



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za fiziku



***Primena uredjaja Centice
MMS Raman spektrometra u
ispitivanju strukture materijala***

- master rad -

Mentor:
dr *Imre Gut*

Kandidat:
Mirjana Dimitrijevska

Novi Sad,
2011.

Sadržaj

REZIME.....	1
I AMORFNI POLUPROVODNOCI.....	2
I.1 AMORFNI POLUPROVODNICI	2
I.2 ATOMSKA I ELEKTRONSKA KONFIGURACIJA HALKOGENIDNIH STAKLA	6
II RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA	9
II.1 SPEKTROSKOPIJA	9
II.2 OSCILACIJE U MOLEKULIMA	14
II.3 METODE POSMATRANJA OSCILACIJA MOLEKULA	20
II.4 RAMANOV EFEKAT	23
II.5 OSCILACIJE VIŠEATOMSKIH MOLEKULA.....	32
II.6 SELEKCIJONA PRAVILA ZA RAMANOV SPEKTAR.....	34
II.7 RAMANOVI SPEKTROMETRI	38
II.8 PRIPREMANJE UZORKA ZA RAMANOVU SPEKTROSKOPIJU	43
II.9 PRIMENA RAMANOVE SPEKTROSKOPIJE.....	45
III MMS RAMAN SPEKTROMETAR.....	47
III.1 OPIS UREDJAJA	47
III.2 KONSTRUKCIJA I PRINCIP RADA MMS RAMAN SPEKTROMETRA	49
III.2.1 <i>Matrični prorez.....</i>	50
III.2.2 <i>Hologramska difrakciona rešetka</i>	55
III.2.3 <i>CCD kamera.....</i>	57
III.2.4 <i>Laser.....</i>	60
III.2.5 <i>Princip rada MMS Raman spektrometra</i>	61
III.2.6 <i>Postavljanje uzorka</i>	64
III.3 Karakteristike MMS RAMAN SPEKTROMETRA	65
III.3.1 <i>Disperziona kriva MMS Raman spektrometra</i>	65
III.3.2 <i>Uticaj temperature CCD kamere na dobijeni Raman spektar</i>	66
III.3.3 <i>Vreme trajanja merenja Raman spektra.....</i>	68
III.3.4 <i>Broj usrednjavanja Raman spektra</i>	70

IV KALIBRACIJA I PROVERA RADA MMS RAMAN SPEKTROMETRA.....	72
IV.1 KALIBRACIJA I PROVERA RADA MMS RAMAN SPEKTROMETRA	72
V ISPITIVANJE STRUKTURE HALKOGENIDNOG STAKLA MMS RAMAN SPEKTROMETROM	81
V.1 PRIPREMA UZORKA ZA MERENJE RAMAN SPEKTRA	81
V.2 RAMAN SPEKTAR Bi ₃ (As ₂ S ₃) ₉₇	82
ZAKLJUČAK.....	89
LITERATURA	91

Rezime

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti korišćenja Centice MMS Raman spektrometra za određivanje strukture materijala. Posmatrane su različite osobine i karakteristike MMS Raman spektrometra, i izvršeno je probno ispitivanje strukture halkogenidnog stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$.

U prvom delu rada predstavljene su razlike izmedju kristalnih i amorfnih sistema, i defenisani su pojmovi amorfnih, odnosno, halkogenidnih poluprovodnika. Zatim je razmatrana atomska i elektronska konfiguracija halkogenidnih stakla.

U drugom poglavlju su opisani osnovni principi na kojima se zasniva Raman spektroskopija. Predstavljen je način nastajanja Raman spektara, kao i nekoliko vrsta spektrometra koji se koriste za dobijanje ovih spektara. Takodje je prikazan način pripreme različitih vrsta uzoraka, kao i uslovi koji se moraju ispuniti da bi se dobili zadovoljavajući Raman spektri.

Treća glava opisuje karakteristike MMS Raman spektrometra, koji je korišćen za merenje Raman spektra. Pokazane su razlike koje se javljaju izmedju običnih Raman spektrometra i MMS Raman spektrometra. Posebno je istaknuta razlika u ulaznom prorezu i difrakcionoj rešetki spektrometra, pri čemu je objašnjen princip rada matričnog proreza i holografske rešetke koje koristi MMS Raman spektrometar. Ispitivana je moć razlaganja uređaja, kao i uticaj temperature CCD kamere, vremena merenja i broja usrednjavanja na Raman spektre.

Četvрто poglavlje opisuje proveru rada MMS Raman spektrometra. Merenjem Raman spektra tečnih uzoraka acetona, acetonitrila, izopropilalkohola, cikloheksana i ugljentetrahlorida i njihovim uporedjivanjem sa referentnim spektrima iz baza podataka, pokazano je da se MMS Raman spektrometar može koristiti za ispitivanje strukture različitih materijala.

U petom poglavlju prikazani su rezultati ispitivanja strukture halkogenidnog stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ korišćenjem Raman spektroskopije. Prvo je objašnjen način pripreme uzorka, a zatim je predstavljen način identifikacije linija u spektru, korišćenjem referentnih Raman spektara materijala As_2S_3 i Bi_2S_3 .

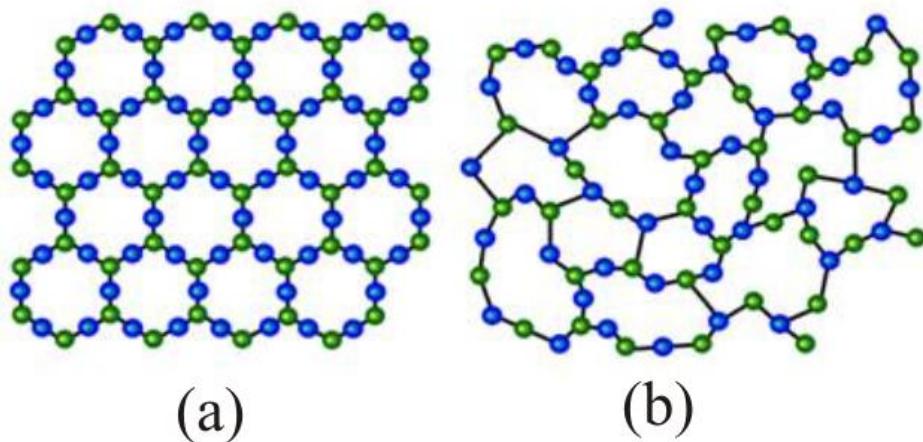
Na kraju je u zaključku izvršeno sumiranje svih rezultata koji se tiču karakteristika MMS Raman spektrometra i određivanja strukture stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$. Takodje, predstavljena su dalja istraživanja koja će se vršiti u ovoj oblasti.

I Amorfni poluprovodnoci

I.1 Amorfni poluprovodnici

Amorfno stanje predstavlja specifično agregatno stanje materije koje je okarakterisano odstupanjima od uredjenosti strukture karakteristične za kristalno stanje [1]. Reč amorfno potiče od grčke reči *άμορφος* koja je složenica prefiksa *ά* (bez, ne) i reči *μορφος* (*oblik, forma*) tako da bi se pojam amorfno mogao prevesti kao bez oblika ili neuredjeno [2].

Amorfni materijali odlikuju se strukturnim jedinicama koje su dezorjentisane i međusobno haotično rasporedjene, dok su dužine atomskih veza i uglova izmedju njih različite od vrednosti karakterističnih za analogne kristalne materijale [2]. Mikroskopski se amorfno stanje karakteriše kratkodometnim uredjenjem strukture i velikim brojem nezasićenih veza. Kod realnih amorfnih sistema karakteristična je uredjenost samo u prvoj koordinacionoj sferi, u kojoj su dužine hemijskih veza i uglovi izmedju njih jednaki vrednostima kod kristala. Udaljavanjem od prve koordinacione sfere povećava se broj deformacija u rasporedu strukturnih jedinica, tako da se dalje ne može definisati bilo kakva uredjenost, zbog čega se ovi sistemi nazivaju još i neuredjeni sistemi [1]. Na slici I.1.1 prikazana je ilustracija strukture istog jedinjenja u kristalnom i amorfnom stanju.



Slika I.1.1 Ilustaracija strukture jedinjenja u a) kristalnom stanju i b) amorfnom stanju

Amorfni materijali su naročito istraživani prethodnih godina [4]. Jedan od razloga ovog interesovanja za ovu vrstu materijala nalazi se u njihovoj velikoj primeni u industriji pri čemu se oni koriste za proizvodnju mnogih vrsta uredjaja. Drugi razlog

ogleda se u nedostaku razumavanja osobina ovih materijala koje se veoma razlikuju od osobina koje se sreću kod kristalnih materijala.

Amorfni poluprovodnici predstavljaju posebnu grupu amorfnih materijala koji pored osobina karakterističnih za amorfne sisteme poseduju i poluprovodničke osobine [5]. Pojam amorfni poluprovodnici prvi put je u literaturu uveden pedesetih godina XX veka [6]. Ruski naučnici *Nina A.Goryunova* i *Boris T. Kolomiets* su istraživajući fotoprovodne materijale na Fizičko-Tehničkom Institutu *A.F. Ioffe* u Sankt Peterburgu, ustanovili da neki od njih imaju neuredjenu strukturu [7]. Istovremeno su naučnici na Univerzitetu Sankt Peterburg ispitivali jonsku provodljivost halkogenidnih stakla [8]. Zahvaljujući radu ovih grupa naučnika otkriven je prvi amorfni poluprovodnik $TlAsSe_2$ [9]. Ova otkrića predstavljala su začetak nove oblasti istraživanja u fizici koja se i danas aktivno razvija i daje mnogobrojne praktične primene.



(a)



(b)

Slika I.1.2 *Ruski naučnici koji su otkrili amorfne poluprovodnike*

- a) *Nina Alexandrovna Goryunova*
- b) *Boris T. Kolomiets*

Amorfni poluprovodnici se pre svega razlikuju od kristalnih poluprovodnika u neposedovanju dugometarne periodične uredjenosti strukture, međutim njihova uredjenost se razlikuje i od klasičnih amorfnih materijala [5]. Za razliku od amorfnih metala koji se sastoje od gusto pakovanih atoma, amorfni poluprovodnici se sastoje od kovalentno vezanih atoma koji su medjusobno povezani u otvorenu mrežu, pri čemu postoji uredjenost do trećeg ili četvrтog reda najbližih suseda. Upravo iz ovako specifične uredjenosti strukture proizilaze poluprovodničke osobine ovih materijala.

Amorfni poluprovodnici se mogu dobiti u balk formi ili u vidu tankih filmova, u zavisnosti od vrste komponenti koje se koriste [5].

Balk forma amorfnih poluprovodnika se dobija brzim hladjenjem rastopa. Ovaj način dobijanja je moguć samo kod onih materijala koji imaju staklasto stanje. Staklasto stanje predstavlja metastabilno stanje kod kojeg su neke od osobina karakteristične za osobine tečnosti, dok su druge karakteristične za kristalne supstance [2]. Supstanca u staklastom stanju je izotropna, zbog neposedovanja ikakve simetrije strukture, i po tome je slična sa tečnostima. Sa druge strane, staklasto stanje ima mehanička svojstva koja su analogna mehaničkim svojstvima kristala. Još jedna od osobina karakteristična za staklasto stanje, jeste da se supstance u staklastom stanju pri zagrevanju ne ponašaju kao kristali, već postepeno omekšavaju, pri čemu prvo prelaze u lepljivo, pa viskozno i na kraju u tečno stanje. Staklasto stanje je okarakterisano temperaturom stakljenja (ili temeperaturom omekšavanja) koja predstavlja neku naročitu temperaturu na krivoj temperaturne zavisnosti bilo koje fizičke veličine karakteristične za supstancu.

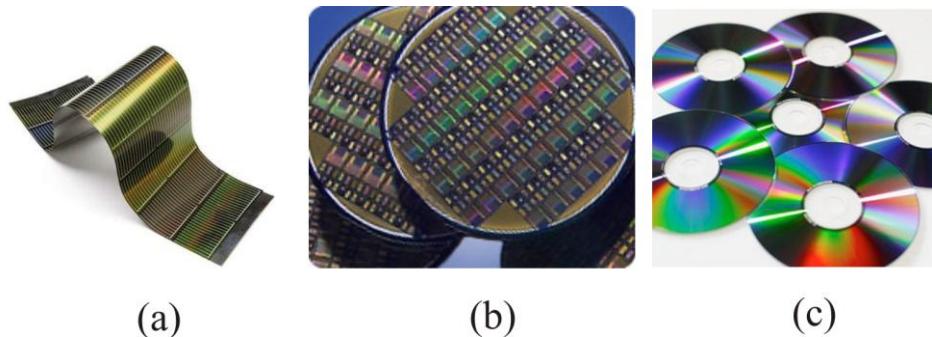
Amorfni poluprovodnici koje ne poseduju staklasto stanje, kao što je slučaj sa tetraedarski vezanim materijalima (silicijum, germanijum), ne mogu se dobiti hladjenjem iz rastopa [5]. Problem je u tome što se rastop ovih supstanci ne može tako brzo ohladiti da se zamrzne amorfno stanje, već se uglavnom pri ovom procesu dobijaju uzorci u polikristalnom stanju. Zbog toga se amorfni poluprovodnici ovih materijala dobijaju u formi tankih filmova i to metodama laserskog ili termičkog naparivanja u vakuumu, raspršivanja, hemijskog i elektrodinamičkog taloženja iz gasovite faze [5].

Nakon svakog procesa dobijanja, treba eksperimentalno proveriti da li je dobijeni materijal zaista amorfni. Materijal se može smatrati amorfnim, ukoliko se na difraktogramu javljaju razmazani prstenovi i tačke, umesto jasno definisanih Bragg-ovih prstenova i tačaka koji su karakteristični za polikristalna i monokristalna stanja [5].

Amorfni poluprovodnici se mogu podeliti u dve grupe, koje se pored mnogo sličnih osobina, uglavnom u fizici posebno istražuju [5]. U prvu grupu amorfnih poluprovodnika spadaju tetraedarski orjentisani silicijumski materijali, dok se pod drugom vrstom smatraju halkogenidna stakla u koja spadaju sulfidi, selenidi i teluridi elemenata četvrte i pete vrste Periodnog sistema. [2]. Arsen koji se nalazi u petoj vrsti Periodnog sistema predstavlja vezu izmedju ove dve grupe materijala.

Amorfni poluprovodnici imaju veoma široku praktičnu primenu i uglavnom se koriste za dobijanje različitih optoelektričnih uredjaja [4]. Amorfni silicijum i njegovi kompleksi se najviše primenjuju u proizvodnji tankih filmova solarnih ćelija, tranzistora, integrisanih kola i drugih uredjaja. Amorfni halkogenidi se koriste u proizvodnji memorijskih ćelija, CD-a i DVD-ja, infracrvenih optičkih uredjaja i vlakana [6]. Kristalni poluprovodnici se takođe koriste za proizvodnju ovih uredjaja, međutim korišćenjem

amorfnih poluprovodnika, dobijaju se jeftiniji, stabilniji i efikasniji proizvodi [4]. Na slici I.1.3 prikazani su uredjaji koji se proizvode od amorfnih poluprovodnika.

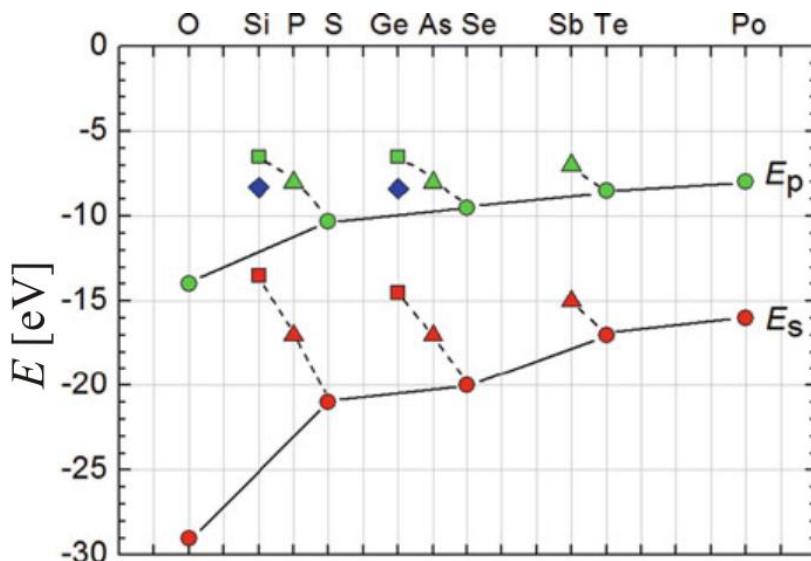


Slika I.1.3 *Primena korišćenja amorfnih poluprovodnika u industriji: a) tanki film solarne čelije, b) tanki film tranzistora, c) CD i DVD*

I.2 Atomska i elektronska konfiguracija halkogenidnih stakla

Halkogenidna stakla predstavljaju jedninenja S, Se i Te sa elementima četvrte i pete vrste Periodnog sistema. Halkogeni elementi se nalaze u VIb grupi Periodnog sistema, odnosno imaju 6 valentnih elektrona, kojima onda odgovara elektronska konfiguracija u obliku $s^2 p^4$.

Kako je energija p nivoa viša u odnosu na energiju s nivoa u elektronskoj konfiguraciji $s^2 p^4$, znači da će u igradjuvanju hemijskih veza izmedju atoma halkogena i atoma drugih elemenata učestvovati samo orbitale p nivoa [10]. Na grafiku I.2.1 prikazane su vrednosti energija s i p nivoa za elemente u VIb grupi.

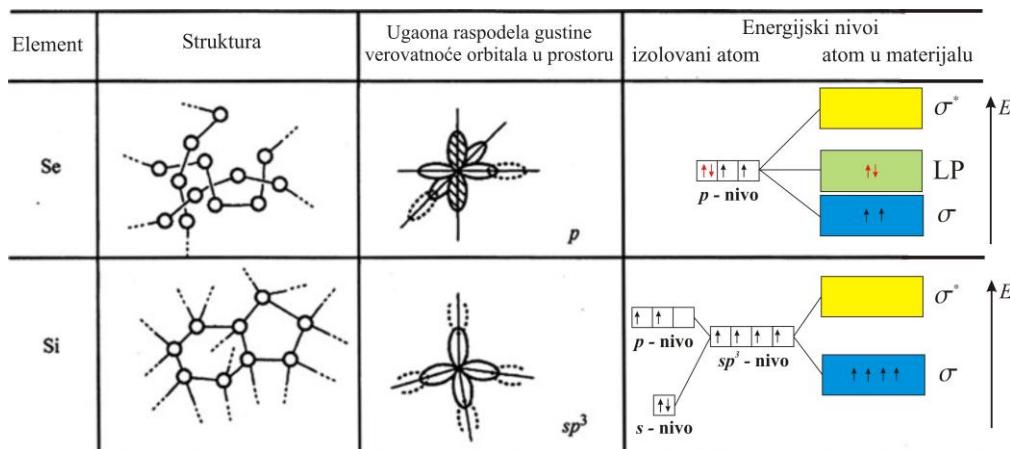


Slika I.2.1 Vrednosti energija s (crvena boja) i p (zeleni boja) nivoa za različite vrste elemenata (puna linija povezuje vrednosti energije nivoa koje odgovaraju elementima VIb grupe, dok isprekidana linija povezuje vrednosti energije elemenata iste periode). Za elemente Si i Ge date su i energijske vrednosti nivoa sp^3 orbitala (plavi četvorouglići).

p nivo atoma halkogenida se sastoji od tri orbitale p_x , p_y i p_z pri čemu se na svakoj od njih može naći najviše dva elektrona sa suprotnim spinovima. Četiri elektrona koja se nalaze na p nivou u slučaju konfiguracije $s^2 p^4$, će se prema Hund-ovom pravilu rasporediti po orbitalama, tako da će jedna orbitala, p_z , biti potpuno popunjena, dok će druge dve, p_x i p_y , biti polupopunjene (slika I.2.2).

Spareni p_z elektroni ne učestvuju u izgradnji kovalentnih veza sa drugim atomima, tako da u molekulima oni formiraju nevezujuće orbitale [10]. Nevezujućim orbitalama odgovara talasna funkcija slična onoj u izolovanom atomu, što znači da se njihova energija

neće menjati u odnosu na energiju p_z orbitalu u izolovanom atomu. Energijski nivoi koji odgovaraju nevezujućim orbitalama se nalaze na istoj visini sa energijskim nivoima koji odgovaraju p nivou u izolovanom atomu. Zbog medjuatomske *Van der Waals* interakcije dolazi do cepanja energijskih nivoa nevezujućih orbitala, što dovodi do formiranja energijskih zona.



Slika I.2.2 Poredjenje amorfnih struktura Se i Si (levo), ugaona raspodela gustine verovatnoće orbitala u materijalu (sredina), energijski nivoi i zone u izolovanom atomu i materijalu (desno). Može se primetiti da su ugaona raspodela gustine verovatnoće orbitala i energijska raspodela nivoa slični onima koji se javljaju kod odgovarajućih kristala. Zabranjena zona se javlja izmedju LP i σ^* zone za Se i izmedju σ i σ^* zone za Si.

M. A. Kastner je prvi ukazao na ovu osobinu p elektrona u svom istraživanju halkogenidnih poluprovodnika i sparene elektrone koji ne učestvuju u izgradnji kovalentnih veza nazvao LP-elektroni (*Lone Pair*), dok su halkogenidni poluprovodnici sa ovim karakteristikama LP poluprovodnici [11].

Elektroni koji se nalaze na p_x i p_y orbitalama u p^4 elektronskoj konfiguraciji grade kovalentne veze sa susednim atomima, pri čemu nastaju σ vezujuće molekulske orbitale [10]. Ove orbitale imaju manju energiju u odnosu na energiju p nivoa izolovanog atoma. Kako atomi halkogena imaju dva nesparena p elektrona, onda će oni moći da izgrade dve kovalentne veze i njihov koordinacioni broj će biti dva [1]. Koordinacioni broj atoma halkogena je u saglasnosti sa pravilom $8 - n$, gde je n broj valentnih elektrona, i u slučaju halkogena $n = 6$ [12].

Prilikom izgradnje kovaletnih veza, pored stvaranja σ vezujućih orbitala, stvaraju se i σ^* razvezujuće molekulske orbitale koje imaju veću energiju od energije p nivoa u

izolovanom atomu. σ^* razvezujuće orbitale ostaju nepotpunjene u slučaju molekula koji se nalaze u osnovnom stanju.

Energijski nivoi koji odgovaraju vezujućim i razvezujućim orbitalama se takođe cepaju usled medjuatomske interakcije i dovode do formiranja zona [1]. σ vezujuće molekulske orbitale formiraju valentnu zonu, dok σ^* razvezujuće orbitale formiraju provodnu zonu. Broj stanja u valentnoj i provodnoj zoni zavisi od broja veza između atoma u poluprovodniku [2]. Ukoliko se posmatra halkogenidni poluprovodnik sa N atoma čiji je koordinacioni broj 2, onda je broj energijskih stanja u svakoj od pomenutih zona $2N$.

Broj energijskih stanja u LP zoni zavisi od broja atoma halkogena [2]. U slučaju da u halkogenidnom poluprovodniku dominira koncentracija halkogena, onda LP-stanja vrše funkciju valentne zone. Ukoliko je broj halkogenih atoma manji od neke kritične vrednosti u poluprovodniku, onda se stanja u LP-zoni ponašaju kao rep lokalizovanih stanja valentne zone.

Postoje slučajevi u kojima dolazi do odstupanja pravila $8-n$, odnosno halkogeni atomi nemaju koordinacioni broj 2 [10]. U amorfnom indijum-sulfidu (In_2S_3), atomi S imaju tetraedarsku strukturu, odnosno grade četiri hemijske veze. Ovakva struktura atoma S nastaje usled sp^3d hibridizacije pri kojoj dolazi do specifičnog mešanja jedne s, tri p i jedne d atomske orbitale i nastaje pet sp^3d atomske orbitala pri čemu se na jednoj nalazi par sparenih elektrona, a na ostalim četiri po jedan nespareni elektron. U ovom slučaju sumpor gradi četiri kovalentne veze sa četiri atoma indijuma [13].

II Ramanova spektroskopija

II.1 Spektroskopija

Spektroskopija je oblast koja se bavi proučavanjem zračenja nakon njegove interakcije sa materijom, pri tome zračenje koje se koristi može da poseduje elektromagnetne ili mehaničke osobine, ili da se sastoji od čestica [14]. U slučaju elektromagnetskog zračenja oblast frekvencija koja se koristi može biti u intervalu od frekvencija radio talasa do frekvencija γ zračenja, dok se za zračenje koje se sastoji od čestica mogu koristiti elektroni, neutroni, mioni, i u nekim slučajevima celi atomi ili joni. Informacije o materiji dobijaju se iz spektra zračenja koji nastaje nakon njegove interakcije sa materijom. Dobijeni spektar zračenja je promenjen u odnosu na spektar pobudjivačkog zračenja. Na osnovu promena ovih spektra mogu se dobiti informacije o određenim osobinama materije.

Reč spektroskopija potiče od grčke reči *σκοπεῖν* (*videti, posmatrati*), odnosno od latinskog izraza *spectron* (*duh, nevidljivo biće*) [15]. Pojam spektroskopija se prema značenju reči može definisati kao posmatranje nevidljivog.

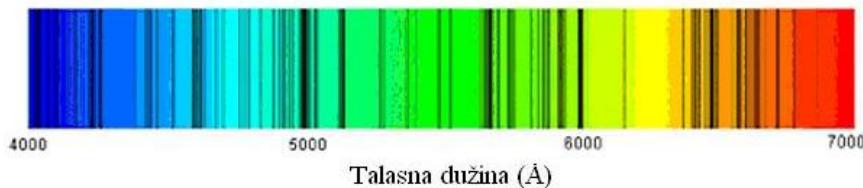


Slika II.1.1 Proces disperzije svetlosti prilikom prolaska kroz prizmu

Iako se spektralna priroda svetlosti može lako raspoznati u nekim prirodnim pojavama (duga) bilo je potrebno mnogo vremena da bi čovečanstvo shvatilo njen značaj [16]. Tek sredinom XVII veka, *I. Newton* u svom eksperimentu pokazuje da se bela svetlost može razložiti na seriju linija različitih boja (slika II.1.1). *Newton* tada prvi put uvodi pojам *spektar* za opisivanje ove pojave. U ovom eksperimentu kao instrument za disperziju svetlosti korišćena je staklena prizma, koja ujedno i predstavlja prvi spektroskop. *Newton*-ova analiza svetlosti predstavlja početak razvijanja oblasti spektroskopije.

Daljim istraživanjima postalo je jasno da Sunčeve zračenje poseduje komponente koje se nalaze van oblasti vidljivog spektra, odnosno da se spektar Sunčevog zračenja širi kako u infracrveni tako i ultraljubičasti deo. *J. Fraunhofer* je svojim istraživanjima

Sunčevog zračenja, odnosno njegovog spektra, početkom XIX veka, najviše doprineo razvoju spektroskopije u to vreme [16]. Otkrivanjem tamnih linija u spektru Sunčevog zračenja i njihovim korišćenjem kao standarda za spekture drugih materija (slika II.1.2), postavljene su osnove za dalji razvoj spektroskopije. Takodje, *Fraunhofer*-ovo posmatranje spektara zvezda doprinelo je razvoju drugih nauka, kao što je astrofizika.



Slika II.1.2. *Emisioni spektar Sunčeve svetlosti sa Fraunhofer-ovim linijama*

Iako su *Fraunhofer*-ova istraživanja doprinela razvoju spektroskopije, njen veliki značaj u nauci je dokazan tek pola veka kasnije, kada je *G. Kirchhoff* objasnio poreklo tamnih linija u Sunčevom spektru. Zapravo *Kirchhoff* je pokazao da svaki element ima svoj jedinstveni spektar, i da se posmatranjem spektra nepoznate materije može utvrditi njen hemijski sastav. Tek nakon ovih dostignuća spektroskopija je postala prava naučna disciplina.

U daljem razvoju spektroskopije istraživani su novi principi i eksperimentalne metode za dobijanje različitih vrsta spektara, kao i za njihovo proučavanje. Naredni veliki pomak u razvoju spektroskopije dogodio se otkrićem lasera, čime je počela era moderne spektroskopije. Laserska svetlost koja je velikog ineteziteta i strogo monohromatska omogućila je dobijanje preciznijih spektara, a tako i doprinela novoj zainteresovanosti naučnika za spektroskopiju. Danas se spektroskopija smatra disciplinom koja se i dalje brzo razvija i ima široku primenu u ostalim naukama.

Metode koje se koriste u spektroskopiji se razlikuju u zavisnosti koja se materija koristi, atom, molekul ili supstanca i koje osobine materije se ispituju [16]. Prema tome spektroskopija se kao disciplina može podeliti u više grupe.

U zavisnosti od interakcije zračenja sa materijom spektroskopija se deli na apsorpcionu, emisionu i spektroskopiju rasejanja [16]. U apsorpcionoj spektroskopiji meri se intenzitet zračenja koje materija apsorbuje u funkciji od frekvencije (talasne dužine) tog zračenja. Spektar koji se tada dobija predstavlja apsorpcioni spektar. U emisionoj spektroskopiji proučavaju se frekvencije (talasne dužine) zračenja koje materija emituje prilikom prelaska iz višeg energetskog u niže energetsko stanje. Svaka materija emituje karakteristično zračenje koje se sastoji od određenih frekvencija. Ovako dobijeni spektar

predstavlja emisioni spektar. U spektroskopiji rasejanja meri se količina zračenja koja se raseje u zavisnosti od talasne dužine i ugla.

Zavisno od osobina koje se ispituju kod materije, koriste se različite vrste zračenja, time se prema delu spektra u kome se to zračenje nalazi može izvršiti dodatna podela spektroskopije [17]. Prema vrsti zračenja spektroskopija se može podeliti na radiotalasnu, mikrotalasnu, infracrvenu, vidljivu, ultravioletnu, rentgensku i gama spektroskopiju.

Ako se posmatraju promene spinova jezgra i elektrona u magnetnom polju onda se koristi radiotalasna spektroskopija, jer energije ovih prelaza odgovaraju energijama koje imaju radiotalasi. Radiotalasna spektroskopija može biti elektronska paramagnetska rezonanca koja se koristi za posmatranje prelaza elektronskih spinova i nuklearna magnetna rezonanca koja se koristi za posmatranje prelaza nuklearnih spinova. Mikrotalasna spektroskopija se koristi za posmatranje prelaza u rotacionim stanjima kod molekula. Vibraciona spektroskopija obuhvata infracrvenu i Ramanovu spektroskopiju, a koristi se za posmatranje i karakterisanje promena u vibracionim stanjima molekula. U vibracionoj spektroskopiji se koristi infracrveno zračenje, jer energije ovog zračenja odgovaraju energijama prelaza vibracionih nivoa. Vidljivo i ultraljubičasto zračenje se koristi u apsorpcionoj, difuzno-refleksionoj, atomskoj, fluorescentnoj i ultrabrzoj spektroskopiji. Ovim spektroskopskim metodama se posmatraju karakteristike promena stanja spoljašnjih elektrona u atomima. Rentgenska i elektronska spektroskopija koriste rentgensko zračenje, a pomoću njih se posmatraju osobine promena stanja unutrašnjih elektrona. Gama zračenje se koristi u gama spektroskopiji za posmatranje promena nuklearnih stanja, odnosno za posmatranje prelaza koji se dešavaju u jezgrima.

Podela spektroskopije prema vrsti zračenja sa karakteristikama zračenja i osobinama koje se ispituju prikazana je u Tabeli II.1.1

Tabela II.1.1 Podela spektroskopije prema tipu zračenja

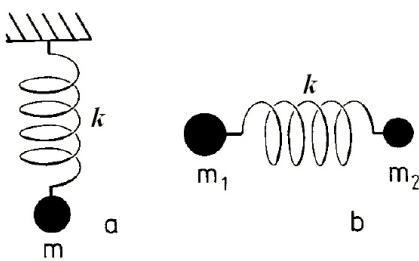
Tip zračenja	$\lambda [m]$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$E [k\text{J/mol}]$	Osnovne osobine	Vrsta spektroskopije
Radio-talasi	100 - 1	$10^{-4} - 0.01$	$10^{-6} - 10^{-4}$	Prelazi nuklearnih spinova	Nuklearna magnetna rezonanca
Radio-talasi	1 - 0.01	0.01 - 1	$10^{-4} - 0.01$	Prelazi elektronskih spinova	Elektronska spinска rezonanca
Mikrotalasi	$0.01 - 10^{-4}$	1 - 100	0.01 - 1	Prelazi u rotacionim stanjima	Mikrotalasna spektroskopija
Infracrveno zračenje	$10^{-4} - 10^{-6}$	$100 - 10^4$	1 - 100	Promena vibracionih stanja	Vibraciona spektroskopija; Infracrvena spektroskopija; Ramanova spektroskopija
Vidljivo i ultraljubičasto zračenje	$10^{-6} - 10^{-8}$	$10^4 - 10^6$	$100 - 10^4$	Promena stanja spoljašnjih elektrona	Difuzno-refleksiona i apsorpciona spektroskopija. Fluorescentna spektroskopija, Ultrabrzsa spektroskopija, Atomска spektroskopija
Rendgensko zračenje	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10^6 - 10^8$	$10^4 - 10^6$	Promena stanja unutrašnjih elektrona	Rendgenska spektroskopija, Elektronska spektroskopija
Gama zračenje	$10^{-10} - 10^{-12}$	$10^8 - 10^{10}$	$10^6 - 10^8$	Promena nuklearnih stanja (prelazi u jezgrima)	Gama spektroskopija

Kako molekuli predstavljaju sisteme atoma koji su medjusobno povezani odredjenim silama, kao rezultat ovih elastičnih veza, moguće je oscilovanje atoma unutar molekula. Oscilovanja atoma i promene koje se dešavaju usled ovakvih kretanja opisana su vibracionim spektrima. Karakteristike ovih spektra zavise od masa atoma, njihovog geometrijskog uredjenja u molekulu, kao i od intenziteta sile koje povezuju ove atome. Supstance koje sadrže veliki broj molekula, kao na primer kristali, ponašaju se kao super molekuli, odnosno u njima dolazi do slaganja pojedinačnih oscilacija molekula i do njihove medjusobne interakcije. Egzaktno objašnjavanje ovih fenomena nije moguće, zato se moraju uvesti odredjene aproksimacije. Jedna od aproksimacija koja se uvodi je zanemarivanje medjusobne interakcije molekula.

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. Takodje, moguće je određivanje molekularne strukture i proračunavanje drugih karakteristika molekula iz njihovih vibracionih spektara. Zbog toga, danas ove vrste spektroskopije imaju veliku ulogu u nauci.

II.2 Oscilacije u molekulima

Svaki atom poseduje tri stepena slobode kretanja, pri čemu je svaki stepen slobode okarakterisan translatorynim kretanjem po jednoj od osa koordinatnog sistema u prostoru [18]. Ukoliko se molekul sastoji iz n atoma, onda takav sistem ima $3n$ stepeni slobode kretanja. Tri stepena slobode od ukupnog broja, odnose se na translatoryno kretanje centra inercije molekula po osama koordinatnog sistema. Takodje, još tri stepena slobode odnose se na rotaciju molekula kao celine, koja se može razložiti na tri medjusobno normalne ose. Ostali stepeni slobode kretanja, predstavljaju različite vrste oscilovanja atoma u molekulu. Broj različitih oblika oscilovanja molekula jednak je $3n - 6$, za nelinearne molekule, dok je za linearne molekule jednak $3n - 5$, jer oni ne mogu da osciluju oko ose koja je paralelna sa osom koja spaja atome u tom molekulu.



Slika II.2.1 *Model harmonijskog oscilatora, a) kuglica mase m povezana oprugom elastičnosti k za zid, b) kuglice mase m₁ i m₂ povezane oprugom elastičnosti k*

Sva oscilovanja molekula kao celine, dešavaju se usled superpozicije pojedinih oscilacija atoma koji se nalaze u tom molekulu. Oscilacije ovih atoma su normalne, odnosno svaki atom izvodi proste harmonijske oscilacije duž prave linije oko svog ravnotežnog položaja. Svi atomi osciluju istom frekvencijom i to u fazi, tako da centar inercije molekula ostaje nepromenjen.

Najjednostavniji model oscilovanja molekula može da se opiše atomom koji je idealno elastičnom oprugom povezan za telo mnogo veće mase (slika II.2.1). Kretanje ovog atoma opisno je *Hooke-ovim* zakonom:

$$\vec{F} = -k \vec{r} \quad (\text{II.1})$$

gde je k koeficijent elastičnosti opruge. Negativni predznak govori da je smer sile uvek usmeren suprotno od smera kretanja tela. Ako se posmatra kretanje samo u jednoj dimenziji, onda se može postaviti sledeća diferencijalna jednačina kretanja:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + k r = 0 \quad (\text{II.2})$$

gde je m masa atoma. Rešenje ove diferencijalne jednačine je izraz koji opisuje kretanje harmonijskih oscilacija:

$$r = A_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (\text{II.3})$$

pri čemu je $\omega^2 = \frac{k}{m} = 2\pi\nu$, gde je ν frekvencija oscilovanja, A_0 amplituda, a ϕ faza oscilovanja. Frekvencija oscilovanja atoma koji je idealno elastičnom oprugom povezan sa telom mnogo veće mase jednaka je:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (\text{II.4})$$

Ovakav model opisivanja oscilacija može se primeniti na dvoatomski molekul, pri čemu će onda masa m biti redukovana masa sistema atoma čije su mase m_1 i m_2 :

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad (\text{II.5})$$

odnosno, tada je frekvencija oscilovanja dvoatomskega molekula jednaka:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}. \quad (\text{II.6})$$

Kako se centar inercije molekula ne pomera prilikom oscilovanja atoma, sledi da su amplitude oscilovanja obrnuto proporcionalne masama atoma:

$$\frac{A_{0_1}}{A_{0_2}} = \frac{m_2}{m_1}. \quad (\text{II.7})$$

Eksperimentalno je pokazano da je vrednost amplituda normalnih oscilacija atoma u molekulu reda veličine 1–10 pm.

Koeficijent elastičnosti koji se koristi u relacijama za računanje frekvencija zapravo kvantitativno opisuje silu kojom su povezani atomi u molekulu. Intenzitet ove sile zavisiće od tipa veze koja je izgradjena izmedju atoma, kao i od reda te veze. Na primer kod kovalentne veze koja se gradi izmedju dva atoma ugljenika koeficijent će biti jednak 4.5 N/cm za jednostruku, 9.4 N/cm za dvostruku i 15.7 N/cm za trostruku vezu.

Potencijalna energija sistema koji je opisan u ovako napravljenom modelu, dobiće se integracijom *Hooke*-ovog zakona, i biće jednaka:

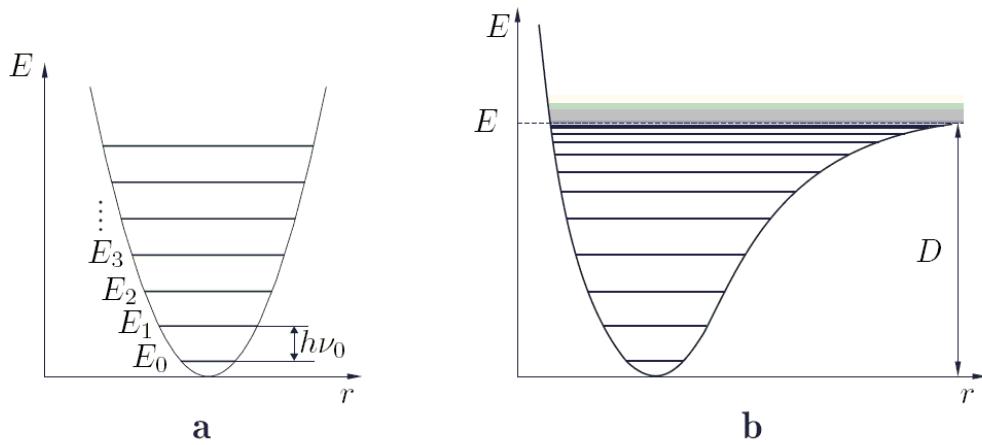
$$V = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 \quad (\text{II.8})$$

gde je r_0 položaj u kome je potencijalna energija minimalna. Ova funkcija je prikazana parabolom i ona opisuje harmonijske oscilacije. Međutim sile kojim su atomi vezani u

molekulu nisu idealno elastične i ne mogu se tačno opisati *Hooke*-ovim zakonom. Tako da se u ovom slučaju javljaju anharmonijske oscilacije, jer je sila koja je potrebna da deluje, da bi se smanjilo rastojanje izmedju atoma, veća od sile koja je potrebno da deluje, da bi se rastojanje povećalo izmedju istih tih atoma u molekulu. Grafički, kriva koja opisuje ovakav slučaj neće biti više parabola, već će imati malo izmenjeni oblik. Potencijalna energija anharmonijskih oscilacija molekula se može predstaviti približno *Morse*-ovom funkcijom koja ima sledeći oblik [19]:

$$V = D \left(1 - e^{-\sqrt{\frac{k_e}{2D}} r} \right)^2 \quad (\text{II.9})$$

gde je k_e koeficijent koji opisuje vezu izmedju atoma u blizini potencijalnog minimuma, a D energija disocijacije, odnosno energija koju je potrebno uložiti da bi se molekul dezintegrисao. Postoje i druge empirijske funkcije koje isto tako dobro opisuju slučajeve anharmonijskih potencijala kao što su *Buckingham*-ova i *Lennard-Jones*-ova, međutim one opisuju potencijalnu energiju sistema atoma koji nisu medjusobno povezani hemijskim vezama, odnosno koji se ne nalaze u molekulu, pa zato ne zadovoljavaju uslove koji se ovde zahtevaju. Slučajevi anharmonijskih i harmonijskih potencijalnih krivi grafički su prikazani na slici II.2.2.



Slika II.2.2 a) Harmonijski, b) anharmonijski potencijal sa energijskim stanjima prema kvantnoj mehanici (energija E , rastojanje r , energija disocijacije D)

Prema klasičnoj mehanici, harmonijski oscilator može da osciliše sa bilo kojom vrednosti amplitude, i tako poseduje bilo koju vrednost energije. Međutim, kvantna mehanika pokazuje da se atomi i molekuli mogu naći samo u određenim energijskim stanjima [18]. Tako da će i oscilatorna energija molekula imati samo određene diskretne vrednosti. Kvantna priroda oscilatorne energije dobija se teorijski iz *Schrödinger*-ove

jednačine koja opisuje oscilatorno kretanje molekula. U najprostijem slučaju, kod dvoatomskih molekula, *Schrödinger-ova* jednačina će imati sledeći oblik:

$$\frac{d^2\Psi(r)}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_v - \frac{k}{2} (r - r_0)^2 \right) \Psi(r) = 0 \quad (\text{II.10})$$

gde je E_v ukupna oscilatorna energija molekula. Ova diferencijalna jednačina ima konačna, jednoznačna i neprekidna rešenja samo za diskrete vrednosti parametra energije E_v jednake:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 \quad (\text{II.11})$$

gde je v oscilatorni kvantni broj koji može imati samo celobrojne vrednosti ili biti jednak nuli, a ν_0 je frekvencija oscilovanja harmonijskog oscilatora. Šema energijskih nivoa harmonijskog oscilatora prikazana je na slici II.2.2(a). Nivoi na slici se nalaze unutar krive potencijalne energije. Može se zapaziti da harmonijski oscilator u kvantnoj mehanici ne samo da ima diskrete vrednosti energije, već njegova energija nikada ne može biti jednak nuli. Minimalna vrednost oscilatorne energije predstavlja nultu energiju i dobija se za vrednost oscilatornog broja $v = 0$, i jednaka je:

$$E_0 = \frac{h \nu_0}{2}. \quad (\text{II.12})$$

Nulta energija se ne može oduzeti molekulu ni pri najnižim temperaturama, čak ni u neposrednoj blizini absolutne nule, što je u saglasnosti sa *Heisenberg-ovim* principom neodredjenosti. Postojanje nulte energije je potvrđeno i eksperimentalno. Kod harmonijskog oscilatora su energijski nivoi ekvidistantni i rastojanje izmedju dva susedna nivoa iznosi $h \nu_0$.

Kod anharmonijskog oscilatora koji realno opisuje oscilovanje molekula, potencijalna kriva nije parabola, već se samo u donjem delu može aproksimirati parabolom. U ovom slučaju, oscilatorni energijski nivoi nisu ekvidistantni, već se zgušnjavaju sa povećanjem kvantnog broja v i u graničnom slučaju konvergiraju energetskom nivou E koja predstavlja ukupnu energiju atoma kada se oni nalaze na beskonačnoj udaljenosti. Šematski prikaz ovako rasporedjenih energijskih nivoa predstavljen je na slici II.2.2(b).

Za višeatomske molekule frekvencije normalnih oscilacija se mogu dobiti primenom *Lagrange-ove* jednačine na izraze za kinetičku i potencijalnu energiju molekula. Kinetička energija molekula se može izraziti relacijom:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{r}_i^2 \quad (\text{II.13})$$

gde su m_i pojedinačne mase atoma. U opštem slučaju potencijalna energija višeatomskih molekula se može opisati *Taylor*-ovim redom:

$$V(r) = V_0 + \sum_i f_i r_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} r_i r_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} f_{ijk} r_i r_j r_k + \dots \quad (\text{II.14})$$

gde su r_i odgovarajuće koordinate položaja atoma u potencijalnom minimumu, dok su konstante jednake:

$$f_i = \left(\frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0; \quad f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0; \quad f_{ijk} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k} \right)_0$$

i nazivaju se linearни, kvadratni i kubni koeficijenti sile. (II.15)

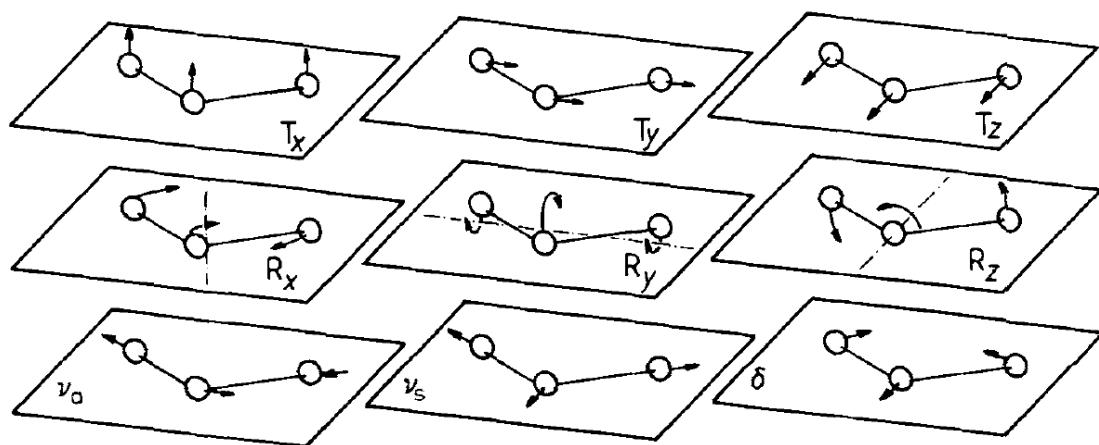
Potencijalna energija se može definisati prema takvom referentnom nivou, tako da prvi član u redu bude jednak nuli, odnosno $V_0 = 0$. Drugi član u redu će takodje biti jednak nuli jer se molekul nalazi u ravnotežnom stanju, tako da je $\sum_i f_i r_i = 0$.

Kubni i viši članovi *Taylor*-ovog reda kojim je opisana potencijalna energija se mnogo teže određuju jer sadrže puno komponenti čija je relativna vrednost mala, pa tako u osnovnoj aproksimaciji, viši članovi reda se mogu zanemariti. Sada se potencijalna energija višeatomskog molekula može prikazati relacijom:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 r_i r_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} r_i r_j. \quad (\text{II.16})$$

Koeficijenti sile f_{ij} za vrednosti $i = j$ opisuju elastične osobine veza izmedju atoma u molekulu shodno sa *Hooke*-ovim zakonom, dok koeficijenti za vrednosti $i \neq j$ opisuju promene elastičnih osobina jedne veze koje nastaju usled deformacije neke od drugih veza.

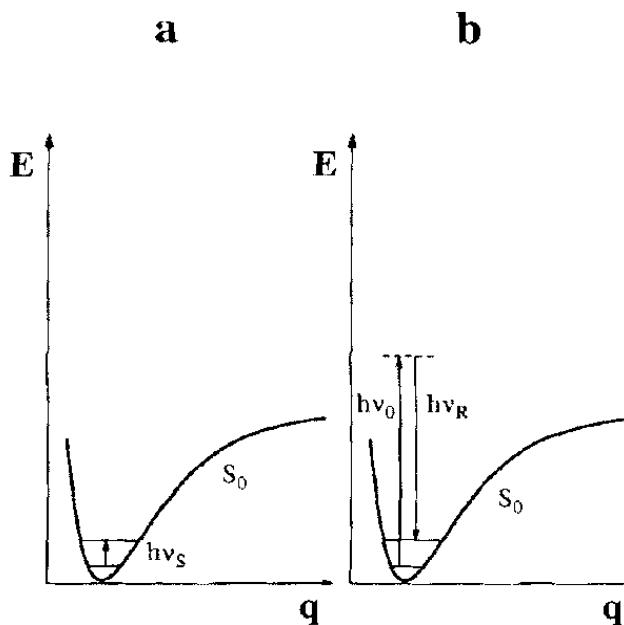
Sada se može zaključiti da će frekvencije i relativna pomeranja atoma u molekulu zavisi od masa atoma, njihovog geometrijskog rasporeda i tipa veze koje se javljaju. Na slici II.2.3 prikazana su tri tipa oscilovanja molekula vode, simetrične i asimetrične vibracije koje su opisane sa ν_s i ν_a , i savijanje molekula δ . Kako se kod oscilovanja molekula centar inercije i orientacija osa rotacije ne menja, ekvivalentni atomi osciluju sa istim amplitudama. Na slici su još i prikazani mogući načini translacionog i rotacionog pomeranja atoma u molekulu.



Slika II.2.3 Stepeni slobode kretanja molekula vode, translacioni T_i , rotacioni R_i , ($i = x, y, z$), simetrične vibracije v_s , asimetrične vibracije v_a i savijanje δ

II.3 Metode posmatranja oscilacija molekula

Prema kvantnoj mehanici, da bi molekul prešao u pobudjeno oscilatorno stanje mora da apsorbuje određenu količinu energije koja se može izraziti kao $h\nu_s$ i predstavlja razliku između energije pobuđenog oscilatornog nivoa na koji je molekul prešao i energije oscilatornog nivoa na kome se molekul prethodno nalazio [18]. Na slici II.3.1 su ilustrovani procesi prema kojima molekul može da promeni svoje energijsko stanje, i tako predje na neki novi energijski nivo.



Slika II.3.1 *Promena vibracionog stanja u osnovnom elektronskom stanju S_0* a) *infracrvenom apsorpcijom,*
b) *Ramanovim rasejanjem*

Molekul koji je ozračen kontinualnim spektrom infracrvenog zračenja, može da apsorbuje kvant energije $h\nu_s$ koji će mu omogućiti da predje u pobudjeno stanje. Spektar infracrvenog zračenja dobijen nakon interakcije sa molekulom pokazivaće absorpcionu liniju koja odgovara energiji $h\nu_s$. Slika II.3.1(a) ilustruje proces pri kojem molekul nakon apsorbovanog kvanta energije prelazi iz vibracionog stanja okarakterisanog kvantnim brojem $v=0$ u vibraciono stanje okarakterisano kvantnim brojem $v=1$, pri tome oba vibraciona stanja pripadaju istom elektronskom nivou S_0 .

Isti prelaz može biti ostvaren Ramanovim efektom, odnosno neelastičnim rasejanjem kvanta svetlosti više energije. Ovaj proces je prikazan na slici II.3.1(b). Molekuli se ozračavaju monohromatskim zračenjem koje pripada ultraljubičastom, vidljivom ili bliskom infracrvenom spektru, čija je energija jednaka $h\nu_0$. Tokom neelastičnog sudara fotona i molekula, molekul sa fotonom može da razmeni količinu energije $h\nu_s$, potrebnu za prelaz iz jednog vibracionog stanja u drugo. Foton se rasejava

tako da njegova nova energija u zavisnosti od prelaza u molekulu, može biti veća ili manja od one pre sudara i to shodno relaciji:

$$h\nu_R = h\nu_0 \mp h\nu_S. \quad (\text{II.17})$$

Kvanti energije $h\nu_R$ koji se registruju nakon rasejavanja daju Ramanov spektar. Tokom ovakvog ozračavanja, istovremeno se dešavaju i elastični sudari izmedju molekula i fotona, koji su opisani *Rayleigh*-jevim rasejanjem. U ovom slučaju rasejani fotonim imaju istu energiju kao i dolazeće zračenje $h\nu_0$.

Promena vibracionog stanja može se desiti i prilikom procesa fluorescencije ili sudara molekula sa nekom drugom česticom, tako da se osobine molekula koje prate ove promene mogu očitati i u drugim vrstama spektra. Međutim, danas se uglavnom koriste infracrveni i Ramanovi spektri za ispitivanje i određivanje karakteristika molekula. Infracrvena i Ramanova spektroskopija se međusobno dopunjaju, jer su interakcije molekula sa fotonima u ovim procesima apsolutno različiti, pa se time dobija šira slika o oscilacijama molekula i njegovim osobinama.

Interakcija infracrvenog zračenja sa molekulom koji osciluje je jedino moguća ukoliko vektor električnog polja zračenja osciluje istom frekvencijom kojom osciluje vektor dipolnog momenta molekula [18]. Dakle, molekul reaguje na infracrveno zračenje samo ako je ispunjen uslov:

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q} \right)_0 \neq 0 \quad (\text{II.18})$$

gde je $\vec{\mu}$ vektor dipolnog momenta molekula i q koordinata koja opisuje kretanje molekula tokom oscilovanja, odnosno ukoliko je ostvarena modulacija dipolnog momenta molekula sa oscilovanjem.

Sličan uslov mora biti ispunjen kako bi bio moguć Ramanov efekat. Kada se molekul nadje u električnom polju, elektroni i jezgro su prinudjeni da se kreću u suprotnim smerovima. Time se indukuje dipolni moment molekula, čija je vrednost proporcionalna jačini električnog polja i polarizaciji molekula α . Sledi da se vibracioni prelazi molekula mogu pojaviti u Ramanovom spektru samo ako je ispunjen uslov:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0 \quad (\text{II.19})$$

odnosno ukoliko dolazi do promene vrednosti polarizacije molekula sa oscilovanjem [18].

Ukoliko su uslovi prikazani relacijama (II.18) i (II.19) ispunjeni simetrijom molekula onda se za oscilacije kaže da su dozvoljene ili aktivne u infracrvenom i Ramanovom spektru, i obrnuto, ukoliko uslovi nisu ispunjeni simetrijom, onda se za njih kaže da su zabranjene ili neaktivne.

II.4 Ramanov efekat

Ramanov efekat je optički neelinearni efekat u kojem elektron i foton interaguju, usled čega se elektron iz osnovnog elektronskog stanja pobudjuje u nepostojeće (virtuelno) stanje [18]. Zbog kratkog vremena života virtuelnog stanja, elektron se brzo vraća u osnovno stanje pri čemu emituje jedan foton. Vibraciono stanje elektrona nakon vraćanja u osnovno stanje, se menja u odnosu na vibraciono stanje pre Ramanovog efekta. Elektron se može vratiti u više vibraciono stanje u odnosu na početno, usled čega će energija fotona koji se emituje pri prelazu iz virtuelnog stanja u osnovno biti manja u odnosu na energiju početnog fotona. Elektron se može vratiti i u niže vibraciono stanje u odnosu na početno, pri čemu je energija emitovanog fotona veća u odnosu na energiju početnog fotona. *Rayleigh-jev efekat* se zasniva na istom principu, samo u ovom slučaju nema promene vibracionog stanja elektrona. Na slici II.4.2 ilustrovan je proces Ramanovog efekta.

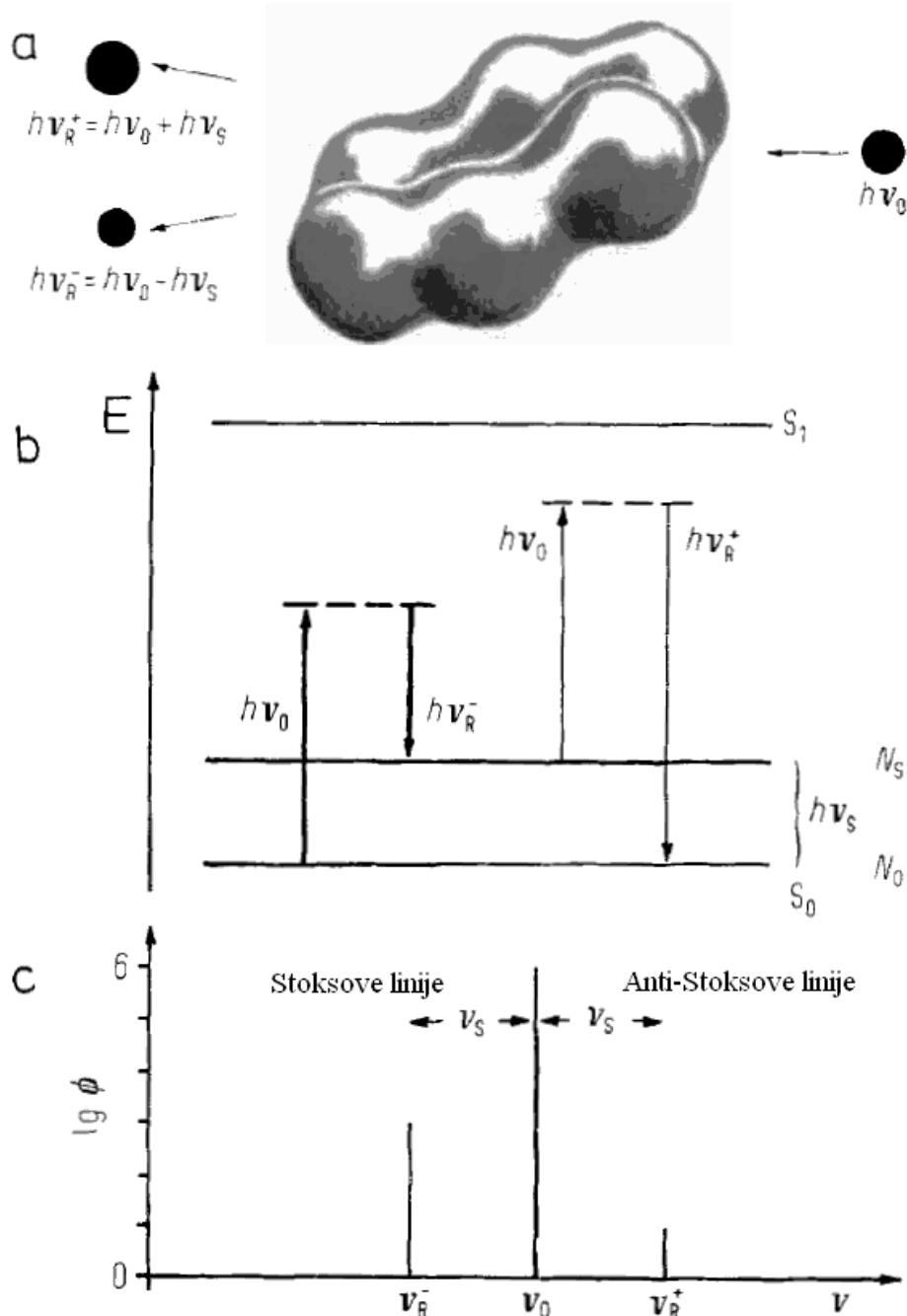
Prilikom sudara fotona energije $h\nu_0$ sa molekulom, najveća verovatnoća je da proces bude elastičan i da dodje do *Rayleigh-jevog rasejanja* [18]. Pri tome nema razmene energije izmedju fotona i molekula, već foton ima istu energiju nakon sudara. Neelastični sudari izmedju fotona i molekula koji su karakteristični za Ramanovo rasejanje i pri kojima dolazi do medjusobne razmene energije imaju mnogo manju verovatnoću dešavanja. U ovom slučaju, pri Ramanovom rasejanju fotoni nakon sudara mogu imati energiju $h\nu_0 \mp h\nu_s$ (ν_0 je frekvencija pobudjivačke svetlosti, dok je ν_s frekvencija koja odgovara energijskom prelazu izmedju vibracionih nivoa).

Prema *Bolcman-ovoj raspodeli*, najveći broj molekula se nalazi u osnovnom vibracionom stanju. Usled toga je veća verovatnoća dogadjaja koji će prevesti molekul iz osnovnog u pobudjeno vibraciono stanje, nego obrnuto. Primenom ovog razmatranja na Ramanov efekat, zaključuje se da će broj prelaza u kojima će se emitovati foton energije $h\nu_0 - h\nu_s$, biti mnogo veći od broja prelaza u kojima se emituju foton energije $h\nu_0 + h\nu_s$.



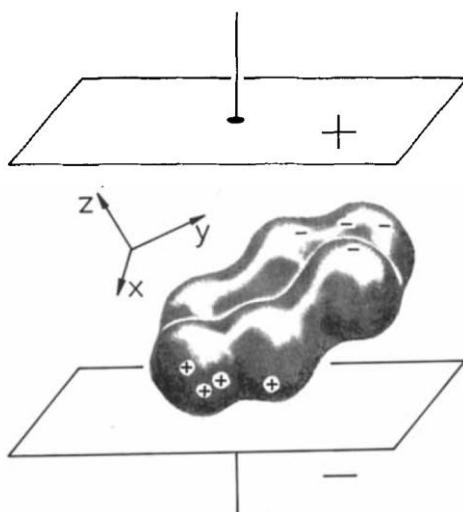
Slika II.4.1 Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888.-1970.).

Indijski fizičar čiji je rad u velikoj meri uticao na razvoj fizike. Dobitnik Nobelove nagrade za fiziku, 1930. godine za objašnjavanje efekta promene talasne dužine svetlosti prilikom njenog prolaska kroz transparentni materijal (Ramanovo rasejanje)[20]



Slika II.4.2. Proces Ramanovog rasejanja: a) Kvant energije $h\nu_0$ se sudara sa molekulom, elastični sudar uzrokuje Rayleigh-ijevo rasejanje pri čemu se emituje kvant energije $h\nu_0$, neelastični sudar uzrokuje Ramanovo rasejanje pri čemu se emituje kvant energije $h\nu_0-h\nu_s$ ili $h\nu_0+h\nu_s$, b) Termska šema procesa, c) Ramanov spektar, centralna linija odgovara Rayleigh-jevom rasejanju, dok linije oko nje odgovaraju Ramanovom rasejanju pri čemu su linije manje frekvencije Stoksove, a veće anti-Stoksove

G. G. Stokes je prilikom proučavanja fluorescencije, prvi uočio da je talasna dužina svetlosti dobijene fluorescencijom ili fosforescencijom uvek veća od talasne dužine pobudjivačke svetlosti. Koristeći ovu analogiju C. V. Raman je nazvao linije koje se javljaju u spektru Stoksove i anti-Stoksove. Stoksove linije odgovaraju fotonima niže energije, odnosno niže frekvencije, dok anti-Stoksove odgovaraju fotonima više energije. Intenzitet Stoksovih linija je veći od intenziteta anti-Stoksovih, jer su dogadjaji koji uzrokuju pojavu Stoksovih linija verovatniji, tako da se u Ramanovim spektrima uglavnom one nalaze.



Slika II.4.3. Dipolni moment molekula indukovani električnim poljem

Apsolutni intenzitet linijskih struktura u Ramanovom spektru daje informaciju o strukturi molekula [18]. Intenzitet linijskih struktura pokazuje promenu polarizacije molekula usled njegovog oscilovanja.

Na slici II.4.3 prikazan je nepolaran molekul benzena koji je postavljen u električno polje kondenzatora. Negativna ploča kondenzatora privlači jezgra atoma koji čine molekul, dok pozitivna ploča privlači elektrone. Na ovaj način se u molekulu indukuje dipolni momenat. Intenzitet dipolnog momenta zavisiće od jačine električnog polja koje ga indukuje, kao i od samih osobina molekula, odnosno od mogućnosti njegove polarizacije.

Vektor električnog polja \vec{E} se može razložiti na komponente u koordinatnom sistemu koji je postavljen tako da najviše odgovara simetriji molekula, i ukoliko se uzme u obzir polarizacija molekula, tada se komponente indukovanih dipolnih momenata mogu opisati kao:

$$\begin{aligned}\mu'_x &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu'_y &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu'_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z\end{aligned}\quad (\text{II.24})$$

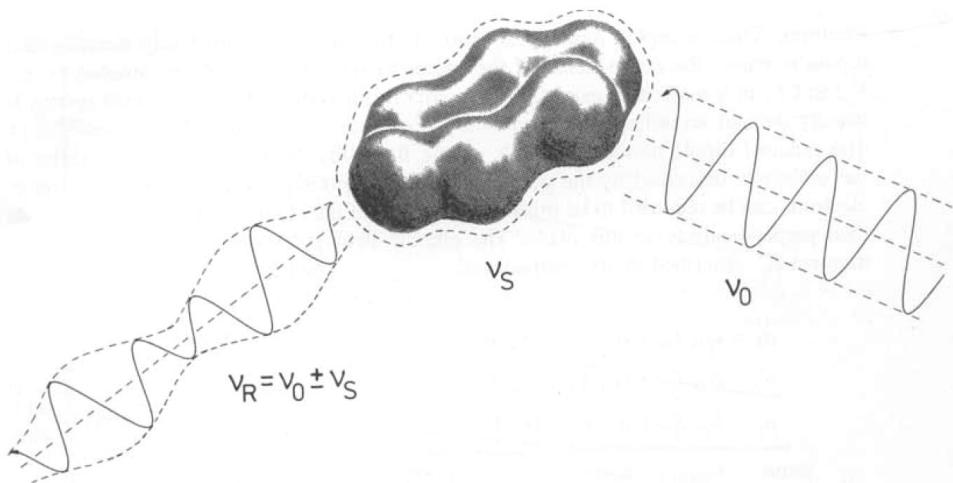
gde su α_{ij} komponente tenzora polarizacije molekula $\hat{\alpha}$. Sada se vektor indukovanih dipolnih momenata molekula može izraziti i kao:

$$\vec{\mu}' = \hat{\alpha} \vec{E}. \quad (\text{II.25})$$

Ukoliko se smer električnog polja koje indukuje dipolni moment promeni, onda će se i smer vektora diplonog momenta promeniti. Ako se sada molekul izloži promenljivom električnom polju frekvencije ν_0 , tada će se i indukovani dipolni moment menjati sa istom frekvencijom. Usled toga, molekul će emitovati elektromagnetsko zračenje frekvencije ν_0 . *Rayleigh-ijevo rasejanje* nastaje zahvaljujući ovom procesu.

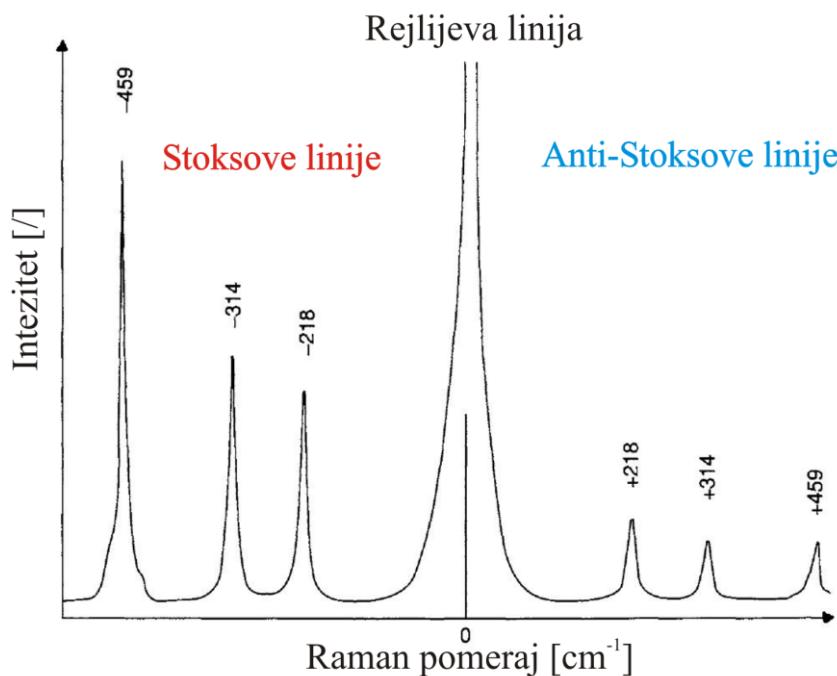
Pobudjivačka svetlost kojom se ozračavaju molekuli u Ramanovom efektu je elektromagnetski talas, vektor električnog polja talasa će u tom slučaju stvarati električno polje koje će interagovati sa molekulom na sličan način kao i električno polje kondenzatora u kome bi se molekul nalazio.

Veza izmedju elektrona i jezgra u molekulu zavisi od njihovog medjusobnog rastojanja [18]. Što je rastojanje izmedju elektrona i jezgra manje, onda je manji i uticaj spoljašnjeg polja na molekul. Kako se oscilovanjem molekula menja rastojanje, može se zaključiti da će polarizacija molekula zavisiti od frekvencije kojom molekul osciluje. Usled promene polarizacije molekula, menjaće se i indukovani dipolni moment, kao i amplituda polja emitovanog elektromagnetskog zračenja. Može se reći da se molekul u ovom slučaju ponaša kao radio antena AM stanice, odnosno talas frekvencije ν_s vrši amplitudnu modulaciju talasa frekvencije ν_0 , pri čemu se dobija rezultujući talas koji molekul emisuje (slika II.4.4). Spektralna analiza ovako emitovanog polja daje centralnu liniju sa frekvencijom ν_0 , kao i linije na razdaljini $\pm\nu_s$ sa obe strane. Takodje, zbog Boltzman-ove raspodele molekula po energijskim stanjima, linija sa nižom frekvencijom ima mnogo jači intenzitet od linije sa višom frekvencijom.



Slika II.4.4 Modulacija rasejanog zračenja usled vibracija molekula

Primer Ramanovog spektra višeatomskog molekula CCl_4 prikazan je na slici II.4.5 [14]. Molekuli su ozračavani laserskim zračenjem talasne dužine 448nm . Sa slike se vidi da linije na većim talasnim dužinama imaju mnogo veći intenzitet od linija na manjim talasnim dužinama. Takođe, obično se u Ramanovim spektrima, radi lakše analitičke analize, centralna frekvencija označava sa nulom.



Slika II.4.5 Ramanov spektar jedinjenja CCl_4

Promena polarizacije molekula sa oscilovanjem molekula frekvencijom ν_k može se izraziti kao:

$$\hat{\alpha}_k = \hat{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \hat{\alpha}}{\partial q_k^2} \right)_0 q_k^2 + \dots \quad (\text{II.26})$$

pri čemu je koordinata:

$$q_k = q_k^0 \cos(2\pi\nu_k t). \quad (\text{II.27})$$

Električno polje u kome se nalazi molekul se menja frekvencijom ν_0 po relaciji:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (\text{II.28})$$

Ako se iskoristi relacija (II.25) i u njoj se zamene relacije (II.26) i (II.28) dobiće se da je dipolni moment molekula:

$$\vec{\mu}_k' = \hat{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_k t) \quad (\text{II.29})$$

pri čemu se koristi aproksimacija, tako da se viši članovi reda koje opisuje tenzor polarizacije molekula zanemaruju. Relacija (II.29) se može napisati u drugačijem obliku, ukoliko se iskoristi trigonometrijska transformacija

$$\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} \left(\cos \left(\frac{\alpha - \beta}{2} \right) + \cos \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) \right),$$

pa se dobija:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_k' &= \hat{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \vec{E}_0 \left[\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_k)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_k)t) \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

Kako je intenzitet elektromagnetskog zračenja koje se emituje oscilovanjem dipolnog momenta proporcionalan srednjoj vrednosti kvadrata drugog izvoda dipolnog momenta $I \propto \langle |\ddot{\vec{\mu}}_k'|^2 \rangle$, onda se može objasniti smisao pojedinih članova u relaciji (II.30).

Prvi član u relaciji opisuje *Rayleigh*-ijevo rasejanje, dok drugi i treći član redom opisuju Stoksove i anti-Stoksove linije u Ramanovom rasejanju. Međutim ova relacija ne pokazuje pojedinačne intenzitete Stoksovih i anti-Stoksovih linija.

Ako se posmatra prelaz izmedju dva vibraciona nivoa obeležena sa n i m , intenzitet Stoksove spektralne linije u Ramanovom spektru jednak je [21]:

$$I_s = C N_n A_{nm} h(\nu_0 - \nu_s) I_0 \quad (\text{II.31})$$

dok je intenzitet anti-Stoksove linije jednak:

$$I_{AS} = C N_m A_{mn} h(\nu_0 + \nu_s) I_0 \quad (\text{II.32})$$

pri čemu je I_0 intenzitet zračenja kojim se ozračava supstanca, N_n i N_m broj molekula koji se nalaze na vibracionom nivou sa kojeg se prelaz vrši, dok A_{nm} i A_{mn} predstavljaju *Einstein*-ove koeficijente koji karakterišu verovatnoću prelaza sa jednog nivoa na drugi i C konstanta koja zavisi ot tipa i osobina molekula [4].

Broj molekula na određenom energijskom nivou izražen je *Boltzman*-ovom raspodelom na sledeći način:

$$N_i = K N g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (\text{II.33})$$

gde je K konstanta normiranja, N ukupni broj molekula, g_i stepen energijeke degeneracije, E_i energija nivoa i T temperatura.

Verovatnoće prelaza se mogu izraziti kao:

$$\begin{aligned} A_{nm} &= \frac{8\pi h(\nu_0 - \nu_s)^3}{c^3} B_{nm} \\ A_{mn} &= \frac{8\pi h(\nu_0 + \nu_s)^3}{c^3} B_{mn} \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

pri čemu su koeficijenti B_{nm} i B_{mn} povezani preko stepena degeneracije relacijom:

$$g_n B_{nm} = g_m B_{mn}. \quad (\text{II.35})$$

Ukoliko se sada relacije (II.33), (II.34) i (II.35) zamene u izraze za intenzitete linija dobija se:

$$\begin{aligned} I_S &= \frac{8\pi}{c^3} C K N I_0 g_n B_{nm} h^2 (\nu_0 - \nu_s)^4 e^{-\frac{E_n}{kT}} \\ I_{AS} &= \frac{8\pi}{c^3} C K N I_0 g_m B_{mn} h^2 (\nu_0 + \nu_s)^4 e^{-\frac{E_m}{kT}} \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

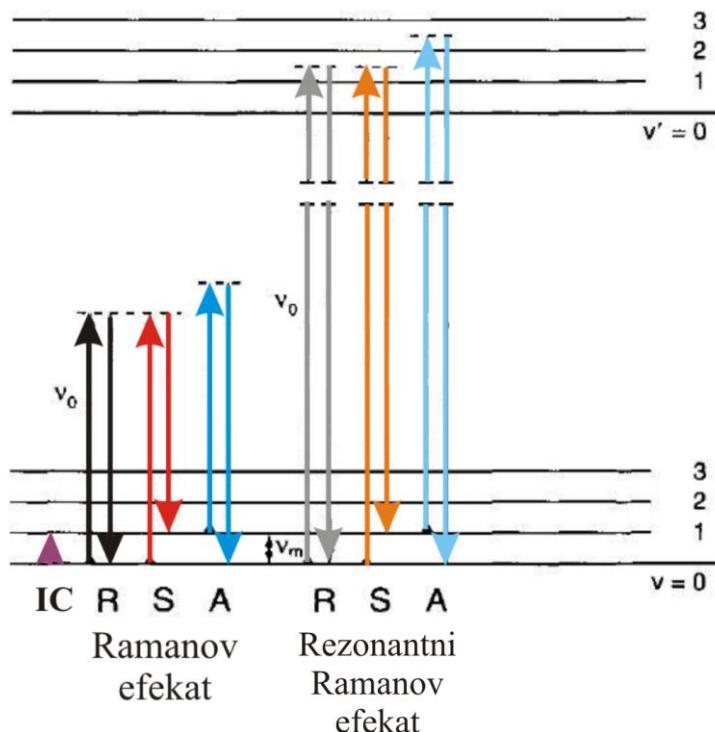
i onda je odnos intenziteta spektralnih linija jednak:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{(\nu_0 - \nu_s)^4}{(\nu_0 + \nu_s)^4} e^{\frac{h\nu_s}{kT}} \quad (\text{II.37})$$

gde se energijska razlika može izraziti preko frekvencije prelaza kao $E_m - E_n = h\nu_s$. Relacija (II.37) pokazuje da se merenjem apsolutnih intenziteta linija u Ramanovom spektru može odrediti temperatura uzorka i to bez direktnog kontakta. Ovaj način merenja temperature je jako značajan, naručito u slučajevima gde nije moguće upotrebiti kontaktne metode.

Prethodno izloženo objašnjenje Ramanovog efekta prvi je predložio *Placzek* 1934. godine [22]. Teorija je predstavljena tako da se molekuli smatraju kvantno-mehaničkim objektima, dok se elektromagnetsko polje tretira klasično. Ovakvo objašnjenje Ramanovog efekta se može smatrati validnim sve dok se frekvencija pobuđivačkog zračenja ν_0 značajno razlikuje od frekvencija koje opisuju vibracione i elektronske prelaze u molekulu. Ukoliko to nije slučaj, onda dolazi do rezonantnog Ramanovog efekta [21].

Na slici II.4.6 ilustrovani su procesi kojima je moguće promeniti vibraciono stanje molekula. Sa slike se vidi da u infracrvenoj spektroskopiji dolazi samo do apsorpcije kvanta energije od strane molekula i time do promene njegovog vibracionog nivoa sa $v = 0$ na $v = 1$. Prilikom Ramanovog efekta, dolazi do neelastičnog sudara fotona i molekula, pri čemu molekul prelazi u novo metastabilno energijsko stanje. Ovo energetičko stanje ima



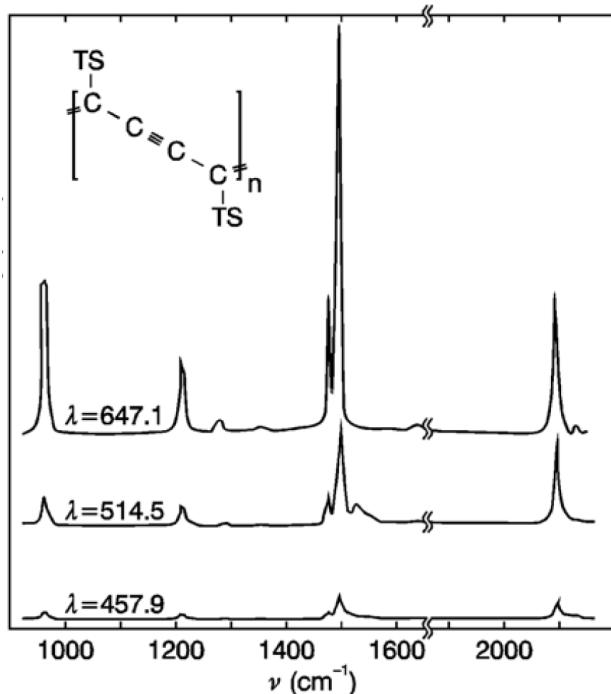
Slika II.4.6 Poredjenje energijskih prelaza molekula za obični i rezonantni Ramanov efekat

kratko vreme života, oko 10^{-14} s, tako da molekul emitujući jedan foton, brzo prelazi u mnogo stabilnije energijsko stanje. U zavisnosti od promene vibracionog stanja molekula prilikom sudara, može se javiti *Rayleigh*-jevo rasejanje, ili rasejanje koje prati pojavu Stoksovih i anti-Stoksovih linija u Ramanovom spektru.

Energija metastabilnog stanja na kojem se molekul kratko zadržava zavisi od frekvencije pobudjivačkog zračenja ν_0 . U običnom Ramanovom efektu, metastabilni nivo se nalazi izmedju elektronskih stanja molekula, kao što je prikazano na slici II.4.6. Međutim povećanjem pobudjivačke energije zračenja, energija koja odgovara metastabilnom nivou raste. Tako, za odredjenu vrednost energije, metastabilni nivo se može naći u nekom od elektronskih stanja molekula i to izmedju vibracionih stanja. Tada dolazi do rezonantnog Ramanovog efekta. Ovaj proces je takodje ilustrovan na slici II.4.6. Posledica rezonantnog Ramanovog efekta je naglo povećanje intenziteta linija koji se

javljaju u Ramanovom spektru i to $10^3 - 10^6$ puta u odnosu na intenzitete linija koje se javljaju u običnom Ramanovom efektu. Povećanje intenziteta linija je uzrokovano kraćim vremenom života metastabilnih stanja koja se javljaju izmedju vibracionih stanja u odnosu na vremena života metastabilnih stanja koja se javljaju izmedju elektronskih stanja.

Na slici II.4.7 prikazana je promena intenziteta linija u Ramanovom spektru sa promenom energije pobudjivačkog zračenja. Molekuli poliacetilena ozračavani su laserskom svetlošću talasnih dužina 457.9, 514.5 i 647.1 nm [14]. Energija koja je potrebna



Slika II.4.7 Ramanovi spektari poliacetilena-TS za različite pobudjivačke energije zračenja

uzeti u obzir naredna relacija:

$$\mu' = \alpha E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \frac{1}{6} \gamma E^3 + \dots \quad (38)$$

Ovakvo zračenje izaziva nelinearne efekte, kao što je hiper Ramanovo rasejanje ili koherentna anti-Stoksova Ramanova spektroskopija [23].

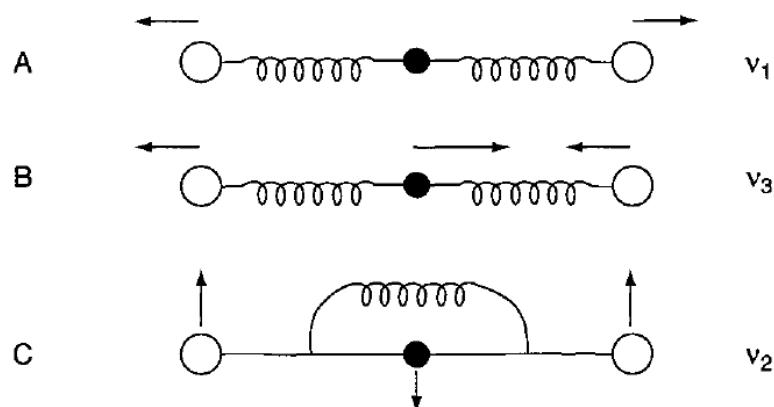
da molekul poliacetilena predje iz osnovnog u pobudjeno stanje iznosi oko 2 eV. Sa slike se vidi, da kako se pobudjivačka energija laserskog zračenja više približava energiji prelaza, tako se intenzitet linija povećava. Linije koje su prikazane u spektru odgovaraju oscilovanjima veza C=C (1495 cm^{-1}) i C≡C (2090 cm^{-1}), kao i deformisanim vibracijama lanca molekula (946 cm^{-1}).

Ukoliko pobudjivačko zračenje ima veliki intenzitet, što se dešava kada se supstanca ozračava impulsnim laserom, onda se indukovani dipolni momenat ne može više predstaviti linearnom zavisnošću od jačine električnog polja, već se mora

II.5 Oscilacije višeatomskih molekula

Oscilacije u dvoatomnim molekulima se dešavaju samo duž hemijske veze koja spaja jezgra atoma [21]. Oscilovanja u višeatomskim molekulima su komplikovanija, jer svaki atom vrši svoje individualne harmonijske oscilacije. Međutim, može se pokazati da se ovakve komplikovane vibracije molekula mogu prikazati kao superpozicija određenog broja normalnih vibracija koje su međusobno nezavisne jedne od drugih.

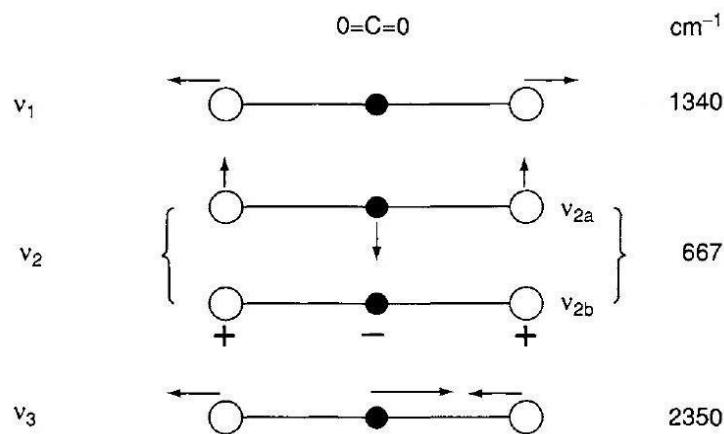
Za objašnjenje pojma normalnih vibracija može se iskoristiti mehanički model molekula CO_2 prikazan na slici II.5.2.



Slika II.5.2 Model vibracija molekula CO_2

Atomi ugljenika i kiseonika su predstavljeni lopticama odgovarajućih masa, dok su hemijske veze između njih predstavljene elastičnim oprugama. Ukoliko se C–O veze sa obe strane istegnu i istovremeno puste (slika II.5.3(A)), tada će se oscilacije atoma vršiti u pravcu hemijskih veza koje ih vezuju. Ovakva vrsta oscilovanja predstavlja simetrične vibracije (vibracije u fazi). U slučaju B, jedna C–O veza se istegne sa jedne strane, dok se druga C–O veza skupi sa druge strane, zatim se obe istovremeno puste. Ovakvo oscilovanje predstavlja antisimetrične vibracije (vibracije koje nisu u fazi). Konačno u slučaju pod C, atomi se pomeraju normalno na hemijske veze i u suprotnim smerovima. Ova vrsta oscilovanje predstavlja savijanje.

Kako linearni molekuli imaju $3n - 5$ vibracionih stepeni slobode, u ovom slučaju molekul CO_2 će imati $3 \cdot 3 - 5 = 4$ vrsta normalnih vibracija prikazanih na slici II.5.3. Treba obratiti pažnju da vibracije v_{2a} i v_{2b} imaju iste frekvencije, ali se razlikuju po pravcu oscilovanja za ugao od 90° i time predstavljaju dublet degenerisanih vibracija.



Slika II.5.4 Normalni oblici vibracija molekula CO_2 (+ i – označavaju pomeranja naviše i naniže u pravcu normalnom na ravan papira)

Složene oscilacije molekula se sada mogu izraziti preko normalnih vibracija koje su predstavljene koordinatama Q_1 , Q_2 i Q_3 , i odgovaraju redom frekvencijama ν_1 , ν_2 i ν_3 na sledeći način:

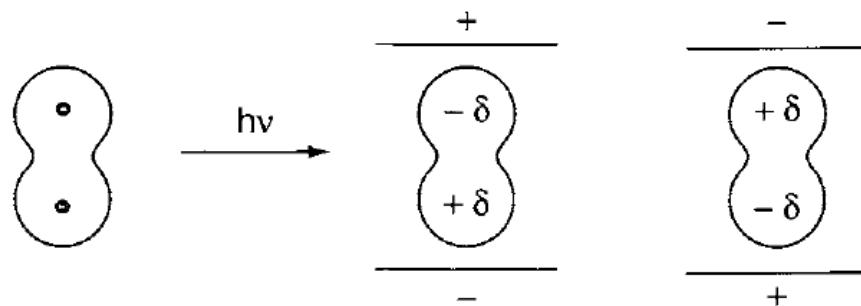
$$q_i = B_{i1} Q_1 + B_{i2} Q_2 + B_{i3} Q_3 + \dots \quad (\text{II.39})$$

gde su q_i koordinate koje definišu složeno oscilovanje, a B_{ij} koeficijenti koji se posebno računaju.

II.6 Selekcionalna pravila za Ramanov spektar

Linije se javljaju u Ramanovom spektru, odnosno neka supstanca ima Ramanov spektar, samo ukoliko su ispunjena selekcionalna pravila za svaku normalnu vibraciju [21].

Kako Ramanov spektar nastaje usled različitih procesa, tako će i selekcionalna pravila koja se primenjuju za svaki proces biti različita. Prema relaciji (II.19) vibracije su dozvoljene, i daju liniju u Ramanovom spektru samo ukoliko se menja polarizacija molekula sa oscilovanjem. Dakle, dozvoljenost vibracija u Ramanovom spektru ogleda se u razmatranju polarizacije molekula.



Slika II.6.1. Polarizacija dvoatomnog molekula u električnom polju

U molekulu koji se nalazi u električnom polju dolazi do razdvajanja pozitivnog i negativnog nanelektrisanja, tako da se molekul polariše (slika II.6.1). Ovakvo razdvajanje nanelektrisanja indukuje dipolni momenat koji se može izračunati prema relaciji (II.25), koja se dalje može napisati u matričnom obliku kao:

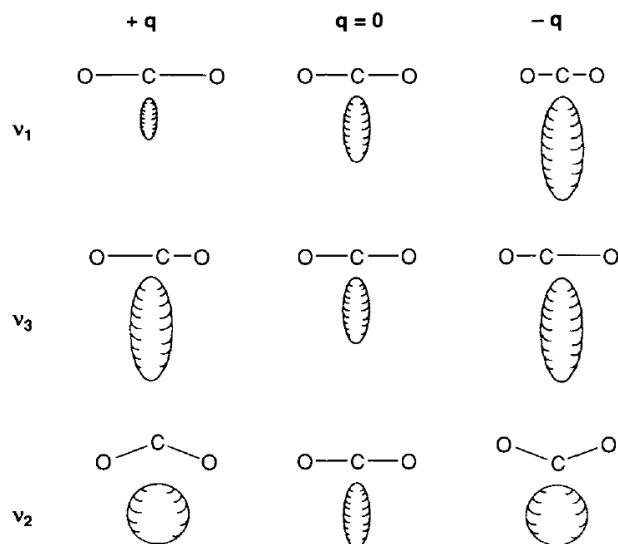
$$\begin{pmatrix} \mu_x' \\ \mu_y' \\ \mu_z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{II.40})$$

gde je μ_i' komponenta vektora indukovanih dipolnih momenta molekula, i α_{ij} komponenta tenzora polarizacije.

U običnom Ramanovom rasejanju tenzor polarizacije je simetričan, odnosno važi $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Prema kvantnoj mehanici, vibracije su dozvoljene u Ramanovom spektru ukoliko se neke od komponenata tenzora polarizacije menjaju tokom oscilovanja molekula.

U slučaju malih molekula, lako je uočiti da li se prilikom oscilovanja menja polarizacija molekula. Najbolji primer za ovakvo posmatranje predstavljaju dvoatomni molekuli kao H_2 ili linearni molekuli kao CO_2 . U ovim molekulima, elektroni imaju veći

afinitet prema polarizaciji u pravcu hemijskih veza, nego u pravcu normalnom na njih. Neka je vrednost projekcije α na i -ti pravac u prostoru jednaka vektoru α_i . Ukoliko se sada iz centra inercije molekula predstave vektori α_i koji će odgovarati svim prvcima u prostoru, tada vrhovi vektra formiraju trodimenzionalno telo koje ima oblik rotacionog elipsoida i predstavlja polarizacioni elipsoid [21]. Na slici II.6.2 prikazane su promene u obliku elipsoida koje nastaju pri vibraciji molekula CO_2 .



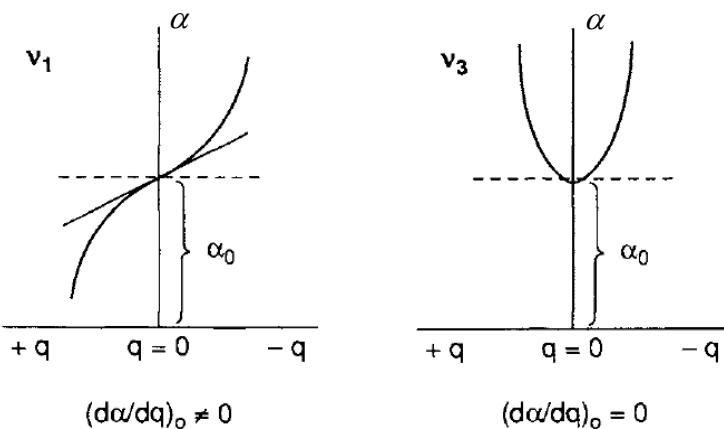
Slika II.6.2 Promene polarizacionog elipsoida tokom vibracija CO_2 molekula

Vibracije molekula će biti dozvoljene u Ramanovom spektru, ako se pri normalnim oscilacijama molekula menja veličina, oblik ili orijentacija polarizacionog elipsoida.

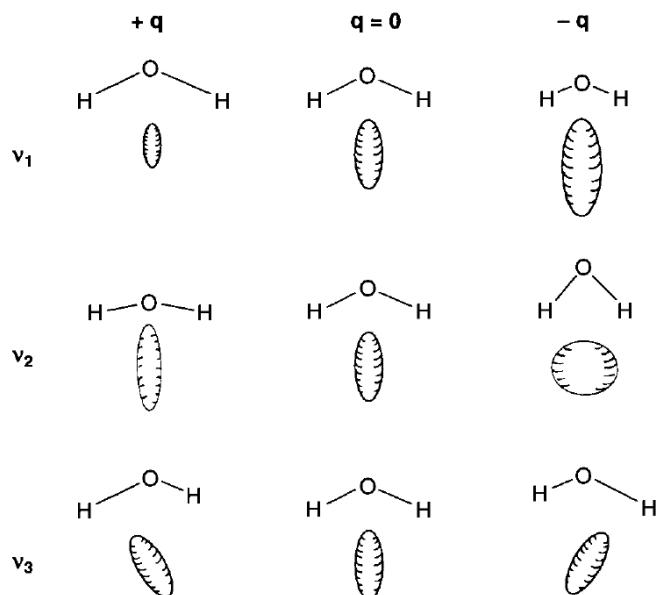
U slučaju vibracije v_1 na slici II.6.2, menja se veličina elipsoida, a time se menjaju i elementi na dijagonali tenzora polarizacije α_{ii} , tako da je ova vibracija dozvoljena. Tokom vibracije v_3 menja se veličina elipsoida, međutim u amplitudnim položajima ($-q$ i $+q$) veličina elipsoida je ista. Ukoliko su amplitude oscilacija male, ova vrsta vibracije neće biti dozvoljena u Ramanovom spektru.

Razlika izmedju promena vrednosti polarizacije tokom oscilovanja molekula za vibracije v_1 i v_3 prikazane su na slici II.6.3. Na ovim graficima je potvrđeno da se dozvoljenost vibracija u Ramanovom spektru može odrediti izvodom $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ u okolini

ravnotežnog položaja. Za vibraciju ν_1 vrednost izvoda $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ je različita od nule, pa je ova vibracija dozvoljena, dok je za vibraciju ν_3 vrednost $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ jednaka nuli, tako da je ova vibracija zabranjena, odnosno ne daje liniju u Ramanovom spektru.

Slika II.6.3 Razlike u vibracijama CO₂ molekula

Tokom vibracije ν_2 menja se oblik i veličina elipsoida. Međutim, kako su ponovo u amplitudnim položajima oblici elipsoida isti, i ova vrsta vibracije je zabranjena u Ramanovom spektru.



Slika II.6.4. Promene polarizacionog elipsoida tokom normalnih vibracija molekula vode

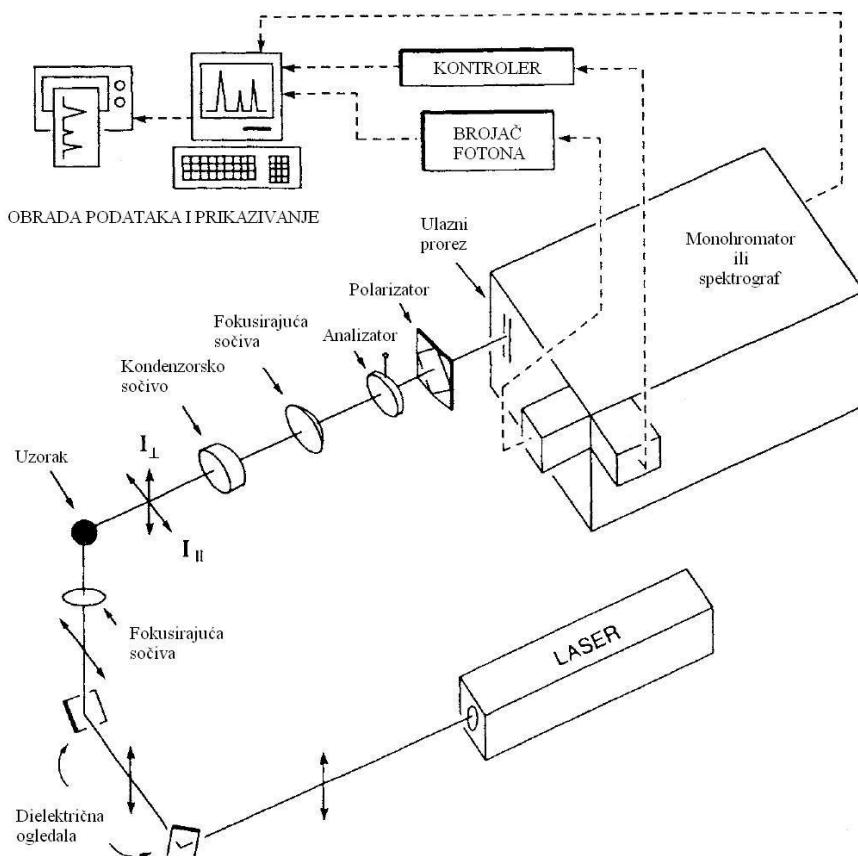
Na slici II.6.4 prikazane su promene polarizacionog elipsoida tokom normalnih vibracija molekula vode. Vibracija ν_1 je dozvoljena, kao i u slučaju CO₂ molekula. Vibracija ν_2 je takođe dozvoljena, zbog promene oblika elipsoida u amplitudnim položajima ($-q$ i $+q$). Tokom ove vibracije menjaju se vrednosti komponenata na dijagonali tenzora polarizacije.

Konačno, vibracija ν_3 je dozvoljena, jer se tokom nje menja orijentacija polarizacionog elipsoida. U ovom slučaju menjaju se nedijagonalne vrednosti tenzora polarizacije $\alpha_{ij}, i \neq j$.

Može se zaključiti da vibracije koje su simetrične u odnosu na centar simetrije molekula (ν_1 kod CO₂) su dozvoljene u Ramanovom spektru. Slično važi za vibracije koje su asimetrične u odnosu na centar simetrije molekula (ν_2 i ν_3 kod CO₂), odnosno one su zabranjene u Ramanovom spektru. Ovo je pravilo isključenja i važi za sve molekule koji imaju centar simetrije [21].

II.7 Ramanovi spektrometri

Ramanovi spektrometri se sastoje iz četiri osnovne komponente: izvora zračenja koji uglavnom predstavlja laser kontinualnog tipa, sistema za osvetljavanje uzorka, sistema za razdvajanje talasnih dužina i sistema za detekciju i obradu signala. Osnovna šema spektrometra prikazana je na slici II.7.1 [21].

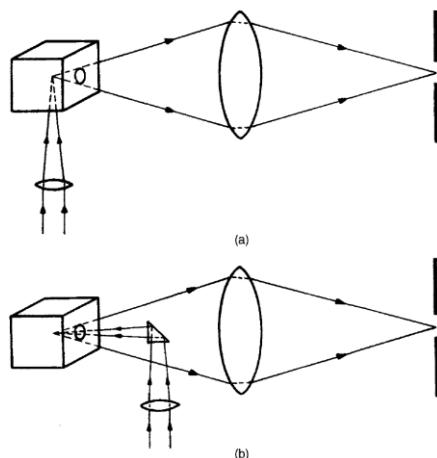


Slika II.7.1 Šema Ramanovog spektrometra

Lasersko zračenje je idealno za korišćenje u Ramanovim spektrometrima jer poseduje veliku monohromatičnost, usmerenost snopa, odgovarajuću snagu i linearno je polarizovano. Takođe korišćenjem određenih uredjaja moguće je podesiti rad lasera na skoro bilo kojoj talasnoj dužini.

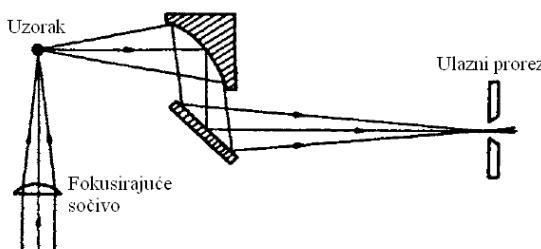
Kako je Ramanovo rasejanje slabog intenziteta, jako je važno pravilno fokusirati lasersko zračenje na uzorak i efikasno prikupiti svo rasejano zračenje nakon Ramanovog efekta. Fokusiranje laserskog zračenja na uzorak se jednostavno postiže usled malog prečnika laserskog snopa. Obično je dovoljno iskoristiti sistem fokusirajućih sočiva.

Rasejana svetlost se najbolje može prikupiti korišćenjem sistema fokusirajućih i kondenzorskih sočiva prikazanih na slici II.7.2.



Slika II.7.2 Šema optičkih elemenata za prikupljanje rasejane svetlosti

Sistem za prikupljanje rasejanog zračenja može se sastojati i iz ogledala postavljenih kao na slici II.7.3. Optički sistem sa ogledalima je mnogo pogodniji ukoliko se merenja vrše u ultraljubičastom delu spektra.

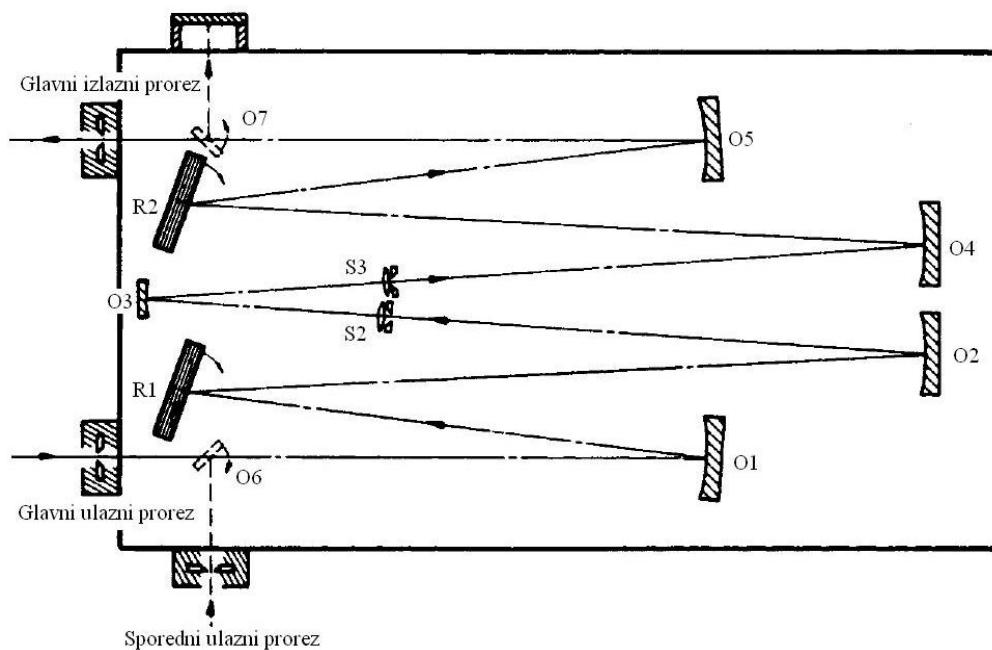


Slika II.7.3. Prikupljanje rasejane svetlosti pomoću elipsoidnih ogledala

Prema sistemu za razdvajanje talsnih dužina Ramanovi spektrometri se mogu podeliti na disperzione i FT (*Fourier-transform*) spektrometre.

Disperzionalni spektrometri koriste monohromator u kojem se nalazi difrakciona rešetka koja vrši raspodelu talasnih dužina. Difrakciona rešetka može da rotira oko jedne vertikalne ose čime se na izlaznom prorezu dobija snop skoro monohromatske svetlosti odredjene frekvencije za svaki položaj rešetke. Prilikom prolaska svetlosti kroz difrakcionu rešetku, jedan deo svetlosti se rasejava i slobodno se kreće unutar monohromatora. Kako je svetlost koja nastaje Ramanovim rasejanjem malog intenziteta, može se desiti da ona bude prekrivena svetlošću koja nastaje rasejanjem na rešetki. Rasejana svetlost se značajno

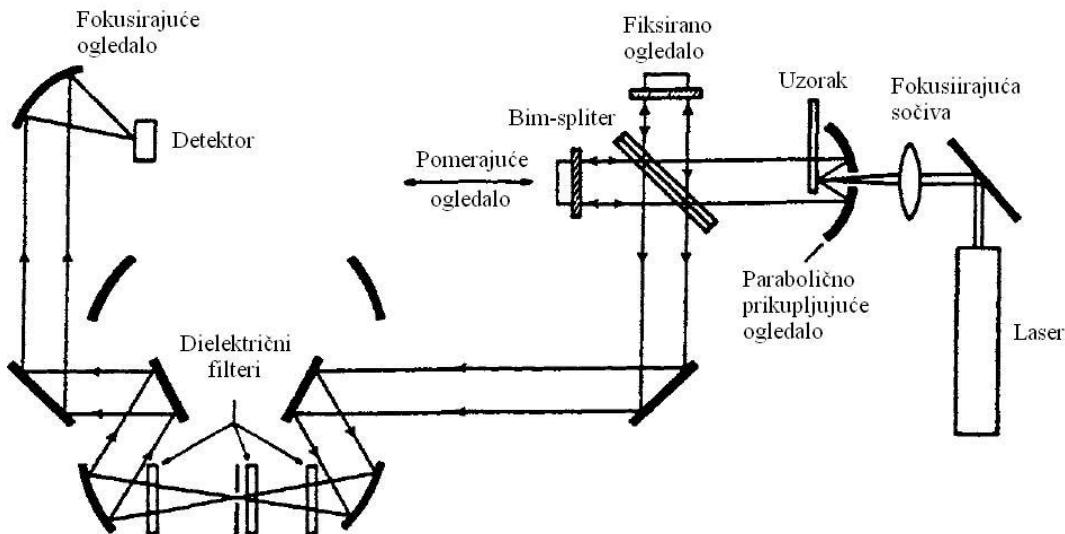
može smanjiti korišćenjem duplih monohromatora. Konstrukcija takvog monohromatora prikazana je na slici II.7.4 [21]. Trostruki monohromatori mogu još više smanjiti efekte rasejanja svetlosti, i oni se uglavnom koriste za posmatranje Ramanovih linija koje se nalaze u blizini *Rayleigh*-eve linije. Važno je napomenuti da se spektar u ovom slučaju snima postepeno sa promenom frekvencije zračenja koja se dešava usled rotacije difrakcione rešetke.



Slika II.7.4 Model duplog monohromatora

Optička šema osnovnog FT Ramanovog spektrometra prikazana je na slici II.7.5 [21]. Lasersko zračenje se usmerava ka uzorku sistemom sočiva i paraboličnog ogledala. Rasejana svetlost koja se dobija posle interakcije laserskog zračenja sa uzorkom se prikuplja i sprovodi do bim-splittera. Bim-splitter predstavlja polupropustljivo ogledalo postavljeno pod uglom od 45° u odnosu na pravac dolazećeg zračenja. Bim-splitter deli snop dolazećeg zračenja na dva medjusobno normalna snopa, od kojih se jedan kreće u pravcu dolazećeg zračenja, dok je drugi normalan na njega. Snop zračenja sa normalnim pravcem u odnosu na dolazeće zračenje se dovodi do fiksiranog ogledala, odbija se od njega i vraća se do bim-splittera. Istovremeno se snop zračenja sa neizmenjenim pravcem dovodi do pomerajućeg ogledala, takodje se odbija i vraća do bim-splittera. Pomeranje ogledala uzrokuje stavaranje putne razlike između neizmenjenog i normalnog snopa, usled čega će doći do stavaranja konstruktivne i destruktivne interferencije nakon spajanja ovih snopova kod bim-splittera. Ovako ujedinjeni snop koji ima interferencione osobine naziva se interferogram. Interferogram sadrži ceo spektar početnog zračenja i obuhvata veliki

opseg talasnih dužina. Snop interferentne svetlosti dalje prolazi kroz sistem dielektričnih filtera i fokusira se na detektor. Sistem filtera se koristi za eliminisanje rasejane svetlosti, kao i za smanjivanje intenziteta *Rayleigh*-jeve linije koja je oko 10^6 puta jača od ostalih linija u Ramanovom spektru.



Slika II.7.5 Optička šema FT Ramanovog spektrometra

Interferogram predstavlja kompleksni signal, koji prikazuje zavisnost intenziteta zračenja od putne razlike snopova, odnosno pomeraja ogledala. Intenzitet koji će detektovati detektor se može opisati relacijom:

$$I(\Delta s) = I(v)(1 + \cos(2\pi v \Delta s)) \quad (\text{II.41})$$

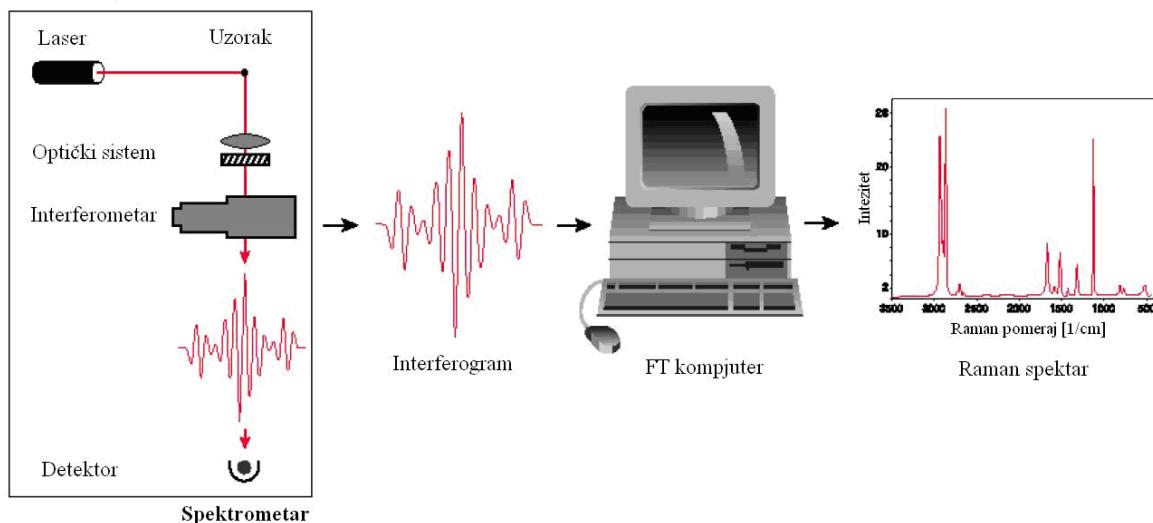
pri čemu je Δs putna razlika i $I(v)$ intenzitet zračenja na frekvenciji v [24]. Ukoliko je zračenje polihromatsko, odnosno sastoji se od mnoštva frekvencija sa medjusobnom razlikom dv , tada je intenzitet zračenja koji detektor detektuje jednak:

$$I(\Delta s) = \int_0^\infty I(v)(1 + \cos(2\pi v \Delta s)) dv. \quad (\text{II.42})$$

Upravo funkcija $I(\Delta s)$ predstavlja interferogram koji sadrži sve informacije spektra, dok funkcija $I(v)$ predstavlja Ramanov spektar, odnosno opisuje pojedinačne intenzitete zaračenja za odredjene frekvencije. Dakle da bi se dobio Ramanov spektar, potrebno je iz relacije (II.42) izraziti funkciju $I(v)$, što se postiže Fourier-ovom transformacijom na sledeći način:

$$I(\nu) = 4 \int_0^{\infty} \left(I(\Delta s) - \frac{1}{2} I(0) \right) \cos(2\pi\nu\Delta s) d(\Delta s). \quad (\text{II.43})$$

Pretvaranje interferograma u Ramanov spektar u eksperimentalnoj postavci vrši kompjuter korišćenjem posebnih programa. Ceo proces snimanja Ramanovog spektra i obrade interferograma se može ilustrovati slikom II.7.6.



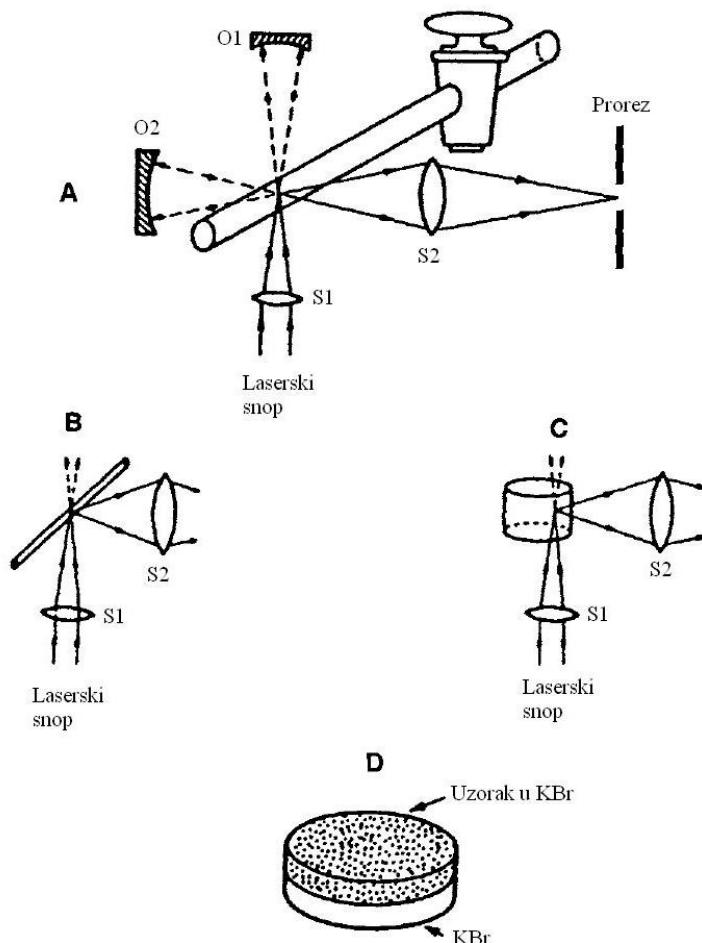
Slika II.7.6 Ilustracija snimanja spektra i obrade interferograma

Veliki problem merenja Ramanovog spektra je mogućnost prikrivanja fluorescentnim spektrom. Ovaj efekat može biti redukovani merenjem spektra u bliskoj infracrvenoj oblasti. Ovakvo merenje je omogućeno FT Ramanovim spektrometrima. Takodje, FT spektrometri svojom konstrukcijom povećavaju rezoluciju spektra. Međutim, FT spektrometri u ovoj oblasti još uvek nisu dovoljno razvijeni, tako da se danas u većini slučajeva koriste disperzionalni spektrometri u Ramanovoj spektroskopiji.

II.8 Pripremanje uzorka za Ramanovu spektroskopiju

Ramanov spektar bezbojnih materijala se može lako snimiti osvetljavanjem uzorka laserskim snopom svetlosti čija se talasna dužina nalazi u vidljivoj oblasti spektra [21]. Kako staklo ne apsorbuje zračenje u vidljivom spektru, tako se uzorak u ovom slučaju postavlja u zatvorenu staklenu ćeliju. Ova metoda ima prednosti u odnosu na IC metodu jer se mogu odrediti spektri higroskopnih, korozivnih i supstanci osetljivih na kiseonik, čije je snimanje IC spektra otežano zbog njihovih osobina. Lako se mogu snimiti i spektri supstanci rastvorenih u vodi, jer je voda slabo osetljiva na Ramanovo rasejanje.

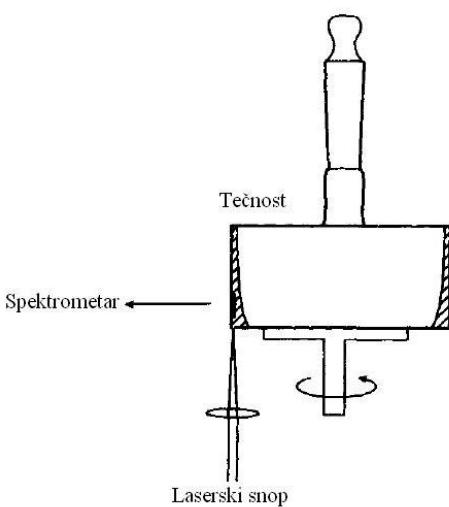
Na slici II.8.1 prikazana je priprema uzorka različitih agregatnih stanja za snimanje Ramanovih spektara.



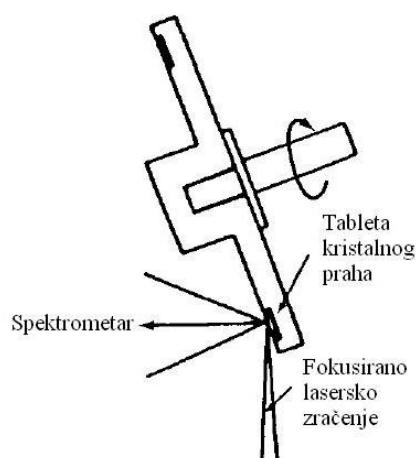
Slika II.8.1 *Priprema bezbojnih uzorka za snimanje Ramanovih spektara*

Gasoviti uzorci se postavljaju u staklene cevi prečnika 1–2 cm i debljine oko 1 mm (slučaj a). Gasoviti uzorci mogu se postaviti i u kapilarnim cevima čiji je prečnik približno jednak prečniku laserskog snopa (slučaj b). Tečni uzorci se uglavnom postavljaju u velikim cilindričnim celijama, jer se na ovaj način smanjuje efekat lokalnog zagrevanja laserom (slučaj c). U ovom slučaju treba obratiti pažnju da se u rastvoru supstance ne javljaju čvrsti delovi, jer to značajno pojačava šum u spektru. U zavisnosti od količine čvrstog uzorka, može se primeniti više metoda pripreme. Praškasti čvrsti uzorci se mogu postaviti u kapilare ili cilindrične celije, a postupak snimanja spektra se ponavlja kao kod tečnih uzorka. Ukoliko se poseduje samo mala količina uzorka, onda se on može mešati sa KBr, i dobijaju se uzorci u obliku tablete koji se koriste za snimanje (slučaj d). Kalijumbromid je transparentan materijal sa malim koeficijentom apsorpcije tako da se može koristiti za snimanje spektra u širokom intervalu frekvencija.

Kod obojenih uzorka može doći do dekompozicije koja nastaje usled zagrevanja uzorka laserskim zračenjem. Ovaj efekat se može izbeći hladjenjem uzorka, defokusiranjem laserskog zaračenja, rastvaranjem uzorka ili korišćenjem metode tablete, ili rotacijom uzorka. Za snimanje Ramanovih spektra tečnih obojenih uzorka koriste se rotirajuće cilindrične celije postavljene prema šemi na slici II.8.2. Cilindrična celija koja je do svoje četvrtine ispunjena tečnošću se pričvršćuje za platformu koja može da rotira. Kako se tečnost tokom rotacije, usled centrifugalne sile, postavlja po zidovima celije, neophodno je laserski snop fokusirati na ovom delu. Ovakvim fokusiranjem se smanjuje i apsorpcija rasejane svetlosti od strane tečnosti. Čvrsti obojeni uzorci se uglavnom pripremaju u obliku tableta, koje se onda rotiraju korišćenjem tehnikе prikazane na slici II.8.3.



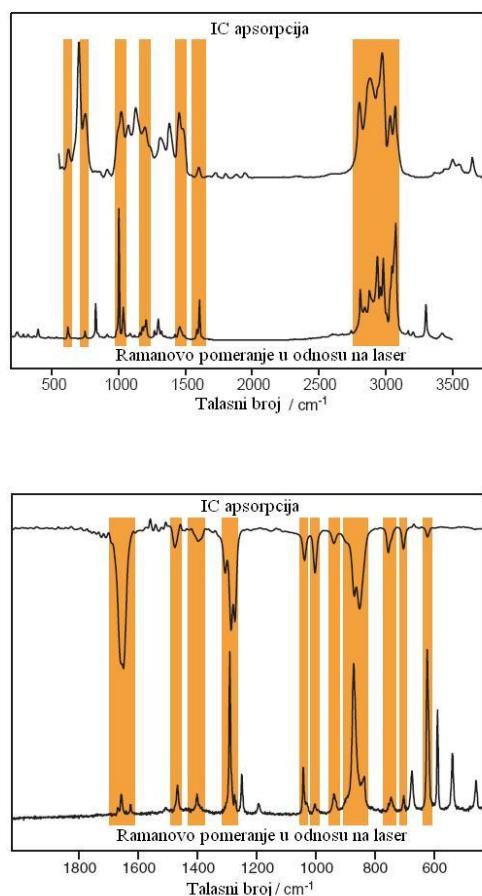
Slika II.8.2 Priprema obojenih tečnih uzoraka



Slika II.8.3 Priprema obojenih čvrstih uzoraka

II.9 Primena Ramanove spektroskopije

Ramanova spektroskija se danas najčešće koristi u kombinaciji sa IC spektroskopijom, jer se medjusobno dopunjaju [25]. U fizici, hemiji, biohemiji i drugim nauka ove vrste spektroskopije se uglavnom koriste za identifikaciju vrsta molekula, kao i za određivanje njihovih osobina. Međutim, danas je sve češća upotreba vibracione spektroskopije u primjenjenim naukama.

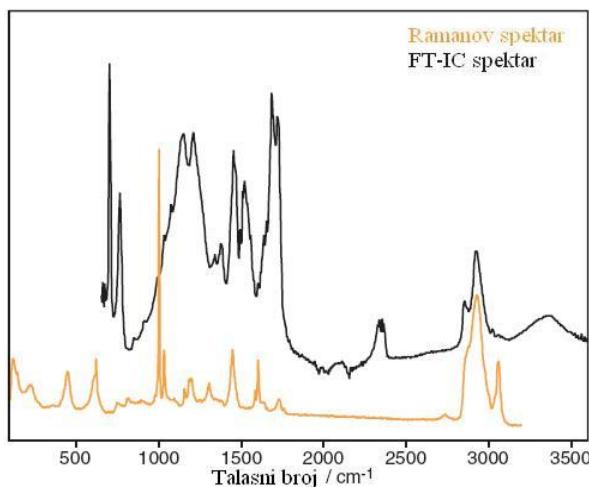


Slika II.9.1 Spektri efedrina (gore) i pentritra (dole)

sadrže C–O, C–N i C–C veze. Polarne veze u organskim jedinjenjima uzrokuju velike promene dipolnog momenta tokom njihovih vibracija, čija je posledica u javljanju intenzivnih linija u IC spektru. Za razliku od njih, vibracije C–C veza dovode do promena u polarizaciji molekula, što uzrokuje Ramanovo rasejanje. Na ovaj način IC i Ramanova spektroskopija jedna drugu dopunjaju. Na slici II.9.2 prikazani su spektri paracetamola.

Raman i FT-IC spektroskopija se najviše koriste u forenzičarskim laboratorijama. Obe metode mogu da se koriste za brzu identifikaciju narkotika, eksploziva i drugih supstanci. Na slici II.9.1 prikazani su spektri efedrina (supstance koja se koristi u proizvodnji metamfetamina) i pentrita (visoko eksplozivnog sredstva). Prednosti korišćenja Ramanove spektroskopije su u omogućavanju analize čestica koje su manje od $1\mu\text{m}$, korišćenje nekontaktne metode koja ne ugrožava dokaze i snimanje spektra smeša koji se onda mogu kompjuterskom obradom razdvojiti na spektre pojedinih supstanci.

Primena ovih spektroskopskih metoda u farmaciji omogućava dobijanje dodatnih informacija o jedinjenjima koja se koriste. Većina jedinjenja koja se koriste u ovoj oblasti

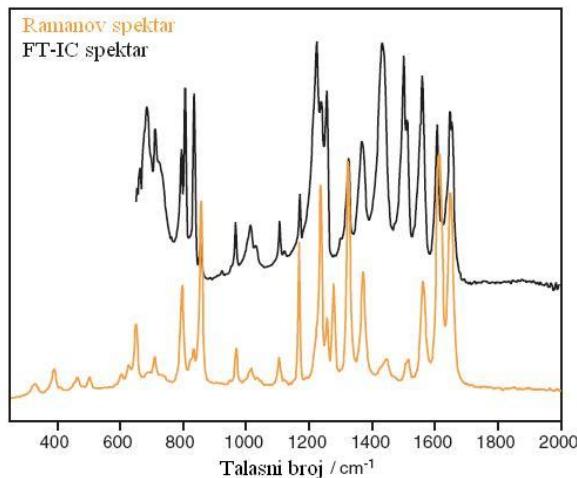


Slika II.9.4 Spektar polietilentereftalata

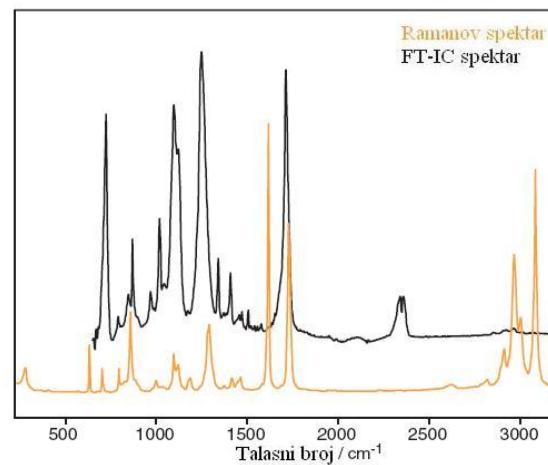
Razlike u IC i Ramanovom spektru govore o različitim absorpcionim i osobinama rasejanja supstanci koje učestvuju u izgradnji paracetamola.

Ramanova i IC spektroskopija se često koriste i u restauraciji slika i arheologiji. Slika

II.9.3 ilustruje spektre bele boje korišćene na određenoj slici. Linije u IC spektru su povezane sa organskim jedinjenjima, dok Ramanova spektroskopija omogućava laku identifikaciju neorganskih pigmenta.



Slika II.9.2 Spektar paracetamola



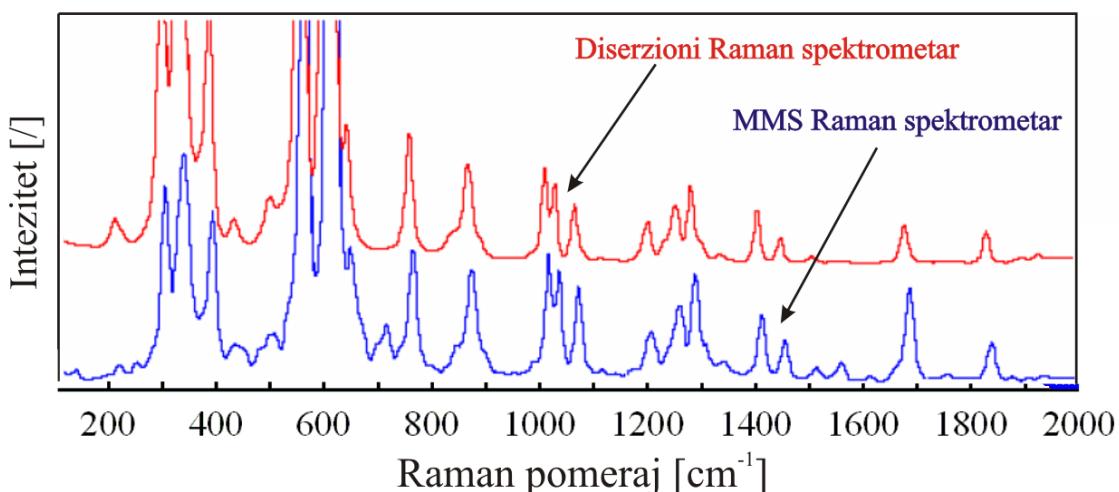
Slika II.9.3 Spektar bele boje

Vibraciona spektroskopija se često koristi za identifikaciju vrste i proučavanje osobina polimera. Na slici II.9.4 prikazani su spekttri poli-etilen-tereftalata. Linija koja se javlja u Ramanovom spektru na 1613cm^{-1} je posledica vibracija koje su povezane sa aromatičnim karakterom polimera, pa se zato ne javlja u IC spektru. Ramanova i IC spektroskopija se mogu koristiti i za proučavanje gustine, kristalnosti i debljine slojeva.

III MMS Raman spektrometar

III.1 Opis uredjaja

MMS (*Multimodal Multiplex Sampling*) Raman spektrometar je disperzionalni spektrometar koji umesto klasične difrakcione rešetke sa linijskim prorezom, koristi holografsku rešetku sa matričnim prorezom, koja znatno poboljšava osetljivost instrumenta [26]. Tehnologija korišćenja holografskih rešetki sa matričnim prorezom predstavlja MMS tehnologiju, koja se može objasniti kao višestruko multimodno procesiranje. Zapravo, MMS spektrometri procesiraju oko 1000 optičkih kanala koji istovremeno prolaze kroz holografsku rešetku, za razliku od klasične rešetke kod koje prolazi samo jedan kanal. Zahvaljujući ovakvoj tehnologiji znatno je skraćeno vreme merenja i povećana je osetljivost spektrometra. Na slici III.1.1 prikazane su razlike dva Raman spektra dobijena MMS spektrometrom i klasičnim disperzionalnim spektrometrom.



Slika III.1.1 Razlike u Raman spektrima snimljenim disperzionalnim i MMS spektrometrom.

Oba spektrometra imaju istu rezoluciju 4 cm^{-1} .

Spektar dobijen MMS Raman spektrometrom ima detaljniju strukturu u odnosu na spektar dobijen klasičnim disperzionalnim spektrometrom. Takođe, u MMS Raman spektru se mogu primetiti pikovi malog intenziteta koji čak nisu ni detektovani klasičnim disperzionalnim spektrometrom.

MMS spektrometri se koriste za ispitivanja strukture materijala kao i za identifikaciju nepoznatih supstanci i smeša. Uzorci koje koristi MMS Raman spektrometar

su uglavnom u stanju praha ili tečnosti, mada se spektrometar može koristiti i za analizu uzoraka u balk formi, ukoliko se uzorak prethodno pravilno pripremi.

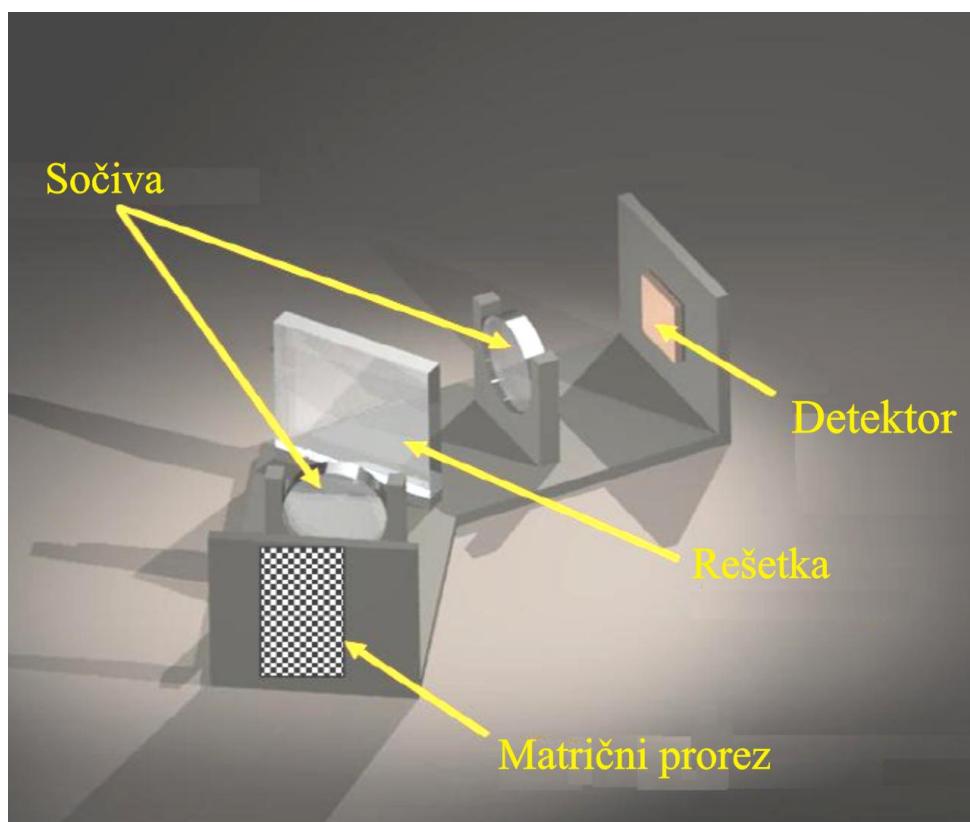
Spoljašnji izgled MMS Raman spektrometra prikazan je na slici III.1.2.



Slika III.1.2 Spoljašnji izgled MMS Raman spektrometra

III.2 Konstrukcija i princip rada MMS Raman spektrometra

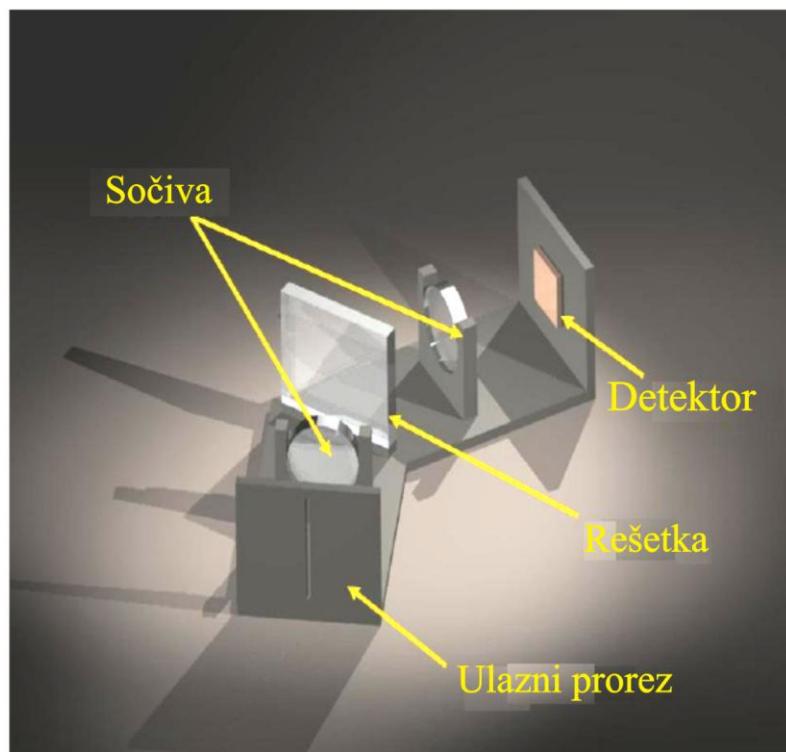
MMS Raman spektrometar sastoji se iz lasera kojim se osvetljava uzorak, matričnog proreza, kroz koji ulazi reflektovana svetlost od uzorka u unutrašnji sistem uredjaja, sistema sočiva koji fokusiraju snop svetlosti, holografске rešetke i detektora u vidu CCD kamere. Šematski prikaz unutrašnje konstrukcije spektrometra prikazan je na slici III.2.1.



Slika III.2.1 Šematski prikaz unutrašnje konstrukcije MMS Raman spektrometra

Osnovna razlika MMS Raman spektrometra u odnosu na klasični disperzionalni spektrometar je u ulaznom proazu. Klasični disperzionalni spektrometri koriste linijski proazu, koji je ilustrovan na slici III.2.2. Rezulucija spektrometra zavisi od širine proaza, i povećava se sa smanjenjem širine proaza. Međutim, sa smanjenjem širine proaza, smanjuje se količina svetlosti, odnosno broj fotona koji prolaze kroz proazu, tako da se time smanjuje i osetljivost spektrometra. Zbog toga se javila potreba za pronalaženjem novih oblika proaza, koji će davati dobru rezoluciju spektrometra, a ujedno omogućiti prolazak velikog broja fotona, koji će poboljšati osetljivost uredjaja.

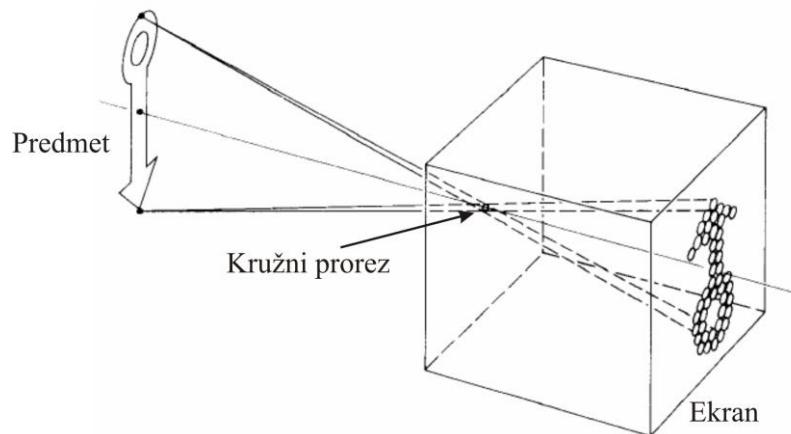
Istraživanja su pokazala da ovake osobine ispoljavaju matrični proazi.



Slika III.2.2 Šematski prikaz unutrašnje konstrukcije klasičnog disperzionog spektrometra

III.2.1 Matrični prorez

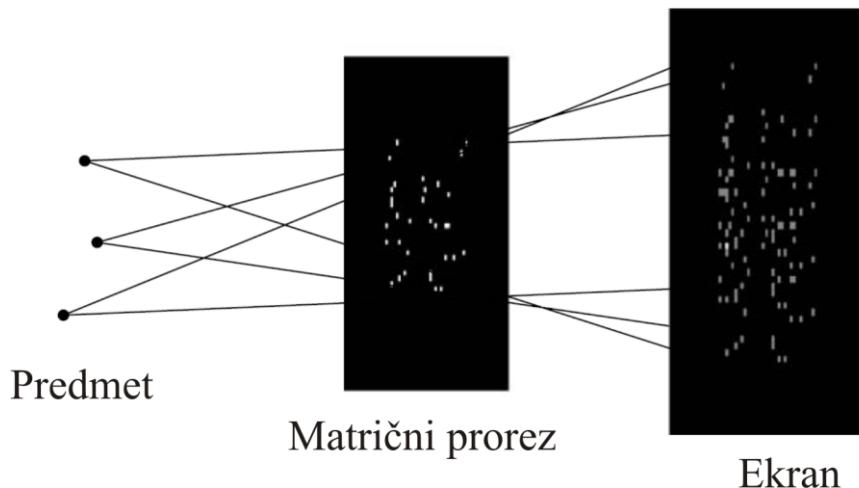
Matrični prorez nastali su po uzoru na kružne proreze koji su korišćeni kod mračne komore ili kamere sa rupicom [27]. Na slici III.2.3 prikazana je ilustracija ravni sa kružnim prorezom i način projektovanja predmeta koji se nalazi ispred kružnog proreza.



Slika III.2.3 Dobijanje lika pomoću kružnog proreza

Princip projektovanja objekta zasnovan je na pravolinijskom prostiranju svetlosti. Svaka tačka predmeta šalje snop zraka na ekran koji se nalazi iza proreza, pri čemu je širina snopa ograničena veličinom proreza, tako da se na ekranu formira mali svetlosni kružić. Preklapanje svetlosnih kružića od svih tačaka predmeta formira lik čija će oština zavisiti od prečnika pojedinih kružića. Ukoliko su oni preveliki, onda je lik razmazan. Sa smanjivanjem prečnika proreza, smanjuje se i prečnik svetlosnog kružića, tako da se oština lika povećava. Naravno, ovo se dešava samo do odredjene vrednosti prečnika proreza, nakon koje se daljim smanjivanjem, javljaju efekti difrakcije, koji ponovo smanjuju oštinu lika. Glavni nedostatak ovakvog proreza je vrlo mali svetlosni fluks koji dospeva u ravan lika, tako da osetljivost instrumenta koji koriste kružne proreze nije zadovoljavajuća.

Za razliku od ravni sa jednim kružnim prorezom, matrični prorez se sastoji od ravni sa većim brojem rupica koje su po određenom obrascu raspoređene na njoj [27]. Osnovni zadatak matričnog proreza je povećanje svetlosnog fluksa koji prolazi kroz ravan. U ovom slučaju će lik predmeta, koji nastaje nakon projektovanja kroz matrični prorez biti komplikovaniji. Svaka tačka predmeta će na ekranu stvarati sliku matričnog proreza, kao što je prikazano na slici III.2.4.



Slika III.2.4 Ilustracija projektovanja predmeta kroz matrični prorez

Slika dobijena na ekranu, nakon prolaska svetlosti kroz matrični prorez se mora obraditi kako bi se iz nje mogao dobiti orginalan lik predmeta. Osnova procesa obrade slike dobijene na ekranu zasniva se na poznavanju rasporeda rupica na ravni, odnosno na poznavanju matrice proreza. Ukoliko je matrica proreza obeležena sa M , dok je predmet okarakterisan matricom P , onda je matrica koja opisuje sliku na ekranu jednaka [27]:

$$S = M \otimes P \quad (\text{III.1})$$

gde je znak \otimes operacija koja opisuje projektovanje predmeta kroz matrični prorez. Iz matrice S se može izvući matrica L koja opisuje stvarni lik predmeta na sledeći način:

$$L = M^{-1} \otimes S. \quad (\text{III.2})$$

Oštrina lika zavisiće od vrste matričnog proreza. Naučnici su eksperimentisali sa različitim vrstama matričnih proreza, kao i algoritmima koji rešavaju sistem relacija (III.1) i (III.2). Najbolje su se pokazali prorezi koje su predložili *Fenimore* i *Cannon* [28]. Matrični prorezi su u ovom slučaju pravljeni po uzoru na *Hadamard* matrice. Dimenzija ovih matrica je jednaka $p = 4k \pm 1$ gde je k bilo koji ceo broj. Uslovi ispunjavanja matrice otvorima su sledeći (na matričnom prorezu sa 1 se obeležava otvor, dok je sa 0 obeležen zaklon):

$$H_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{ako je } i = 0 \\ 1 & \text{ako je } j = 0, i \neq 0 \\ 1 & \text{ako } i \text{ i } j \text{ ispunjavaju uslove } i^2 \pmod p = 1 \text{ i } j^2 \pmod p = 1 \\ 1 & \text{ako } i \text{ i } j \text{ ne ispunjavaju uslove } i^2 \pmod p = 1 \text{ i } j^2 \pmod p = 1 \\ 0 & \text{u ostalim slučajevima} \end{cases}. \quad (\text{III.3})$$

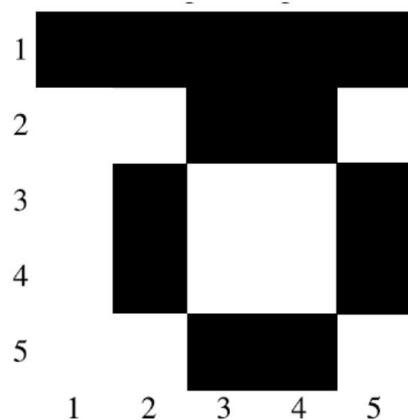
Matrica dekodiranja slike na ekranu koja se dobija nakon projektovanja predmeta kroz matrični prorez, odnosno inverzna matrica onda ispunjava sledeća pravila:

$$H_{ij}^{-1} = \begin{cases} 1 & \text{ako je } i = j = 0 \\ 1 & \text{ako je } H_{ij} = 1 \\ -1 & \text{ako } H_{ij} = 0, (i, j \neq 0) \end{cases}. \quad (\text{III.4})$$

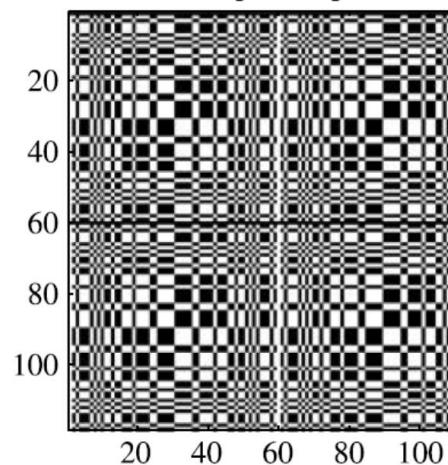
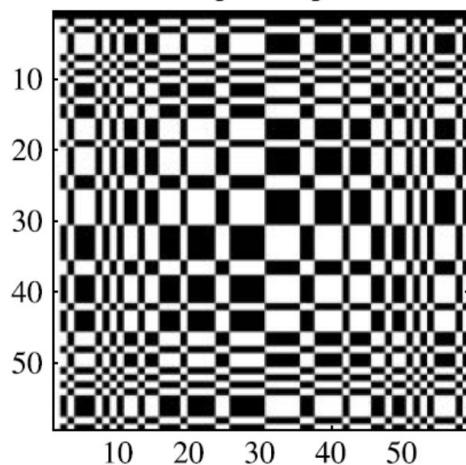
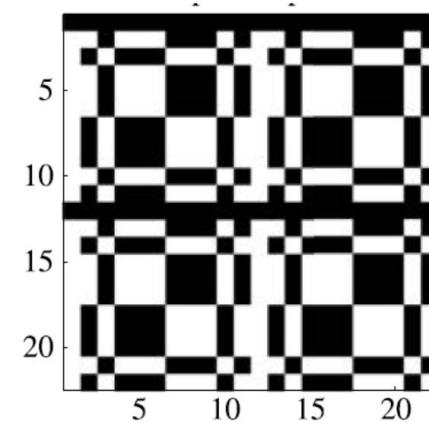
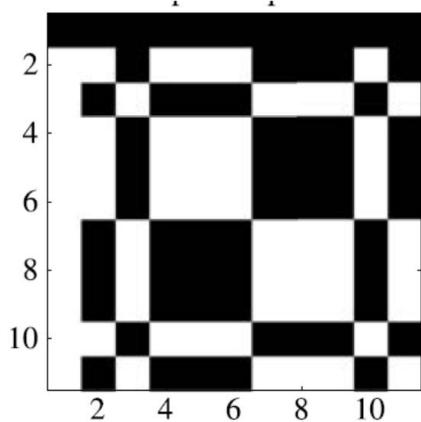
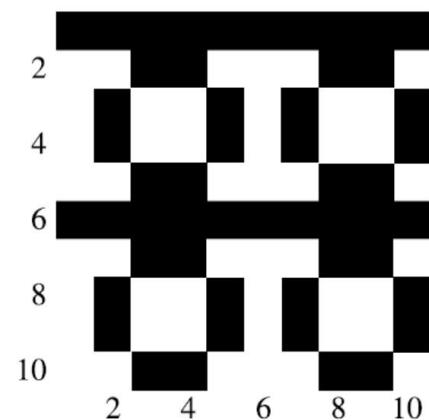
Na slici III.2.5 prikazani su primeri matričnih proreza sa njihovim osnovnim elementima za različite dimenzije *Hadamard*-ove matrice [27].

Ekran na kome se projektuje slika nakon prolaska svetlosti kroz matrični prorez u najvećem broju slučajeva predstavlja CCD kameru sa određenim brojem piksela od kojih svaki može da detektuje intenzitet svetlosti koji padne na njega. Na primer, u slučaju projektovanja slike nekog predmeta, raspodela intenziteta svetlosti koje zabeleži kamera će imati oblik prikazan na slici III.2.6(a). Sirove podatke treba dekodirati i iz njih izvući originalnu sliku predmeta. Ovoj proces se vrši korišćenjem inverzne *Hadamard*-ove matrice koja opisuje matrični prorez, tako da se kao krajnji rezultat dobija matrica u kojoj se nalaze intenziteti koji predstavljaju lik predmeta. Dobijeni lik predmeta nakon obrade podataka prikazan je na slici III.2.6(a) [27].

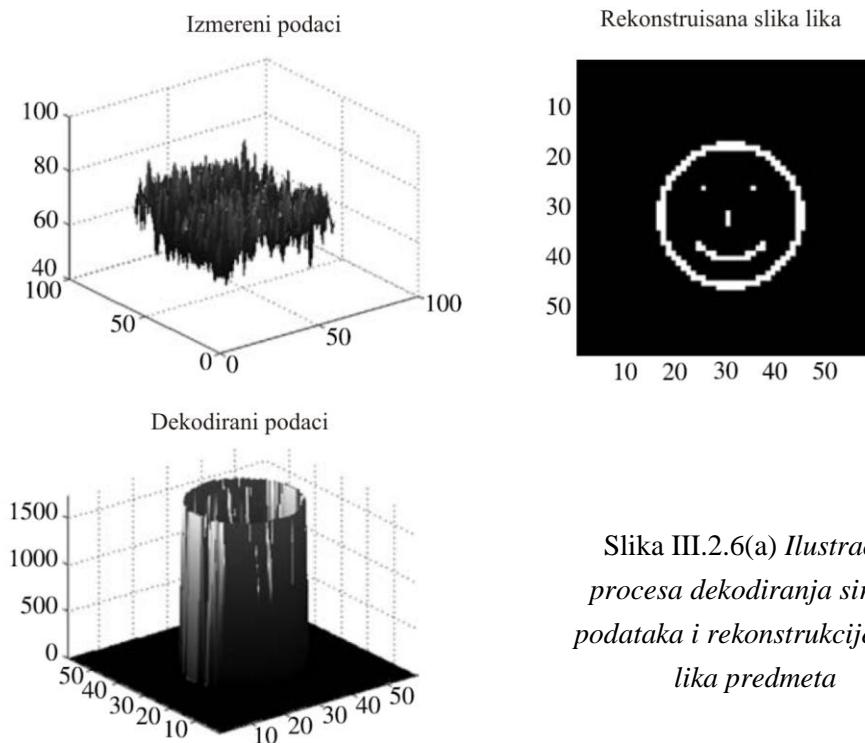
Osnovni element



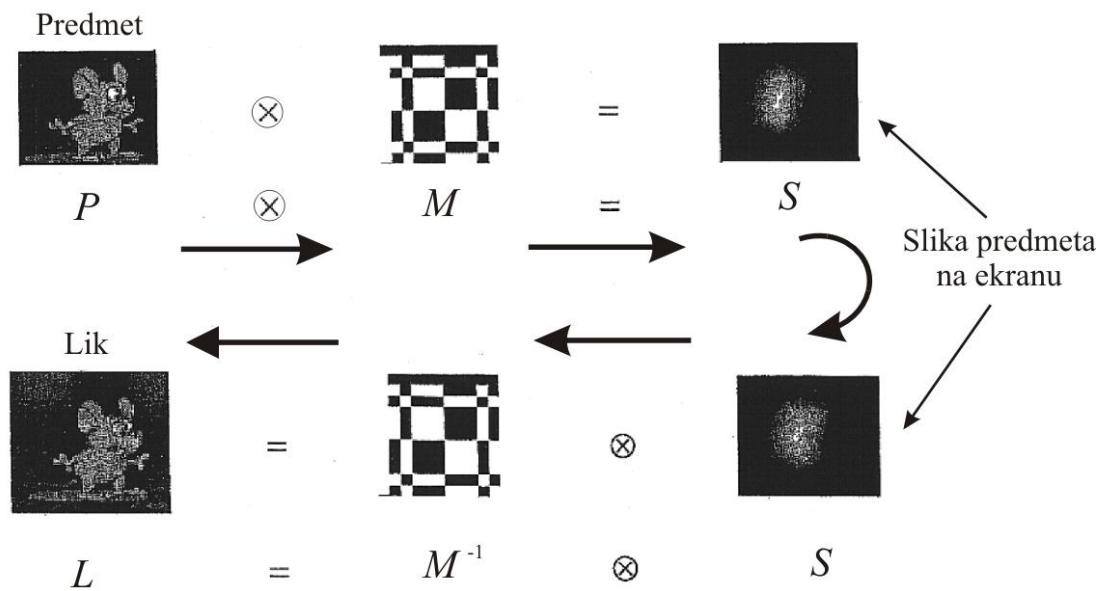
Matrični prorez



Slika III.2.5 Različite vrste matričnih proreza dobijenih po uzoru na Hadamard-ove matrice



Ukupni proces formiranja slike nakon prolaska kroz matrični prorez i dekodiranja slike radi određivanja lika predmeta ilustrovani su na slici III.2.6(b).



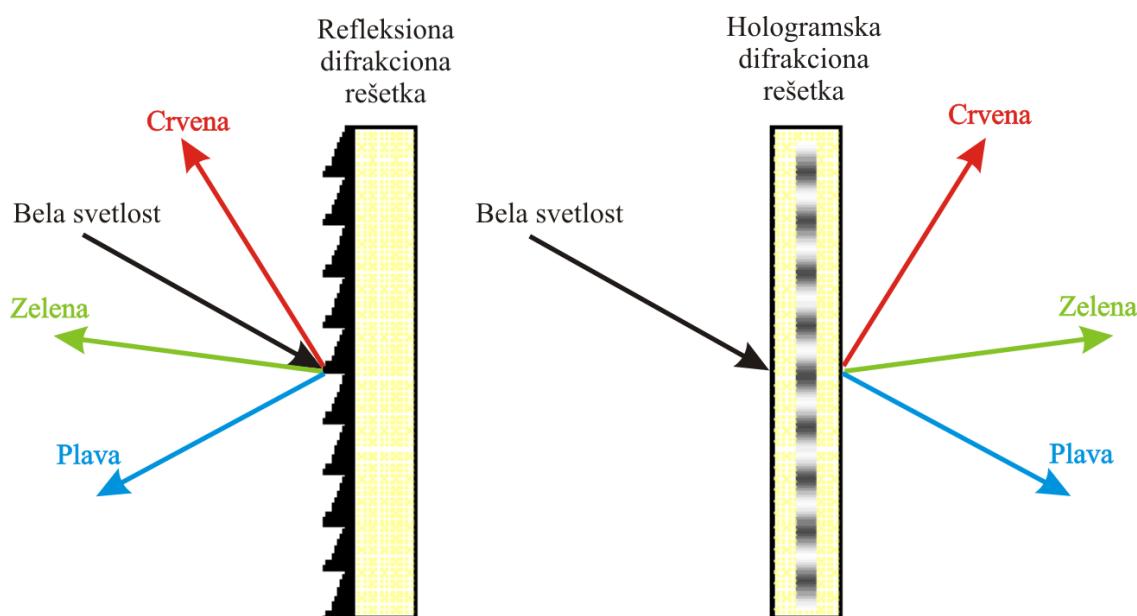
Slika III.2.6(b) Ilustracija procesa formiranja i dekodiranja slike korišćenjem matričnog proreza

Osetljivost MMS Raman spektrometra koji koristi matrični prorez je povećana upravo zbog propuštanja većeg fluksa svetlosti u odnosu na ostale vrste proreza [26].

III.2.2 Hologramska difrakciona rešetka

Refleksiona difrakciona rešetka radi na principu odbijanja svetlosti od površine na kojoj se nalaze prorezni. Hologramska difrakciona rešetka je tip difrakcione rešetke koja koristi proces prelamanja pri prolasku svetlosti kroz sloj transparentnog materijala [29]. Hologramska rešetka se odlikuje periodičnom promenom indeksa prelamanja materijala od kojeg je izgradjena.

Princip rada hologramske difrakcione rešetke se ne razlikuje mnogo od principa rada refleksione rešetke. Hologramska difrakciona rešetka skreće svetlost različite talasne dužine pod različitim uglovima. Na slici III.2.7 prikazane su refleksiona i hologramska difrakciona rešetka.



Slika III.2.7 Različiti načini difrakcije svetlosti na refleksionoj i hologrmaskoj rešetki

Hologramska rešetka se sastoji od difrakcionog elementa koji se nalazi izmedju dva sloja stakla ili otopljenog silicijum-dioksida [30]. Staklo je napravljeno od materijala sa malim koeficijentom rasejanja, i dodatno je premazano anti-refleksionom supstancom, kako bi se omogućio maksimalni prolaz zračenja. Difrakcioni element je zapreminski hologram koji je napravljen od fotoosetljivog materijala i čija je debljina u intervalu nekoliko mikrometara. U ovom slučaju se kao fotoosetljivi materijali uglavnom koriste polimeri.

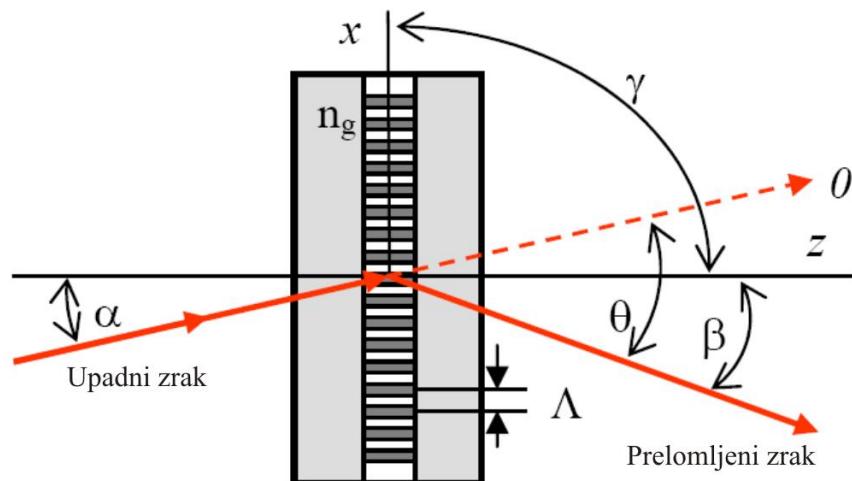
Hologram se sastoji od niza paralelnih ravnih, koje uzrokuju periodičnu promenu indeksa prelamanja. Prilikom prolaska svetlosti kroz difrakcioni element hologrmaske

rešetke, dolazi do promene faze svetlosnog talasnog fronta. Upravo je način promene faze svetlosti, osnovna razlika između hologramske i refleksione rešetke. Kod refleksione rešetke promena faze uslovljena je dubinom proreza koji se nalaze na njoj.

Karakteristična veličina hologramske difrakcione rešetke je Q parametar definisan relacijom:

$$Q = \frac{2\pi\lambda d}{n_g \Lambda^2 \cos \alpha} \quad (\text{III.5})$$

gde je: λ talasna dužina upadne svetlosti, d debljina rešetke, n_g indeks prelamanja materijala rešetke, Λ period promene indeksa prelamanja rešetke i α upadni ugao svetlosti. Na slici III.2.8 prikazan je proces prolaska svetlosti kroz hologramsku rešetku. Rešetka se smatra tankom ukoliko je $Q < 1$, a debelom ako je $Q > 10$.



Slika III.2.8 Ilustracija procesa prolaska upadnog zraka kroz hologramsku rešetku

Za debele hologramske difrakcione rešetke važe zakon prelamanja i Bragg-ov zakon [31]. Korišćenjem ovih zakona može se izvesti izraz za ugaonu disperziju rešetke koji će imati oblik:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{\Lambda \cos \theta} \quad (\text{III.6})$$

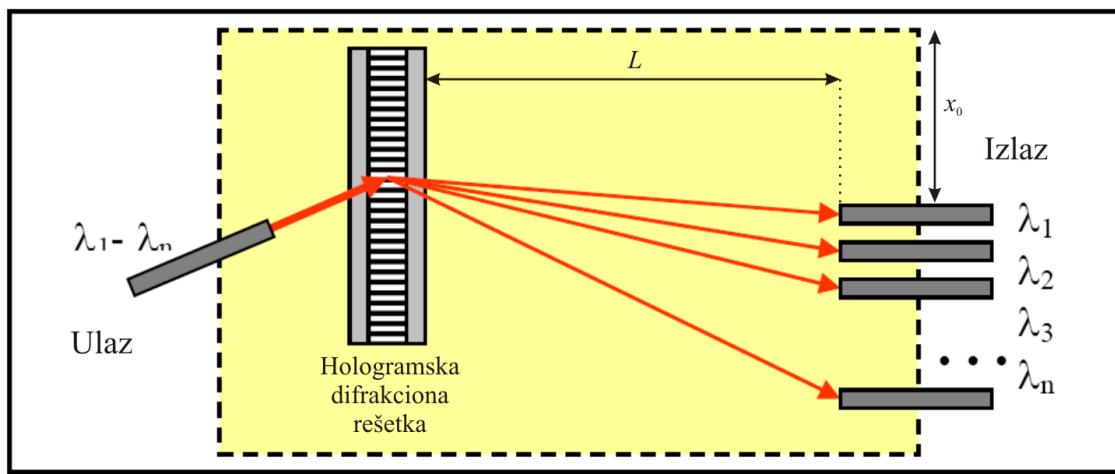
gde je m red difrakcije, a θ ugao difrakcije.

Svaka ravan određuje putni razliku upadnih talasa:

$$\Delta x_1 = \left(\frac{d\theta}{d\lambda} \right) \Delta \lambda_1 L, \Delta x_2 = \left(\frac{d\theta}{d\lambda} \right) \Delta \lambda_2 L, \dots \quad (\text{III.7})$$

pri čemu je L rastojanje izmedju rešetke i ekrana, $\Delta\lambda_k$ interval talasnih dužina koje detektuje k -ti kanal (predstavlja vrednosti talasnih dužina koje se mogu detektovati jednim kanalom i nalaze se u okolini vrednosti λ_k). Slika će se formirati na ekranu na rastojanjima $x_1 = x_0 + \Delta x_1$, $x_2 = x_0 + \Delta x_2$, ... gde x_0 predstavlja početno rastojanje.

Proces disperzije zračenja korišćenjem hologramske rešetke prikazan je na slici III.2.9.



Slika III.2.9 Proces disperzije zračenja korišćenjem hologramske rešetke

Hologramska tehnologija omogućava povećanje efikasnosti rešetke (skoro 100 %), kao i smanjivanje veličine optičkih elemenata koji se koriste u spektrometriji [29]. Hologramske rešetke su manje porozne jer se nalaze izmedju dva sloja materijala, tako da traju mnogo duže.

MMS Raman spektrometar koristi hologrsku difrakcionu rešetku sa 1200 linija po milimetru.

III.2.3 CCD kamera

CCD (*Charge-Coupled Device*) kamera pretvara upadnu svetlost u digitalni niz podataka. Ovu kameru konstruisali su *W. Boyle* i *G. E. Smith* 1969. godine u *Bell*-ovojo laboratoriji dok su radili na poluprovodničkim memorijama (2009. godine dobili su Nobelovu nagradu za fiziku za rad na CCD tehnologiji) [27]. Prvobitna primena ovih uredjaja je bila kao kompjuterska memorija, međutim ubrzo su našle i primenu u detektovanju optičkog zračenja.

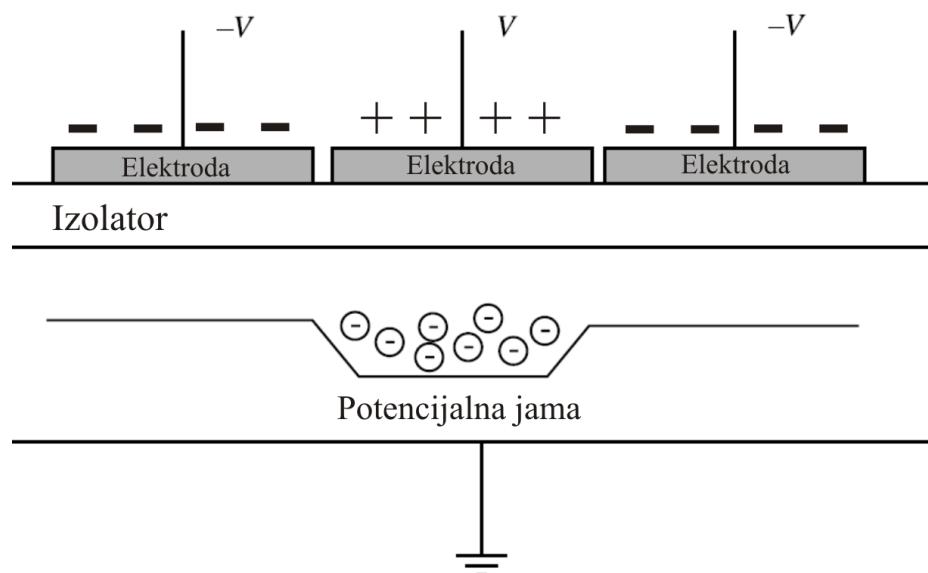
Princip rada CCD kamere zasniva se na fotoelektričnom efektu [32]. Osvetljavanjem poluprovodnika, dolazi do interakcije izmedju fotona i nosilaca nanelektrisanja. Kao posledica ove interakcije može doći do prelaska elektrona iz valentne u provodnu zonu, i šupljina iz provodne u valentnu zonu. Na ovom procesu se zasniva osnovni princip rada CCD kamere.

CCD kamera predstavlja matricu fotoosetljivih elemenata (piksela) i sastoji se od niza kapija – MOS tranzistora [32]. Jedan fotoosetljivi element CCD kamere sastoji se od poluprovodnika i elektrode koji su izolovani tankim slojem silicijum oksida. Pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja, provodni elektroni dobijeni nakon interakcije sa fotonima se kreću ka elektrodi gde se nagomilavaju. Sakupljeni elektroni smanjuju napon spoljašnjeg električnog polja za:

$$\Delta V = n \frac{e}{C} \quad (\text{III.8})$$

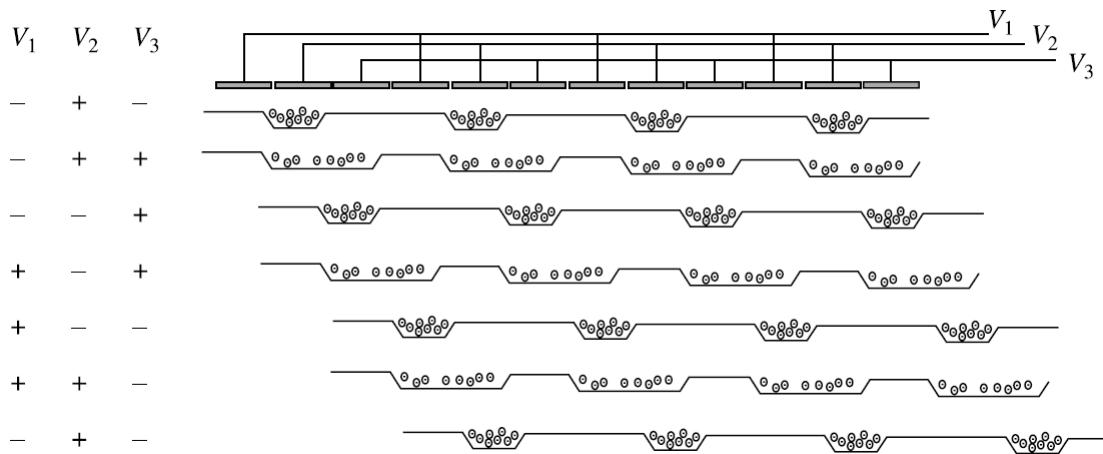
gde je n broj pobudjenih elektrona, a C kapacitet sistema. Broj elektrona koji mogu da se sakupe zavisi od napona spoljašnjeg električnog polja i kapaciteta, tipične vrednosti su od 50 000 do 500 000 elektrona.

CCD piksel sa tri kapije prikazan je na slici III.2.10 [32]. Kapija u sredini nalazi se pod spoljašnjim naponom V , dok su kapuće oko nje pod naponom $-V$. Pobudjeni elektroni nastali nakon interakcije sa fotonom, gomilaju se u potencijalnoj jami ispod srednje kapije. Svaki element (piksel) daje nanelektrisanje srazmerno osvetljenošću, tako da se dobija prostorno i električno digitalizovana reprodukcija originalne slike i slika se izdvaja spregom nanelektrisanja.

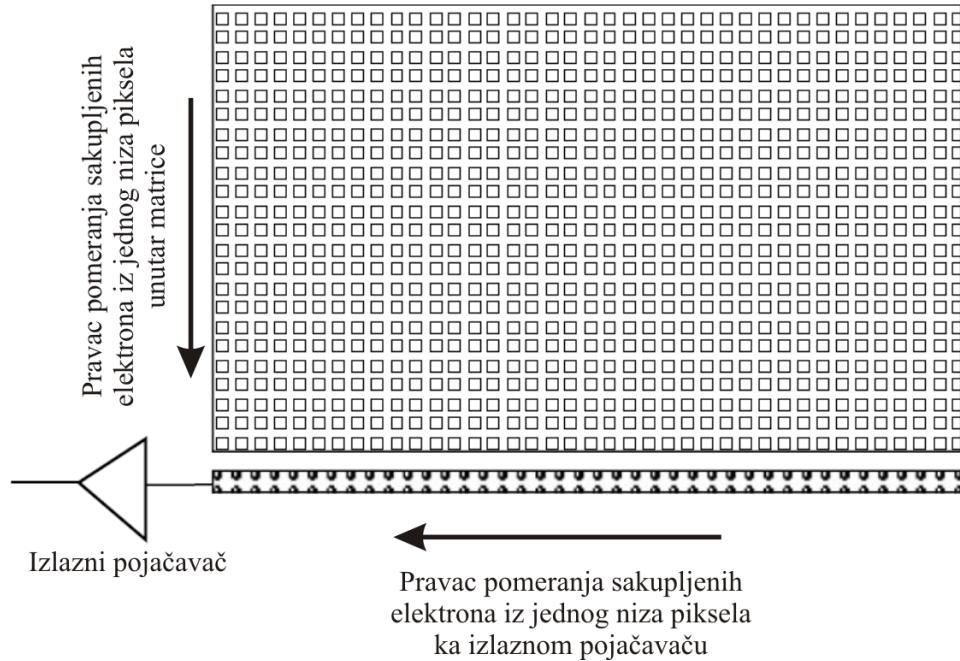


Slika III.2.10 CCD piksel sa tri kapije

Način sakupljanja nanelektrisanja jednog niza prikazan je na slici III.2.11, a matrice na slici III.2.12 [32]. Svetlost pada na matricu piksela, pri čemu se u svakom indukuju elektroni. Broj indukovanih elektrona je srazmeran fluksu (broju) upadnih fotona. Sakupljeni elektroni, koji se nalaze ispod kapije, se promenom napona, dovode do izlaznog pojačavača gde se određuje broj elektrona. Na taj način slika se pretvara u matricu očitanih vrednosti napona (broja elektrona). Ceo ovaj proces se odvija veoma brzo, očitavanje se vrši brzinom od 30 megapiksela u sekundi.



Slika III.2.11 Proces sakupljanja nanelektrisanja u CCD kamari za jednosimenzionalni niz piksela



Slika III.2.12 Proces sakupljanja nanelektrisanja u CCD kamari za matricu piksela

CCD kamere imaju visoku kvantnu efikasnost (odnos broja detektovanih i upadnih fotona), čak do 70 % (kvantna efikasnost fotografskog filma je oko 2 %) [27]. Nedostatak CCD kamere je zavisnost osetljivosti od talasne dužine upadnog zračenja. Poboljšanje osetljivosti CCD kamera omogućeno je smanjenjem debljine CCD-a i upotrebom anti-refleksionih obloga.

CCD kamera koja se koristi u MMS Raman spektrometru ima karakteristike prikazane u tabeli III.2.1.

Tabela III.2.1 Karakteristike CCD kamere u MMS Raman spektometru

<i>Vrsta čipa</i>	Hamamatsu CCD
<i>Veličina matrice</i>	512 x 122 aktivnih piksela
<i>Veličina piksela</i>	24 x 24 μm
<i>Kapacitet potencijalne jame</i>	300 000 elektrona
<i>Kvantna efikasnost</i>	85 % na 250 nm
<i>Vreme ekspozicije</i>	50 ms do 100 s
<i>Hladjenje</i>	20 °C ispod temperature okoline

III.2.4 Laser

MMS Raman spektrometar koristi poluprovodnički laser koji proizvodi kontinualnu, monohromatsku svetlost kojom se osvetljava uzorak čiji se Raman spektar određuje. Karakteristike lasera prikazane su u tabeli III.2.2.

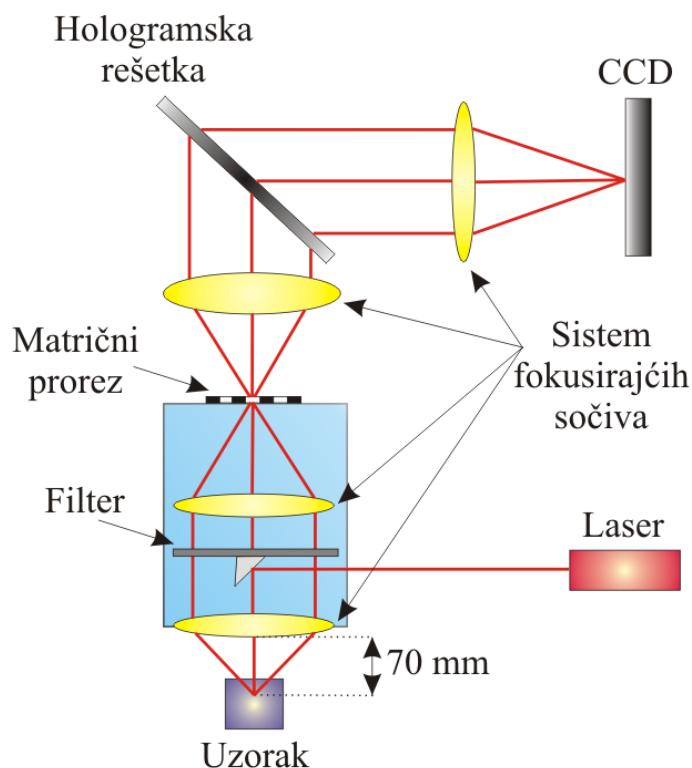
Tabela III.2.1 Karakteristike lasera u MMS Raman spektometru

<i>Talasna dužina</i>	785 nm
<i>Izlazna snaga</i>	> 70 mW

III.2.5 Princip rada MMS Raman spektrometra

Lasersko zračenje se sistemom prizme i sočiva fokusira na uzorak koji se nalazi na držaču. Usled interakcije molekula uzorka sa fotonima zračenja, dolazi do Ramanovog efekta, pri čemu molekuli emituju zračenje određenih frekvencija. Snop Ramanovog zračenja se sistemom sočiva fokusira na matrični prorez, pri čemu zračenje na putu izmedju sočiva prolazi kroz filter. Nakon prolaska snopa zaračenja kroz matrični prorez, zračenje se dovodi na hologramsku difrakcionu rešetku. Hologramska rešetka vrši razdvajanje zračenja po talasnim dužinama, nakon čega se korišćenjem još jednog sočiva, snop fokusira na detektorsku površinu CCD kamere.

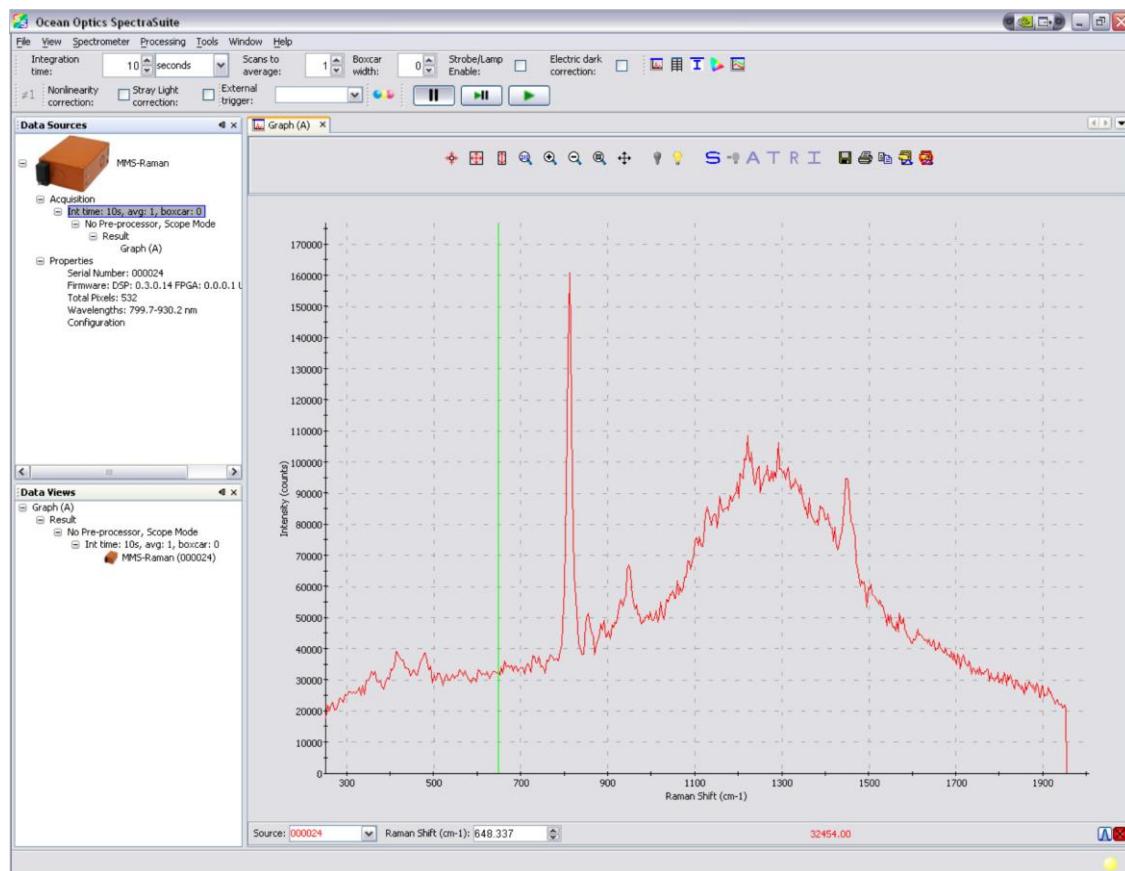
Šematski prikaz prolaska snopa zračenja kroz unutrašnjost uređaja prikazana je na slici III.2.13.



Slika III.2.13 Šematski prikaz principa rada MMS Raman spektrometra

Prikupljeni podaci iz CCD kamere se procesiraju, korišćenjem algoritma za dekodiranje koji je napravljen tako da odgovara korišćenom matričnom prorezu. Obradjeni podaci se u vidu spektra prikazuju na računaru. Podaci se procesiraju i prikazuju u programu *SpectraSuite Spectrometer Operating Software* koji je proizvela kompanija

Ocean Optics. Prikaz dobijenog Raman spektra na računaru predstavljen je na slici III.2.14. Spektralni opseg MMS Raman spektrometra je u intervalu $200\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$.

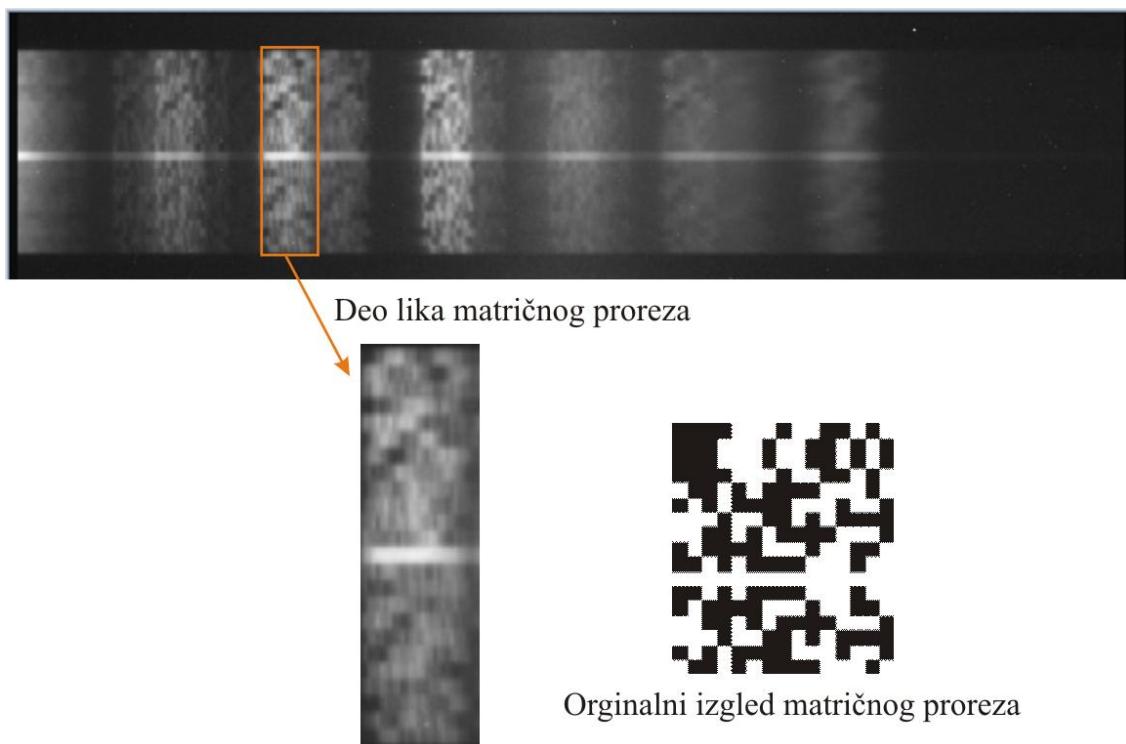


Slika III.2.14 Prikaz Ramanovog spektra na računaru nakon izvršenog merenja

SpectraSuite Spectrometer Operating Software pruža mogućnost pregledanja sirovih podataka koji predstavljaju intenzitete detektovane CCD kamerom. Podaci se prikazuju u vidu snimka na kome su prikazani intenziteti zračenja detektovani pikselima CCD kamere. Kako kamera ima rezoluciju od 512×122 piksela, onda će i snimak imati istu rezoluciju. Na snimku su različitim nijansama bele, sive i crne boje predstavljeni različiti intenziteti zračenja koje su zabeležili odgovarajući pikseli kamere. Na slici III.2.15 prikazan je izgled snimka sa sirovim podacima dobijenim prilikom merenja Ramanovog spektra nepoznatog uzorka.

Na snimku prikazanom na slici III.2.15 mogu se uočiti područja sa crnim i belim kvadratićima, koji u stvari predstavljaju lik matričnog proreza. Kako dolazi do disperzije snopa zračenja nakon njegovog prelaska kroz hologramsku rešetku, onda će svaki dobijeni pojedinačni snop odredjen intervalom talasnih dužina, davati lik matričnog proreza na CCD kamери. Intenzitet lika matričnog proreza na CCD kameri će zavisiti od broja fotona

koji se nalaze u snopu zračenja i koje detektuje piksel. Ukoliko energija pojedinačnog snopa odgovara nekom od vibracionih prelaza koji se dešavaju u molekulima uzorka, onda će se u tom snopu naći veći broj fotona, koji će uzrokovati pojavu lika matričnog proreza većeg intenziteta na CCD kameri u odnosu na lik proreza dobijen snopom zračenja čija energija ne odgovara vibracionim prelazima u molekulima uzorka. Snimak koji se dobija CCD kamerom će se onda sastojati iz niza likova matričnog proreza koji su različitog intenziteta i mogu se preklapati.



Slika III.2.15 *Snimak intenziteta zračenja detektovanog CCD kamerom*

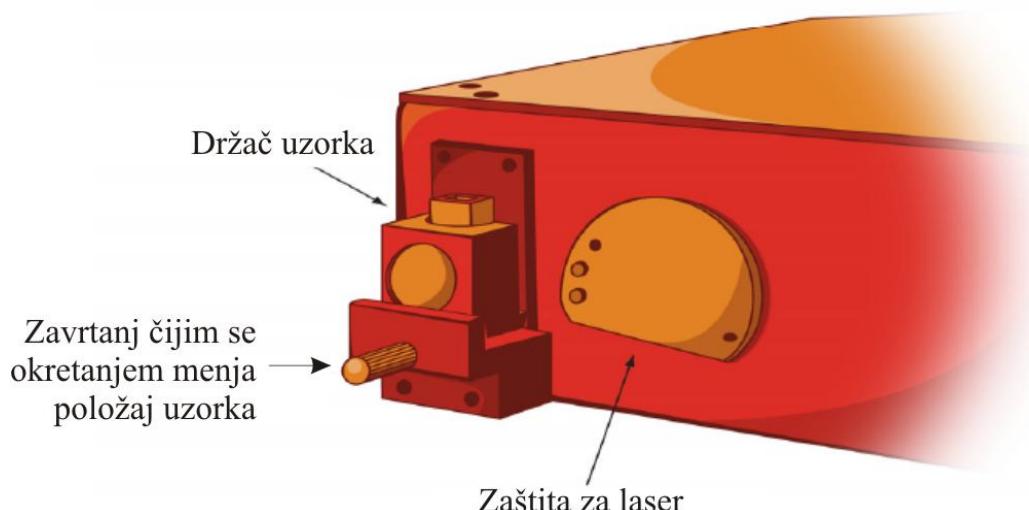
Ovakav snimak može da služi i kao provera pravilnosti merenja. Ukoliko se na snimku pojavljuju jako svetla područja skoncentrisana u jednom delu, onda dobijeni spektar nije dobro izmeren i merenje treba ponoviti. Obično se ovo dešava ukoliko uzorak nije postavljen na odgovarajućem rastojanju, tako da pre sledećeg merenja uzorak treba pomeriti ka ili od ulaznog sočiva i merenje ponoviti. Ovaj postupak treba da se ponavlja sve dok se ne dobije zadovoljavajući izgled snimka, na kome nema jako svetlih delova. Pogrešno izmeren spektar prikazan je na slici III.2.16.



Slika III.2.16 Snimak pogrešno izmerenog spektra

III.2.6 Postavljanje uzorka

MMS Raman spektrometar sadrži pripojeni držač uzorka prikazan na slici III.2.13. Uzorak se postavlja na držač, nakon uklanjanja poklopca držača. Udaljenost uzorka od ulaznog sočiva se može menjati pomoću zavrtnja koji se nalazi na držaču.



Slika III.2.17 Prikaz mesta postavljanja uzorka u MMS Raman spektrometru

U opštem slučaju, najbolja merenja se ostvaruju ukoliko se kiveta sa tečnim uzorkom maksimalno približi ulaznom sočivu. U slučaju čvrstih uzoraka, potrebno je izvršiti više merenja na različitim pozicijama. Iz dobijenih spektara treba odabratи onaj sa najvećim intenzitetom, i uzorak postaviti na rastojanju koje odgovara tom spektru.

III.3 Karakteristike MMS Raman spektrometra

III.3.1 Disperziona kriva MMS Raman spektrometra

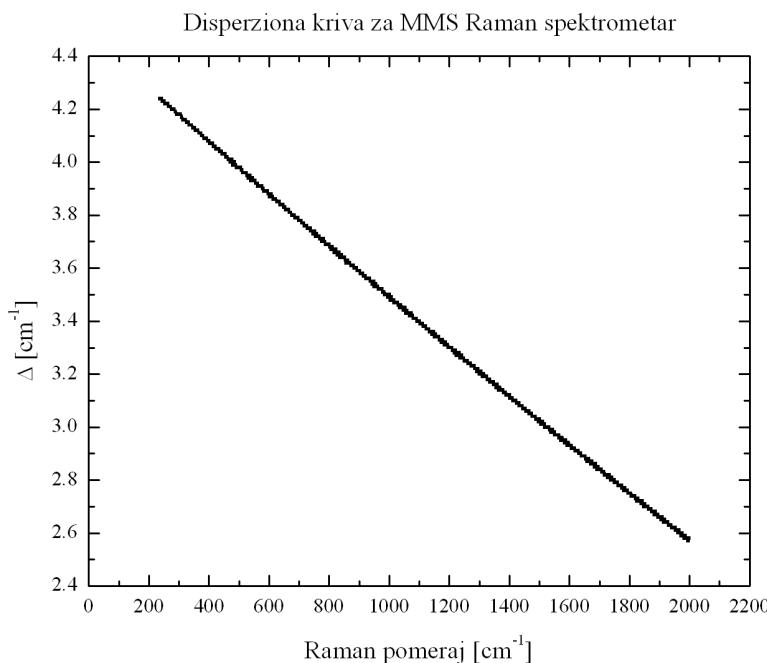
Moć razlaganja spektrometra je definisana kao mogućnost spektrometra da razlikuje dve linije bliskih talasnih dužina. Moć razlaganja se može izraziti relacijom:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (\text{III.9})$$

gde je $\Delta\lambda$ razlika talasnih dužina dve bliske linije, a λ aritmetička sredina talasnih dužina [33]. Dve bliske linije mogu biti razdvojene dovoljno da se detektuju kao odvojene, ili mogu biti toliko bliske da se slivaju u jednu liniju. Prema Rayleigh-jevom kriterijumu, dve linije jednakog intenziteta mogu se smatrati razdvojenim ako je rezultujući intenzitet izmedju linija I_{\min} manji od maksimalnog intenziteta linija I_{\max} za 20 %. Ovaj uslov se može izraziti relacijom:

$$\frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max}} \geq 0.2. \quad (\text{III.10})$$

Kvalitet instrumenta zavisi upravo od moći razlaganja, i veći je ukoliko je veća moć razlaganja instrumenta.



Slika III.3.1 Disperziona kriva MMS Raman spektrometra (Δ predstavlja razliku Raman pomeraja izmedju dva susedna piksela)

Zavisnost razlike talasnih dužina dve bliske linije $\Delta\lambda$ od srednje talasne dužine λ , predstavlja disperzionu krivu [33]. Disperziona kriva nekog uredjaja pokazuje kako se menja njegova moć razlaganja sa promenom talasne dužine.

U slučaju MMS Raman spektrometra dobijena je disperziona kriva prikazana na slici III.3.1. Treba naglasiti da su umesto talasnih dužina,

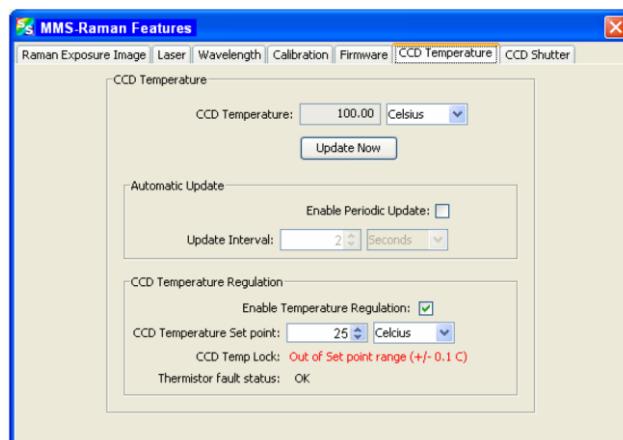
korišćeni talasni brojevi u kojima se inače prikazuju Ramanovi spektri. Sa slike se vidi da vrednost Δ opada sa porastom vrednosti Raman pomeraja, što znači da moć razlaganja spektrometra raste. Porast moći razlaganja uredjaja sa povećanjem vrednosti Ramanovog pomeraja pokazuje da će linije u toj oblasti biti bolje razdvojene i prepoznate kao individualne, za razliku od linija na manjim vrednostima Raman pomeraja, koje se mogu preklapati i predstavljati jednu spojenu liniju.

III.3.2 Uticaj temperature CCD kamere na dobijeni Raman spektar

Temperatura predstavlja bitan faktor koji utiče na rad CCD kamere [34]. Temperatura karakteriše kinetičku energiju elektrona unutar CCD kamere. Neki od elektrona koji se nalaze u valentnoj zoni poluprovodnika, mogu imati dovoljnu vrednost kinetičke energije, koja je veća od vrednosti energije zabranje zone, i tako izvršiti prelaz iz valentne u provodnu zonu. Ovi prelazi se nazivaju termičkim prelazima, jer su uzrokovani temperaturom. Sa porastom temperature, povećava se vrednost kinetičke energije elektrona, a ujedno i broj elektrona koji imaju dovoljno energije da predju u provodnu zonu.

U slučaju CCD kamere, ovi elektroni uzrokuju pojavu šuma u spektru, jer oni generišu signal koji ne nastaje od apsorbovanja fotona. Ova vrsta šuma se naziva termalni šum, i njegov intenzitet se može smanjiti smanjivanjem temperature na kojoj radi CCD kamera.

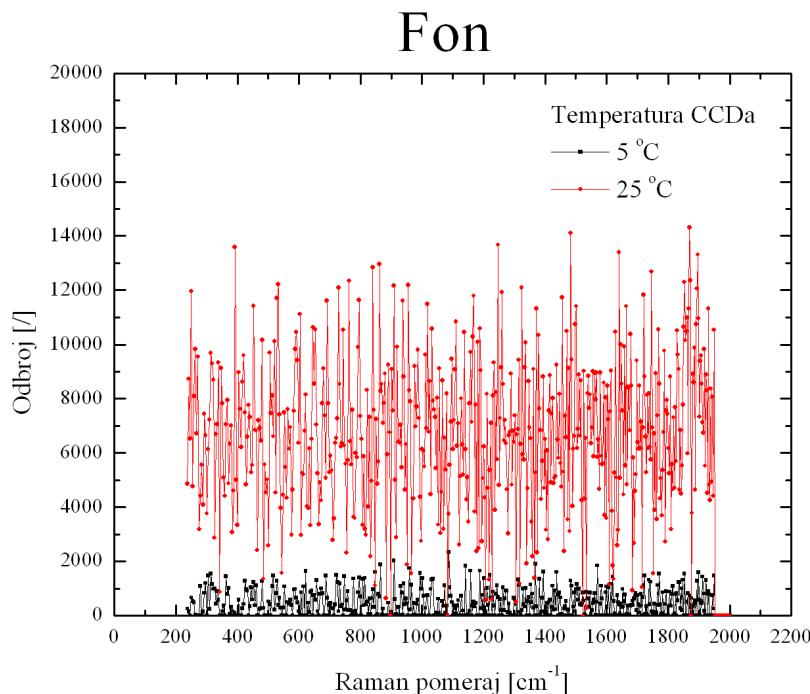
Kod MMS Raman spektrometra, temperatura rada CCD kamere se može podešavati korišćenjem softverskog paketa *SpectraSuite Spectrometer Operating Software*. Na slici III.3.2 prikazan je način podešavanja temperature CCD kamere.



Slika III.3.2 Način podešavanja temperature CCD kamere

Treba imati u vidu da se temperatura CCD kamere može smanjiti maksimalno oko $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ispod temperature okoline.

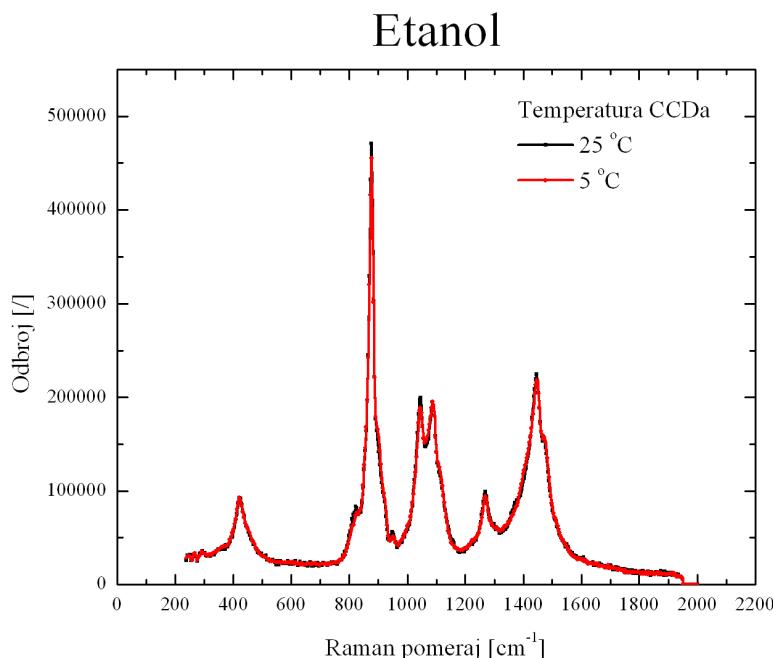
Korišćenjem MMS Raman spektrometra izvršena su merenja termalnog šuma na temperaturama $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rezultati su prikazani na slici III.3.3.



Slika III.3.3 Prikaz termičkog šuma MMS Raman spektrometra na temperaturama $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ CCD kamare. Karakteristike merenja: vreme merenja: 10 s, broj usrednjavanja spektra: 3.

Prema rezultatima sa slike vidi se da je termički šum značajno smanjen na $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kako bi se proverio uticaj šuma na linije u Ramanovom spektru, izvršena su merenja Raman spektra etanola na temperaturama CCD kamere od $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, i rezultati su prikazani na slici III.3.4.

U slučaju Raman spektra etanola, može se zaključiti da nema značajnih promena u spektrima koji odgovaraju različitim temperaturama. Nepromjenjenost intenziteta linija u spektrima na različitim temperaturama, potiče od toga što spektralne linije etanola imaju velike intenzitete u odnosu na vrednost šuma. Dakle, termički šum u ovom slučaju nema veliki uticaj, tako da se merenje Raman spektra može vršiti bez smanjivanja temperature kamere.



Slika III.3.4 Prikaz Raman spektra etonola na različitim temperaturama CCD kamere.

Karakteristike merenja: vreme merenja: 10 s, broj usrednjavanja spektra: 3.

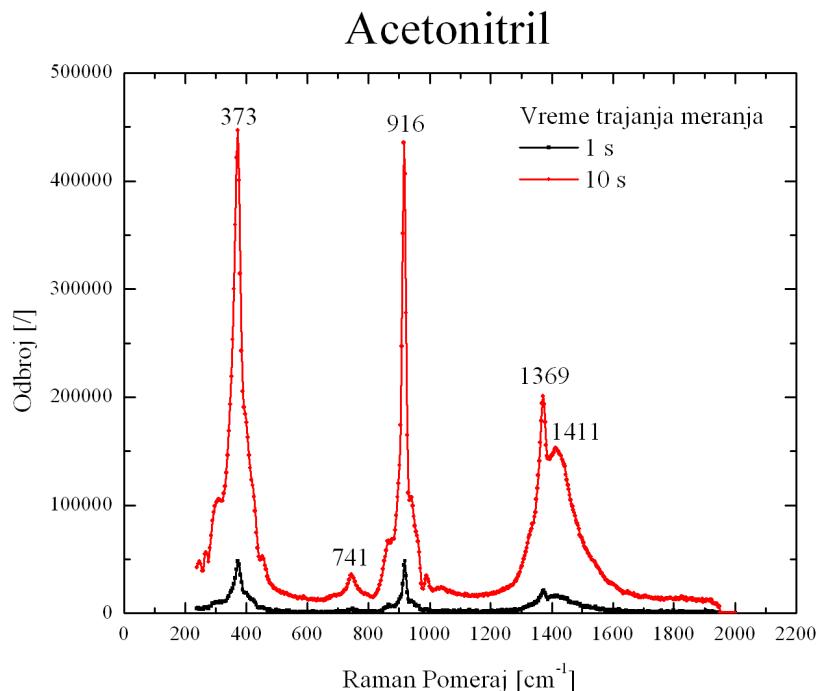
Medjutim, ukoliko bi se posmatrao Raman spektar materijala koji bi imao manje vrednosti intenziteta linija, reda veličine 3-4 puta intenziteta šuma, onda bi njegov uticaj došao do izražaja, i merenja bi u tom slučaju trebalo vršiti na najnižoj mogućoj temperaturi kamere.

III.3.3 Vreme trajanja merenja Raman spektra

Vreme trajanja merenja Raman spektra utiče na odborj elektrona koji se detektuju u CCD kameri. Zapravo, ukoliko je vreme trajanja merenja kraće, manji broj fotona dolazi do detektora, tako da oni indukuju i manji broj elektrona, što uzrokuje pojavu linija u spektru sa malim intenzitetom. Za razliku, duže vreme merenja, povećava broj fotona koji dolaze do CCD kamere, jer se produžava vremenski period eksponiranja kamere, tako da se dobijaju spektri sa većim odborjem elektrona, odnosno većim intenzitetom linija.

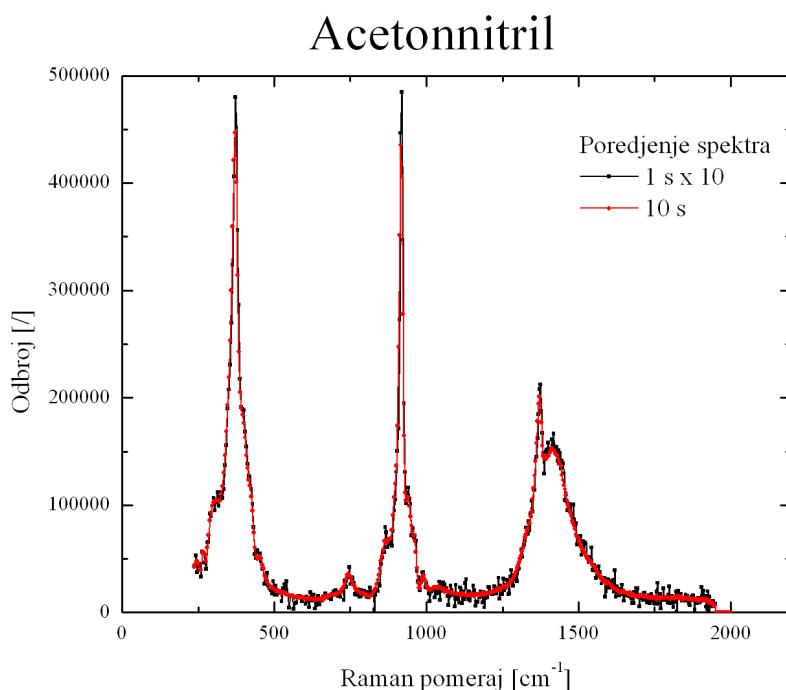
U MMS Raman spektrometu vreme merenja se može podešavati kompjuterski, korišćenjem softvera *SpectraSuite Spectrometer Operating Software*.

Radi ispitivanja uticaja vremena merenja na oblike Raman spektara, izvršena su merenja Raman spektra acetonnitrila za vremena od 1 s i 10 s. Rezultati merenja su prikazani na slici III.3.5.



Slika III.3.5 Raman spektri acetonnitrila dobijeni za različita vremena merenja. Karakteristike merenja: broj usrednjavanja spektra: 3, temperatura CCD kamere: 0 °C.

Sa slike se vidi da pored povećavanja vrednosti intenziteta linijskih struktura, dolazi i do promene oblika spektralnih linijskih struktura. Bolja analiza promene oblika linijskih struktura se može uraditi ukoliko se intenziteti Raman spektra čije je vreme bilo 1 s, povećaju 10 puta (odnos vremena merenja). Rezultat ovog procesa prikazan je na slici III.3.6.



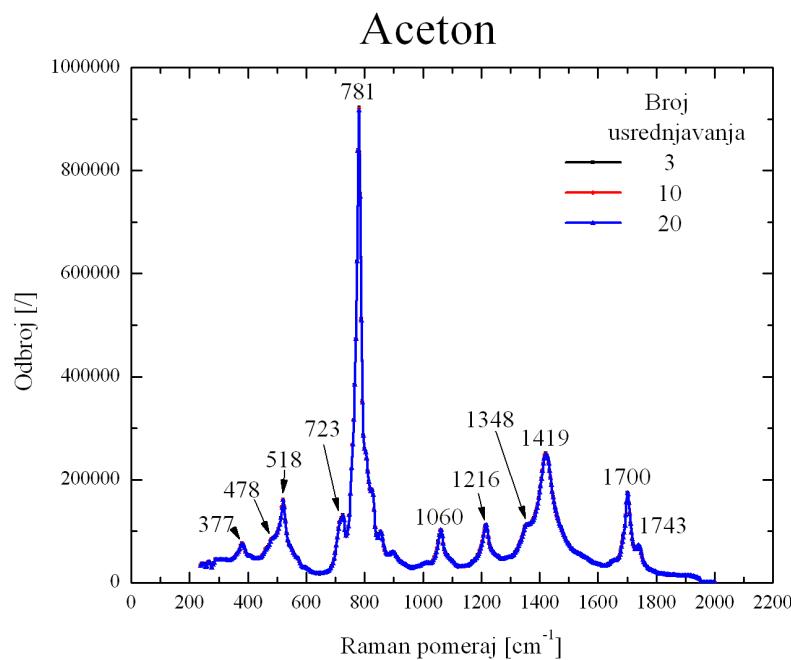
Slika III.3.6 Poredjenje oblika krivih Raman spektara acetonnitrila dobijenih za različita vremena merenja

Posmatranjem spektara na slici III.3.6 može se zaključiti da ne dolazi do pomeraja linija, odnosno položaji pikova oba spektra se poklapaju. Sa druge strane, može se primetiti da Raman spektar čije je vreme merenja 10 s ima glatkiju strukturu krive za razliku od Raman spektra čije je vreme merenja od 1 s, odnosno više je izražen uticaj fona. Glatkost linije može igrati značajnu ulogu, jer ukoliko je glatkost mala onda se mogu izgubiti linije malih intenziteta. Zbog toga je potrebno da se vreme merenja spektra povećava, kako bi se omogućilo snimanje linija slabijih intenziteta.

III.3.4 Broj usrednjavanja Raman spektra

MMS Raman spektrometar poseduje opciju promene broja usrednjavanja spektra. Usrednjavanje spektra utiče na oblik i glatkost krive koja karakteriše Raman spektar. Sa većim brojem usrednjavanja, trebalo bi da se povećava glatkost krive, tako da su onda linije u spektru uočljivije.

Ispitivanje ove osobine izvršeno je merenjem Raman spektra acetona, pri čemu su dobijeni spektri usrednjavani 3, 10 i 20 puta. Rezultati merenja su prikazani na slici III.3.7.



Slika III.3.7 Raman spektri acetona dobijeni različitim brojem usrednjavanje. Karakteristike merenja: vreme trajanja: 10 s, temperatura CCD kamere: 0 °C

Uporedjivanjem spektara koji odgovaraju različitom broju usrednjavanja, došlo se do zaključka da u ovom slučaju broj usrednjavanja ne menja krivu koja opisuje Raman spektar. Može se videti da nema ni promena u glatkosti kriva. Kako povećanje broja

usrednjavanja spektra, ne utiče na oblik krive, a pri tom povećava vreme obrade podataka, dolazi se do zaključka da je sasvim zadovoljavajuće koristiti mali broj usrednjavanja spektra. U slučaju ovog rada korišćen broj usrednjavanja spektra u svim merenjima je bio 3.

IV Kalibracija i provera rada MMS Raman spektrometra

IV.1 Kalibracija i provera rada MMS Raman spektrometra

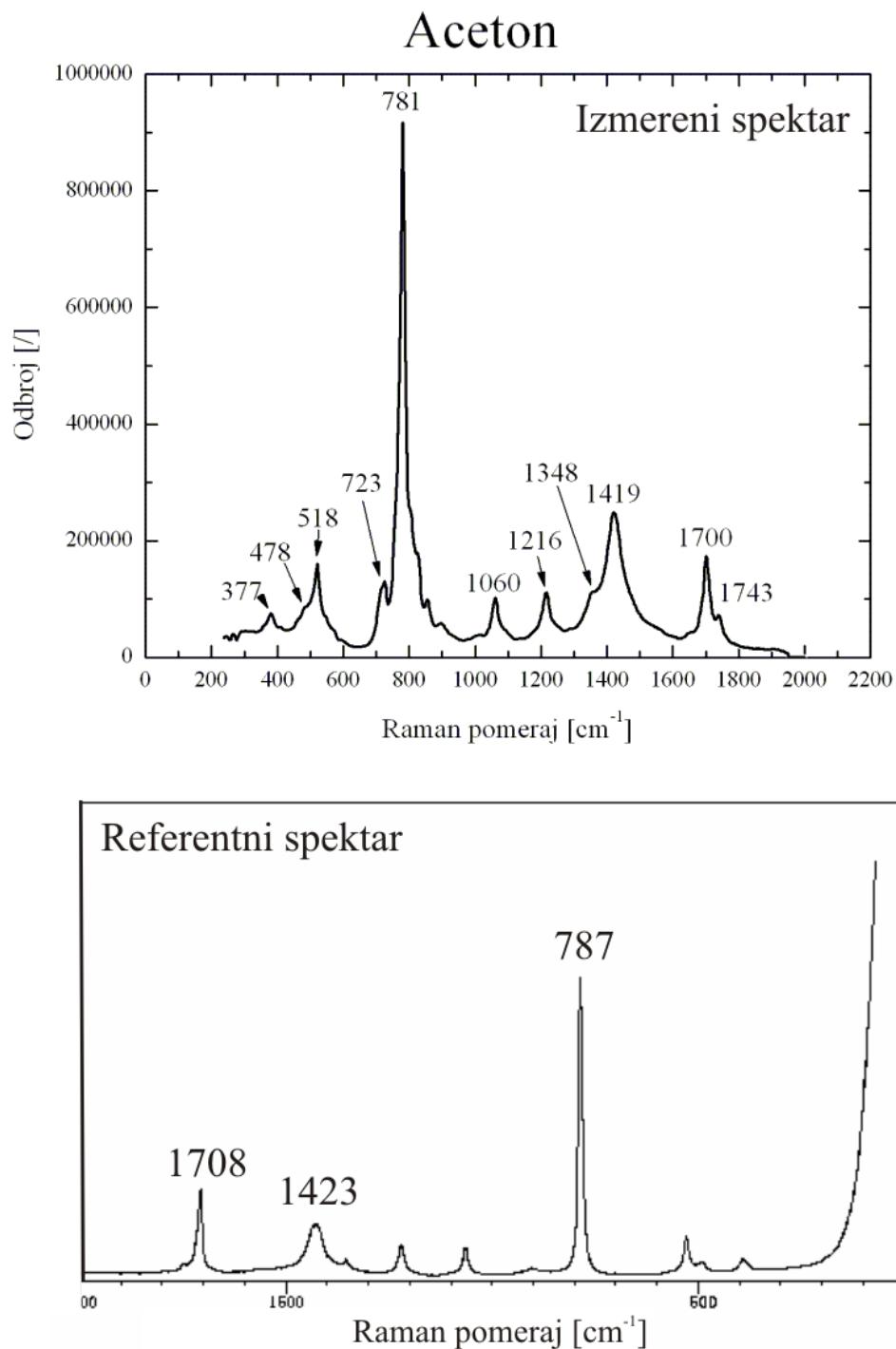
Kalibracija Raman spektrometra može se izvršiti korišćenjem standardnih tečnih uzoraka koji imaju tačno definisane linije u spektru.

U slučaju MMS Raman spektrometra kalibracija je izvršena korišćenjem Raman spektra etanola [34].

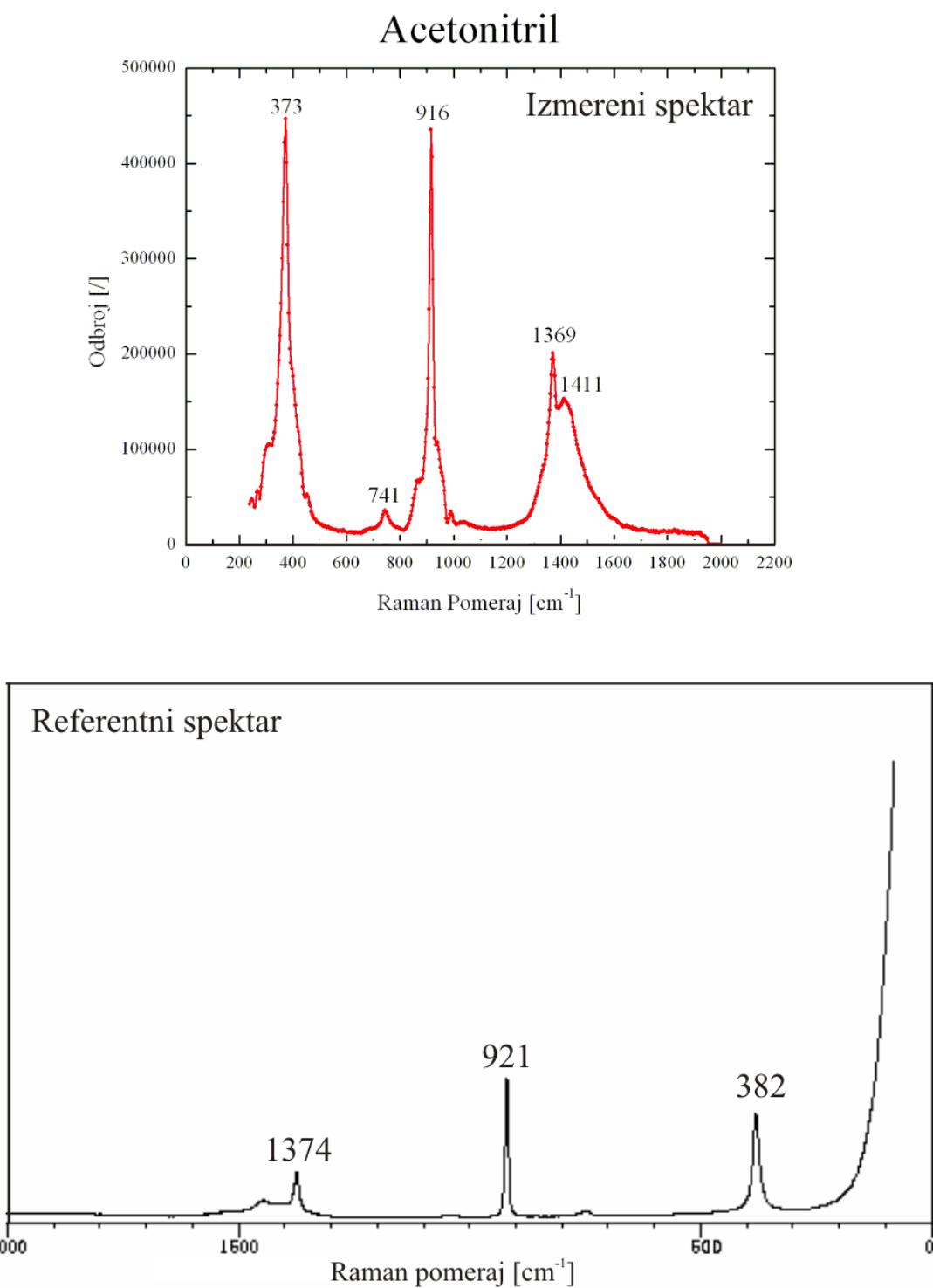
Nakon kalibriranja uređaja, izvršena je njegova provera rada. Provera rada uređaja se sastoji iz merenja spektra tečnih uzoraka organskih jedinjenja i njihovih uporedjivanja sa referentnim spektrima.

Rezultati merenja Ramanovih spektra prikazani su na slikama IV.1.1 aceton, IV.1.2 acetonnitril, IV.1.3 izopropilalkohol, IV.1.4 cikloheksan i IV.1.5 ugljentetrahlorid. Na slikama su prikazani i referentni spektri koji odgovaraju datim jedinjenjima koji su dobijeni iz baze podataka Ramanovih spektara [34].

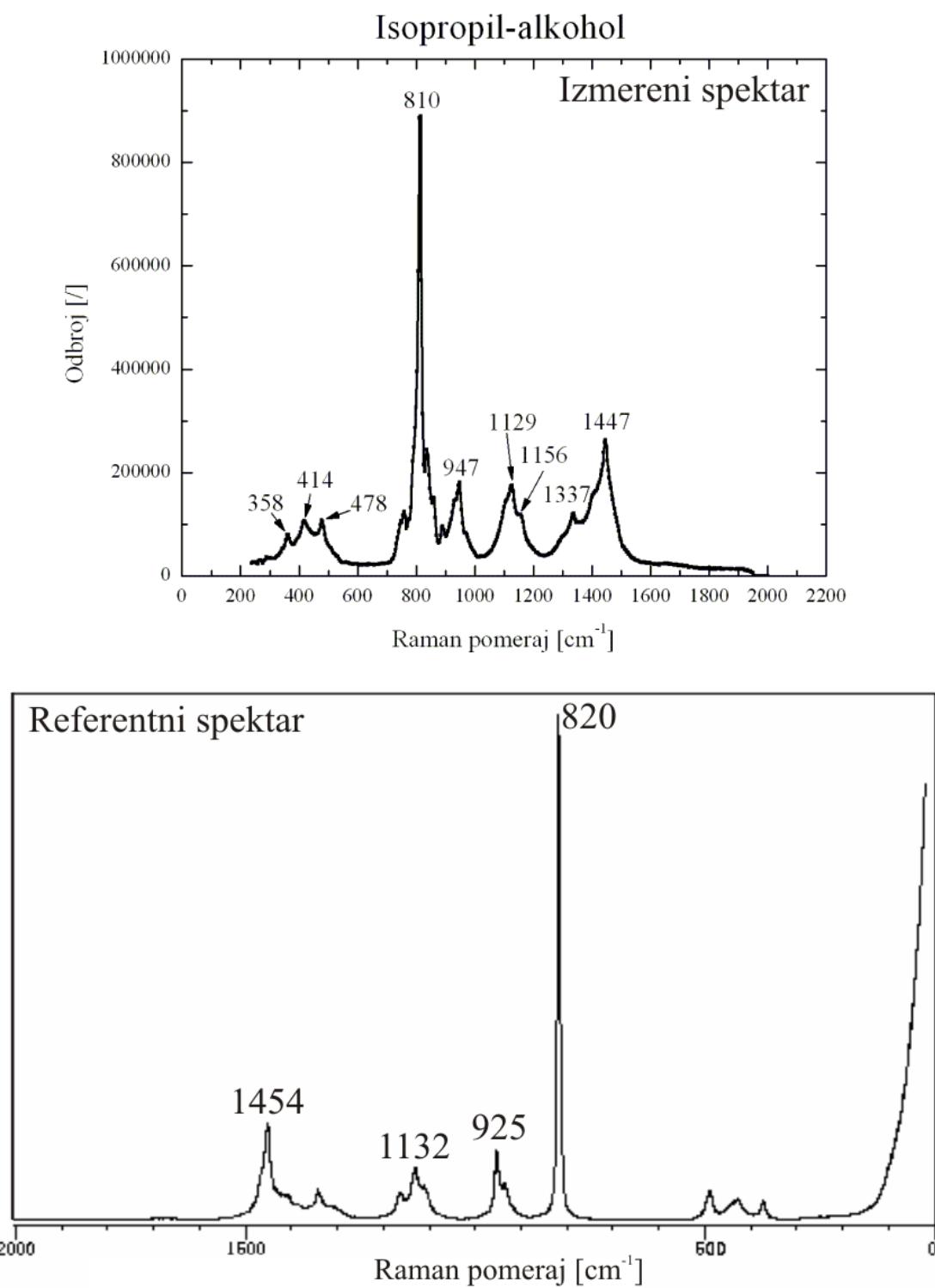
Poredjenjem izmerenih i referentnih Raman spektara predstavljenih jedinjenja, vidi se da u svim slučajevima dolazi do poklapanja oblika krive koja karakteriše Raman spektre.



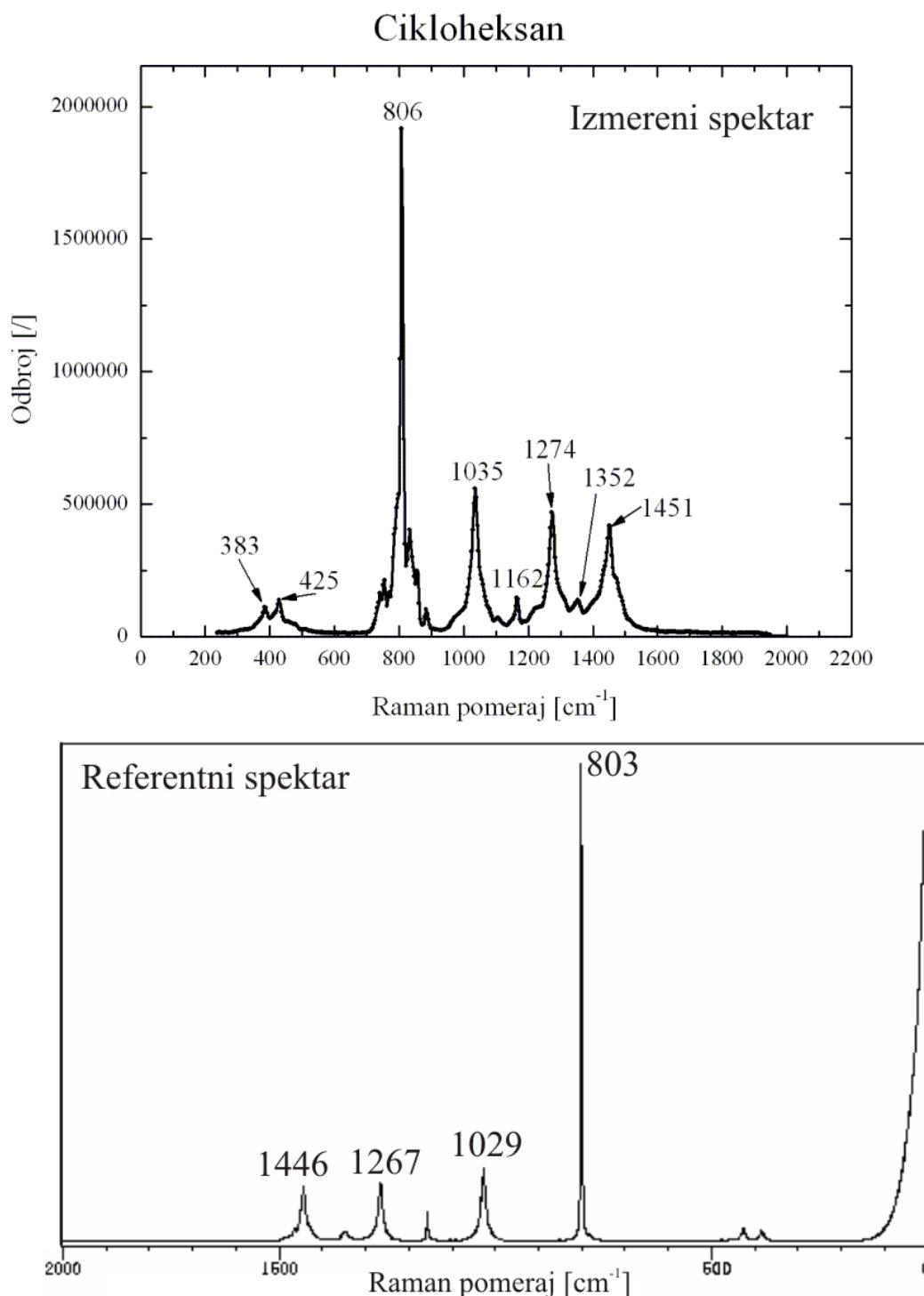
Slika IV.1.1 Izmereni i referentni Raman spektar acetona.. Karakteristike merenja: vreme trajanja: 10 s, broj usrednjavanja: 3, temperatura CCD kamere: 0 °C.



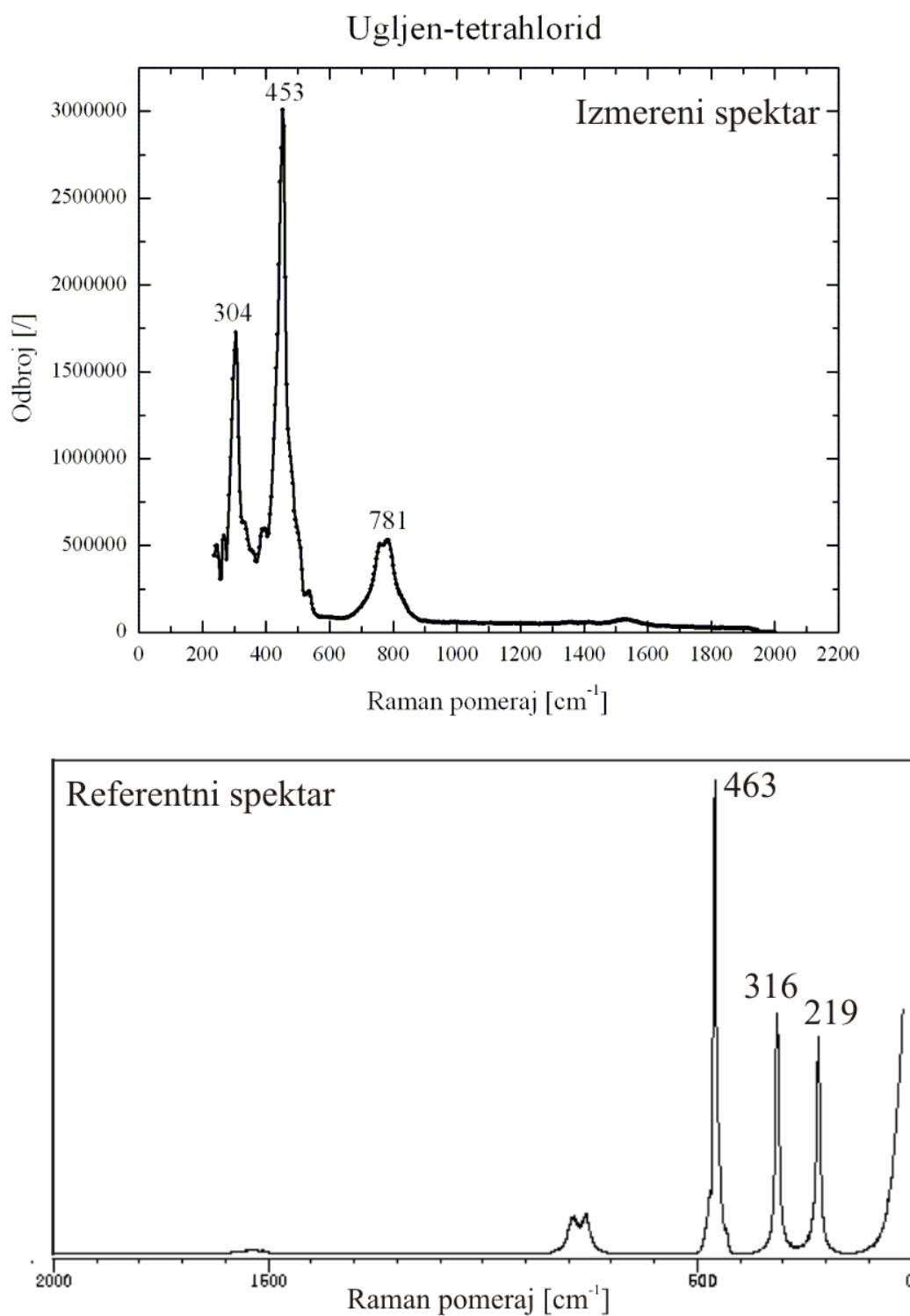
Slika IV.1.2 Izmereni i referentni Raman spektar acetona-nitrila. Karakteristike merenja: vreme trajanja: 10 s, broj usrednjavanja: 3, temperatura CCD kamere: 0 °C.



Slika IV.1.3 Izmereni i referentni Raman spektar izopropil-alkohola.. Karakteristike merenja:
vreme trajanja: 10 s, broj usrednjavanja: 3, temperatura CCD kamere: 0 °C.



Slika IV.1.4 Izmereni i referentni Raman spektar cikloheksana.. Karakteristike merenja: vreme trajanja: 10 s, broj usrednjavanja: 3, temperatura CCD kamere: 0 °C.



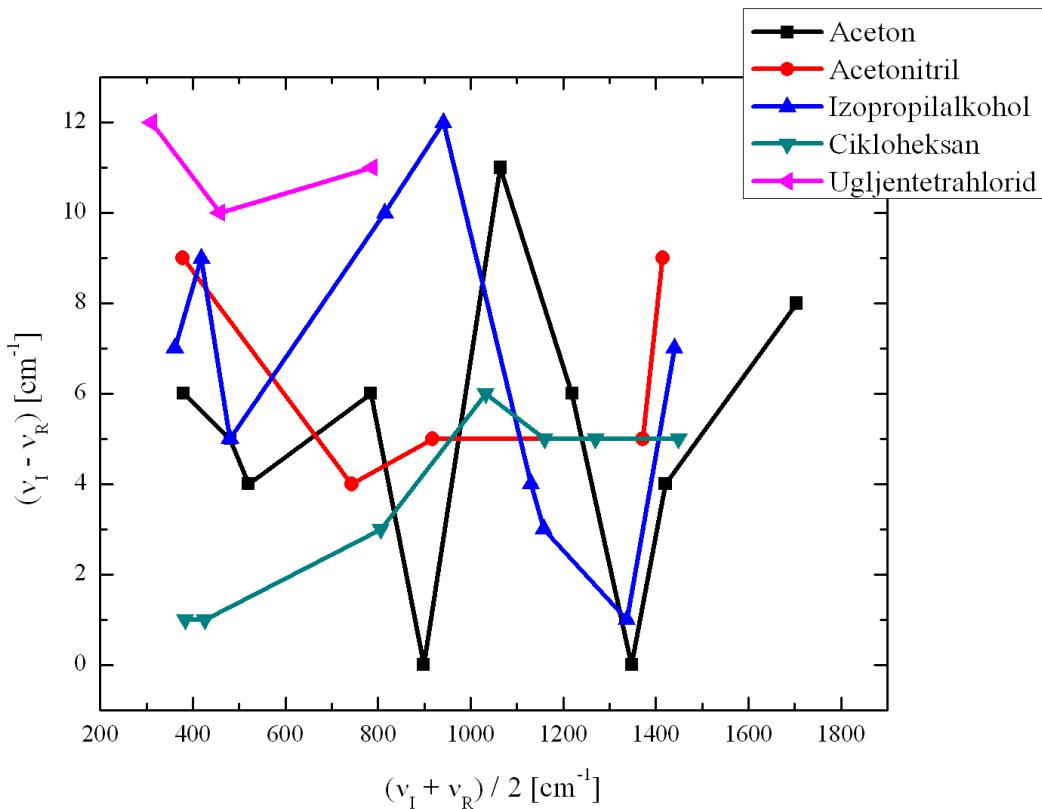
Slika IV.1.5 Izmereni i referentni Raman spektar ugljen-tetrahlorida.. Karakteristike merenja:
vreme trajanja: 10 s, broj usrednjavanja: 3, temperatura CCD kamere: 0 °C.

Poredjenje položaja linija koje se javljaju u izmerenim (ν_I) i referentnim (ν_R) Raman spektrima prikazano je u tabeli IV.1.1.

Tabela IV.1.1 *Poredjenje položaja linija koje se javljaju u izmerenim i referentnim Raman spektrima. Sve vrednosti u tabeli su u jedinicama [cm⁻¹]*

Aceton										
ν_I	377	478	518	781	898	1058	1216	1348	1419	1700
ν_R	383	483	522	787	898	1069	1222	1348	1423	1708
$ \nu_I - \nu_R $	6	5	4	6	0	11	6	0	4	8
Acetonitril										
ν_I	373		741		916		1369		1411	
ν_R	382		745		921		1374		1420	
$ \nu_I - \nu_R $	9		4		5		5		9	
Izopropilalkohol										
ν_I	358	414	478	810	947	1128	1156	1337	1447	
ν_R	365	423	483	820	935	1132	1159	1338	1454	
$ \nu_I - \nu_R $	7	9	5	10	12	4	3	1	7	
Cikloheksan										
ν_I	383		425		806	1035	1162	1274	1451	
ν_R	384		426		803	1029	1157	1267	1446	
$ \nu_I - \nu_R $	1		1		3	6	5	5	5	
Ugljentetrahlorid										
ν_I	304			453			781			
ν_R	316			463			792			
$ \nu_I - \nu_R $		12			10			11		

Razlika položaja linija u izmerenom i referentnom Raman spektru prikazana je grafički na slici IV.1.6.



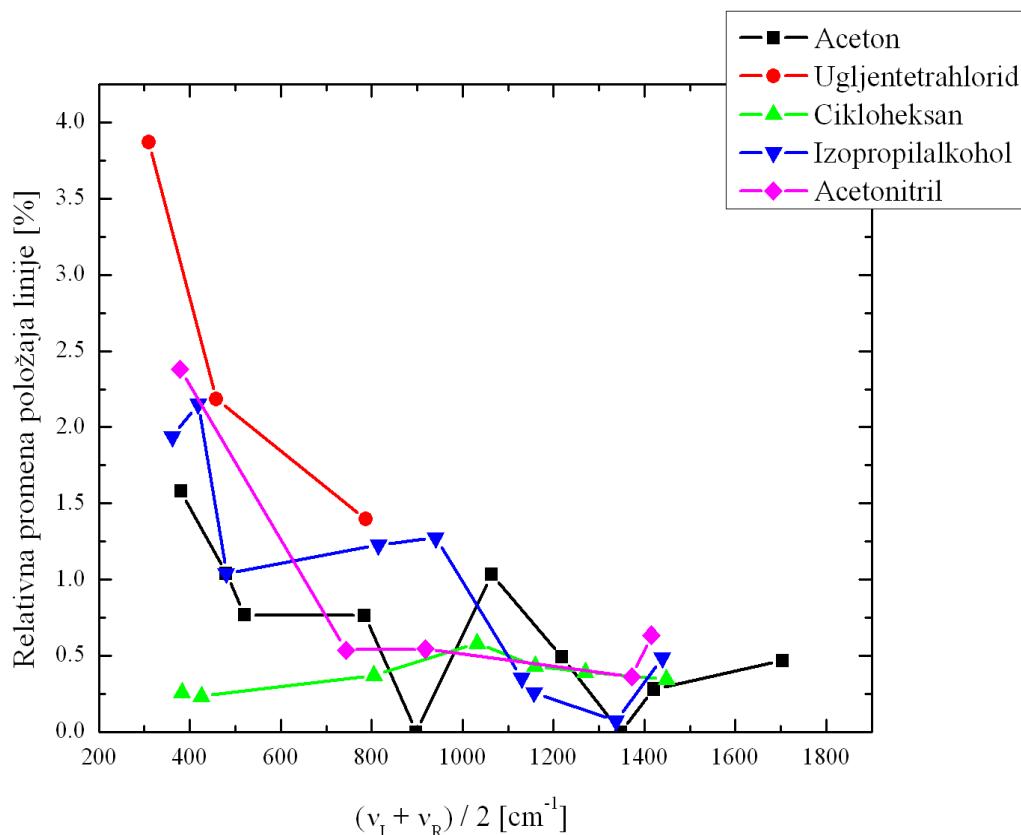
Slika IV.1.6 Promena položaja linije u izmerenom i referentnom spektru za korišćene uzorke.

Sa slike IV.1.6 se može zaključiti da promena položaja linije u izmerenom i referentnom Raman spektru ne zavisi od srednje vrednosti Raman pomeraja na kojima se ta linija nalazi u izmerenom i referentnom spektru.

Može se još primetiti da su kod uzorka ugljentetrahlorida položaji svih linija u izmerenom spektru pomereni u intervalu od 10 do 12 cm^{-1} ka manjim talasnim brojevima u odnosu na referentni spektar. Ovakvo ukupno pomeranje linija verovatno je uzrokovano promenama u uzorku ugljentetrahlorida korišćenog za dobijanje izmerenog spektra, a ne radom spektrometra.

Srednja vrednost promene položaja linija u izmerenom i referentnom Raman spektru za sve uzorke, osim ugljentetrahlorida iznosi 5 cm^{-1} . Ugljentetrahlorid je isključen iz računa jer promena položaja linija u njegovom izmerenom spektru nije uzrokovana radom uredjaja. Ova vrednost se može uzeti kao greška prilikom određivanja položaja linije u izmerenom Raman spektru.

Zavisnost relativne promene položaja linije $\left(\left| \frac{\nu_I - \nu_R}{1/2(\nu_I + \nu_R)} \right| \cdot 100 \% \right)$ u izmerenom i referentnom spektru od srednje vrednosti Raman pomeraja na kojoj se linija nalazi u spektrima, prikazana je na slici IV.1.7.



Slika IV.1.7 Relativna promena položaja linije u izmerenom i referentnom spektru

Sa slike se vidi da relativna promena položaja linije opada sa porastom vrednosti Raman pomeraja. Ovakav rezultat ukazuje da je apsolutna promena položaja linije $|\nu_I - \nu_R|$ u izmerenom i referentnom Raman spektru skoro konstantna za sve vrednosti Raman pomeraja na kojima je omogućeno merenje.

Srednja vrednost relativne promene položaja linija u izmerenom i referentnom Raman spektru za sve uzorke, osim ugljentetrahlorida iznosi 0.72 %.

Na osnovu dobijenih merenja i prikazanih rezultata može se zaključiti da je kalibracija instrumenta uspešno izvršena i da se može koristiti za određivanje strukture drugih uzoraka.

V Ispitivanje strukture halkogenidnog stakla MMS Raman spektrometrom

V.1 Priprema uzorka za merenje Raman spektra

Uzorak $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ je u čvrstom stanju, tako da se pre merenja Ramanovog spektra MMS Raman spektrometrom on mora obraditi.

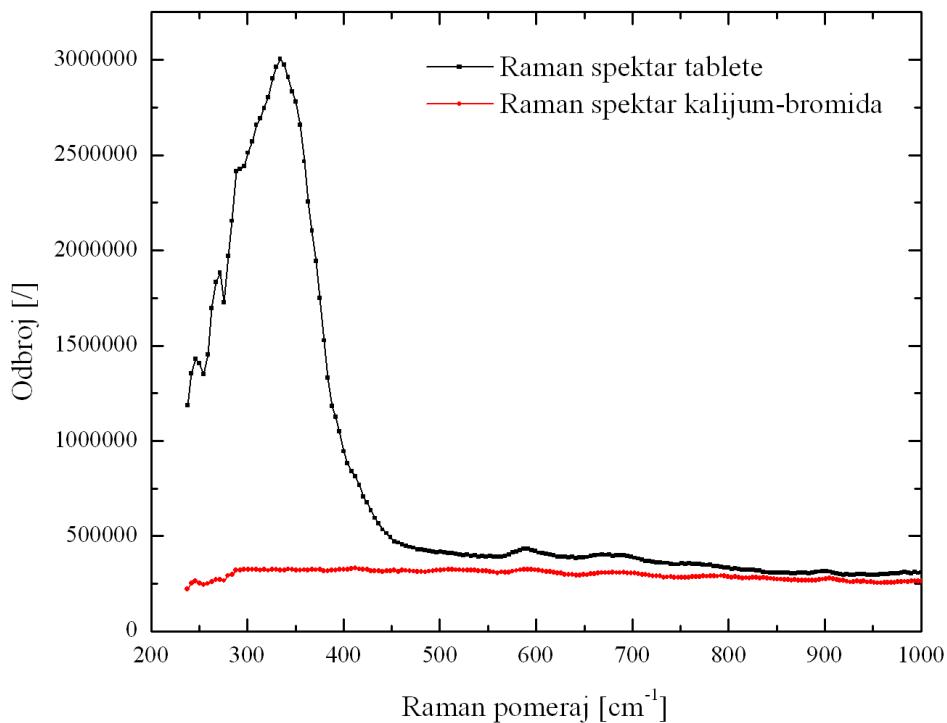
Priprema uzorka sastoji se u njegovom mrvljenju i mešanju sa prahom kalijum-bromida. Količina $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ potrebna za dobijanje odgovarajućeg uzorka je vrlo mala, i obično je oko 10 puta manja od količine kalijum-bromida koji se koristi.

Smeša $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ i kalijum-bromida dobijena nakon njihovog mrvljenja se postavlja izmedju dva paus papira i stavlja u hidrauličnu presu. Cilj pripreme je dobiti uzorak u obliku tablete. Smeša se u hidrauličnoj presi izlaže pritisku od 40 Bara, usled čega dolazi do formiranja tablete debljine 2-3 mm. Tableta se nakon pripreme zalepi za kivetu koja se postavlja na držač uzorka u MMS Raman spektrometru.

Dobijeni uzorak nakon pripreme treba da bude optički transparentan i sa ravnom (poliranom) površinom.

V.2 Raman spektar $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$

Raman spektar tablete $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ i kalijum-bromida izmeren je korišćenjem MMS Raman spektrometra i prikazan je na slici V.2.1. Na slici V.2.1 prikazan je i izmereni Raman spektar kalijum-bromida, koji će se koristiti za dobijanje čistog Raman spektra materijala $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$.

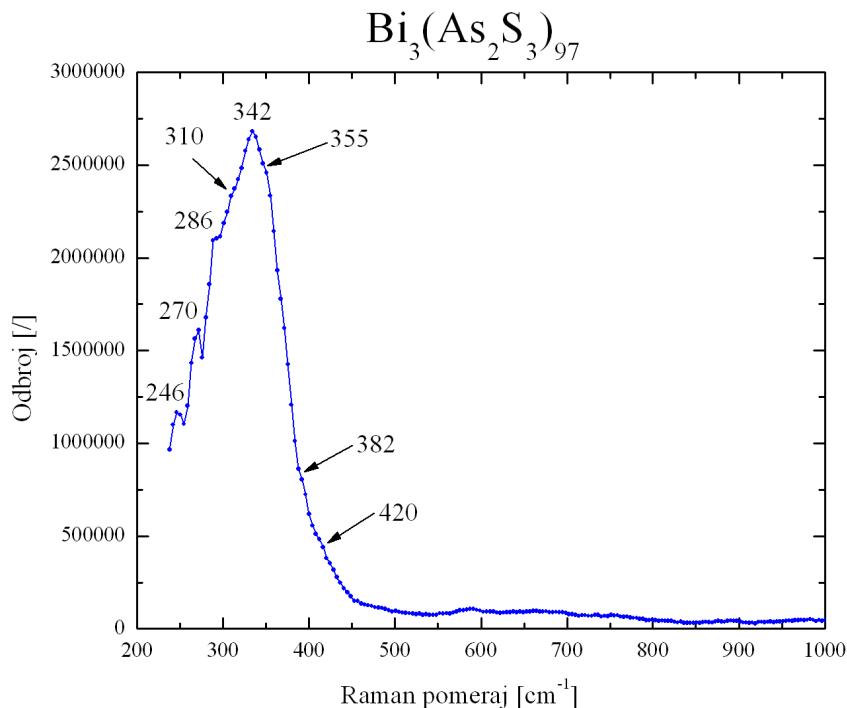


Slika V.2.1 Raman spektar tablete napravljene od praha kalijum-bromida i $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$, i Raman spektar kalijum-bromida. Karakteristike merenja: vreme trajanja: 10 s, broj usrednjavanja: 3, temperatura CCD kamere: 0 °C.

Raman spektar $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ dobija se oduzimanjem Raman spektra tablete i Raman spektra kalijum-bromida. Ovaj spektar prikazan je na slici V.2.2.

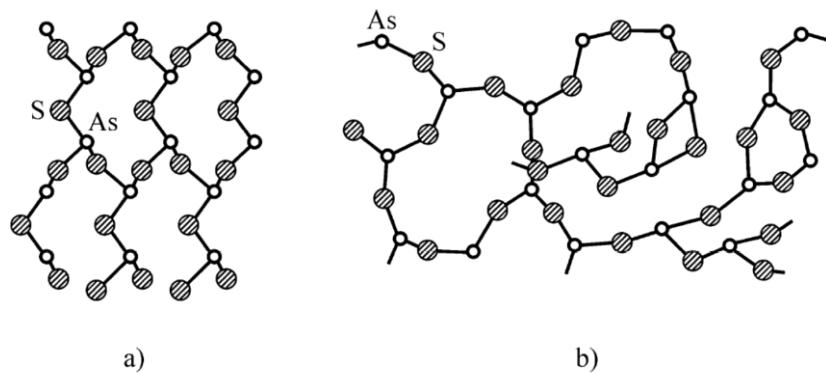
Identifikacija linija koje se javljaju u Raman spektru materijala $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ zasniva se na analizi i spoznavanju svih mogućih vrsta veza koje se grade izmedju atoma Bi, As i S.

U strukturi As_2S_3 svaki atom arsena okružen je sa tri atoma sumpora, i svaki atom sumpora sa dva atoma arsena [36]. Atom arsena ima pet valentnih elektrona od kojih tri grade kovalentnu vezu, dok su druga dva sparena u LP par. Atom sumpora ima 6 valentnih elektrona, od kojih će dva graditi kovalentne veze sa atomom arsena, dok će ostala četiri



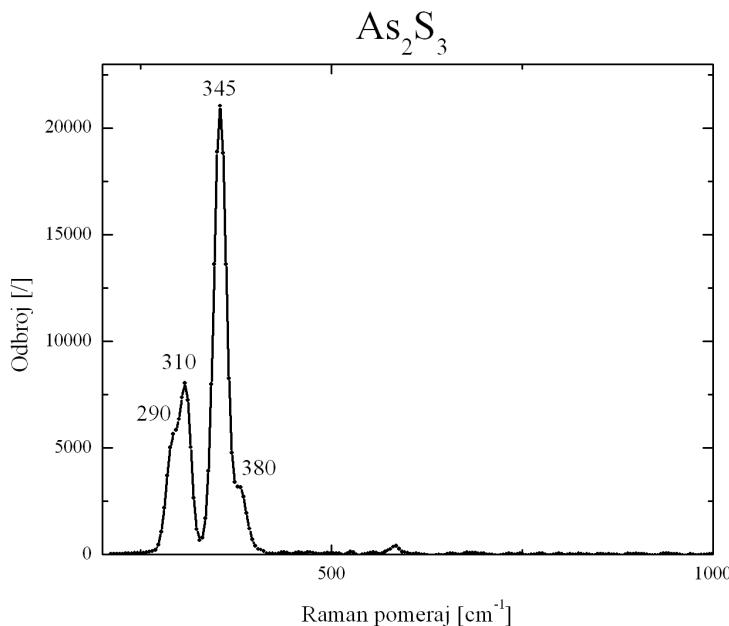
Slika V.2.2 Korigovani Raman spekar halkogenidnog stakla Bi₃(As₂S₃)₉₇ dobijen kombinacijom Ramanovog spektra tablete praha kalijum-bromida i Bi₃(As₂S₃)₉₇ i Ramanovog spektra kalijum-bromida

predstavljati dva LP para. Usled ovakvih sparivanja, strukturalna grupa AsS_{3/2} će imati oblik piramide, u kojoj će atom arsena biti na vrhu, dok će atomi sumpora činiti osnovu. Šest strukturalnih grupa AsS_{3/2} vezane su preko mostovnih atoma sumpora tako da čine jedan prsten. Prstenovi će zajedno činiti dvodimenzionalnu beskonačnu rešetku As₂S₃. Na slici V.2.3 prikazana je struktura kristala i stakla As₂S₃ [36].



Slika V.2.3 Prikaz strukture kristala i stakla As₂S₃

Pri osvetljavanju strukturnog motiva $\text{AsS}_{3/2}$ doći će do Ramanovog efekta što će izazvati oscilacije veza u njemu. Ramanov spektar kristala As_2S_3 prikazan je na slici V.2.3. Spektar je dobijen iz baze podataka Ramanovih spektra [37].



Slika V.2.4 Referentni Raman spektar kristala As_2S_3

U Raman spektru kristala As_2S_3 dominira intenzivna linija koja se javlja na 345 cm^{-1} i nastaje usled simetričnih vibracija veza u piramidnoj strukturi $\text{AsS}_{3/2}$. [38] Pored ove intenzivne linije, javljaju se i linije manjeg intenziteta na 310 i 380 cm^{-1} . Ove linije predstavljaju krila glavne linije i nastaju zbog asimetričnih istezanja veza u strukturnoj grupi $\text{AsS}_{3/2}$ i As-S-As mosta respektivno.

U slučaju stakla As_2S_3 dolazi do proširavanja Ramanovih linija, jer su uglovi izmedju hemijskih veza i dužine hemijskih veza izmedju atoma u staklu različiti, tako da se frekvencije oscilovanja veza menjaju, i više neće biti okarakterisane samo jednom vrednošću, već određenim intervalom vrednosti. Linija 345 cm^{-1} koja odgovara simetričnim vibracijama veza u piramidnoj strukturi kristala $\text{AsS}_{3/2}$, u slučaju amorfognog stanja $\text{AsS}_{3/2}$, se proširuje, i moguće je da se na tako proširenoj liniji pojavi još neki pik. Kako je proširenje linije uzrokovano različitom dužinom veza u amorfnom stanju, pojava dodatnog pika na liniji ukazuje da je veće prisustvo strukturnih grupa $\text{AsS}_{3/2}$ čija će dužina veza odgovarati simetričnim vibracijama koje su okarakterisane vrednošću Raman pomeraja pika [40].

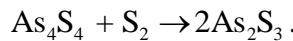
U strukturi stakla As_2S_3 pored već navedenih linija koje se javljaju u kristalu i do čijeg proširavanja dolazi u staklu, mogu se javiti i linije koje potiču od simetričnih vibracija veze S-S i to u intervalu $420\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ [38]. Vibracija savijanja S-S veza u prstenu uzrokuje pojavu linije u okolini vrednosti 188 i 235 cm^{-1} .

U staklu As_2S_3 zbog neuredjenosti strukture, može doći i do izgradnje veza izmedju atoma arsena [38]. Nadgradnja homopolarnih veza As-As se dešava u slučaju raskidanja heteropolarne veze As-S. Proces raskidanja heteropolarnih veza As-S se može opisati jednačinom:



Vibracije homopolarnih veza As-As će dati linije u okolini vrednosti 240 cm^{-1} .

Takodje, u staklu As_2S_3 pored bipiramidalne strukture As_2S_3 , može se javiti i strukturni motiv As_4S_4 . Broj strukturnih motiva As_4S_4 je mnogo manji od broja strukturnih motiva As_2S_3 , jer dolazi do reformacije mreže stakla u blizini strukturnog motivu As_4S_4 i to na sledeći način:



Vibracije koje potiču od strukturnog motivu As_4S_4 daće linije u oblasti manjih vrednosti talasnih brojeva, do vrednosti 290 cm^{-1} i biće okarakterisane malim intenzitetima u odnosu na druge linije u spektru.

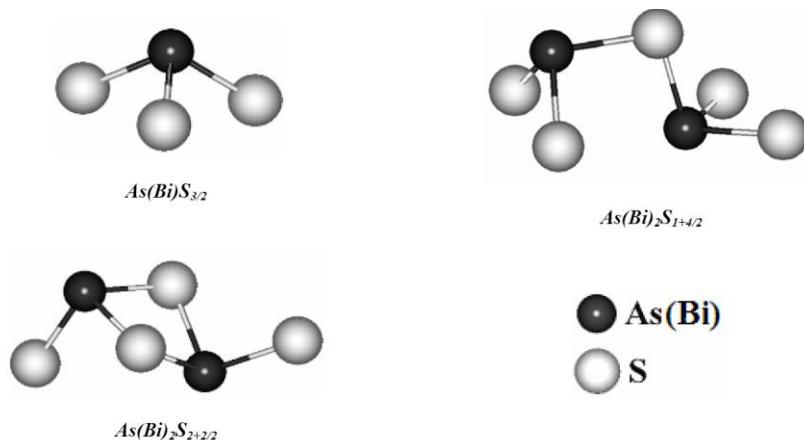
Sada se može izvršiti interpretacija linija koje se javljaju u Raman spektru halkogenidnog stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ prikazanom na slici V.2.2, a koje potiču od strukture stakla As_2S_3 . Rezultati identifikacije linija prikazani su u tabeli V.2.1.

Tabela V.2.1 *Interpretacija linija u Raman spektru halkogenidnog stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ koje potiču od strukture stakla As_2S_3*

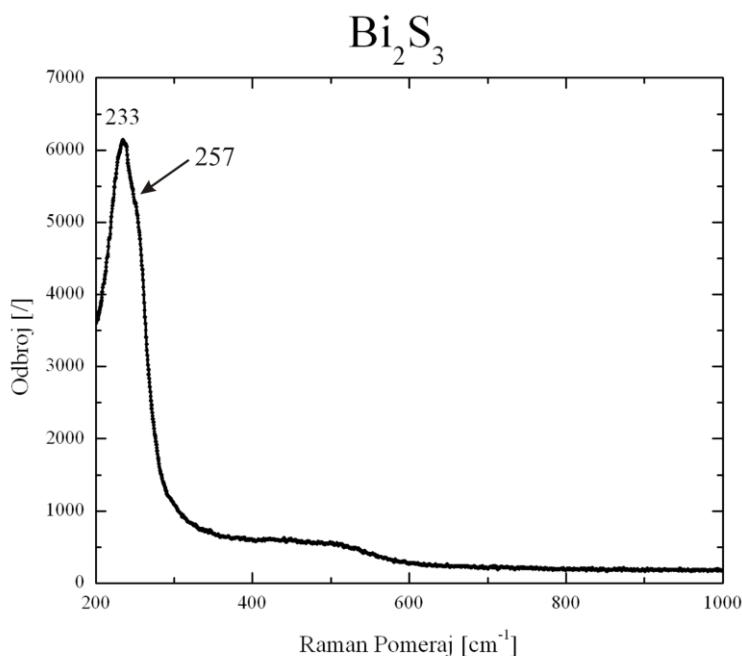
$\nu_L [\text{cm}^{-1}]$	Interpretacija linije
246	vibracije savijanja veze S-S, vibracije homopolarne veze As-As
270	vibracije veza u strukturnom motivu As_4S_4
310	asimetrične vibracije veza u strukturnom motivu $\text{AsS}_{3/2}$
342, 355	simetrične vibracije veza u strukturnom motivu $\text{AsS}_{3/2}$
382	asimetrične vibracije mosta As-S-As
420	simetrične vibracije veze S-S

Kako je materijal $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ dobijen legiranjem sastava As_2S_3 atomima bizmuta, onda treba ispitati kako vibracije veza atoma bizmuta sa drugim atomima utiču na Raman spektar $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ i da li uzrokuju pojavljivanje linija u spektru.

Bizmut će u sastavu As_2S_3 graditi veze sa atomima sumpora, i kao rezultat moguća je pojava strukturnog motiva Bi_2S_3 . Bi_2S_3 ima istu strukturu kao i As_2S_3 , s tim da se sada na vrhovima bipiramide nalaze atomi bizmuta, dok su u osnovi bipiramide ponovo vezana tri atoma sumpora. Izgled različitih vrsta bipiramidalnih strukturnih motiva koje atomi bizmuta mogu izgraditi u materijalu $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ prikazani su na slici V.2.5. Raman spektar kristala Bi_2S_3 prikazan je na slici V.2.6 [41].



Slika V.2.5 Izgled različitih vrsta strukturnih motiva koje atomi bizmuta mogu graditi u materijalu $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$.



Slika V.2.6 Referentni Raman spektar kristala Bi_2S_3

U Raman spektru kristala Bi_2S_3 pojavljuju se dve bliske linije koje odgovaraju vrednostima 233 i 257 cm^{-1} . Ove linije karakterišu vibracije veze izmedju Bi-S u strukturi Bi_2S_3 .

U slučaju amorfног Bi_2S_3 dolazi do proširavanja ovih linija, i primećeno je da se pojavljuje još jedna linija na vrednosti Raman pomeraja od 310 cm^{-1} koja se inače ne javlja u spektru kristala [40]. Pojavljivanje ove linije prvi put je zapaženo prilikom istraživanja kompozita Ge-Bi-S [42]. Ova linija nastaje kao posledica oscilovanja veza u piramidnom strukturnom motivu BiS_3 koji se može pojaviti u amorfном materijalu Bi_2S_3 . Prisustvo strukturnog motiva BiS_3 uzrokovаće i pojavu linije manjeg intenziteta na vrednosti Raman pomeraja od 287 cm^{-1} koja nastaje kao posledica asimetričnih vibracija mosta S-Bi-S [40].

U Raman spektru amorfног Bi_2S_3 može doći i do pojave linija u intervalu 265 - 275 cm^{-1} koje ukazuju na postojanje strukturnih motiva Bi_2S_5 i Bi_2S_4 u amorfnom materijalu. Ove linije odgovaraju vibracijama veze S-Bi u strukturnim motivima Bi_2S_5 i Bi_2S_4 [40].

Na osnovu objašnjenja pojave linija u Raman spektru amorfног materijala Bi_2S_3 može se uraditi identifikacija linija koje se javljaju u spektru $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$, a potiču od prisutstva bizmута u materijalu. Rezultati identifikacije linja prikazani su u tabeli V.2.2.

Tabela V.2.2 Interpretacija linija u Raman spektru halkogenidnog stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ koje potiču od prisutstva atoma bizmuta u strukturi As_2S_3

$\nu_L [\text{cm}^{-1}]$	Interpretacija linije
246	vibracije Bi-S veza u strukturnom motivu Bi_2S_3
270	vibracije Bi-S veza u strukturnim motivima Bi_2S_5 i Bi_2S_4
286	asimetrične vibracije mosta S-Bi-S u strukturi BiS_3
310	vibracije Bi-S veza u strukturnom motivu BiS_3

Na osnovu identifikacije linija koje se javljaju u Raman spektru halkogenidnog stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$, može se zaključiti da će se u materijalu nalaziti strukturne jedinice oblika As_2S_3 , As_4S_4 , Bi_2S_3 , BiS_3 , Bi_2S_5 i Bi_2S_4 , kao i homopolarne veze As-As.

Zaključak

U ovom radu ispitivane su mogućnosti korišćenja Centice MMS Raman spektrometra za određivanje strukture materijala. Posmatrane su različite osobine i karakteristike MMS Raman spektrometra, i izvršeno je probno ispitivanje strukture halkogenidnog stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$.

MMS Raman spektrometar predstavlja disperzionalni spektrometar koji umesto klasičnog linijskog proreza i difrakcione rešetke, koristi matrični prorez i holografsku difrakcionu rešetku koji povećavaju osetljivost instrumenta. Pre merenja spektra stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ izvršeno je ispitivanje karakteristika MMS Raman spektrometra i došlo se do sledećih zaključaka:

- Moć razlaganja spektrometra se povećava pri merenju na većim talasnim dužinama.
- Povećanje temperature CCD kamere utiče na povećanje termalnog šuma koji može uzrokovati prekrivanje linija manjeg intenziteta, tako da bi merenja Raman spektara trebalo biti izvedena na što nižoj temperaturi CCDA. Temperatura CCD-a se maksimalno može smanjiti za 20 °C u odnosu na temperaturu okoline.
- Vreme merenja Raman spektra utiče na intenzitete linija i glatkost krive koja opisuje spektar. Sa povećanjem vremena merenja, intenziteti linija se povećavaju, dok krive koje opisuju spektar postaju glatkije. Vreme merenja ne utiče na položaj linija u spektru.
- Broj usrednjavanja spektra definiše glatkost krive. Većim brojem usrednjavanja spektra bi trebalo da se dobije glatkija kriva. Međutim, pokazano je da ove promene nisu značajne kada su u pitanju Raman spektri korišćenih uzoraka.

Na osnovu ovih informacija, izabrani su parametri rada MMS Raman spektrometra, koji su korišćeni prilikom merenja Raman spektra.

Nakon ispitivanja osobina spektrometra, uradjena je provera rada instrumenta korišćenjem standardnih tečnih uzoraka. Izmereni Raman spektri acetona, acetonitrila, izopropilalkohola, cikloheksana i ugljentetrahlorida uporedjivani su sa referentnim spektrima preuzetim iz baze podataka. Analizom položaja linija u izmerenim i referentnim

spektarima, dobila se vrednost pomeranja linije od 5 cm^{-1} , što se može smatrati greškom određivanja položaja linije prilikom analiziranja spektra.

Raman spektar halkogenidnog stakla $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ izmeren je pri sledećim karakteristikama uredjaja:

- temperatura CCD kamere: $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$,
- vreme merenja: 10 s,
- broj usrednjavanja spektra: 3.

Kako je halkogenidno staklo $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ dobijeno legiranjem sastava As_2S_3 atomima bizmuta, onda je trebalo ispitati kako dodavanje atoma bizmuta utiče na strukturu stakla As_2S_3 .

Identifikacija linija u Raman spektru $\text{Bi}_3(\text{As}_2\text{S}_3)_{97}$ pokazala je da se u materijalu nalaze strukturne grupe As_2S_3 , As_4S_4 , Bi_2S_3 , BiS_3 , Bi_2S_5 i Bi_2S_4 , kao i homopolarne veze As-As.

Dalja istraživanja zasnivaće se na menjanju koncentracije atoma bizmuta u leguri $\text{Bi}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ i posmatranju posledica koje ova promena ima na Raman spektar, odnosno na strukturu legure.

Literatura

- [1] Petrović D., Lukić S., *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2000.
 - [2] Mayers R, *The Basics of Chemistry*, Greenwood Press, Westport, Connecticut, 2003.
 - [3] Lukić S., Petrović D., *Složeni amorfni halkogenidi*, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2002.
 - [4] Singh J., Shimakawa K., *Advances in Amorphous Semiconductors*, Taylor & Francis, London, 2003.
 - [5] Brodsky M. H., *Amorphous Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
 - [6] Kolobov A. V., *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, Wiley-Vch, Weinheim, 2003.
 - [7] Kolomiets B.T., *Vitreous semiconductors (II)*, Physica Status Solidi, Vol 7, pp 713–731, 1964.
 - [8] Borisova Z.U., *Glassy Semiconductors*, Plenum Press, New York, 1981.
 - [9] Popescu M. A., *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
 - [10] Tanaka K., Shimakawa K., *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*, Springer, New York, 2011.
 - [11] Kastner M.A., *Bonding bands, lone-pair bands, and impurity states in chalcogenide semiconductors*, Physical Review Letters, Vol 28, pp 355-357, 1972.
 - [12] Mott N.F., Davis E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials 2nd ed*, Clarendon, Oxford, 1979.
 - [13] Narushima S., *Electrical properties and local structure of n-type conducting amorphous indium sulphide*, Philosophical Magazine Letters, Vol 84, pp 665-671, 2004.
 - [14] Kuzmany H., *Solid-State Spectroscopy*, 2nd edn., Springer-Verlag, Berlin, 2009.
 - [15] *Spectroscopy*, <http://en.wikipedia.org/wiki/Spectroscopy>
 - [16] *MIT Spectroscopy: The Era of Classical Spectroscopy*,
<http://web.mit.edu/spectroscopy/history/history-classical.html>
 - [17] Crouch A., *Principles of instrumental analysis*, Thomson Brooks/Cole, Australia, 2007.
 - [18] Schrader B., *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, New York, 1995.
 - [19] Morse P. M., *Diatomique molecules according to the wave mechanics*, II. Vibrational levels Physics Review, Vol 34, pp 57-64, 1929.
 - [20] *C. V. Raman*, http://en.wikipedia.org/wiki/C._V._Raman
 - [21] Ferraro J. R., *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd edn., Academic Press; New York, 2002.
-

- [22] Placzek, G., *Rayleigh-Streuung und RamanEffekt*, Handbuch der Radiologie, Vol 6, pp 205-374, 1934.
- [23] Denisov V.N., Mavrin B.N., *Hyper-Raman scattering by vibrational excitations in crystals, glasses and liquids*, Physics Report, Vol 151, pp 1, 1987.
- [24] *FT-Raman Spectroscopy*, <http://www1.chm.colostate.edu/Files/FTIR-Raman/FTIR-Raman.pdf>
- [25] *Combined Raman and FT-IR spectroscopy*,
<http://www.chemistry.ohio-state.edu/~grenkes/STATEMENT%202/Renishaw-Smiths%20Microprobe/Combined%20Raman%20and%20FT-IR%20spectroscopy..pdf>
- [26] *MMS Raman Spectrometer*, <http://www.oceanoptics.com/technical/Centice.pdf>
- [27] Brady D. J., Optical Imaging and Spectroscopy, John Wiley & Sons, United States, 2009.
- [28] Fenimore E. E. and Cannon T. M., *Coded aperture imaging with uniformly redundant arrays*, Application Optics, Vol 17(3), pp 337–347, 1978.
- [29] Loewen E.G., *Diffraction gratings and applications*, Marcel Dekker, New York, 1997.
- [30] Palmer C., *Diffraction grating handbook*, Richardson Grating Laboratory, 2001.
- [31] Zhang S., Yang W., *Compact double-pass wavelength multiplexer-demultiplexer having an increased number of channels*, US Patent No. 6108471, 2000.
- [32] Dimitrievska A., *Review of Lume-Bauelow using phase curve of the Moon*, Petnica book, Vol 54, pp 35, 2002.
- [33] Slivka J., *Optika: Difrakcija svetlosti*, Departman za fiziku, Novi Sad, 2007.
- [34] *CCD Sensitivity and Noise*,
http://www.andor.com/learning/digital_cameras/?docid=316
- [35] *Spectral Database for Organic Compounds*,
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_search.cgi
- [36] Šeljegović M., *Uticaj dodatka bizmuta na svojstva nekristalnih poluprovodnika sistema As-S*, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2008.
- [37] *Database of Raman spectroscopy*, <http://rdrs.uaic.ro/minerals/molybdenite.html>
- [38] Zoubir A., *Direct femtosecond laser writing of waveguides in As₂S₃ thin films*, Optical Letters, Vol 29, pp 7, 2004.
- [39] Vaipolin A.A, Физика твердого тела, Vol 5, pp 546, 1963.
- [40] Kondart O. B., *Раман-спектри i структура аморфних плівок Bi₂S₃ та As₂S₃*, Physics And Chemistry Of Solid State, Vol 10, pp 576, 2009.
- [41] *Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals*, <http://rruff.info/>
- [42] Блецкан Д.И., *Колебательные спектры и структура стекол системы Ge-Bi-S*, Физика и химия стекла, Vol. 13, pp 359-363, 1987.

Biografija

Mirjana Dimitrijevska rodjena je 26. marta 1987. godine u Boru. Gimnaziju je završila 2006. godine u Boru, i iste godine upisla studije fizike na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Bachelor studije završila je 2010. godine, sa prosečnom ocenom 10.0, kada upisuje Master studije na Departmanu za fiziku, na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, koje završava 2011. godine sa prosečnom ocenom 10.0.

Tokom osnovne i srednje skole (u periodu od 2001. do 2006. godina) učesnik je mnogobrojnih republičkih i saveznih takmičenja iz fizike i matematike, na kojima je osvojila 6 prvih nagrada, 1 drugu nagradu i 3 treće nagrade.



Praktična iskustva iz fizike, sticala je kao polaznik na programima fizike u Istraživačkoj Stanici Petnica tokom 2003. i 2004. godine, nakon čega postaje saradnik u Petnici. Zahvaljujući Petnici, tokom 2004. godine počinje saradnju sa Institutom za fiziku u Beogradu, nakon čega objavljuje rad koji učestvuje na takmičenju „First Step to Nobel Prize in Physics“ u Poljskoj, kao predstavnik Republike Srbije.

Tokom Bachelor studija na Departmanu za fiziku učestvuje na studentskoj konferenciji „Primatijada“ u Ohridu, Makedonija gde 2007. godine osvaja prvu nagradu. Takođe, više puta je dobijala fakultetsku i univerzitetsku nagradu za izuzetan uspeh tokom prethodne godine studiranja.

Na master studijama posvećuje se istraživanjima u oblasti eksperimentalne fizike kondenzovane materije, gde od 2010. godine postaje učesnik pokrajinskog projekta. Tokom master studija izabrana je u zvanje istraživača pripravnika na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, tako da je angažovana u nastavi na više stručnih kurseva fizike na osnovnim i master studijama, u održavanju računskih i eksperimentalnih vežbi.

Reovan je stipendista Republičke Fondacije za razvoj naučnog i umetničkog podmlatka, Ministarstvo Prosvete Srbije, od 2003. godine.

Autor je tri naučna rada objavljena u časopisima i predstavljena na naučnim konferencijama.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Tip zapisa:

TZ

Vrsta rada:

VR

Autor:

AU

Mentor:

MN

Naslov rada:

NR

Jezik publikacije:

JP

Jezik izvoda:

JI

Zemlja publikovanja:

ZP

Uže geografsko područje:

UGP

Godina:

GO

Izdavač:

IZ

Mesto i adresa:

MA

Fizički opis rada:

FO

Naučna oblast:

NO

Naučna disciplina:

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

PO

UDK

Čuva se:

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod:

IZ

Monografska dokumentacija

Tekstualni štampani materijal

Master rad

Mirjana Dimitrijevska

Dr Imre Gut

Primena uredjaja Centice MMS Raman spektrometra u ispitivanju strukture materijala

srpski (latinica)

srpski/engleski

Srbija i Crna Gora

Vojvodina

2011.

Autorski reprint

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

7/95/42/6/77/0

Fizika

Eksperimentalna fizika kondenzovane materije

Halkogenidna poluprovodnička stakla, uzorak Bi₃(As₂S₃)₉₇, Raman spektroskopija, MMS Raman spektrometar

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

Ovaj rad je realizovan u okviru naučno-istraživačkih projekata "Fizika amorfnih i nanostruktturnih materijala" i "Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije" Ministarstva Republike Srbije

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti korišćenja Centice MMS Raman spektrometra za određivanje strukture materijala. Posmatrane su različite osobine i karakteristike MMS Raman spektrometra, i izvršeno je probno ispitivanje strukture halkogenidnog stakla Bi₃(As₂S₃)₉₇. MMS Raman spektrometar predstavlja disperzionalni spektrometar koji umesto klasičnog linijskog proreza i difrakcione rešetke, koristi matrični prorez i holografsku difrakcionu rešetku koji povećavaju osetljivost instrumenta. Ispitivan je uticaj karakteristika spektrometra (moć razlaganja, promena temperature CCD-a, vreme merenja i broj usrednjavanja spektra) na oblik, položaj i fon linija u Raman spektrima. Provera rada instrumenta je uradjena uporedjivanjem izmerenih i referentnih Raman spektra tečnih uzoraka acetona, acetonitrila, izopropilalkohola, cikloheksana i ugljentetrahlorida. Analizom položaja linija u izmerenim i referentnim spektarima, dobijena je vrednost pomeranja linije od 5.2 cm⁻¹. Identifikacija linija u Raman spektru Bi₃(As₂S₃)₉₇ pokazala je da se u materijalu nalaze strukturne grupe oblika

As₂S₃, As₄S₄, Bi₂S₃, BiS₃, Bi₂S₅ i Bi₂S₄, kao i homopolarne veze As-As.

Datum prihvatanja teme od NN veća:

DP

12.10.2011.

Datum odbrane:

DO

19.10.2011.

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

dr Dragoslav Petrović

član:

dr Svetlana Lukić Petrović

član:

dr Stevica Djurović

član:

dr Imre Gut

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Type of record:

TR

Content code:

CC

Author:

AU

Mentor/comentor:

MN

Title:

TI

Language of text:

LT

Language of abstract:

LA

Country of publication:

CP

Locality of publication:

LP

Publication year:

PY

Publisher:

PU

Publication place:

PP

Physical description:

PD

Scientific field:

SF

Scientific discipline:

SD

Subject/ Key words:

SKW

UC

Holding data:

HD

Note:

N

Abstract:

AB

Monograph publication

Textual printed material

Master's thesis

Mirjana Dimitrijevska

dr Imre Gut

Application of Centice MMS Raman spectrometer in characterization of the structure of materials

Serbian (Latin)

English

Serbia and Montenegro

Vojvodina

2011.

Author's reprint

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

7/95/42/6/77/0

Physics

Experimental physics of condensate matter

Chalcogenide semiconducting glasses, sample Bi₃(As₂S₃)₉₇, Raman spectroscopy, MMS Raman spectrometer

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

This work was supported by the Serbian Ministry within projects "Physics of amorphous and nanostructural materials" and "Materials with reduced dimensions for efficient light absorption and energy conversion"

The aim of this paper is to analyze the possibility of using Centice MMS Raman spectrometer to determine the structure of the material. Different properties and characteristics of MMS Raman spectrometer were observed, and the test was performed to examine the structure of glass chalcogenide Bi₃(As₂S₃)₉₇. MMS Raman Spectrometer is a dispersive spectrometer, which, instead of line slits and diffraction gratings, uses coded aperture and volume phase gratings in order to increase the sensitivity of the instrument. The effect of spectrometer's characteristics (dispersion, changes in temperature of CCD, measuring time and the number of averaging of the spectrum) on the shape, position and form of the line in Raman spectra were observed. Testing of the instrument was made by comparing the measured and reference Raman spectrum of liquid samples of acetone, acetonitrile, isopropyl alcohol, cyclohexane and carbon tetrachloride. The analysis of the line positions in measured and reference spectra, gave the value of line shifting of 5.2 cm⁻¹. Identification of lines in the Raman spectra of Bi₃(As₂S₃)₉₇ showed that there are structure groups As₂S₃, As₄S₄, Bi₂S₃,

BiS_3 , Bi_2S_5 and Bi_2S_4 , as well as homopolar bonds As-As in the material.

Accepted by the Scientific Board: 12.10.2011.

ASB

Defended on: 19.10.2011.

DE

Thesis defend board:

DB

President: dr Dragoslav Petrović

Member: dr Svetlana Lukić Petrović

Member: dr Stevica Djurovic

Member: dr Imre Gut