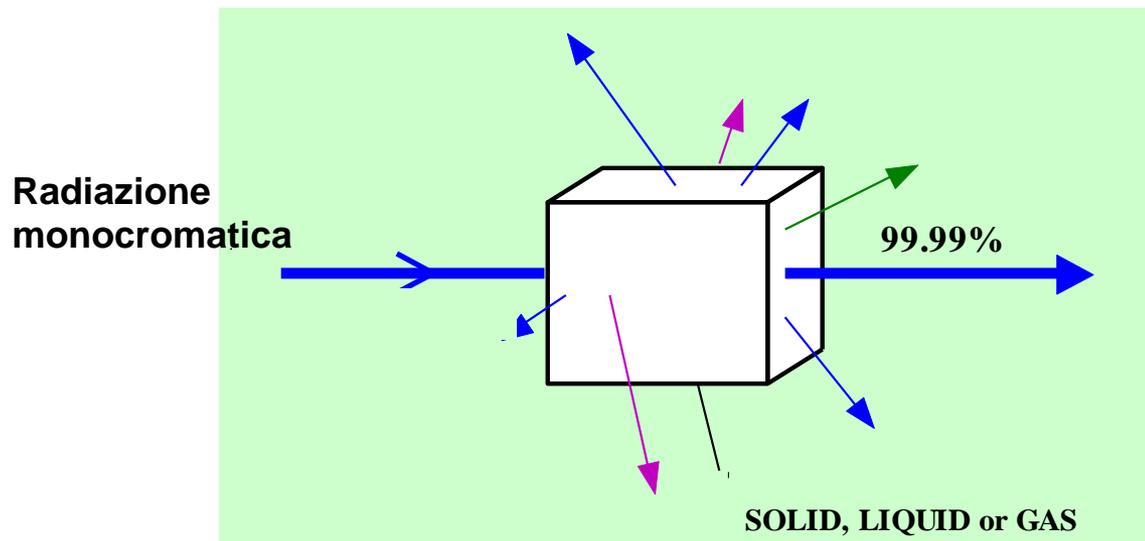


Effetto Raman (diffusione anelastica di fotoni)

Quando una radiazione monocromatica ν_0 incide su un oggetto, la radiazione può essere:

- **assorbita**, se ha energia pari ad una possibile transizione tra due livelli energetici stazionari della molecola;
- **trasmessa** se non interagisce con la materia;
- **diffusa** se interagisce senza causare transizioni energetiche



la diffusione (scattering) può avvenire per:

- **interazione elastica** (senza trasferimento di energia)
→ i fotoni diffusi hanno la stessa energia di quelli incidenti :

diffusione Rayleigh

(meno dell' 1% del fascio incidente)

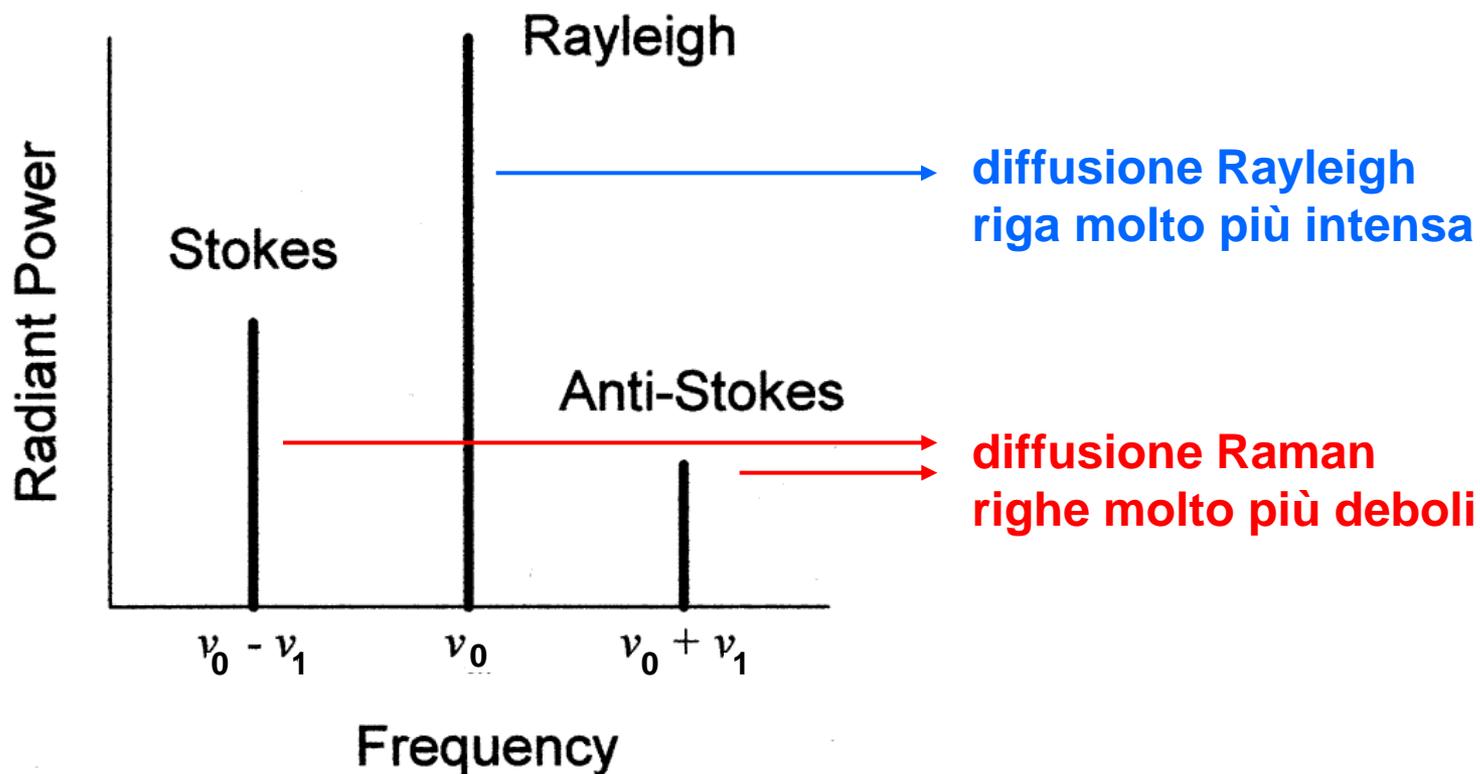
- **interazione anelastica** (con trasferimento di energia)
→ il fotone diffuso ha energia minore o maggiore di quello incidente :

diffusione Raman

(numero assai limitato di eventi, circa $1 \text{ su } 10^7$ fotoni)

Che cosa si osserva

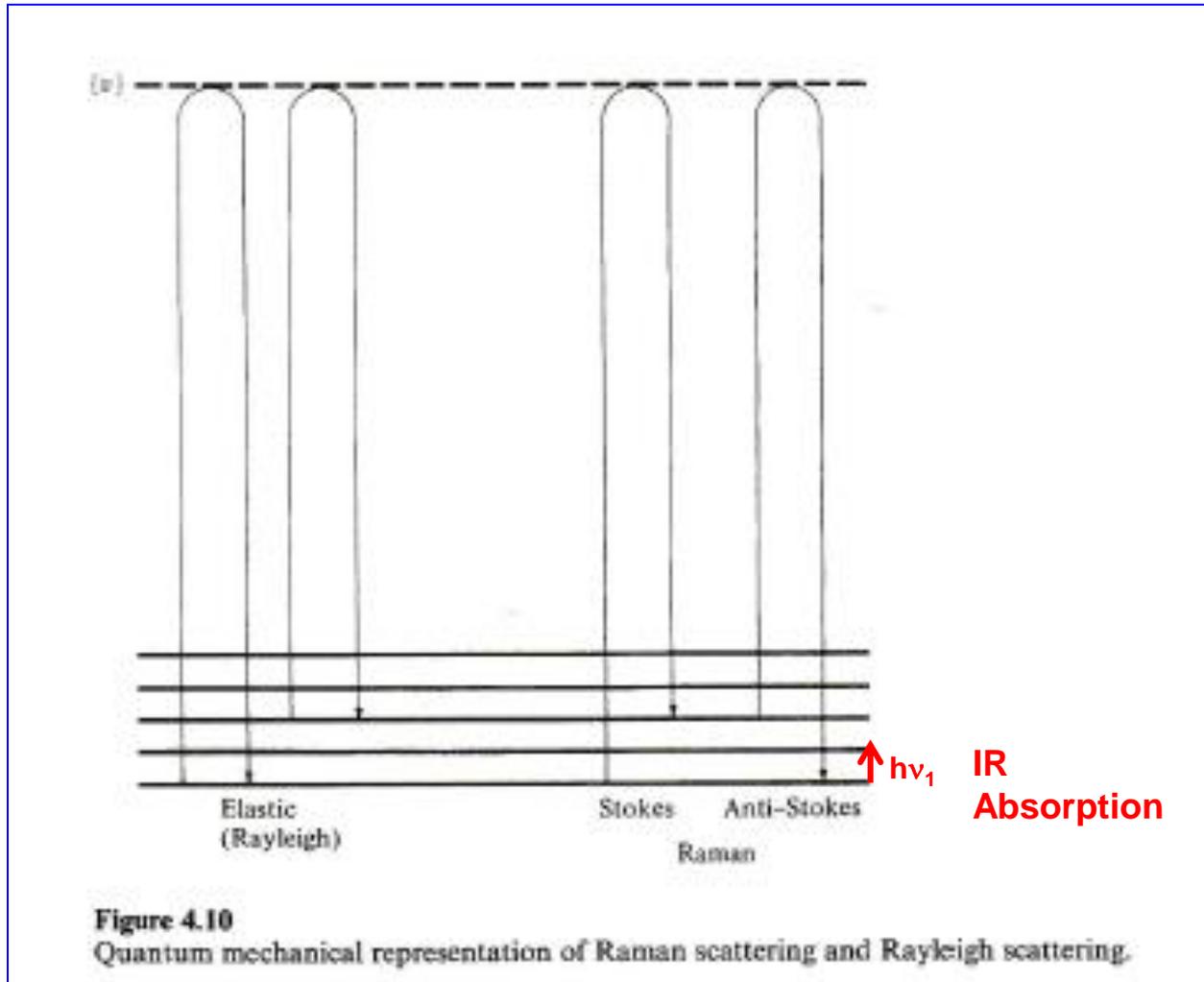
Quando si illumina il campione (gas, liquido o solido) con un'**intensa** radiazione **monocromatica** di frequenza ν_0 , nella radiazione diffusa si osservano la frequenza ν_0 e anche frequenze nuove del tipo $\nu_0 \pm \nu_1$



- la frequenza della radiazione eccitatrice (generalmente nel range UV-Vis) non deve coincidere con possibili transizioni del campione.

Rappresentazione QM di Raman scattering e Rayleigh scattering

Sia nelle interazioni elastiche (Rayleigh scattering), sia in quelle anelastiche (Raman scattering) possiamo immaginare che le molecole vengano *eccitate* da uno stato vibrazionale ad uno *stato energetico virtuale, non quantizzato*, da cui *decadono emettendo fotoni*.

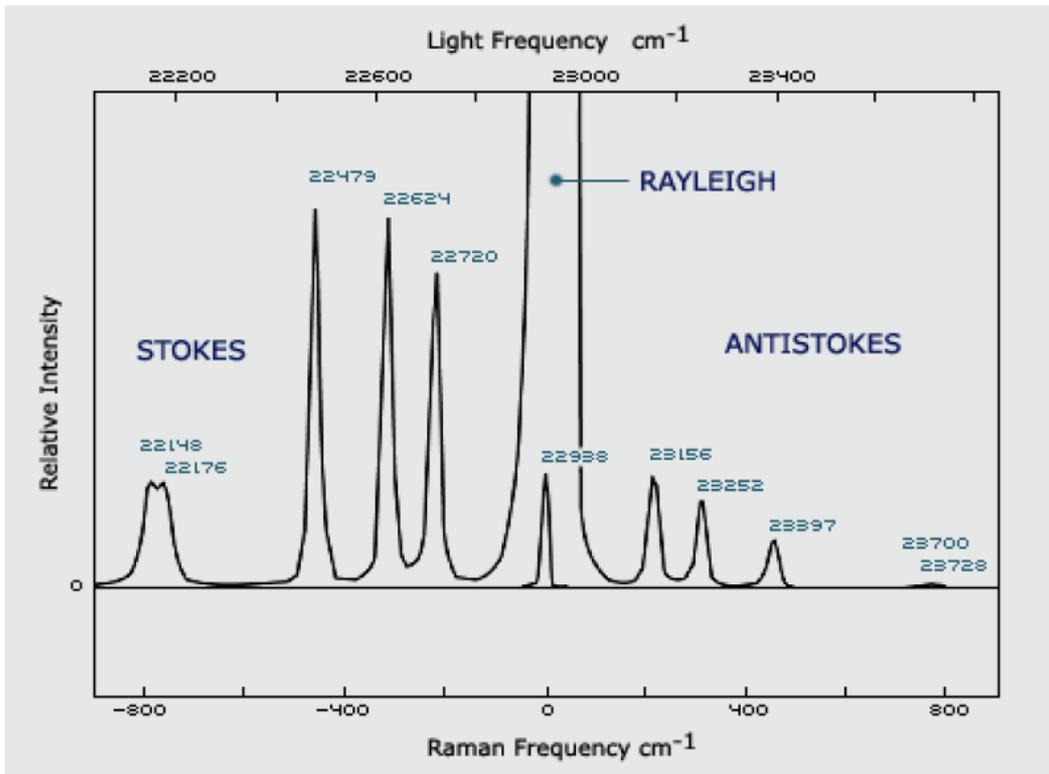


righe Stokes ($\nu' = \nu_0 - \nu_1$)

righe anti-Stokes ($\nu' = \nu_0 + \nu_1$)

- gli shift energetici osservati in un esperimento Raman corrispondono a differenze tra energie vibrazionali (o rotazionali) del campione

Spettro Raman vibrazionale di CCl_4 eccitato con radiaz. visibile



- a T ambiente, il livello vibrazionale più popolato è quello fondamentale quindi le **linee Stokes sono più intense di quelle anti-Stokes**

- le frequenze delle linee Stokes e anti-Stokes sono simmetricamente disposte rispetto alla linea Rayleigh. Le righe S. e A-S contengono quindi le stesse informazioni

- la riga Rayleigh non fornisce informazioni sugli stati energetici del campione

Caratteristiche della radiazione eccitatrice

- **monocromatica** : per osservare chiaramente l'effetto Raman (gli shift in frequenza della radiazione diffusa dalla radiazione incidente sono piccoli)
- **intensa** : il Raman scattering è molto debole (cioè l'intensità della radiazione diffusa è molto bassa quindi è necessario che il fascio incidente sia molto intenso)

Si utilizza in genere una sorgente monocromatica con lunghezza d'onda nel vicino UV, nel visibile o nel vicino infrarosso.

Attualmente sono impiegate **sorgenti LASER** (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Alcuni esempi sono i seguenti:

- Laser UV, 244 o 325 nm
- Laser ad Argon, 488.0 nm o 514.5 nm
- Laser a He-Ne, 632.8 nm
- Laser a rubino, 694.3 nm
- Laser Nd-YAG (ittrio–alluminio–granato drogato con neodimio), 1064 nm

Il Raman shift per un certo modo vibrazionale del campione è **indipendente dalla frequenza eccitatrice** (λ del laser) ma dipende solo dalla ΔE tra due stati vibrazionali del campione.

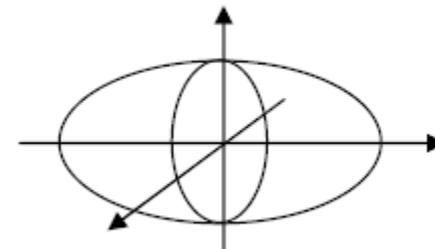
Gli spettri Raman, se espressi in unità di Raman shift, sono indipendenti dal laser utilizzato per produrli

La proprietà del campione che determina il grado di scattering è la **polarizzabilità elettrica** $\underline{\alpha}$ (proprietà intrinseca di una molecola)

La polarizzabilità è una misura della capacità di una distribuzione di carica (nube elettronica) di deformarsi rispetto alle posizioni nucleari per effetto di un campo elettrico. La polarizzabilità è una proprietà intrinseca di una molecola ed è in genere **anisotropa** (può avere diversa grandezza a seconda della direzione in cui viene considerata rispetto al baricentro della molecola)

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

Elissoide di polarizzabilità



tensore di polarizzabilità

(matrice 3x3 simmetrica) : una grandezza tensoriale è rappresentabile come un elissoide

Ciascuna delle componenti del tensore è una funzione quadratica che può essere assegnata ad una specie di simmetria del gruppo di punti della molecola (ultima colonna a destra nella tabella dei caratteri)

La proprietà del campione che determina l'effetto Raman è la **polarizzabilità elettrica molecolare α** (proprietà intrinseca di una molecola)

La polarizzabilità è una misura della capacità di una distribuzione di carica (nube elettronica) di deformarsi rispetto alle posizioni nucleari per effetto di un campo elettrico.

Il campo elettrico della radiazione deforma la distribuzione di carica → si genera un dipolo indotto nella molecola che è proporzionale ad \mathbf{E} secondo la relazione vettoriale

$$\bar{\mu}_{ind} = \bar{\alpha} \bar{E}$$

↑
polarizzabilità (caratteristica della molecola)

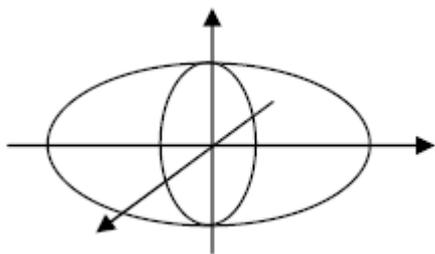
La polarizzabilità è una proprietà intrinseca di una molecola ed è in genere **anisotropa** (può avere diversa grandezza a seconda della direzione in cui viene considerata rispetto al baricentro della molecola)

La polarizzabilità α non è un semplice scalare (se non in caso di molecole altamente simmetriche) e la relazione che intercorre tra le componenti del dipolo indotto e quelle del campo elettrico è:

$$\begin{aligned} \mu_{x,ind} &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_{y,ind} &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_{z,ind} &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \longrightarrow \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$



Elissoide di polarizzabilità



tensore di polarizzabilità

(matrice 3x3 simmetrica) : una grandezza tensoriale è rappresentabile come un elissoide

α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} sono i valori di α lungo gli assi. La matrice è simmetrica.

Ciascuna delle componenti può essere assegnata ad una delle specie di simmetria del gruppo della molecola

Nella trattazione seguente bisognerebbe considerare separatamente ogni componente del tensore. Per semplicità noi considereremo α come se fosse uno scalare

Modello classico del Raman scattering

$$\bar{\mu}_{ind} = \alpha \bar{E}$$

Consideriamo la grandezza del vettore E se E è un campo oscillante con frequenza ν_0 allora la sua oscillazione nel tempo è:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

↑
frequenza della radiazione incidente

⇒ anche il dipolo indotto oscilla con la stessa frequenza del campo

$$\mu_{ind} = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

A sua volta il dipolo indotto oscillando genera una radiazione che ha la stessa frequenza del campo applicato : effetto Rayleigh.

α non è costante per una molecola che vibra (o ruota) ma varia debolmente con i moti molecolari.

Consideriamo i moti vibrazionali

La variazione di α associata ad un particolare modo normale di vibrazione Q_k si può scrivere (nell' approssimazione armonica):

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

polarizzabilità
nella posiz. di
equilibrio

↑
variazione di α durante un
modo normale

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

nell'approssimazione armonica

$$\longrightarrow \alpha_k = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\pi\nu_k t) \quad \text{con} \quad \Delta\alpha = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k^0$$

quindi

$$\mu_{ind} = [\alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\pi\nu_k t)] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Sviluppando si ottiene

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t$$

Rayleigh scattering

α -Stokes Raman scattering

Stokes Raman scattering

Condizione per l'effetto Raman è che nella radiazione diffusa ci siano anche frequenze diverse da quella incidente : **cio' avviene se α varia durante la vibrazione molecolare**

Condizioni perché una vibrazione sia Raman attiva : bisogna valutare il **momento della transizione di dipolo indotto** (che è responsabile dell'effetto Raman).

Per il modo normale Q_k

$$\overline{M}_{if} = \langle v_f | \overline{\mu}_{ind} | v_i \rangle \neq 0$$

Con μ indotto che dipende dalla polarizzabilità

$$\left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right]$$

Sviluppando si ricava che M_{if} è diverso da zero se:

- la polarizzabilità varia durante la vibrazione (modo normale)

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

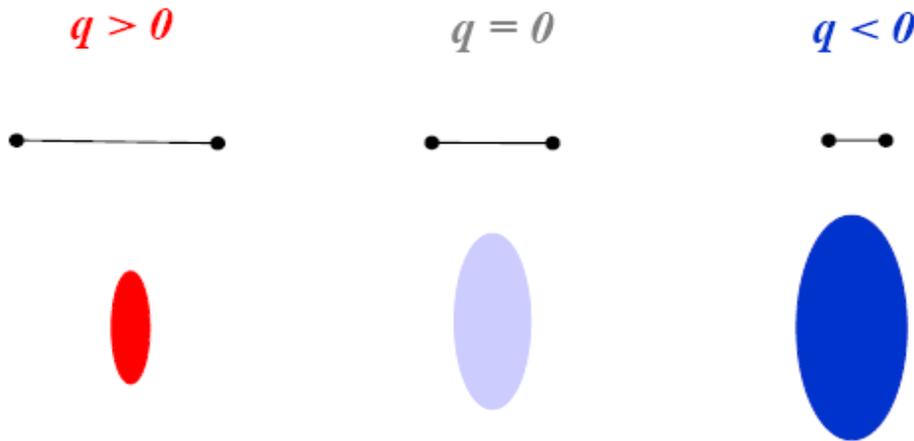


- $\nu_f = \nu_i \pm 1$

NB. Le componenti del tensore di polarizzabilità si trasformano come le funzioni quadratiche di x , y e z (x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz , yz o loro combinazioni)

una vibrazione è Raman-attiva se appartiene alla stessa rappresentazione irriducibile di una forma quadratica (componenti del tensore di polarizzabilità)

In qualsiasi molecola biatomica sia omonucleare che eteronucleare, la vibrazione provoca una variazione periodica della polarizzabilità ed è perciò RAMAN-attiva



Regola di mutua esclusione: se una molecola possiede un centro di inversione (CO_2 , C_2H_4 , C_6H_6) nessuno dei suoi modi normali può essere contemporaneamente IR- e Raman-attivo (le transizioni vibrazionali permesse in IR sono proibite in Raman e viceversa)

- Affinchè una transizione IR sia permessa lo stato finale deve essere di simmetria u
- affinché una transizione Raman sia permessa lo stato finale deve avere simmetria g



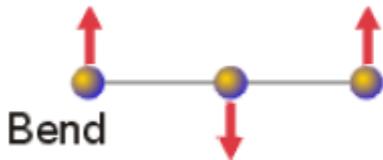
Raman no IR

$$\nu_1 = 1340 \text{ cm}^{-1}, \Sigma_g^+$$



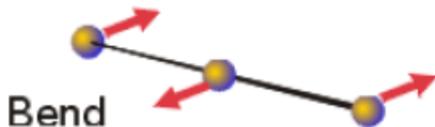
IR no Raman

$$\nu_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}, \Sigma_u^+$$



IR no Raman

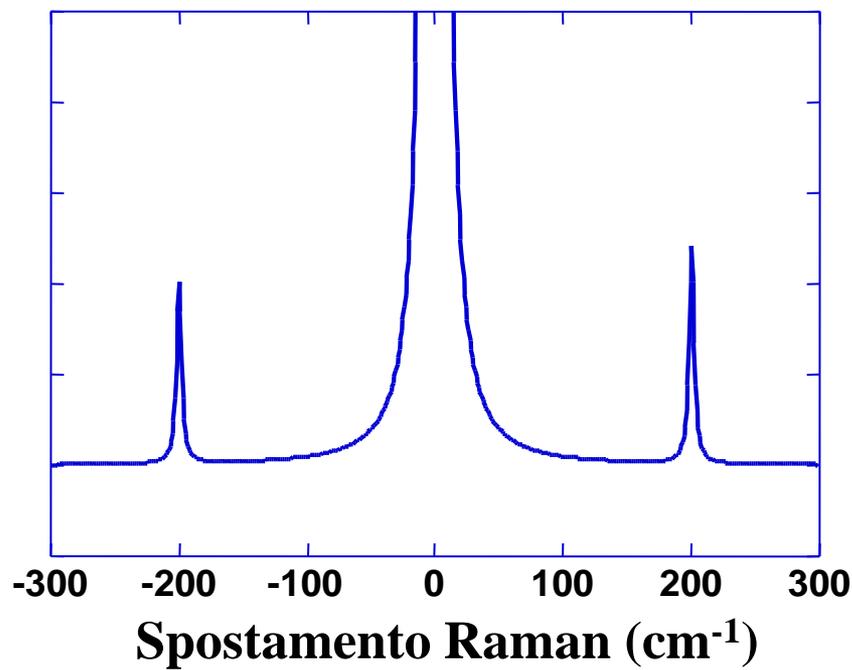
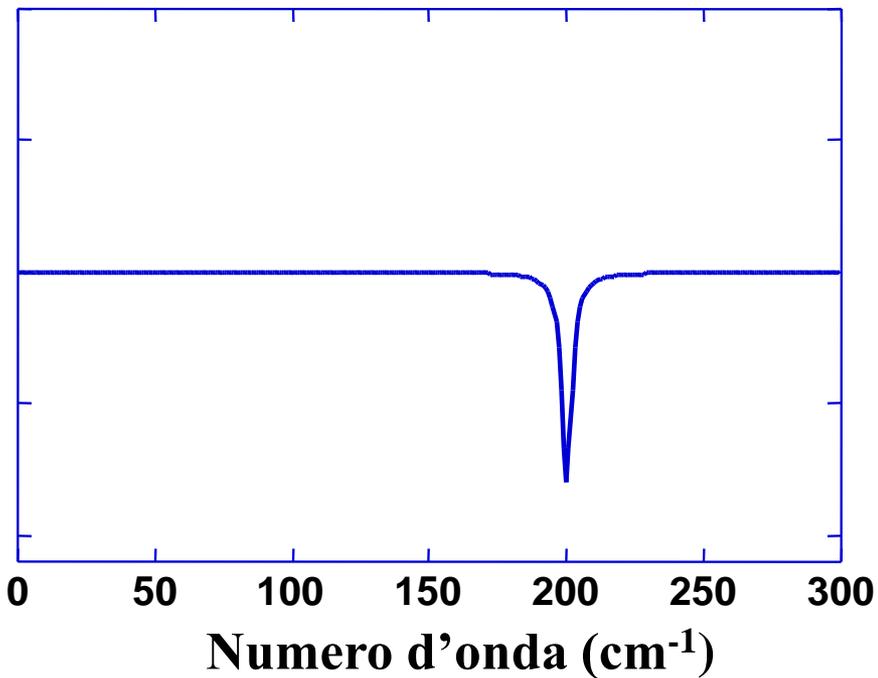
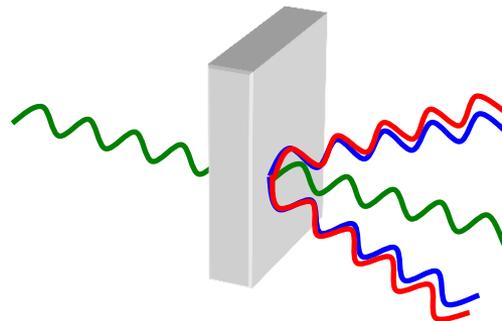
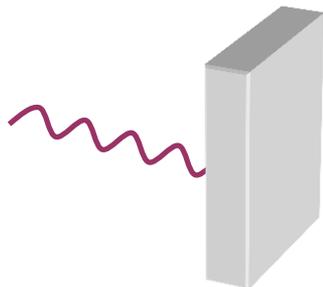
$$\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}, \Sigma_u^+$$



IR no Raman

Lo spettro Raman è quindi uno spettro vibrazionale, come lo spettro IR, ma da questo differisce per due motivi fondamentali:

- lo spettro Raman viene generato da radiazione diffusa (la cui differenza rispetto alla radiazione incidente è pari ad una ΔE vibrazionale)



- gli spettri Raman ed IR differiscono per differenti regole di selezione delle transizioni

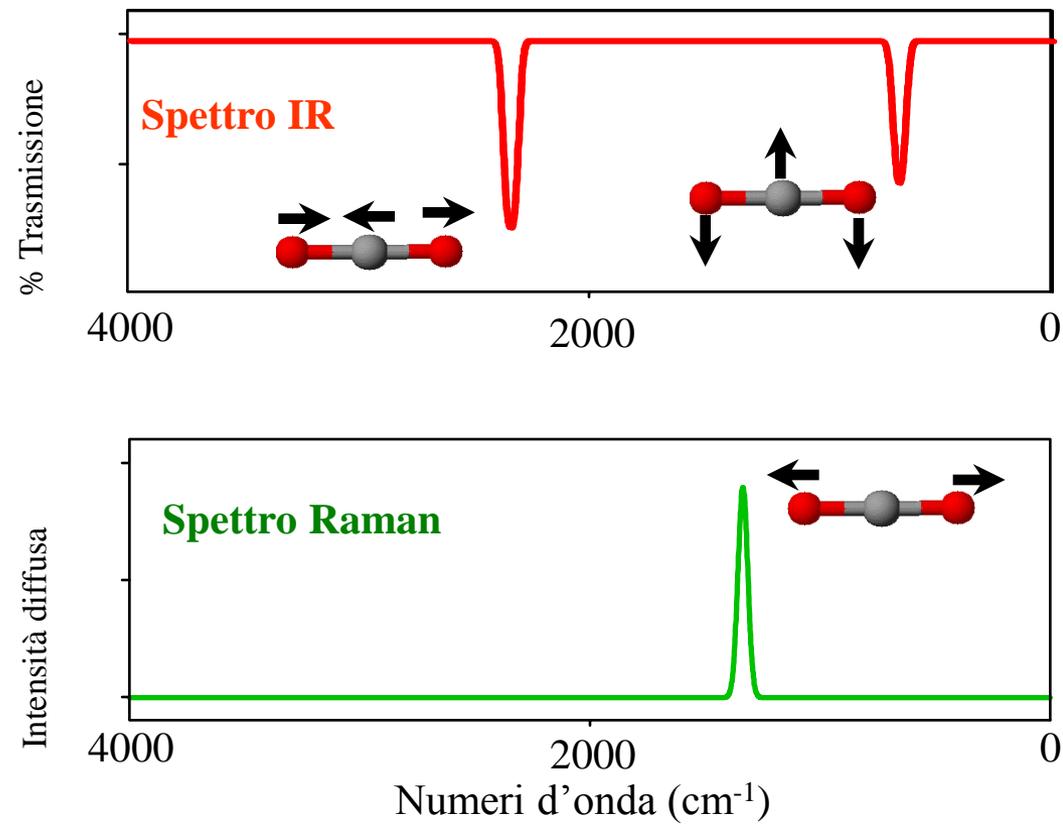
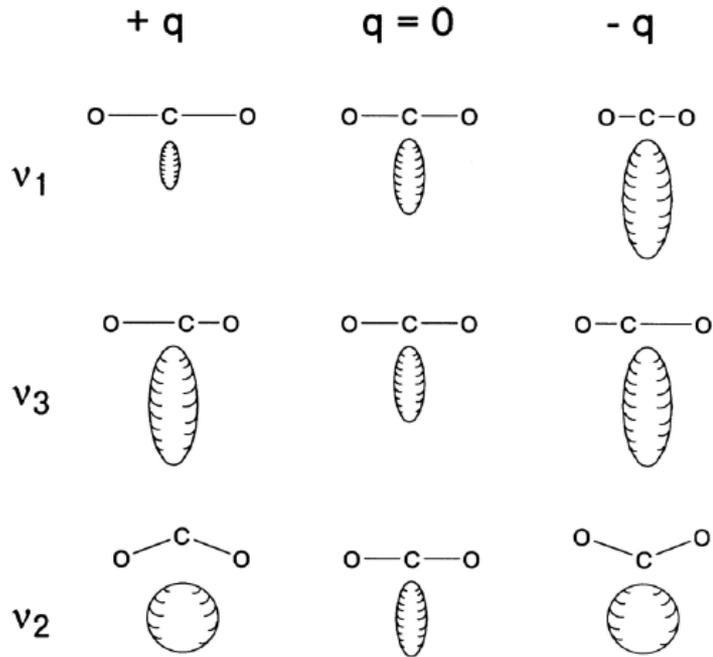
Questo significa che

- le bande hanno in genere intensità diversa
- in alcuni casi si possono avere bande presenti in una tecnica e non nell'altra, e viceversa.

Frequency Range (in cm^{-1})	Band Assignment	Remarks
2700-3100	C-H alkyl free vibrations	Medium intensity in Raman
2230	$\text{C}\equiv\text{N}$ stretch	very strong band in Raman, found in most cyanide based compounds
2190-2300	$\text{C}\equiv\text{C}$ (triple bond stretch)	very strong in Raman
2100-2140	$\text{C}\equiv\text{C}$ (triple bond stretch)	very strong in Raman
1650-1750	$\text{C}=\text{O}$ stretch	Ketones appear on the lower wavelength side, aldehydes appear on the higher side
1600-1675	$\text{C}=\text{C}$ stretch	Very strong in Raman
1580-1620	$\text{C}=\text{C}$ stretch	Very strong in Raman
990-1010	Aromatic ring breathing	Appears at 992 cm^{-1} for benzene, around 1004 cm^{-1} for toluene.
650-850	$\text{C}-\text{Cl}$ stretch	Strong in Raman

Figure 2 – Typical features in Raman spectra and their origin.

CO₂



Nello stretching simmetrico la polarizzabilità è diversa fra distanze internucleari minime e massime. Di conseguenza essa cambia durante la vibrazione e questo modo di vibrazione è **Raman-attivo**.

Invece nello stretching asimmetrico, la polarizzabilità è maggiore per il legame che si espande e minore per quello che si comprime. In totale la polarizzabilità non cambia e questo modo di vibrazione è **Raman-inattivo**.

Ognuna di queste vibrazioni cambia il momento dipolare di H₂O: **IR active**

E' più difficile giudicare se una vibrazione è Raman-attiva oppure no. Di fatto tutti e 3 i modi di H₂O sono anche **Raman-attivi**

1.7 Selection Rules for Infrared and Raman Spectra

25

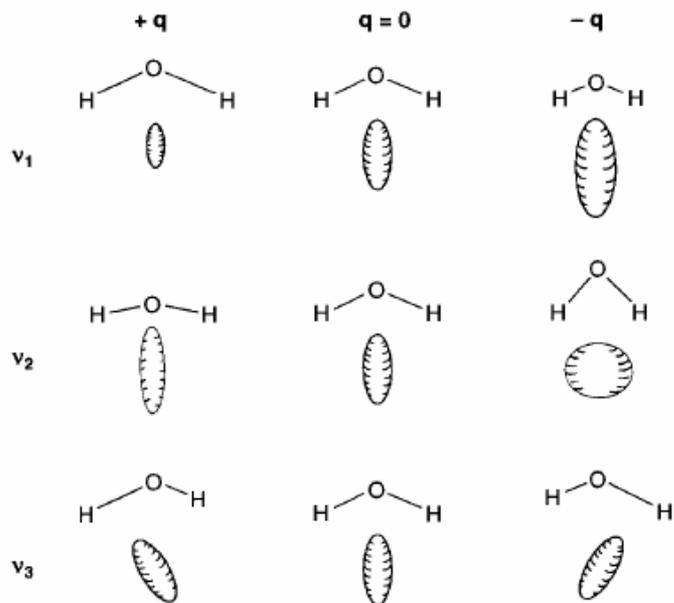
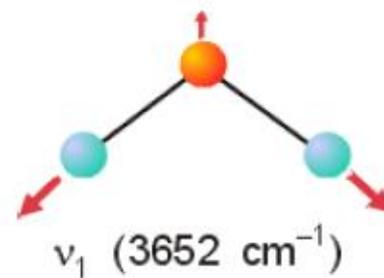
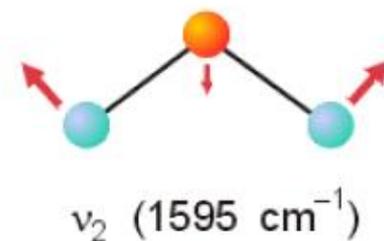


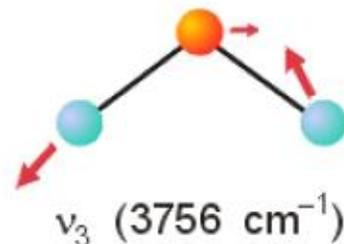
Figure 1-17 Changes in polarizability ellipsoid during normal vibrations of H₂O molecule.



A₁



A₁



B₁