



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Ramanov spektar polikristalnog ferofumarata

- diplomski rad -

Mentor: Dr Agneš Kapor

Kandidat: Emeše Tot

Novi Sad, 2014

Sadržaj

1.) Uvod	2
1.1) Cilj rada	2
2.) Ramanov efekat	3
2.1) Ko je Sir Chandrasekhara Venkata Raman?	3
2.2) Klasična teorija Ramanovog efekta	3
2.3) Modovi vibracije kod molekula i Raman aktivnost	3
2.4) Kvantna teorija Ramanovog efekta	5
3.) Načini poboljšanja intenziteta Ramanovog signala	14
3.1) Stimulisani Raman	17
3.2) Koherentni antistoksov Raman (Coherent Anti-Stokes Raman Spectrometry - CARS).....	17
3.3) Rezonantni Raman (RR).....	18
3.4) Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) i Surface-EnhancedResonance Spectroscopy (SERRS).....	19
4.) Neke razlike i paralelnosti IC sa Raman spektroskopijom	20
5.) Šta je ferofumarat?	22
6.) Elektronske konfiguracije Fe^{2+} kompleksa	25
7.) Merenje	29
7.1) Ramaov spektroskop tipa Thermo Scientific DXR Raman Microscope.....	29
7.2) Rezultati merenja	31
8.) Analiza rezultata	36
9.) Zaključak	38
10.) Literatura	39
11.) Kratka biografija	41
12.) Ključna dokumentacijskainformacija	42

1.) Uvod

Ramanova spektroskopija ili spektralna mikroskopija je sve više zastupljena u raznim oblastima istraživanja poslednjih decenija zbog njenih dobrih karakteristika, pre svega što je potrebna vrlo mala količina uzorka, da se uzorak ne ošteće pri prilikom merenja, da se merenje može obaviti za vrlo kratko vreme, i ponoviti više puta po potrebi, da je moguće vršiti merenje sa uzorcima u bilo kom agregatnom stanju i druge. Kako svaka supstanca, odnosno molekul poseduje svoje jedinstvene karakteristike, tako će se razlikovati njihovi vibracioni spektri. Korišćenjem Ramanove spektroskopije moguće je identifikovati vrstu nepoznatog molekula. Takođe, moguće je određivanje molekularne strukture i proračunavanje drugih karakteristika molekula iz njihovih vibracionih spektara. Modovi oscilovanja molekula su određene: veličinom i masom molekula, naielktrisanjem i jonskim stanjima atoma, jačinom veza, i simetrijom. Pomoću Ramanove spektroskopije možemo dobiti informacije o tim karakteristikama. Zbog toga, danas ove vrste spektroskopije imaju veliku ulogu u nauci i široku primenu u industriji.

1.1) Cilj rada

Cilj ovog diplomskog rada je da se na osnovu Ramanovih spektara ferrofumarata odredi koordinacioni poliedar ovog jedinjenja i najverovatnije jonsko stanje gvožđa. Merenje je vršeno na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, pomoću uređaja Thermo Scientific DXR Raman Microscope, čije će karakteristike biti opisane u sedmom poglavljju u okviru opisa merenja. Drugo i treće poglavje daje teorijsko objašnjenje Ramanove spektroskopije, a u petom i šestom poglavljju su opisane osnovne karakteristike ispitivanog uzorka i elektronska konfiguracija gvožđa, što je neophodno za razumevanje nastanka Ramanovih spektara. Pre analize eksperimentalnih rezultata dat je uvod o metodu merenja.

2.) Ramanov efekat

2.1) Ko je Sir Chandrasekhara Venkata Raman?

Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888. - 1970.) rođen je u severnom delu Indije kao sin profesora fizike i matematike, tako da je odrastao u akademskoj atmosferi. Bio je izvanredan student. Njegova značajnija istraživanja odnosila se na difrakciju svetlosti, fiziologiju ljudskog vida, električnu i magnetnu anizotropiju. Petnaest godina (1933-1948) bio je profesor Indijskog Instituta Prirodnih Nauka(*Indian Institute of Science*), a potom postaje direktor Raman Istraživačkog Instituta u Bangaloreu(*Raman Institute of Research at Bangalore*). Osnovao je 1926. godine Indijski Fizički Časopis(*Indian Journal of Physics*), čiji je bio i urednik [28]. Nakon što je 1927. godine profesor Compton dobio Nobelovu nagradu za rasejanje X-zraka, Raman je pretpostavio, da ako je Comptonov efekat primenljiv za X-zrake, mora biti i za svetlost. Obavljao je eksperimente, da dokaže svoje mišljenje. On je koristio monohromatsku svetlost živine lampe koja je prolazila kroz transparentni materijal i padala na spektrograf. U snimljenom spektru pojavile su se neke nove linije, nazvane „Ramanove linije“. Posle nekoliko meseci Raman je izneo svoje otkriće na sastanku naučnika u Bangaloreu, za koje je 1930. godine dobio Nobelovu nagradu.

2.2) Klasična teorija Ramanovog efekta

Klasična teorija može nam pomoći da shvatimo Ramanov efekat, ali potpuno objašnjenje može dati samo kvantna teorija.

Naime, ako se molekul ozrači elektromagnetnim zračenjem frekvencije v_0 oscilacije električnog polja \mathbf{E} će promeniti distribuciju elektrona unutar molekula. U tim molekulima će se pojaviti indukovani dipolni moment \mathbf{P} . Kod dovoljno slabih polja zavisnost dipolnog momenta od električnog polja se može napisati u obliku:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$$

α je električna polarizabilnost, u opštem slučaju tenzor, pa se poslednja jednačina može napisati i u obliku:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

α_{ij} su kosinusi pravaca između električnog polja i dipolnog momenta.

Ako prepostavimo da su \mathbf{P} i \mathbf{E} orijentisani duž istog pravca, poslednju jednačinu možemo napisati u obliku:

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (1)$$

Definišemo normalnu koordinatu Q ($Q = Q_0 \cos 2\pi\nu t$) kao pokazatelja vibracionog pomeranja molekula koji osciluje. Tada možemo podeliti polarizabilnost na dva dela, jedan koji ne menja oscilovanje molekula i drugi koji ga menja.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos 2\pi\nu t$$

Ako ovu jednačinu uvrstimo u jednačinu (1) dobijamo:

$$\begin{aligned} P &= \left\{ \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos 2\pi\nu t \right\} E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \{ \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t \} \end{aligned} \quad (2)$$

Prvi član u jednačini (2) sadrži frekvenciju upadnog zračenja ν_0 , a u drugom članu ove jednačine pojavljuju se dve frekvencije koje su različite od frekvencije upadne svetlosti. Prvi deo izraza pokazuje postojanje rasute svetlosti čija se frekvencija poklapa sa frekvencijom upadnog zračenja. Ovo se naziva Rejlijevo rasejanje (Rayleigh). U drugom delu izraza se pojavljuju frekvencije različite od upadne, koje su rezultat promene polarizabilnosti. Takvo rasejanje se naziva Ramanovo rasejanje, a pojava Ramanov efekat.

Dakle, za postojanje Ramanovog rasejanja treba prepostaviti da je u jednačini (2) faktor $(\partial \alpha / \partial Q)_0 Q_0 E_0$ različit od nule. Pošto su $Q_0 \neq 0$, $E_0 \neq 0$, sledi uslov da $(\partial \alpha / \partial Q)_0 \neq 0$, znači da su samo one vibracije Raman-aktivne koje menjaju izvod polarizabilnosti po normalnom pomeraju usled vibracija. Linije koje se pojavljuju u spektru rasejanog zračenja usled Ramanovog efekta nazivaju se Stoksove ($\nu_0 - \nu$) i Anti-Stokskove ($\nu_0 + \nu$). Oba tipa rasejanja su mnogo slabijeg intenziteta u odnosu na Rejlijevo rasejanje (oko 0,1%), i Anti-Stoksove linije su slabije od Stoksovih. Rejlijevo rasejanje je, kao elastično rasejanje, mnogo verovatnije od Ramanovog rasejanja, koje u suštini predstavlja neelastično rasejanje.[25]

Dakle, upadno elektromagnetno zračenje, odnosno vektor električnog polja \mathbf{E} interaguje sa molekulima materije i indukuje u njima pojavu dipolnog momenta \mathbf{P} . Ovaj dipolni moment je direktno proporcionalan vrednosti polarizabilnosti. Polarizabilnost (α) predstavlja veličinu kolja ukazuje na to, koliko se lako polarizuje neki molekul. Gušći elektronski oblak oko molekula se teže polariše od difuznijeg (ređeg) elektronskog oblaka. Polarizabilnost se može predstaviti simetričnim tenzorom, kao što je gore navedeno. To znači da se broj komponenti tenzora sa 9 redukuje na 6, jer je: $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$

Simetrični tenzor može da se transformiše iz koordinatnog sistema (x , y , z) u novi koordinatni sistem (x' , y' , z') samo ako su dijagonalni elementi različiti od nule. U tom novom koordinatnom sistemu možemo polarizabilnost predstaviti grafički u obliku *elipsoida polarizabilnosti*:

$$\frac{x'^2}{\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{x'x'}}}\right)^2} + \frac{y'^2}{\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{y'y'}}}\right)^2} + \frac{z'^2}{\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{z'z'}}}\right)^2} = 1$$

$\frac{1}{\sqrt{\alpha_{jj'}}$ predstavljaju dužine odsečaka elipsoida polarizabilnosti na poluosama x' , y' , z' . Što su ove dužine manje, veća je vrednost polarizabilnosti α . Što je manji elipsoid polarizabilnosti, to je teže polarisati molekul.

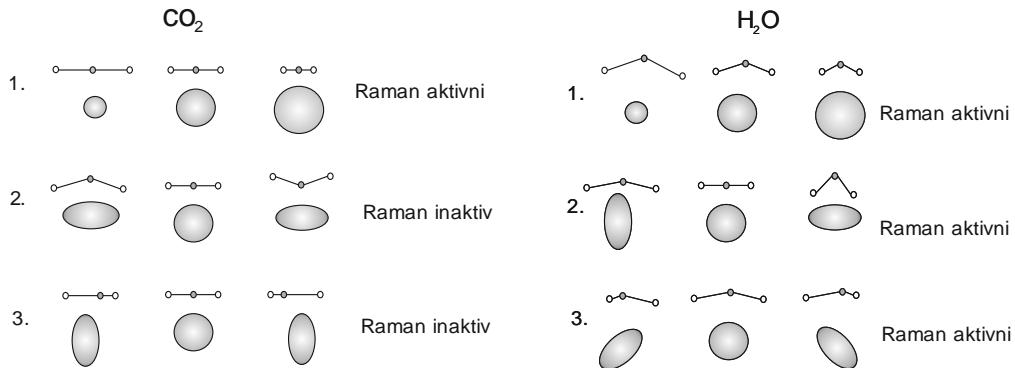
2.3) Modovi vibracije i Raman aktivnost

Molekuli predstavljaju skupove atoma koji su međusobno povezani određenim silama. Kao rezultat elastičnih veza atomi mogu oscilovati unutar molekula. Promene koje se dešavaju kod ovakvih kretanja moguće je opisati vibracionim (oscilatornim) spektrima. Karakteristike ovih spektara zavise od masa atoma, njihovog geometrijskog uredjenja u molekulu, kao i od intenziteta sile koje povezuju ove atome.[26]

Nelinearan molekul sastavljen od N atoma poseduje $3N$ stepeni slobode kretanja (broj nezavisnih koordinata) od kojih su 3 stepena slobode za translaciju centra inercije molekula i 3 stepena slobode za rotaciju molekula kao celine, ostali stepeni slobode se odnose na oscilatorno kretanje atoma u molekulu. Dakle, broj oscilatornih stepeni slobode za nelinearan molekul je $(3N-6)$. Linearni molekuli imaju samo 2 stepena slobode rotacije, pa je kod njih broj oscilatornih stepeni slobode $(3N-5)$. Ovaj broj predstavlja broj *normalnih oscilovanja* kod datog molekula. Izvesne frekvencije se poklapaju (degenerišu), pa je ukupan broj različitih frekvencija koji se mogu meriti manji od izračunatog broja po prethodnim formulama.

„Normalni oblik oscilovanja je onaj pri kome, u odsustvu ostalih normalnih oscilovanja, svako jezgro u molekulu (atom) izvodi proste harmonijske oscilacije duž prave linije oko svog ravnotežnog položaja. Sva jezgra osciluju istom frekvencijom i to u fazi, dok centar inercije molekula ostaje neizmenjem.” [16]. Ovde moramo napomenuti da se centar mase ne menja tokom normalnog oblika oscilovanja.

Molekulske vibracije možemo podeliti u dve osnovne grupe. U jednu grupu spadaju valencione vibracije (istezanje, *stretching*), koje dovode do istezanja i skraćivanja hemijskih veza. Razlikujemo simetrične i asimetrične valencione oscilacije, obično se označavaju sa v_a i v_s . Drugu grupu čine deformacione vibracije (savijanje, *bending*), koje dovode do promene uglova veza. One mogu biti uravni(δ) ili van ravni(γ).



Slika (1): Promena polarizacionog elipsoida kod molekula vode i ugljen dioksida

Na slici (1) za H_2O i za CO_2 u sva tri slučaja ilustracije na sredini se mogu smatrati ravnotežnim položjem molekula. Kod CO_2 u prvom slučaju imamo promenu veličine polarizacionog elipsoida, i pošto ta promena u absolutnoj vrednosti ne mora biti ista za povećanje i smanjenje, ukupna promena polarizabilnosti je različito od nule $(\partial\alpha/\partial Q)_0 \neq 0$, pa je ovaj mod vibracije Raman aktivan. U drugom i trećem slučaju pored promene veličine imamo i promenu oblika polarizacionog elipsoida, ali pošto su promene iste veličine, ukupna polarizabilnost molekula se ne menja, pa su takvi modovi Raman inaktivni.

Kod H_2O u prvom slučaju menja se veličina, u drugom oblik, a u trećem slučaju orientacija polarizacionog elipsoida. Prva dva slučaja su simetrične oscilacije, a treći slučaj je asimetrična vibracija, i ovi modovi vibracije su Raman aktivni, odnosno njihov rezultat se odražava na pikove u Ramanovom spektru.

Intenzitet Ramanovog rasejanja zavisi od vrednosti Raman polarizacionog tenzora (tenzora polarizabilnosti), odnosno od njegovih komponenti koji se razlikuju od nule.

$$I \propto |\vec{E}_r \cdot \alpha \cdot \vec{E}_u|^2$$

gde su \vec{E}_r i \vec{E}_u vektori električnog polja rasejanog i upadnog zračenja respektivno.

To možemo napisati i u obliku: $I \propto \nu^4$

Ramanov spektar obezbeđuje reprezentaciju hemijskih veza u materijalu, jer su frekvencije vibracija u stvari karakteristika hemijskih veza ili grupe hemijskih veza. Frekvencije oscilovanja su osetljive na lokalno okruženje molekula, kao na primer simetrije, kristalne ravni, polimerna morfologija, rastvarači... Relativni intenzitet zavisi principijelno od lokalne koncentracije ali i od orientacije molekula u materijalu s obzirom na polarizovanu upadnu svetlost lasera.

Budući da su izbornapravila određena simetrijom molekula, najpre se treba upoznati sa elementima simetrijei tačkastim grupama. Prostorni raspored jezgara koje grade molekul

određuje njezinu simetriju. Ako koordinatna transformacija (refleksija ili rotacija ili njihova kombinacija) dovodi molekul u stanje koje je nemoguće razlikovati od početnog, molekulima odgovarajući element simetrije. Mogući elementi simetrije su sledeći [15]:

1. Identitet E (ili I) — element simetrije koji poseduju svi molekuli, a odgovara operacijama koja ostavlja molekul nepromenjenim. Uvođenje ovog elementa nužno je zbog primene teorije grupa.
2. Ravan simetrije σ — ako refleksijom molekul u odnosu na neku određenu ravan nastaje konfiguracija identična početnoj, ta se ravan naziva ravan simetrije.
3. Centar simetrije i — ako refleksija u centru tj. inverzija stvara konfiguraciju identičnu početnoj onda se takav centar naziva centrom simetrije.
4. Osa simetrije C_p — ako rotacija molekula oko ose za ugao $360^\circ/p$ stvara konfiguraciju koju je nemoguće razlikovati od početne onda se ta osa naziva osa p-tog reda simetrije C_p . Npr. rotacija oko ose drugog reda implicira rotaciju za 180° .
5. Rotaciono-refleksiona osa S_p — ako rotacija oko ose za ugao $360^\circ/p$ nakon koje sledi refleksija preko ravnina istu vertikalnu osu stvara konfiguraciju identičnu početnoj onda se ta osa naziva rotaciono-refleksiona osa p-tog reda.

Molekuli mogu imati više od jednog od navedenih elemenata simetrije, a njihovim kombinovanjem nastaju više simetrije. Sve kombinacije elemenata simetrije nisu moguće, ali zato postojanje jednih implicira nužno postojanje nekih drugih. Moguća kombinacija operacija simetrije čije se ose presecaju u jednoj tački naziva se tačkastagrupa [15].

U sledećoj tabeli (Tabela 1.) su predstavljene osnovne simetrijske operacije i njihova notacija.

Tabela 1.

Simetrijska operacija	Opis simetrijske operacije	Šemflisovi (Schoenflies) simboli	Hermann-Mauguin-ovi simboli
Identitet	rotacija za 360°	C_1	1
osa rotacije n-tog reda	rotacija za $360^\circ/n$ oko ose rotacije ($n=2,3,4,(5),6$)	C_n	n
ogledalska ravan	refleksija od ravni	$\sigma_v, \sigma_h, \text{ ili } \sigma_d^*$	m
centar inverzije	refleksija preko centra simetrije	i	$\bar{1}$
rotaciono-refleksiona osa**	rotacija za $360^\circ/n$ oko ose normalne na ogledalsku ravan	S_n	-
roto-inverziona osa**	posle inverzije rotacija oko ose n-tog reda	-	\bar{n}

*) σ_v - vertikalna, σ_h - horizontalna ili σ_d - dijagonalna ogledalska ravan.

**) Roto-inverziona osa i rotaciono-refleksiona osa u stvari opisuju istu operaciju.

Svaka simetrijska operacija može se predstaviti odgovarajućom matricom, kao na primer:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad i = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad C_n = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \sigma_{(yz)} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Postoje veze između simetrijskih operacija, od kojih su neke navedene:

$$E = i \cdot i, E = C_1, S_I = \sigma, S_2 = i, S_n = \sigma \cdot C_n, \quad E = (C_n \cdot C_n \cdots)_n$$

Detaljno o načinu obeležavanja različitih tačkastih grupa simetrije može se naći u literaturi[7] a u Tabeli (2) su navedene neke grupe simetrija i njihova obeležavanja kao primer[5].

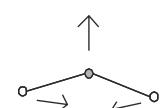
Tabela (2)

Nonaxial groups	<u>C₁</u>	<u>C_s</u>	<u>C_i</u>	-	-	-	-
C_n groups	<u>C₂</u>	<u>C₃</u>	<u>C₄</u>	<u>C₅</u>	<u>C₆</u>	<u>C₇</u>	<u>C₈</u>
D_n groups	<u>D₂</u>	<u>D₃</u>	<u>D₄</u>	<u>D₅</u>	<u>D₆</u>	<u>D₇</u>	<u>D₈</u>
C_{nv} groups	<u>C_{2v}</u>	<u>C_{3v}</u>	<u>C_{4v}</u>	<u>C_{5v}</u>	<u>C_{6v}</u>	<u>C_{7v}</u>	<u>C_{8v}</u>
C_{nh} groups	<u>C_{2h}</u>	<u>C_{3h}</u>	<u>C_{4h}</u>	<u>C_{5h}</u>	<u>C_{6h}</u>	-	-
D_{nh} groups	<u>D_{2h}</u>	<u>D_{3h}</u>	<u>D_{4h}</u>	<u>D_{5h}</u>	<u>D_{6h}</u>	<u>D_{7h}</u>	<u>D_{8h}</u>
D_{nd} groups	<u>D_{2d}</u>	<u>D_{3d}</u>	<u>D_{4d}</u>	<u>D_{5d}</u>	<u>D_{6d}</u>	<u>D_{7d}</u>	<u>D_{8d}</u>
S_n groups	<u>S₂</u>	<u>S₄</u>	<u>S₆</u>	<u>S₈</u>	<u>S₁₀</u>	<u>S₁₂</u>	-
Cubic groups	T	T _h	T _d	O	O _h	I	I _h
Linear groups	<u>C[∞]v</u>	<u>D[∞]h</u>	-	-	-	-	-

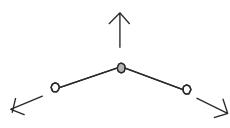
Kao primer uzmišimo molekul vode. On poseduje 3 normalna moda oscilovanja, što smo mogli izračunati na osnovu teorije: pošto se radi o nelinearnom molekulu, formula 3N-6 nam daje broj normalnih modova oscilovanja, gde je N broj atoma u molekulu.

Na slici(2) su dati normalni modovi oscilovanja molekula vode.

1.) A₁



2.) A₁



3.) B₂



Slika (2)

Tabela (3)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_z	yz

Na osnovu tabele karaktera (Tabela (3),[5]) možemo odrediti broj različitih normalnih modova vibracije, što ujedno i predstavlja broj pikova koji se mogu očekivati u IR i Ramanovom spektru. *Simetrijske označke (symmetry labels: A_1, A_2, B_1, B_2)* u stvari predstavljaju tzv. nesvodljivu reprezentaciju ili ireducibilnu reprezentaciju(*irreducible representation*) koja je povezana sa tzv. svodjivom ili reducibilnom reprezentacijom (*reducible representation*), označava se sa Γ . Način na koji su oni povezani, možemo predsatviti na primeru molekula vode.

Kada bismo pridružili (x, y, z) Dekartov koordinatni sistem svakom atomu u H_2O moleku, imali bismo ukupno 9 koordinatnih osa, odnosno 9 jediničnih vektora, tri po svakom atomu. Za utvrđivanje *karaktera za reprezentaciju Γ* , treba voditi računa u promeni ovih vektora. Ukoliko vektor posle neke simetrijske operacija iz date grupe, ostaje nepromenjen, njemu se pridružuje broj 1, ukoliko se pomeri broj 0, ako promeni svoj pravac pridružujemo -1.

Kod nekih molekula, odnosno kod nekih grupa simetrije promena jediničnih vektora pri simetrijskim operacijama nije moguće opisati jednostavno jedinicom. U tim slučajevima se u tabeli karaktera pojavljuje kosinusna funkcija.

U našem primeru u C_{2v} grupi prva simetrijska operacija je identitet E, koja naravno, ostavlja sve vektore nepromenjene, znači u toj koloni ćemo imati broj 9, jer imamo 9 jediničnih vektora kod molekula vode. Sledeća simetrijska operacija je C_2 , tj. rotacija za 180° . Ako za osu rotacije uzmemo z-osu, z koordinata kiseonika ostaje nepromenjena, a njegove x i y koordinate će menjati svoj pravac ($1-1-1=-1$). Pri ovoj operaciji dva vodonikova atoma samo zamenjuju mesta, tako da je njihov ukupni doprinos 0, pa u C_2 koloni ćemo imati -1. Kod ogledalske ravni $\sigma_v(zx)$, dva vodonikova atoma će zameniti mesta, dakle doprinos 0, a z i x vektori kiseonika ostaju nepromenjeni, jer se nalaze u ravni simetrije, a y vektori menjaju svoj pravac, znači $+1+1-1=1$. Kod ogledalske ravni $\sigma_v(yz)$ svi atomi ostaju u mestu, dakle 3 y i 3 z vektora imaju doprinos po +1, ali im x vektori menjaju pravac, dakle: $6-3=3$. Unesimo rezultate u Tabelu(4):

Tabela (4)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$
Γ	9	-1	1	3

Uzimanjem u obzir poslednju tabelu i tabelu karaktera, lako možemo izračunati broj različitih modova oscilovanja molekula vode na osnovu sledeće formule:

$$N = \frac{1}{h} \sum_j \chi_j^r \cdot \chi_j^i \cdot n_j$$

gde je n_j broj operacija u dатој класи,

χ_j^i je karakter irreducibilne reprezentacije за partikularну класу,

χ_j^r karakter reducibilne reprezentacije за partikularну класу

h je број симетријских операција у класи ($1*E+1*C_2+1*\sigma_v(zx)+1*\sigma_v(yz) = 4$)

$$N(A_1) = \frac{1}{4} [(9 \cdot 1 \cdot 1) + (-1 \cdot 1 \cdot 1) + (1 \cdot 1 \cdot 1) + (3 \cdot 1 \cdot 1)] = \frac{1}{4} \cdot 12 = 3$$

$$N(A_2) = \frac{1}{4} [(9 \cdot 1 \cdot 1) + (-1 \cdot 1 \cdot 1) + (1 \cdot (-1) \cdot 1) + (3 \cdot (-1) \cdot 1)] = 1$$

$$N(B_1) = \frac{1}{4} [(9 \cdot 1 \cdot 1) + (-1 \cdot (-1) \cdot 1) + (1 \cdot 1 \cdot 1) + (3 \cdot (-1) \cdot 1)] = 2$$

$$N(B_2) = \frac{1}{4} [(9 \cdot 1 \cdot 1) + (-1 \cdot (-1) \cdot 1) + (1 \cdot (-1) \cdot 1) + (3 \cdot 1 \cdot 1)] = 3$$

Dakle:

$$\Gamma_{total} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

Iz табеле карактера читамо који модови одговарају за translaciju, то су они код којих се налазе функције x, y или z у посредњој колони. Такође, за rotaciju су одговорни модви код којих се налазе R_x, R_y или R_z у посредњој колони. Ако ове модове одузмемо од Γ_{total} добићемо који су модови одговорни за vibraciono kretanje molekula.

$$\Gamma_{total} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

$$-\Gamma_{translacija} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$-\Gamma_{rotacija} = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{vibracija} = 2A_1 + B_2$$

I zaista, molekul vode ima 3 normalna moda oscilovanja, i u spektru (IC i Raman) se pojavljuju 3 linije, odnosno 3 pika od kojih svaki odgovara jednom normalnom vidu oscilovanja. Kod nekih molekula može doći do degeneracije, ako se oscilovanja vrše na istim frekvencijama. U tim slučajevima u tabeli karaktera za dati mod kod simetrijske operacije će se pojaviti broj (2,3,...) koji pokazuje koliko puta je degenerisan dati mod oscilovanja.

U Tabeli(5) dat je *doprinos po atomu*za neke simetrijske operacije, koja može biti od koristi kod rešavanja jednostavnijih slučajeva.

Tabela (5)

Simetrijska operacija	Doprinos po atomu
E	3
C_2	-1
C_3	0
C_4	1
C_6	2
σ	1
i	-3
S_3	-2
S_4	-1
S_6	0

Tabela (5)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$
Broj nepomerenih atoma*	3	1	1	3
Doprinos po atomu	3	-1	1	1
Γ	9	-1	1	3

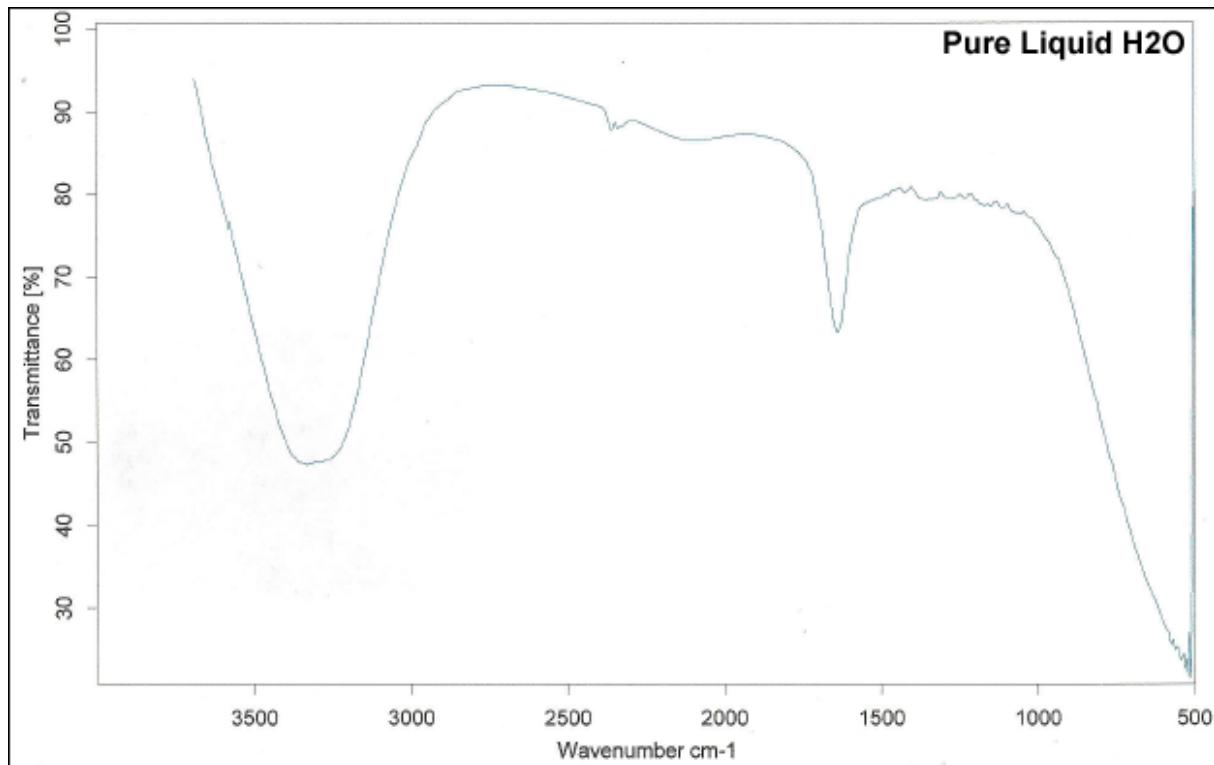
*)broj atoma koji ostaju na istom mestu u toku simetrijske operacije

Za dobijanje Γ kod ovog metoda, jednostavno treba pomnožiti doprinos po atomu sa brojem nepromenjenih atoma.

Voda spada u tačkastu grupu simetrije označene sa C_{2v} jer poseduje navedene elemente simetrije. U tabeli karaktera (en.: character tables) date tačkaste grupe navadeni su brojevi koji opisuju ponašanje vektora pomeranja atoma u molekulu u toku vibracije posle određene simetrijske operacije. Dakle, ako imamo jedinicu, znači da se ne menja smer vektora posle date simetrijske operacije, a ako se u tabeli nalazi -1, to znači da je smer vektora pomeranja atoma u molekulu suprotan od smera istog pre simetrijske operacije.

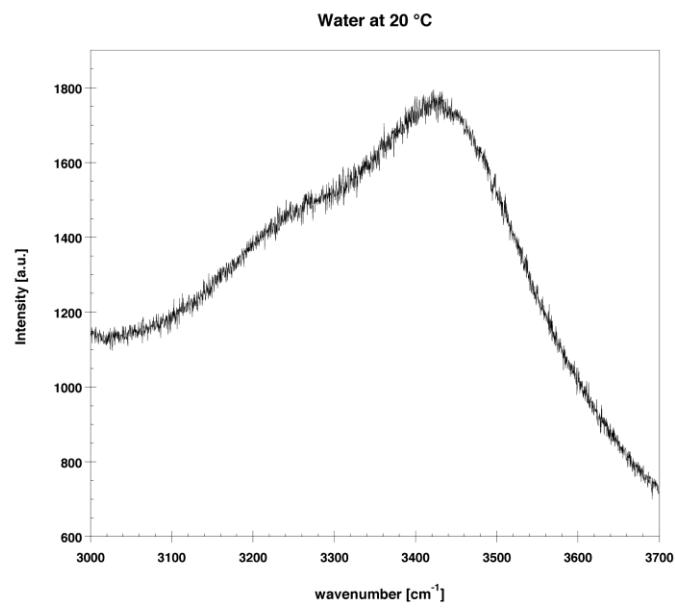
Na osnovu toga možemo tvrditi, da se prve dve vibracije na slici (2) mogu predstaviti simetrijskom oznakom (en.: symmetry labels) A_1 a treća vibracija se može predstaviti sa B_2 . U tabeli karaktera sa desne strane za A_1 nalaze se z , odnosno x^2, y^2, z^2 . Kod B_2 nalazi se y i R_z (R_z označava rotaciju oko z ose), i yz . Na osnovu ovih oznaka možemo odrediti koji su modovi Raman ili IC aktivni.

Ako naime, u tabeli karaktera za datu simetrijsku oznaku stoji prvi stepen Dekartove koordinate (x, y ili z), ta vibracija je IC aktivna. Ako imamo drugi stepen koordinate (ili koordinata), ta vibracija je Raman aktivna. Na osnovu toga možemo zaključiti, da su kod vode svi normalni modovi IC, a takođe i Raman aktivni.



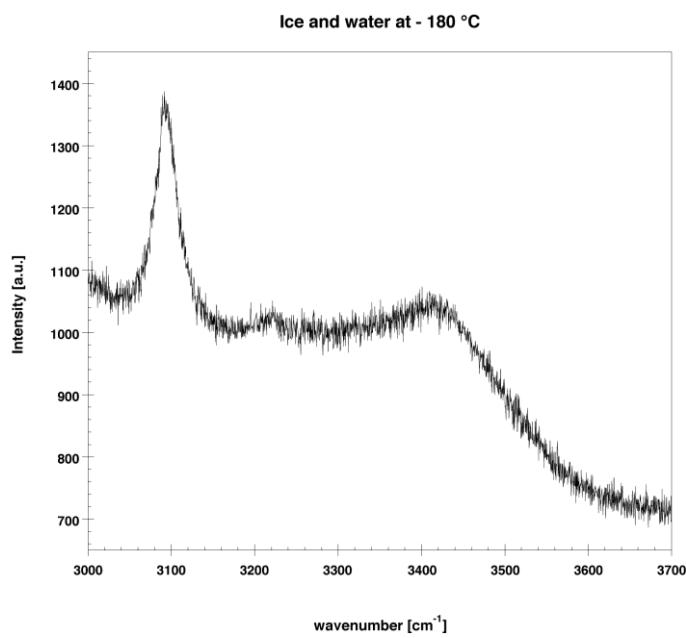
Slika(2): Infracrveni spektar vode [10]

Na apsorpcionom spektru vode na slici (2) jasno se mogu prepoznati pomenuta tri pika koji odgovaraju različitim modovima vibracije molekula vode.



Slika (4): Ramanov spektar vode na 20°C [29]

Ramanov signal tečne vode je veoma širok i menja se u zavisnosti od temperature.



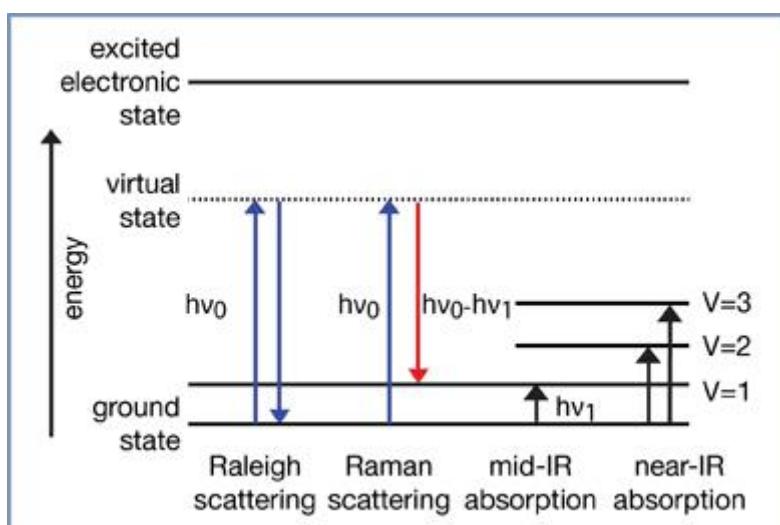
Slika(5): Ramanov spektar vode i leda na -180°C

2.4) Kvantna teorija Ramanovog efekta

U prvoj aproksimaciji energiju molekula je moguće podeliti na tri aditivne komponentepovezane sa rotacijom molekula kao celine, vibracijama atoma od kojih je građen, te pomerajima elektrona u molekulima. Pri tome se energija translacije ne uzima u obzir.Ovakva je podela moguća zbog velikih razlika u brzinama navedenih kretanja: brzineelektrona su puno veće od vibracijskih brzina, koje su opet puno veće od rotacijskih.Ako se molekul nalazi u elektromagnetskom polju (npr. obasjava se svjetlošću), mogućiprenosi energije sa polja na molekul dati su Bohrovim postulatom:

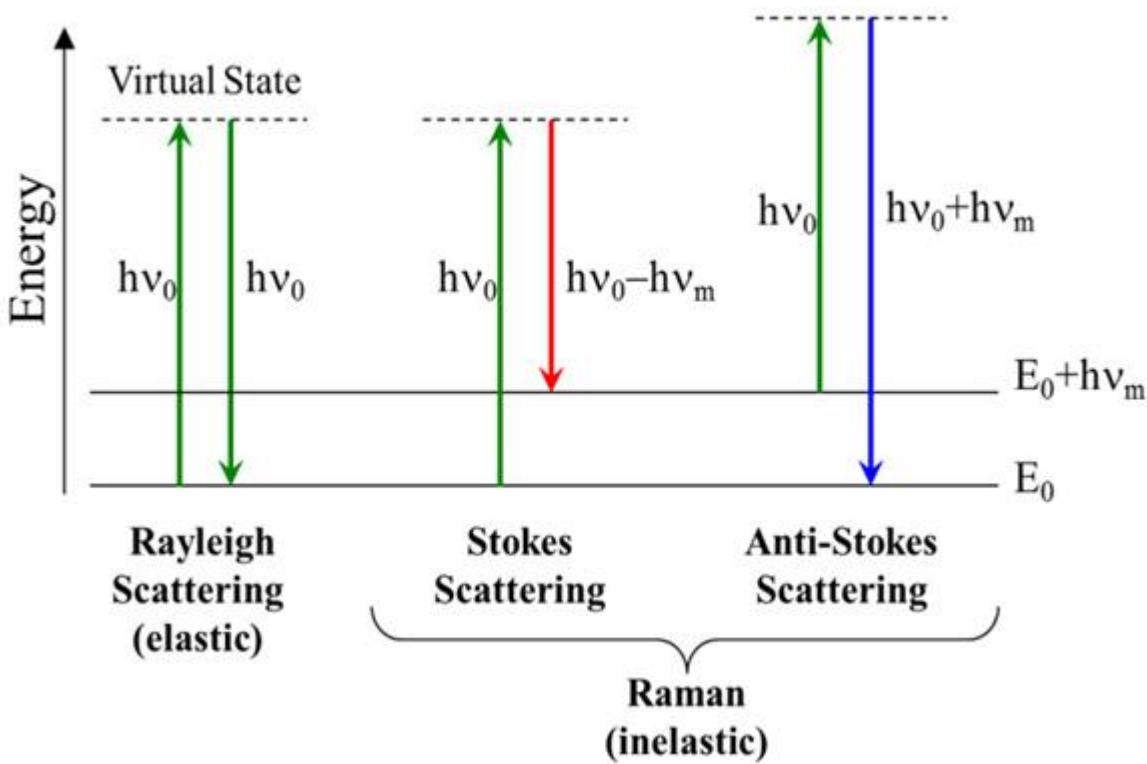
$$\Delta E = \hbar \omega$$

gde je ΔE razlika u energiji između dva kvantna stanja, $\hbar = h/2\pi$, a h je Plancova konstanta, ω frekvencija svjetlosti. Rotacioni nivoi su vrlo blizu jedan drugme pa se prelazi pojavljaju na niskim frekvencijama od 1 cm^{-1} do 10^2 cm^{-1} . Razmaci u vibracionim energijskim nivoima su nešto veći pa se takvi prelazi opažaju na nešto većim frekvencijama, ito od 10^2 cm^{-1} do 10^4 cm^{-1} . Elektronski prelazi zbog velikih razlika u energijama nivoapojavljuju se na visokim frekvencijama od 10^4 cm^{-1} do 10^6 cm^{-1} (slika 5). Vibracioni spektri se eksperimentalno opažaju kao infra-crveni (IC) spektri i Ramanovi spektri pri čemuse nastanci tih dvaju vrsta spektara u bitnome razlikuju. Izvor infra-crvenog spektra suprelazi među vibracionim stanjima molekula u osnovnom stanju dok, s druge strane, Ramanov spektar uzrokuje električna polarizacija uzrokovana vidljivom ili ultraljubičastom svjetlošću. Prilikom interakcije zračenja sa molekulima većina fotona se elastično rasprši (Rejljevo rasejanje), no prisutno je i neelastično rasejanje (Ramanovo rasejanje). Budući da je Ramanovo rasejanje za faktor $10^{-3} - 10^{-4}$ slabije od Rejljevog potrebno je upotrebiti jak izvor pobudnog zračenja (laser).



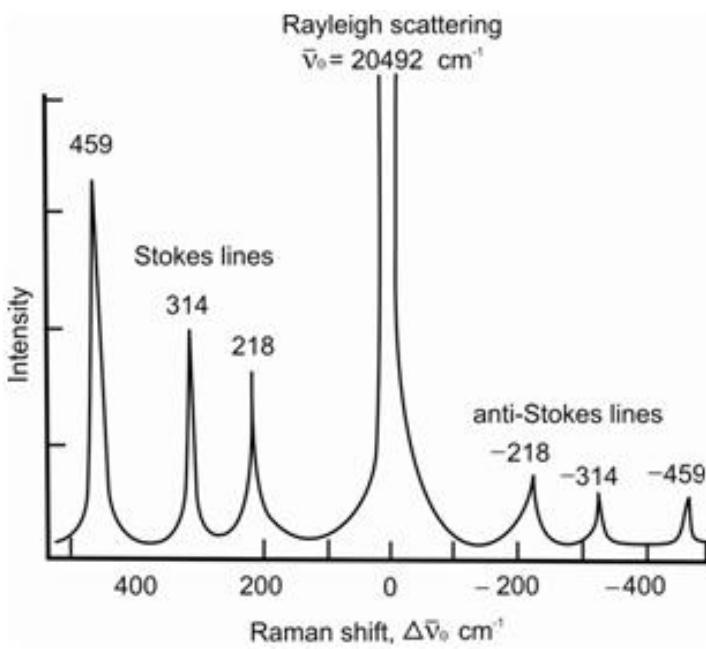
Slika (6): Dijagram energijskih nivoa različitih vibracionih prelaza [3]

Za razliku od ostalih vibracionih i rotacionih spektroskopskih metoda, temelj Ramanovespektroskopije je raspršenje pobuđivačkog zračenja na uzorku, a ne njegova apsorpcija. Ramanovo rasejanje je neelastično rasejanje koje proizilazi iz interakcije upadnogzračenja (fotona) sa električnim dipolom molekula. U terminima klasične teorije ta se interakcija može shvatiti kao smetnja u električnom polju molekula zbog koje dolazi do električne polarizacije. Kvantno mehanički gledano, rasejanje se objašnjava prelazima u virtualna stanja, koja su energijski niža od stvarnih elektronskih prelaza, pri čemu dolazi do promena u vibracionoj energiji. Virtualna stanja nisu nužno prava stacionarnavlastita stanja molekula, no podudaraju li se sa nekim od pravih vlastitih stanja tadaže reč o rezonantnoj Ramanovoj spektroskopiji [15]. Zavisno od toga, gubi li upadni foton energiju u interakciji sa posmatranim molekulom ili se pri tome njegova energija povećava razlikujemo Stoksove i anti-Stokesove linije u spektru. (Slika (7)).



Slika (7): Dijagram kvantnih prelaza za Rejljevo i Ramanovo rasejanje [1]

Stoksove linije nastaju pri pobuđenju molekula u više vibraciono stanje dok u slučaju anti-Stoksovih linija fotoni preuzimaju deo energije od molekula koja prelazi u niže vibraciono stanje. Stoks i antistoks strana spektra je simetrična, ali su linije različitog intenziteta.



Slika (8):Ramanov spektar CCl_4 korišćenjem lasera talasne dužine 488 nm[17]

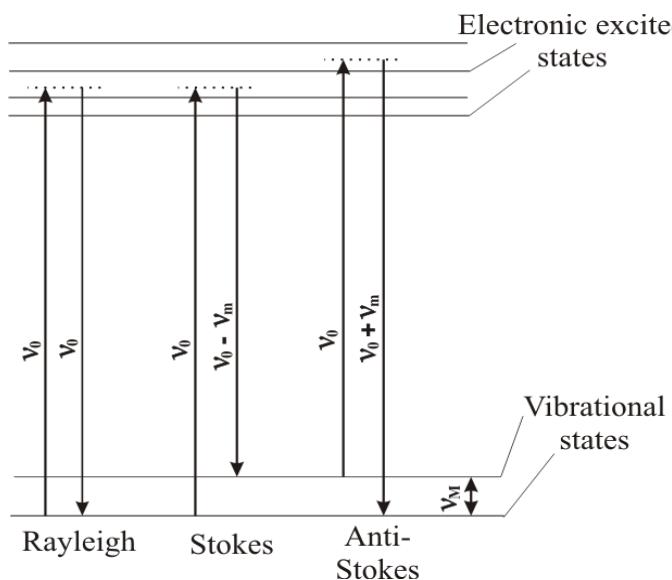
Oko 99,999% upadnih fotona u spontanom Ramanu prolazi prvo kroz elastično Rejlijevo rasejanje. Ova vrsta signala nije korisna u molekulskoj karakterizaciji. Samo 0,001% upadnog zračenja daje neelastični Ramanov signal sa frekvencijama $\bar{v}_0 \pm v$. Spontano Ramanovo rasejanje je vrlo slabo te je potrebno preduzetispecijalne mere kako bi se izdvojilo od preovladajućeg Rejlijevog rasejanja. Stoga, da bi se dobio visoko kvalitetan Ramanov spektar, koriste se zarezni filteri, podesivifilteri, laseri sa blendom, dupli ili čak trodupli spektrometrijski sistemi.

3.) Načini poboljšanja intenziteta Ramanovog signala

U cilju poboljšanja Raman spektroskopske tehnike, razni načini pripreme uzorka(koji se kasnije stavlja u kivete, iste kao za UV-Vis), osvetljavanja uzorka ili detekcijerasejanog zračenja su uvedeni kako bi intenzitet signala u Ramanovom spektru biošto bolji.[18]

3.1) Stimulisani Raman

Otkriveno je da ukoliko se uzorak ozračuje veoma jakim impulsnim laserom, dolazi dopojave fenomena „nelinearnosti“ u Ramanovom signalu. U poređenju sakontinualnim talasom koji proizvode laseri sa električnim poljem od 10^4 Vcm^{-1} laseri sa električnim poljem od 10^9 Vcm^{-1} pojačavaju korisno Ramanovo rasejanje i značajno poboljšavaju odnos signal/šum.



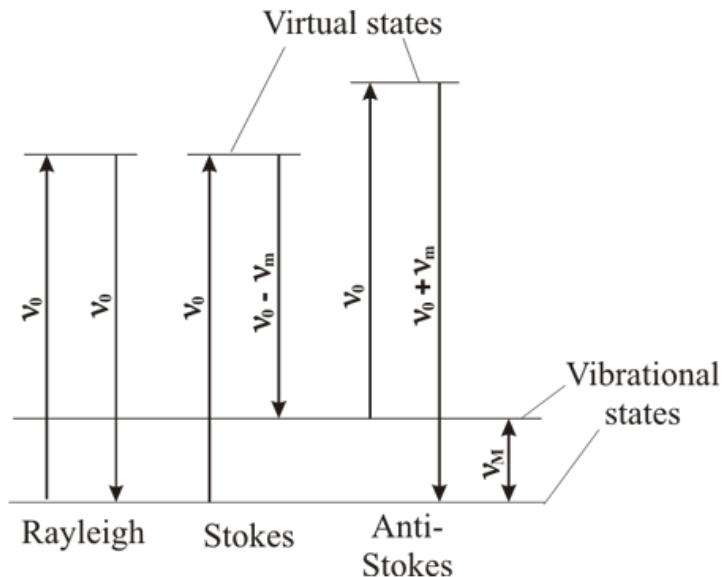
Slika (9): Šema stimulisanih Ramanovih prelaza[18]

Stimulisano Ramanovo rasejanje je primer „nelinearne“ Ramanove spektroskopije. Veoma jak laserski impuls sa jačinom električnog polja $> 10^9 \text{ Vcm}^{-1}$ transformiše do 50% celokupne energije u koherentni snop Stoksove frekvencije $\nu_0 - \nu_m$. Samo je mod ν_m koji je inače najjači u običnom Ramanovom spektru dodatno pojačan, dok su svi ostali, koji su slabiji, izbačeni. Stoksova frekvencija je toliko jaka da dovodi dosekundarnog pobuđivanja i nastajanja druge Stoksove linije frekvencije $\nu_0 - 2\nu_m$. Onaće dovesti do nastanka treće itd. Stimulisana Ramanova tehnika povećava intenzitet signala za 4-5 reda veličina u poređenju sa spontanim Ramanovim rasejanjem.

3.2) Koherentni antistoksov Raman (Coherent Anti-Stokes Raman Spectrometry – CARS)

Koherentni antistoksov Raman je još jedan tip „nelinearne“ Ramanskespektroskopije. Ovde, umesto jednog, dva veoma jaka kolinearna lasera ozračuju uzorak. Frekvencija prvog lasera je stabilna, dok se frekvencija drugog menja takođe razlika u njihovim frekvencijama tačno

odgovara frekvenciji nekog „ramanskiaktivnog“ moda od interesa, koji će se u Ramanovom spektru pokazati kao najjači signal. U ovom slučaju, kada će pik od interesa biti najviše izražen, nije potreban monohromator, već su dovoljni samo filter i detektor.

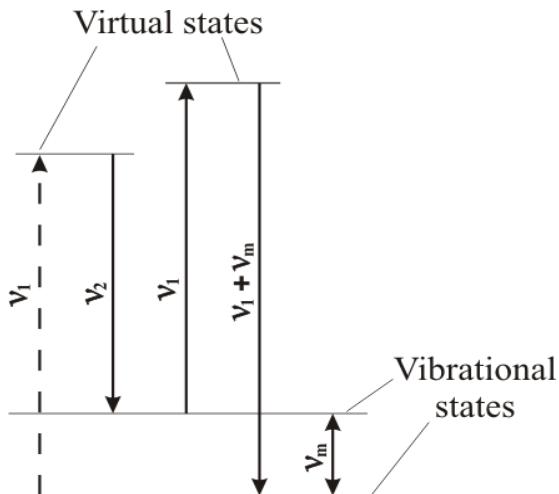


Slika (10): Šematski prikaz koherentnog Ramanovog efekta [18]

Dva laserska snopa frekvencija v_1 i v_2 ($v_1 > v_2$) intereaguju koherentno i zbogmešanja talasa dovode do jakog rasejavanja zračenja frekvencije $2v_1 - v_2$. Ukoliko jerazlika u frekvenciji između ova dva lasera, $v_1 - v_2$, jednaka frekvenciji v_m „ramanskiaktivnog“ rotacionog, vibracionog ili bilo kog drugog moda, tada dolazi do emisije jekog zračenja frekvencije $v_1 + v_m$. Drugim rečima, da bi se dobio dovoljno jeksignal, frekvencija drugog lasera mora biti podešena tako da važi jednakost: $v_2 = v_1 - v_m$. Tek tada će frekvencija zračenja biti: $2v_1 - v_2 = 2v_1 - (v_1 - v_m) = v_1 + v_m$ što je, kaošto se može zapaziti, veće od v_1 i dakle predstavlja antistoksovnu frekvenciju.

3.3) Rezonantni Raman (RR)

Mnoge supstance, naročito one obojene, mogu apsorbovati energiju laserskog snopa i dovesti do pojave fluorescencije koja predstavlja smetnju u Ramanovom spektru. Ovaj problem se najčešće javlja kada se koriste UV laseri. Međutim, pokazano je da pod određenim uslovima neki obojeni molekuli daju jako Ramanov rasejanje umesto fluorescencije. Ovaj efekat je nazvan Rezonantni Raman. Dešava se kada izabrana frekvencija lasera prevazilazi frekvenciju elektronski pobuđenih stanja i rezonuje u okviru njih. Intenzitet Ramanovih traka koje potiču odeljektronskog prelaza između ovih stanja veći je za 3-5 redova veličina. Nisu svetrake u spontanom Ramanovom spektru pojačane, već samo takozvane hromoforne grupe koje daju boju molekulu tj. najviše apsorbuju svetlost.



Slika (11): Šema rezonantnih Ramanovih prelaza [18]

Najviši intenzitet RR signala dobija se kada je frekvencija lasera jednaka prvom ilidrugom elektronskom nivou ekscitacije. Dakle, najbolji laseri su oni koji imaju mogućnost podešavanja frekvencije, mada čak i kada se frekvencija i elektrosnkinivo ekscitacije ne poklope, dobijaju se Ramanovi signali dovoljne jačine.

d) Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) i Surface-EnhancedResonance Spectroscopy (SERRS)

Ramanov signal molekula koji su adsorbovani na metalnoj površini može biti 5-6 redova većine jači od signala rasutih molekula. Prepostavlja se da je razlog tomeveća polarizabilnosti usled transfera nanelektrisanja ili hemijske veze formirane između metalne površine i molekula. Drugi razlog može biti interakcija laserskog snopa i nepravilnosti na površini metala usled koje dolazi do ekscitacije elektrona iz provodne trake i pojačanja električnog polja. Najbolji metali su srebro i zlato, koloidnih čestica ispod 20nm. Praktična upotreba SERS-a je nešto otežana usled formiranja spektara koji je dosta teško interpretirati. Ovde izuzetno treba voditi računa o fizičkim i hemijskim faktorima od kojih zavisi kako pojavljivanje linija spektra tako i njihov intenzitet. Upravo zbog ovakvih komplikacija, razvijen je SERRS koji koristi efekat pojačanja usled adsorpcije na površini i Raman Rezonanciju dajući intenzitet signala čak do 10^{14} . Spektri su laki za interpretaciju jer dosta liče na RR spektre.

4.) Neke razlike i paralelnosti IC sa Raman spektroskopijom

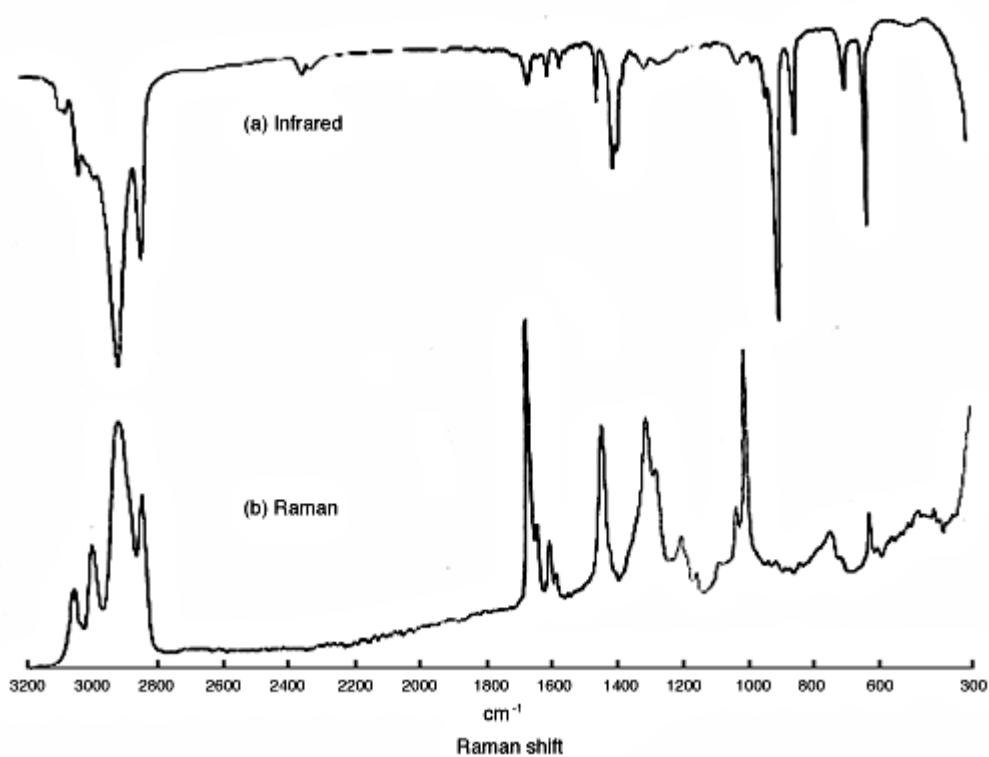
Mora prvo da se naglasi da je najbitnija razlika između Ramanove i infracrvene spektroskopije nastanak spektra. Kod IC spektara se radi o apsorpcionim spektrima, a kod Ramanovog spektra se detektuje rasejana svetlost. Kod IC spektara aktivni su oni modovi oscilovanja kod kojih se menja dipolni moment molekula, a kod Ramanovog spektra samo oni modovi oscilovanja su reprezentovani pikovima, kod kojih se menja polarizabilnost molekula, odnosno njegovog elektronskog oblaka. Neki modovi oscilovanja mogu biti samo Raman aktivni ili samo IC aktivni, ili pak mogu se pojaviti u oba spektra. Zbog toga se i ovi spektri nazivaju komplementarnim.

U sledećoj Tabeli(7) su navedene osnovne razlike između Raman i IC spektroskopije[6]:

Tabela (7)

	Raman	IC
1	Nastaje zbog rasejanja svetlosti na vibrirajućim molekulima.	To je rezultat apsorpcije svetlosti od strane vibrirajućeg molekula.
2	Vibracija je Raman aktivna ako prouzrokuje promenu polarizabilnosti.	Vibracija je IC aktivna, ako postoji promena dipolnog momenta u toku vibracije.
3	Molekul ne mora posedovati dipolni moment.	Hemispska veza mora da ima svojstva električnog dipola.
4	Voda se može koristiti kao rastvarač	Voda ne može da se koristi kao rastvarač zbog intenzivne apsorpcije
5	Uzorak za snimanje ne zahteva posebnu preparaciju.	Potrebna je posebna priprema uzorka.
6	Daje indikaciju kovalantnog karaktera u molekulu.	Ukazuje na jonski karakter u molekulu.
7	Troškovi instrumentacije su relativno visoki.	Relativno jeftina instrumentacija.

Na sledećoj Slici(11) dat je IC i Raman spektar stiren-butadien kaučuka. Prepoznatljiva je komplementarnost ova dva spektra. Najčešće se analiza ovih spektara radi uporedno jer se na taj način može dobiti puna informacija o molekulima ispitane supstance.

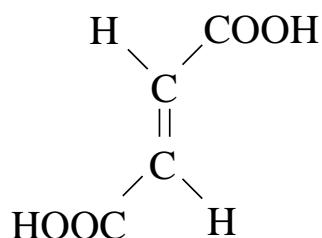


Slika (12): *Raman i IC spektar stiren-butadien kaučuka[9]*

Na Slici (12) mogu se prepoznati pikovi u IC i u Ramanovom spektru koji odgovaraju istim frekvencijama, a i primećuju se razlike u nekim intenzitetima odnosno frekvencijama, jer naravno, nisu svi modovi oscilovanja takođe IC i Raman aktivni.

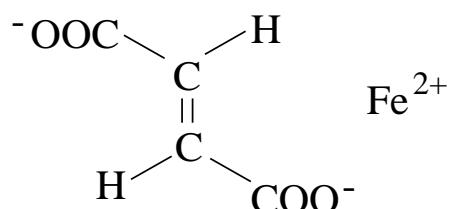
5.) Šta je ferofumarat?

Ferofumarat (Ferrous Fumarate ili iron(II)-fumarate) je jedinjenje fumarne kiseline i dvovalentnog gvožđa i predstavlja fini crvenkastosmeđi prah, teško rastvoran u vodi i vrlo teško rastvoran u alkoholu. Teško se topi i stabilan je i preko 200 C. Fumarna kiselina je trans-1,2-etilendikarboksilna kiselina, racionalne formule C₄H₄O₄. Strukturalna formula fumarne kiseline je prikazana na slici. [19]



Slika(13): *Strukturalna formula fumarne kiseline* [20]

S obzirom da je ferofumarat jedinjenje fumarne kiseline i gvožđe(II) jona u literaturi [gvožđe3] je poznata opšta formula kojom se prikazuje ovo jedinjenje:

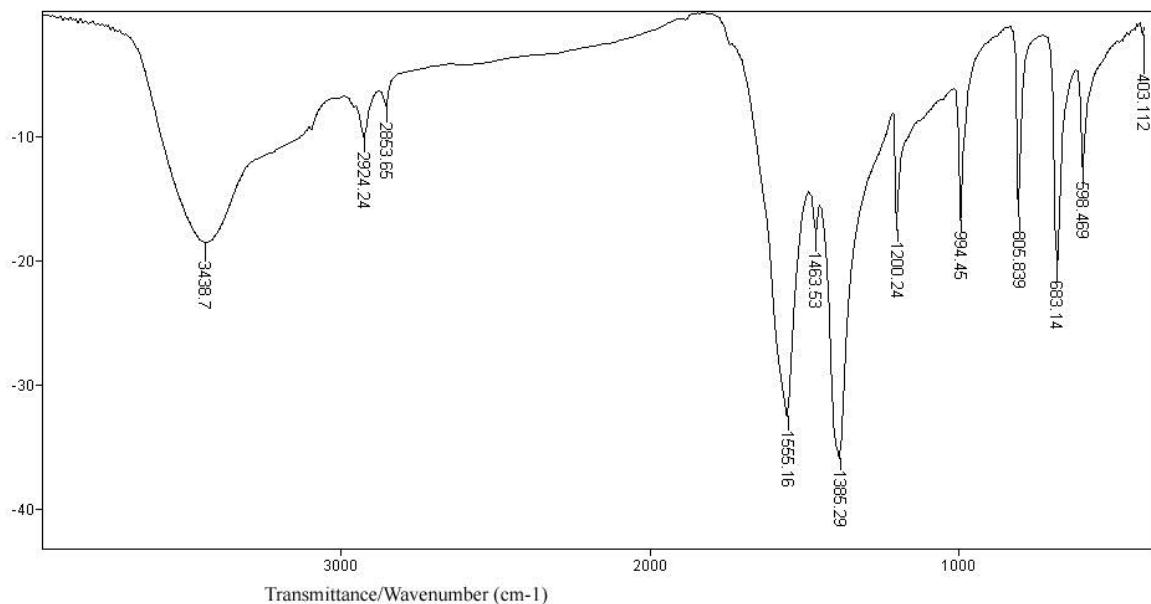


Slika(14): *Opšta formula ferofumarata* [21]

Međutim, o kakvoj se zaista strukturi radi, da li o polimernoj (makromolekularni lanac) ili cikličnoj strukturi nema tačnih podataka. Zato je u cilju pokušaja definisanja strukture urađena FT-IC spektroskopska analiza i analiza Ramanovog spektra ferofumarata.

Nedostatak gvožđa u organizmu odn. sideropenična anemija i pored visoke razvijenosti medicinske i farmaceutske nauke predstavlja ozbiljan zdravstveni problem, kako u humanoj, tako i u veterinarskoj medicini. Najčešći uzroci koji dovode do ovakvog stanja su: poremećaj sinteze hemoglobina, fiziološki poremećaj apsorpcije gvožđa unetog hranom, neadekvantna ishrana, kao i povećana potreba organizma za gvožđem u stanjima rasta, menopauze, graviditeta, laktacije, hemoragije i povećano deponovanje gvožđa kao posledica infektivnih i

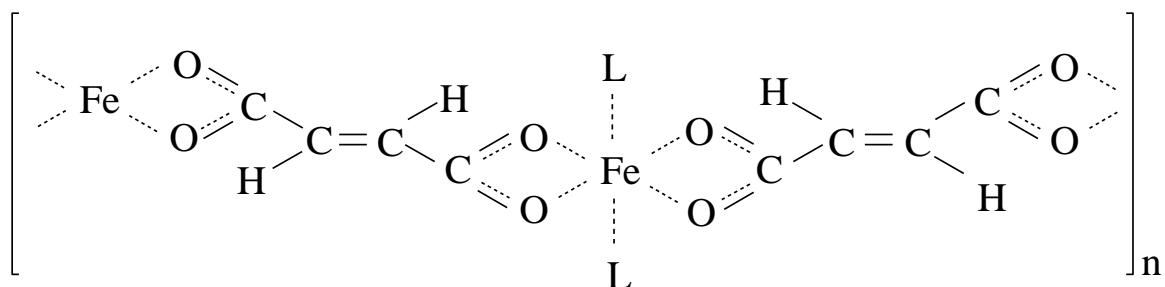
drugih oboljenja. Za oralnu terapiju upotrebljavaju se preparati koji sadrže soli dvovaljetnog gvožđa kao ferosulfat, ferofumarat, feroglukonat, ferolaktat, feroglutamat itd., među kojima najširu primenu ima ferofumarat. Ferofumarat je danas u vrlo širokoj primeni zbog svojih dobrih svojstava kao što su dobra apsorpcija u organizmu i mala toksičnost. Dobra apsorpcija u organizmu proistiće od fumarne kiseline koja je intermedijer u ciklusu trikarboksilnih kiselina i kao takva je veoma rasprostranjena u živim organizmima [19].



Slika (15): FT-IR spektar ferofumarata[22]

Prisustvo trake na oko 3400 cm^{-1} sa slabim prevojem na nižefrekventnoj strani oko 3200 cm^{-1} u spektru ferofumarata ukazuje na eventualno koordiniranu vodu (L) sa centralnim jonom.

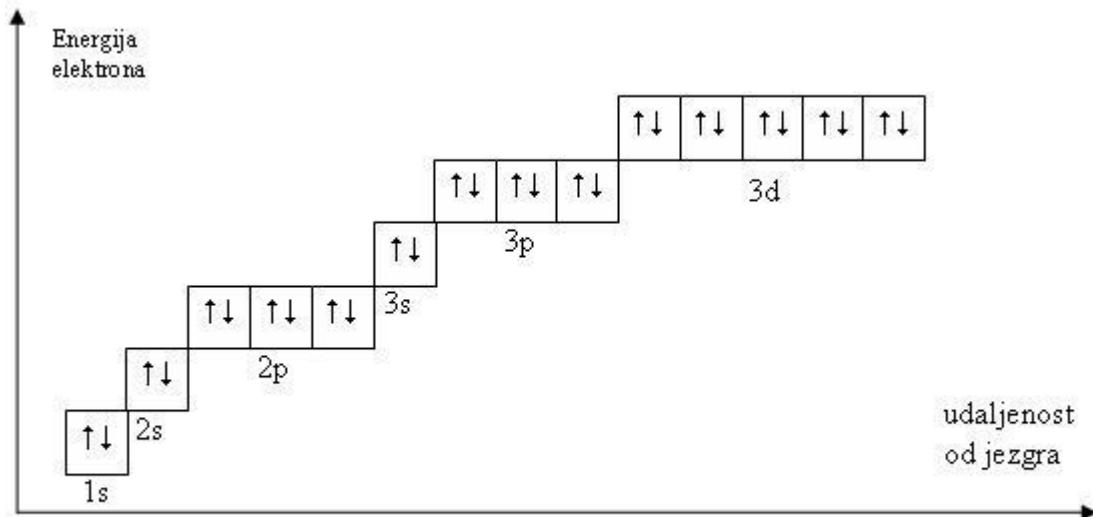
Na osnovu celokupne analize FT-IC spektara [21] može se prepostaviti da fero fumaratu više odgovara polimerna makromolekulska struktura. Prepostavka ove strukture prikazana je sledećom hemijskom formulom:



Analizom magnetnih merenja [19] došlo se do zaključka da je dvovalentno gvožđe u ferofumaratu najverovatnije „smešteno” u izduženi oktaedarski koordinacioni poliedar, jer izračunata vrednost najviše odgovara magnetnom momentu koji potiče od dva nesparena elektrona gde je uzet u obzir i ideo orbitalnog magnetnog momenta. Još se može zaključiti da se u ovom kompleksu radi o niskospinskom gvožđu(II). Analizom infracrvenog spektra došlo se do zaključka da u ferofumaratu fumarat (deprotonovana fumarna kiselina, $C_4H_2O_4$) pretstavlja tetradentatni ligand kod kojeg su oba karboksilna jona koordinovana asimetrično bidentatno sa jonima gvožđa(II), tj. kod kojeg nisu jednake dužine veza $Fe - O^1$ i $Fe - O^2$ u karboksilnim jonima. Na taj način fumarati premošćuju (povezuju) jone gvožđa Fe^{2+} i gradi se makromolekularni lanac. Zato se zaključuje da ferofumarat ima polimernu strukturu. Dielektrična merenja i rezultati koji su izračunati iz njih posredno nam potvrđuju zaključak da se radi o polimernoj strukturi.

6.) Elektronske konfiguracije Fe^{2+} kompleksa

Na Slici(16) je prikazan redosled energijskih nivoa slobodnih atoma do 3d orbitale[23].



Slika (16): Redosled energijskih nivoa kod slobodnih atoma do 3d orbitale

Atom gvožđa u nejonizovanom stanju ima 26 elektrona ($_{26}Fe$), dakle Fe^{2+} ima 24 elektrona, koji su u slučaju slobodnog jona raspoređeni po energetskim nivoima na sledeći način:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ dakle, elektronska konfiguracija valentnog nivoa je d^6 .

Kod Fe^{2+} imamo 2 elektrona manje, koji su raspoređeni na sledeći način:

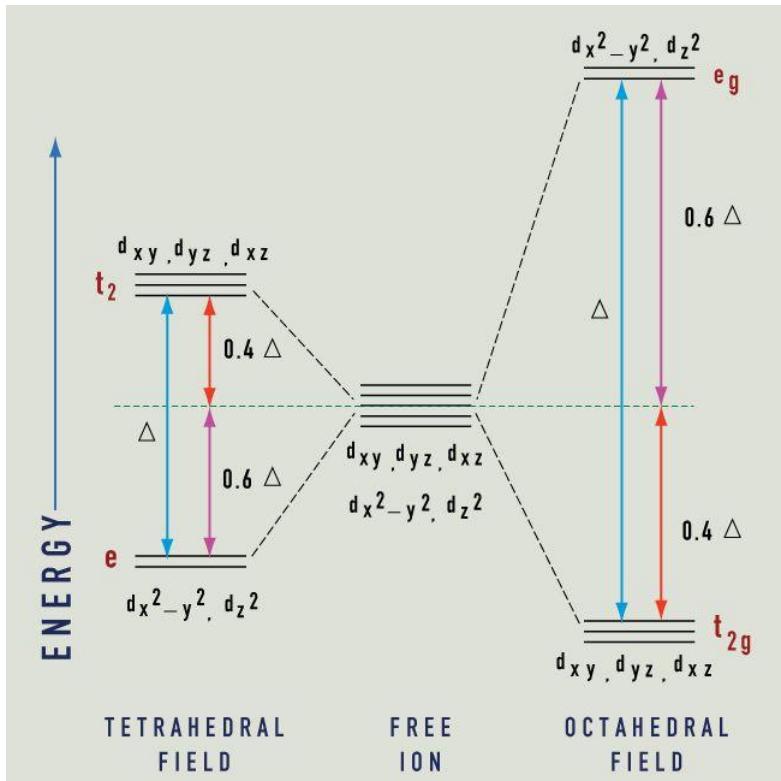
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

Kao što je ranije napomenuto, kod ferofumarata, na osnovu analize IC spektara i magnetnih merenja prepostavlja se izduženo oktaedarsko okruženje centralnog jona (Fe^{2+}) ovog kompleksa.

Podelu kompleksa na osnovu magnetnog momenta centralnog jona na niskospinske (najveći moguć broj sparenih elektrona, tj. mali magnetni moment) i visokospinske (najveći mogući broj nesparenih elektrona, tj. veliki magnetni moment), možemo objasniti na osnovu teorije ligandnog polja. Teorija ligandnog polja uzima u obzir promene u centralnom jonu izazvaneblizinom liganda. U slobodnom jonu d-orbitale imaju jednaku energiju i one su petostrukodegenerisane. Pod uticajem liganda njihova se degeneracija ukida, a njihov energijski nivo se cepa na dva ili više nivoa zavisno od razmeštaja liganda. Oblik hibridizacije i strukturu kompleksa određuje u osnovi elektronska struktura centralnog jona, ali i priroda liganda.[19]

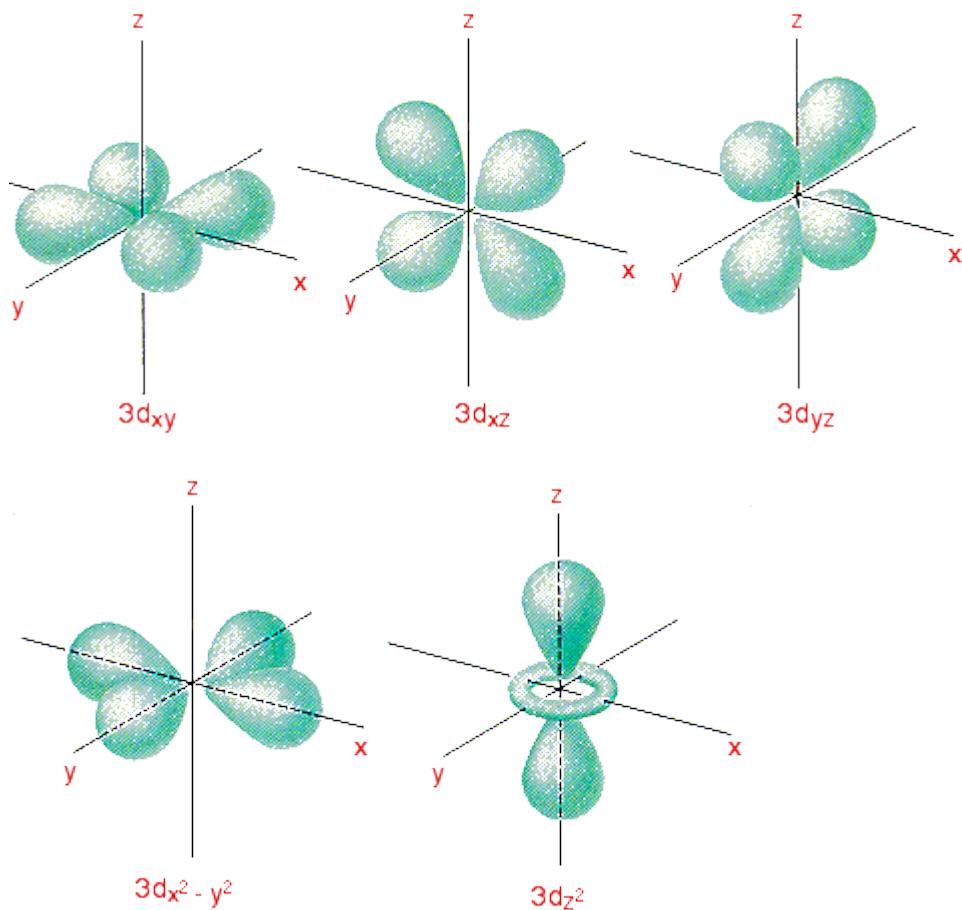
Nastaje cepanje d-orbitala na niži triplet i viši dublet (Slika (17)). Razlika u energiji između višeg i nižeg nivoa zove se rascep ili cepanje d-nivoa u oktaedarskom kristalnom polju i označavamo je sa Δ .

Na osnovu rezultata istraživanja magnetnih svojstava [12] nađeno je da su ovi kompleksi dijamagnetični, tj. u osnovnom stanju d -elektroni su spareni. U ligandnom polju, usled elektrostatickog odbijanja između liganada i d -orbitala centralnog metalnog jona, raste energija degenerisanih d -orbitala i nastaje pet pobuđenih, degenerisanih d -orbitala.



Slika(17): Cepanje d nivoa u tetraedarskom i oktaedarskom polju [11]

Kada je prostorni raspored liganada oktaedarski, kao što je slučaj sa kompleksima kobalta, ligandno polje jače deluje na orbitale koje se nalaze duž x, y i z osa, tj. elektroni u $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} orbitalama (E_g simetrije) moraju imati veću energiju od elektrona u ostale tri orbitale: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (T_{2g} simetrije). Drugim rečima: d -orbitale pod uticajem oktaedarskog ligandnog polja cepaju se na dublet sa višom energijom (e_g -dvostuko degenerisani par (e) simetričnih (g) orbitala) i triplet sa višom energijom (t_{2g} -trostruko degenerisani trio (t) simetričnih (g) orbitala). [12]



Slika (18): *Oblik hibridnih 3d orbitala* [13]

U oktaedarskom ligandnom polju dolazi do cepanja orbitala na dva degenerisana energetska nivoa. Njima odgovara jedna linija u apsorpcionom spektru, koja nastaje prelazom elektrona iz t_{2g} u e_g nivo. Kako prilikom krivljenja simetrije nastaje više spektralnih linija, očigledno je da mora postojati više energetskih nivoa koji su nastali daljim cepanjem degenerisanih nivoa t_{2g} i e_g . [12]

Istraživanjem d -dspektara nađeno je da, broj $d-d$ traka zavisi od broja d -elektrona i centralnog jona, kao i od prostornog rasporeda donor atoma. Energija $d-d$ prelaza nije jednaka za sve kompleksne datog jona, već zavisi od prirode donor atoma.

Tabela (8): $d-d$ prelazi kod kompleksa sa oktaedarskom simetrijom[12]

<i>Broj d-elektrona</i>	<i>Broj prelaza (dozvoljeni po spinu)</i>	<i>Osnovno stanje</i>	<i>Pobuđeno stanje</i>
d^1	1	$3T_{2g}$	$2 E_g$
d^4	1	$5E_g$	$5 T_{2g}$
d^6	1	$5T_{2g}$	$5 E_g$
d^9	1	$2E_g$	$2 T_{2g}$
d^2	2	$3T_{1g}$	$3 T_{2g}, 3 T_{1g}$
d^3	3	$4A_{2g}$	$4 T_{2g}, 4 T_{1g}(2 \times)$
d^7	2	$4T_{1g}$	$4 T_{2g}, 4 T_{1g}$
d^8	3	$3A_{2g}$	$3 T_{2g}, 3 T_{1g}(2 \times)$

7.) Merenje

7.1) Ramanov spektroskop tipa Thermo Scientific DXR Raman Microscope

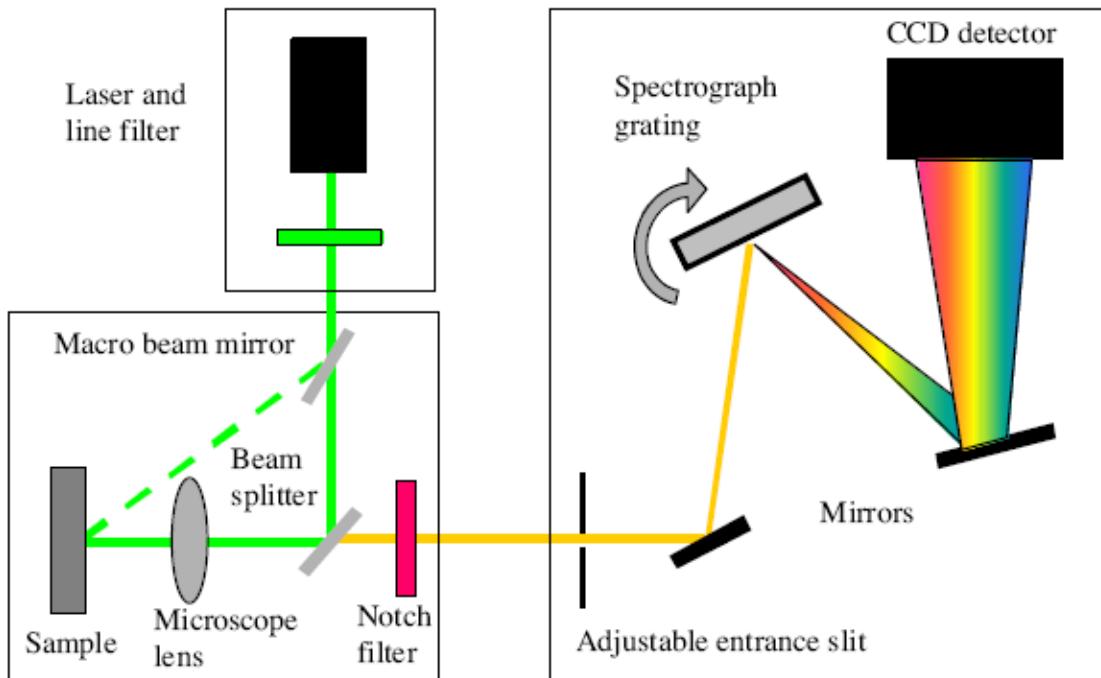
Merenje je izvršeno pomoću uređaja Thermo Scientific DXR Raman Microscope na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Merenja su izvršena 15. maja 2014. Navedeni uređaj poseduje laser talasne dužine 532nm kao izvor pobuđivačkog zračenja i CCD kameru kao detektor. Ima dve difrakcione rešetke:900 i 1800 zareza po milimetru, od kojih je u toku merenja korišćena rešetka od 900 zareza/mm. Korišćena snaga lasera je 4.0 mW, vreme ekspozicije 10 s, otvor (blenda) spektrograфа je oblika uzanog pravougaonika dužine 50 μm (spectrograph aperture 50 μm slit).

Ramanovi spektrometri su načinjeni tako, da filtriraju Rejljevo rasejanje, jer od milion fotona samo se jedan rasejava Ramanovim rasejanjem. U Ramanovom spektru se prikazuje relativni intenziteti rasejane svetlosti u funkciji od razlike talasnog broja rasejane svetlosti i upadne (pobuđivačke) svetlosti. Takvi talasni brojevi se često nazivaju *Raman shift* i izražavaju se u cm^{-1} .



Slika (19): *Thermo Scientific DXR Raman Microscope*

Merenje je vršeno pri atmosferskom pritisku i pri sobnoj temperaturi. Optički put zraka ja dat na Slici (20).



Slika (20): *Optički put zraka* [24]

Laserska svetlost iz izvora (diodnog laseratalasne dužine 532 nm) preko sistema ogledala i sočiva pada na uzorak. Maksimalna snaga lasera je 10mW i menja se po koraku od $0,1\text{mW}$. Pre merenja uređaj treba fokusirati pomoću točkića za poketni predmetni sto i džojsistikom za fino pomeranje. Mikroskop postavljen iza predmetnog stočića pored toga što omogućava posmatranje uzorka, snabdeven je kamerom, tako da postoji mogućnost slikanja čestica koje se snimaju. Dubina do koje ovaj uređaj može snimati je $2\mu\text{m}$. Posle filtriranja Rejljevog zračenja rasejano zračenje, preko podesivog ulaznog prozora i ogledala, pada na rešetku spektrograфа. Tako distribuirana svetlost pada na detektor (CCD kameru), koji je povezan sa računarom i automatski prikazuje dobijeni spektar. Fabrički softver omogućuje analizu dobijenog spektra, ali i prebacivanje podataka i analizu u nekom drugom programu. Pozadinsko zračenje (šum) se snima u zadatim periodima i automatski se uračunava, odnosno oduzima od spektra.

7.2.) Rezultati merenja

Prikazani su pikovi iznad jačine relativnog intenziteta 10 u tabelama iza odgovarajućeg spektra i takođe označene na spektru.

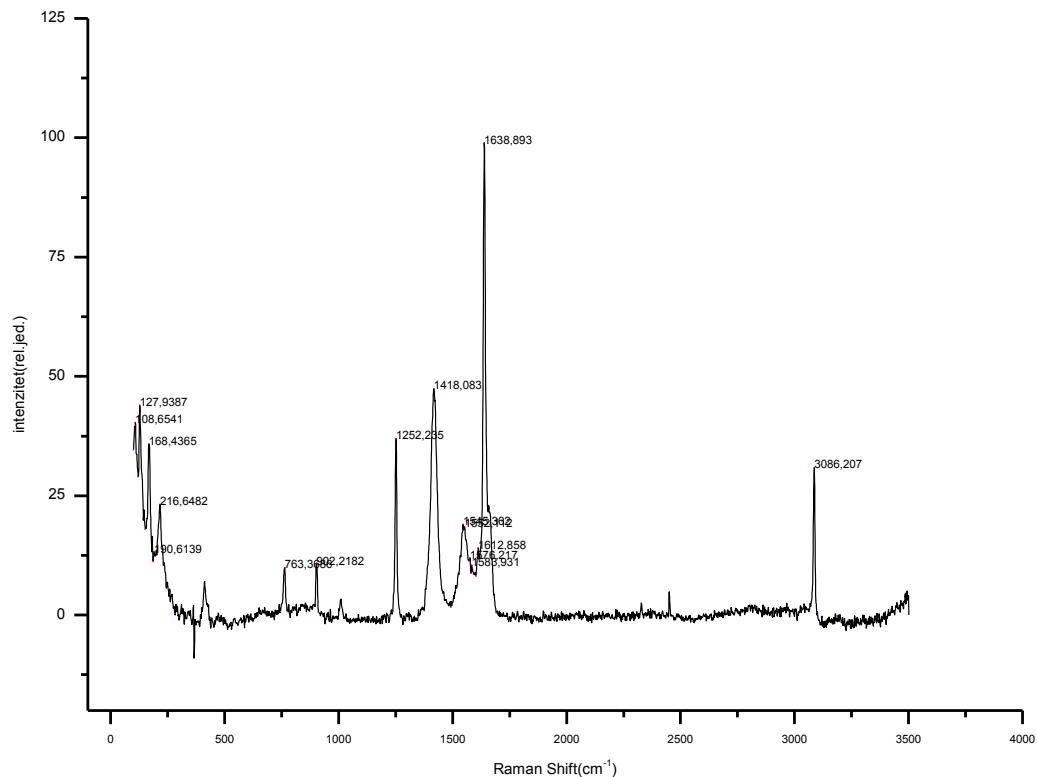


Tabela (9)

redni br.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	intenzitet(rel.jed.)
1	108,6541	40,40738
2	127,9387	43,96884
3	168,4365	35,87924
4	190,6139	13,29416
5	216,6482	23,25524
6	763,3686	9,95482
7	902,2182	10,76187
8	1252,235	36,99744
9	1418,083	47,41632
10	1545,362	19,05249
11	1552,112	18,57225
12	1576,217	11,9807
13	1583,931	10,52866
14	1612,858	14,07844
15	1638,893	98,93742
16	3086,207	30,96756

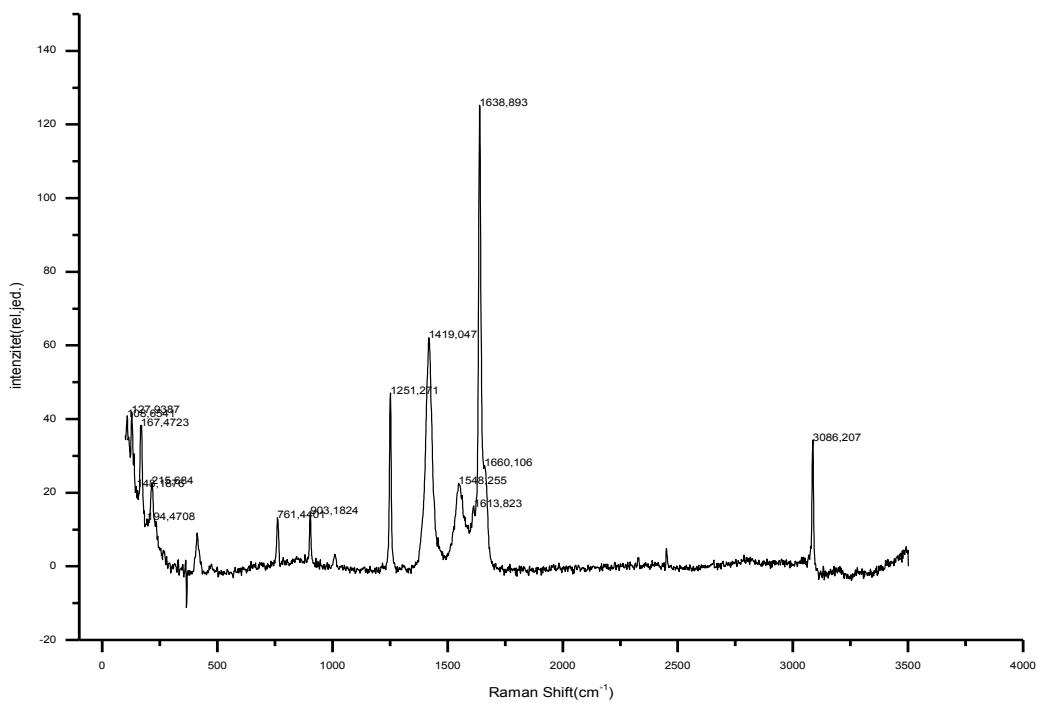


Tabela (10)

redni br.	ν (cm ⁻¹)	intenzitet (rel.jed.)
1	108,6541	40,87343
2	127,9387	42,00188
3	148,1876	21,7206
4	167,4723	38,37152
5	194,4708	12,89068
6	215,684	22,46476
7	761,4401	13,15387
8	903,1824	14,34759
9	1251,271	47,04706
10	1419,047	62,06843
11	1548,255	22,56744
12	1613,823	16,40274
13	1638,893	125,2969
14	1660,106	27,47742
15	3086,207	34,31532

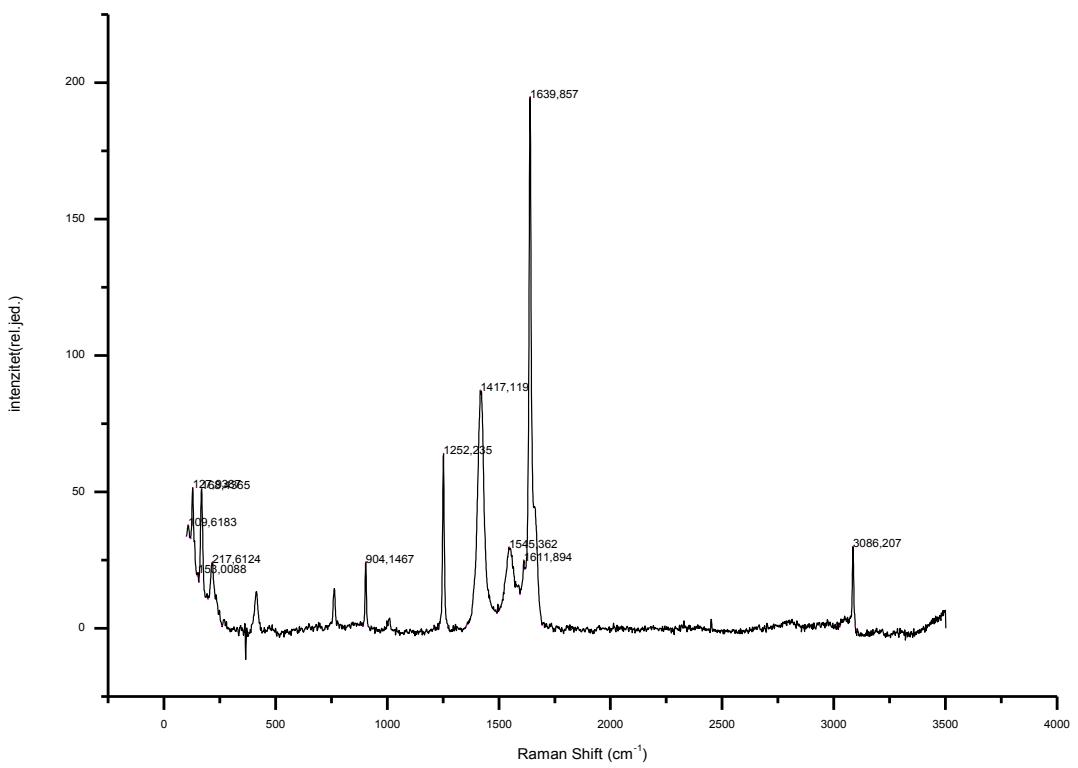


Tabela (11)

redni br.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	intenzitet(rel.jed.)
1	109,6183	37,83652
2	127,9387	51,6412
3	153,0088	20,53759
4	168,4365	51,2618
5	217,6124	24,22982
6	904,1467	24,2406
7	1252,235	63,9845
8	1417,119	87,25418
9	1545,362	29,83448
10	1611,894	24,98341
11	1639,857	194,8237
12	3086,207	30,0679

8.) Analiza rezultata

Dobijeni rezultati za talasne brojeve (odnosno Raman Shift) se neznatno razlikuju jedan od drugog, što znači da je korišćen uzorak dovoljno homogen po sastavu. Pojavljuje se međutim, razlika u relativnim intenzitetima, što se može objasniti na osnovu orientacije kristalita u odnosu na upadni zrak. Pošto se laserski snop može fokusirati na veoma malu površinu, u zavisnosti od lokalne orijentacije kristalita rasejana svetlost u manjoj ili većoj količini će se kretati baš u pravcu objektiva spektro-mikroskopa, i na taj način mogu nastati eventualne razlike u intenzitetima pikova u spektru.

Na osnovu literature [28] možemo zaključiti da pik najvećeg intenziteta, na 1640 cm^{-1} je prouzrokovana valencijom vibracijama molekula vode, a deformacione vibracije molekula H_2O se javlja na 3085 cm^{-1} . Maksimum na ovom mestu (3085 cm^{-1}) može biti prouzrokovana i valentnim vibracijama $\nu(=\text{CH})$, pošto se u slobodnom ligandu ova traka javlja na 3083 cm^{-1} . Na 1612 cm^{-1} i na oko 1657 cm^{-1} se nalaze dva pika koji su maskirani intenzivnim deformacionim vibracijama vode na 1639 cm^{-1} . Pik na 1657 cm^{-1} bi mogla biti posledica valencione vibracije $\text{C}=\text{O}$ iz karboksilne grupe. Simetrični i asimetrični valencijoni vibracijama $\nu(\text{C}-\text{O})$ odgovaraju trake na 1551 cm^{-1} i na oko 1380 cm^{-1} , ali ova poslednja se ne može jasno uočiti zbog intezivne trake uzrokovane valencijom vibracijama $\nu(\text{C}-\text{O})$ na 1417 cm^{-1} . Deformaciona vibracija C-H u ravni $\delta(\text{CH})$ se pojavljuje u spektru na 1254 cm^{-1} srednje jačine, dok se ova deformaciona vibracija u IC spektru javlja u oblasti $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ i slabijeg je intenziteta. Deformaciona vibracija van ravni $\gamma(=\text{CH})$ u IC spektru ferofumarata javlja se na 994 cm^{-1} a u spektru fumarne kiseline ista traka se pojavljuje na 1011 cm^{-1} . U Ramanovom spektru ova traka se javlja na 1011 cm^{-1} ali je mnogo slabijeg intenziteta nego u IC spektrima.

Kako dati IC spektar [19] nije sniman u dubokoj IC oblasti (ispod 500 cm^{-1}) u kojoj se mogu očekivati trake valentnog oscilovanja metal-ligand atoma, to se iz datog spektra ne može ništa komentarisati o pitanju koordinacije Fe(II) jona u ispitivanom kompleksu. Rezultati identifikovanih traka iz datog infracrvenog spektra i Ramanovog spektra ferofumarata prikazani su u Tabeli 12.

Tabela (12)

Vrsta vibracije	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ FT-IR	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ Raman
$\nu(\text{OH})$	3412	-
$\nu(=\text{CH})$	3094	3085
$\gamma(=\text{CH})$	994	1011
$\nu_a(\text{COO}^-)$	1555	1612
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1384	~ 1384

U Ramanovom spektru ferofumarata postoje pikovi ispod 500 cm^{-1} , koji nedostaju u Ramanovom spektru fumarne kiseline. Ovi pikovi odgovaraju vibracijama centralnog jona gvožđa i atoma liganada.

Simetrične valencione vibracije $\text{Fe}^{2+} - \text{O}$ i/ili $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$ veza javljaju se na $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Deformacione vibracije na $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, i one su veoma osetljive na (ne)uređenost bliskog okruženja centralnog jona, a njihova širina sadrži informacije o bliskom okruženju date hemijske veze. Libracioni modovi (orientacione vibracije) javljaju se u oblasti $150\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. U našem spektru javljaju se linije (sa intenzitetima koji se ne mogu zanemariti) na 217 cm^{-1} , 168 cm^{-1} , 127 cm^{-1} i još jedna široka traka takođe slabog intenziteta na 413 cm^{-1} . Na osnovu literaturе [19], [29], i [30] pretpostavlja se da ovi maksimumi odgovarju $\text{Fe} - \text{O}$ vezama. Ne znamo, međutim, da li je kiseonik u toj vezi $\text{Fe} - \text{O}$ iz vode ili iz karboksilne grupe.

9.) Zaključak

Na ovom mestu moramo naglasiti prednosti Ramanove spectroskopije u odnosu na IC spektroskopiju, što je u glavnom sadržano u tome da se Ramanovi spektri mogu smimiti i u spektralnim oblastima u kojima IC već ne daje korisne rezultate.

Na osnovu iznetih rezultata se zaljučuje da merenja potvđuju oktaedarsko ukruženje centralnog Fe^{2+} jona u ferrofumaratu što je pretpostavljeno magnetnim i električnim merenjima. Prepostavlja se, takođe, da je prisutna voda koordinovana, ali o koordinaciji molekula vode se ne možemo ništa konkretno zaključiti na osnovu iznetih rezultata.

10.) Literatura

- [1] <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering/>
- [2] <http://astro.kent.ac.uk/facilities/raman.htm>
- [3] http://archive.nrc-cnrc.gc.ca/obj/ibd/images/spectroscopy/spec_raman_1-en.jpg
- [4] http://ckw.phys.ncku.edu.tw/public/pub/Notes/Mathematics/GroupTheory/Tung/Powerpoint/ChemSoc/CharacterMaps/whatsa_character_table.htm
- [5] <http://www.webqc.org/symmetry.php>
- [6] <http://www.chemvista.org/ramanIR4.html>
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_character_tables_for_chemically_important_3D_point_groups
- [8] http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_110-17-8_Raman.htm
- [9] <http://www.ijvs.com/volume1/edition5/section1.html>
- [10] <http://www.brandon-russell.com/nanostructures.shtml>
- [11] <http://www.webexhibits.org/causesofcolor/6AA.html>
- [12] <http://maturski.org/HEMIJA/Apsorpcioni-spektri-organskih-reagenasa2.html>
- [13] <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/complexions/colour2.html>
- [14] A comprehensive spectroscopic study of synthetic Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ and Al³⁺ copiapite by Raman, XRD, LIBS, MIR and vis–NIR W. G. Kong,^{a,b*} Alian Wang,^b John J. Freeman^b and Pablo Sobron^b , Journal of Raman Spectroscopy, 27.september 2010.
- [15] Ramanova spektroskopija strukturnih faznih prijelaza u barijevom titanatu (BaTiO₃), diplomski rad, Jelena Vukajlović Pleština, Zagreb, 2010.
- [16] Eksperimentalne vežbe iz atomske fizike, Dr Ivan Janić, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 1976.
- [17] <http://www.expertsmind.com>
- [18] <http://www.princetoninstruments.com/>
- [19] Strukturno istraživanje novosintetizovanog polikristalnog kompleksa gvožđe(II)-fumarata, diplomski rad, Tanja Džomić, 2005.
- [20] <http://en.wikipedia.org>
- [21] Dielectric and structural properties of iron- and sodium-fumarates, Sonja Skuban / Tanja Džomić / Agneš Kapor / Željka Cvejić / Srđan Rakić, University of Novi Sad, 2005.

[22] Polikristalni polimerni kompleks gvožđe (II) fumarata i postupak za njegovo dobijanje, Ljubiša Nikolić, Vesna Nikolić, Mihajlo Stanković, Dragan Cvetković, Agneš Kapor, Milorad Cakić, Tehnološki fakultet, Leskovac, Patentni zahtev 2006

[23] <http://pripreme.blog126.fc2.com/>

[24] <http://www.sas.upenn.edu>

[25] Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy, Slobodan Šašić, 2008 by John Wiley & Sons, Inc.

[26] Primena uređaja Cenrtice MMS Raman spektrometra u ispitivanju strukture materijala, master rad, Mirjana Dimitrijevska, 2011.

[27] Applications of Group Theory to the Physics of Solids, M. S. Dresselhaus, 8.510J, 6.734J, Spring 2002

[28] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-bio.html

[29] <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/13371.pdf>

[30] Raman study of MgCr₂O₄–Fe₂+Cr₂O₄ and MgCr₂O₄–MgFe₂ synthetic series: the effects of Fe²⁺ and Fe³⁺ on Raman shifts, Davide Lenaz • Vanni Lugh, Published online: 24 March 2013

[31] Selecting Characteristic Raman Wavelengths to Distinguish Liquid Water, Water Vapor, and Ice Water, Sun-Ho Park and Yong-Gi Kim, Department of Physics, Kongju National University, Gongju 314-701, Korea, Dukhyeon Kim*, Hai-Du Cheong, Won-Seok Choi, and Ji-In Lee, Division of Cultural Studies, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea, 2010. September.

[32] Reference database of Raman spectra of biological molecules, Joke De Gelder, Kris De Gussem, Peter Vandenabeele* and Luc Moens, JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY *J. Raman Spectrosc.* 2007; **38**: 1133–1147 Published online 11 April 2007 in Wiley InterScience

11.) Kratka biografija



Emeše Dulka, rođena u Senti 07.05.1985. godine. Osnovnu školu pohađala u Kuli i u Jermenovcima. Zrenjaninsku gimnaziju, opšti smer, završila je 2004. godine, i iste godine upisala je Prirodno-matematički Fakultet, smer diplomirani fizičar. 2009. godine udala se i promenila prezime na Tot. Trenutno živi u Novom Miloševu i majka je dvoje dece.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa:

Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada:

Diplomski rad

VR

Autor:

Emeše Tot

AU

Mentor:

Dr Agneš Kapor, redovni profesor

MN

Naslov rada:

Ramanov spektar polikristalnog ferofumarata

NR

Jezik publikacije:

srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda:

srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja:

Srbija

ZP

Uže geografsko područje:

Vojvodina

UGP

Godina:

2014.

GO

Izdavač:

Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa:

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

MA

Fizički opis rada:

FO

Naučna oblast:

Fizika

NO

Naučna disciplina:

Fizika kondenzovane materije

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

Ramanov spektar, tačkaste grupe simetrije, vibracije molekula, IC spektar, feroftumarat

PO

UDK

Čuva se:

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

nema

VN

Izvod:

Ukratko je opisana klasična i kvantna teorija Ramanovog efekta. Na primeru vode je dat metod izračunavanja normalnih modova vibracije kod datih tačkastih grupa simetrije molekula. Struktura ferofumarata analizirana je na osnovu snimljenih Ramanovih spektara i IC spektara. Potvrđeno je da je koordinacioni poliedar oko centralnog jona Fe^{2+} u obliku izduženog oktaedra, koje je prepostavljeno na osnovu magnetnih i električnih merenja.

Datum prihvatanja teme od NN veća:

DP

Datum odbrane:

17. 07. 2014.

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

Dr Srđan Rakić, redovni profesor, predsednik

član:

Dr Agneš Kapor, redovni profesor

član:

Dr Olivera Klisurić, vanredni profesor

UNIVERSITY OF NOVI SAD

FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograph publication

DT

Type of record: Textual printed material

TR

Content code: Final paper

CC

Author: Emese Toth

AU

Mentor/comentor: Agneš Kapor, Ph.D., full professor

MN

Title: Raman spectra of polycrystalline ferrous fumarate

TI

Language of text: Serbian (Latin)

LT

Language of abstract: English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2014.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publication place: Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

PP

Physical description: 5/182/32/0/71/0/3

PD

Scientific field: Physics

SF

Scientific discipline: Condensed Matter Physics

SD

Subject/ Key words: Raman spectroscopy, point group symmetry, molecular vibrations, IR spectroscopy, ferrous fumarate

SKW**UC**

Holding data: Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

HD

Note: none

N

Abstract: Briefly described the classical and quantum theory of Raman effect. Example of the water is provided a method of calculation the normal modes of vibration at given of point group symmetry of the molecule. Structure of ferrous fumarate is analyzed on the basis of the recorded Raman spectra and IR spectra. It was confirmed that the coordination polyhedron around the central Fe²⁺ ions in the form of an elongated octahedron, which is proposed on the basis of magnetic and electrical measurements.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

Defended on: July 17th, 2014.

DE

Thesis defend board:

DB

President: Srđan Rakić, Ph. D., full professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: Agneš Kapor, Ph. D., full professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: Olivera Klisurić, Ph. D., associate professor, Faculty of Science, Novi Sad