

Raman spektroskoopia

Professor Jüri Krustok

juri.krustok@ttu.ee

<http://staff.ttu.ee/~krustok>

Ajalugu

- Avastati 1928. a nii Indias (Raman, Krishnan) kui ka NSVL (Landsberg, Mandelstam)
- 1928. a. märtsis ilmus India teadlaste artikkel "Nature"-s, aga esialgne eksperimendi tulemuste seletus oli vale.
- 1928. a. mais ilmus NSVL teadlaste artikkel, kus anti õige seletus.
- NSVL-is kasutati aastaid nime "**kombinatsioonhajumine**".

Millest selline nimi?



The Nobel Prize in Physics 1930

"for his work on the scattering of light and for the discovery of the effect named after him"



Sir Chandrasekhara Venkata Raman

India

Calcutta University
Calcutta, India

b. 1888
d. 1970

Valguse ja aine koosmõju

- Kui ainele lasta peale valgust, siis valgus võib neelduda, peegelduda või **hajuda**.
 - HAJUMINE võib olla:
 - Elastne (Rayleigh) $\rightarrow \lambda_{\text{hajunud}} = \lambda_{\text{langev}}$
 - Mitteelastne (Raman) $\rightarrow \lambda_{\text{hajunud}} \neq \lambda_{\text{langev}}$
 - **Valguse lainepikkus muutub Ramani hajumisel**

Elastne (Rayleigh) hajumine

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 N \alpha^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta)$$

Elastsel hajumisel sõltub hajumise intensiivsus pealelangeva valguse lainepikkusest λ ja ka hajumise nurgast θ

Mida sinisem on valgus, seda paremini hajutab!

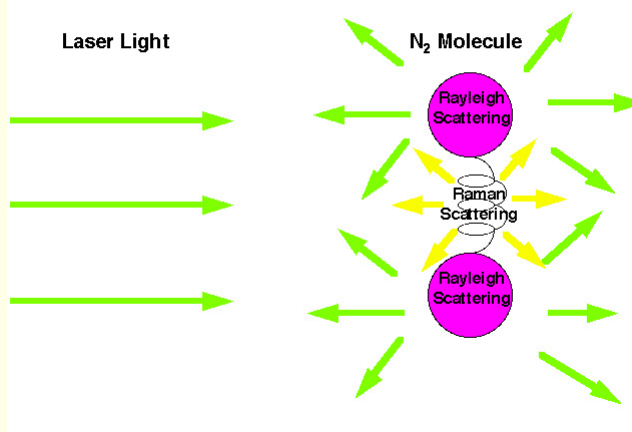
Sinine taevas- päikesekiirguse Rayleigh hajumine õhu molekulidel!

Udutuled peaks olema punasemad!

Raman vs. Rayleigh hajumine

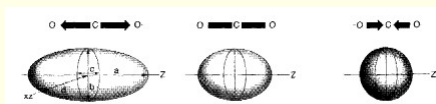
Ramani joonte intensiivsus on 10^7 korda nõrgem kui on laseri intensiivsus

Raman Scattering



Ramani efekti füüsika

- Ramani hajumise mehhanismid:
 - Molekulides: Molekuli sidemed võivad
 - venida
 - väänduda
 - deformeeruda teise tasandisse
 - Kristallides
 - Kasvavad võre võnkumised → genereeritakse nn. termooptilisi foononeid



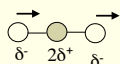
CO₂ molekuli venimine

Ramani ja FTIR võrdlus

FTIR

i. võnkemoodid

ii. Muutus dipoolmomendis



iii. Molekuli ergastamine kõrgemale

võnkeenergia nivoole

iv. Assümmeetrilised
võnkumised (aktiivsed)

Raman

võnkemoodid

Muutus polariseeritavuses



elektronpilve häirimine
sideme läheduses

sümmeetrilised võnkumised
(aktiivsed)

Raman hajumise füüsika

- Teatavasti Ramani hajumisspektrisse tekib lisaks laserijoonele ka uusi nõrku jooni, mille ringsagedused ω kujutavad endast kombinatsiooni langeva valguse ringsagedusest ω_0 ja molekulide võnkumis- ja pöörlemisiirete ringsagedustest ω_i .

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_i$$

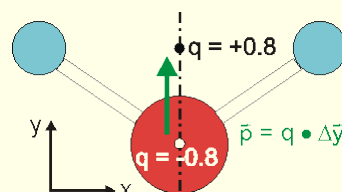
Raman hajumise füüsika

- Klassikalise elektromagnetiteooria kohaselt põhjustab väline valguslaine elektriväli \mathbf{E} molekuli dipoolmomendi muutuse.

$$P(t) = \alpha E(t) = \alpha E_0 \cos(\omega_0 t)$$

Siin α on molekuli polariseeritavus.

Dipoolmoment



Raman hajumise füüsika

- Üldjuhul sõltub α välise välja rakendamise suundadest ja seetõttu esitatakse tensorina. Lisaks sõltuvad α komponendid molekuli enda normaalvõnkumisest.

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

Raman hajumise füüsika

- Esimeses lähenduses on polariseeritavuse muutus võrdeline molekuli tuumakonfiguratsiooni hälbe tasakaaluasendist, viimast võib kirjeldada normaalkoordinaadiga mis sõltub ajast järgmiselt:

$$q_n = q_o \cos(\omega_n t)$$

kus ω_n tähistab n-dat molekuli omavõnkesagedust

Raman hajumise füüsika

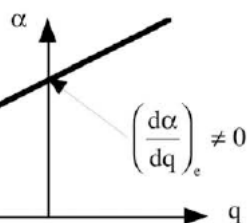
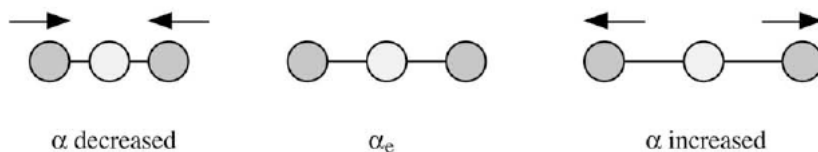
- Nüüd saame α välja kirjutada kui molekuli omavõnkumisest sõltuvat suurust

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_n q_n + \dots$$

α ostsilleerub molekuli omavõnkesagedusega ω_n .

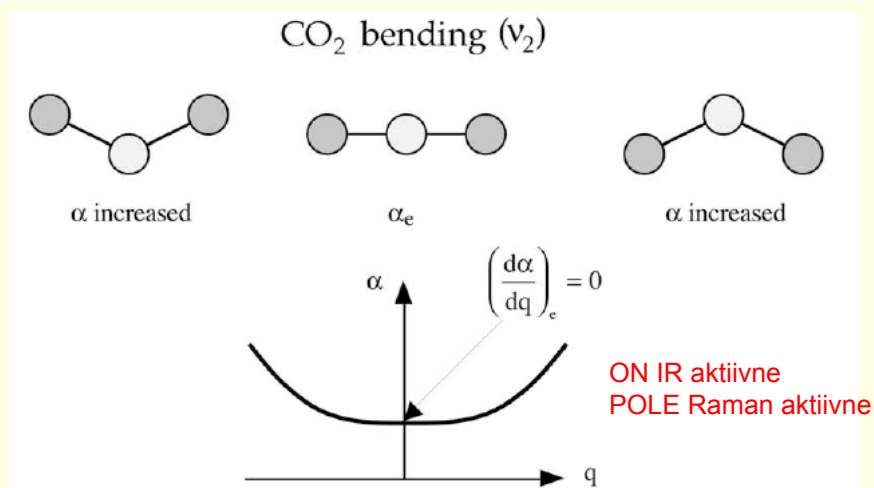
CO₂ molekuli näide

CO₂ symmetric stretch (ν_1)

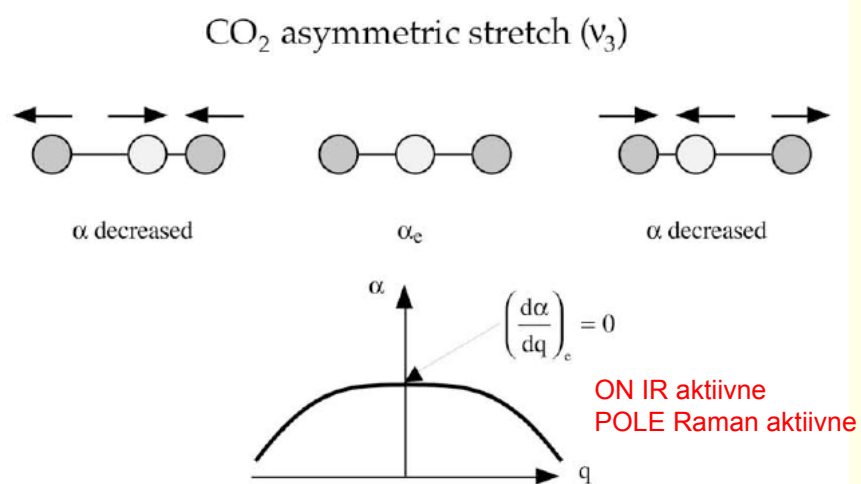


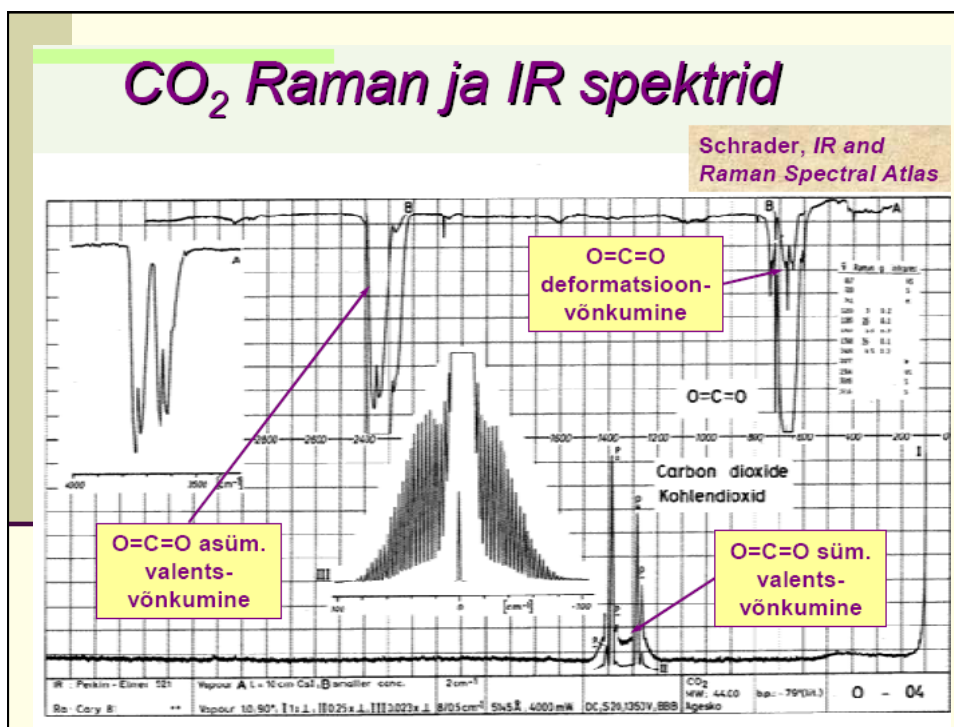
Pole IR aktiivne
ON Raman aktiivne

CO₂ molekuli näide



CO₂ molekuli näide





Raman hajumise füüsika

- Siis välise valguse poolt tulenev molekuli polarisatsiooni muutus ajas avaldub kokkuvõttes nii:

$$P(t) = \alpha E_o \cos(\omega_o t) = \alpha_o E_o \cos(\omega_o t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_o q_o \cos(\omega_m t) E_o \cos(\omega_o t)$$

See liige võngub pealelangeva valguse sagedusega- **elastne Rayleigh hajumine**

Selle liikme teisendame

Raman hajumise füüsika

- Teises liikmes sisaldub aga kahe koosinuse korrutis, mille võib avaldada kahe koosinuse summana:

$$P = \alpha_o E_o \cos(\omega_o t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_o q_o E_o [\cos(\omega_o + \omega_m)t + \cos(\omega_o - \omega_m)t]$$

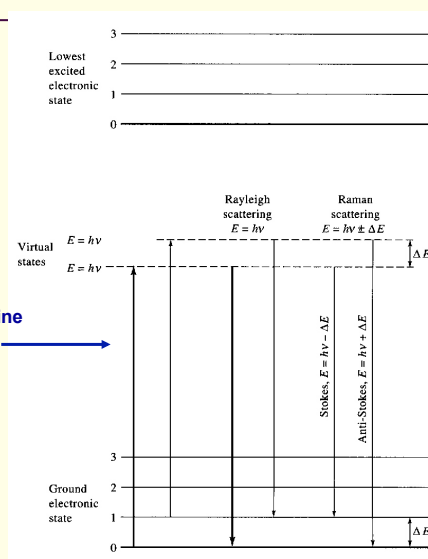
Anti-Stokes

Stokes

Virtuaalsed tasemed!!

Ramani teooria

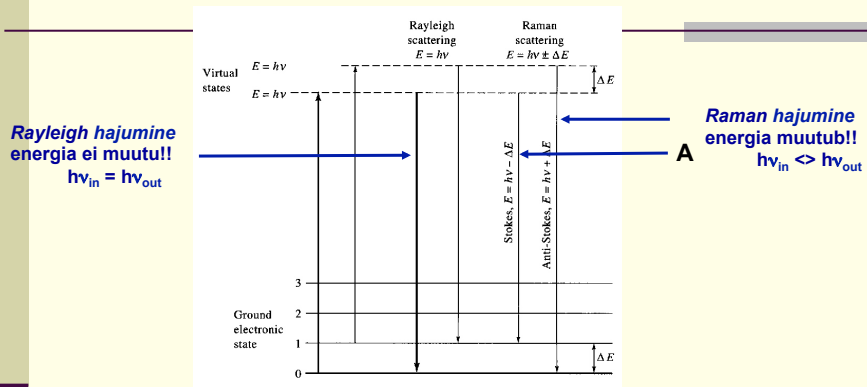
Välise footoni neeldumine molekulis



A Ergastatud elektrontasemetel ei toimu mingeid muutusi

A Lõpmatu arv virtuaalseid tasemeid

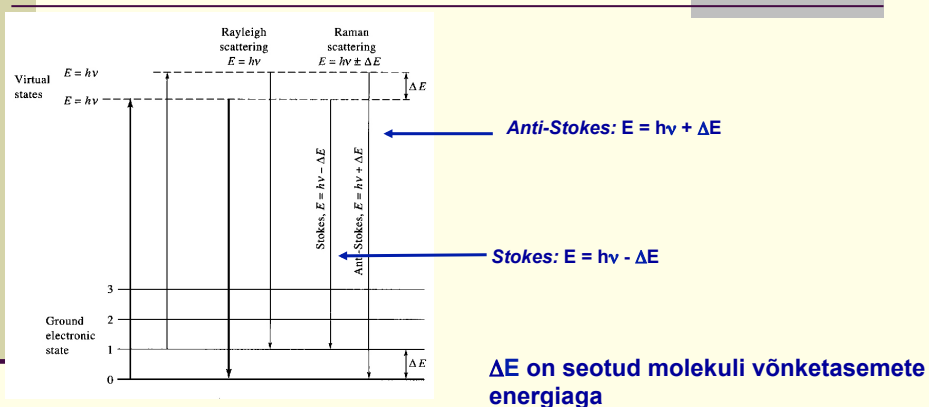
Ramani teooria



Elastne hajumine: footoni ja molekuli kokkupuutes footoni energia ei muutu

Mitteelastne hajumine: footoni ja molekuli kokkupuutes footoni energia muutub

Ramani teooria



Raman spektroskoopia: lainearvud

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 0.12397 \text{ meV}$$

Spektrites siis energeetiline KAUGUS laserijoonest!!

Ramani hajumise spekter

Ramani spektris näeme:

1. Rayleigh piiki ($\Delta E=0$)
2. Anti-Stokes jooni, kus energia on suurenenud, s.t. $\Delta E < 0$
3. Stokesi jooni, kus energia on vähenenud, s.t. $\Delta E > 0$

Üldiselt registreeritakse alati Stokesi jooni, kus energia väheneb ja seega lainepikkus on SUUREM kui laseri lainepikkus.

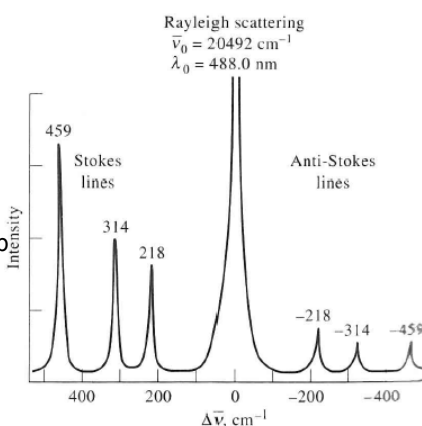
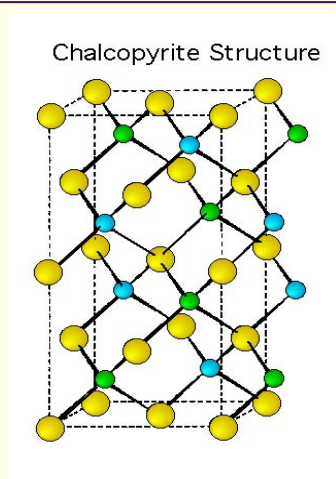


Figure 18-1. Spectrum of CCl₄, using an Ar⁺ laser at 488 nm.

Molekulid ja kristallid

- Molekulides – molekuli võnkumised
- Kristallides- kristallvõre võnkumiste moodid
- Kristallvõre moodid sõltuvad kristallvõre sümmeetriast, aatomite massidest ja sidemete tugevusest aatomite vahel

Kalkopüriit



CuInSe_2
 CuInS_2
 CuGaSe_2
jt

Kalkopüriitide moodid

- Kalkopüriit $A^{\text{III}}B^{\text{II}}C_2^{\text{VI}}$ kristallis on 8 aatomit ühikrakus. Tema võnkespektris on 24 võnkemoodi:
 $1A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E$,
 kus E-moodid on kahekordselt kõdunud.

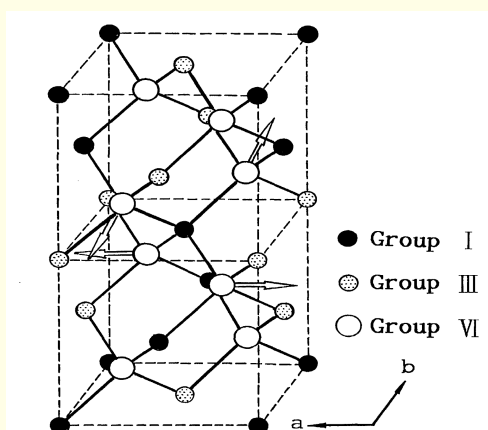
Moodid jagunevad 3 akustilisse ($B_2 + E$) ja 21 optilisse ($1A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$) harusse.

Kui 2 mitteaktiivset moodi ($2A_2$) välja arvata, siis eksisteerib 22 Raman aktiivset moodi:

$$1A_1 + 3B_1 + 3B_2(\text{LO}) + 3B_2(\text{TO}) + 6E(\text{LO}) + 6E(\text{TO}).$$

- A_1 mood domineerib peaaegu alati Raman spektrites, kuna ta on seotud anionide liikumisega, kui katioonid on paigal.
- B_1 mood on seotud katioonide liikumisega, B_2 ja E moodid on seotud kõikide aatomite kombineeritud liikumisega.

A_1 mood kalkopüriitides



Kõige intensiivsem Raman joon!!

A_1 sagedused kalkopüriitides

Table I. Raman-scattering properties of I-III-VI₂ group compounds.

Material	\bar{M}	$(M^{VI})^{-1/2}$	$\left(\frac{M^I + M^{III}}{2}\right)^{-1/2}$	Frequency of A_1 mode (cm^{-1})
CuGaS ₂	49.35	0.1766	0.1225	312
CuGaSe ₂	72.80	0.1125	0.1225	187
CuGaTe ₂	97.12	0.0885	0.1225	136
CuInS ₂	60.62	0.1766	0.1059	293
CuInSe ₂	84.07	0.1125	0.1059	175
CuInTe ₂	108.39	0.0885	0.1059	127
AgGaS ₂	60.43	0.1766	0.1061	295
AgGaSe ₂	83.88	0.1125	0.1061	175
AgGaTe ₂	108.20	0.0885	0.1061	130
AgInS ₂	71.70	0.1766	0.0948	265
AgInSe ₂	95.15	0.1125	0.0948	172
AgInTe ₂	119.47	0.0885	0.0948	127

CuInS(Se)₂ Raman spektrid

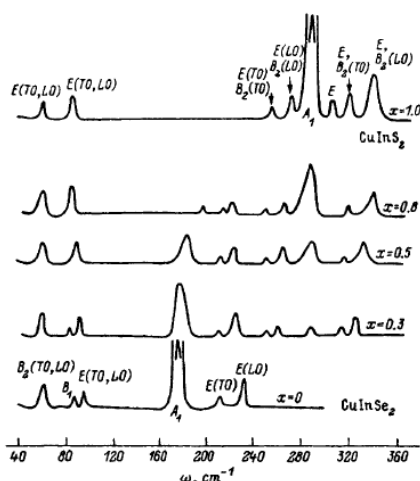
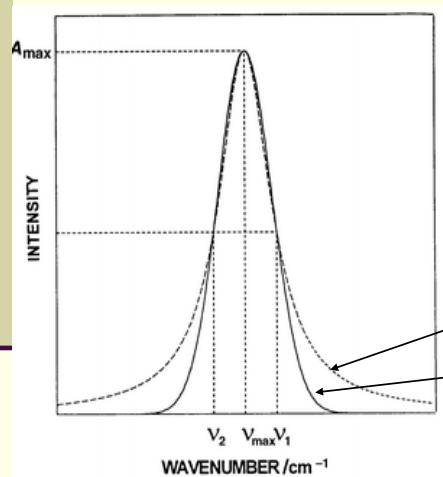


FIG. 3. Optical Raman spectra of the compounds CuInSe₂ and CuInS₂ and CuInS_{2-x}Se_{2(1-x)} solid solutions.

Raman joonte kuju



$$\text{Intensity} = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2}$$

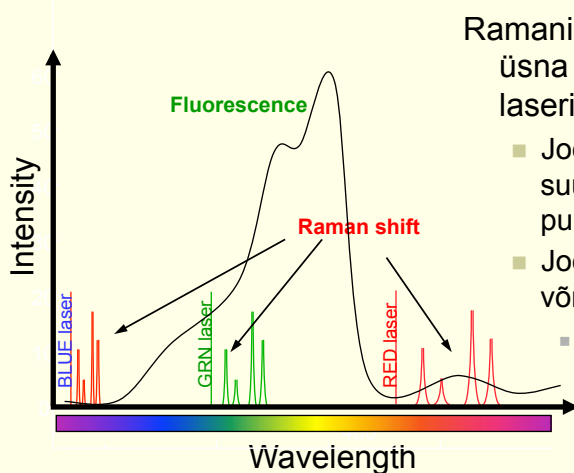
Lorentzian Lineshape

Example: Natural Linewidth

Lorenzi kuju

Gaussi kuju

Ramani hajumise spekter

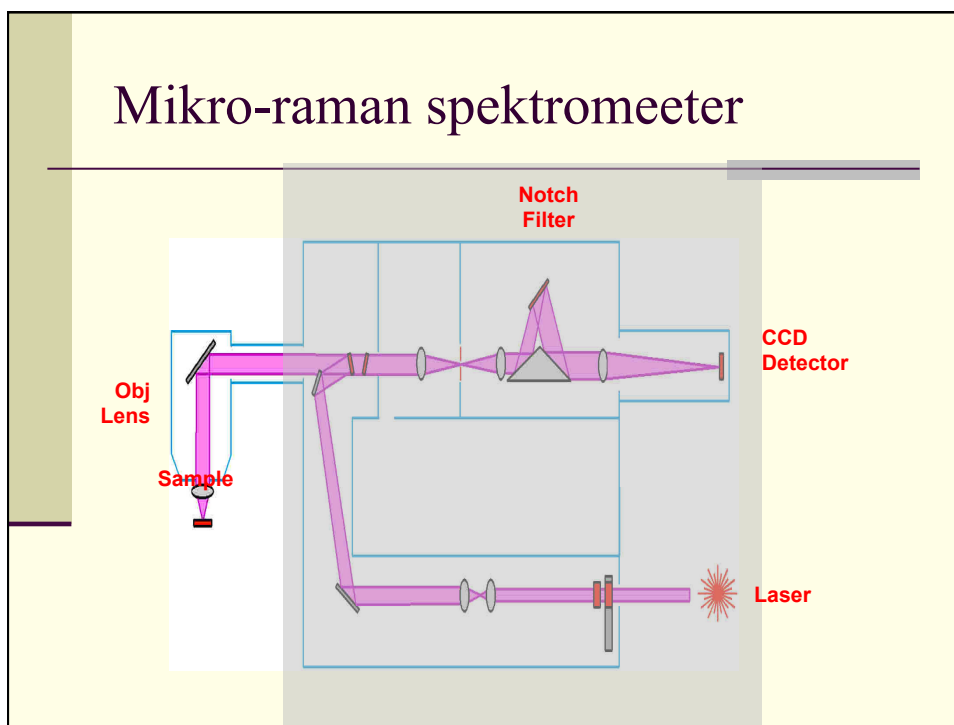


Ramani jooned on alati
üsna lähedal ergastava
laseri joonele

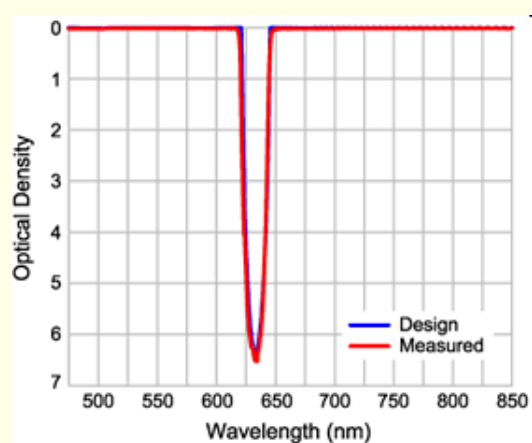
- Joonte eraldatus on suurem punasema laseri puhul
- Joonte intensiivsus on võrdeline $[1/\lambda_{\text{laser}}]^4$
 - sinise laseriga signaal on tugevam!

Fluorestsents segab spektri saamist!!

Mikro-raman spektromeeter

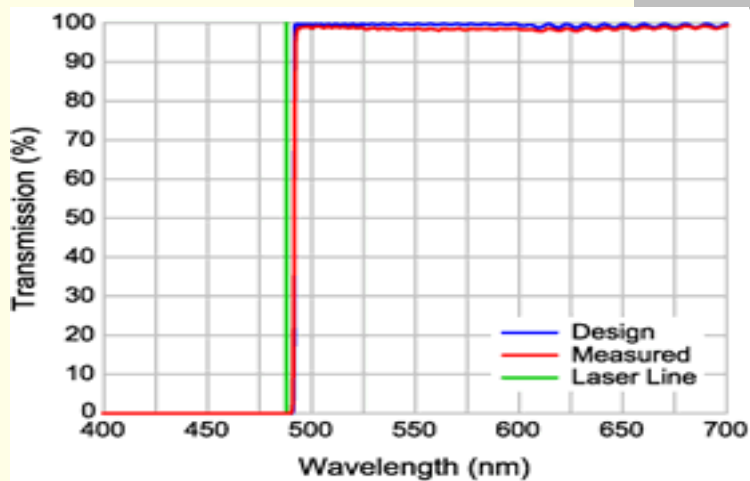


Notch filter

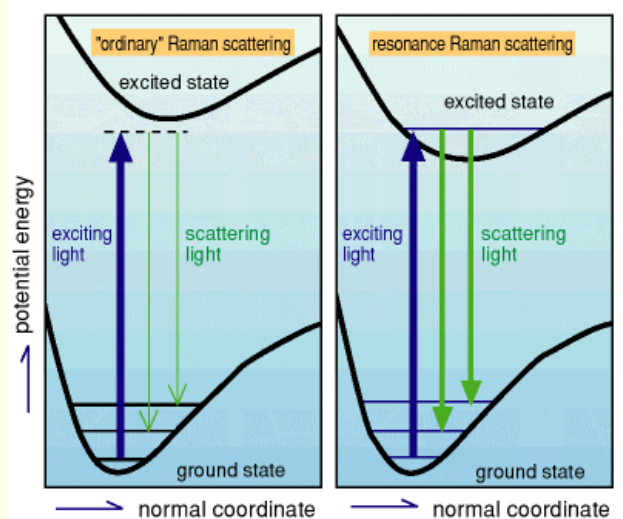


Kasutatakse Raman süsteemides hajunud laseri kiirguse vähendamiseks

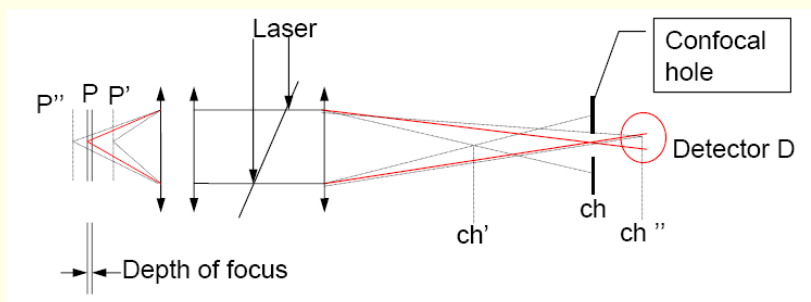
Long-wave-pass filter



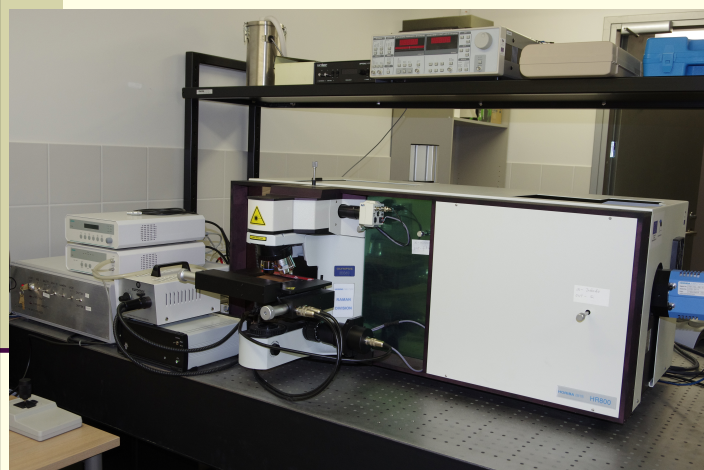
Resonance Raman



Konfokaalne mikroRaman



Raman spektromeeter HORIBA



HORIBA Jobin Yvon
LabRam HR

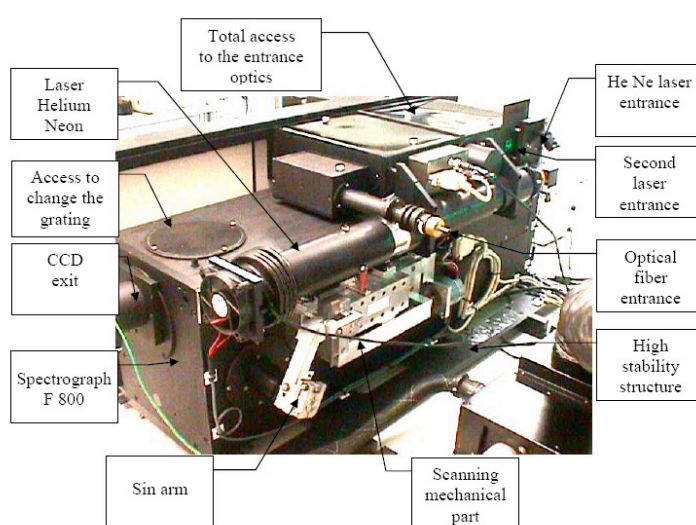
U06-korpuse I korrus

Raman spektromeeter Renishaw

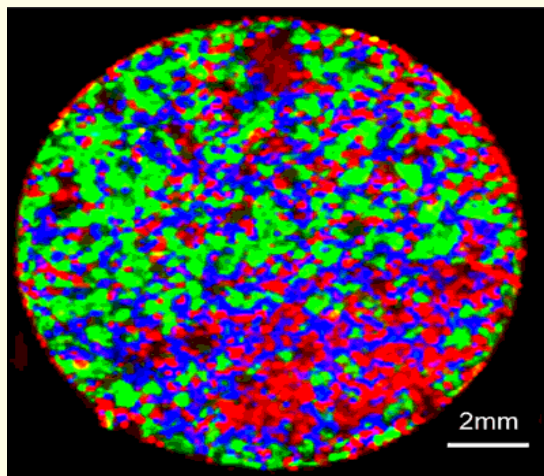


U06-korpuse I korrus

Raman spektromeeter (vaade tagant)



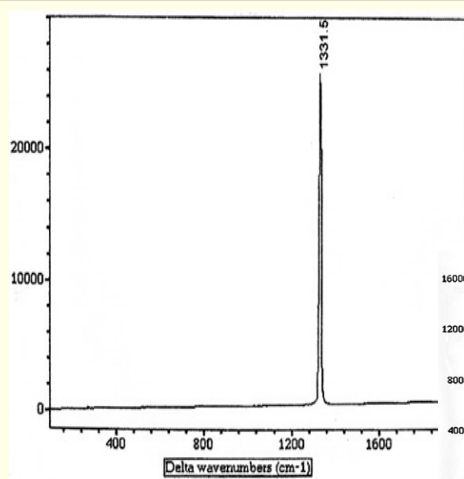
Skaneeritav Raman



Skaneeritud tavalise arstirohu tableti pinda.

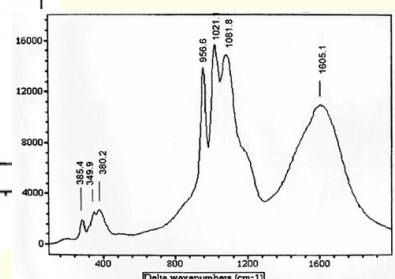
Igale värvile vastab ühe kindla aine joon.

Teemandi Raman

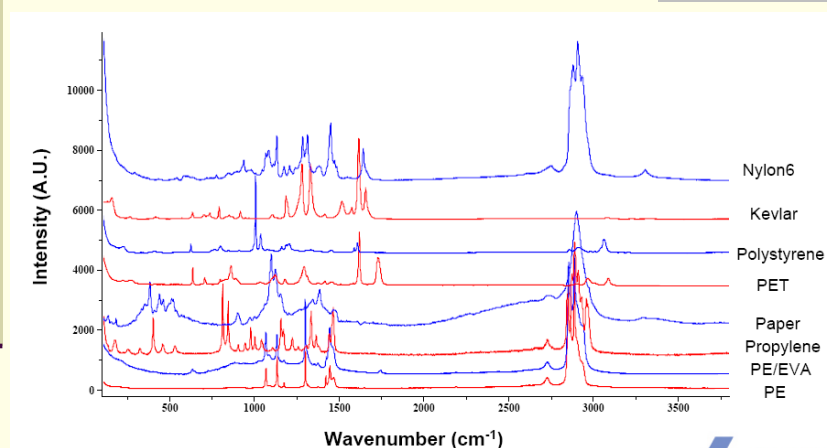


1331.5 cm⁻¹

Tsircoon (võltsteemant) :

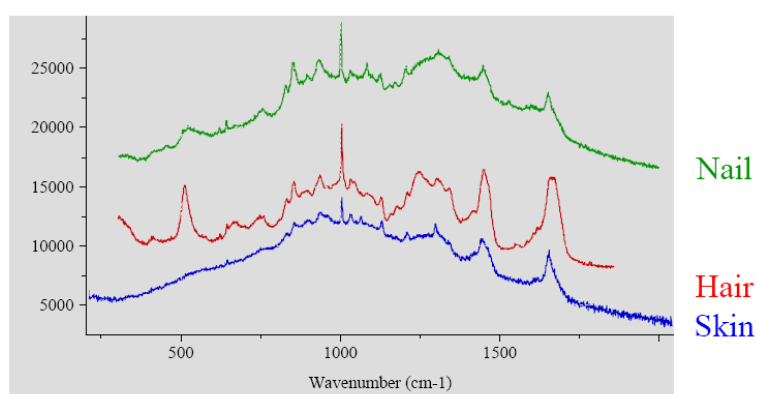


Erinevate kiudude võrdlus



Inimese kudede spektrid

Human Nail, Hair and Skin



Mõningate lõhkeainete spektrid

