

ZÁKLADY VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE

Ramanova spektrometrie



Ramanova spektrometrie

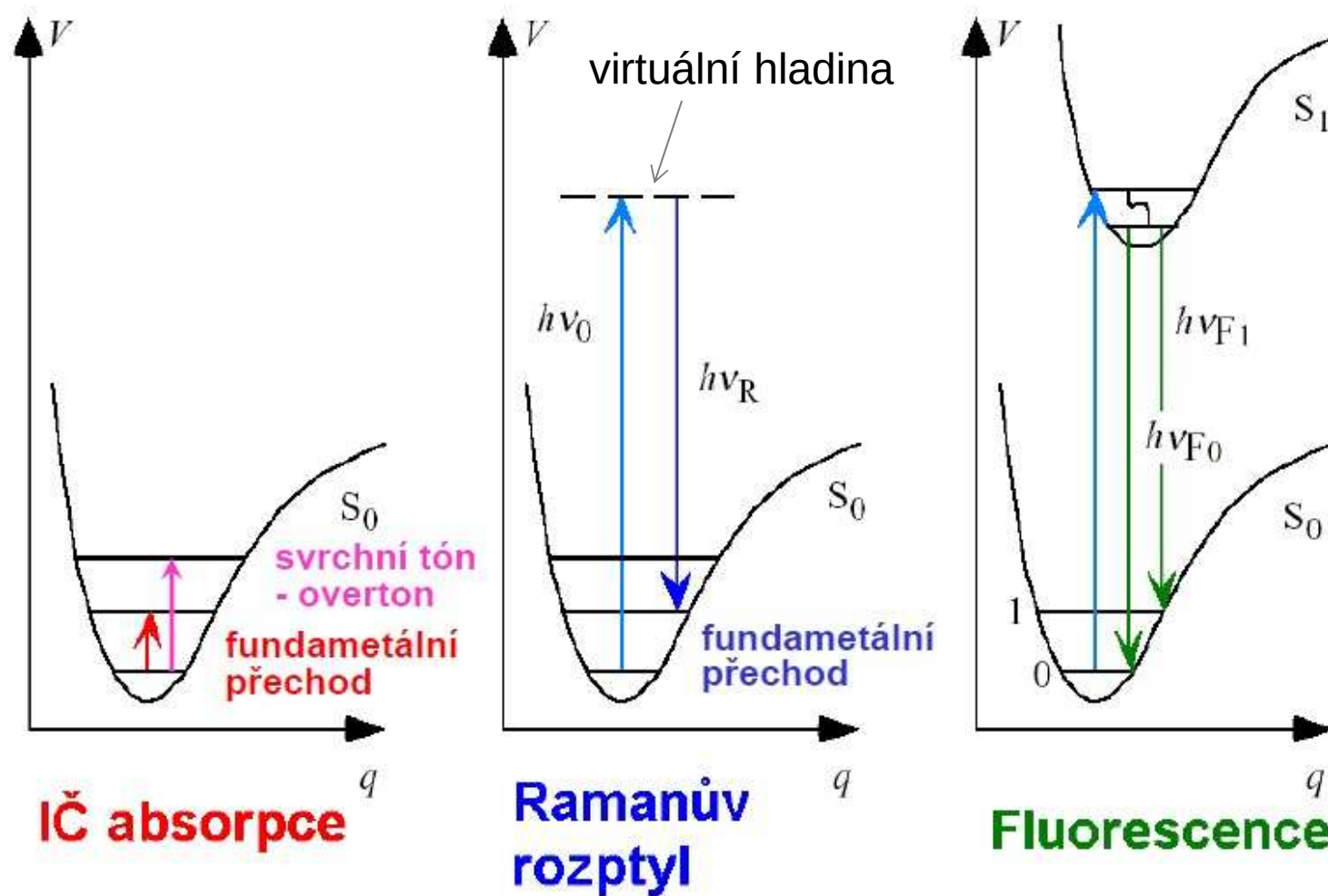
- Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888 – 1970)



- A New Type of Secondary Radiation
- C.V.Raman, K.S.Krishan, Nature, 121(3048), 501, March 31, 1928
- Nobelova cena za fyziku 1930

Podstata Ramanovy spektrometrie

- rozptýlený foton má odlišnou energii oproti dopadajícímu



Podstata Ramanova jevu

■ Ramanův jev

zářivý dvoufotonový přechod mezi 2 stacionárními vibračními stavy molekuly, jejichž energie jsou E_1 a E_2 ,
vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci,

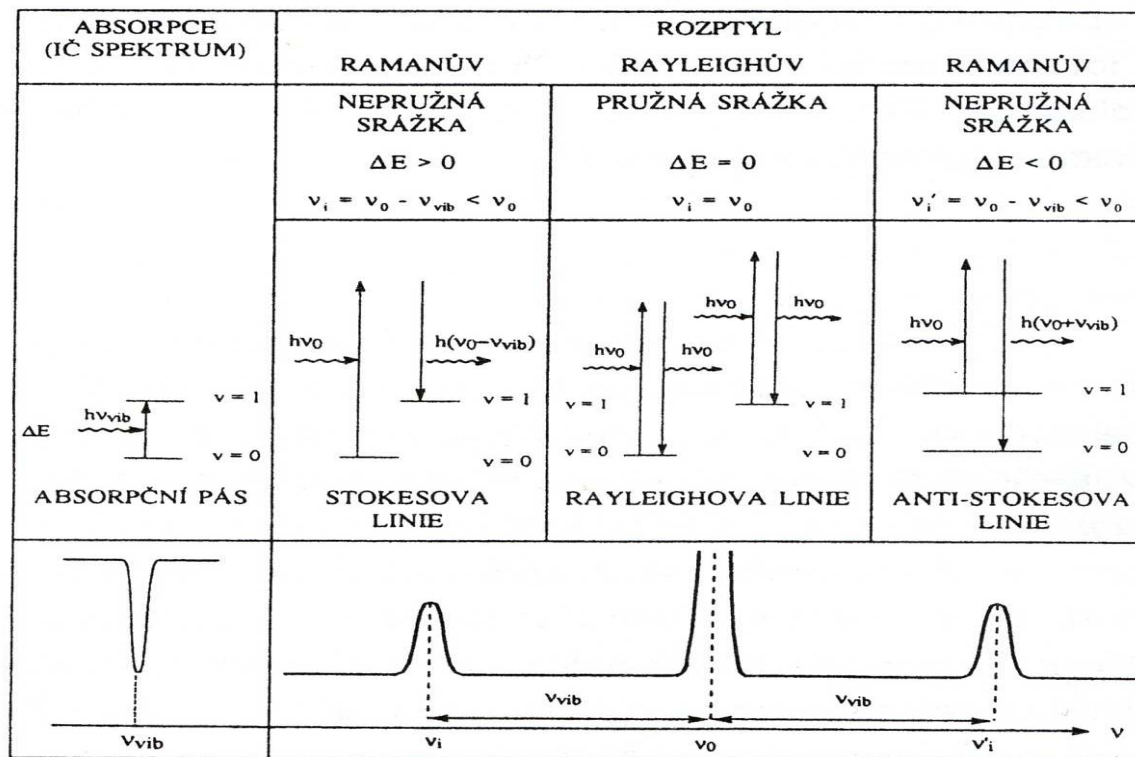
$$\nu_0 \rangle \frac{|E_2 - E_1|}{h},$$

provázený vyzářením rozptýleného fotonu o energii

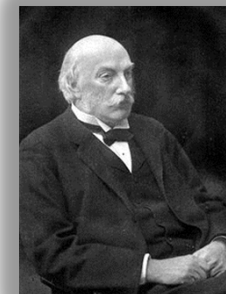
$$h \cdot \nu_R = h \cdot \nu_0 \pm (E_2 - E_1), \text{ kde } h \cdot \nu_{vib} = E_2 - E_1$$

- rozdíl mezi frekvencí rozptýleného a budícího záření $\Delta\nu$ je **Ramanův posun**

Schéma Ramanova jevu



- antiStokes = zrcadlový obraz Stokes
- Stokes $\Rightarrow$ přechod na vyšší hladinu
- antiStokes $\Rightarrow$ přechod z vyšší hladiny na základní – méně pravděpodobné – menší intenzita
- vše dohromady – **RAMANOVO SPEKTRUM**



Lord Rayleigh (1842 – 1919)
Nobelova cena za fyziku 1904

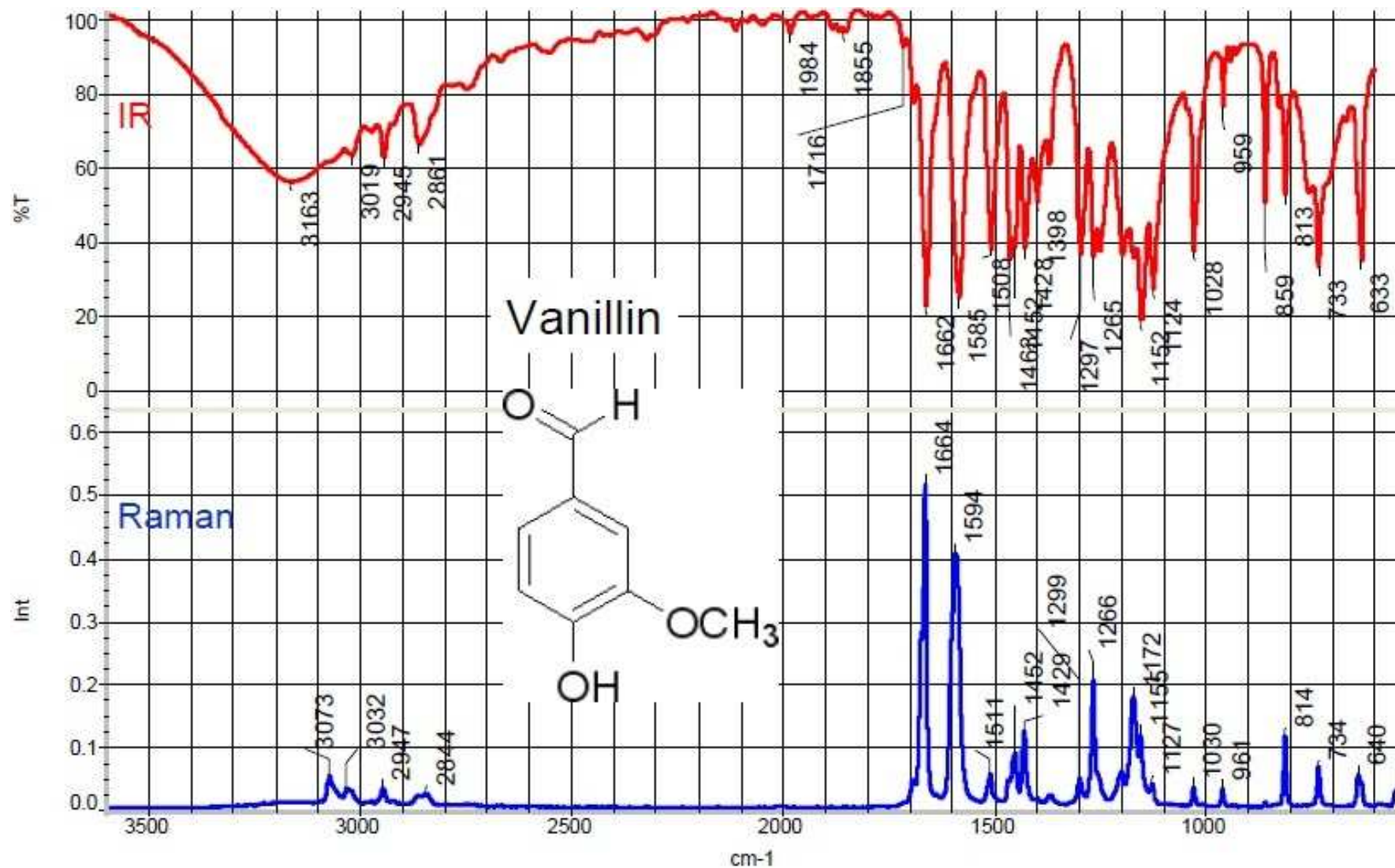
Základní podmínky

- výběrové pravidlo – změna polarizovatelnosti během vibrace

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$$

- splňují symetrické vibrace – neaktivní v IČ, ale aktivní v Ramanu
- vibrační frekvence jsou nezávislé na tom, zda se studují Infračervenou nebo Ramanovou spektrometrií, avšak intenzity spektrálních linií jsou odlišné
- v Ramanově spektrometrii je intenzita pásů úměrná druhé mocnině změny polarizovatelnosti
- v IČ spektrometrii druhé mocnině změny dipólového momentu

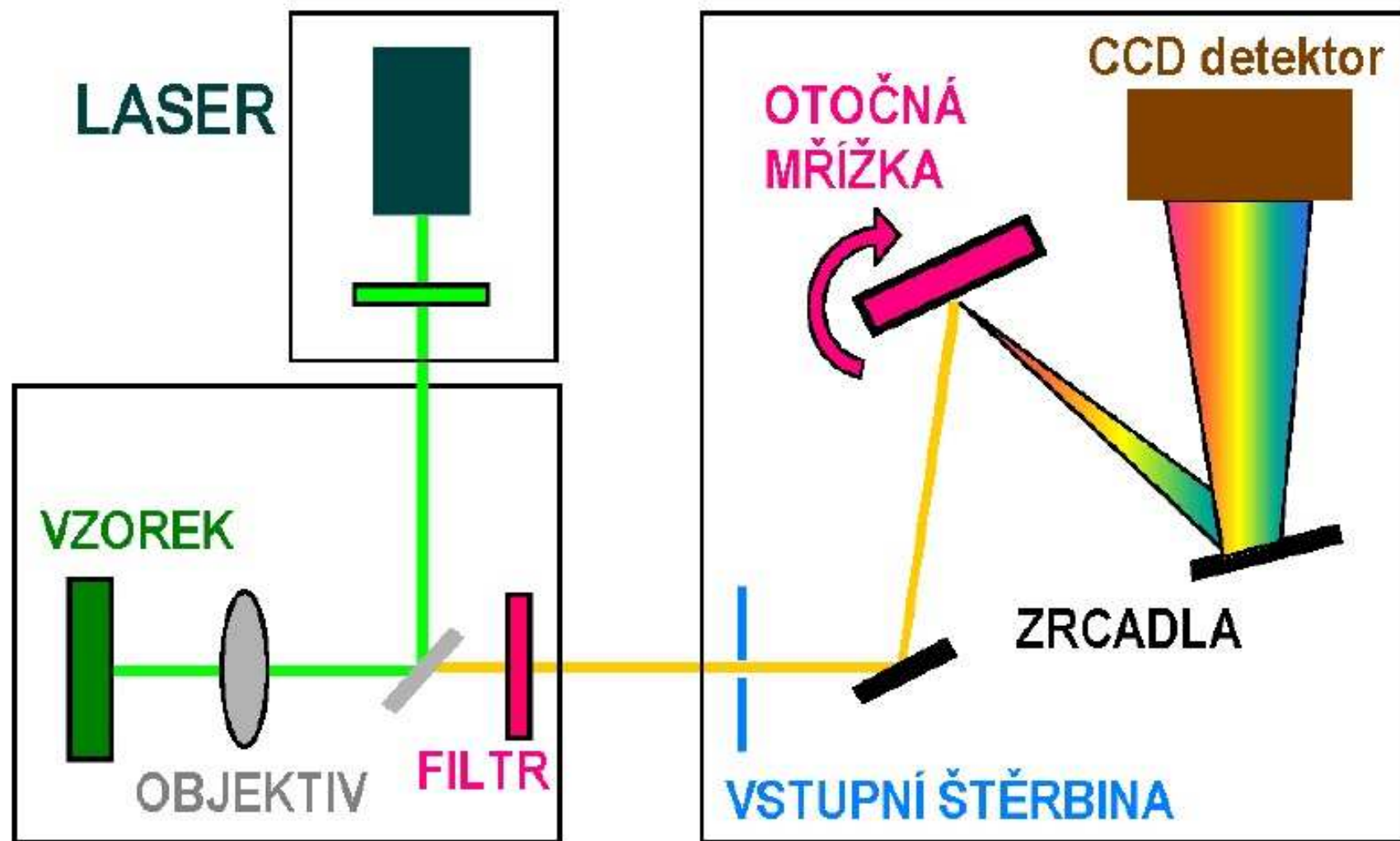
Porovnání IČ a Ramanovy spektrometrie



Výhody Ramanovy spektrometrie

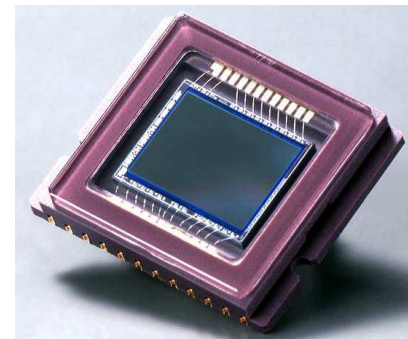
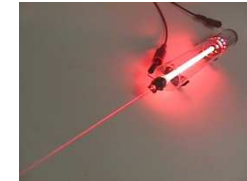
- měření ve vodném prostředí
 - ⇒ nízká intenzita Ramanova rozptylu pro vodu
 - ⇒ používané optické materiály nejsou citlivé na vlhkost
- měření ve skleněných nádobách
- skelná vláknová optika
- minimální požadavky na úpravu pevných vzorků
- intenzivní pásy symetrických vibrací (-C=C-, -N=N-, -S-S-)
- materiály:
 - ⇒ anorganické – korozní vrstvy, amorfní uhlík, diamanty
 - ⇒ organické – supramolekulární systémy
 - ⇒ polymery – fotolabilní materiály
 - ⇒ biologické – in vitro, in vivo
 - ⇒ geologické – minerály, horniny
 - ⇒ archeologické

Schéma Ramanova disperzního přístroje



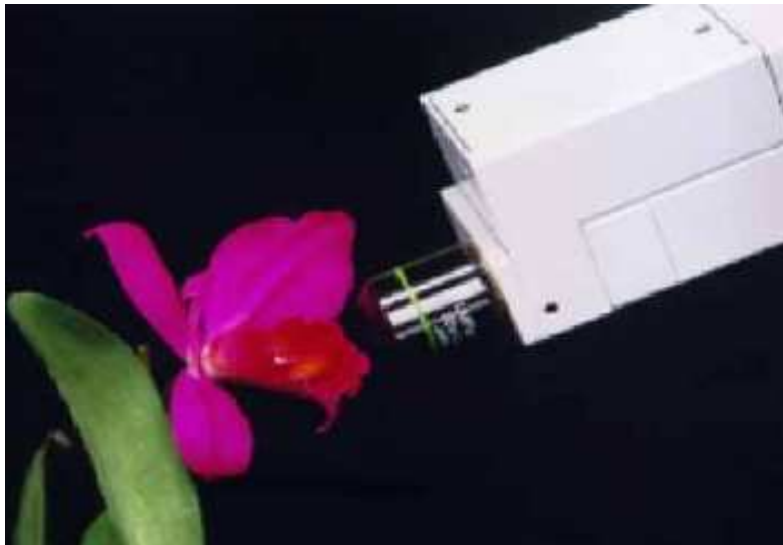
Části Ramanových spektrometrů

- zdroj záření
 - ⇒ Slunce, rtuťová výbojka
 - ⇒ LASERY – monochromatické, koherentní (např. He-Ne 632,8 nm, Nd-YAG 1064 nm, Ar⁺, Kr⁺, diodové, barvivové)
- detekce světla
 - ⇒ oči, fotografické desky
 - ⇒ fotonásobiče
 - ⇒ CCD čipy
- excitační optika
- vzorkový prostor
- sběrná optika
- „odlišení“ záření o různé energii
- akviziční elektronika
- PC



Typy spektrometrů

- dnes i přenosné přístroje – „ruční“, mobilní
- stolní kompaktní spektrometry
- stolní spektrometry s volbou excitační vlnové délky
- stolní mikrospektrometry
- vědecké systémy
- průmyslové univerzální systémy
- jednoúčelové systémy

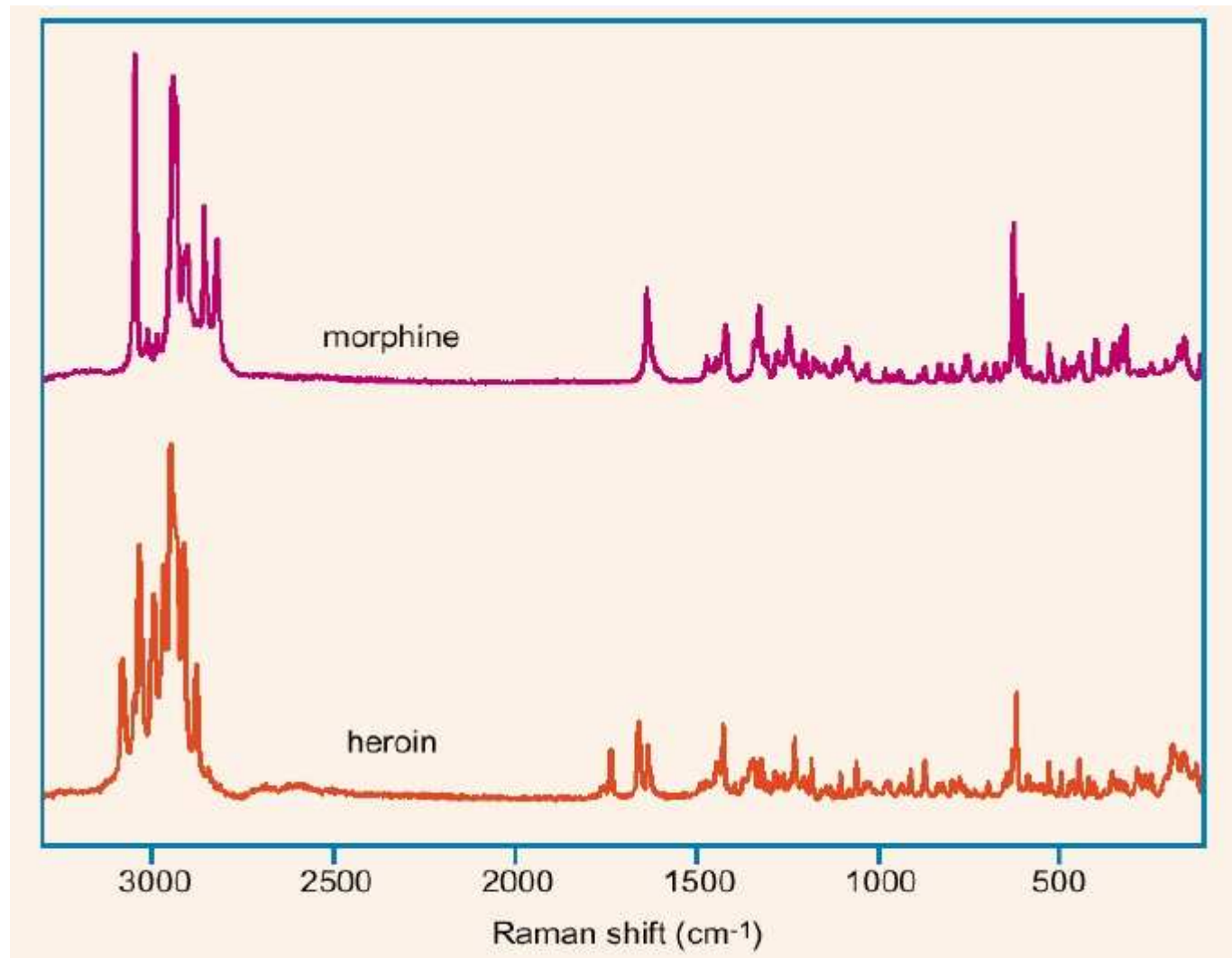


Speciální techniky Ramanovy spektrometrie

- rezonanční - **RR**
- povrchově zesílená - **SERS**
- rezonanční povrchem zesílená – **SERRS**
- fotoakustická - **PARS**
- hyperRaman
- koherentní anti-Stokes - **CARS**
- koherentní Stokes - **CSRS**

Příklad využití Ramanovy spektrometrie

- identifikace drog





DĚKUJI ZA POZORNOST

- **literatura**
- Matějka P., *Techniky měření a interpretace IČ a Ramanových spekter*, přednášky, VŠCHT Praha, Praha, 2009.
- Abrams Ch.B., *Program IR Tutor*, Perkin Elmer, 1993.
- Jandera P., *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů, Díl B – Molekulová spektroskopie v organické analýze*, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2006, str. 118.