

SPEKTROSKOPIA RAMANA

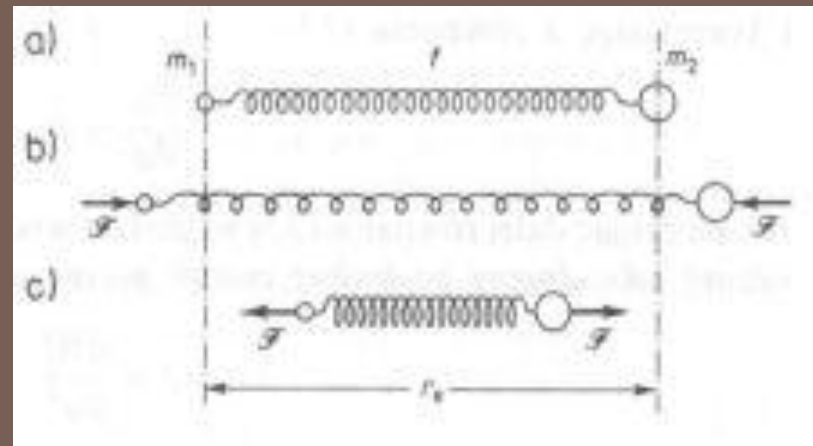
**Laboratorium Laserowej Spektroskopii
Molekularnej PŁ**

WIDMO OSCYLACYJNE

Zręby atomowe w molekułę wykonują oscylacje wokół położenia równowagi. Ruch ten można rozłożyć na $3n-6$ w przypadku molekuł **nieliniowych** oraz $3n-5$ w przypadku molekuł **liniowych**, stopni swobody

Model oscylatora harmonicznego

Oscylacje można rozpatrywać wykorzystując modele mechaniczne, posługując się prawami mechaniki klasycznej i dodając kwantowanie energii. Drgania zrębów atomowych w pierwszym przybliżeniu można rozpatrywać na modelu oscylatora harmonicznego.



Prawo Hooke'a: siła F jest proporcjonalna do wychylenia oscylatora ze stanu równowagi, wychylenie definiujemy jako: $q = r - r_e$

W czasie drgania wychylenie q zmienia się periodycznie

$$q = Q \cos 2\pi \nu t$$

gdzie: ν jest częstością drgania oscylatora, a Q jest amplitudą wychylenia.

Oscylator harmoniczny to taki oscylator, który spełnia prawo Hooke'a. Wynika z tego, że:

$$F = -f q$$

czyli, że siła jest proporcjonalna do wychylenia.

Współczynnik proporcjonalności f nazywamy **stałą siłową**. Stała siłowa jest wielkością charakteryzującą „sprężystość” sprężyny i jest równa sile przypadającej na jednostkę wychylenia [N/m].

Energia oscylatora

Ruch drgający opisuje równanie Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dT}{d\dot{q}} \right) + \frac{dU}{dq} = 0$$

po podstawieniu:

$$\frac{dU}{dq} = f q \quad T = \frac{1}{2} m_{red} \dot{q}^2$$

otrzymujemy:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_{red}}} \quad [Hz] \quad \nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_{red}}} \quad [cm^{-1}]$$

$$m_{red} = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad [kg]$$

Energia oscylacji molekuł

Energia oscylacji zrębów atomowych w molekule jest skwantowana

$$E_{osc} = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

kwantowa liczba oscylacji

$$E_{osc} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_{red}}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

stała siłowa

kwantowa
liczba oscylacji

dla

$$v = 0$$

$$E_{osc} = \frac{1}{2} h\nu$$

kwant
połówkowy

nawet w temperaturze 0 K
oscylacje zrębów atomowych
NIE USTAJĄ!

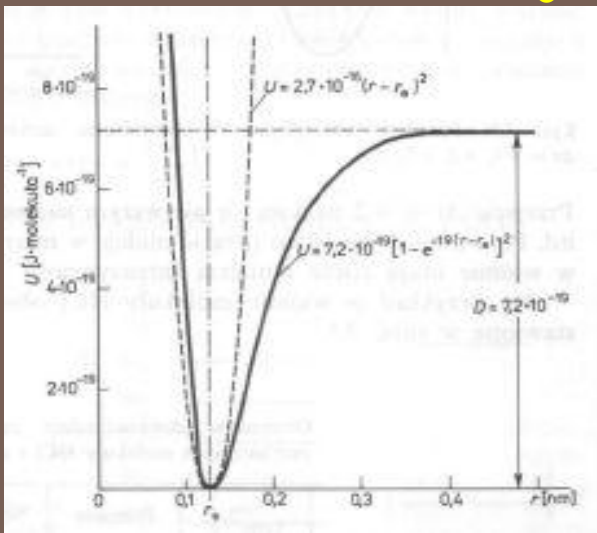
$$\Delta E_{osc.} = \hbar \sqrt{\frac{f}{m_{red}}}$$

Oscylator anharmoniczny

Oscylator anharmoniczny nie spełnia prawa Hooke'a.

Gdy nie znamy matematycznej postaci funkcji $U(q)$ rozwijamy funkcję w szereg Taylora lub, jeśli to możliwe, w szereg Maclaurina.

$$U(q) = \underbrace{U_{q=0}}_0 + \underbrace{\frac{1}{1!} \left(\frac{dU}{dq} \right)_{q=0}}_0 q + \underbrace{\frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 U}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 U}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 + \dots}_{\text{energia oscylatora anharmonicznego}}$$



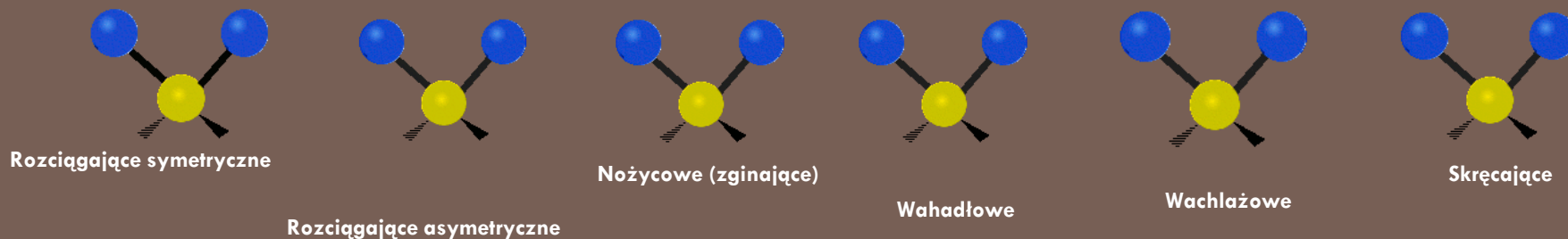
$$E_{osc.anh.} = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\Delta E_{osc.anh.} = h\nu [1 - 2x(v + 1)]$$

Drgania molekuł

Drgania własne: drgania, które nie powodują przemieszczenia środka masy molekuły ani jej obrotu

Drgania normalne: jednoczesny ruch wszystkich zrębów atomowych molekuły odbywający się z jednakową częstością i zgodnie w fazie



rodzaje drgań normalnych

Rozpraszanie promieniowania

Czy promieniowanie elektromagnetyczne, w którym nie ma fotonów pasujących do odstępów między poziomami energetycznymi, w ogóle nie oddziałuje z molekułami ?

Molekuła jest zbiorem ładunków elektrycznych dodatnich i ujemnych. Składowa elektryczna promieniowania elektromagnetycznego **musi z nimi oddziaływać**. Indukuje ona w molekułe moment dipolowy proporcjonalny do natężenia E składowej elektrycznej pola, przy czym współczynnikiem proporcjonalności jest **polaryzowalność molekuły**.

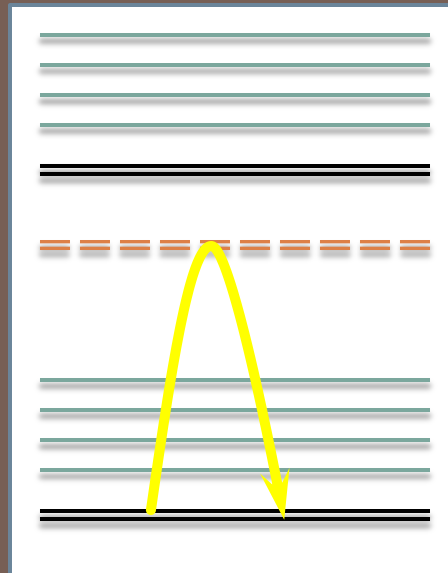
$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (1)$$

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (2)$$

$$\mu_{ind} = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3)$$

$$I \sim M_{ind}^2 \nu_0^4 \quad (4)$$

Opisane zjawisko nazywamy **rozpraszaniem promieniowania**



Ilustracja rozpraszania

Widmo RAMANA

Teoria polaryzowalności Placzka

$$\mu_{ind} = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (1)$$

polaryzowalność: potencjalna zdolność przemieszczania się elektronów względem jąder w polu elektrycznym

$$\alpha = f(q) \quad (2)$$

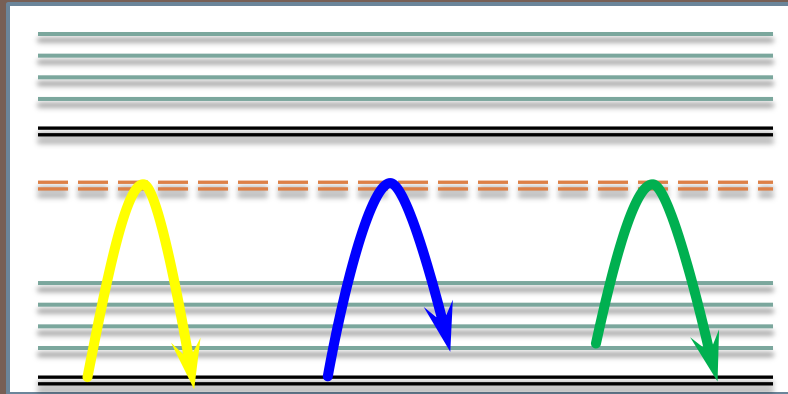
$$\alpha(q) = \alpha_{q=0} + \frac{1}{1!} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots \quad (3)$$

$$q = Q \cos 2\pi \nu t \quad (4)$$

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q \cos 2\pi \nu t \quad (5)$$

polaryzowalność zmienia się z częstotliwością drgania normalnego, ale tylko wtedy gdy pochodna polaryzowalności po współrzędnej drgania nie jest równa zero ostatecznie można pokazać, że:

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q E_0 \cos 2\pi (\nu_0 - \nu) t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q E_0 \cos 2\pi (\nu_0 + \nu) t \quad (6)$$

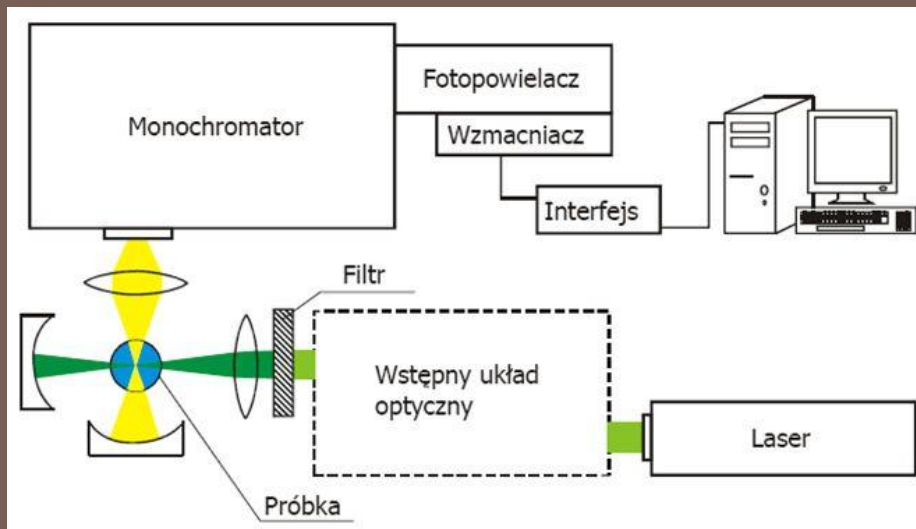


rozpraszanie
Rayleigha

rozpraszanie Ramana
składowa stokesowska

rozpraszanie Ramana
składowa antystokesowska

Spektrometr ramanowski

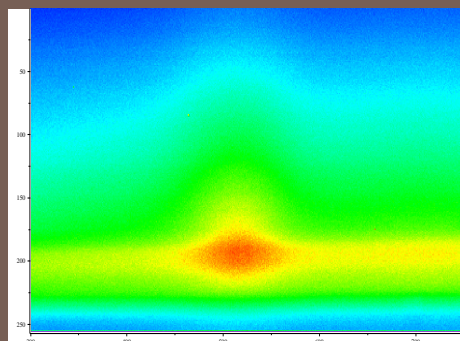


kuweta

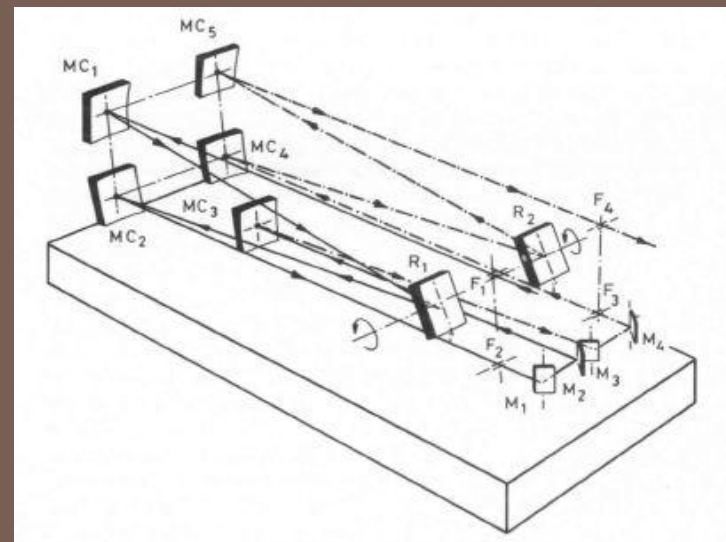
schemat ideowy spektrometru ramanowskiego



CCD



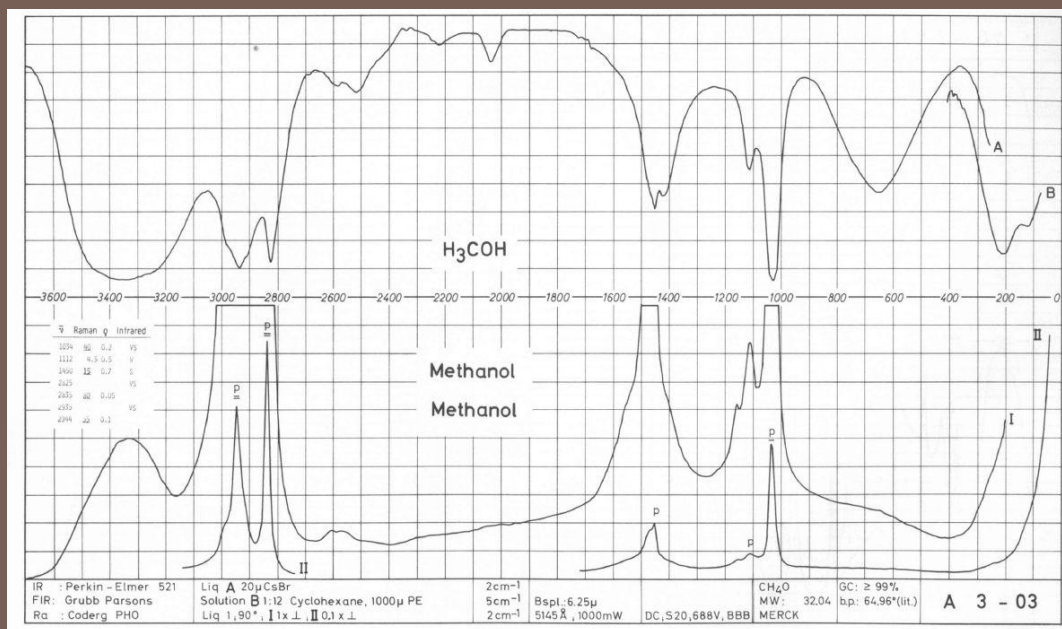
widmo z kamery CCD



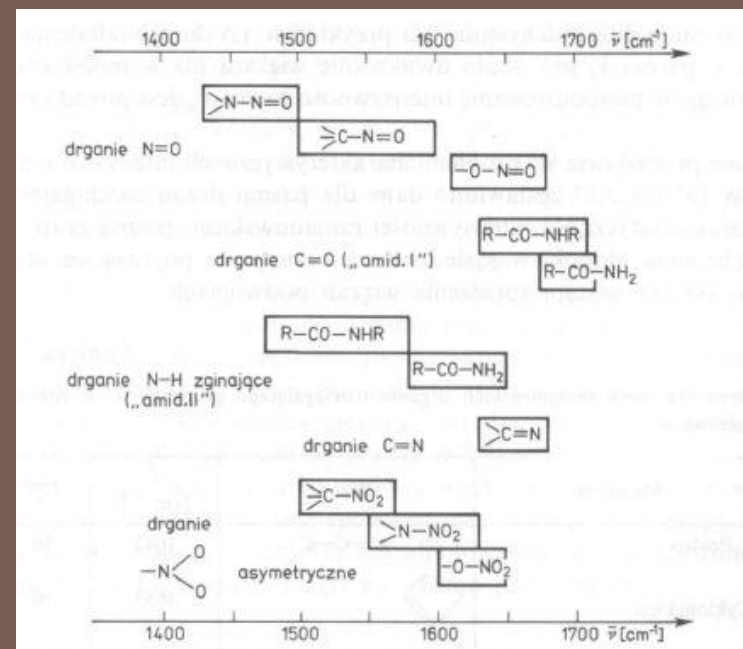
monochromator

Zastosowania spektroskopii Ramana

1. Analiza jakościowa i ilościowa

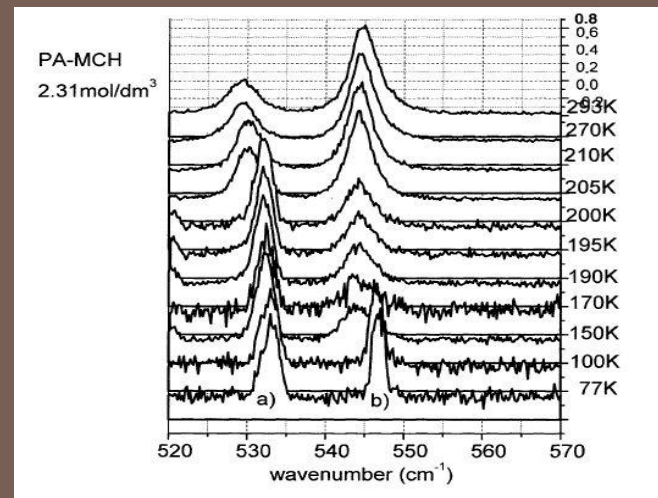
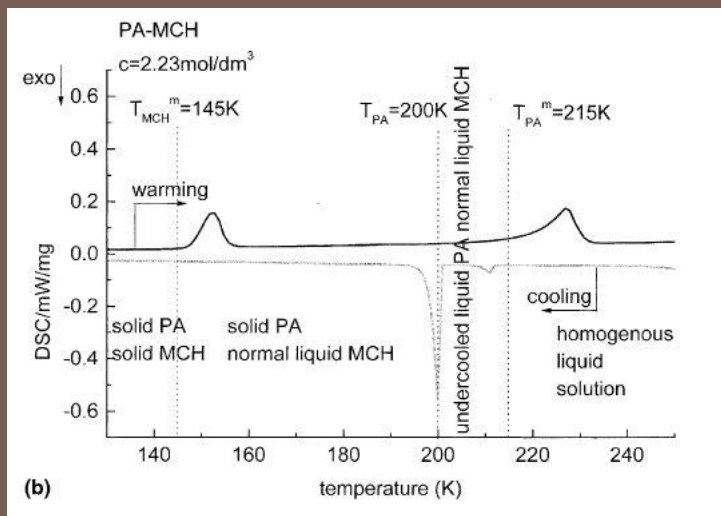


widma Ramana i IR metanolu

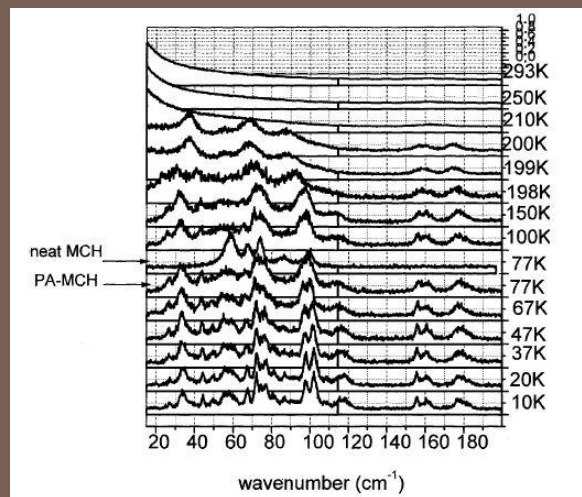


fragment tablicy korelacyjnej częstości drgań w organicznych związkach azotu

2. Analiza przejść fazowych



PA-MCH , $c=2,31\text{M}$
skany DSC

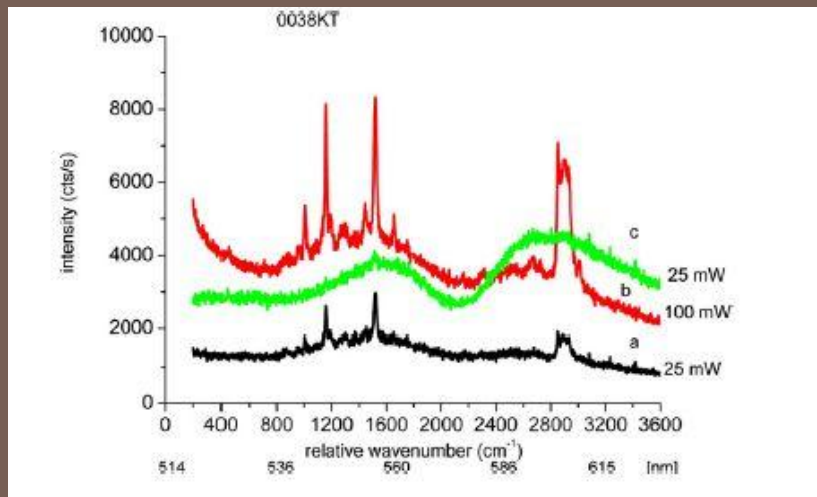


PA-MCH , $c=2,31\text{M}$
293-77K

PA-MCH , $c=2,31\text{M}$
zakres niskoczęstotliwościowy

3. Analiza układów biologicznych

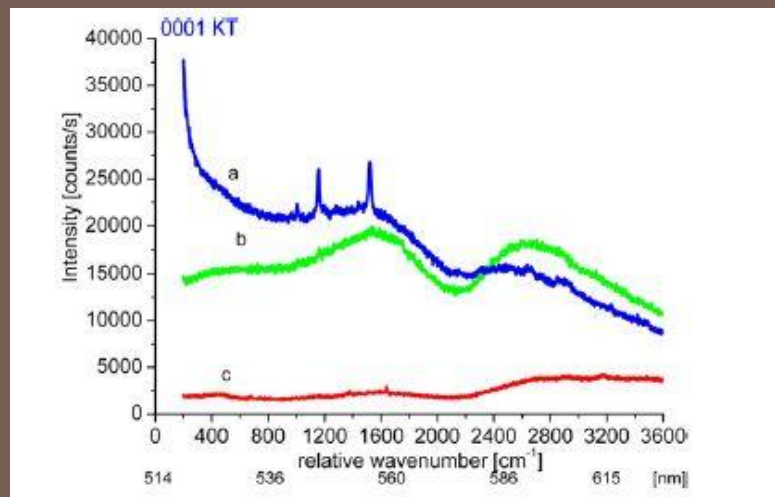
3A. Zastosowanie spektroskopii Ramana w badaniu nowotworów



Widma Ramana

a) i b) tkanka zdrowa

c) tkanka nowotworowa

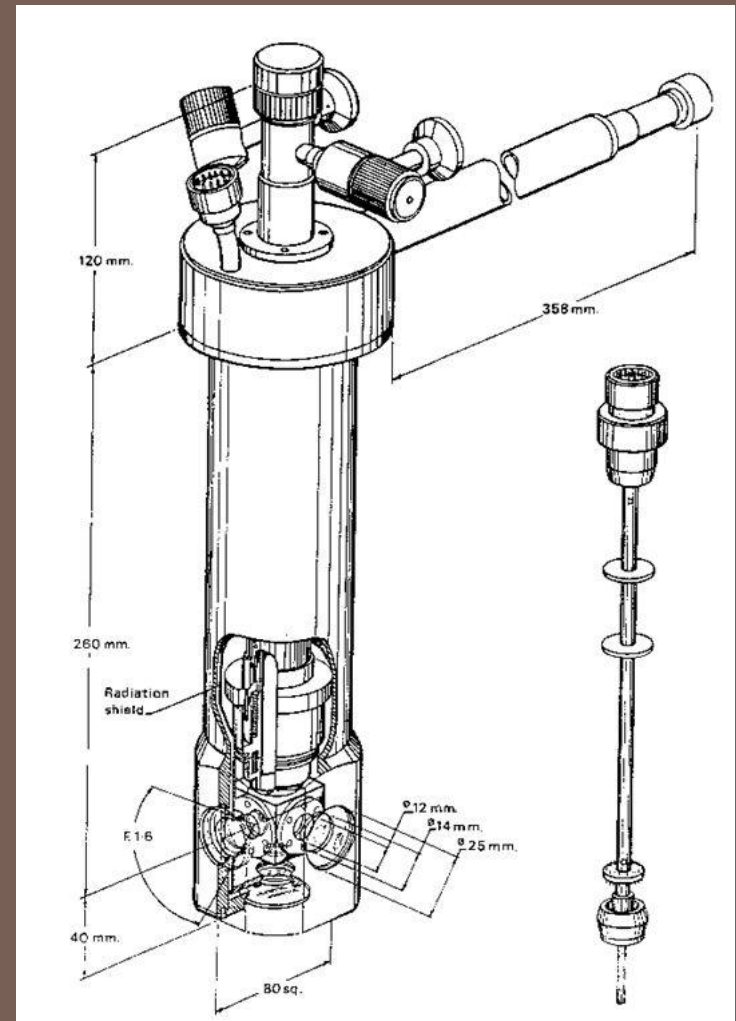
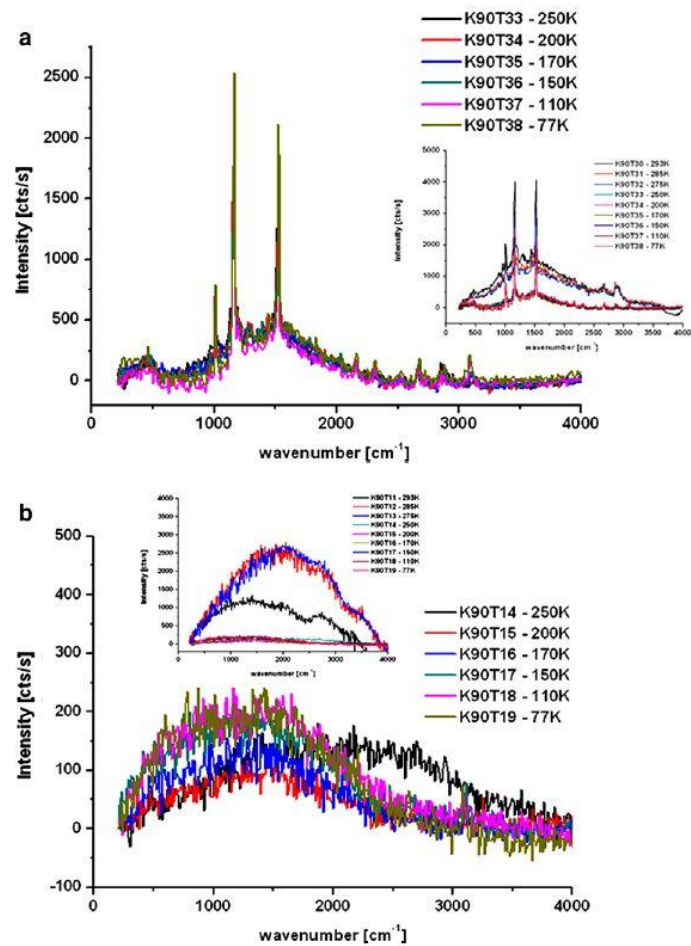


Widma Ramana

a) tkanka zdrowa

b) tkanka nowotworowa

c) krew obwodowa



kriostat

5. Konfokalna mikroskopia Ramana

alpha300 series - measurement results

WITec
focus innovations

1. Healthy tissue (from surgery)

Figure 1

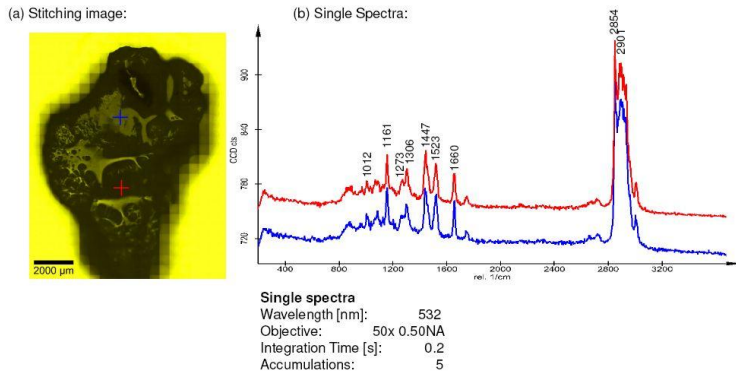


Figure 1.a. shows a stitching image composed of hundreds of video images for a larger overview of the sample. Two single spectra, Fig.1.b., were achieved at the positions marked in the stitching image, Fig.1.a., with a integration time of 0.2 s.

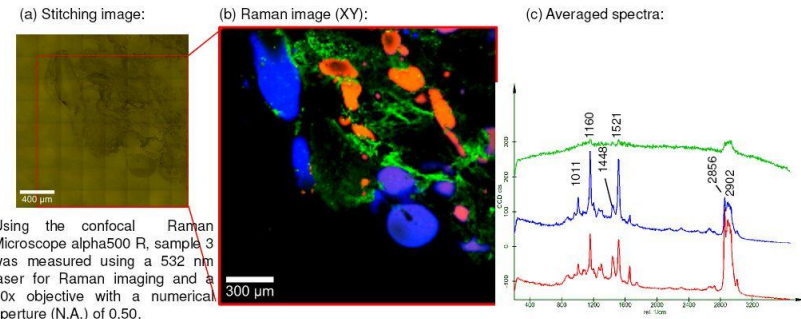
5a. Analiza tkanek gruczołu piersiowego ex-vivo

alpha300 series - measurement results

WITec
focus innovations

3. Healthy tissue (histopathological sample)

Figure 4



Using the confocal Raman Microscope alpha500 R, sample 3 was measured using a 532 nm laser for Raman imaging and a 50x objective with a numerical aperture (N.A.) of 0.50.

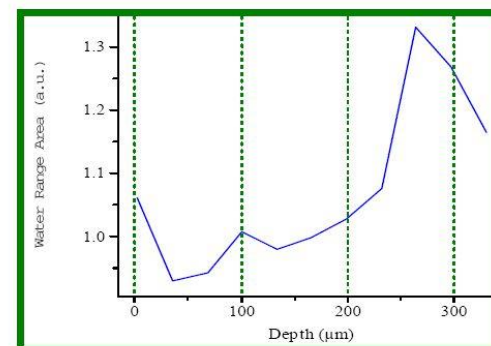
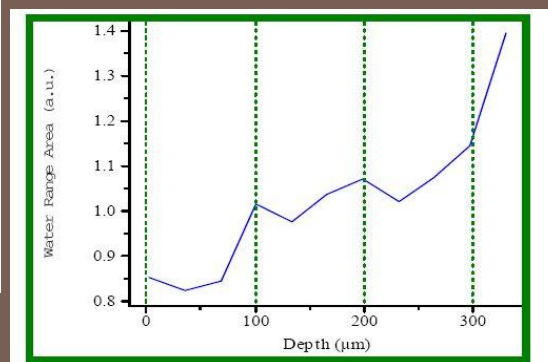
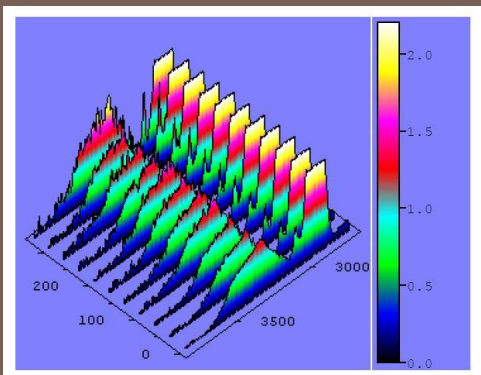
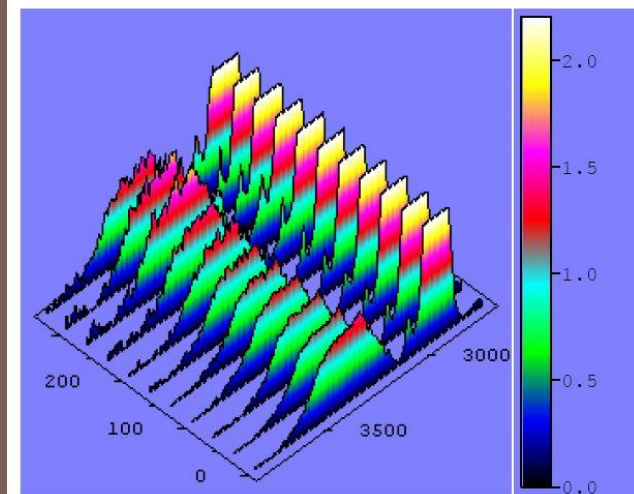
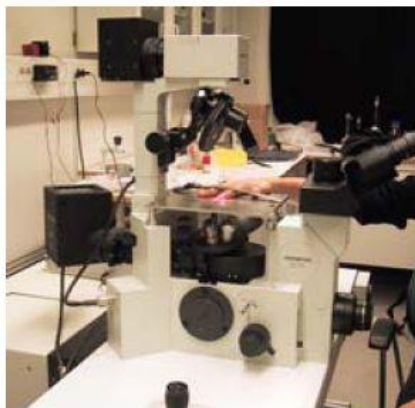
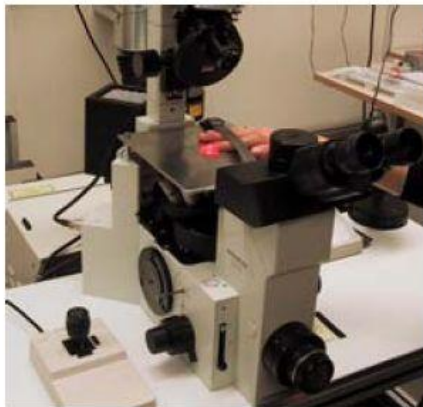
Figure 4. (a) shows the stitching image (2x2 mm) of sample 3 composed of hundreds of single video images. (b) The Raman image (1.75x1.75 mm) of the region marked in (a) obtained by basis analysis from the average spectra, is shown in (c). These three spectra were averaged from three different areas in the sample. The spectra blue and red show differences in relative intensities of some Raman bands. The colors of the spectra correspond to the colors in the image. Mixed areas are displayed as mixed colors.

Image Scan (XY):
Points per Line: 175
Lines per Image: 175
Scan Width [µm]: 1750
Scan Height [µm]: 1750
Integration Time [s]: 0.2

<http://www.mitr.p.lodz.pl/raman>

<http://www.witec.de>

5b. Analiza komórek skóry in-vivo

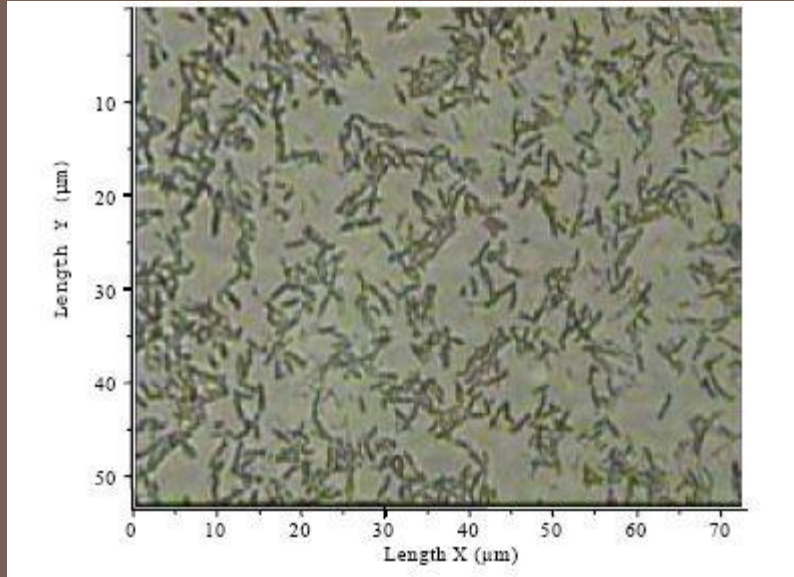


<http://www.horiba.com>

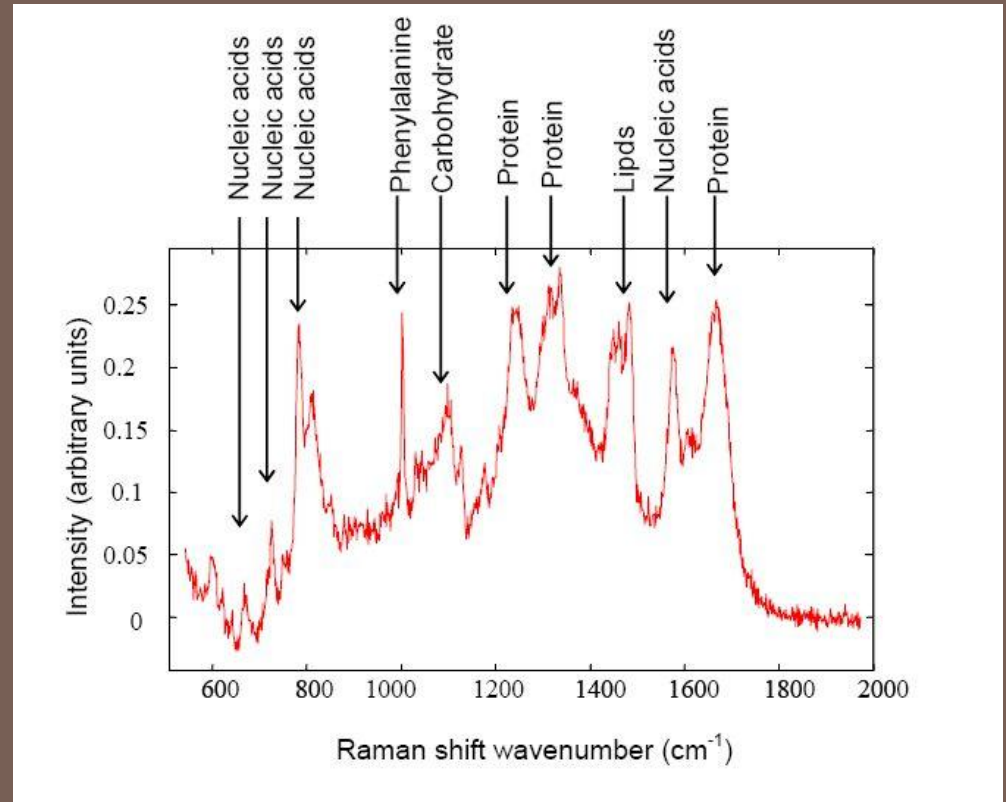
skóra sucha

skóra nawilżona

5c. Widma komórek bakterii

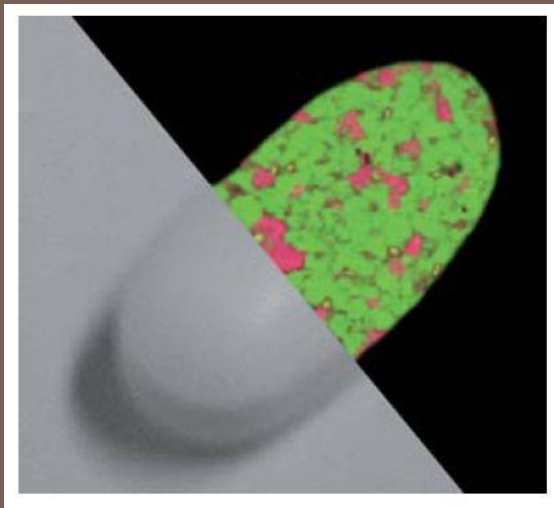


widok kolonii bakterii



widmo Ramana pojedynczej komórki bakterii

6. Analizy farmaceutyczne



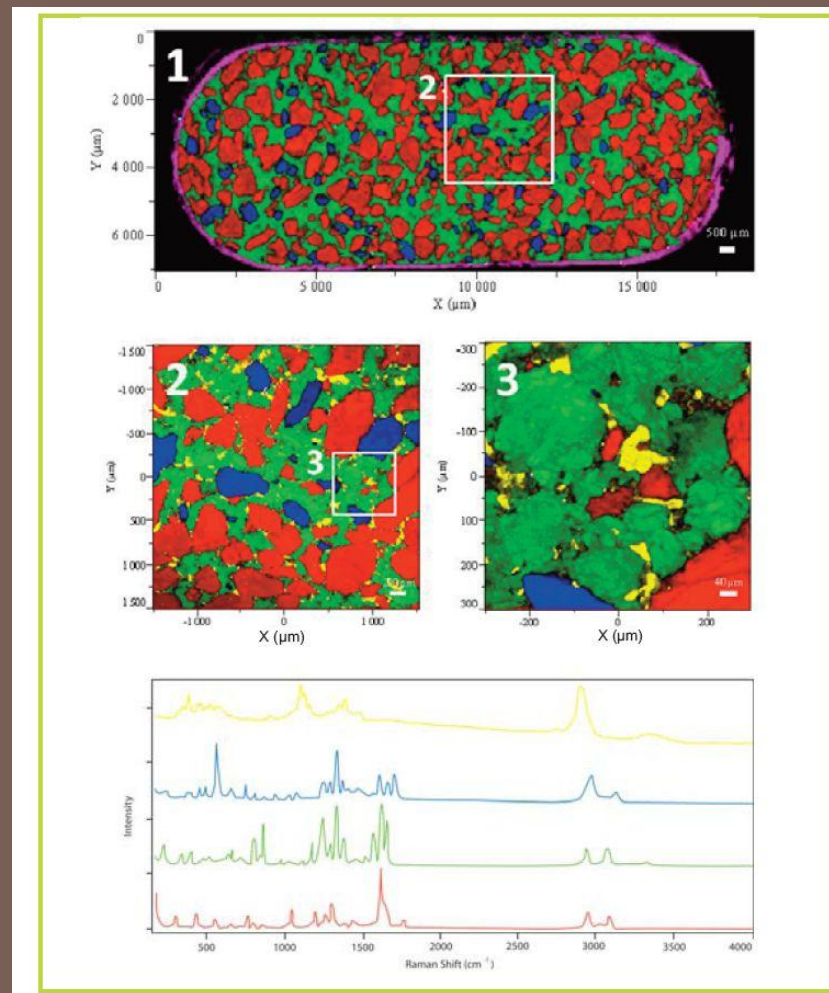
kofeina

kwask acetylosalicylowy

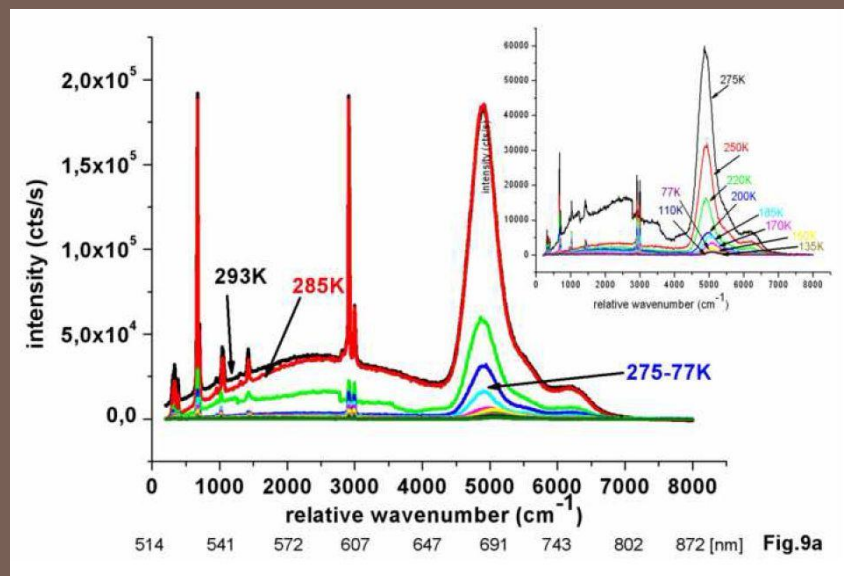
paracetamol- *N*-(4-
hydroksyfenylo)acetamid

widma Ramana
składników tabletki

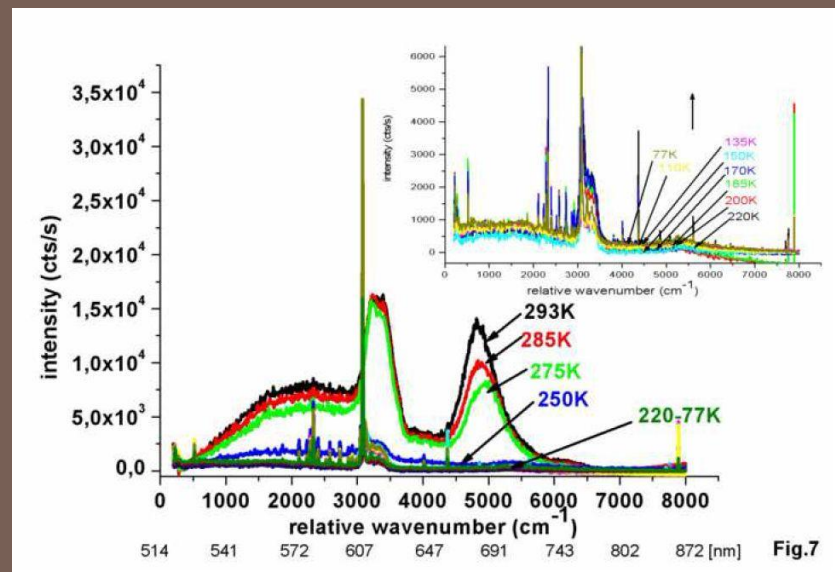
<http://www.horiba.com>



7. Analiza fotouczulaczy



Niskotemperaturowe widma Ramana
ZnPcS₄-DMSO



Niskotemperaturowe widma Ramana
ZnPcS₄-H₂O

LABORATORIUM LASEROWEJ SPEKTROSKOPII MOLEKULARNEJ

Politechnika Łódzka
Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej
93-590 Łódź
Wróblewskiego 15
tel:(48-42) 6313175, 6313162, 6313188
fax:(48-42) 6840043
<http://www.mitr.p.lodz.pl/raman>

