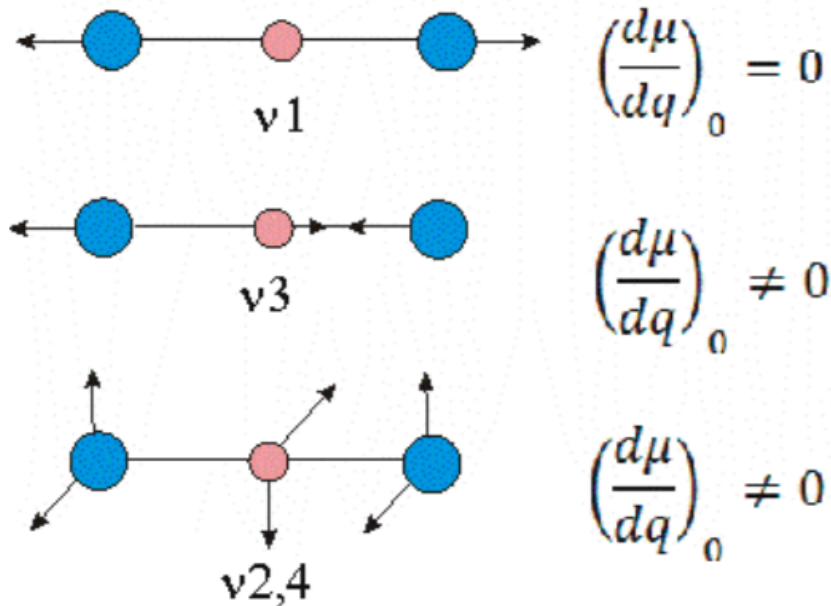
CO <sub>2</sub> :	Band	Infrared	Raman
	$\nu_1$ - symmetric stretching (1330 cm <sup>-1</sup> )	inactive	active
	$\nu_2$ - asymmetric stretching (2349 cm <sup>-1</sup> )	active	inactive
	$\nu_3$ - bending (667 cm <sup>-1</sup> )	active	inactive

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

H <sub>2</sub> O:	Band	Infrared	Raman
	$\nu_1$ - symmetric stretching (3652cm <sup>-1</sup> )	strong	strong
	$\nu_2$ - asymmetric stretching (3755cm <sup>-1</sup> )	very strong	weak
	$\nu_3$ - bending (1595cm <sup>-1</sup> )	very strong	weak

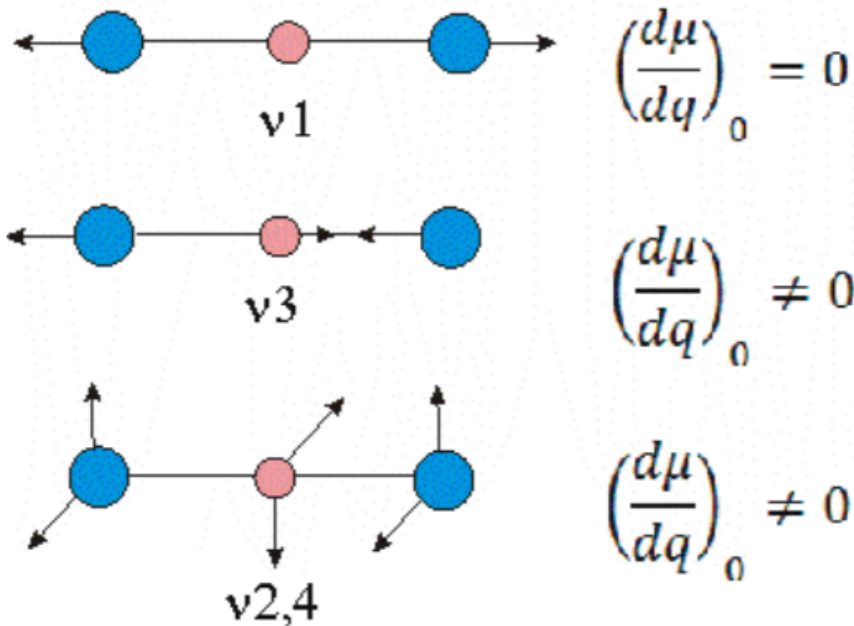
# Zasada komplementarności – Raman i absorpcja w IR

Cząsteczka CO<sub>2</sub> nie ma trwałego momentu dipolowego, w czasie symetrycznego rozciągającego drgania  $\nu_1$  położenie środków ciężkości ładunków nie zmienia się czyli nie zmienia się moment dipolowy, **drganie  $\nu_1$  jest w IR nieaktywne.**



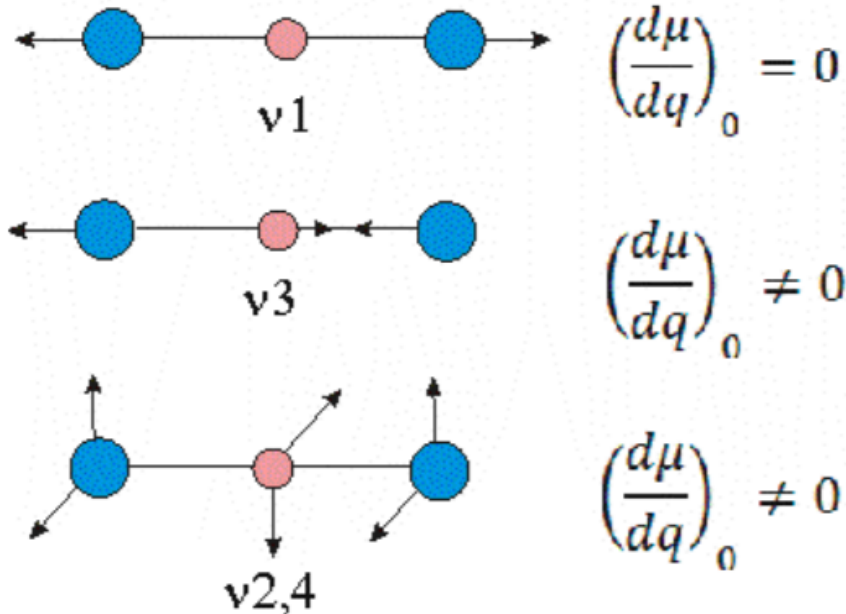
# Zasada komplementarności – Raman i absorpcja w IR

W czasie antysymetrycznego rozciągającego drgania  $\nu_3$  położenie środka ciężkości ładunku dodatniego przemieszcza się w jedną stronę, a ładunku ujemnego w stronę przeciwną, powstaje oscylujący wokół zera moment dipolowy, **drganie  $\nu_3$  jest w IR aktywne.**



# 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.**



# 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.

$$I_S \sim \left| e_i \cdot Q_k^0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot e_s \right|^2$$

gdzie  $e_i$  oraz  $e_s$  są wektorami polaryzacji fali padającej i rozproszonej.

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

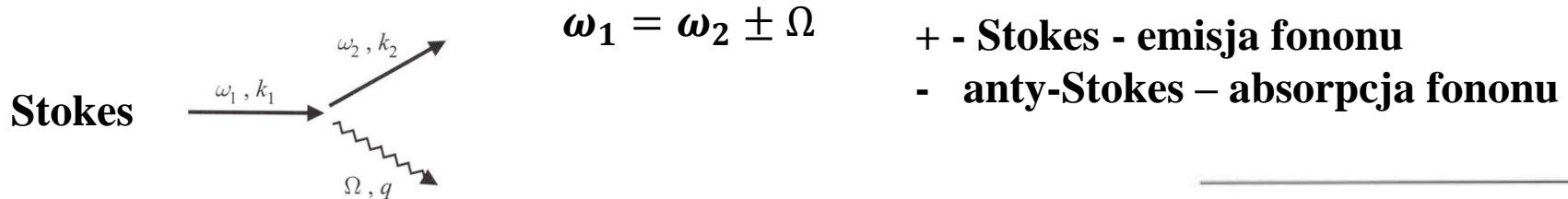
$$R \sim Q_k^0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$$

$$I_S \propto |e_i \cdot R \cdot e_s|^2$$

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.

# 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 :

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

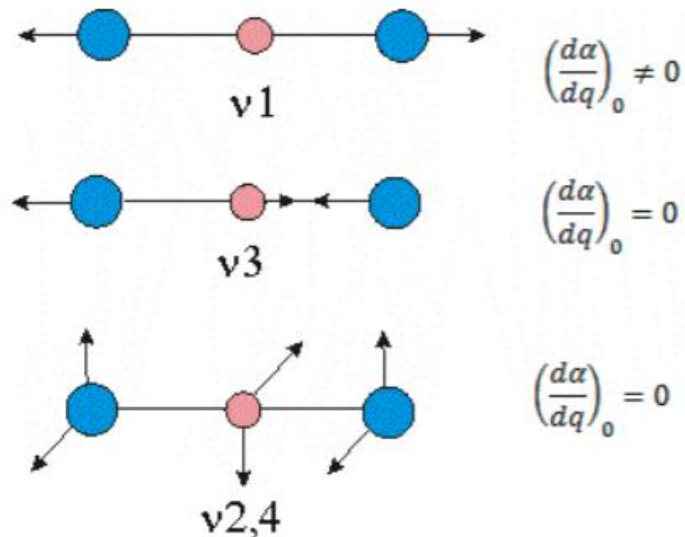
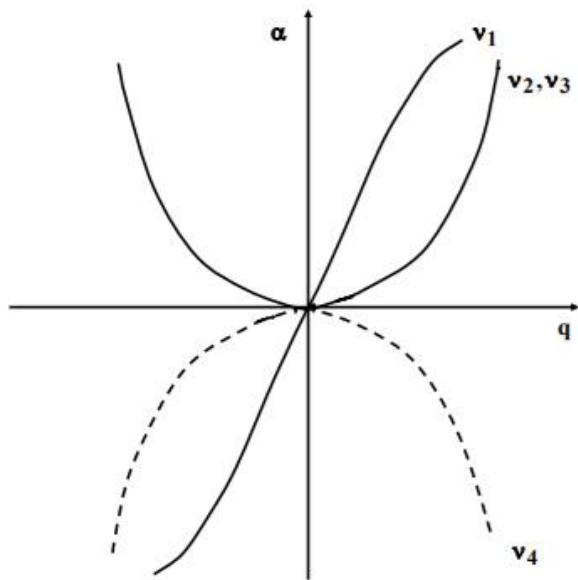
Typowa wartość  $q \approx 10^7 m^{-1}$ , tj. znacznie mniej od rozmiarów strefy Brillouina ( $\sim 10^{10}$ ) $m^{-1}$ . Zatem w nieelastycznym rozpraszaniu Ramana biorą głównie udział fonony o małym wektorze falowym.

Crystal	Transparency range ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_g$ ( $\mu\text{m}$ )	$n$
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



# Zasada komplementarności – Raman i absorpcja w IR

Polaryzowalność molekuly  $\text{CO}_2$  zmienia się inaczej niż moment dipolowy. W drganiu  $\nu_1$  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  $\nu_1$  jest aktywne w widmie Ramana**. W przypadku pozostałych drgań: dla  $\nu_3$  polaryzowalność w obu półokresach jest mniejsza, a dla  $\nu_{2,4}$  większa niż w stanie równowagi. **Drgania  $\nu_3$  oraz  $\nu_{2,4}$  są w widmie Ramana nieaktywne**.



# 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.