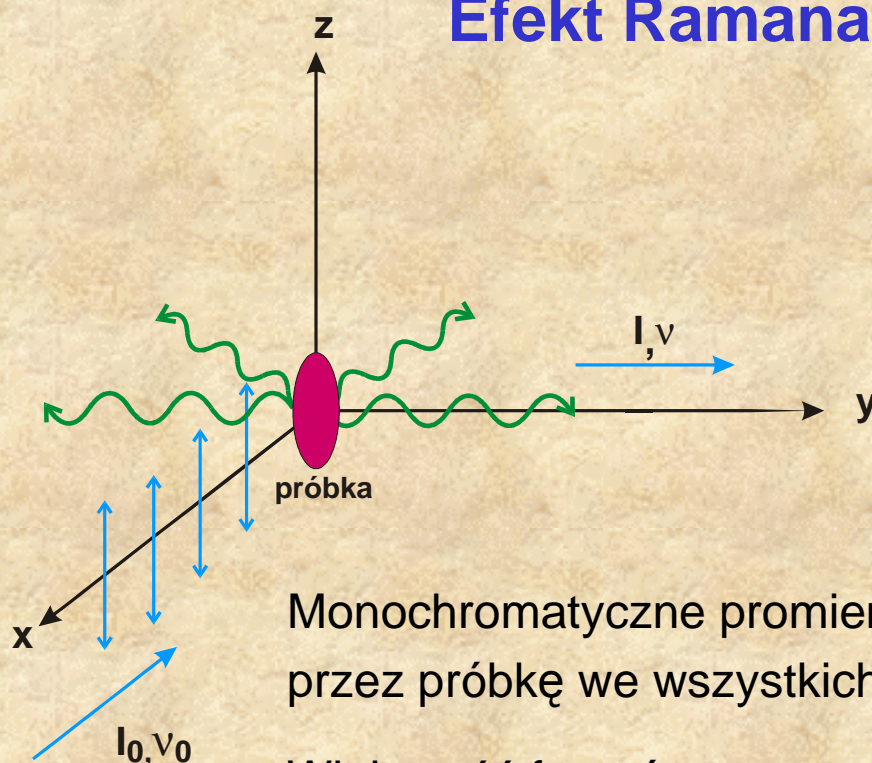


Spektroskopia ramanowska w badaniach powierzchni

Efekt Ramana (1922, CV Raman)



Chandra Shekhara Venketa Raman

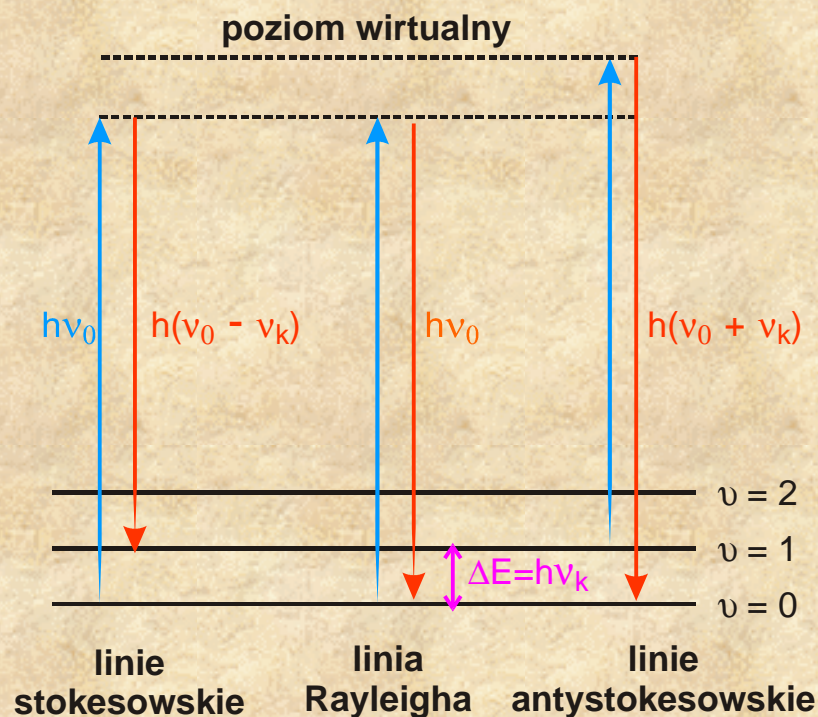


Monochromatyczne promieniowanie o częstotliwości ν_0 ulega rozproszeniu przez próbkę we wszystkich kierunkach.

Większość fotonów rozproszonych ma tę samą częstotliwość, co promieniowanie padające (**rozproszenie Rayleigha**); niewielka ich liczba (ok. 1 na 10^6) ulega nieelastycznemu rozproszeniu, wskutek czego ich częstotliwość jest różna od wyjściowej (**rozproszenie Ramana**).

Zmiana częstotliwości odpowiada różnicy energii poziomów oscylacyjnych cząsteczki rozpraszającej.

Mechanizm rozproszenia ramanowskiego



$$\frac{I_{anty}}{I_{stock}} = \frac{(\nu_0 + \nu_k)}{(\nu_0 - \nu_k)} e^{-\frac{h\nu_k}{kT}} \approx e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}$$

Reguła wyboru :

Tylko te drgania, które powodują zmianę polaryzowalność cząsteczki, dają sygnał w widmie ramanowskim.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_{Q_k=0} \neq 0$$

Natężenie promieniowania rozproszonego ramanowsko w jednostkowym kącie bryłowym:

$$I_{mn} = \text{const} (\nu_0 - \nu_{mn})^4 I_0 \sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2$$

gdzie: I_{mn} - natężenie promieniowania rozproszonego, związanego z przejściem między stanami oscylacyjnymi m i n

ν_0, I_0 - częstość i natężenie promieniowania padającego

ν_{mn} - częstość odpowiadająca różnicy energii poziomów m i n

$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}$ - składowa $\rho\sigma$ ($\rho, \sigma \equiv x, y, z$) tensora rozpraszania ramanowskiego dla przejścia $m \rightarrow n$

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \sum_r \left(\frac{(M_\sigma)_{mr} (M_\rho)_{rn}}{E_r - E_m - h\nu_0} + \frac{(M_\rho)_{mr} (M_\sigma)_{rn}}{E_r - E_n - h\nu_0} \right)$$

E_r, E_m, E_n - energia stanu pośredniego, wyjściowego i końcowego poziomu oscylacyjnego

$(M_\rho)_{mr}$ - składowa ρ momentu przejścia między stanami m i r

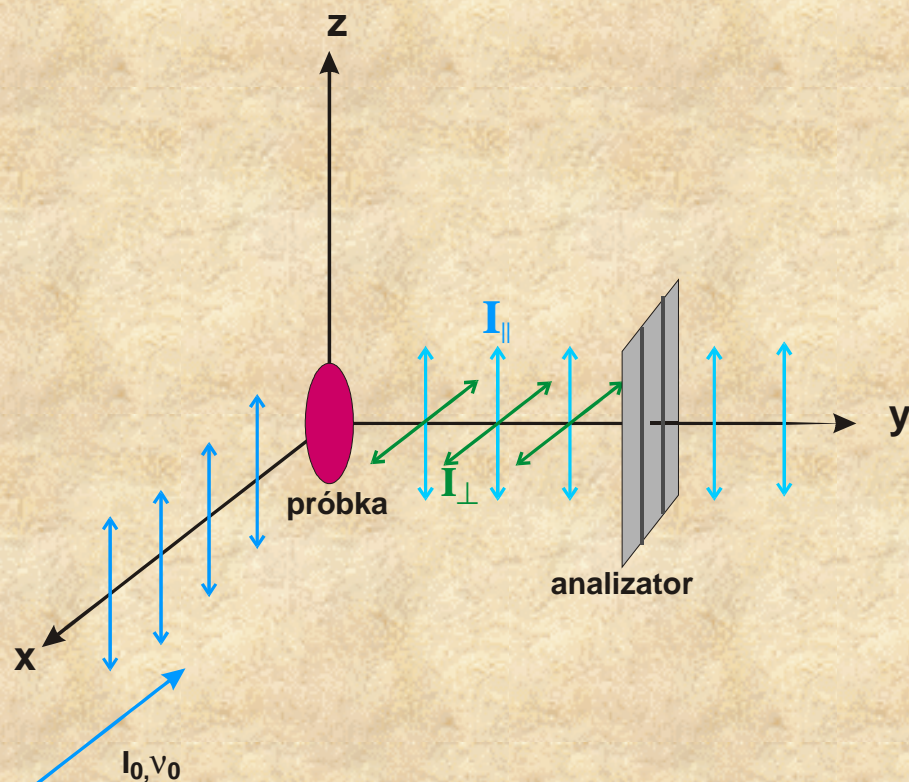
Dużą intensywność promieniowania rozproszonego ramanowsko zapewniają duże wartości ($\nu_0 - \nu_{mn}$) \Rightarrow promieniowanie wzbudzające powinno mieć wysoką energię (na tyle jednak niską, aby nie spowodować degradacji próbki).

$\nu_0 \gg \nu_{mn} \Rightarrow$ promieniowanie wzbudzające musi być ściśle monochromatyczne

Idealne źródło promieniowania - laser emitujący promieniowanie z zakresu widzialnego lub bliskiego nadfioletu

Typ lasera	Długość emitowanej fali [nm]
Ar	451,9 – 514,5
HeNe	632,8
Nd ³⁺ : szkło	1060
Nd ³⁺ : YAG	1064

Polaryzacja pasm ramanowskich



Stopień depolaryzacji:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

$\rho = 0$ - pasmo spolaryzowane

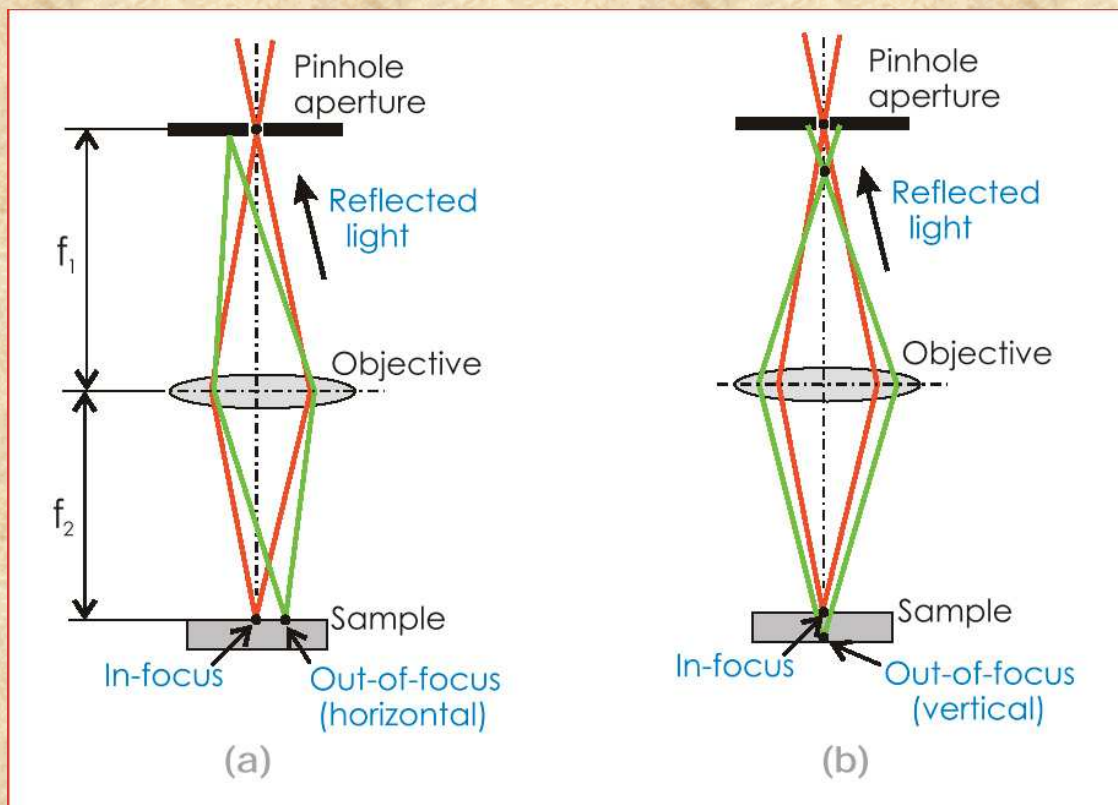
$0 < \rho < 0,75$ - pasmo częściowo spolaryzowane

$\rho = 0,75$ - pasmo zdepolaryzowane

Drgania pełnosymetryczne zachowują pierwotną polaryzację światła $\Rightarrow \rho = 0$

Drgania asymetryczne powodują pojawienie się w świetle rozproszonym składowej spolaryzowanej prostopadle do płaszczyzny polaryzacji światła padającego $\Rightarrow \rho \neq 0$

Konfokalna mikroskopia ramanowska - zasada działania



Princeton Instruments: Confocal Raman Microscopy

Konfokalny mikroskop ramanowski umożliwia rejestrację widma bardzo niewielkiego ($\approx 1\mu\text{m}^2$), precyzyjnie wybranego fragmentu powierzchni próbki

Konfokalna mikroskopia ramanowska doskonale sprawdza się jako nieinwazyjna metoda analityczna, umożliwiającą pomiary *in situ* oraz *in vivo*.

Stosowana powszechnie w archeologii, analizie dzieł sztuki, diagnostyce medycznej, chemii sądowej.

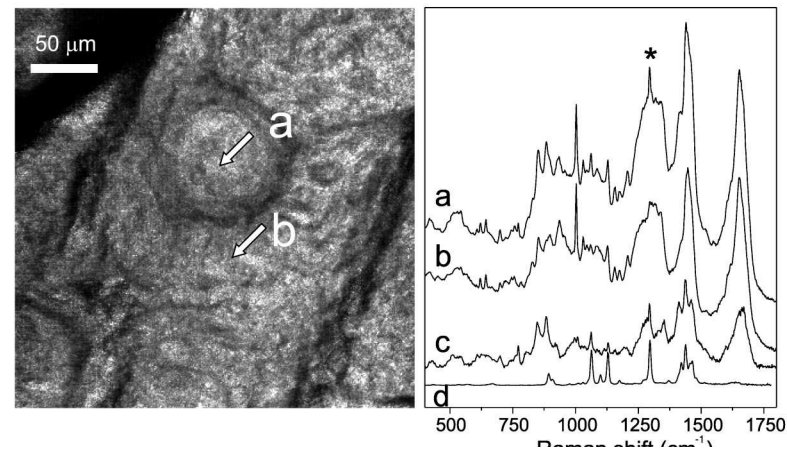
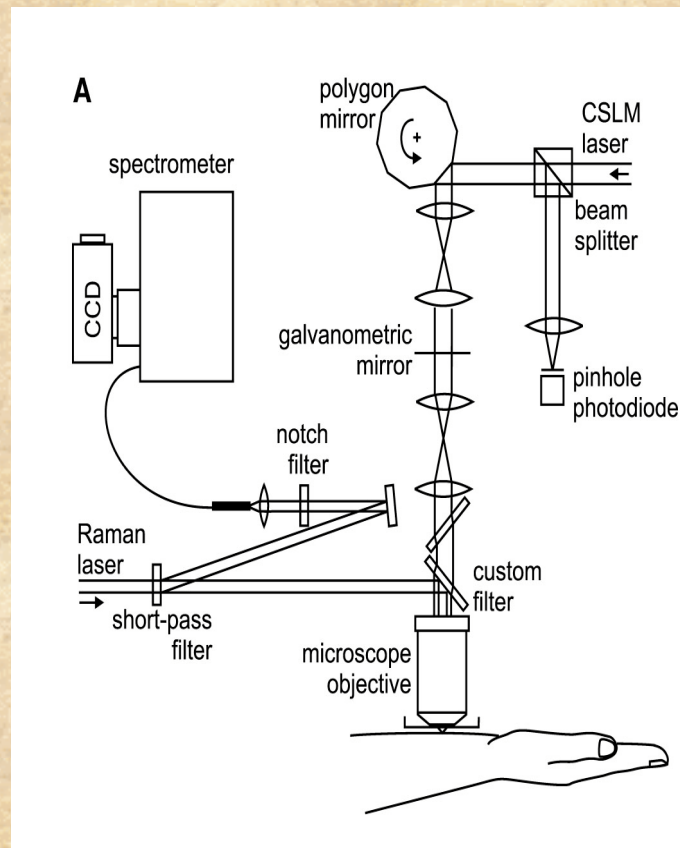


FIGURE 5 In vivo confocal image and Raman spectroscopy of a sebaceous gland on the lower forearm, 15 μm below the skin surface. The arrows (left) mark the spots from which the Raman spectra were obtained. The asterisk marks the prominent Raman band of lipid at 1296 cm^{-1} . (a, right) Raman spectrum measured in the sebaceous gland. (b, right) Raman spectrum measured outside the gland. (c, right) Difference spectrum (a minus b). (d, right) In vitro Raman spectrum of palmitic acid.

Badania pigmentów użytych do sporządzenia papirusów

L.Burgio, R.J.H.Clark, J.Raman Spectroscopy 31, 395, (2000)



Plate 1. Papyrus no. 3, 'Lotus Flower'



Plate 3. The Petrie Museum funerary papyrus (13th century B.C.)

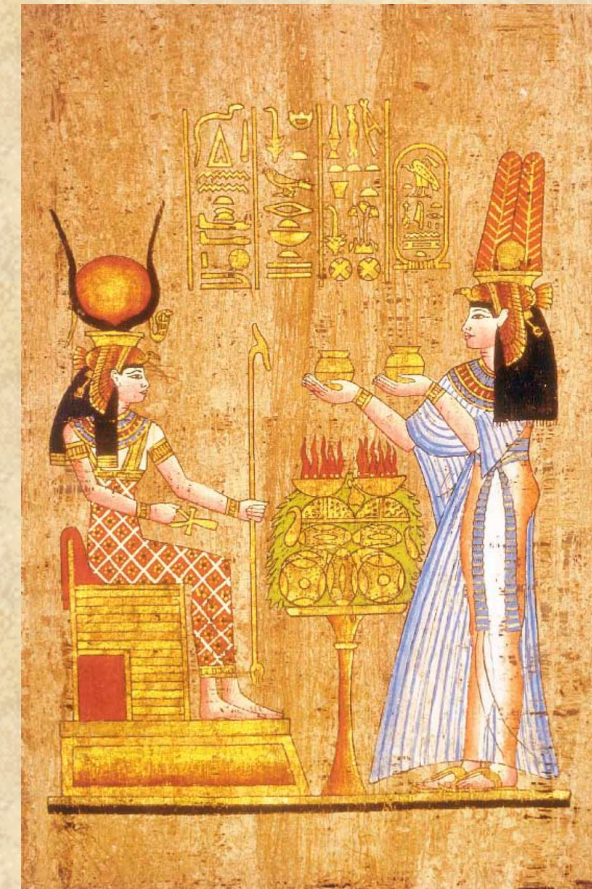


Plate 2. Papyrus no. 4, 'Nefertari'

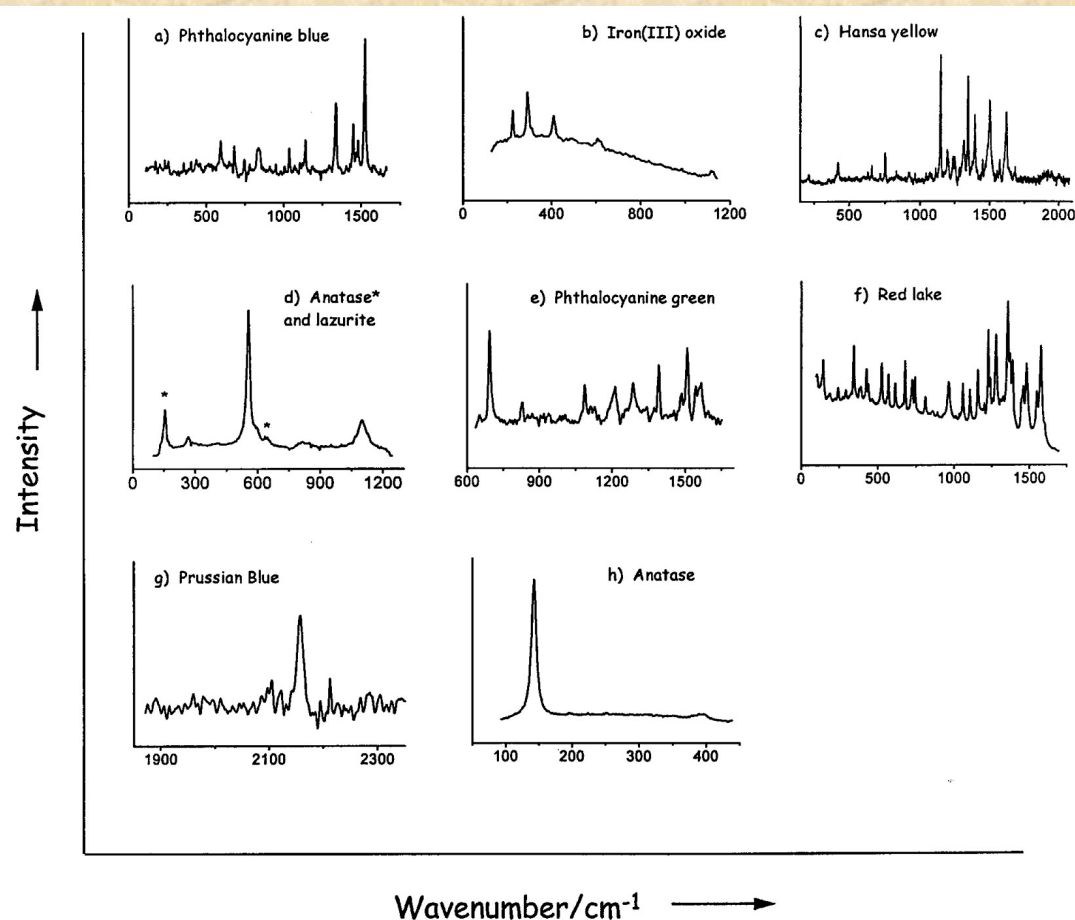


Figure 1. Raman spectra of pigments found on the six modern Egyptian papyri: (a) a blue crystal from Cleopatra's crown in papyrus 1, 'Cleopatra' (Dilor, $\lambda_0 = 514.5$ nm, power 0.5 mW); (b) a dull red crystal from the papyrus 1, 'Cleopatra' (Renishaw, $\lambda_0 = 781.4$ nm, power 2 mW); (c) a yellow crystal from a green area in the papyrus 2, 'Ramses' (Dilor, $\lambda_0 = 514.5$ nm, power 0.5 mW); (d) blue and white mixture on the papyrus 3, 'Lotus Flower' (Dilor, $\lambda_0 = 514.5$ nm, power 0.5 mW); (e) a green crystal on the papyrus 3, 'Lotus Flower' from Ramses' necklace (Dilor, $\lambda_0 = 514.5$ nm, power 0.5 mW); (f) a red crystal from the papyrus 3, 'Lotus Flower' (Renishaw, $\lambda_0 = 781.4$ nm, power 2 mW); (g) a blue crystal from Nefertari's dress in papyrus 4, 'Nefertari' (Dilor, $\lambda_0 = 514.5$ nm, power 1.5 mW); (h) a white crystal from Nefertari's dress in the papyrus 4, 'Nefertari' (Dilor, $\lambda_0 = 647.1$ nm, power 0.5 mW).

Widma uzyskane metodą mikroskopii ramanowskiej pozwoliły zidentyfikować pigmenty obecne w badanych papiirusach.

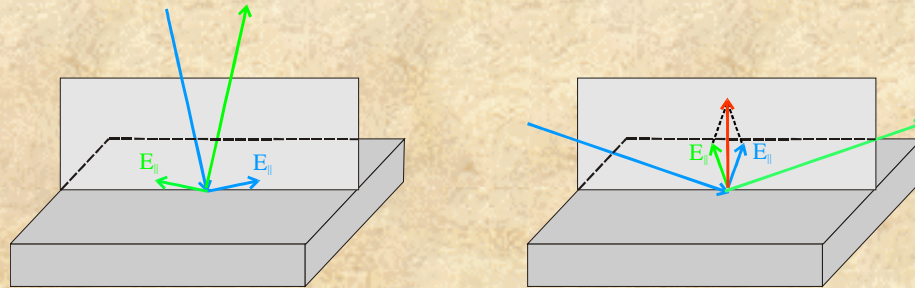
Większość tych pigmentów odkryto dopiero w ostatnich stuleciach, co jednoznacznie wskazuje na stosunkowo młody wiek tych „zabytków”.

Rozproszenie ramanowskie w cienkich filmach

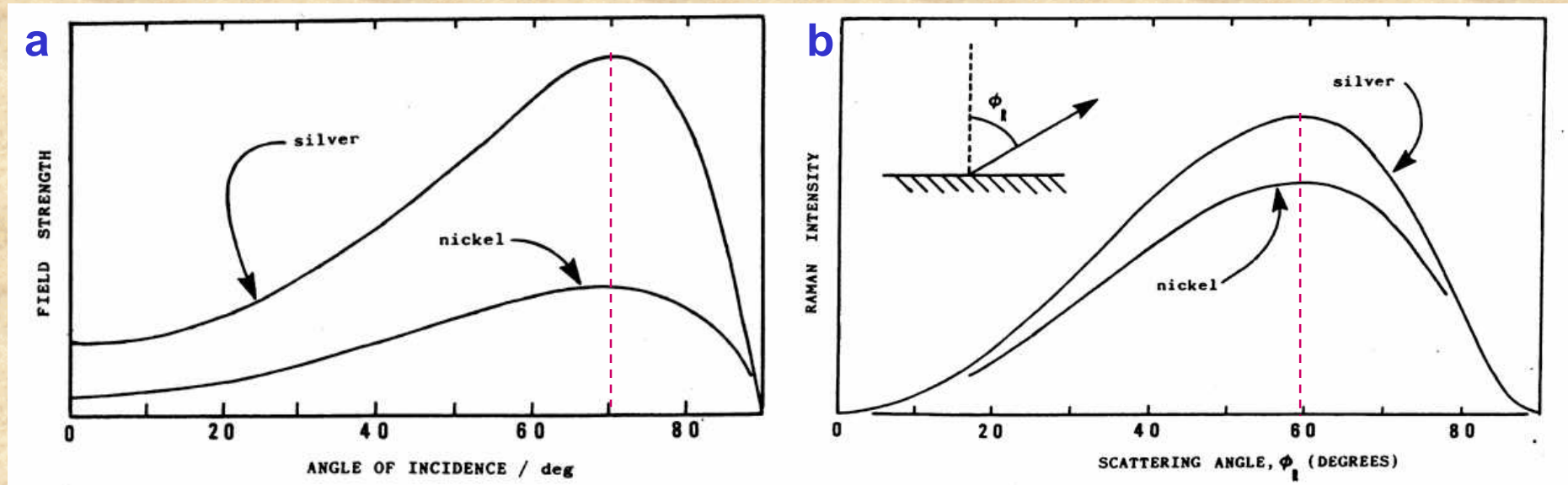
- ♦ Zasadniczy problem - niewielka intensywność promieniowania rozproszonego ramanowsko ulega dodatkowemu obniżeniu o kilka rzędów wielkości wskutek zmniejszenia liczby oddziałujących z promieniowaniem cząsteczek.
- ♦ Wzmocnienie chemiczne - w przypadku wielu cząsteczek ich przekrój czynny na rozproszenie ramanowskie wyraźnie się zwiększa wskutek adsorpcji na powierzchni metalu.
- ♦ Wzmocnienie pola elektrycznego - złożenie fali padającej i odbitej pozwala uzyskać zwiększone natężenie pola elektrycznego oddziałującego na próbkę (metoda zewnętrznego lub całkowitego wewnętrznego odbicia)

Rozproszenie ramanowskie w cienkich filmach - metoda zewnętrznego odbicia

Warunki wzmocnienia amplitudy pola elektrycznego przy powierzchni metalicznej są podobne, jak w metodzie RAIRS: światło wzbudzające powinno być spolaryzowane w płaszczyźnie padania oraz padać na powierzchnię odbijającą pod dużym kątem

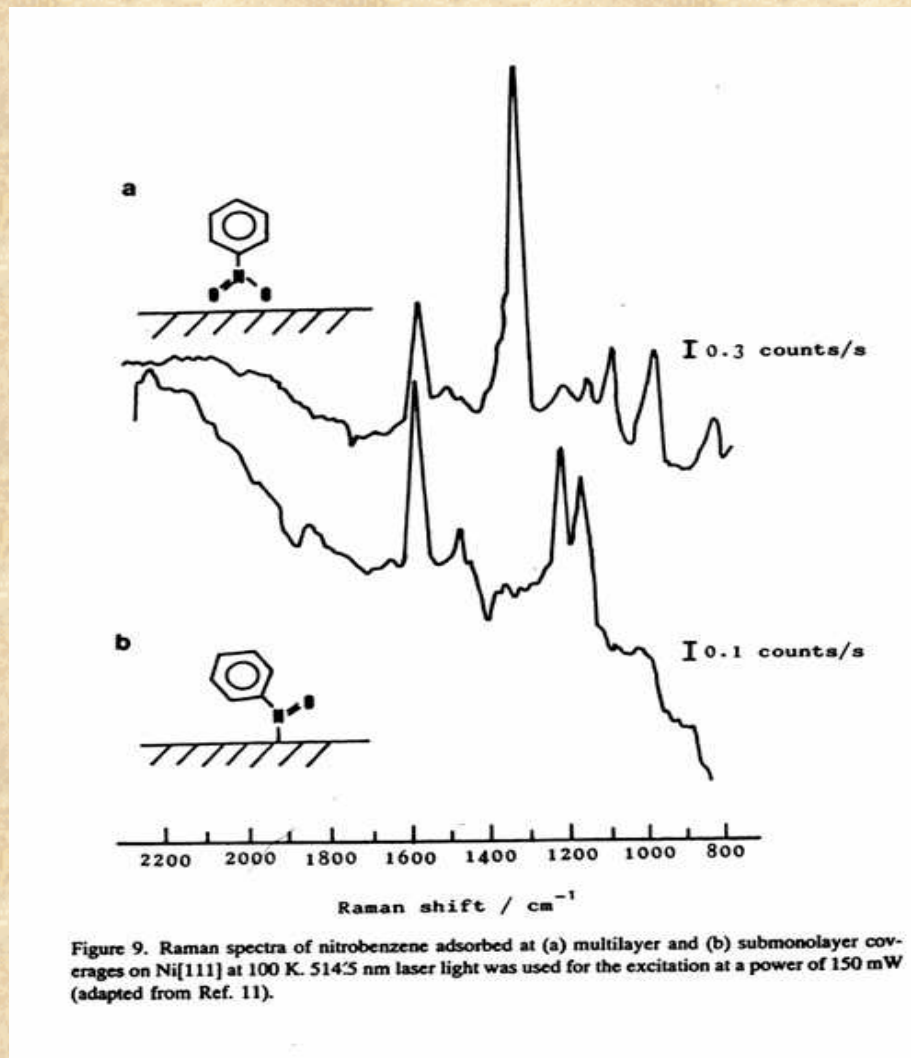


Zależność natężenia pola wzbudzonego od kąta padania wiązki (a)
oraz intensywności światła rozproszonego od kąta rozproszenia (b)



Optymalne warunki dla uzyskania widm ramanowskich metodą zewnętrznego odbicia to zastosowanie spolaryzowanej w płaszczyźnie padania wiązki laserowej, która skierowana jest na powierzchnię pod kątem ok. 70° oraz rejestracja wiązki rozproszonej pod kątem ok. 60°

Adsorpcja nitrobenzenu na Ni



Rejestracja widm ramanowskich metodą zewnętrznego odbicia daje najlepsze rezultaty w przypadku silnie rozpraszających cząsteczek osadzonych na gładkiej powierzchni metalicznej.

Zastosowanie głównie do badań adsorpcji na powierzchni metalu (np. elektrody).

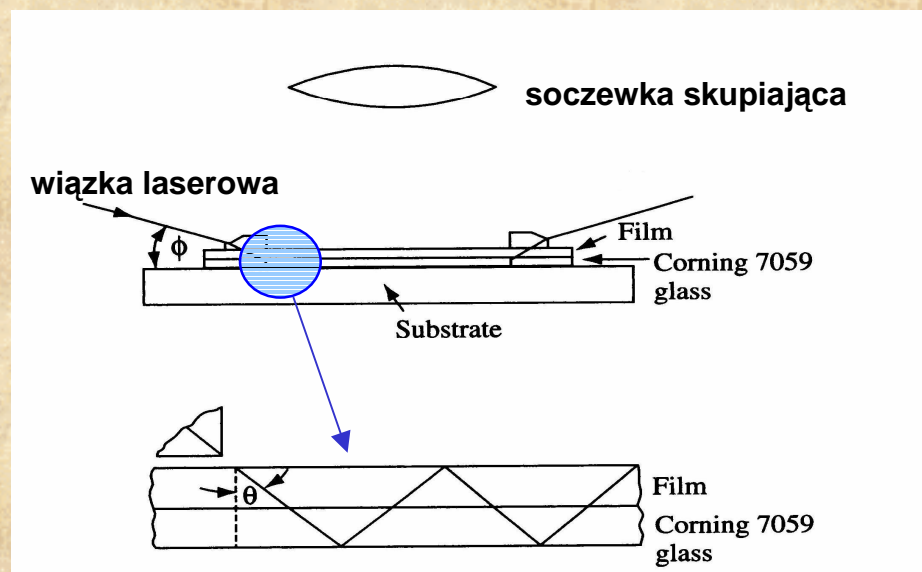
Rozproszenie ramanowskie w cienkich filmach - metoda całkowitego wewnętrznego odbicia (fallowody)

Głębokość penetracji (d_p) fali stojącej wygenerowanej na powierzchni odbijającej,

$$d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi \sqrt{(\sin^2 \theta - n_{21}^2)}}$$

jest w spektroskopii ramanowskiej kilkakrotnie mniejsza, niż w ATR -
rejestrowane widmo pochodzi z warstwy o grubości rzędu kilku μm

Wzmocnienie intensywności promieniowania rozproszonego uzyskuje się poprzez wielokrotne odbicie wiązki wewnątrz materiału badanego. Metoda umożliwia rejestrację widm cienkich filmów (o grubości nawet poniżej $1\mu\text{m}$) na przezroczystej powierzchni



Zalety spektroskopii ramanowskiej

- ♦ metoda komplementarna do spektroskopii w podczerwieni
- ♦ mniejsza, niż w IR, długość fali światła wzbudzającego pozwala uzyskać lepszą rozdzielczość przestrzenną sygnału
- ♦ widmo ramanowskie jest łatwiejsze do interpretacji od widma podczerwonego - praktycznie brak nadtonów i pasm kombinacyjnych, łatwa identyfikacja drgań pełnosymetrycznych
- ♦ woda, która bardzo silnie absorbuje promieniowanie IR, daje bardzo słabe pasmo w widmie ramanowskim - możliwość rejestracji *in situ* widm układów zawierających wodę (np. membrany biologiczne, powierzchnia elektrod w kontakcie z elektrolitem)
- ♦ możliwość zredukowania rozmiarów aparatury - przenośne spektrometry ramanowskie

Problemy spektroskopii ramanowskiej

- ♦ mała, w porównaniu z IR, czułość metody - możliwość rejestracji widm tylko silnie rozpraszających cząsteczek
- ♦ fluorescencja barwnych próbek