

Raman spektroskoopia

Võnkespektroskoopia nähtavas spektrialas

Potentsiaalselt väga suurte võimalustega spektroskoopiline meetod

15.11.2018

1

Valguse elastne hajumine

- Valguse vastasmõjul molekulidega toimub lisaks neeldumisele, peegeldumisele jne ka **hajumine**
 - Sõnaga valgus mõistame siin UV, Vis, NIR kiirgust
- Valguse hajumisel molekulidelt toimub eeskätt **elastne e. Rayleigh' hajumine**
 - Hajunud kvandi energia on võrdne pealelangenu kvandi energiaga

15.11.2018

2

Valguse elastne hajumine

- Elastne hajumine on intensiivsem just suurte molekulide korral, eriti makromolekulid
 - Seda kasutatakse ära polümeeride molekulmassi määramisel
- Väikesed molekulid hajutavad vähe

15.11.2018

3

Raman hajumine

- Umbes 1 hajunud kvant 10000000 hajunud kvandi kohta hajub **mitte-elastselt**
 - See tähendab, et hajunud kvandi sagedus on erinev pealelangenu kvandi sagedusest
 - Enamasti on hajunud kvandi sagedus (ja seega ka energia) **madalam**
- Sellist hajumist nimetatakse Raman hajumiseks
 - Avastas 1928 Hindu Chandrasekhara Venkata Raman (Nobeli preemia 1930)
- **Raman hajumise intensiivsus on väga madal!**

15.11.2018

4

Raman hajumine

- Energia erinevus võib salvestuda **vibratsioonilise, rotatsioonilise** või **elektroonse** energiana
- Meie tegeleme ainult vibratsioonilise Raman efektiga

15.11.2018

5

Raman hajumise olemus

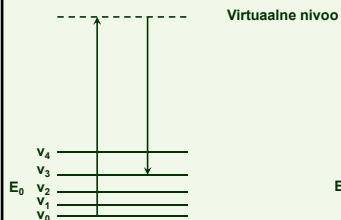
- Lihtsustatult:
 - Kvant ergastab molekuli **virtuaalsele energianivoole**
 - Enamasti nähtava kiirguse kvandid
 - Molekul relakseerub tagasi sama elektroonse energianivoole mõnele teisele vibratsiooni-alamnivoole
 - Protsessi karakteristik aeg on $\leq 10^{-14}$ s
 - Võrdluseks: fluorestsentsi karakteristik aeg on enamasti $10^{-9} \dots 10^{-8}$ s

15.11.2018

6

Raman hajumine

Stokes'i hajumine
 $E_{\text{hajunud}} < E_{\text{ergastav}}$



15.11.2018

7

Stokes'i ja anti-Stokes'i hajumine

- Kuna tavalisel temperatuuril on rõhuv enamus molekule olekus v_0 , siis on rõhuv enamus hajunud kvante Stokes'i kvandid

15.11.2018

8

Raman ergastamine

- Ergastamiseks kasutatakse nähtavat valgust või lähiiinfrapunast kiirgust
 - Ergastusenergia on elektroonse ergastuse suurusjärgus
- Ergastav kiirgus:
 - peab olema nii monokromaatne kui võimalik
 - peab olema piisavalt intensiivne
 - Kogu spektri saab sama ergastuslainepikkusega
- Seega ideaalne allikas - Laser
 - Kr ioonlaser 488.0 nm, He/Ne Laser 632.8 nm, Nd:YAG (Nd:Y₃Al₅O₁₂) laser 1064 nm

15.11.2018

9

Raman spekter

- Infona saadakse vibratsioonspekter
- Seega, tegemist on **vibratsioonspektroskoopiaga nähtavas spektrialas**
- Vibratsiooninivood on samad, mis IR spektroskoopias
 - Seetõttu Raman ja IR spektrites **joonte asukohad samad**
- Mitmed IR spektroskoopia puudused ei avaldu või on nõrgemad
 - lahustite puudust pole
 - Optiliseks materjaliks sobib klaas

15.11.2018

10

Raman spektri X telg

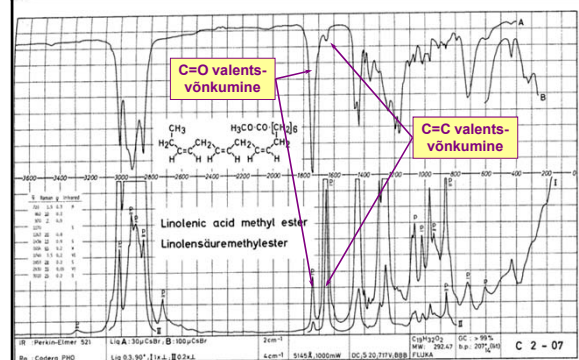
- IR spektris oli X teljel võimalik kasutada nii lainepikkust kui ka lainearvu
- Raman spektri X teljel pole kiirguskvanti iseloomustav absoluutne suurus vaid kahe kvandi energiatega **erinevus**
- X telje ühik peab olema proportsionaalne energiaga
- Lainearv sobib

15.11.2018

11

Raman ja IR spektrid

Schrader, IR and Raman Spectral Atlas



Variant 2

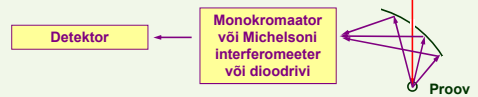
- **Dispersiivne Raman spektroskoopia:**
 - Detektorid tundlikumad: veel 700-800 nm juures saab kasutada tavalisi UV-Vis detektoreid
 - Eriti kasutatakse diood- või CCD-rivisid
 - Kiirgus kasutatakse sama efektiivselt ära kui FT korral
 - Fluorestsents tuleb maha lahutada
 - Praktikas on oluline, kui saab ergastuslainepikkust valida
 - Proov, mis fluorestseerib ühel lainepikkusel, ei pruugi teisel fluorestseerida
 - Vesi ei sega
 - Saab analüüsida tumedaid proove
 - mikroskoopias pinna-lahutus parem (1 µm kanti)
- **Üldiselt kipub dispersiivne Raman olema võimekam, aga ka kallim**

15.11.2018

19

Aparatuuri ehitus

- Aparatuuri üks võimalik skeem:



- Kiirgust kogutakse pealelangemissuuna lähedalt, sest selles suunas on fluorestsents nõrgim
- Detektor:
 - FT Raman: PbS
 - Dispersiivne Raman:
 - Klassikaline: fotoelektronkordisti
 - Uuemal ajal: üha enam CCD rivi

15.11.2018

20

Nõuded proovile, saadav info

- Meetod sobib praktiliselt mistahes olekus proovidele: lahused, pulbrid, tahked ained, pastad
- Spektrit saab võtta proovist, mis on lihtsas klaasviaalis, NMR torus vms
 - Spektrit saab saada läbi klaaspudeli pinna ja läbi plastikpakendi
 - Spektrit saab põhimõtteliselt saada distantsilt, mitme meetri pealt
- Saadav info: eeskätt kvalitatiivne info, kvantiseerimine keerukas

15.11.2018

21

Raman mikroskoopia

- Kuna meetod on oma loomult tagasihajumisel baseeruv, siis mikroskoopia on hästi saavutatav
- Laserkiirt saab fokuseerida väga kitsasse punkti
 - praktikas läbimõõduga mõned mikromeetrid
 - Proovi pole vaja eriliselt ette valmistada
 - **Põhiline probleem: proovi kuumenemine**
 - Eriti FT korral
- Imaging enamasti multipleksdetektoritega (paljukanalilistega)



15.11.2018

22

Eritehnikad: polarisatsioon

- Kui ergastada polariseeritud kiirgusega, siis see, millisel määral Raman hajunud kiirgus on depolariseerunud, näitab võnkumiste sümmeetriat
- **Mida sümmeetrilisemad võnkumised, seda vähem depolariseerub**
- Abiks struktuuranalüüsil

15.11.2018

23

Eritehnikad: RERS

- **Resonance-Enhanced Raman Scattering**
 - Resonantsi poolt tugevdatud Raman hajumine
- Põhimõte:
 - Molekuli või molekuli osa Raman hajutamise intensiivsus kasvab oluliselt, kui ergastav lainepikkus on lähedane mõne elektronülemineku lainepikkusele
 - Nõuab mitut laserit või muudetava lainepikkusega laserit
- Rakendused:
 - saadakse märksa intensiivsem spekter, seejuures saab selektiivselt uurida suurte molekulaarsüsteemide fragmente
 - Näiteks ensüümide porfüriinseid aktiivtsentreid

15.11.2018

24

Eritehnikad: SERS

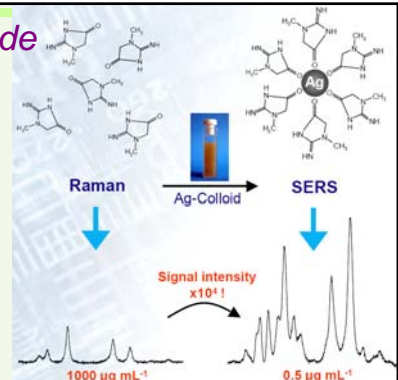
- *Surface-Enhanced Raman Scattering*
 - pinna poolt tugevdatud Raman hajumine
- Vase hõbeda ja kulla kolloidosakeste pinnale adsorbeerunud molekulid annavad eriti intensiivse Raman spektri
 - Pinna plasmonite võnkumiste ergastamise kaudu
 - Efekti intensiivsus: $\text{Ag} > \text{Au} > \text{Cu}$
 - Raman hajumise intensiivsuse tõus $10^3 \dots 10^{10}$ korda
 - Tavaliselt $10^3 \dots 10^5$ korda
 - Teatud määral muutub ka spektri kuju

15.11.2018

25

SERS: Näide

Allikas: PTB
(Physikalische
Technische
Bundesanstalt,
Saksamaa)



15.11.2018

R. Stosch et al, *Anal. Chem.* 2005, 77, 7386-7392

Eritehnikad: CARS

- *Coherent Anti-Stokes Raman Scattering*
 - Koherentne Anti-Stokes'i Raman hajumine
- Põhimõte
 - Abilaseriga pumbatakse molekule kõrgematele võnkenivooedele
 - Anti-Stokes'i jooni uurides fluorestsents ei sega

15.11.2018

27

Eritehnikad: Terahertz-Raman

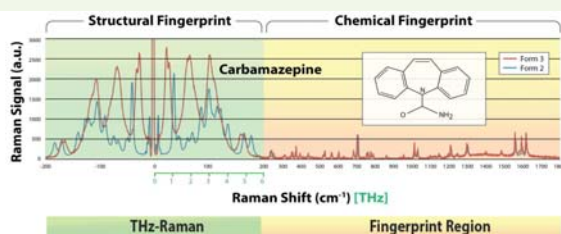
- Hajumised $20\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$
- Omadused:
 - Hajumised intensiivsemad
 - Saadav info: **kristallmodifikatsioonid**
 - Saab kasutada Anti-Stokes hajumisi
 - Fluorestsents ei sega
 - Vajab väga head filtrit Rayleigh' hajumise eemaldamiseks
 - Vajab kõrema lahutusvõimega optikat
 - Laser võib olla nähtava ala laser

15.11.2018

28

Terahertz-Raman: Näide

- Kristallmodifikatsioonide eristamine:



15.11.2018

29

www.ondax.com

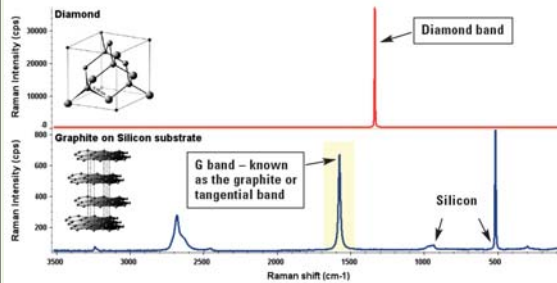
Rakendused

- Struktuurne informatsioon
 - täiendab IR spektroskoopiat
- Keemiline analüüs, eriti olukorras, kus analüüsiojektile ei saa ligi ja proovi ei saa võtta
 - tööstusprotsessid
- Pindprotsesside uurimine
 - Protsesse aineid saab detekteerida ja nende sisaldust mõõta vahetult pinnal (sh sageli *in situ*), pole vaja pinnalt eraldada
- Materjaliteadus
 - Süsinikmaterjalid
- Bio-objektid
 - Eriti mikroskoopia abil

15.11.2018

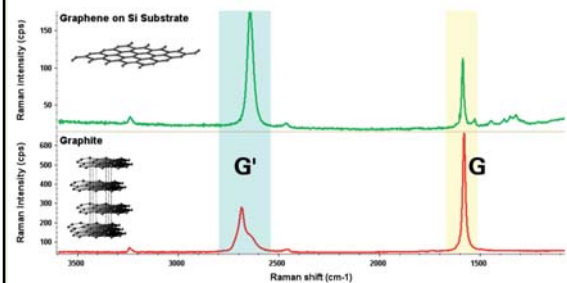
30

Süsinikmaterjalid (1)



15.11.2018 Joe Hodkiewicz, *Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy*
Thermo Scientific, Application Note 51901

Süsinikmaterjalid (2)



15.11.2018 Joe Hodkiewicz, *Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy*
Thermo Scientific, Application Note 51901

Raman ja IR spektroskoopia ning Raman ja fluorestsents

- Mõelge Raman ja IR spektroskoopia omaduste peale ja võrrelge!
- Mõelge Raman ja fluorestsentsispektroskoopia omaduste peale ja võrrelge!

15.11.2018

33