

L'ESPECTROSCÒPIA RAMAN

per

R. COY-YLL

INTRODUCCIÓ

Una llum monocromàtica, propagant-se en el si d'un material transparent, fa palès el fenomen òptic ben conegut de la seva pròpia difusió. La racionalització d'aquest fenomen implica l'acció conjunta de dos processos: l'un, dit de difusió elàstica o dit també de difusió Rayleigh, genera una llum difusa de freqüència ν_0 (la mateixa que té la llum monocromàtica incident: l'altre, dit de difusió inelàstica o dit també de difusió Raman, dóna lloc a l'aparició d'unes noves radiacions difuses, la freqüència ν_i de les quals compleix l'expressió següent:

$$\nu'_i = \nu_0 \pm \nu_i \quad (1)$$

L'interès espectroscòpic de l'equació (1) rau en els fets següents: 1) el valor de ν_i no depèn del valor que pugui tenir la freqüència ν_0 de la llum incident; 2) cadascuna de les freqüències ν_i es troba associada a l'energia de transició entre dos estats o nivells vibracionals característics del material; 3) les radiacions de freqüència ν'_i es produeixen tant en un líquid com en un gas, i, tant en un amorf com en un cristall. D'aquí vé que l'enregistrament de les freqüències ν'_i sigui l'objectiu bàsic de l'espectroscòpia Raman.

La fig. 1(a) esquematitza des d'un punt de vista energètic el fenomen de la difusió Raman. La interacció inelàstica entre un raig de llum monocromàtica de freqüència ν_0 i un sistema molecular qualsevol pot ésser entesa com un procés mitjançant el qual es produeix un cert bescanvi d'energia. En efecte, l'energia vibracional del sistema es veu pertorbada per uns determinats guanys quàntics, el sistema tolera tan sols aquells guanys i aquelles pèrdues que són equivalents a les diferències d'energia

ΔE entre dos nivells vibracionals del sistema. A la fig. 1(a) són indicats alguns d'aquests nivells vibracionals possibles E_i ($i=0,1,2\dots$). Quan el sistema interacciona amb fotons d'una energia $h\nu_0$ més alta que l'existent entre dos estats vibracionals possibles, el sistema absorbeix l'excés d'energia tot assolint uns estats dits virtuals, els quals són del tot inestables. Com és obvi, el sistema solament s'estabilitza quan recupera la pauta energètica dels seus propis estats E_i . En el decurs d'aquest procés d'estabilització, el sistema emet, si més no, uns nous fotons $h\nu'_i$, la freqüència ν'_i dels quals compleix l'equació (1). Les fletxes de la fig. 1(a) serveixen per a indicar els nivells que es veuen afectats per l'excitació dels fotons incidents i , tanmateix, pel subseqüent procés d'estabilització. Si ara comparem les configuracions vibracionals que té el sistema, abans i després del dit procés d'estabilització, ens adonarem dels fets següents: el sistema experimenta un guany d'energia $\Delta E_1 = (E_1 - E_0)$ —vegeu el cantó esquerre de la fig. 1(a)— alhora que es produeix l'emissió d'un fotó d'energia $(h\nu_0 - \Delta E_1)$ i, per tant, de freqüència

$$\nu'_1 = \nu_0 - \Delta E_1/h = \nu_0 - \nu_1 \quad (2)$$

D'una altra banda el sistema experimenta una pèrdua d'energia ΔE_1 —vegeu el cantó dret de la fig. 1(a)— tot produint-se l'emissió d'un fotó d'energia $(h\nu_0 + \Delta E_1)$ i, per tant, de freqüència

$$\nu'_1 = \nu_0 + \Delta E_1/h = \nu_0 + \nu_1 \quad (3)$$

Això fa que l'espectre Raman d'un sistema molecular qualsevol prengui la forma indicada en la fig. 1(b). En un espectre Raman, hom hi observa sempre una línia gruixuda, molt intensa, que correspon al procés de difusió elàstica (difusió Rayleigh) de la llum monocromàtica incident. Però també s'hi observa l'existència de dos seguits de línies més fines. Mentre un seguit conforma el dit espectre Raman-Stokes, l'altre conforma l'anomenat espectre Raman-antiStokes. Ambdós espectres es disposen simètricament respecte a la línia de difusió Rayleigh. Hom comprèn, llavors, el sentit físic de l'equació (1). Cal remarcar, però, que les línies de l'espectre Raman-Stokes són, en general, d'una intensitat molt més forta que les corresponents a l'espectre Raman-antiStokes.

A la vista de les característiques espectrals de la difusió Raman, és obvi que aquest fenomen dona una "fitxa" prou característica de la substància que l'ha generat. D'aquí ve que l'espectroscòpia Raman presenti un ventall molt ampli de possibles aplicacions analítiques. Nogensmenys, l'espectroscòpia Raman s'aplica, també, a l'estudi del comportament termodinàmic de les fases amorfes i cristal·lines d'una substància.

En aquest treball, hom dona una explicació concisa d'alguns dels trets

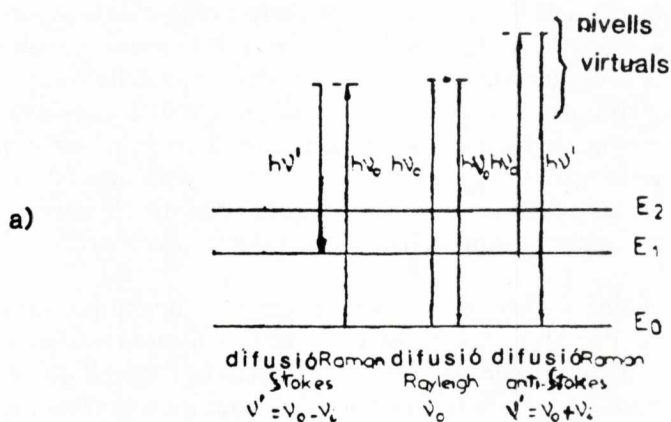


Figura 1.

més significatiu de l'espectroscòpia Raman, tot deixant per a la consulta bibliogràfica subseqüent la possibilitat d'aconseguir una coneixença més aprofundida dels temes que aquí tan sols hauran estat esbossats.

LA MICROSONDA RAMAN

D'ençà que els llums productors de raigs làser han assolit un important desenvolupament tecnològic, s'ha de convenir que l'excitació d'un espectre Raman no presenta avui dia gaires dificultats tècniques. De fet, la incorporació dels llums làser a l'espectroscòpia Raman ha relegat a l'oblit l'ús dels llums més convencionals de vapor de mercuri.

En el decurs dels darrers anys, l'avenç tecnològic de l'espectroscòpia Raman s'ha vist reflectit en l'ús de llum làser, de monocromadors d'alta resolució, de fotomultiplicadors ultrasensibles i d'aparells computeritzats per a l'enregistrament dels espectres. La fabricació de successives generacions d'espectrògrafs Raman també ha permès de reduir l'espai de temps que cal per a enregistrar un espectre. A la darrereria dels anys 60, ja s'havien aconseguit espais de temps pròxims al segon. Avui dia els espais de temps són encara més curts, i hom ja ha arribat a durades de l'ordre del picosegon.

La possibilitat d'obtenir l'espectre Raman d'una substància inclosa en una altra és deguda també al perfeccionament tecnològic dels espectrògrafs Raman. L'anomenada microsonda Raman és l'aparell que pot dur a terme la identificació de certes fases sòlides, líquides o gasoses incloses en un determinat material cristal·lí.

Una microsonda Raman pot ésser, doncs, descrita com un microscopi que, d'una banda, permet la localització de microfases incloses i, d'altra banda, fa possible llur identificació mitjançant l'espectre Raman que elles emeten sota l'acció d'un microfocus de llum làser. Aquest microfocus és obtingut a través de la mateixa lent objectiu del microscopi.¹⁻²

En els últims deu anys, la microsonda Raman s'ha convertit en una de les tècniques més valuoses per a aconseguir la identificació de certs materials a l'escala microscòpica ($\sim 1\mu\text{m}$). Atès que les mostres a examinar per aquesta tècnica no demanen cap preparació especial, la microsonda Raman és un mètode operacionalment molt més avantatjós que la microdifracció dels raigs X.

A fi d'il·lustrar el poder analític de la microsonda Raman, la fig. 2 mostra l'espectre Raman característic de tres microcristalls, els quals apareixen freqüentment inclosos en els materials d'un ciment. Considerant que les freqüències (línies) d'un espectre Raman donen el testimoniatge de les transicions vibracionals característiques d'una estructura poliatòmica, la identificació d'una substància mitjançant el seu espectre Raman no és aleshores una tasca gaire difícil si hom disposa, al mateix temps, d'un arxiu que contingui tots els espectres Raman de les substàncies conegudes. En el moment actual, és corrent l'ús de l'ordinador electrònic per a acomplir la tasca de fer quadrar un espectre Raman problema amb un altre considerat com a patró d'identificació. Així és com han estat identificats els espectres de la fig. 2. Ara bé, en alguns casos, la identificació de la substància pot ésser nocivament interferida per alguna de les condicions experimentals emprades (un efecte de fluorescència induït pel làser incident, per exemple).

A la vista dels espectres Raman de la fig. 2, cal recordar que és costum que les freqüències ν_i s'expressin en cm^{-1} . A més a més, cal tenir en compte que el punt zero de l'escala de freqüències, implícita en tot

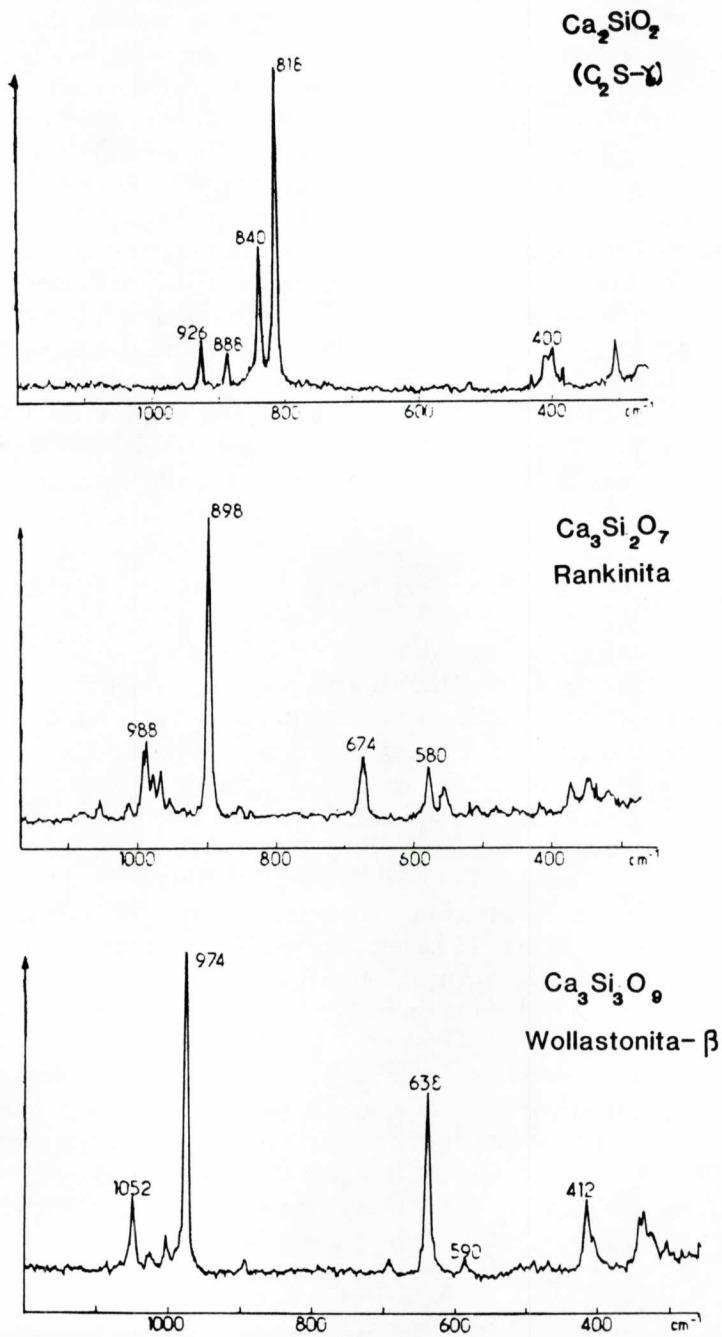


Figura 2.

espectre Raman, coincideix sempre amb el valor de ν_0 , és a dir, amb la freqüència de la llum làser incident. Per tant, com més baixa sigui la freqüència d'una línia Raman més petita és la diferència que hi ha entre ella i la línia de difusió Rayleigh ν_0 . En general, hom acostuma a no incloure en cap espectre Raman la línia de difusió Rayleigh. D'altra banda, és freqüent de prendre només en consideració l'espectre Raman-Stokes de la substància.

En un espectre Raman cal mesurar dues quantitats: d'una banda, la freqüència de les línies; d'altra banda, llur intensitat. Ambdues quantitats són molt importants a l'hora de caracteritzar un material desconegut. Però cal convenir que encara no és prou rutinària la pràctica experimental de mesurar la intensitat absoluta de les línies d'un espectre Raman.³⁻⁴

La gran versatilitat de la microsonda Raman ha fet que el seu ús s'hagi estès ràpidament a diferents camps de la ciència i de la tecnologia, tot produint-se un augment considerable de la bibliografia especialitzada en aquesta tècnica.⁵⁻¹¹

APLICACIONS DE L'ESPECTROSCÒPIA RAMAN A LA TERMODINÀMICA CRISTAL·LINA

L'estudi del fenomen de la difracció dels raigs X per un sòlid cristal·lí permet de conèixer el tipus d'arranjament periòdic i simètric que prenen els seus àtoms en l'espai. Aquest arranjament, conegut pel nom d'estructura cristal·lina, fa palesa, tanmateix, l'existència d'un dinamisme en totes i cadascuna de les unitats atòmiques que componen el cristall. L'anàlisi ràdio-cristal·logràfica d'un sòlid cristal·lí mostra clarament que els àtoms no ocupen una posició estàtica en l'espai, sinó que tots ells es mouen vibracionalment a l'entorn d'una posició mitjana, dita d'equilibri tèrmic. Això fa que l'espectre vibracional d'un cristall depengui essencialment dels tres factors següents: 1) la temperatura a la qual es troba sotmès el cristall; 2) el grup de simetria espacial al qual pertany la seva cel·la elemental; 3) la força de l'enllaç químic entre els àtoms que en conformen l'estructura.

Una altra demostració del comportament termodinàmic d'un edifici poliatòmic qualsevol (tant és que aquest sigui cristal·lí com que sigui amorf) és donada pel fet que dues línies del seu espectre Raman, ambdues simètriques respecte a la línia de difusió Rayleigh, no tinguin la mateixa intensitat, fig. 1(b). La raó d'intensitats, entre l'una i l'altra, depèn de la temperatura T

$$\frac{I_i \text{ (anti-Stokes)}}{I_i \text{ (Stokes)}} = \frac{(\nu_0 + \nu_i)^4}{(\nu_0 - \nu_i)^4} \exp(-h\nu_i/k_B T) \quad (4)$$

on k_B és la constant de Boltzmann. L'equació (4) és coherent amb el model

de cristall termodinàmic ideat per Einstein. Aquest model ve a dir que un cristall és un sistema format per un nombre immens d'àtoms, cadascun vibrant com si fos un oscil·lador harmònic independent. L'agitació de cadascun dels àtoms pot, llavors, ésser desglossada en tres components cartesianes de màxima llibertat. Sigui, per exemple, un cristall format per N cel·les elementals del tipus P (primitiva), cadascuna de les quals conté un nombre n d'àtoms. El nombre total de components vibracionals és igual al producte ($3 \times n \times N$). Un component vibracional d'un cristall és conegut tant pel nom de *mode normal de vibració* com pel de *fonó*.¹²

Amb tot, el símil d'un conjunt d'oscil·ladors harmònics independents no és un model prou idoni per a interpretar acuradament la realitat física del cristall dinàmic. En el model de Born¹³ hom estableix que el moviment vibracional dels àtoms d'un cristall és acoblat. D'aquí ve que les vibracions d'un edifici cristal·lí siguin comparables al moviment d'una sèrie d'ones planes, cadascuna propagant-se en una determinada direcció cristal·logràfica de l'estructura. Hi ha, doncs, dues quantitats que permeten caracteritzar aquestes ones planes, dites també ones elàstiques del cristall: l'una és el vector d'ona $\mathbf{q}$, el mòdul del qual q pren el valor recíproc de la longitud d'ona λ corresponent; l'altra és la freqüència $\omega (=2\pi\nu)$, que correspon al moviment vibracional descrit per l'ona en qüestió. En un cristall, solament són possibles aquells modes normals de vibració que són definits per un valor discret del mòdul q . Per tant, tenen molt d'interès les representacions gràfiques que mostren la dispersió de les freqüències ω_i versus q . Així hom comprova que els $3nN$ modes normals de vibració del cristall anteriorment citat es distribueixen, de fet, entre un nombre $3n$ de corbes de dispersió $q(\omega)$. Aquest resultat prové de la resolució de l'anomenada matriu dinàmica $D(q)$ del cristall.¹⁴

El càlcul de les corbes $q(\omega)$ sol ésser dut a terme només per a uns certs valors de q inclosos en les primeres zones de Brillouin del cristall.²⁷

La fig. 3(a) mostra les corbes $q(\omega)$ que hom obté en resoldre la matriu dinàmica $D(q)$ del quars- α .¹⁵ La cel·la primitiva del quars- α (D_3) conté 9 àtoms i, per tant, el nombre de possibles corbes de dispersió $q(\omega)$ en aquestes 27 corbes $q(\omega)$ ha estat efectuat tenint solament en compte les dues direccions més significatives de l'anisotropia estructural del quars- α : la direcció [100] i la direcció [001], fig. 3(b).

Val a dir que no totes les corbes de dispersió $q(\omega)$ d'un cristall manifesten la mateixa tendència quan $q \rightarrow 0$, és a dir, quan la longitud d'ona dels modes normals de vibració es va fent més i més gran, $\lambda \rightarrow \infty$. En efecte, sempre hi haurà 3 corbes $q(\omega)$ que menen cap a un valor nul de la freqüència ω , quan $q \rightarrow 0$. Cal advertir, però, que l'existència de 3 moviments vibracionals de freqüència nul·la i d'infinita longitud d'ona no és sinó l'expressió dinàmica de la simetria de translació que posseeix intrínsecament qualsevol cristall. Les 3 dites corbes $q(\omega)$ constitueixen l'anome-

nat ramal acústic de l'espectre vibracional d'un sòlid cristal·lí, ja que llurs respectius modes de vibració es confonen amb les vibracions acústiques que hom pot transmetre al cristall mitjançant l'ajut d'algun dispositiu piezoelèctric.¹⁶ A la fig. 3(a) es distingeixen perfectament les 3 corbes $q(\omega)$ que conformen el ramal acústic del quars- α . Les 27-3 corbes $q(\omega)$ restants conformen el dit ramal òptic del quars- α .

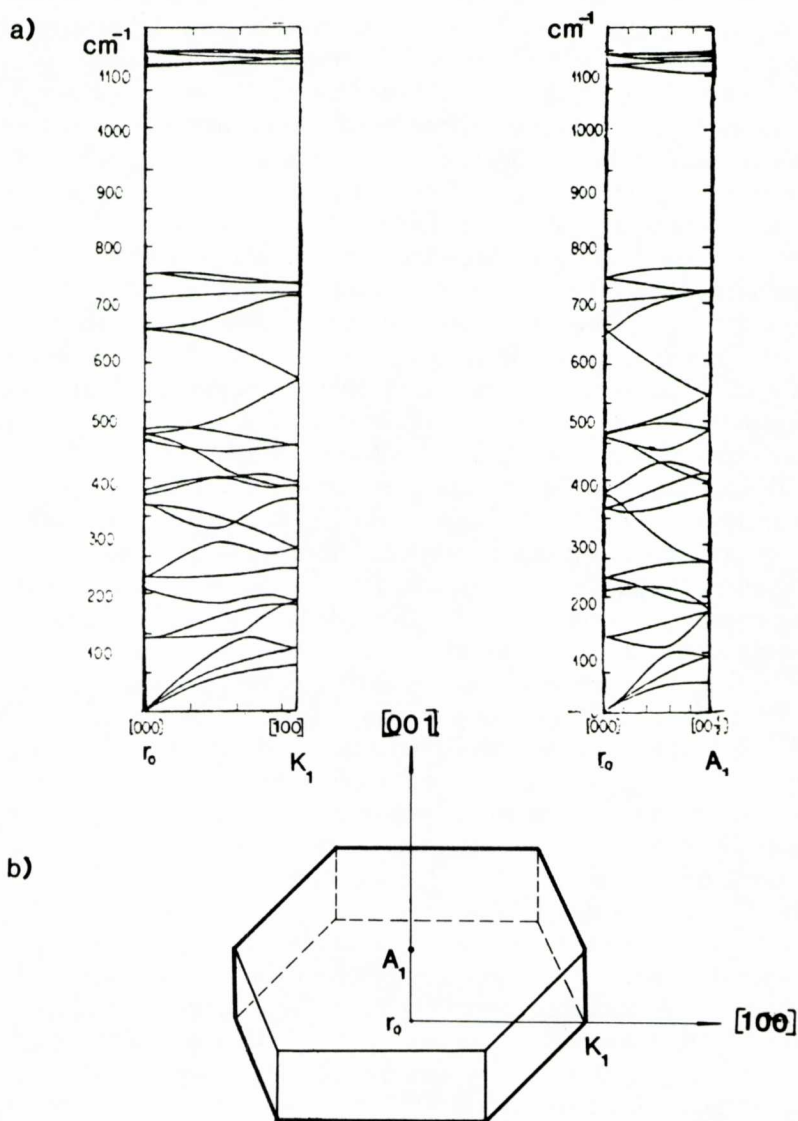


Figura 3.

Les 24 corbes del ramal òptic menen cap a un valor no nul de la freqüència ω , quan $q \rightarrow 0$. La freqüència dels modes òptics que compleixen la condició $q=0$ tant pot augmentar com disminuir dins l'espai recíproc. En general, els modes menys sensibles a la dispersió $q(\omega)$ són aquells que es troben associats a forts lligams químics de l'estructura cristal·lina; per exemple, els modes pertanyents al moviment de tensió asimètric de l'enllaç Si-O en els silicats ($\omega=1100-1200 \text{ cm}^{-1}$; vegeu en la fig. 3(a) la zona d'altres freqüències). Nogensmenys, la dispersió dels modes vibracionals a través de les zones de Brillouin és un fet que cal no ignorar, especialment quan a partir dels espectres Raman hom pretén de fer el càlcul de les funcions termodinàmiques més característiques d'un cristall (la capacitat calòrica, el mòdul elàstic i el paràmetre de Grüneisen, entre d'altres).¹⁷

L'estudi dinàmic d'un canvi polimòrfic (sigui una transició ferro-elèctrica, sigui una modificació irreversible de l'estructura cristal·lina) comporta també la consideració de les característiques dispersives $q(\omega)$ dels modes vibracionals.¹⁸

Des d'un punt de vista de l'experimentació, les radiacions més adients per a l'estudi de les vibracions d'un sòlid cristal·lí són aquelles que, tot i tenint una longitud d'ona comparable a les distàncies interatòmiques de l'estructura, són també d'una energia comparable a la dels modes vibracionals (fonons) del cristall. Els raigs X compleixen la primera condició, però no així la segona, ja que un fotó de raigs X pot tenir una energia 10^6 vegades més alta que la d'un fonó de vibració. Amb tot, la difracció difusa dels raigs X ha permès d'estudiar amb força detall les propietats termodinàmiques i estructurals dels cristalls moleculars.¹⁹ Els raigs infraroigs són d'una energia pròxima a la dels fonons, però llur longitud d'ona és massa llarga en relació amb les distàncies interatòmiques del cristall. Solament un feix de neutrons, propagant-se a una velocitat d'uns 2000 m/s, satisfà, simultàniament, les dues condicions abans esmentades. D'aquí ve que la difusió inelàstica de neutrons sigui, en principi, una tècnica particularment adient per a l'estudi dels modes vibracionals d'un cristall.²⁰ No obstant això, la difusió neutrònica no empal·lideix gens l'interès de l'espectroscòpia Raman en qualsevulla de les seves versions tecnològiques actuals.²¹⁻²²

* * *

En un cristall, la difracció difusa dels raigs X i la difusió Raman donen dues visions complementàries d'una mateixa realitat física: el dinamisme quàntic de l'estructura cristal·lina. En efecte, la matriu dinàmica $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ no és aliena a la matriu $\mathbf{U}$ de les amplituds de vibració de tots els àtoms presents en la cel·la elemental.

El valor quadràtic mitjà de les tres amplituds màximes de vibració d'un àtom r del cristall és donat pel corresponent el·lipsoide (tensor) d'agitació tèrmica U_r^{ik} ($i, k = 1, 2, 3$) ($r = 1, 2, \dots, n$).

En el cas d'un cristall amb un nombre Z de molècules per cel·la elemental, els modes vibracionals que compleixen la condició $q = 0$ són donats per l'expressió següent:²³

$$\text{traça (D)} = K_B T \sum_{j=1}^{Z(3n-6)} (\Lambda_j^{-1} \Gamma_j)^{\text{int}} + \frac{K_B T}{N} \sum_q \sum_{j=1}^{6Z} (\Lambda_j^{-1} \Gamma_j)_q^{\text{ext}} \quad (5)$$

on

$$\Lambda_j^{-1} = \frac{1}{\omega_j^2} ; \Gamma_j = \frac{\hbar \omega_j}{2K_B T} \cot \left(\frac{\hbar \omega_j}{2K_B T} \right) \quad (6)$$

L'equació (5) també pot ésser expressada així:

$$\frac{1}{Z} \text{traça (D)} = \sum_{r=1}^n m_r (U_r^{11} + U_r^{22} + U_r^{33}) = C^{\text{int}} + C^{\text{ext}} \quad (7)$$

on m_r és la massa d'un àtom r i

$$C^{\text{int}} = K_B T \sum_{j=1}^{3n-6} (\Lambda_j^{-1} \Gamma_j)^{\text{int}} \quad (8)$$

representa la contribució dels modes interns d'una sola molècula. D'altra banda,

$$C^{\text{ext}} = \frac{K_B T}{NZ} \sum_{q,j=1}^{6ZN} (\Lambda_j^{-1} \Gamma_j)_q^{\text{ext}} \quad (9)$$

representa la contribució dels modes externs d'una sola molècula en el conjunt del cristall. L'equació (7) mostra la relació que hi ha entre les amplituds principals del tensor d'agitació tèrmica U_r^{ik} i les freqüències característiques dels modes de vibració.

A més a més, l'equació (7) estableix una clara separació entre modes de vibració intramolecular (dits també modes interns del cristall) i els modes de vibració intermoleculars (dits també modes externs del cristall). Aquesta distinció té a veure amb el fet que els lligams químics entre els àtoms que conformen una molècula són sempre més forts que els existents entre les molècules de la cel·la elemental. Per bé que una distinció d'aquesta mena és més pròpia dels cristalls moleculars, ella també pot ésser aplicada a un nombre considerable de cristalls inorgànics. En aquest cas, però, el concepte de molècula ha d'ésser substituït pel de grup poliatòmic,

energèticament diferenciat de la resta de l'estructura cristal·lina; per exemple, els grups (CO_3) , (BO_4) , (SO_4) , (PO_4) , i (SiO_4) que hom troba en forma d'unitats estructurals ben diferenciades dins l'edifici cristal·lí dels carbonats, borats, sulfats, fosfats i silicats, respectivament.

El valor que prenen les freqüències dels modes interns d'una molècula o d'un grup poliatòmic en un cristall, no s'allunya massa del valor que prenen les freqüències dels modes interns de la mateixa molècula o del mateix grup poliatòmic en un medi gasós o líquid. Aquest és, per exemple, el cas dels modes interns pertanyents al grup tetraèdric (SiO_4) de l'estructura cristal·lina dels silicats.^{24, 25}

Per a dur a terme l'anàlisi dels modes possibles de vibració en un cristall, cal recórrer a la Teoria de Grups. Aquesta mena d'anàlisi no permet, però, cap mena de previsió quantitativa sobre el valor de les freqüències. Hom només obté el nombre de modes normals de vibració que són compatibles amb cadascuna de les representacions irreductibles del Grup Factor del cristall.²⁶

Lògicament, l'anàlisi vibracional d'un cristall solament té sentit si hom en coneix de bell antuvi l'estructura cristal·lina.²⁷

Atès que l'anàlisi vibracional d'un cristall requereix l'ús de la taula de caràcter que pertoca al Grup Factor del cristall, és sempre possible de conèixer immediatament quins modes són excitables o actius per l'efecte Raman i quins ho són mitjançant l'absorció dels raigs infraroigs.

En els cristalls pertanyents a una classe cristal·lina no centrosimètrica, els modes vibracionals del tipus $(q=0)$ que corresponen a una determinada representació irreductible del Grup Factor del cristall són excitables tant per l'efecte Raman com per l'absorció dels raigs infraroigs. És el cas, per exemple, dels quars- α ²⁸ i el de la turmalina.²⁹

En els cristalls centrosimètrics, els modes actius per l'efecte Raman i els que ho són mitjançant l'absorció dels raigs infraroigs no pertanyen a les mateixes representacions irreductibles del Grup Factor. És el cas, per exemple, dels silicats forsterita $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ ³⁰ i cordierita $(\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18})$,³¹ dels sulfats de lantà $(\text{La}_2\text{CSO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{D}_2\text{O}$ ³² i de la sèrie de molibdatos de potassi $(\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2)$, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$.³³

Les regles de selecció de l'espectroscòpia Raman i, també, les de la espectroscòpia dels raigs infraroigs, determinen, de fet, que hi hagi unes condicions, en principi, molt estrictes per a aconseguir l'activació dels modes vibracionals d'un cristall. Per a copsar millor el sentit de les regles de selecció de l'espectroscòpia Raman en un cristall, convé començar per la interpretació que, tocant al fenomen de la difusió d'una llum monocromàtica per una substància dóna la teoria clàssica de l'electromagnetisme.³⁴

Com és cosa sabuda, un bipol elèctric, animat d'un moviment harmònic d'oscil·lació, esdevé un focus de radiació electromagnètica. En aquest

cas, la freqüència angular ω d'oscil·lació coincideix amb la freqüència de la radiació emesa. D'altra banda, un sistema poliatòmic qualsevol, sotmès a l'acció d'un camp elèctric extern, se sent impel·lit a manifestar en el seu si l'existència d'un bipol elèctric. Si el camp elèctric extern E correspon al d'una radiació monocromàtica incident, el moment $\mathbf{P}$ del bipol elèctric que aleshores resulta induït és descrit per l'expressió polinomial següent:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}(1) + \mathbf{p}(2) + \dots \quad (10)$$

on

$$\mathbf{p}(1) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{E} \quad (11)$$

$$\mathbf{p}(2) = \frac{1}{2} \mathbf{b} : \mathbf{E} \mathbf{E} \quad (12)$$

$\mathbf{a}$ i $\mathbf{b}$ són els dits tensors de polaritzabilitat i d'hiperpolaritzabilitat, respectivament. Mentre $\mathbf{a}$ és un tensor de segon ordre, $\mathbf{b}$ és un tensor de tercer ordre. Ara bé, en una primera aproximació a la interpretació dels fenòmens de la difusió Rayleigh i de la difusió Raman en el cas de $q = 0$, només cal tenir en compte el terme $\mathbf{p}(1)$.

La polaritzabilitat $\mathbf{a}$, així definida, és una propietat tensorial intrínseca del cristall. Els components a_{ij} d'aquest tensor són funció de les coordenades dels àtoms en l'estructura cristal·lina

$$a_{ij} = (a_{ij})_0 + \sum_K \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_K} \right) Q_K + \frac{1}{2} \sum_{K,1} \left(\frac{\partial^2 a_{ij}}{\partial Q_K \partial Q_1} \right)_0 Q_K Q_1 + \dots \quad (13)$$

on $(a_{ij})_0$ són els components de la polaritzabilitat quan el cristall es troba en la seva configuració d'equilibri; $Q_K, Q_1, \dots$ són les coordenades normals que corresponen a la vibració dels àtoms en el cristall: d'acord amb la matriu dinàmica $\mathbf{D}(\mathbf{q})$, cal recordar que el desplaçament vibracional dels àtoms implica l'existència dels dits modes de freqüència vibracional $\omega_K, \omega_1, \dots$

En una primera aproximació, l'equació (13) pot ésser simplificada a

$$(a_{ij})_K = (a_{ij})_0 + (a'_{ij})_K Q_K \quad (14)$$

on

$$(a'_{ij})_K = \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_K} \right)_0 \quad (15)$$

representa els components d'un nou tensor $\mathbf{a}'_k$. En conseqüència, l'equació (14) pot prendre l'expressió tensorial següent

$$\mathbf{a}_k = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}'_k Q_k \quad (16)$$

En el cas de la difusió de Rayleigh, la freqüència de la radiació emesa pel moment induït $\mathbf{p}$ i la freqüència de la radiació incident tenen el mateix valor. Fins aquí són, doncs, vàlides les previsions de la teoria clàssica de l'electromagnetisme. Però pel que fa a la difusió Raman és ja del tot necessari recórrer al marc més general de la teoria quàntica. La fig. 4(a) il·lustra el fenomen de la difusió inelàstica d'un fotó $\mathbf{k}$ incident en un cristall: d'una banda, l'energia $h\nu$ d'aquest fotó sofreix una certa pèrdua d'energia, ja que hi ha la creació d'un fotó ($\mathbf{q}_i$) de freqüència ν_i ; d'una altra banda, el fotó incident experimenta un cert guany energètic ja que pot rebre l'energia dels fonons preexistents en el cristall. Pel fet que l'energia del fotó incident no és igual a l'energia dels fonons creats o destruïts en el cristall, és llavors necessari que tingui lloc l'emissió d'un altre fotó $\mathbf{k}'_i$ de freqüència ν'_i . D'una manera global, el fenomen satisfà el principi de la conservació de l'energia

$$h\nu = h\nu' + h\nu_i \quad (17)$$

Ahora també es compleix l'adició vectorial indicada en la fig. 4(b)

$$\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{q}_i \quad (18)$$

És clar que l'explicació precedent no contradiu en res l'explicació que tocant a l'efecte Raman ha estat donada en la introducció del present treball.

Pel fet que la creació o la destrucció d'un fonó en el cristall requereix una quantitat precisa d'energia, cal admetre un model pel qual la dita quantitat d'energia no prové "directament" de l'energia del fotó incident, sinó de l'energia del bipol elèctric que el mateix fotó incident indueix en el si del cristall. Altrament dit, s'ha de produir un canvi en el tensor de polaritzabilitat del cristall perquè tingui lloc la difusió inelàstica d'un fotó. I tal com diu l'equació (15), el tensor de polaritzabilitat $\mathbf{a}$ solament pot canviar a través d'una vibració de l'estructura cristal·lina. Considerant només l'espectre Raman-Stokes d'un cristall, és inequívoc que a cada fonó creat li pertocuen uns determinats components del tensor de polaritzabilitat $\mathbf{a}_k$, el qual sol ésser conegut, aleshores, amb el nom de tensor-Raman. Els components d'un tensor-Raman són expressats mitjançant la matriu general següent

$$\begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \quad (19)$$

on $a_{xy} = a_{yx}$; $a_{xz} = a_{zx}$; $a_{yz} = a_{zy}$

Així, les regles de selecció de l'espectroscòpia Raman vénen a dir que el fenomen de la difusió inelàstica d'una llum monocromàtica incident només permet l'activació dels modes vibracionals que hom pot caracteritzar a través d'un determinat tensor-Raman. Però no totes les representacions irreductibles del Grup Factor d'un cristall són caracteritzades per un tensor-Raman.^{35,36} Per això cal recórrer a l'ús de les taules de caràcters per tal de conèixer, d'antuvi, el tensor-Raman dels modes vibracionals que pertanyen a una determinada representació irreductible del Grup Factor del cristall. Els components del dit tensor són, llavors, d'un gran ajut a l'hora de dissenyar la geometria experimental que serà més adient per a atènyer l'espectre Raman d'uns modes determinats. La fig. 5 mostra un possible cas de geometria experimental. En primer lloc, els eixos cristal·logràfics del cristall s'han d'orientar respecte als eixos cartesianes (xyz) de

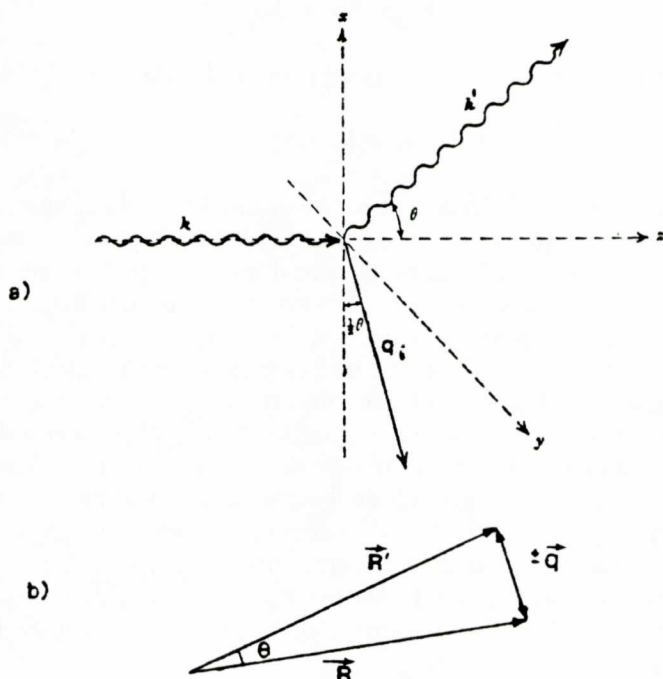


Figura 4.

la geometria òptica emprada. En segon lloc, l'exemple de la fig. 5 indica que el cristall rep una llum làser segons la direcció de l'eix z ; pero amb el seu vector elèctric polaritzat paral·lelament a l'eix x . En tercer lloc, hom només vol mesurar la llum difusa que gaudeixi d'una polarització paral·lela a l'eix z . D'acord amb la notació convencionalment establerta,³⁷ la geometria òptica de la fig. 5 és donada pel símbol general següent

a(bc)d (notació general)

Z(XZ)X (notació particular, cas de la fig. 5)

a, representa la direcció de la llum incident; **b** indica la direcció del vector elèctric de la llum incident; **c**, la direcció del vector elèctric de la llum que, havent estat difosa pel cristall, hom tracta de mesurar; **d**, la direcció segons la qual es propaga la llum difusa que hom vol mesurar.

A la fig. 6 hom assenjala les geometries **a(bc)d** que permeten l'obtenció dels diferents modes vibracionals d'un monocristall d'andalusita Al_2SiO_5 .²⁴

El nombre de modes que la Teoria de Grups dona com a actius en un cristall no sempre coincideix amb el nombre de modes que conté un espectre experimental. Òbviament, la resolució d'un espectre Raman depèn tant pel poder resolutiu de l'espectroscopi emprat com de la perfecció estructural del mateix cristall sotmès a estudi.

La freqüència dels modes vibracionals que són activats mitjançant l'absorció dels raigs infraroigs és sensible a les forces electrostàtiques de llarg abast que s'estableixen intrínsecament dins una estructura cristal·lina. Aquesta acció pot provocar el desdoblament d'alguns modes vibracionals en dos components: l'un conegut pel nom de component transversal TO, l'altre, conegut pel nom de component longitudinal LO.³⁸

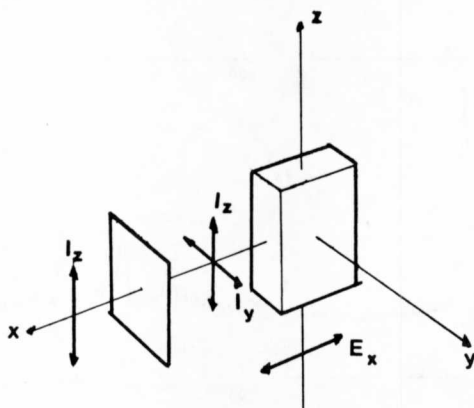


Figura 5.

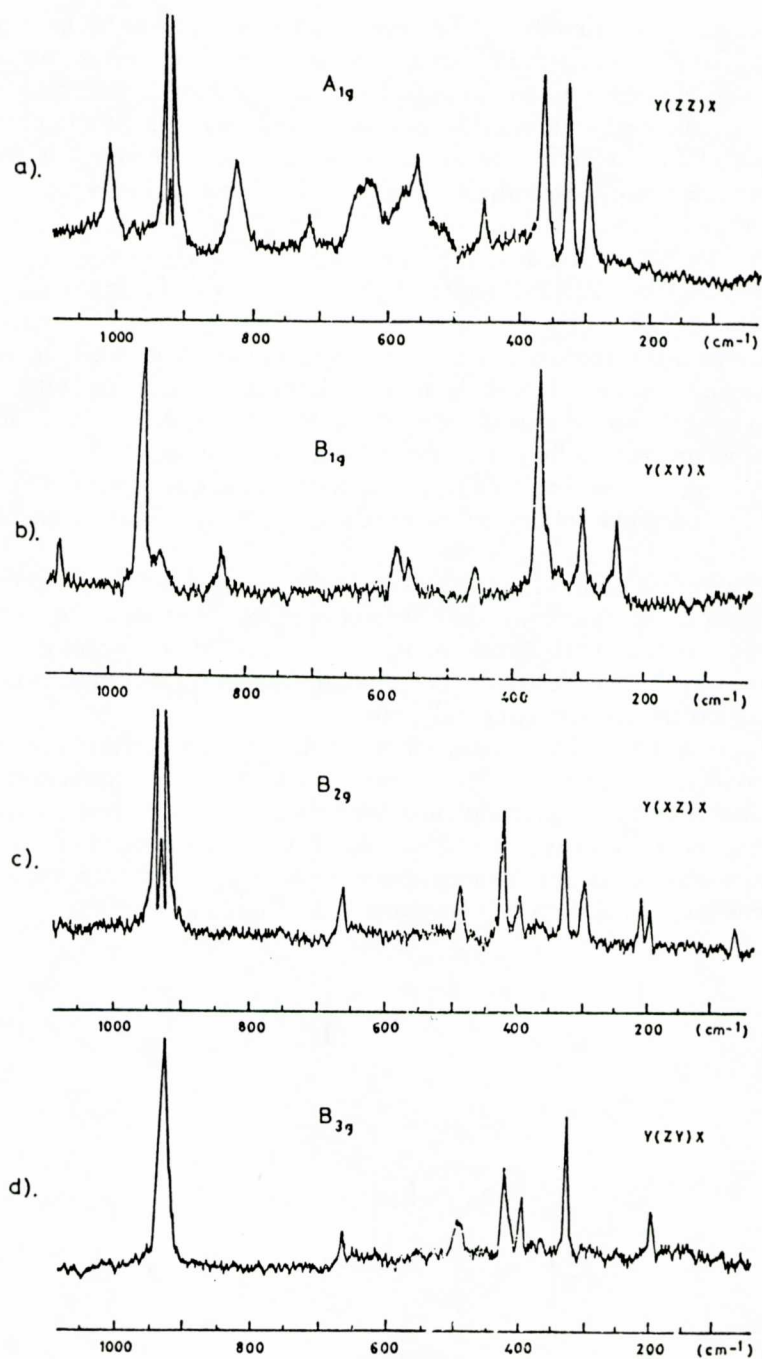


Figura 6.

Ara bé, en un cristall pertanyent a una classe cristal·lina no centrosimètrica, alguns dels modes que són activats per l'absorció dels raigs infraroigs, també són actius per l'efecte Raman i, per tant, l'espectre Raman d'aquests modes enclou igualment certs desdoblaments del tipus LO-TO esmentat. Aquest és el cas, per exemple, del quars- α . El grup factor D_3 , al qual pertany l'estructura del quars- α , conté només les representacions irreductibles A_1 , A_2 i E . Aplicant l'anàlisi del Grup Factor,²⁶ hom comprova, aleshores, que els 24 modes òptics $q=0$ del quars- α es distribueixen així: 4 modes A_1 , que són solament actius en espectroscòpia Raman; 4 modes A_2 , que són solament actius en espectroscòpia dels raigs infraroigs; 8 modes doblement degenerats de simetria E , que són tant actius en espectroscòpia Raman com en espectroscòpia de l'infraroig. Ara bé, les limitacions imposades, sigui pel mateix espectroscopi Raman, sigui per la imperfecció estructural del cristall impedeixen, en general, que es pugui assolir una suficient resolució dels 16 desdoblaments del tipus LO-TO que en principi preveu la teoria.

A la vista dels modes enregistrats experimentalment per al quars- α ²⁸ (Taula 1), cal fer esment del mode A_1 (206 cm^{-1}), ja que aquest pertany a la categoria dels anomenats modes vibracionals "tous" d'una estructura cristal·lina. Aquesta mena de modes són molt sensibles a les variacions de temperatura i de pressió que pot sofrir el cristall. Per això aquest tipus de modes vibracionals són particularment interessants per a l'estudi dinàmic de les transicions de fase d'una substància cristal·lina^{18,39,40}

Taula 1. Freqüència Raman del quars- α a 300 i 77 K.²⁸

	300 K (cm^{-1})	77 K (cm^{-1})
$E(\text{LO}+\text{TO})$	127.9	132.0
A_1	205.9	213.4
$E(\text{TO})$	264.6	266.2
A_1	355.1	355.6
$E(\text{TO})$	394.1	396.0
$E(\text{LO})$	401.0	403.0
$E(\text{TO})$	450.2	
A_1	464.1	466.0
A_2	494.0	
$E(\text{TO})$	510.6	
$E(\text{LO}+\text{TO})$	696.0	699.0
$E(\text{TO})$	795.7	799.0
$E(\text{LO})$	807.8	810.0
$E(\text{TO})$	1069.4	1072.0
A_1	1084.5	1085.0
$E(\text{LO}+\text{TO})$	1161.5	1162.5
$E(\text{LO})$	1230.0	1230.0
$E(\text{LO})$	1235.0	

CONCLUSIONS

Des de l'any 1928 en què fou descobert el fenomen de la difusió inelàstica d'una llum monocromàtica, els dispositius tecnològics que en permeten l'estudi no han fet altra cosa sinó progressar.

D'altra banda, no hi ha cap dubte que, com més resolutives són les possibilitats analítiques de l'espectroscòpia Raman, més hom pot avançar en la comprensió de les propietats vibracionals i termodinàmiques dels edificis poliatòmics que conformen els diversos estats de la matèria.

El desenvolupament assolit per l'espectroscòpia Raman ve a ratificar les primeres previsions del seu propi descobridor, formulades l'any mateix en què la comunitat científica s'assabentà de l'existència del fenomen. No és, doncs, gens estrany que per a concloure el present treball sigui encara oportú d'evocar allò que Raman escriví l'any 1928.⁴¹

“És evident que ens trobem tot just en el vorell d'un nou i fascinant camp de la recerca experimental, el conreu del qual ens promet de portar llum a molts dels problemes que tenim plantejats sobre la natura ondulatoria de la radiació, l'òptica, l'espectroscòpia molecular, els fenòmens de fluorescència i de difusió, la termodinàmica i la química”.

AGRAÏMENT

La utilització dels espectres de la fig. 2 és deguda a la gentilesa de H. Boyer, investigadora de la firma Instruments SA., Jobin-Yvon, Longjumeau Cédex; França.

BIBLIOGRAFIA

1. DELHAYE, M.; DHAMELIN COURT, P.: J. Raman Spectroscopy 3, 33 (1975).
2. DELHAYE, M.: Raman Spectrometry (J. Lascombe, P.V. Huong Editors) Wiley, 223 (1982).
3. CALLEJA, J.M.; VOGT, H.; CARDONA, M.: Philos Mag. Part A 45, 239 (1982).
4. LÓPEZ-BOTE, M.A.; MONTERO, S.: J. Raman Spectrometry 15, 4 (1984).
5. BOYER, H.; SMITH, D.C.; CHOPIN, Ch.; LASNIER, B.: Phys Chem Minerals 12, 45 (1985).
6. SHARMA, S.K.; MAO, H.K.; BELL, P.M.; XU, J.A.: J. Raman Spectroscopy 16, 350 (1985).
7. CARRER, F.W.S.; WYNDHAM, D.P.; SINCLAIR, T.J.: J. Raman Spectroscopy 16, 332 (1985).
8. VÉNEC-PEYRÉ, M.T.; BOYER, H.: C.R. Acad. Sc. Paris 287, 607 (1978).
9. BEGUIER, C.: Raman Spectroscopy (J. Lascombe, P.V. Huong Editors) Wiley, 239 (1982).

10. DHAMELINCOURT, M.C.; DHAMELINCOURT, P.: Raman Spectroscopy (J. Lascombe, P.V. Huang Editors) Wiley, 235 (1982).
11. MUD, J.; OTTO, C.; DE MUL, F.F.M.; GREVE, J.: J. Raman Spectroscopy 16, 373 (1985).
12. SHERWOOD, P.M.A.: Vibrational Spectroscopy of Solids, Cambridge University Press (1972).
13. BORN, M.; HUANG, K.: Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press (1954).
14. MARADUDIN, A.A.; VOSKO, S.H.: Rev Modern Physics 40, 1 (1968).
15. ELCOMBE, M.M.: Proc Phys Soc 91, 947 (1967).
16. TRUELL, R.; ELBAUM, Ch.; CHICK, B.B.: Ultrasonic Methods in Solid State Physics, Academic Press (1969).
17. KIEFFER, S.W.: Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy 14, 65 (1985).
18. IQBAL, Z.; OWENS, F.J.: Vibrational Spectroscopy of Phase transitions, Academic Press (1984).
19. AMORÓS, J.L.; AMORÓS, M.L.: Molecular Crystals: their transforms and diffuse scattering, Wiley (1968).
20. DOLLING, G.: Dynamical Properties of Solids (G.K. Horton, A.A. Maradudin Editors) North-Holland/American Elsevier, 543 (1974).
21. CARDONA, M.: Light Scattering in Solids (Topics in Applied Physics) v.8, Springer (1975).
22. FRENCH, M.J.; HALL, R.J.B.; LONG, D.A.; AL-RUBAIEY, F.M.F.: J. Raman Spectroscopy 16, 398 (1985).
23. SCHERINGER, C.: Acta Cryst. A28, 516 (1972).
24. ALVAREZ, M.A.; COY-YLL, R.: An Quim 74, 1375 (1978).
25. MCMILLAN, P. Am. Min 69, 622 (1984).
26. DE ANGELIS, B.A.; NEWNHAM, R.E.; WHITE, W.B.: Am. Min. 57, 255 (1972).
27. AMIGÓ, J.M.; BRIANSÓ, J.L.; BRIANSÓ, M.C.; COY-YLL, R.; SOLANS, J.: Cristalografía, Editorial Rueda, Madrid (1981).
28. DEAN, K.J.; SHERMAN, W.F.; WILKINSON, G.R.: Spectrochimica Acta 38A, 1105 (1982).
29. ALVAREZ, M.A.; COY-YLL, R.: Spectrochimica Acta 34A, 899 (1978).
30. IISHI, K.: Am Min 63, 1198 (1978).
31. MCMILLAN, P.; PUTNIS, A.; CARPENTER, M.A.: Phys Chem Minerals 10, 256 (1984).
32. RULL, F.; PASTOR, J.M.; SAJA, J.A.; LONG, D.A.: J. Raman Spectroscopy 12, 152 (1982).
33. HANUZA, J.; MACALIK, L.: Spectrochimica Acta 38A, 61 (1982).
34. LONG, D.A.: Raman Spectroscopy, McGraw Hill (1977).
35. LOUDON, R.: Advan Phys 13, 423 (1964).
36. BRANDMÜLLER, J.; WINTER, F.X.: Z. Kristallogr. 172, 191 (1985).
37. DAMEN, T.C.; PORTO, S.P.S.; TELL, B.; Phys Rev 142, 570 (1966).
38. ARGUELLO, C.A.; ROUSSEAU, D.L.; PORTO, S.P.S.: Phys Rev 181, 1351 (1969).

39. SCOTT, J.F.: Reviews Modern Physics 46, 83 (1974).
40. SUBRATA GHOSE: Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy 14, 127 (1985).
41. RAMAN, C.V.: Ind J Phys 2, 387 (1928).