

## Raman spektroskoopia

“Vibratsioonspektroskoopia  
nähtavas spektrialas”

09.04.2019

1

## Valguse elastne hajumine

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

09.04.2019

2

## Valguse elastne hajumine

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

09.04.2019

3

## Raman hajumine

- Umbes 1 hajunud kvant 10 000 000 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 Chandrasekhara Venkata Raman 1928
    - Nobeli preemia 1930
- **Raman hajumise intensiivsus on väga madal!**

09.04.2019

4

## Raman hajumine

- Energia erinevus võib salvestuda **vibratsioonilise, rotatsioonilise** või **elektroonse** energiana
- Meie käsitleme ainult vibratsioonilist Raman efekti.

09.04.2019

5

## Raman hajumise olemus

- Lihtsustatult:
  - Kvant ergastab molekuli **virtuaalsele energianivoole**
    - Enamasti nähtava kiirguse laineala kvandid
  - Molekul relaxeerub tagasi sama elektroonse energianivoole mõnele teisele vibratsiooni-alamnivoole
  - Protsessi karakteristiklik aeg on  $\leq 10^{-14}$  s
    - Võrdluseks: mittekiirgusliku relaksatsiooni ja fluorestsentsi karakteristiklik aeg on  $10^{-6} \dots 10^{-12}$  s

09.04.2019

6

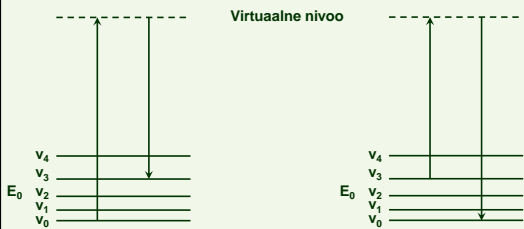
## Raman hajumine

### Stokes'i hajumine

$$E_{\text{hajunud}} < E_{\text{ergastav}}$$

### Anti-Stokes'i hajumine

$$E_{\text{hajunud}} > E_{\text{ergastav}}$$

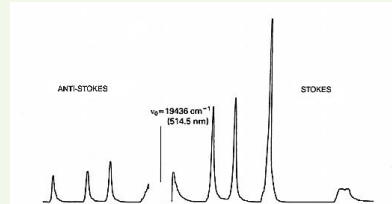


09.04.2019

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 kvandidid



09.04.2019

8

## Raman ergastamine

- Ergastamiseks kasutatakse nähtavat valgust või lähiinfrapunast kiirgust
  - Ergastusenergia on elektroonse ergastuse suurusjärgus
- Ergastav kiirgus:
  - peab olema nii monokromaatne kui võimalik
  - peab olema piisavalt intensiivne
  - lainepikkuse muutmise võimalus pole oluline
- Seega ideaalne allikas - Laser
  - Kr ioonlaser 488.0 nm, He/Ne Laser 632.8 nm, Nd:YAG (Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) laser 1064 nm

09.04.2019

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
  - Lahustite puudust pole
  - Optiliseks materjaliks sobib klaas

09.04.2019

10

## Raman spektri X telg

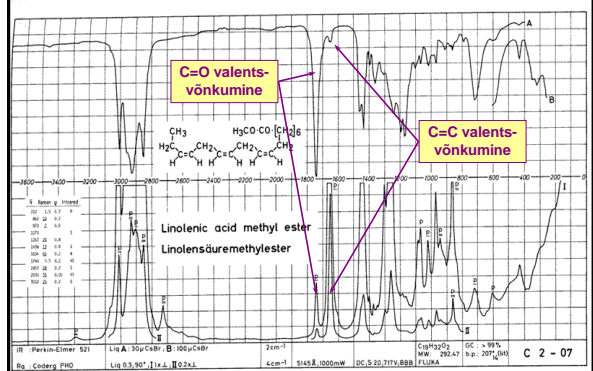
- Raman spektri X teljel pole kiirguskvanti iseloomustav absoluutne suurus vaid kahe kvandi energiate erinevus
  - Meenutuseks, IR spektris on X teljel võimalik kasutada nii lainepikkust kui ka lainearvu

09.04.2019

11

## Raman ja IR spektrid

Schrader, IR and Raman Spectral Atlas



## Raman spektrijoone tekketingimus

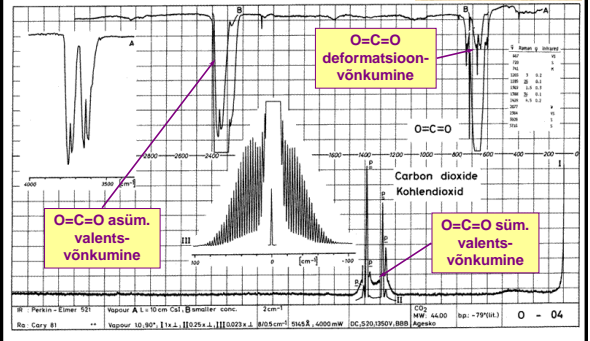
- Raman spektris on lubatud sellised jooned, mis vastavad võnkumistele, mille käigus muutub molekuli **polariseeritavus**
  - vastavate võnkumiste kohta öeldakse, et nad on Raman spektris aktiivsed
- Erinev IR spektroskoopiast
  - IR spektris tekketingimus: polaarsuse muutumine.
  - Sageli on joon, mis on IR spektris nõrk, Raman spektris tugev, ja vastupidi.
  - Sümmeetrilistes molekulides on see seaduspärasus vahel täiesti range, näiteks CO<sub>2</sub> korral

09.04.2019

13

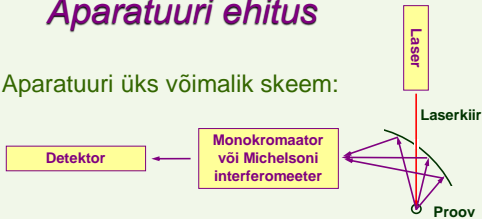
## CO<sub>2</sub> Raman ja IR spektrid

Schrader, IR and Raman Spectral Atlas



## Aparatuuri ehitus

- Aparatuuri üks võimalik skeem:



- Kiirgust kogutakse enamasti pealelangemissuuna lähedalt, sest selles suunas on fluorestsents nõrgim

09.04.2019

15

## Nõuded proovile

- Meetod sobib praktiliselt mistahes olekus proovidele: lahused, pulbrid, tahked ained, pastad, geelid jmt
  - Tahkiste, pastade jms korral saadakse spekter pinnalt
- Spektrit saab võtta proovist, mis on lihtsasti klaasviaalis, NMR torus vms
  - Spektrit saab saada läbi klaaspuudeli pinna ja läbi plastikpakendi
  - Spektrit saab põhimõtteliselt saada distantsilt, mitme meetri pealt

09.04.2019

16

## Rakendused

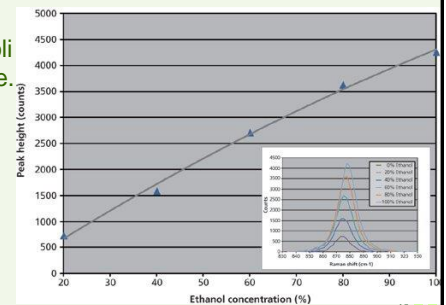
- Struktuurne informatsioon
  - täiendab IR spektroskoopiast
- Keemiline analüüs, eriti olukorras, kus analüüsiobjektile ei saa ligi ja proovi ei saa võtta
  - tööstusprotsessid
- Pindprotsesside uurimine
  - Aineid saab detekteerida ja nende sisaldust mõõta vahetult pinnal, pole vaja pinnalt eraldada
- Bio-objektid
  - Eriti mikroskoopia ja eritehnikate abil

09.04.2019

17

## Kvantitatiivne analüüs

- Kvantitatiivne analüüs ei ole eriti levinud, kuid on võimalik.
- Nt. Etanooli määramine.

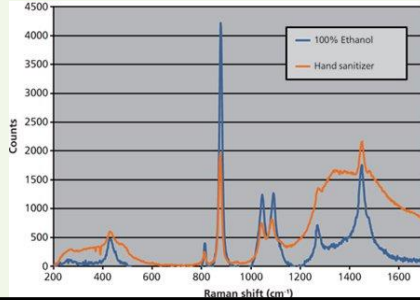


09.04.2019

<http://www.spectroscopyonline.com/raman-spectroscopy-quantitative-tool-#dustry>

## Kvantitatiivne analüüs

- Näite jätk: etanooli määramine kätepuhastusvahendis.



## Raman mikroskoopia

- Laserkiirt saab fokuseerida väga kitsasse punkti – praktikas läbimõõduga mõned mikromeetrid
- Kuna meetod on oma loomult tagasihajumisel baseeruv, siis mikroskoopia on hästi saavutatav
- Imaging enamasti multipleksdetektoritega (paljukanalilistega)
- Põhiline probleem on proovide liigne kuumenemine ja võimalik lagunemine

09.04.2019

20

## Raman hajumine ja fluorestsents

- Fluorestseerivate lisandite olemasolul proovis konkureerib Raman kiirgusega fluorestsentskiirgus
- Fluorestsents on palju suurusjärke intensiivsem
- Nõrk Raman hajumise kiirgus kaob intensiivse fluorestsentskiirguse sisse ära
- Fluorestsentsi segav mõju on üks olulisi takistusi Raman spektroskoopias**
  - Hinnatakse, et nähtava ergastusallika kasutamisel umbes 40% proovidest on probleemsed

09.04.2019

21

## Fluorestsentsi segava mõju kõrvaldamine

- Tänapäeval on kaks põhilist moodust:
  - Kasutada pika lainepikkusega ergastavat kiirgust: **FT-Raman**
  - Kasutada ära seda, et fluorestsentsi jooned on väga laiad ja Raman jooned kitsad: **Dispersiivne Raman**

09.04.2019

22

## Variant 1: FT-Raman spektroskoopia

- Kui ergastava kiirguse lainepikkus on nähtava ja NIR ala piiri peal (1000 nm ja üle), siis on fluorestseeruvaid aineid väga vähe
- Probleemid:
  - Raman hajumise intensiivsus ( $I$ ) on pöördvõrdeline ergastava kiirguse lainepikkuse ( $\lambda$ ) neljanda astmega:  
$$I \sim 1/\lambda^4$$
  - Detektorid sellise suhteliselt pika lainepikkuse juures on madalama tundlikkusega
  - Vesi neelab lähiihfrapunast kiirgust

09.04.2019

23

## Variant 1: FT-Raman spektroskoopia

- Laserallikat saab küll teha intensiivsemaks, aga sellega kaasneb proovi liigne soojenemine ja võimalik lagunemine
  - tumedad proovid on eriti probleemsed
- Detektorite madala tundlikkuse juures annab suuri eeliseid
- Fourier teisendustega (FT) meetod**
- Seega: FT-Raman spektroskoopia

09.04.2019

24

## Variant 2

- **Dispersiivne Raman spektroskoopia:**
  - Detektorid tundlikumad: veel 700-800 nm juures saab kasutada tavalisi UV-Vis detektoreid
  - Vesi ei sega
  - Saab analüüsida tumedaid proove
  - Saab analüüsida kuumutatud proove
  
  - Fluorestsents lahutatakse vajadusel maha
    - tarvis on väga kõrge tundlikkusega detektorit