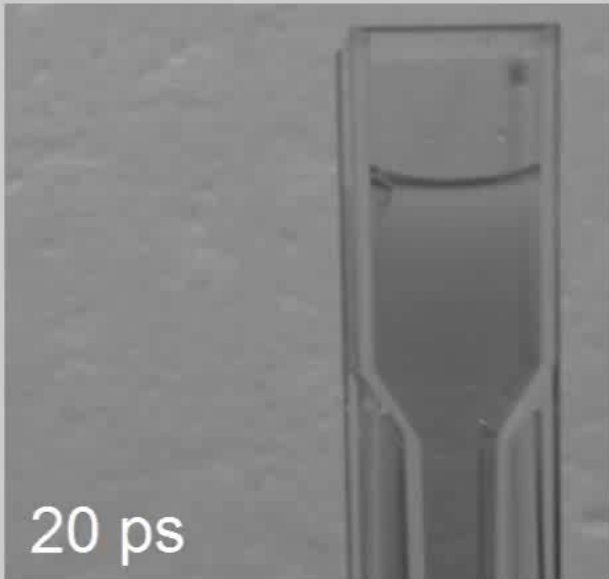




Τμήμα Φυσικής  
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης



# ΟΠΤΙΚΗ (ΔΟΝΗΤΙΚΗ) ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ



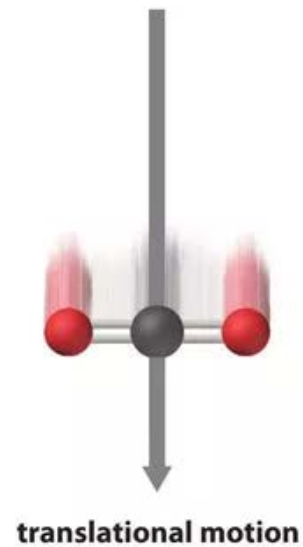
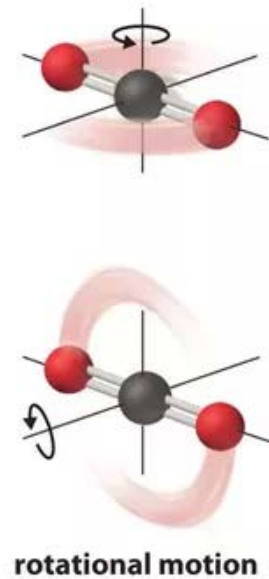
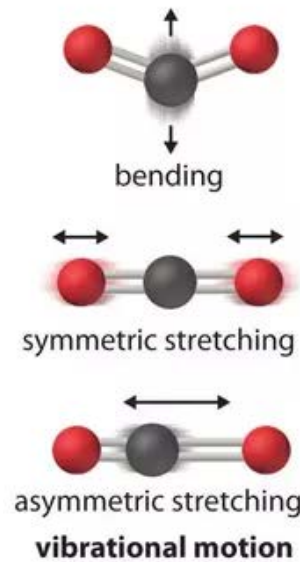
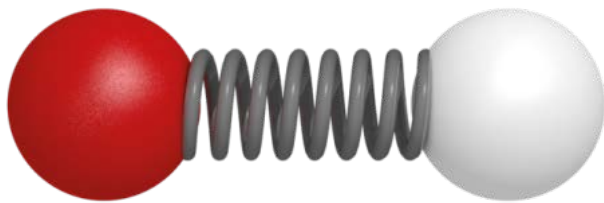
**I. ΑΡΒΑΝΙΤΙΔΗΣ**

✉ [jarvan@physics.auth.gr](mailto:jarvan@physics.auth.gr)

📄 Εργαστήριο Οπτικής & Φασματοσκοπίας

☎ 2310 99 8213, 6948107850

# ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΝΗΣΕΙΣ



# ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΝΗΣΕΙΣ

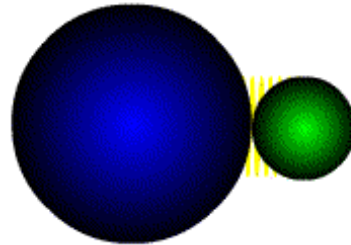
- ☞ Μοντελοποίηση των μοριακών δονήσεων (απλούστερη μορφή):
- ✓ Τα άτομα παριστάνονται από σφαίρες με αντίστοιχες μάζες
- ✓ Οι ατομικές αλληλεπιδράσεις περιγράφονται από αρμονικά ( $f$ ,  $F = -fx$ ) ή (πιο ρεαλιστικά) αναρμονικά  $\{f = f(r)\}$  ελατήρια (ταλαντωτές)

Απορρόφηση  
φωτονίου  
κατάλληλης  
συχνότητας

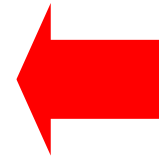
$$\omega = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

ανηγμένη μάζα



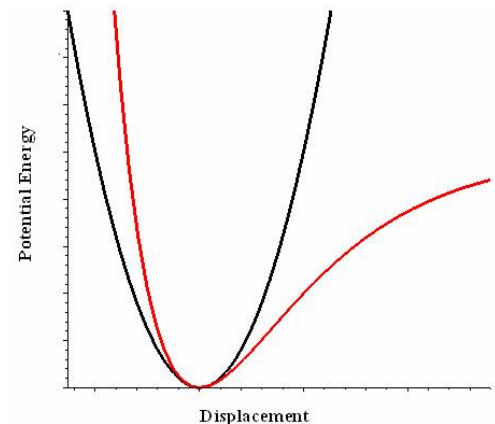
Vibration of a Diatomic Molecule  
Approximates an Oscillating Spring



Αρμονική προσέγγιση:

$$U(x) = U(0) + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \dots \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_0 x^2 = \frac{1}{2} fx^2$$

$$f = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_0, \quad F = -\frac{\partial U}{\partial x} = -fx$$



# ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΟΝΗΣΗΣ

✓ Εξίσωση κίνησης των ατόμων Α και Β:

$$F_A = m_A \alpha_A \Rightarrow -f(u_A - u_B) = f(u_B - u_A) = m_A \ddot{u}_A$$

$$F_B = m_B \alpha_B \Rightarrow -f(u_B - u_A) = f(u_A - u_B) = m_B \ddot{u}_B \quad (1)$$

✓ Ατομικές μετατοπίσεις: αρμονικές συναρτήσεις του χρόνου

$$u_A = u_{0A} e^{i\omega t}, \quad u_B = u_{0B} e^{i\omega t} \Rightarrow \ddot{u}_A = -\omega^2 u_{0A} e^{i\omega t}, \quad \ddot{u}_B = -\omega^2 u_{0B} e^{i\omega t} \quad (2)$$

$$(1) \xrightarrow{(2)} \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{f}{m_A} - \omega^2 \right) u_{0A} - \frac{f}{m_A} u_{0B} = 0 \\ -\frac{f}{m_B} u_{0A} + \left( \frac{f}{m_B} - \omega^2 \right) u_{0B} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{f}{m_A} - \omega^2 & -\frac{f}{m_A} \\ -\frac{f}{m_B} & \frac{f}{m_B} - \omega^2 \end{pmatrix}}_{\text{δυναμικός πίνακας}} \begin{pmatrix} u_{0A} \\ u_{0B} \end{pmatrix} = \mathbf{0} \Rightarrow$$

$$\left( \frac{f}{m_A} - \omega^2 \right) \left( \frac{f}{m_B} - \omega^2 \right) - \frac{f}{m_A} \frac{f}{m_B} = 0 \Rightarrow \omega^2 \left\{ \omega^2 - \left( \frac{f}{m_A} + \frac{f}{m_B} \right) \right\} = 0 \Rightarrow$$

$$\omega_1 = 0, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad \left( \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \text{ ανηγμένη μάζα} \right)$$

# ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΝΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΔΟΝΗΤΙΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ

- ✓ Η σχετική κίνηση των ατόμων περιγράφεται από την εξίσωση Schrodinger

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} f x^2 \right] \psi = E \psi$$

Ενέργεια αρμονικού ταλαντωτή  
(ιδιοτιμές επιτρεπτών  
ενεργειακών σταθμών)

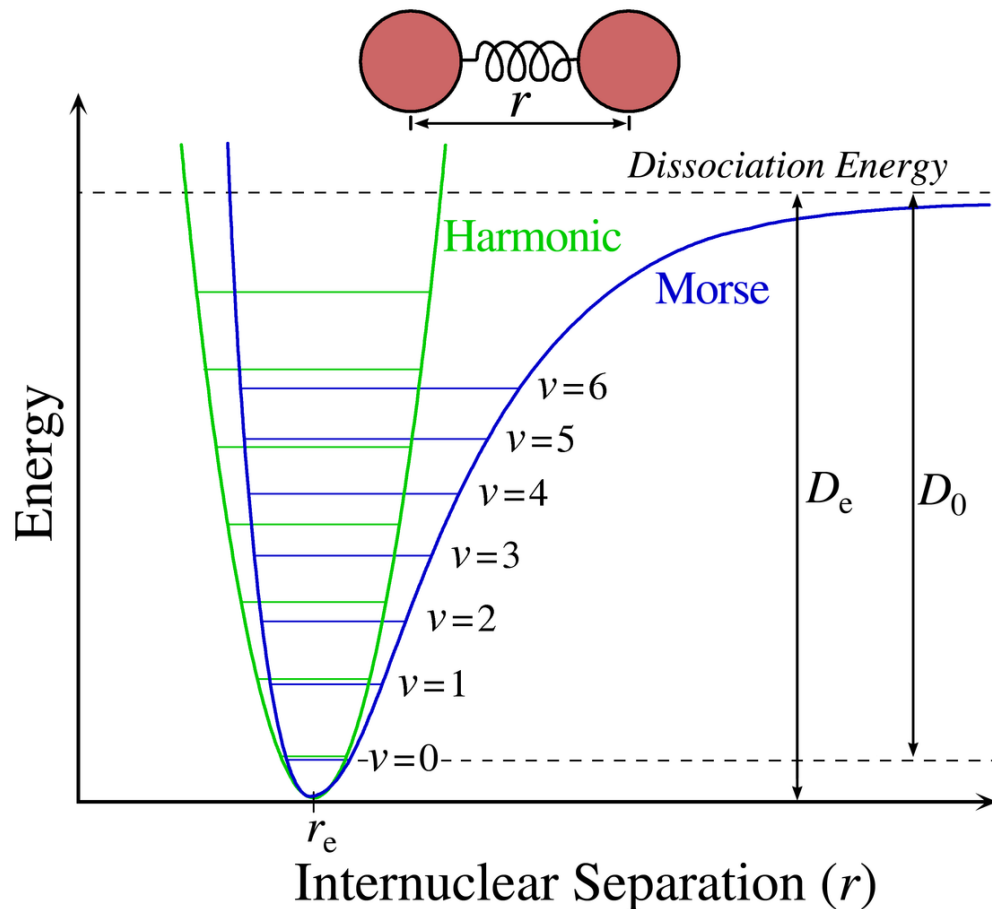
$$E_{\text{vib}} = \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \sqrt{\frac{f}{\mu}} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

$n$ : δονητικός κβαντικός αριθμός  
(αριθμός διεγερμένων κβάντων)

Ενεργειακές στάθμες  
αναρμονικού ταλαντωτή

$$E_{\text{vib}} = \hbar \omega_0 \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) - x_a \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

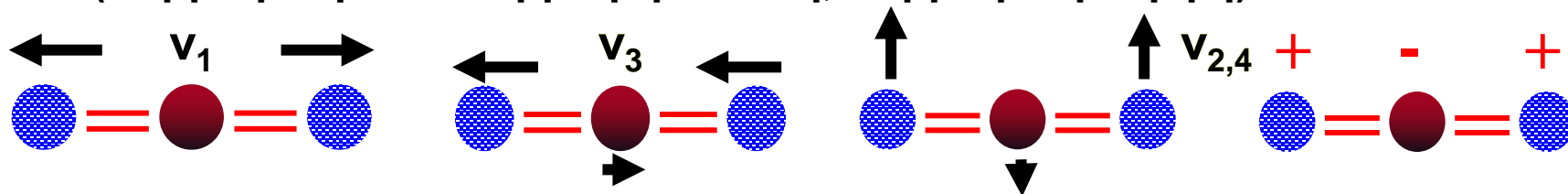
$x_a$ : αναρμονικότητα



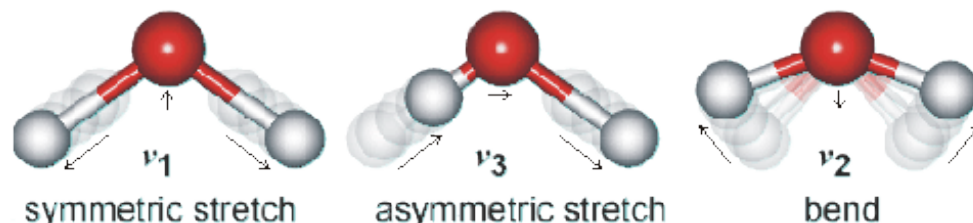
# ΠΛΗΘΟΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΟΝΗΣΕΩΝ

- 📄 Πόσοι τρόποι δόνησης υπάρχουν για ένα σύστημα (μόριο) που αποτελείται από  $N$  άτομα (βαθμοί ελευθερίας:  $3N$ );
- ✓ Οι δονήσεις ενός πολυατομικού μορίου μπορούν να θεωρηθούν ως ένα σύστημα συζευγμένων αναρμονικών ταλαντωτών
- ✓ Κάθε τρόπος δόνησης αναπαρίσταται συνήθως από μία γενικευμένη ή κανονική συντεταγμένη  $q$  ή  $Q$  με διαστάσεις μήκους  $\{q = q_0 \cos(\omega_q t)\}$
- ✓ Οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας (αφαιρώντας τους μεταφορικούς και τους περιστροφικούς) είναι  $3N-5$  για ένα γραμμικό και  $3N-6$  για ένα μη γραμμικό μόριο

❖ Μόριο  $\text{CO}_2$ , τρόποι δόνησης:  $3N-5=4$   
(συμμετρική και ασύμμετρη έκταση, συμμετρική κάμψη)



❖ Μόριο  $\text{H}_2\text{O}$ , τρόποι δόνησης:  $3N-6=3$   
(συμμετρική και ασύμμετρη έκταση, κάμψη)



# ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΝΗΣΕΙΣ ΠΟΛΥΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ



Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται οι τρόποι δόνησης που αφορούν μεγαλύτερα μόρια (μακρομόρια, πολυμερή)

Συμμετρική έκταση Symmetric Stretching	Αντισυμμετρική έκταση Asymmetric Stretching	Τρόπος κάμψης (Ψαλιδισμού) Bending (Scissoring)	Τρόπος κάμψης (Αιώρησης) Bending (Rocking)	Τρόπος σείσης Wagging (out of plane)	Τρόπος στρέψης Twisting (out of plane)

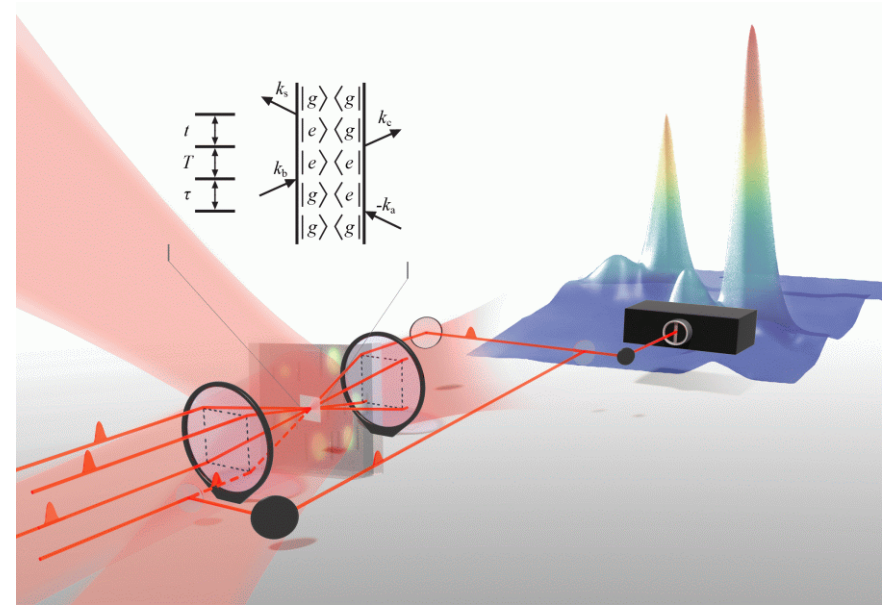
➤ Οι τρόποι δόνησης ενός μορίου είναι χαρακτηριστικές των ατόμων του μορίου, των θέσεών τους στον χώρο (συμμετρία) και των δεσμών μεταξύ τους

$$\omega = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

➤ Το δονητικό φάσμα χαρακτηρίζει ενώσεις και υλικά συστήματα

# ΟΠΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΤΩΝ ΔΟΝΗΣΕΩΝ

- ✓ Απορρόφηση στο υπέρυθρο (IR)
- ✓ Φασματοσκοπία Raman
- ✓ Απορρόφηση στο ορατό-υπεριώδες (UV-visible)
- ✓ Φωτοφωταύγεια

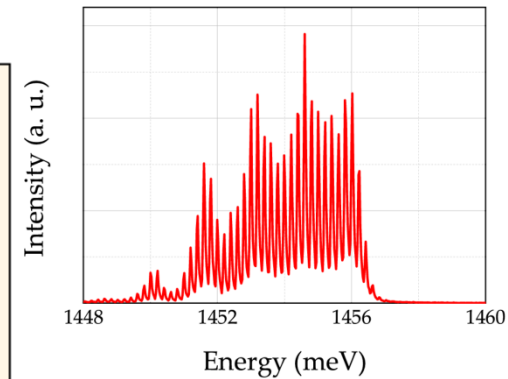
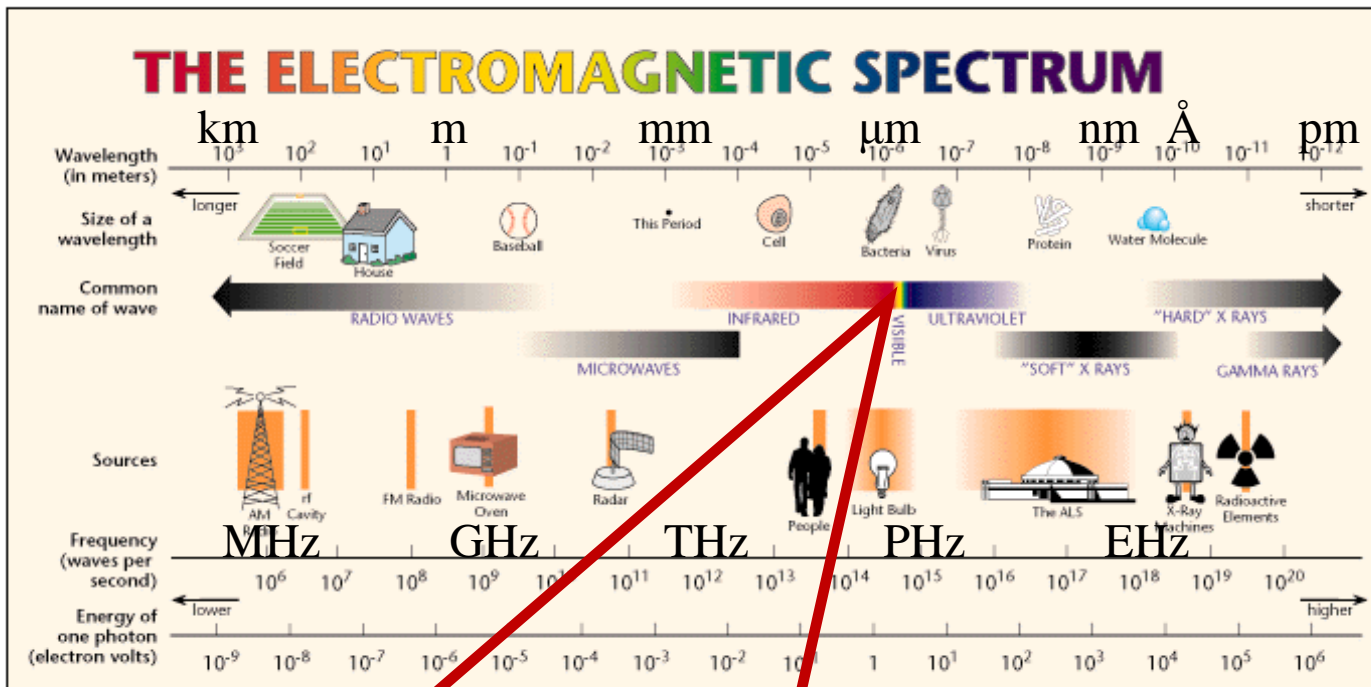




# ΦΑΣΜΑ ΗΜ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ



**Φασματοσκοπία:** μελέτη των υλικών μέσω της αλληλεπίδρασης ΗΜ ακτινοβολίας (και όχι μόνο) – ύλης, καταγραφή της έντασης σαν συνάρτηση της ενέργειας (μήκος κύματος, συχνότητα, κυματάριθμος)



$$E = hf = \hbar\omega \quad \left( \hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$$

$$f\lambda = c \rightarrow f = \frac{c}{\lambda}, \quad k = \frac{1}{\lambda}$$

$f(\text{Hz}), \lambda(\text{nm}), k(\text{cm}^{-1})$



Οπτική φασματοσκοπία → ορατή περιοχή (Vis) και οι γειτονικές της (IR, UV)

# ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΜ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΥΛΗΣ

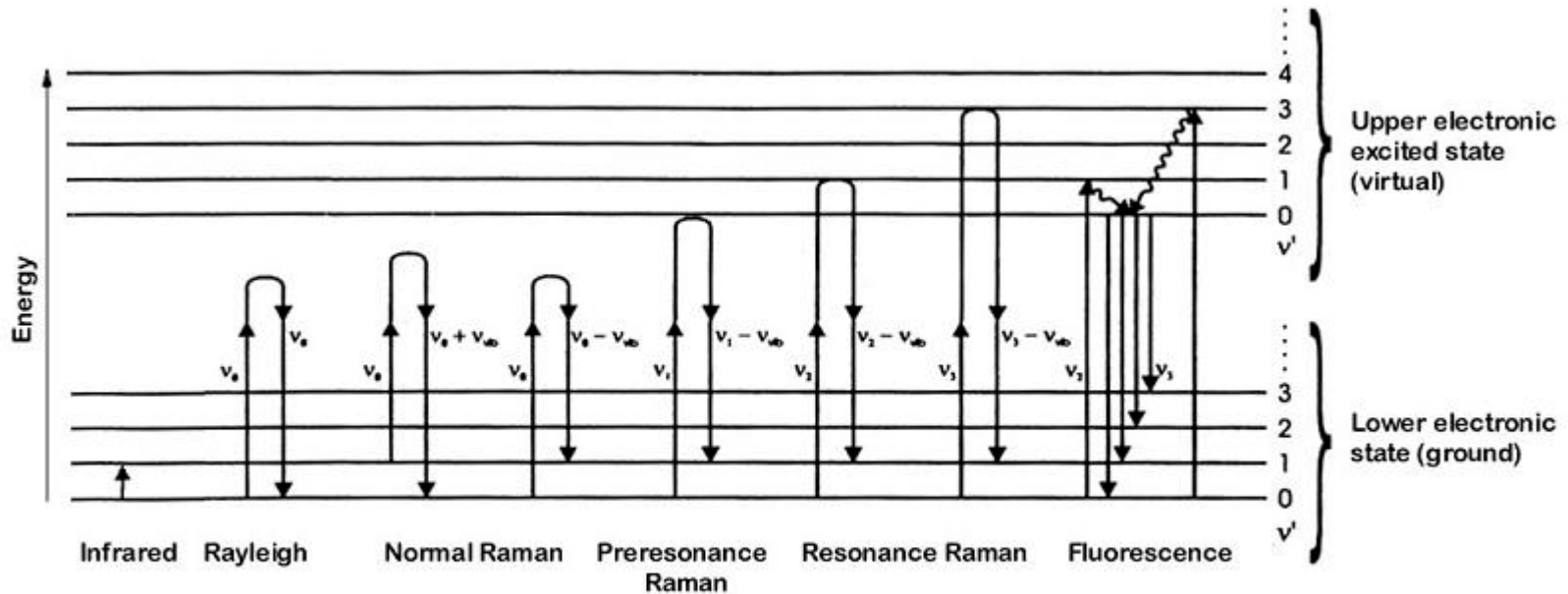
📄 Ανάλογα με την ενέργειά της (μήκος κύματος, κυματάρηθος, συχνότητα) η ΗΜ ακτινοβολία προκαλεί διαφορετικές διεγέρσεις στο υλικό μέσο με το οποίο αλληλεπιδρά

➡ Οι διαφορετικές φασματοσκοπικές τεχνικές ανιχνεύουν διαφορετικές ιδιότητες της ύλης

Type of quantum change:	Change of spin		Change of orientation	Change of configuration	Change of electron distribution		Change of nuclear configuration
	$10^{-2}$	1	100	$10^4$	$10^6$	$10^8$	Wavenumber, $\text{cm}^{-1}$
	10 m	100 cm	1 cm	100 $\mu\text{m}$	1000 nm	10 nm	100 pm
	$3 \times 10^6$	$3 \times 10^8$	$3 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{18}$
	$10^{-3}$	$10^{-1}$	10	$10^3$	$10^5$	$10^7$	$10^9$
Type of spectroscopy:	NMR	ESR	Microwave	Infrared	Visible and ultraviolet	X-ray	$\gamma$ -ray

# ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

- ✓ Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR): άμεση απορρόφηση φωτονίων με σχετικά μεγάλα μήκη κύματος από στοιχειώδεις διεγέρσεις του μέσου (περιστροφές και δονήσεις των μορίων ή του πλέγματος, ελεύθεροι φορείς ή ατέλειες)
- ✓ Φασματοσκοπία Raman: μεταβολή της ενέργειας προσπίπτοντος φωτονίου λόγω της μη γραμμικής αλληλεπίδρασής του με στοιχειώδεις διεγέρσεις
- ✓ Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (photoluminescence, PL): απορρόφηση και επανεκπομπή φωτονίων μέσω του διαχωρισμού και της επανασύζευξης φορέων, οπών - ηλεκτρονίων (διέγερση και αποδιέγερση ηλεκτρονίων)



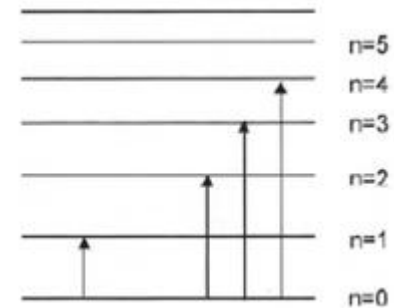
Electronic and vibrational term scheme for IR, Raman, and fluorescence transitions



# ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

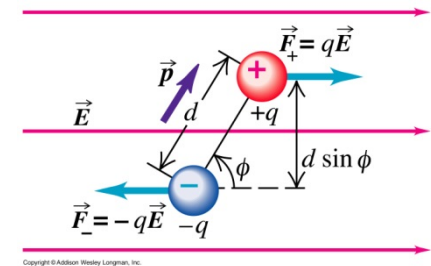
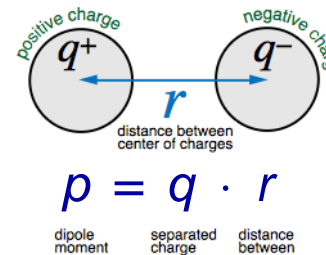
- ❖ Η φασματοσκοπία υπερύθρου βασίζεται στην αλληλεπίδραση ΗΜ ακτινοβολίας, συνήθως στην περιοχή του μέσου υπερύθρου ( $\tilde{\nu} = 200-4000 \text{ cm}^{-1}$ ), με μοριακά συστήματα

- ↪ Μεταπτώσεις μεταξύ των δονητικών σταθμών του συστήματος που προκαλεί η απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας



- ❖ Η ένταση μίας κορυφής στο φάσμα απορρόφησης IR είναι ανάλογη του τετραγώνου της μεταβολής της διπολικής ροπής που προκαλεί έναν τρόπο δόνησης γύρω από τη θέση ισορροπίας

$$I_{\text{IR}} \propto \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial \mathbf{q}} \right)_0^2$$

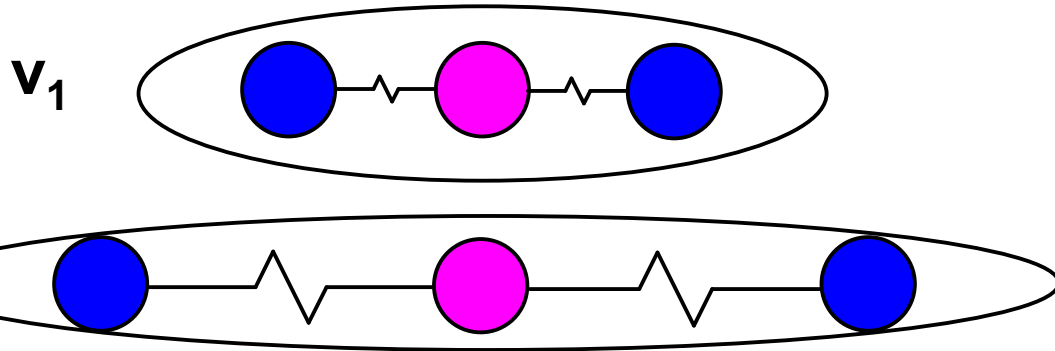


- ↪ Ένας τρόπος δόνησης είναι ενεργός στο IR εάν μεταβάλλει την διπολική ροπή ενός μορίου (κανόνας επιλογής στο IR)

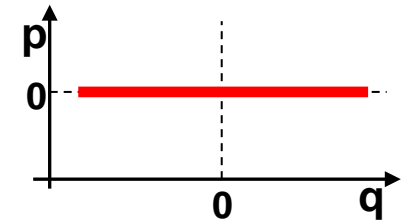
$$\left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial \mathbf{q}} \right)_0 \neq \mathbf{0}$$

# ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: ΕΝΕΡΓΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΔΟΝΗΣΗΣ ΣΤΟ IR ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

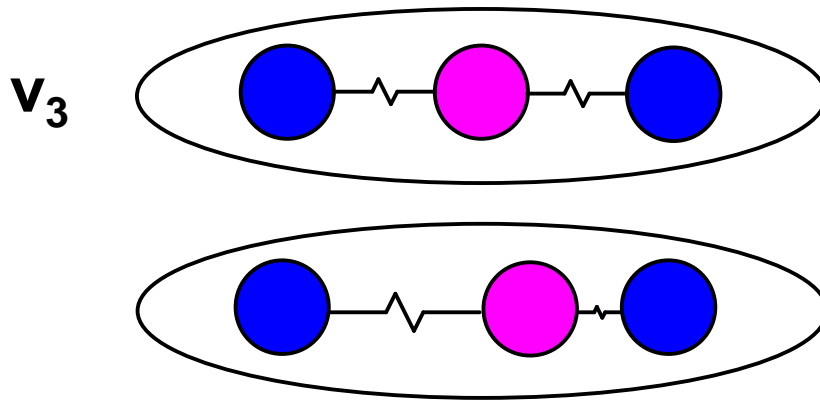
- ☰ Διπολική ροπή και ενεργότητα των τρόπων δόνησης του CO<sub>2</sub>
- ❖ Συμμετρική έκταση (ανενεργός τρόπος δόνησης στο IR, 1340 cm<sup>-1</sup>)



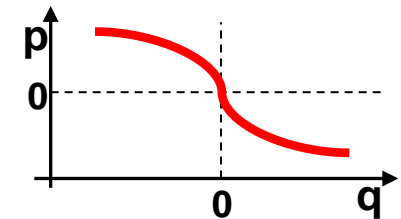
$$\vec{O} = \vec{C} = \vec{O}, \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{q}} \right)_0 = 0$$



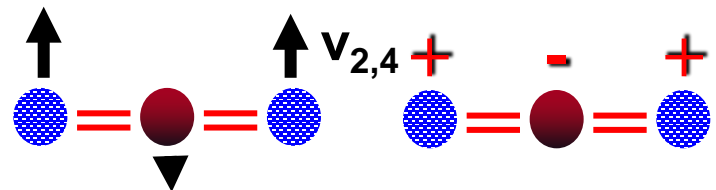
- ❖ Ασύμμετρη έκταση (ενεργός τρόπος δόνησης στο IR, 2349 cm<sup>-1</sup>)



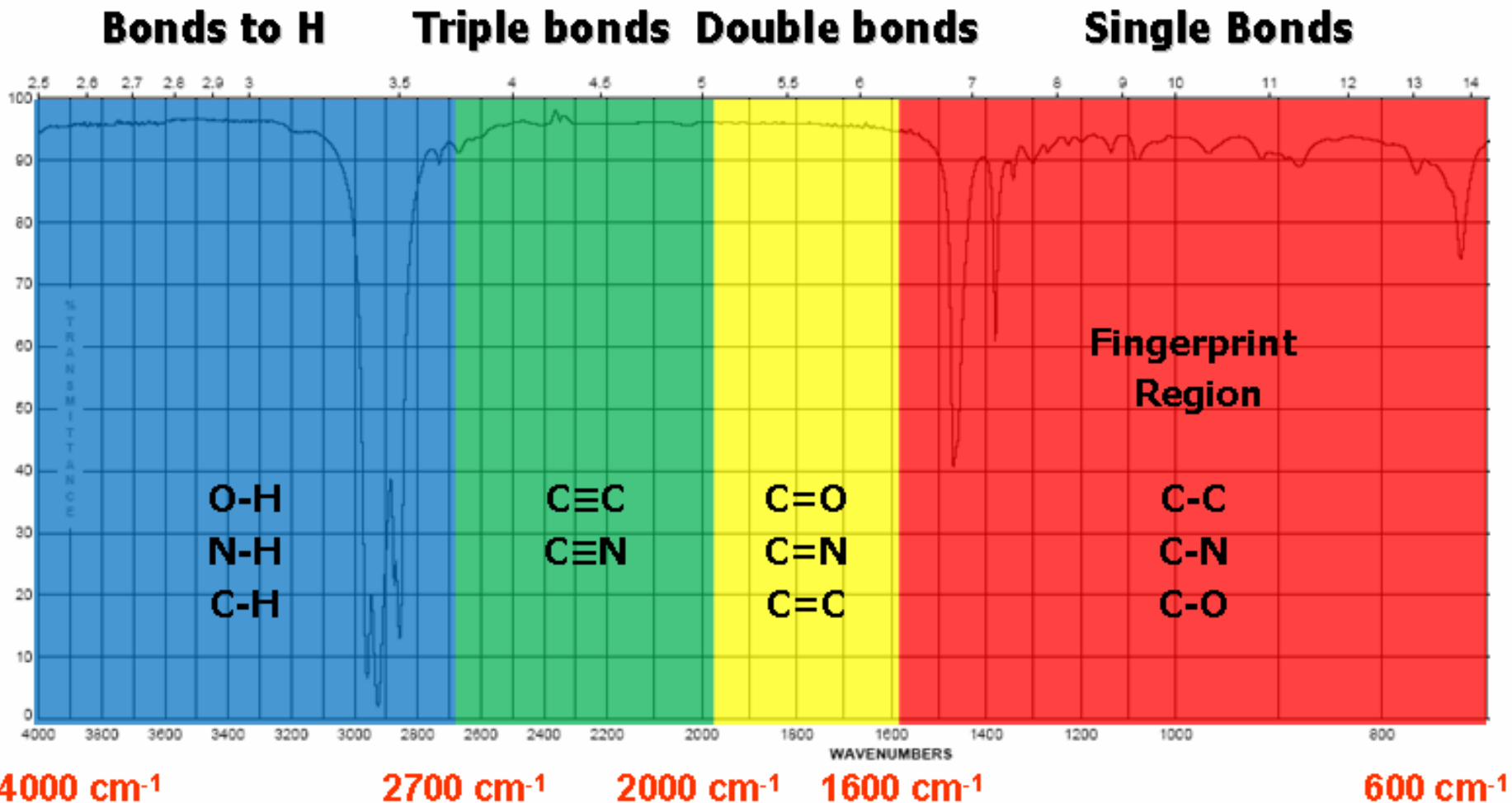
$$\vec{O} = \vec{C} = \vec{O}, \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{q}} \right)_0 \neq 0$$



- ❖ Συμμετρική κάμψη ( $\nu_{2,4}$ : ενεργοί τρόποι δόνησης στο IR, 667 cm<sup>-1</sup>)



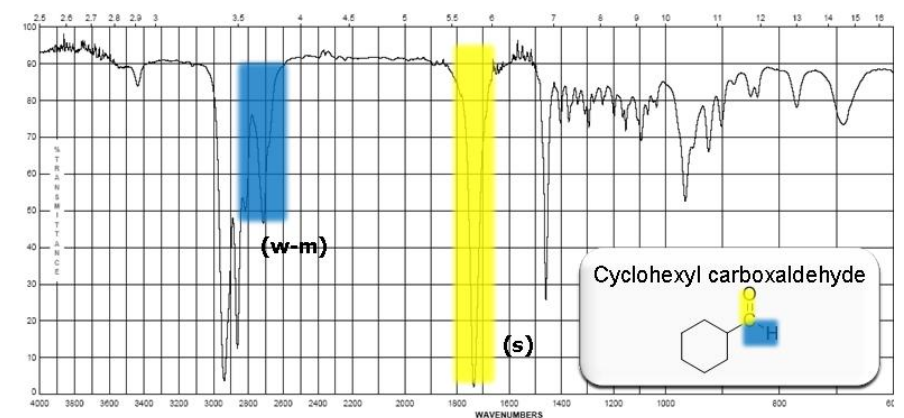
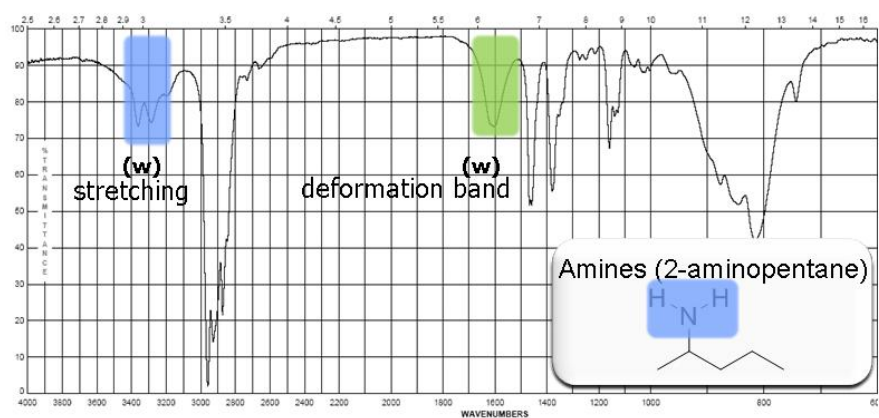
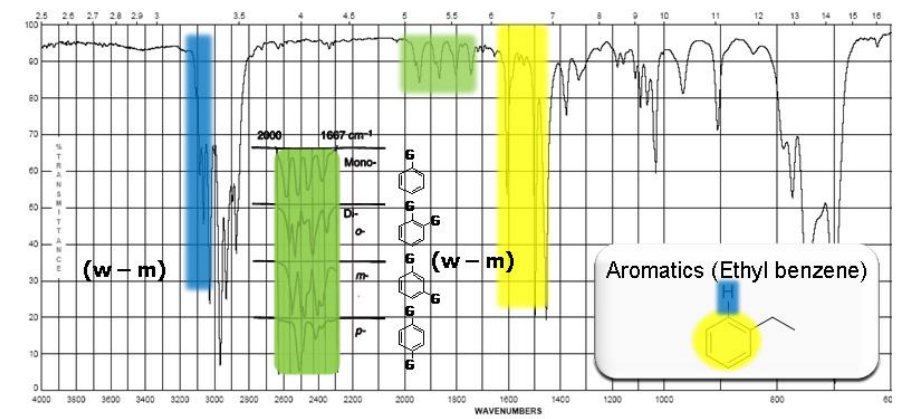
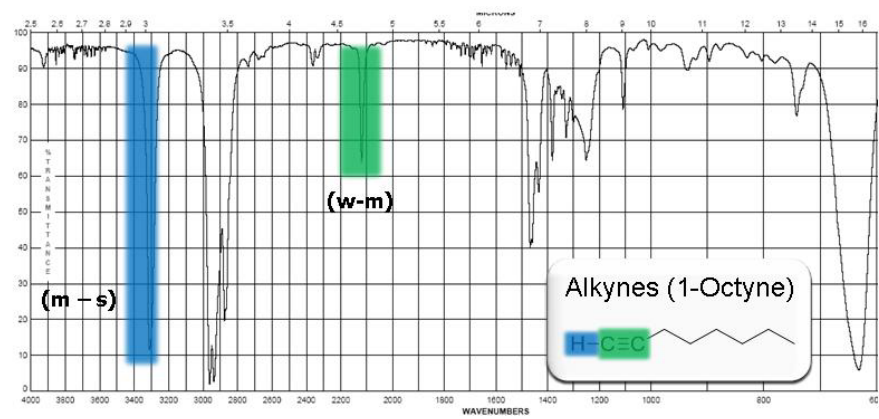
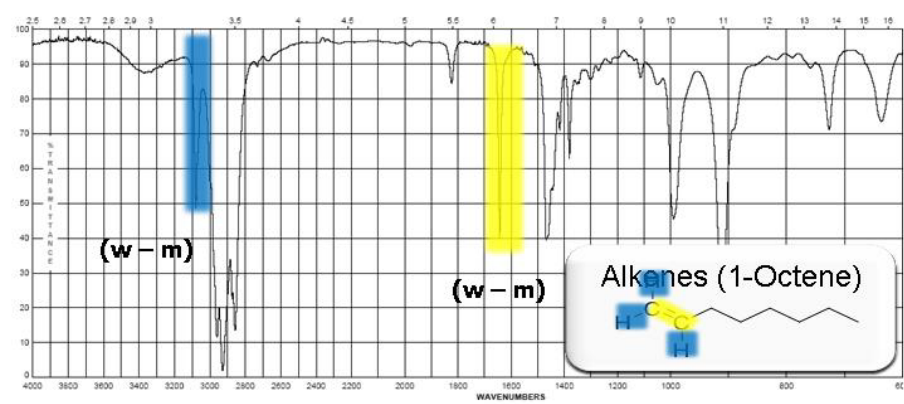
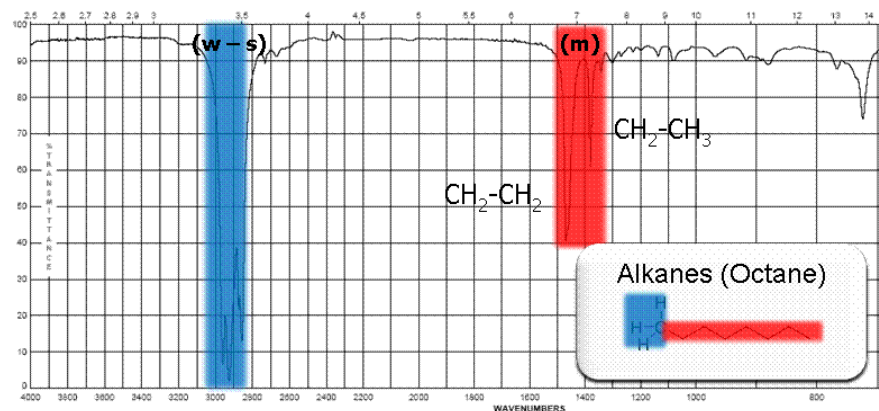
# ΤΥΠΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ IR



$$\omega = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

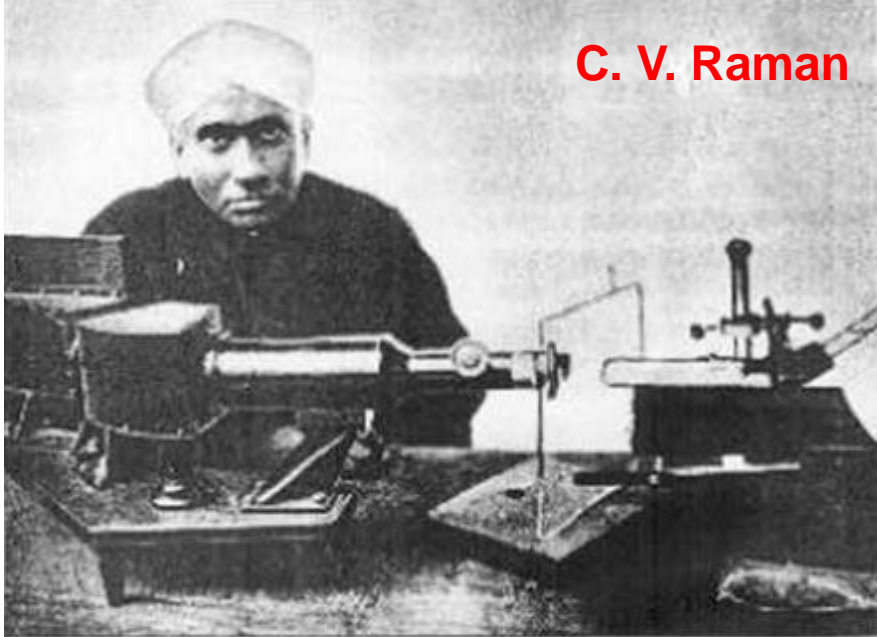


# ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ IR

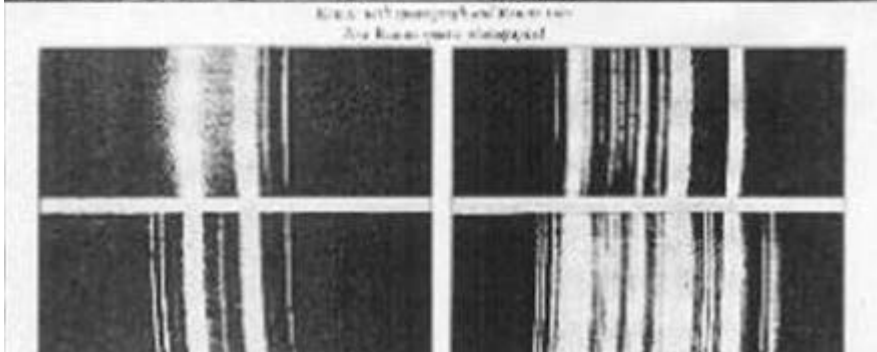




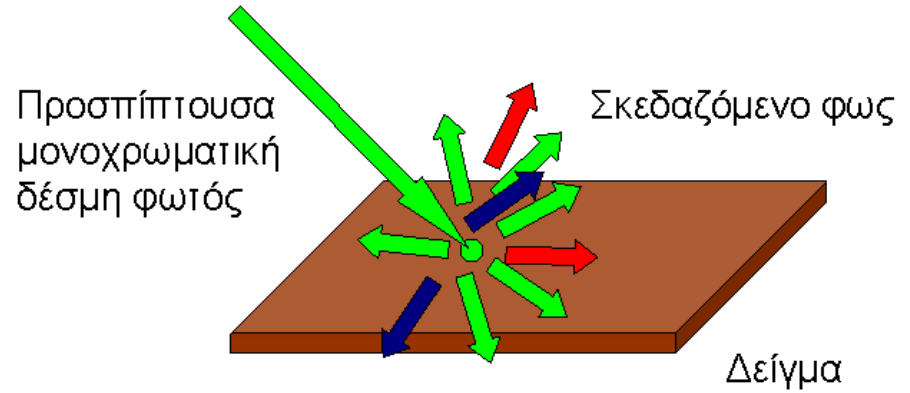
# ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ RAMAN



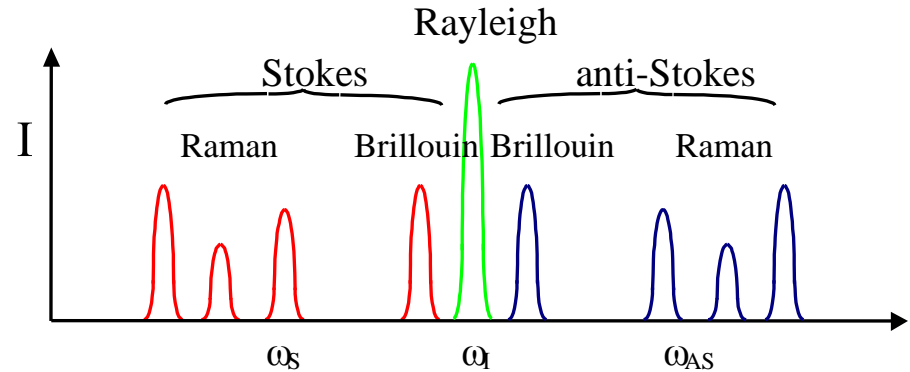
**C. V. Raman**



**Nature 121 (1928) 501**  
**Nobel prize in Physics 1930**



- Ίδιας συχνότητας (Rayleigh)
- Μικρότερης συχνότητας (Stokes)
- Μεγαλύτερης συχνότητας (anti-Stokes)



$\omega_1 - \omega_S$ : στοιχειώδεις διεγέρσεις του υλικού (δονήσεις μορίων και φωνόνια κρυστάλλων, πλασμόνια, εξιτόνια, μαγνόνια, πολαριτόνια)

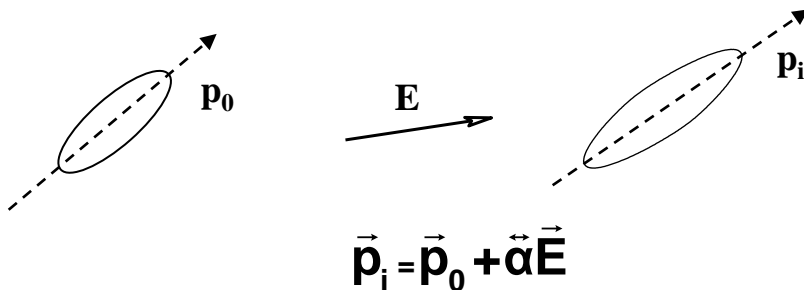
# ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ RAMAN

- ❖ Το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι δυνατόν να προκαλέσει την παραμόρφωση του ηλεκτρονικού νέφους (επαγόμενη διπολική ροπή:  $\vec{p}_i = \vec{p}_0 + \vec{\alpha} \vec{E}$ , πόλωση μέσου)

- ↪ Πολωσιμότητα  $\vec{\alpha}$ : μέτρο της παραμορφωσιμότητας του ηλεκτρονικού νέφους (ευκολία του πεδίου να πολώσει το μέσο – ανάλογη του όγκου του μορίου, μεγαλύτερη για p ηλεκτρόνια από τα s)

## Τανυστής πολωσιμότητας

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{matrix} p_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ p_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ p_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{matrix}$$



Για ανισότροπα μέσα η πολωσιμότητα είναι ένας τανυστής 2<sup>ης</sup> τάξης ή ένας πίνακας 3×3 (η  $p$  δεν είναι παράλληλη με την  $E$ )

- ❖ Ενεργή δόνηση στο Raman → θα πρέπει η  $\vec{\alpha}$  να μεταβάλλεται με τη μετατόπιση  $q$  από τη θέση ισορροπίας:  $\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + q(\partial\vec{\alpha}/\partial q)_0$
- ❖ Μετατόπιση από τη θέση ισορροπίας για ένα δονούμενο σύστημα με συχνότητα  $\omega_q$ :  $q = q_0 \cos(\omega_q t)$

# ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ RAMAN

❖ Συνδυάζοντας τα παραπάνω, επαγόμενη διπολική ροπή:

$$\vec{p}_i = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_{\text{ext}} t) + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \mathbf{q}} \right)_0 \mathbf{q}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_{\text{ext}} t) \cos(\omega_q t) \quad \left\{ \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_{\text{ext}} t), \vec{p}_0 = \vec{0} \right\}$$

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

$$\vec{p}_i = \underbrace{\bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_{\text{ext}} t)}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \mathbf{q}} \right)_0 \mathbf{q}_0 \vec{E}_0 \cos\{(\omega_{\text{ext}} + \omega_q)t\}}_{\text{Raman (anti-Stokes)}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \mathbf{q}} \right)_0 \mathbf{q}_0 \vec{E}_0 \cos\{(\omega_{\text{ext}} - \omega_q)t\}}_{\text{Raman (Stokes)}}$$

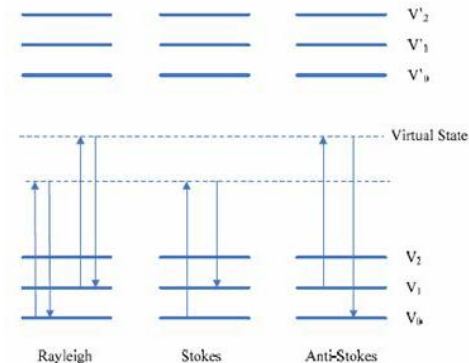
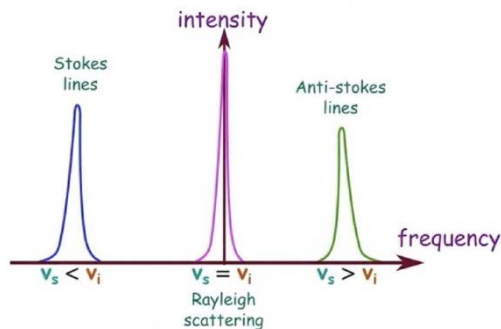
Rayleigh
Raman (anti-Stokes)
Raman (Stokes)

❖ Χρονικά μεταβαλλόμενη διπολική ροπή → εκπομπή ακτινοβολίας:

$$I(\omega_s) = \frac{\epsilon_0 \omega_s^4}{c^3} |\langle \vec{e}_s \cdot \vec{p} \rangle|^2$$

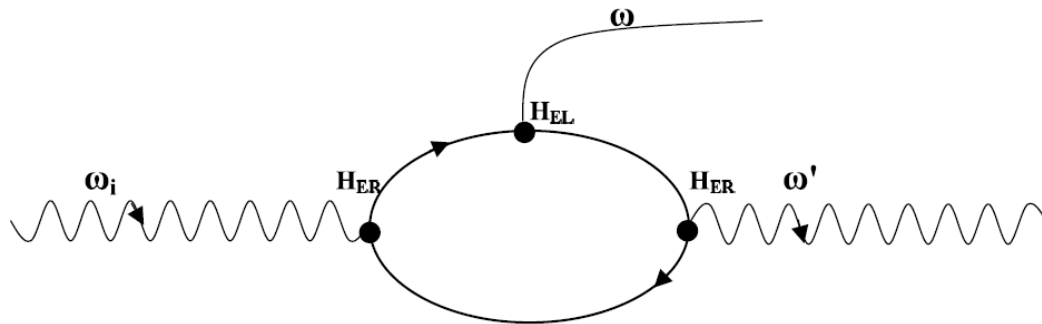
Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας:

$$I(\omega_s) = I_R(\omega_i) + I_{AS}(\omega_i + \omega_q) + I_S(\omega_i - \omega_q)$$



# ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ RAMAN

- ❖ Η ανελαστική σκέδαση ενός προσπίπτοντος φωτονίου από ένα φωνόνιο αποτελεί μια διεργασία αλληλεπίδρασης 3<sup>ης</sup> τάξης ηλεκτρονίου-ακτινοβολίας ( $H_{ER}$ ) και ηλεκτρονίου-πλέγματος ( $H_{EL}$ )



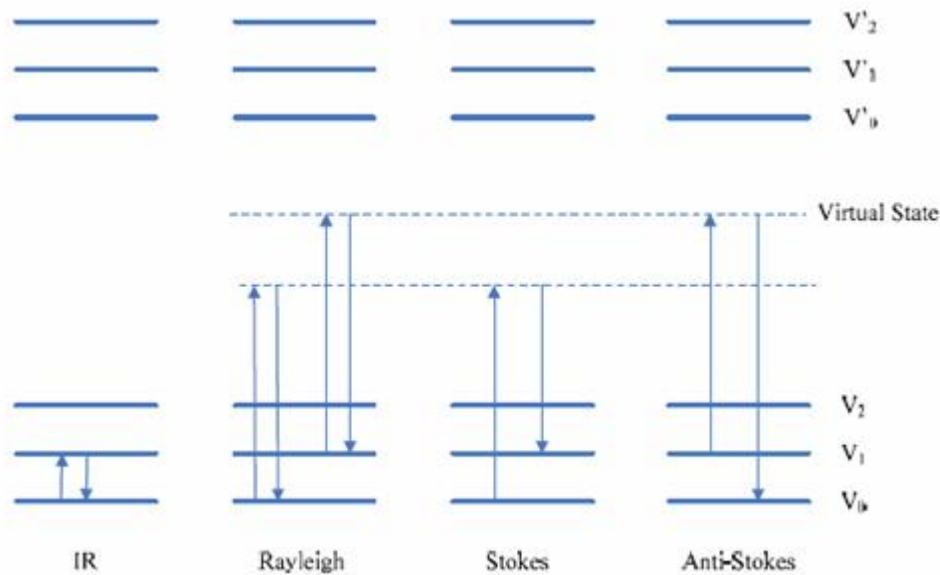
1. Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-φωτονίου (ηλεκτρόνιο-οπτή)
2. Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-πλέγματος (δημιουργία ή καταστροφή φωνονίου)
3. Επανασύζευξη ηλεκτρονίου-οπής (εκπομπή φωτονίου)

- ✓ Α.Δ.Ε (μόνο μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης):  $\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega$   
“+” Stokes, “-” anti-Stokes
- ✓ Α.Δ.Ο. (ισχύει σε κάθε επιμέρους στάδιο):  $\hbar\bar{k}_i = \hbar\bar{k}_s \pm \hbar\bar{k}$
- ⇒  $0 \leq k \leq 10^6 \text{ cm}^{-1}$  (κρυσταλλικό υλικό, 1<sup>st</sup> BZ:  $2\pi/\alpha \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ )

# ΕΝΤΑΣΗ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΖΟΜΕΝΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

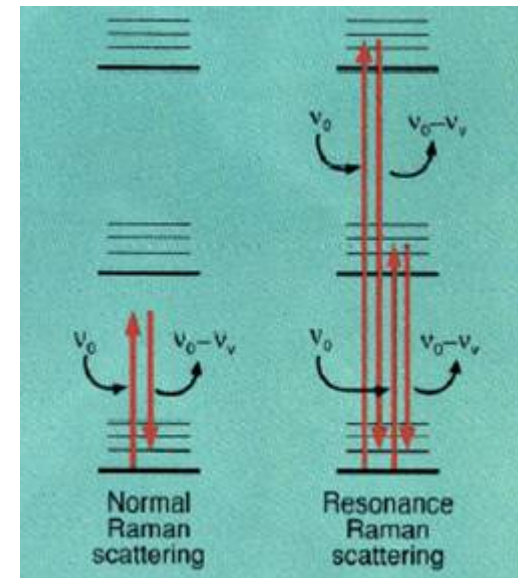
$$I(\omega_s) = I_R(\omega_l) + I_{AS}(\omega_l + \omega_q) + I_S(\omega_l - \omega_q), \quad I_R/I_S \sim 10^3 - 10^4$$

Κλασσική σκέδαση Raman (τρόποι δόνησης)



δημιουργία απορρόφηση  
φωτονίου φωνονίου

Συντονισμένη σκέδαση Raman  
(μελέτη ηλεκτρονικών μεταπτώσεων)



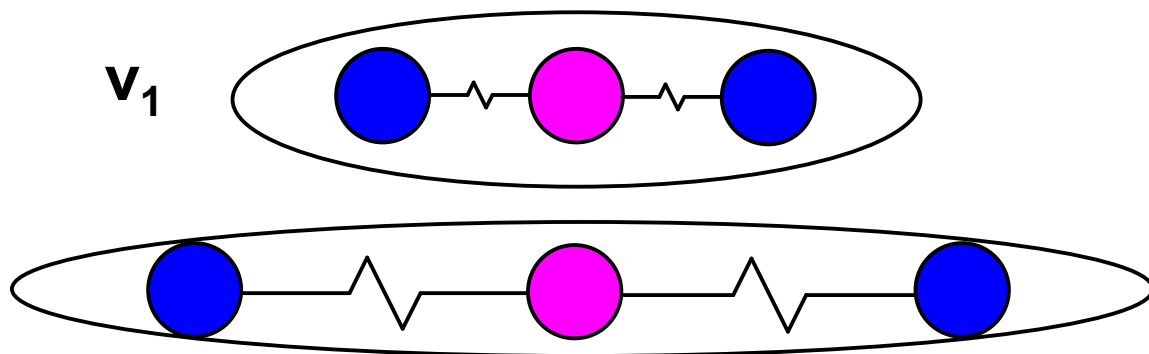
δυναμικές καταστάσεις,  $10^{-14}$  s  
πραγματικές καταστάσεις,  $10^{-8}$  s

❖ Σχέση των  $I_S, I_{AS} \rightarrow$  μέτρηση της τοπικής θερμοκρασίας δείγματος

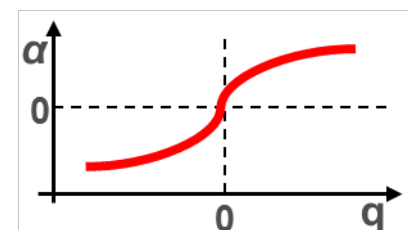
$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0 + \omega} \right)^4 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (I_S > I_{AS})$$

# ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: ΕΝΕΡΓΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΔΟΝΗΣΗΣ ΣΤΟ RAMAN ΤΟΥ CO<sub>2</sub>

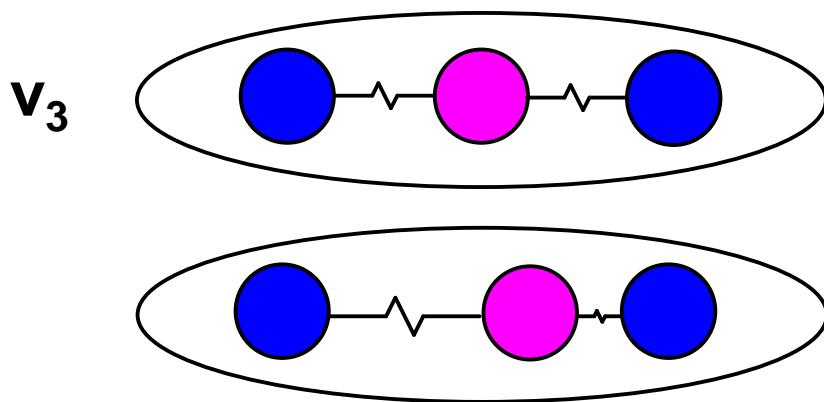
- 📄 Πολωσιμότητα και ενεργότητα των τρόπων δόνησης του CO<sub>2</sub>
- ❖ Συμμετρική έκταση (ενεργός τρόπος δόνησης στο Raman, 1340 cm<sup>-1</sup>)



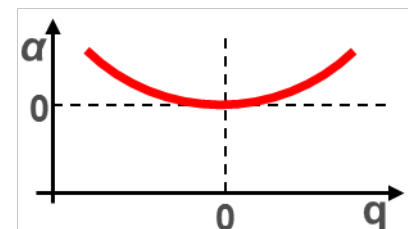
$$\vec{O}=\vec{C}=\vec{O}, \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0$$



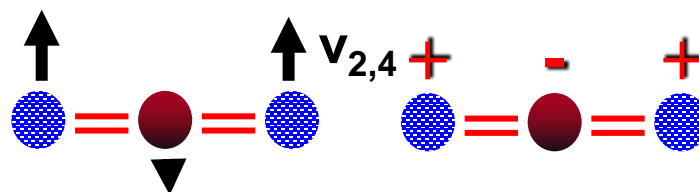
- ❖ Ασύμμετρη έκταση (ανενεργός τρόπος δόνησης στο Raman, 2349 cm<sup>-1</sup>)



$$\vec{O}=\vec{C}=\vec{O}, \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 = 0$$

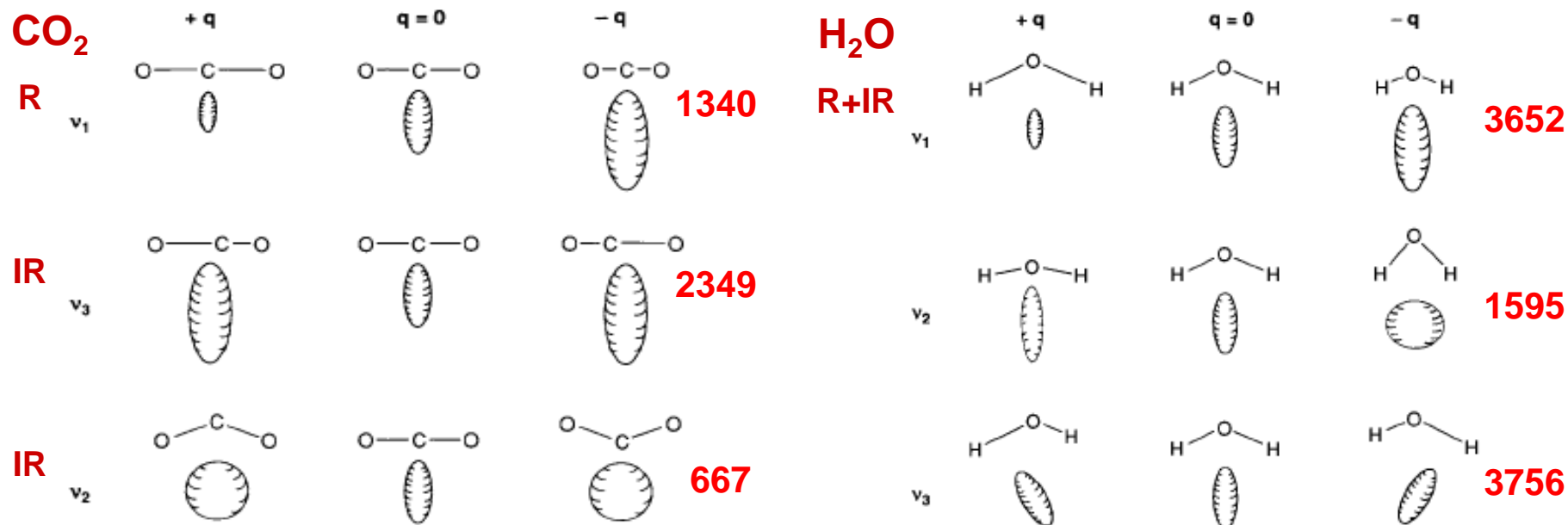


- ❖ Συμμετρική κάμψη (v<sub>2,4</sub>: ανενεργοί τρόποι δόνησης στο Raman, 667 cm<sup>-1</sup>)



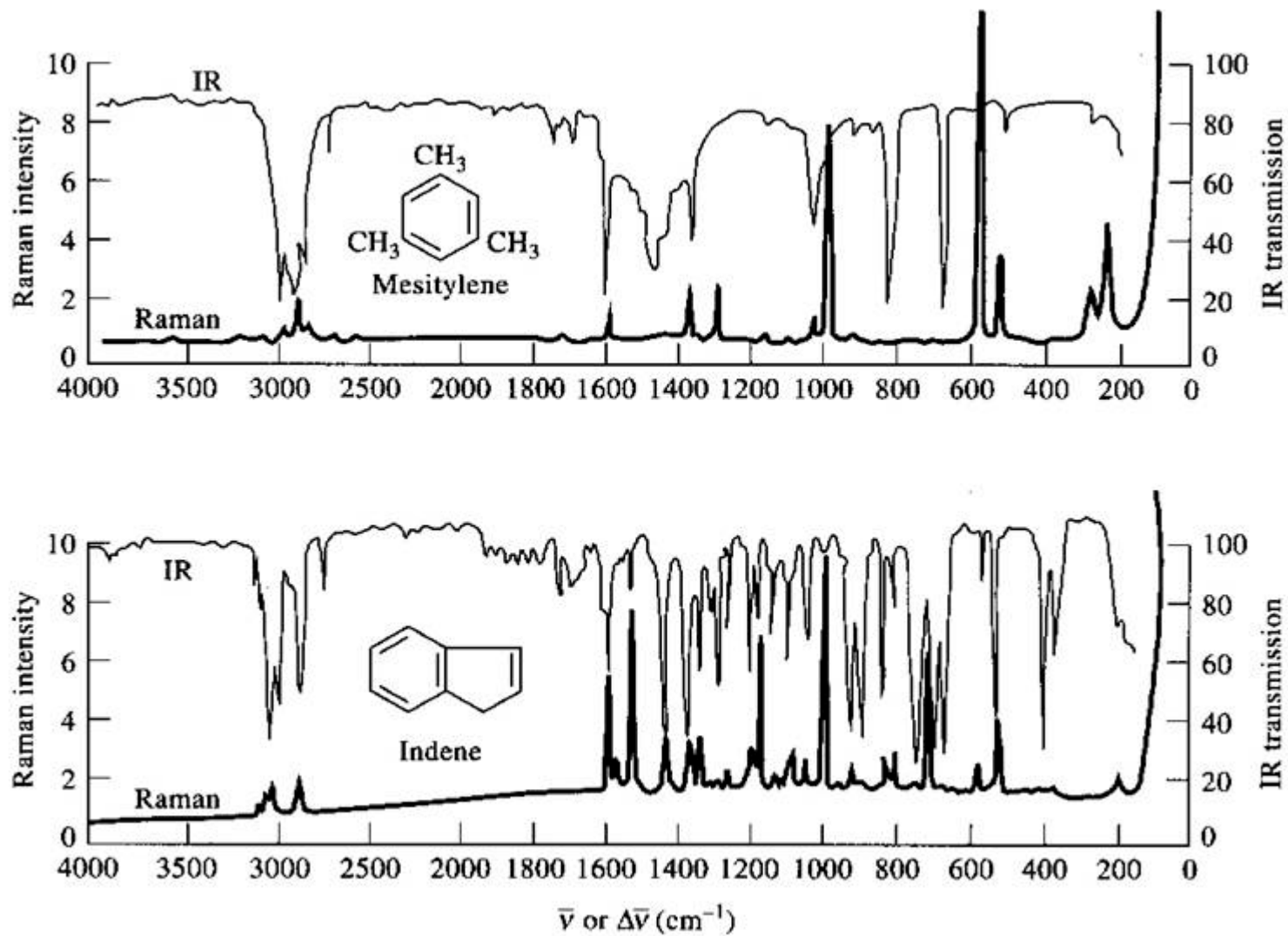
# ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΤΡΟΠΩΝ ΔΟΝΗΣΗΣ ΣΤΟ IR ΚΑΙ ΣΤΟ RAMAN

- ❖ Μία δόνηση είναι ενεργή στο IR όταν μεταβάλλεται η διπολική ροπή
- ❖ Μία δόνηση είναι ενεργή στο Raman όταν μεταβάλλεται η πολωσιμότητα



⇒ Οι δύο τεχνικές είναι συμπληρωματικές, σε κεντροσυμμετρικά συστήματα (μόρια, κρύσταλλοι) όσοι τρόποι είναι ενεργοί στο Raman είναι ανενεργοί στο IR και αντίστροφα

# ΣΥΚΡΙΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΦΑΣΜΑΤΩΝ IR ΚΑΙ RAMAN





# ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN ΚΑΙ IR

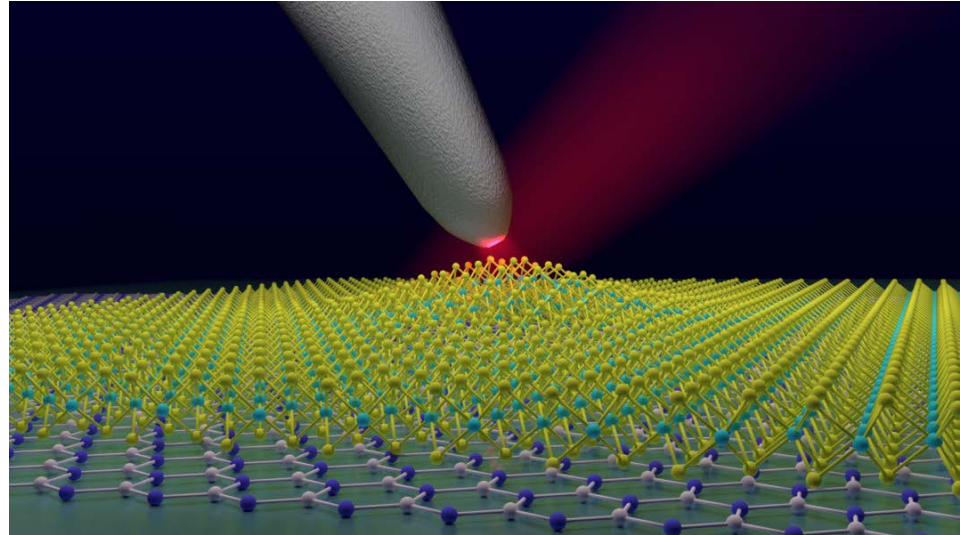
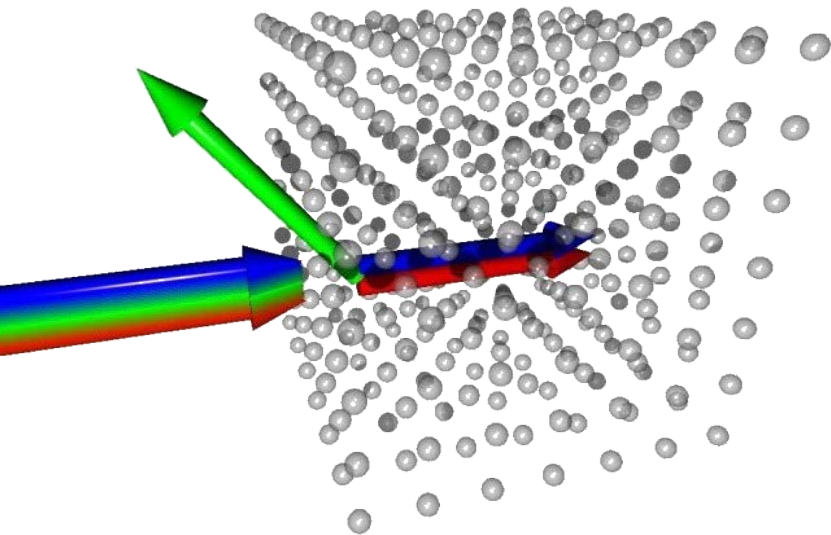
## ❖ Πλεονεκτήματα Raman:

- ✓ Μικρή ή και καθόλου προετοιμασία δείγματος
- ✓ Λήψη φασμάτων από υδατικά διαλύματα
- ✓ Δεν επηρεάζεται από ατμοσφαιρικές συνθήκες (όχι φάσμα υπόβαθρου)
- ✓ Η φασματική περιοχή μίας τυπικής διάταξης Raman εκτείνεται κάτω από  $500 \text{ cm}^{-1}$
- ✓ Μεγάλη χωρική διακριτική ικανότητα (micro-Raman)

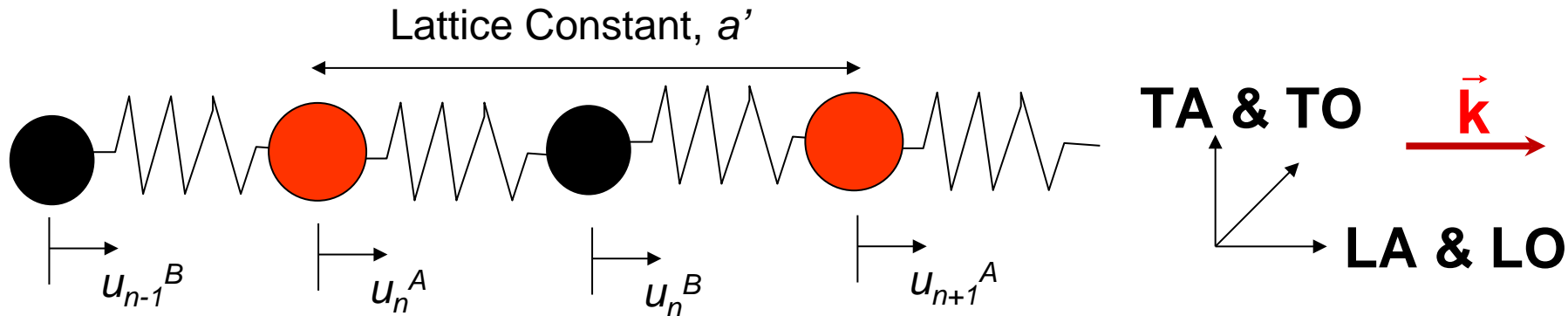
## ❖ Πλεονεκτήματα IR:

- ✓ Φθηνότερη οργανολογία
- ✓ Διατάξεις μικρότερου όγκου (FT-IR)
- ✓ Ισχυρό σήμα προς θόρυβο (FT-IR)
- ✓ Δεν αντιμετωπίζει προβλήματα φθορισμού
- ✓ Λαμβάνει μέσο όρο από μία περιοχή του δείγματος
- ✓ Πλουσιότερες βιβλιοθήκες φασμάτων για σύγκριση

# ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ



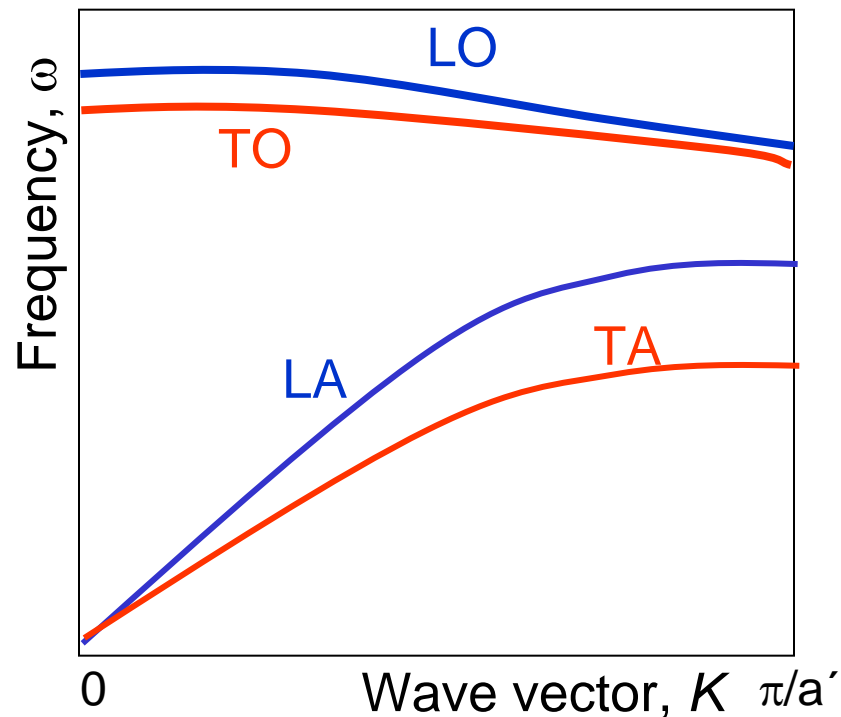
# ΦΩΝΟΝΙΚΟΙ ΚΛΑΔΟΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΣΕ 3D



➤ 3 διαφορετικές πολώσεις των  $u$  για κάθε  $k$

Για 2 άτομα στη στοιχειώδη κυψελίδα (NaCl, διαμάντι) εμφανίζονται συνολικά 6 διαφορετικοί κλάδοι διασποράς (μέτρο διάτμησης < μέτρο ελαστικότητας, εκφυλισμός TA & TO)

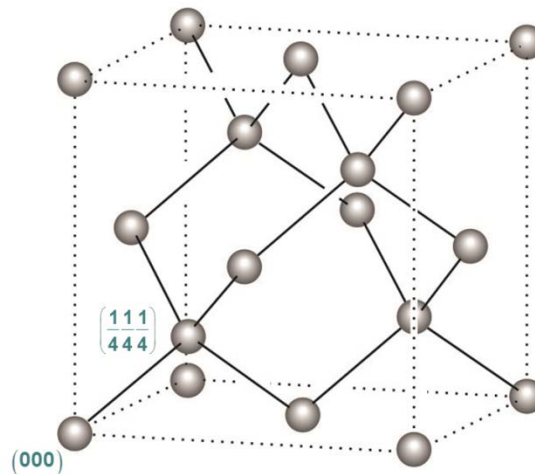
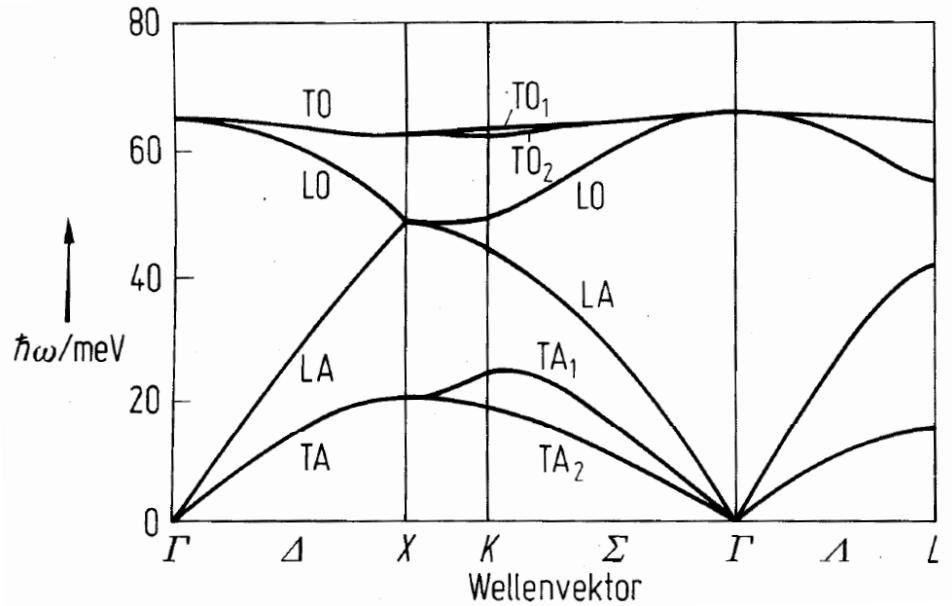
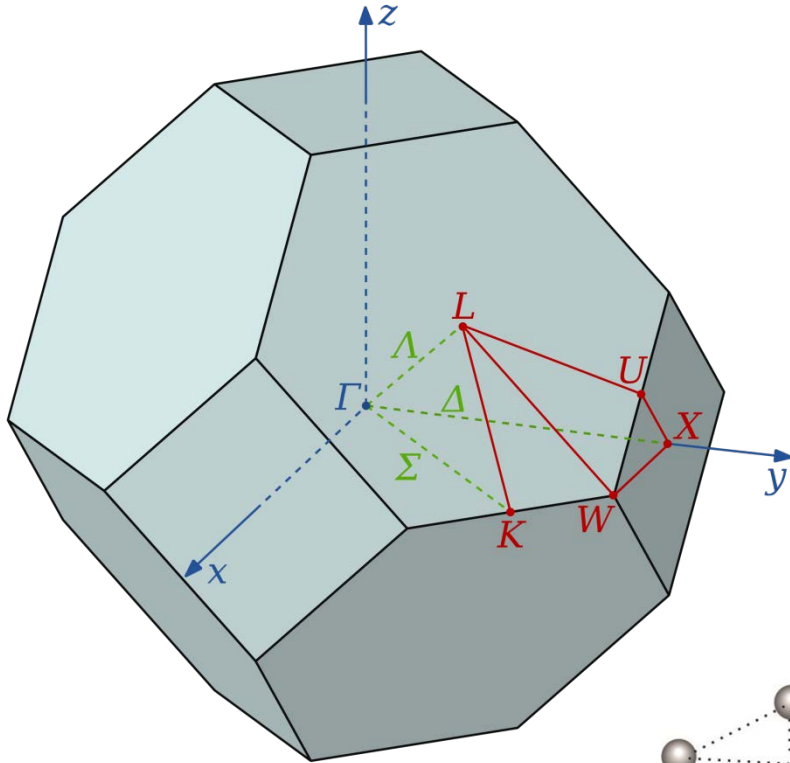
Για  $p$  άτομα στη στοιχειώδη κυψελίδα εμφανίζονται  $3p$  κλάδοι διασποράς ( $N$  κυψελίδες,  $3pN$  τρόποι δόνησης):  
 3 ακουστικοί (1 LA, 2 TA) και  
 $3p-3$  οπτικοί  $\{(p-1) LO, 2(p-1) TO\}$



# ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ (Si)



Δομή *fcc* με  $\rho = 2$  άτομα στη στοιχειώδη κυψελίδα (δομή διαμαντιού)



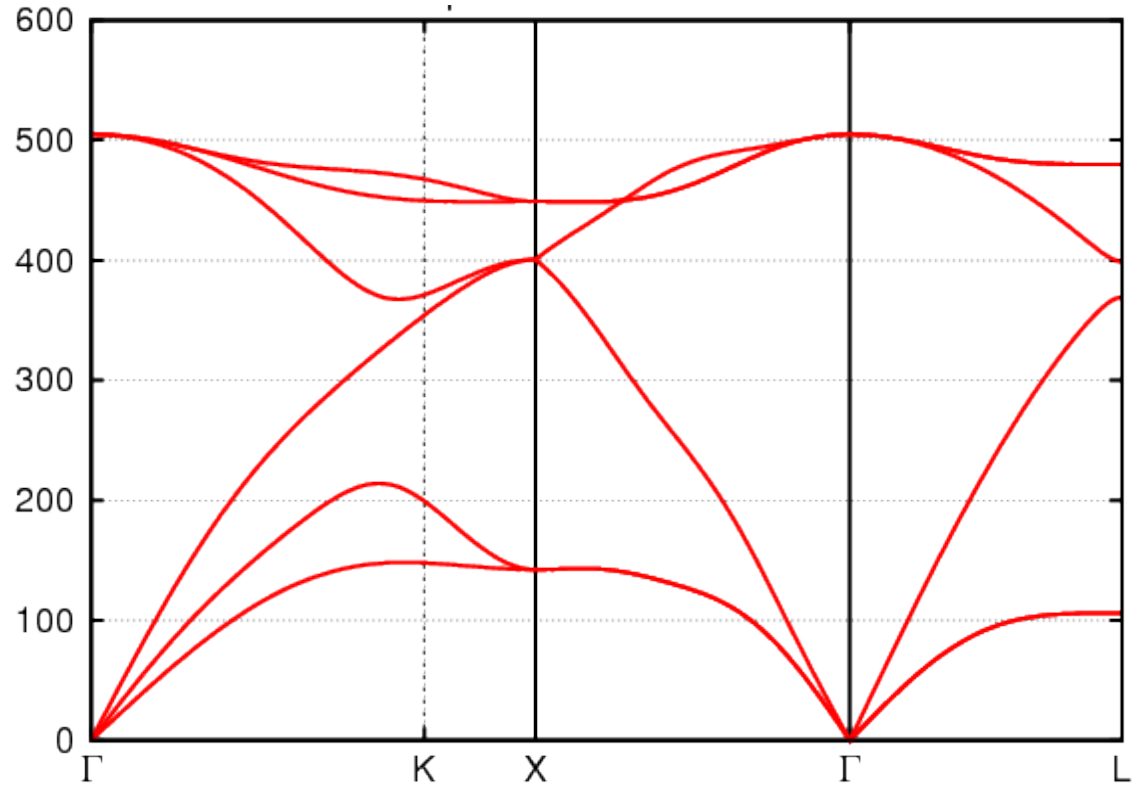
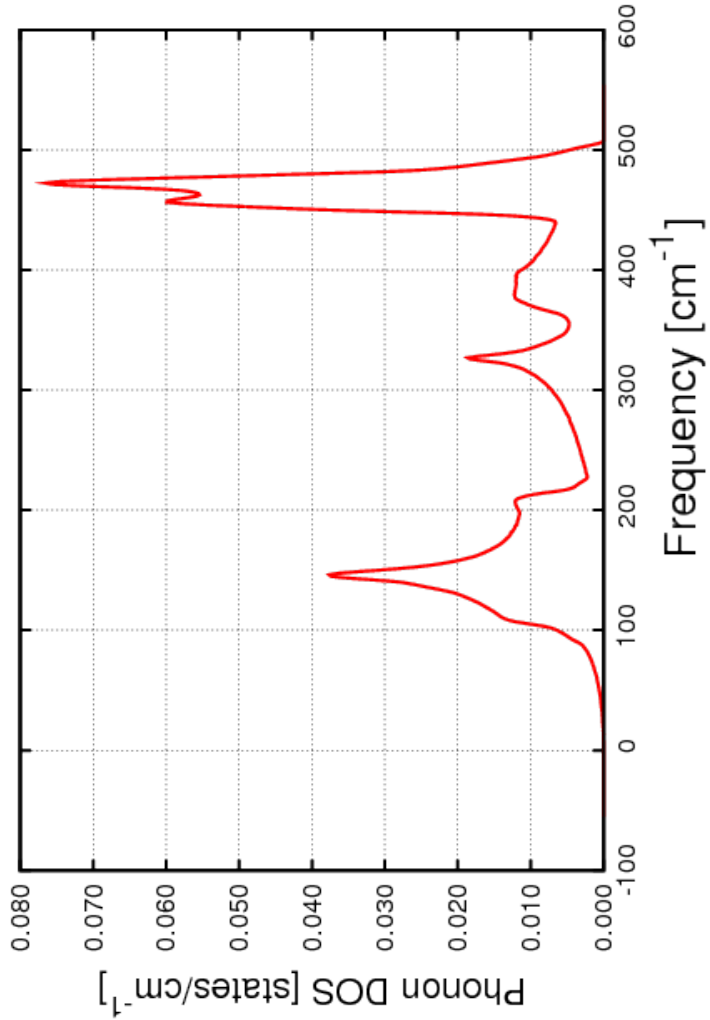
$3 \times 2 = 6$  κλάδοι διασποράς  
 3 ακουστικοί (LA, TA<sub>1</sub>, TA<sub>2</sub>)  
 3 οπτικοί (LO, TO<sub>1</sub>, TO<sub>2</sub>)

1<sup>η</sup> Ζώνη Brillouin

$$\Gamma : (0,0,0), \quad X : \frac{2\pi}{a}(0,1,0)$$

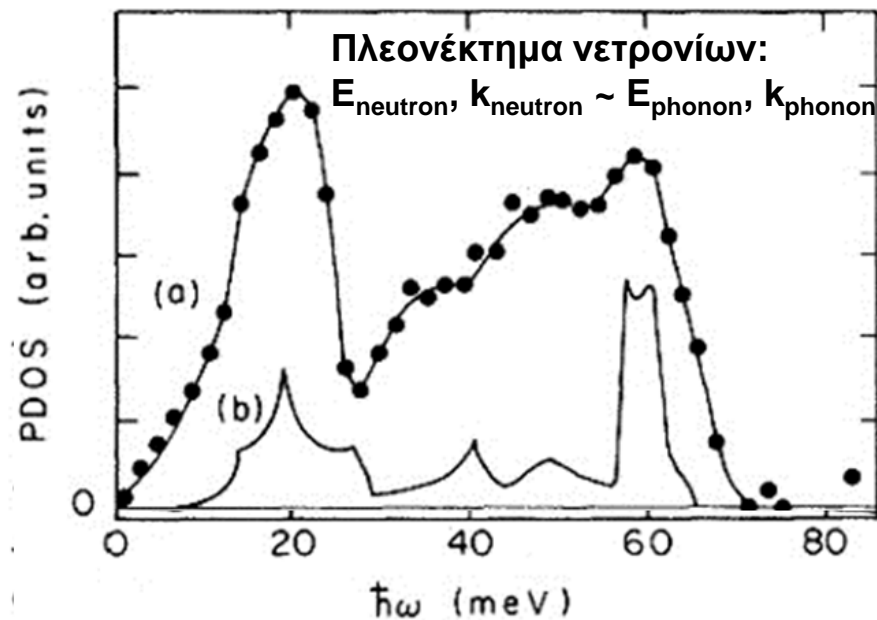
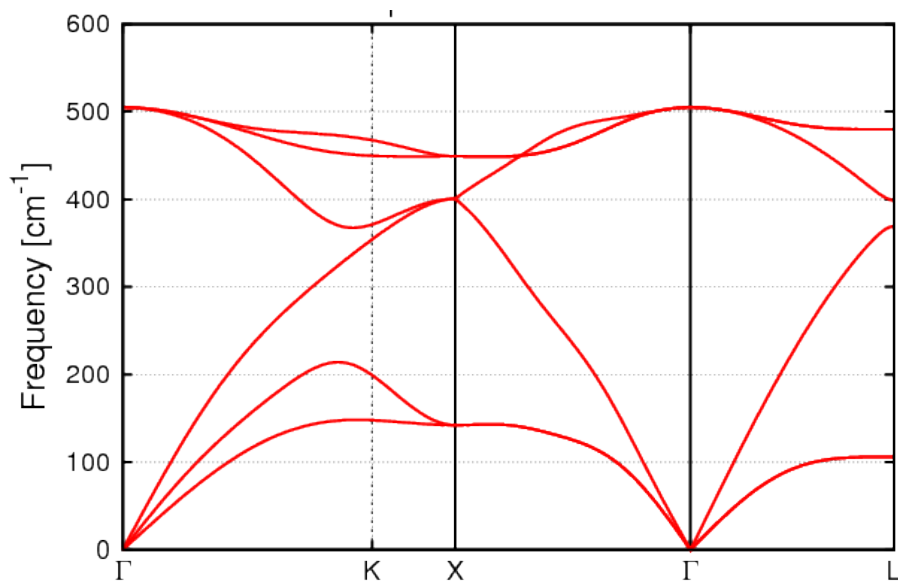
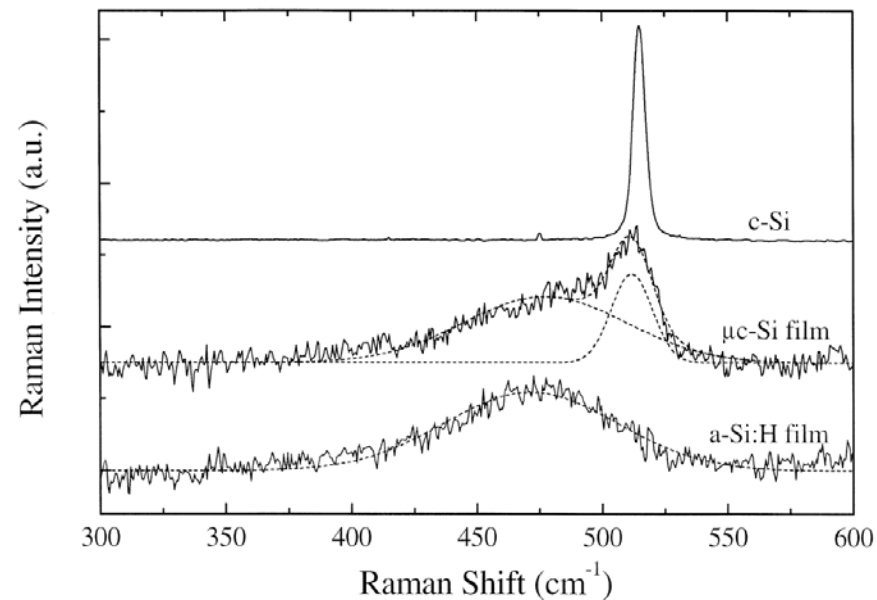
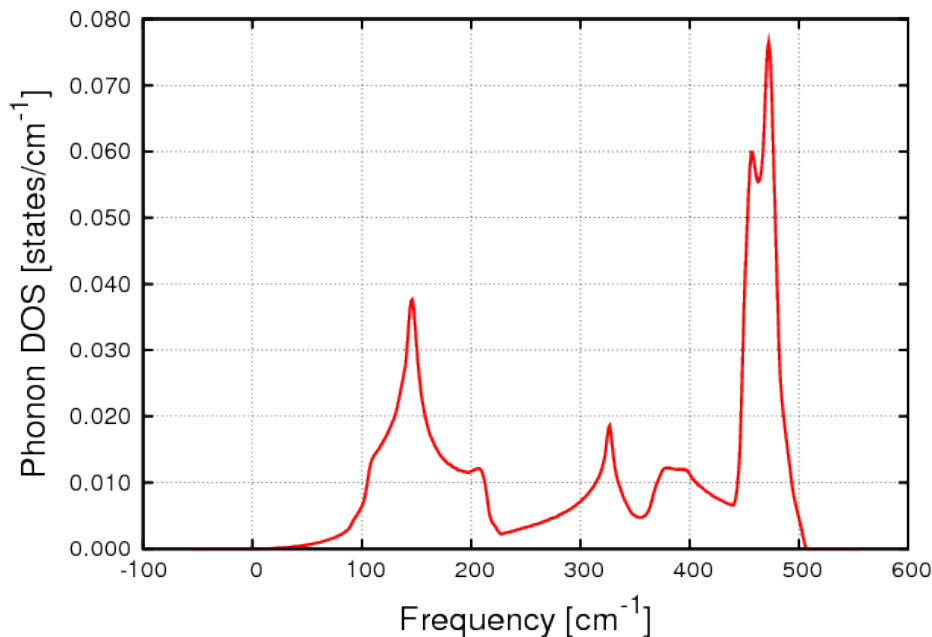
$$L : \frac{\pi}{a}(1,1,1), \quad K : \frac{3\pi}{2a}(0,1,1)$$

# ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΚΑΙ p-DOS ΤΟΥ Si

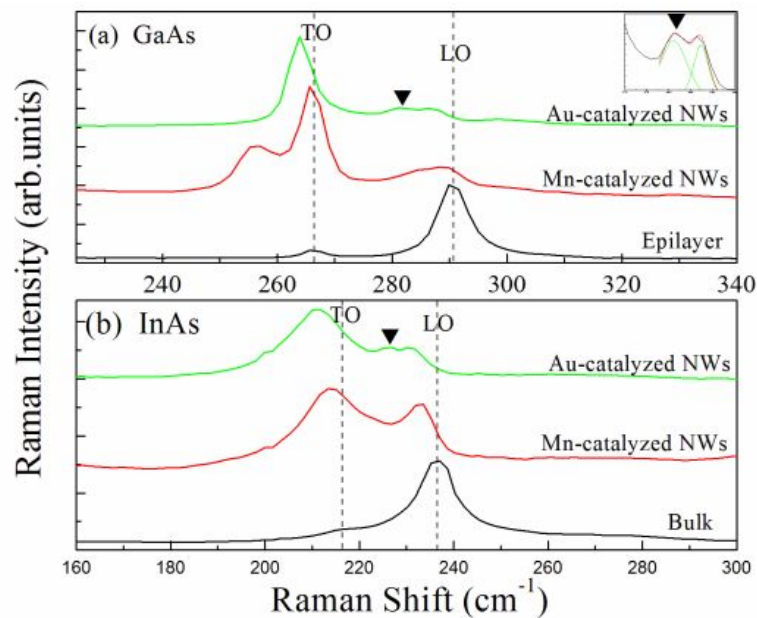
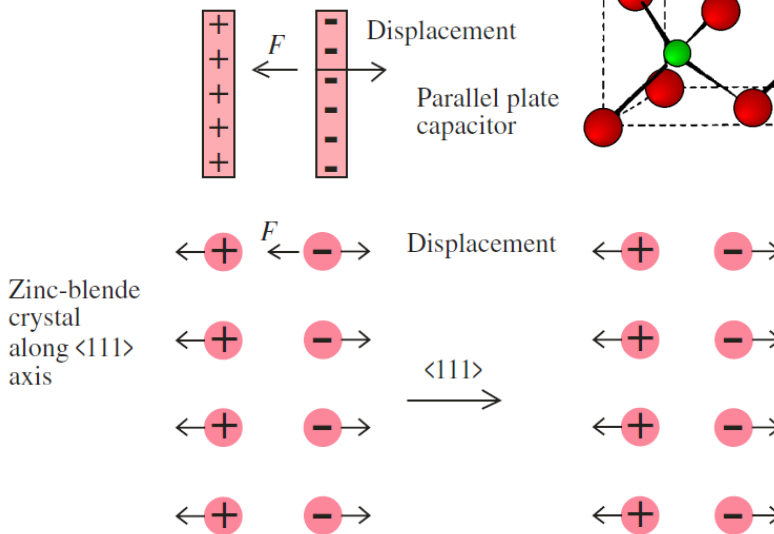
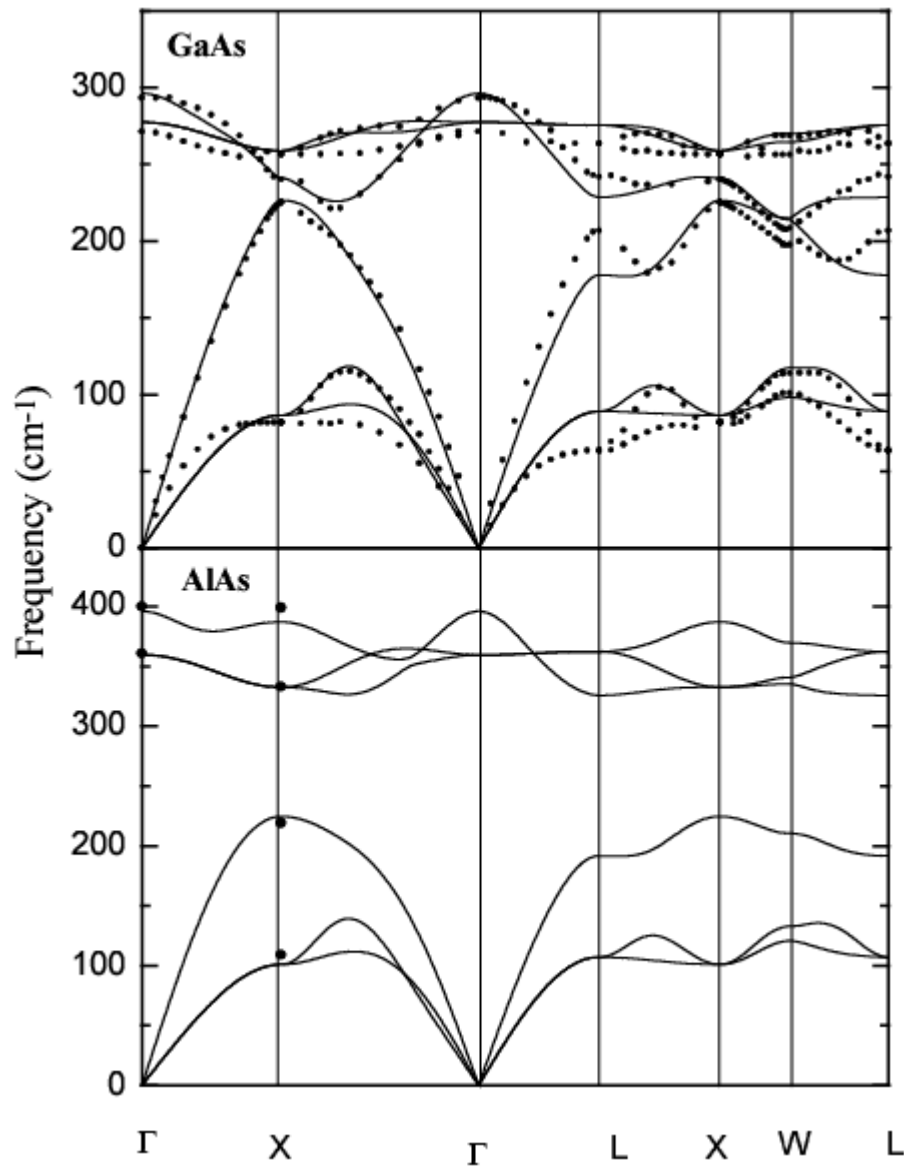
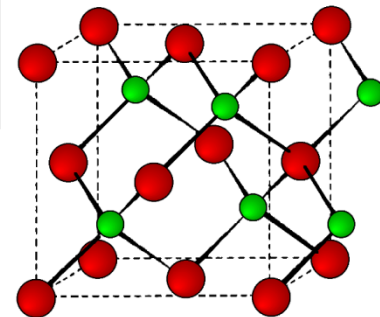


$$g(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{S_\omega} \frac{dS_\omega}{|\nabla_{\vec{k}} \omega|} = \frac{V}{8\pi^3} \int_{S_\omega} \frac{dS_\omega}{u_g}$$

# Si: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΚΑΙ ΑΝΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ

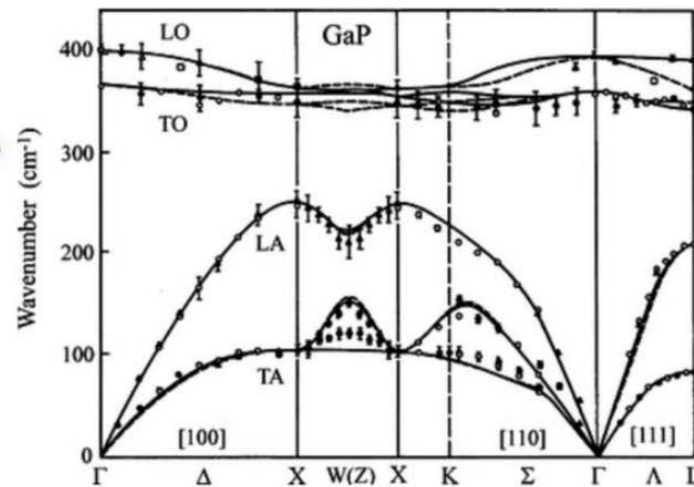
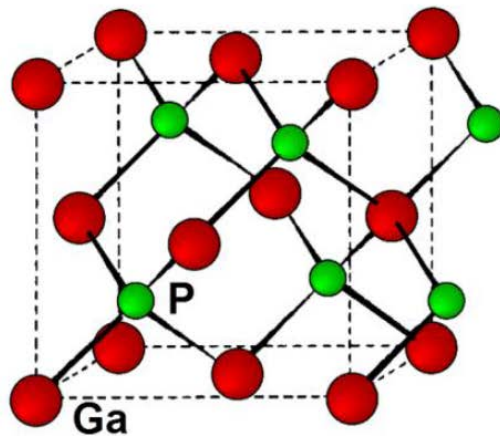
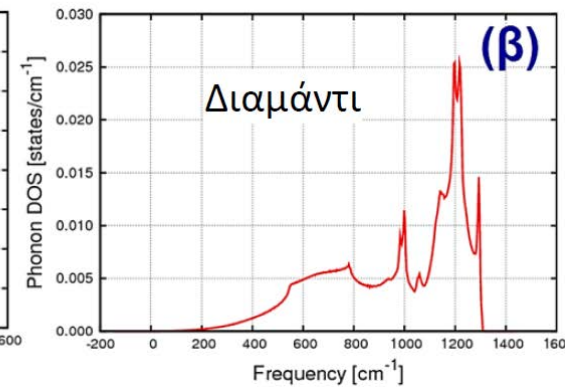
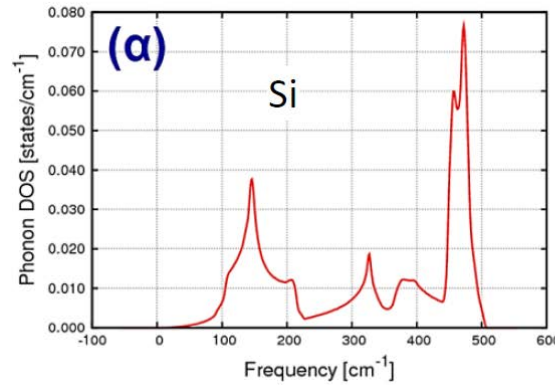
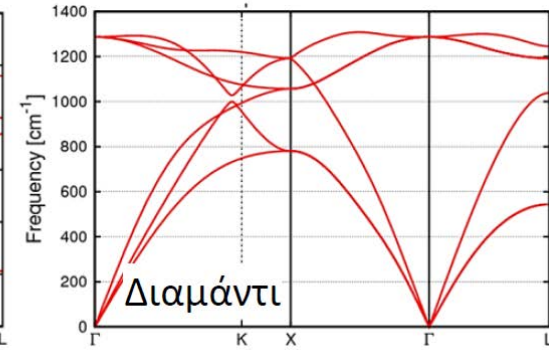
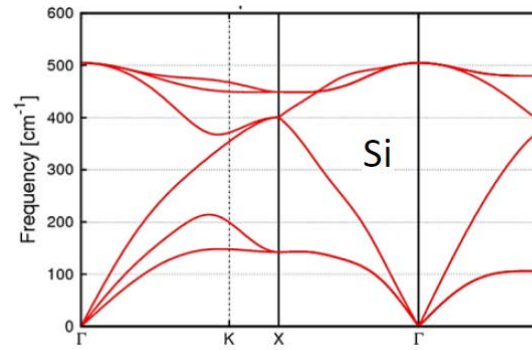
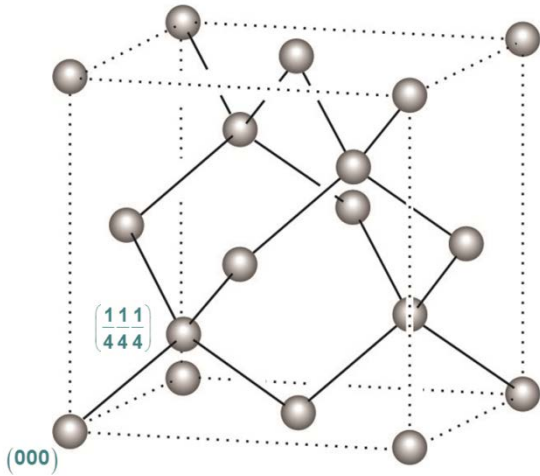


# ΔΟΜΗ ΣΦΑΛΕΡΙΤΗ, LO-TO SPLITTING





# ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ





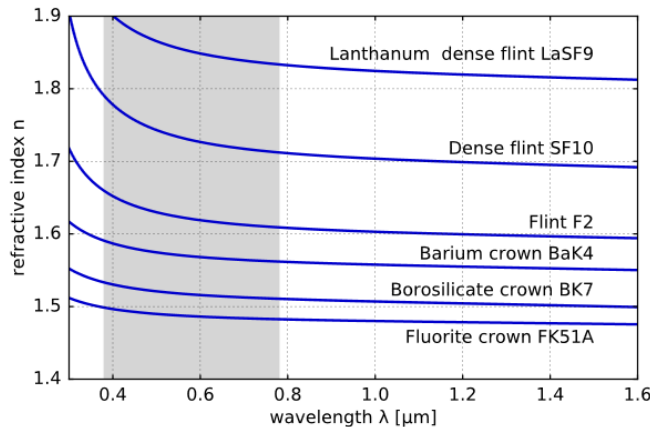
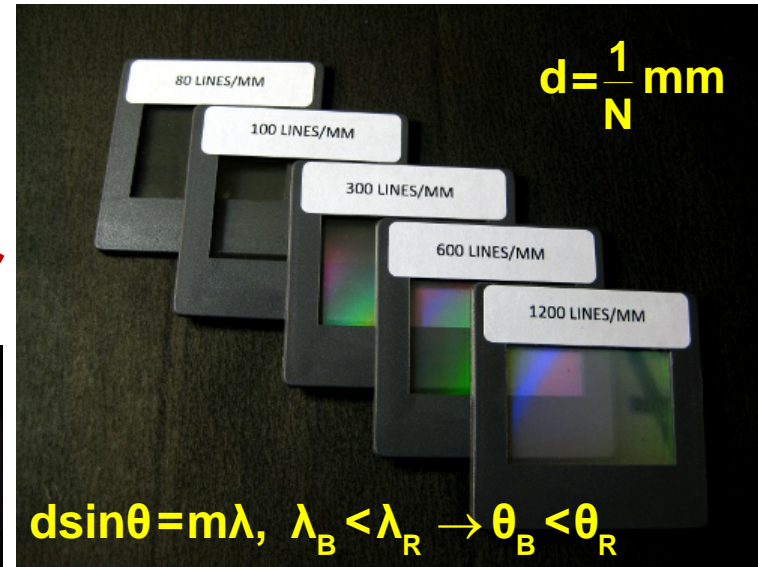
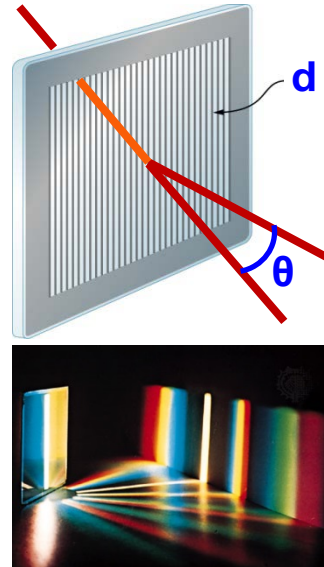
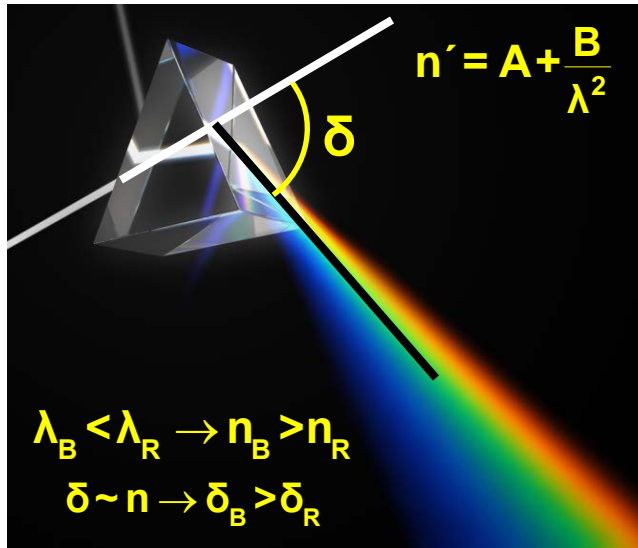
# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ



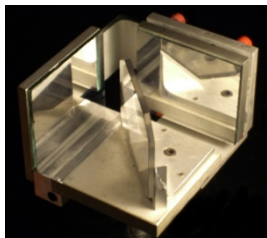
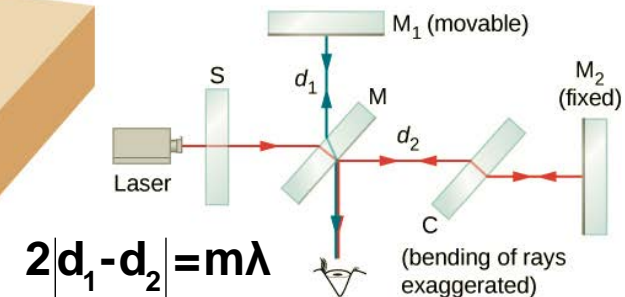
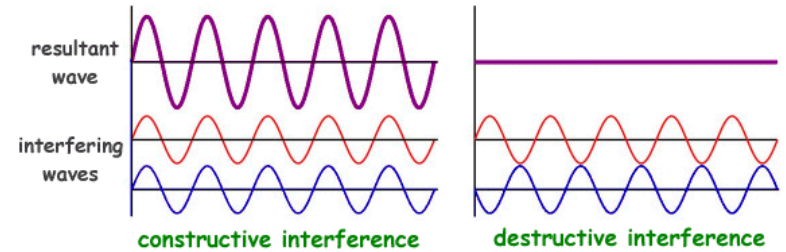
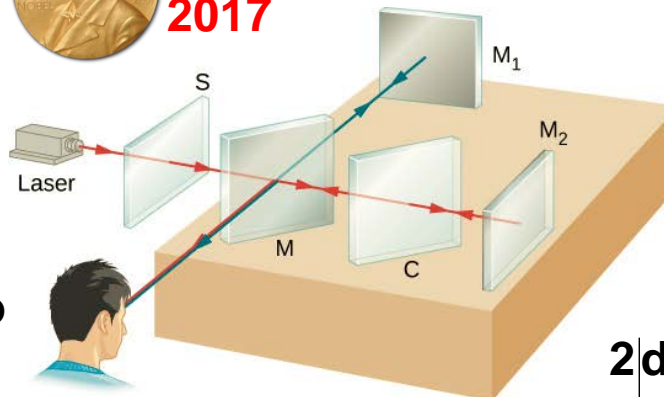
# ΟΠΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ

Πρίσμα

Φράγμα



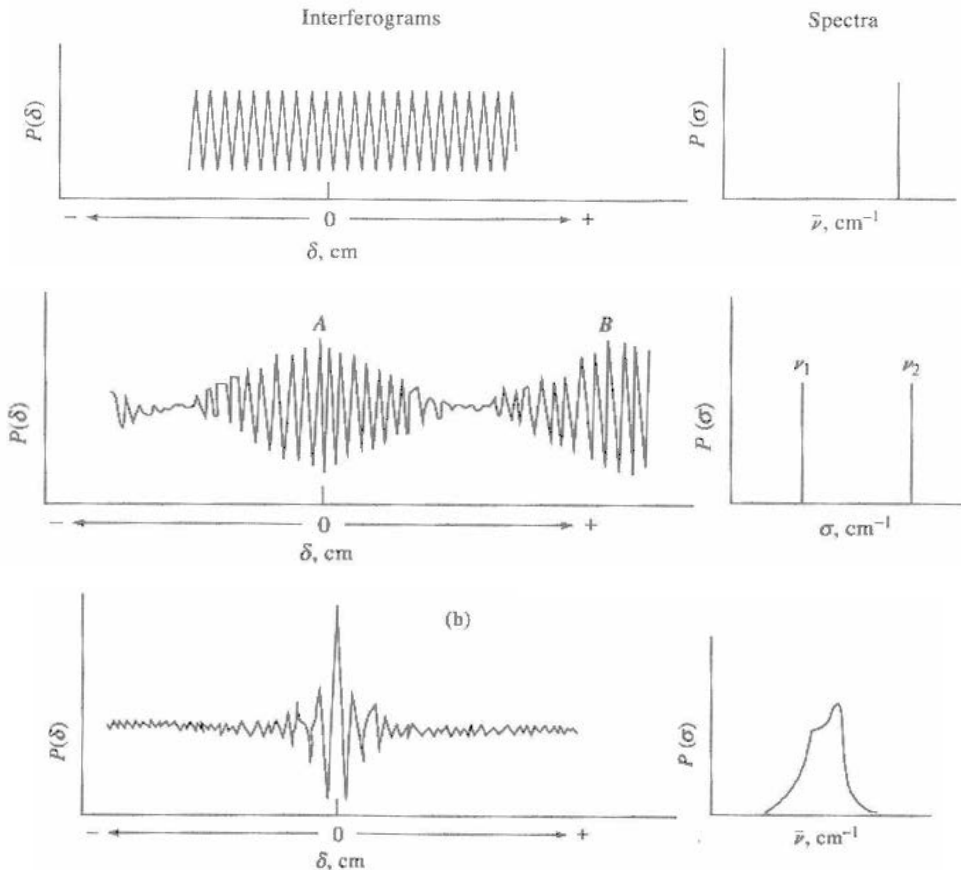
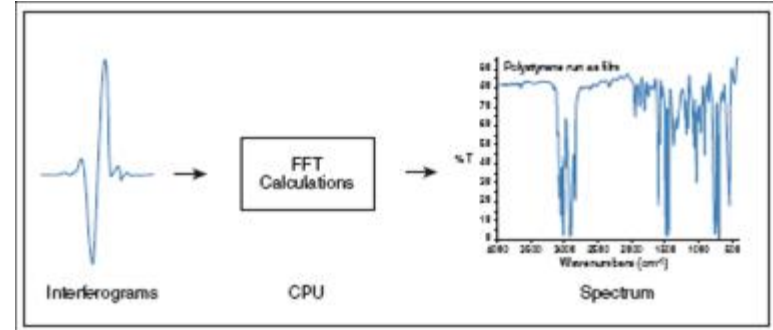
1907  
2017



Συμβολόμετρο  
Michelson

# ΣΥΜΒΟΛΟΓΡΑΦΗΜΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ FOURIER

Το συμβολόμετρο παράγει ένα σήμα που περιλαμβάνει κωδικοποιημένες όλες τις συχνότητες (συμβολογράφημα) και το οποίο μετατρέπεται σε συχνοτικό φάσμα με μετασχηματισμό Fourier



$$P(t) = B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi f t \rightarrow$$

$$P(\delta) = B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta$$

(χρόνος  $\rightarrow$  χώρος)

$\delta$ : διαφορά δρόμων

$$P(\delta) = B_1(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu}_1 \delta +$$

$$B_2(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu}_2 \delta$$

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta d\bar{\nu}$$

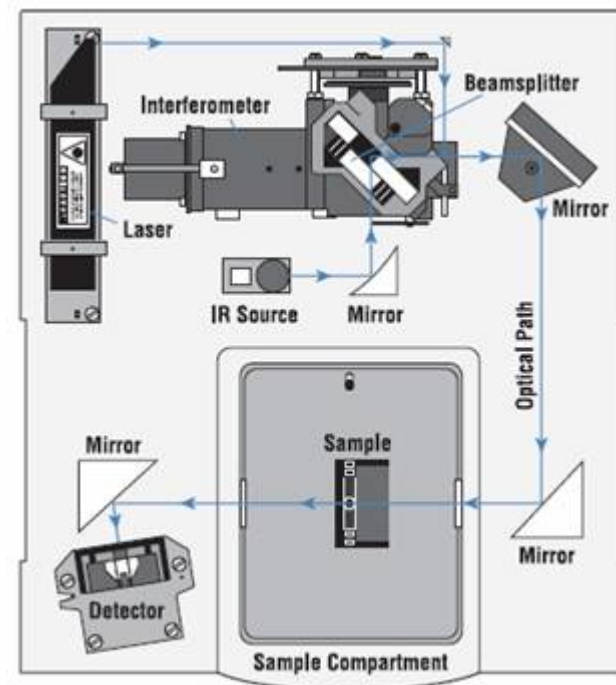
Μετασχηματισμός Fourier



$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta d\delta$$

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ IR

## Τυπικό φασματοσκόπιο FT-IR



Πηγή IR: λάμπα εκπομπής μέλανος σώματος

Laser εσωτερικής ρύθμισης: μήκος κύματος, θέση κατόπτρου, σκανδαλιστής μέτρησης φασματομέτρου

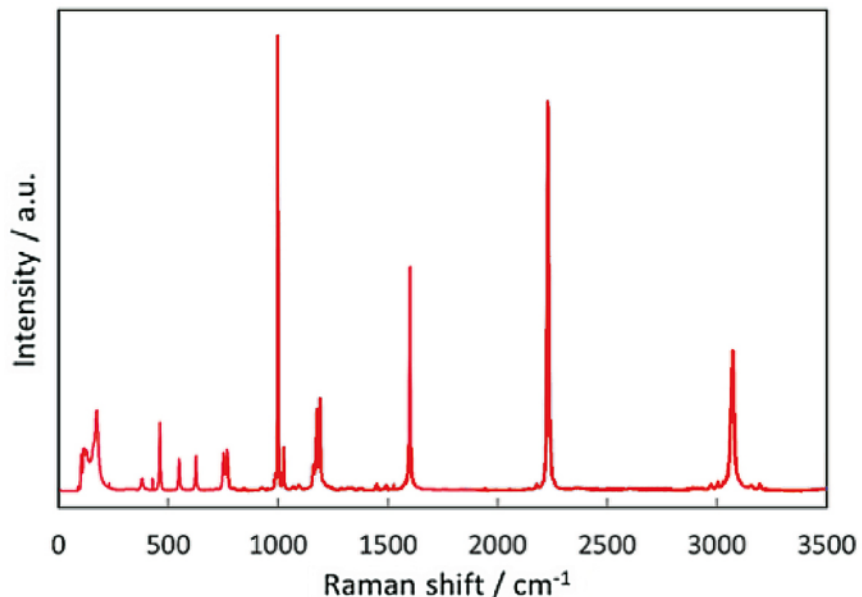
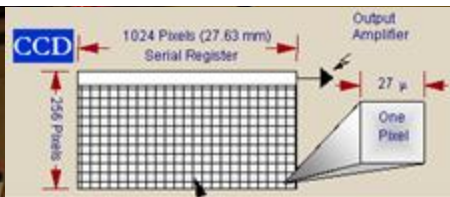
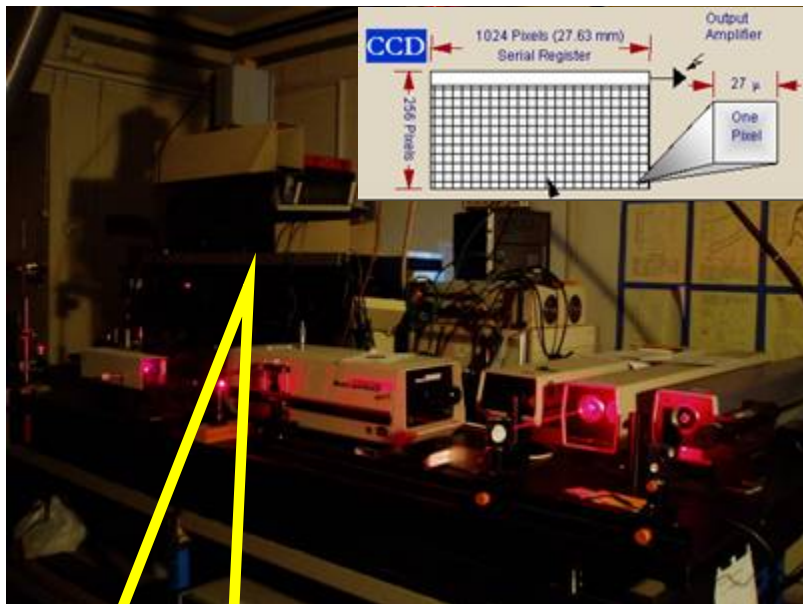


## ATR

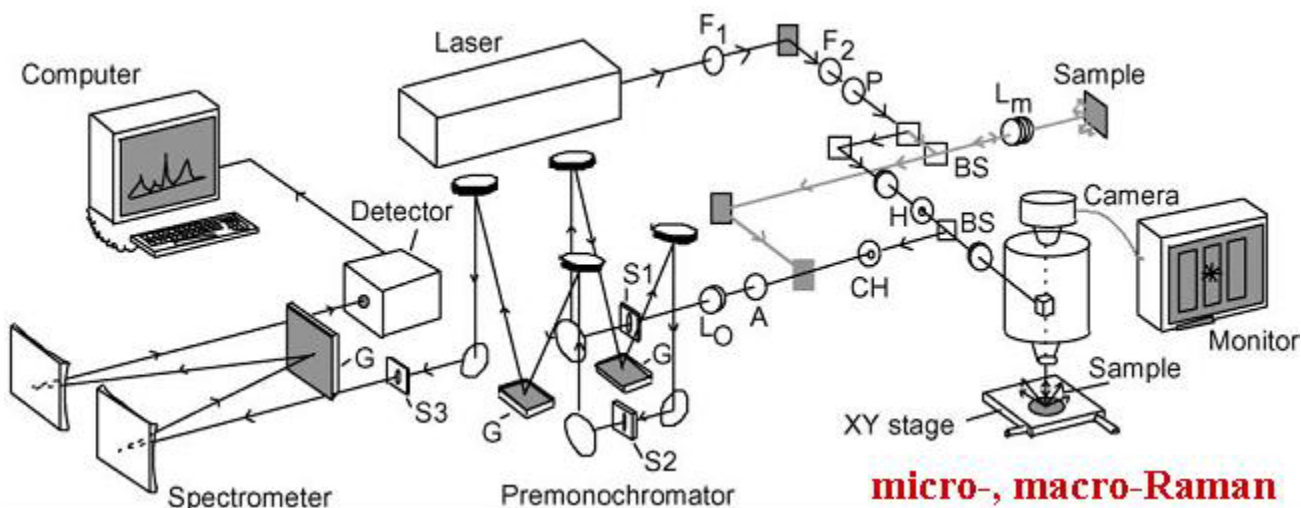




# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN & PL



**Μονοχρωμάτορας**  
**G: φράγμα περίθλασης**



**micro-, macro-Raman**

# LASER: Η ΠΗΓΗ ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΚΑΙ PL

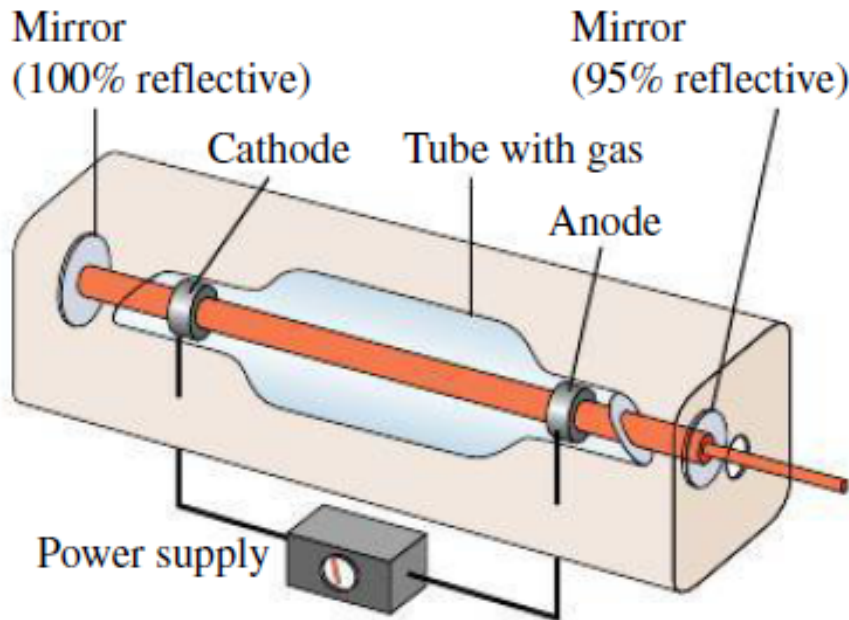
Ισχυρή δέσμη, μονοχρωματική, κατευθυντική, υψηλής συμφωνίας και πολωμένη

Διεργασίες αλληλεπίδρασης  
ατόμου - *HM* ακτινοβολίας

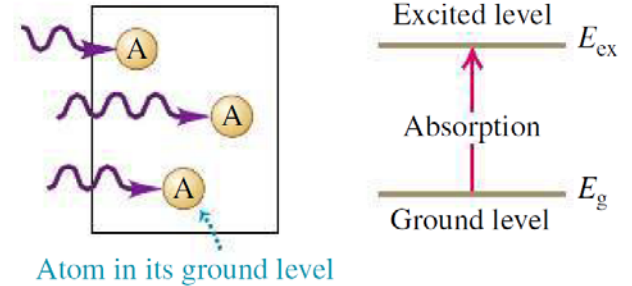
**LASER: Light Amplification by  
Stimulated Emission of Radiation**

Πληθυσμιακή αναστροφή:  $n_1 > n_0$

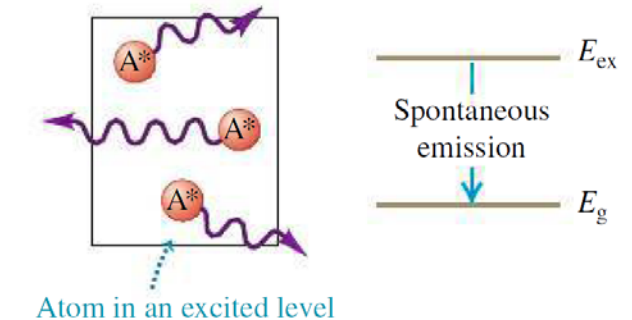
(d) Schematic of gas laser



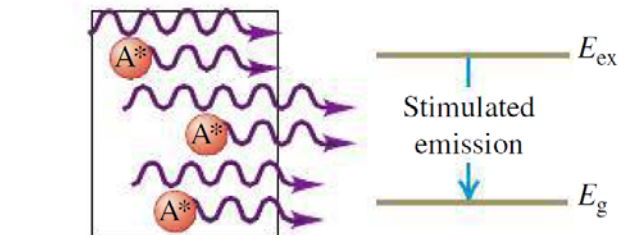
(a) Absorption



(b) Spontaneous emission

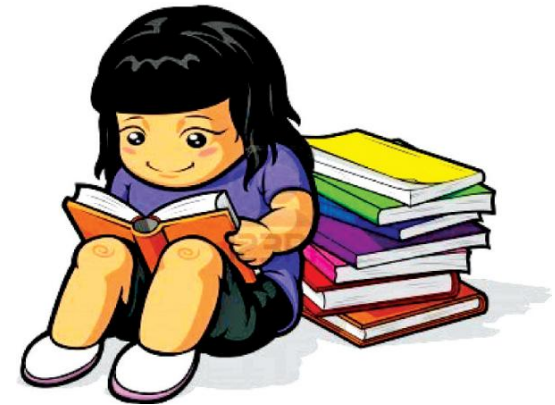








(c) Stimulated emission





# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ



-  **M. Fox, *Optical properties of solids***
-  **C. Hamaguchi, *Basic semiconductor physics***
-  **P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors***
-  **S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman and photoluminescence spectroscopy***
-  **W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of light by crystals***
-  **D. A. Long, *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules***

