

## Kako osvijetliti intimni svijet molekula? O molekularnim spektroskopijama, a naročito o Ramanovom raspršenju

(Tekst koji slijedi zapravo je manje-više vjeran prijevod dijela IUPAC-ova dokumenta br. XVIII (1997) "Laser-based molecular spectroscopy for chemical analysis. Raman scattering processes" kojeg su priredili B. Schrader i D. S. Moore. Samo predavanje će, ipak, ići nešto drugačijim putem.

Goran Baranović, Laboratorij za molekularnu spektroskopiju, Institut "R. Bošković", Zagreb)

### 1. UVOD

Proces *raspršenja* je interakcija *primarnog fotona* (kvanta svjetlosti) sa atomima, molekulama ili njihovim agregatima (nakupinama) kao npr. kristalima pri čemu dolazi do stvaranja (produkcije) sekundarnog kvanta svjetlosti sa različitom fazom i polarizacijom, a ponekad i energijom u usporedbi sa primarnim kvantom svjetlosti. Sam proces raspršenja događa se sa ekstremno kratkim kašnjenjem.

U procesu *elastičnog raspršenja* nastaje zračenje iste energije kao i primarno svjetlo. Ovisno o veličini čestica na kojima se događa raspršenje i njihovom relativnom indeksu loma (prema sredini koja ih okružuje), procesi se zovu *Rayleigh-ovo*, *Mie-ovo* i *Tyndall-ovo* raspršenje. *Spekularna refleksija* može se pojaviti na velikim česticama. Nadalje, procesi višestruke refleksije, loma (refrakcije) i difrakcije mogu na skupinama čestica uzrokovati *difuznu refleksiju* ili *difuzno raspršenje*.

Proces neelastičnog raspršenja stvara (uzrokuje) sekundarne kvante svjetlosti različite energije. Jedan od takvih procesa je i Ramanov efekt. Tokom interakcije primarnih kvanata svjetlosti sa molekulom ili kristalom, energija vibracijskog i/ili rotacijskog stanja može se promijeniti i sekundarni kvanti svjetlosti niže ili više energije emitirati. Razlika u energiji jednaka je vibracijskoj energiji  $E_{\text{vib}}$  molekule ili kristala i/ili rotacijskoj energiji  $E_{\text{rot}}$  molekule. Ako se monokromatsko zračenje koristi kao primarno pobuđenje, ona se može izmjeriti kao vibracijski, rotacijski ili vibracijsko-rotacijski Ramanov spektar. Neelastična interakcija primarnog kvanta svjetlosti sa molekulom ili kristalom u njihovom osnovnom rotacijskom ili vibracijskom stanju uzrokuje nastajanje *Stokesovog Ramanovog spektra*, spektra pomaknutog

prema crvenom. Zbog termičkih fluktuacija, prema Boltzmannovoj jednadžbi, neke su molekule u njihovim vibracijskim (rotacijskim) pobuđenim stanjima. Interakcija primarnog svjetla sa ovim molekulama može dovesti do Ramanovog spektra pomaknutom prema plavom, *anti-Stoksovog Ramanovog spektra*. Relativni intenzitet Ramanovih linija u Stoksovom i anti-Stoksovom spektru može se iskoristiti sa Boltzmannovom jednadžbom za određivanje vibracijske i/ili rotacijske temperature.

Uz Ramanov efekt, događa se i *Brillouinovo raspršenje* kojim nastaju sekundarni kvanti svjetlosti zbog interakcije na akustičkim valovima u kristalu ili tekućini. Također, *Dopplerov efekt* koji je nastajanje kvanta svjetlosti različite energije zbog interakcije sa gibajućim česticama plina ili tekućine.

Postoje i drugi procesi koji proizvode sekundarne fotone različite energije, ali se oni pojavljuju sa značajnim zakašnjenjem (dužim od faznog relaksacijskog vremena) i nisu procesi raspršenja. Na primjer, *fotoluminiscencija*, pri kojoj je primarni kvant svjetla apsorbiran, a onda pobuđeno stanje molekule ili agregata molekula (uključujući i tekućine) emitira, nakon nekog vremena, sekundarni foton kao *fluorescenciju*, zakašnjelu *fluorescenciju* ili *fosforescenciju*. Ovi procesi se događaju sa veći kvantnim iskorištenjem, koji može biti oko 10 redova veličina veći nego za Ramanov proces raspršenja, i zbog toga oni mogu interferirati sa detekcijom Ramanovog signala.

## 2. MOLEKULARNE VIBRACIJE

Svo gibanje jezgri u molekuli jednih prema drugima mogu se razmatrati kao superpozicija normalnih vibracija  $k$  pri kojima sve jezgre vibriraju sa istom normalnom frekvencijom  $\nu_k$  i pomaci su dani sa istom normalnom koordinatom  $q_k$ . Višeatomne molekule sa  $n$  atoma posjeduju  $3n-6$  normalnih vibracija ( $3n-5$  kada su linearne). Fundamentalne frekvencije normalnih vibracija ovise o masi jezgri, njihovom geometrijskom rasporedu i jakosti kemijskih veza. U molekularnim su agregatima vibracije individualnih komponenti spregnute.

## 3. METODE OPAŽANJA MOLEKULARNIH VIBRACIJA

### 3.1 Infracrvena spektroskopija

Prema kvantnoj mehanici molekula može preuzeti izvjesnu količinu energije, vibracijsku energiju  $E_{\text{vib}} = h\nu_k$ , da bi se našla u vibracijski pobuđenom stanju. Svjetlosni kvanti u infracrvenom području imaju valne dužine  $\lambda$  od 2.5 do 1000  $\mu\text{m}$  (valni brojevi 4000 do 10  $\text{cm}^{-1}$ ). Molekule mogu apsorbirati svjetlosne kvante ovih valnih dužina, pa dolazi do pobuđivanja molekularnih vibracija i nastajanja infracrvenog apsorpcijskog spektra.

### 3.2 Ramanovo raspršenje

Molekule mogu također biti ozračivane monokromatskim zračenjem, *pobudnim zračenjem*, iz pobudnog izvora (obično lasera) u ultraljubičastom (UV), vidljivom (vis) ili bliskom infracrvenom (NIR) području spektra, čiji kvanti imaju energiju  $h\nu_0$ . Tokom procesa neelastičnog raspršenja, vibracijska energija  $h\nu_k$  može se izmijeniti, pa raspršeni kvanti svjetla imaju energiju  $h\nu_R = h\nu_0 \pm h\nu_k$ , uzrokujući tako Ramanove linije. U isto vrijeme, drugi su pobuđujući kvanti elastično raspršeni, uzrokujući Rayleigh-ovu liniju (frekvencije  $\nu_0$ ) iste energije kao i pobudna linija. Intenzitet Rayleigh-ove linije je obično nekoliko redova veličine veći od intenziteta Ramanove linije.

U Ramanovoj spektroskopiji obično se koristi pobudno zračenje iz vidljivog dijela spektra. Koristeći zračenje sa frekvencijom bliskom frekvenciji elektronske apsorpcije, može se opaziti *rezonantni Ramanov efekt*. Da bi se umanjili efekti procesa fluorescencije, Ramanovi spektri mogu se pobuđivati u bliskom IR području.

Infracrvena i Ramanova spektroskopija su komplementarni putovi za dobijanje vibracijskih spektara. Ovisno o prirodi vibracije, koja se određuje pomoću simetrije molekule, vibracije mogu biti aktivne ili zabranjene u infracrvenom ili Ramanovom spektru. Infracrveno aktivne su sve vibracije koje moduliraju molekularni dipolni moment. Ramanski aktivne su sve vibracije koje moduliraju molekularnu polarizabilnost. Vibracije koje su zabranjene u oba spektra nazivamo tihim. Vibracije centralnosimetrične molekule koje su infracrveno aktivne ne mogu biti ramanski aktivne i obrnuto, što se naziva pravilom međusobnog isključivanja.

### 3.3 Fluorescencija

Fluorescentna spektroskopija, posebno plinova, može se koristiti za opažanje molekularnih vibracija.

#### 4. RAMANOV SPEKTAR

Kada je molekula izložena električnom polju, elektroni i jezgre su prisiljeni da se gibaju u suprotnim smjerovima. Pri tome se inducira dipolni moment koji je proporcionalan jakosti električnog polja, a faktor proporcionalnosti je molekularna polarizabilnost  $\alpha$ . Molekularna vibracija opisana normalnom koordinatom  $q_k$  može se opaziti u Ramanovom spektru samo ako modulira u prvom redu molekularnu polarizabilnost (prema klasičnom razmatranju, kvantno mehaničko razmatranje vidi kasnije):

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

Ukoliko je simetrija molekule takva da je ovaj uvjet ispunjen, tada se za prijelaz kaže da je dopušten ili ramanski aktivan; ako nije ispunjen, onda kažemo da je zabranjen ili ramanski neaktivan.

##### 4.1 Ramanove frekvencije

Normalna vibracija opisana je normalnom koordinatom  $q_k$  i normalnom frekvencijom  $\nu_k$ :

$$q_k = q_k^0 \cos(2\pi\nu_k t)$$

Normalne su frekvencije ovisne o masi atoma, elastičnim silama između njih i geometriji atomskih položaja i mogu se izračunati metodom *analize normalnih koordinata*. Ova metoda može se koristiti za objašnjavanje molekularne strukture podešavanjem molekularnih parametara da bi se minimizirala razlika između opaženih i izračunatih frekvencija.

Ukoliko se molekula nađe u izmjeničnom električnom polju frekvencije  $\nu_0$  inducira se dipolni moment  $p$  čija se polarnost mijenja sa frekvencijom  $\nu_0$ . Komponente vektora električnog polja u koordinatnom sustavu vezanom za molekulu su  $E_x$ ,  $E_y$  i  $E_z$ . Inducirani dipolni moment može se opisati sa:

$$p_i = \alpha_{ix} E_x + \alpha_{iy} E_y + \alpha_{iz} E_z, i = x, y, z$$

gdje su  $\alpha_{ij}$  komponente tenzora polarizabilnosti  $\alpha$  :

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

koji projicira vektor električnog polja  $\mathbf{E}$  da bi proizveo vektor induciranog dipolnog momenta  $\mathbf{p}$ . Ovo se može pisati u matričnoj notaciji:

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\alpha}\mathbf{E},$$

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \cos(2\pi\nu_k t)$$

Ove se jednačbe mogu kombinirati da daju:

$$p_k = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_k)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_k)t)]$$

Ovaj oscilirajući Hertzov dipol  $\mathbf{p}$  proizvodi elektromagnetsko zračenje. Prvi član u gornjoj jednačbi opisuje Rayleighovo raspršenje, drugi član Stoksovo Ramanovo raspršenje, i treći član anti-Stoksovo Ramanovo raspršenje. Ova klasična jednačba, međutim, ne daje intenzitete pojedinih Ramanovih linija.

## 4.2 Anharmoničnost

Kako je *molekularni potencijal* anharmoničan, članovi višeg reda u potencijalnoj energiji molekule nisu zanemarivi. Ova *mehanička anharmoničnost* uzrokuje *kombinacijske frekvencije*. One su također uzrokovane i članovima višeg reda polarizabilnosti, tj. *električnom anharmoničnošću*. Na taj način nastaju kombinacije dviju ili više normalnih vibracija, tj. *overtonovi* (viši tonovi), sume i razlike frekvencija. One se pojavljuju kao vrpce u spektru, ali su obično slabog intenziteta. Također se javlja interakcija kombinacijskih frekvencija sa fundamentalnim; interakcija overtona ili kombinacije sa fundamentalnom iste simetrije i približno iste frekvencije zove se *Fermijeva rezonancija*. Ona pojačava intenzitet overtona ili

kombinacije na račun fundamentalnog prijelaza, dajući u ekstremnom slučaju dvije linije jednakog intenziteta.

### 4.3 Ramanovi intenziteti

Placzekova teorija (1934) opisuje Ramanov efekt kvantitativno pod uvjetom da se pobudna frekvencija znatno razlikuje od frekvencija kako elektronskih tako i vibracijskih prijelaza. Za opis intenziteta Ramanovih linija tekućina i plinova koriste se parametri  $\alpha'_k$  i  $\gamma'_k$ . Oni označavaju izotropni i anizotropni, tim redom, dio promjene polarizabilnosti tokom normalne vibracije  $\nu_k$  i dani su sa (radi pojednostavljenja indeks  $k$  je izostavljen):

$$\alpha' = \frac{1}{3} [\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}]$$

$$\gamma'^2 = \frac{1}{2} [(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2 + 6(\alpha'^2_{xy} + \alpha'^2_{xz} + \alpha'^2_{zy})]$$

Članovi  $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q} \right)_0$  su komponente tenzora promjene polarizabilnosti koje nastaju zbog normalne vibracije  $q$ .

Polarizabilnost ima (dimenziju) jedinicu  $J^{-1}C^2m^2$ . U starijoj literaturi polarizabilnost je bila opisana kao volumen, u analogiji sa molekularnim volumenom ( $1 \text{ \AA}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$ ). Volumen polarizabilnosti dobije se kada se polarizabilnost dana u SI jedinicama podijeli sa  $4\pi\epsilon_0$  (u  $J^{-1}C^2m^{-1}$ ). Normalne koordinate su utežene masom i imaju dimenziju  $g^{1/2}cm$ .

Kada se Ramanov spektar tekućine ili plina mjeri upadanjem zračenja duž  $c$  osi sa linearno polariziranim svjetlom čiji je električni vektor orijentiran u  $a$  smjeru, a Ramanov spektar se opaža u  $b$  smjeru, tada  $b$  i  $c$  osi definiraju *ravninu opažanja*.

Koeficijent integralnog Ramanovog raspršenja (ili *apsolutni diferencijalni udarni presjek Ramanovog raspršenja* ( $d\sigma/d\Omega$ ) u  $cm^2sr^{-1}$ ) Stoksove linije (pomaknute prema nižim energijama)  $k$ -te ramanski aktivne vibracije valnog broja  $\tilde{\nu}_k$  sa električnim vektorom pobudnog zračenja orijentiranim okomito na ravninu opažanja dan je sa:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,perp}^{-} = \frac{\pi^2}{45\varepsilon_0^2} \frac{b_k^2(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_k/kT)} g_k(45\alpha_k'^2 + 7\gamma_k'^2)$$

gdje je  $\sigma$  udarni presjek raspršenja,  $\Omega$  prostorni kut, a  $g_k$  degeneracija vibracije. Izraz

$$g_k(45\alpha_k'^2 + 7\gamma_k'^2)$$

je poznat kao *aktivnost raspršenja*, dok je  $b_k^2 = h/8\pi^2 c \tilde{\nu}_k$  vibracijska *amplituda nulte točke*.

Za opažanja bez analizatora polarizacije vrijedi jednačba:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,perp}^{-} = \frac{h}{2^3 c \varepsilon_0^2} \frac{b_k^2(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{\tilde{\nu}_k (1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_k/kT))} g_k(\alpha_k'^2 + \frac{7}{45}\gamma_k'^2)$$

Da bi eliminirali obično različitu transmisiju spektrometra za zračenje različitih polarizacija, koristi se aranžman koji dopušta skokovitu izmjenu polarizacije upadnog zračenja između  $a$  smjera (perpendikularna,  $\perp$ ) i  $b$  smjera (paralelna,  $\parallel$ ), dok istovremeno dopušta samo raspršenom zračenju sa električnim vektorom orijentiranim u  $a$  smjeru ( $\perp$  na ravninu opažanja) da uđe u spektrometar. U ovom slučaju, za pobudnu radijaciju sa električnim vektorom orijentiranim u  $a$  smjeru ( $\perp$  na ravninu opažanja), koeficijent raspršenju je dan sa:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,perp}^{-} = \frac{h}{2^3 c \varepsilon_0^2} \frac{b_k^2(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{\tilde{\nu}_k (1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_k/kT))} g_k(\alpha_k'^2 + \frac{4}{45}\gamma_k'^2)$$

i obrnuto, ako je električni vektor pobudnog zračenja orijentiran u  $b$  smjeru ( $\parallel$  na ravninu opažanja), tada je koeficijent raspršenja dan sa:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,paral}^{-} = \frac{h}{2^3 c \varepsilon_0^2} \frac{b_k^2(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{\tilde{\nu}_k (1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_k/kT))} g_k(\frac{3}{45}\gamma_k'^2)$$

U slučaju anti-Stoksovog raspršenja (gornji indeks +) sa električnim vektorom pobudnog zračenja u  $a$  smjeru ( $\perp$  na ravninu opažanja), koeficijent raspršenja je:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,perp}^+ = \frac{h}{2^3 c \varepsilon_0^2} \frac{b_k^2 (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k)^4}{\tilde{\nu}_k (\exp(-hc \tilde{\nu}_k / kT) - 1)} g_k (\alpha_k'^2 + \frac{4}{45} \gamma_k'^2)$$

Omjer koeficijenata Stoksove i anti-Stoksove Ramanove linije, *omjer Stokes/anti-Stokes*, dan je sa:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,perp}^- / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,perp}^+ = \left(\frac{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k}{\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k}\right)^4 \exp(hc \tilde{\nu}_k / kT).$$

Ova jednadžba omogućava bezkontaktno mjerenje temperature uzorka. Ona je, međutim, valjana za instrumente koji mjere intenzitet zračenja. Ako se koriste brojači fotona, tada je omjer Stokes/anti-Stokes dan sa :

$$r = \frac{n^-}{n^+} = \left(\frac{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k}{\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k}\right)^3 \exp(hc \tilde{\nu}_k / kT)$$

jer je kod brojanja fotona  $I \propto P = nh(\nu_0 \pm \nu_k)$ , gdje je  $n$  = brzina brojanja.

Vrlo korisne informacije mogu se izvesti iz omjera intenziteta kada je analizator polarizacije orijentiran duž a smjera, a pobuda sa polarizacijom paralelnom i okomitom na ravninu opažanja). Taj je omjer poznat kao *depolarizacijski omjer* i dan je sa:

$$\rho_k = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,paral}^- / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{k,perp}^- = \frac{3\gamma_k'^2}{45\alpha_k'^2 + 4\gamma_k'^2}$$

Depolarizacijski odnos može se iskoristiti za određivanje simetrije vibracija molekule u tekućem ili plinovitom stanju. Za totalno simetrične vibracije on leži između 0 i  $3/4$ , a za kubične točkaste grupe jednak je 0. Sve ostale vibracije imaju depolarizacijski omjer  $3/4$ .