

A Raman spektroszkópia új alkalmazásai

Veres Miklós

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont,

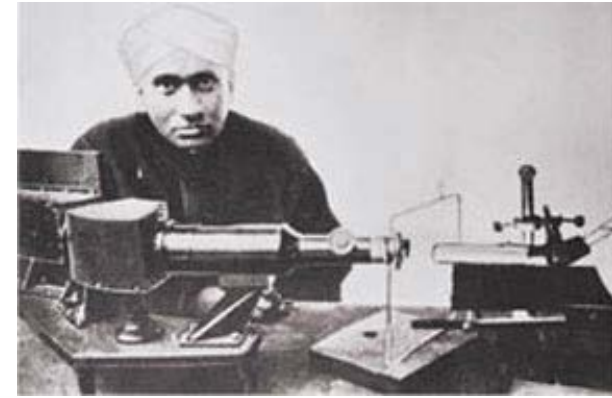
veres.miklos@wigner.mta.hu



Vázlat

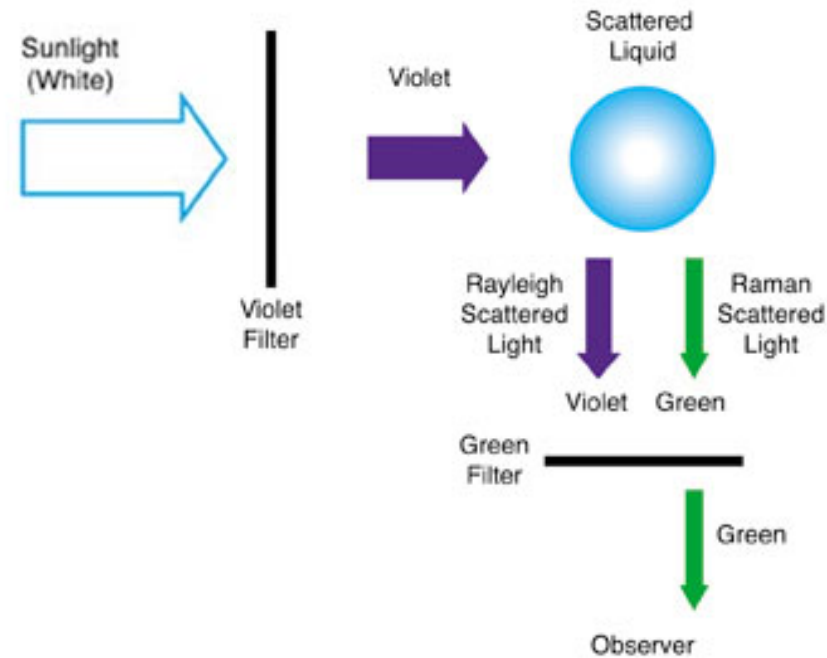
- *A Raman-szórás*
- *Időkapuzott Raman-spektroszkópia*
- *Térben eltolt Raman-spektroszkópia*
- *Felületerősített Raman-szórás*
- *Stimulált Raman-szórás*

A Raman-szórás



**C.V. Raman „A new radiation”,
Indian J. Phys. 2 (1928) 387-398
Nobel-díj 1930-ban**

- Fényszórás vizsgálata folyadékokban, teleszkóppal fókuszált napfénnel
- Tízmilliószor kisebb intenzitású csúcsok megfigyelése a szórt fény spektrumában más hullámhosszon

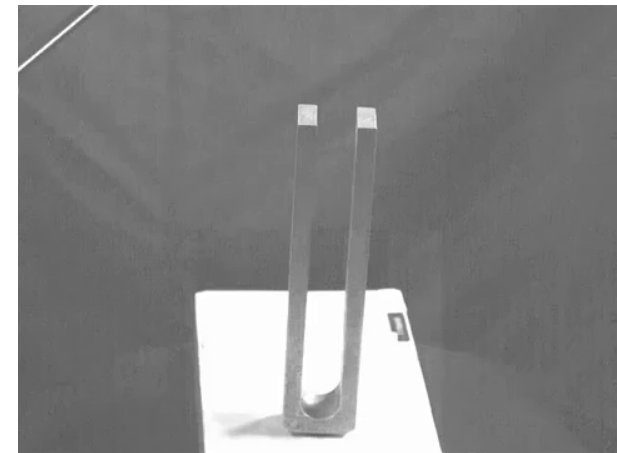


**G. Landsberg L. Mandelstam „Eine neue
Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in
Krystallen” *Naturwissenschaften* 16
(1928) 55**

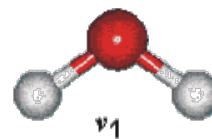
Rezgések

A Raman-spektroszkópia egy rezgési spektroszkópai módszer.

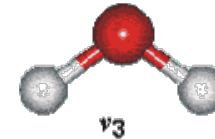
- Egy N atomból álló molekula vagy kristály $3N-6$ független rezgése (normálrezgése) van.
- A rezgések jellemzőit a szerkezet tulajdonságai (összetétel, kötések, belső feszültségek stb.) határozzák meg.
- A normálrezgések energiája az infravörös tartományba esik.



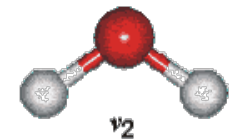
Vízmolekula



szimm. nyújtó

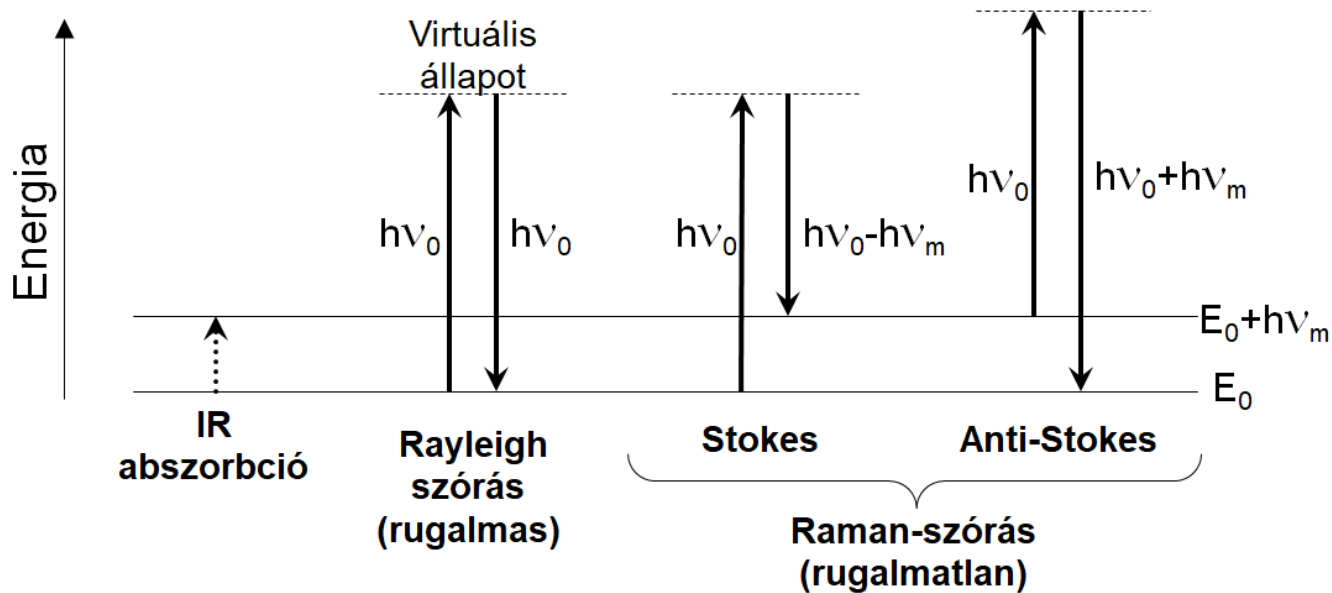


aszimm. nyújtó



hajlító

Szórási folyamatok



Rayleigh-szórás – Rugalmas fényszórás (a beeső és a szórt foton energiája nem különbözik)

Raman-szórás – Rugalmatlan fényszórás (a beeső és a szórt foton energiája különbözik) a közeg elemi gerjesztésein (rezgésein).

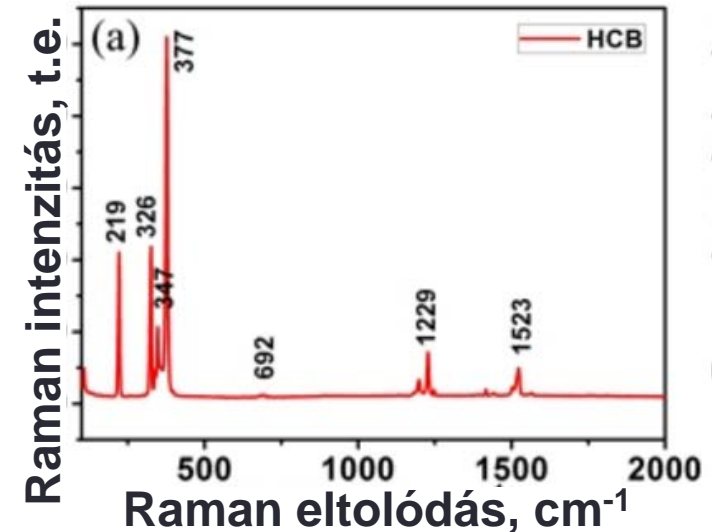
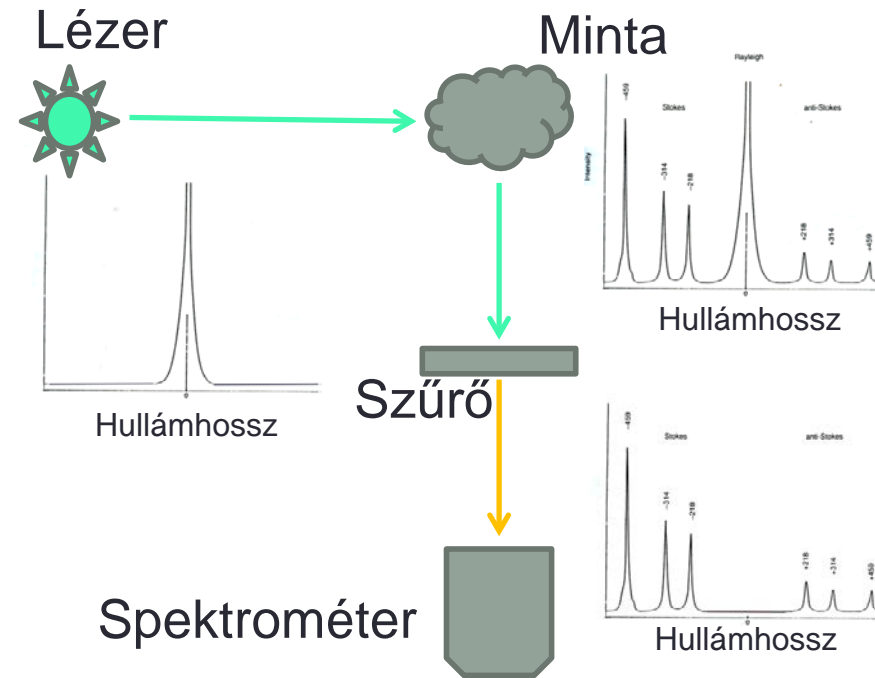
Kiválasztási szabályok:

Egy rezgési átmenet akkor **Raman-aktív**, ha a szórási folyamat közben megváltozik a közeg polarizálhatósága.

Egy rezgési átmenet akkor **infravörös-aktív**, ha a szórási folyamat közben megváltozik a közeg dipólusmomentuma.

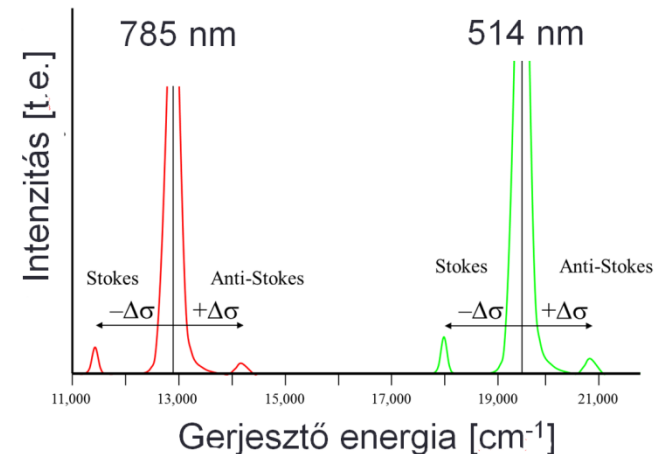
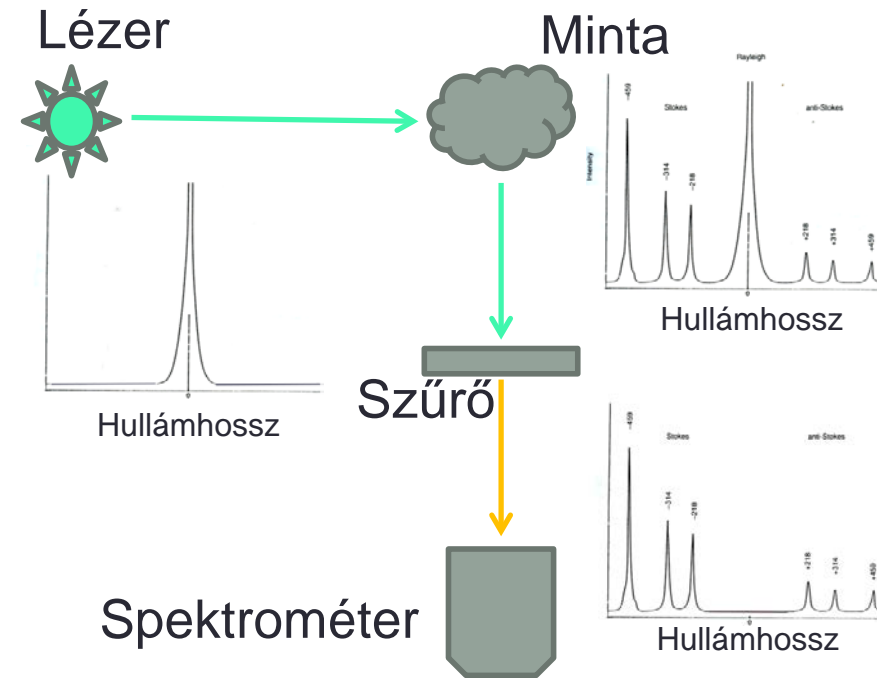
Raman-mérés

- Gerjesztés monokromatikus fénnel (lézer)
- A gerjesztő fény hullámhossz-tartományának kiszűrése a szórt fényből
- A szórt fény spektrumának mérése a gerjesztő fénytől különböző hullámhosszakon



Raman-mérés

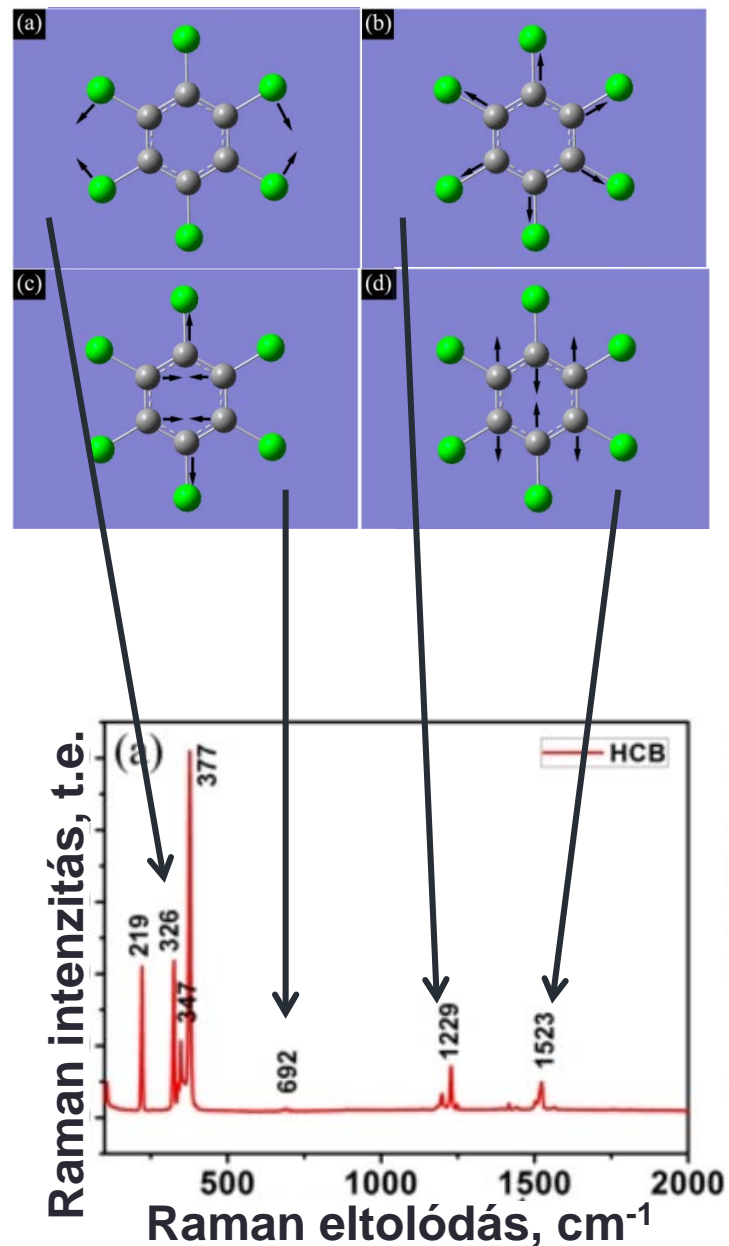
- Gerjesztés monokromatikus fénnel (lézer)
- A gerjesztő fény hullámhossz-tartományának kiszűrése a szórt fényből
- A szórt fény spektrumának mérése a gerjesztő fénytől különböző hullámhosszakon
- A Raman-spektrum ábrázolása az X-tengelyen relatív hullámszámokban történik
- A spektrum X-tengelye nem függ a gerjesztő hullámhossztól.



Raman-spektroszkópia

- Gerjesztés monokromatikus fénnel (lézer)
- A gerjesztő fény hullámhossztartományának kiszűrése a szórt fényből
- A szórt fény spektrumának mérése a gerjesztő fényétől különböző hullámhosszakon
- A Raman-spektrum ábrázolása az X-tengelyen relatív hullámszámokban történik
- A spektrum X-tengelye nem függ a gerjesztő hullámhossztól.

Hexaklór-benzol



Alkalmazások

A normálrezgésekkel kapcsolatos információk

Összetétel

Szerkezeti paraméterek

Izotópok jelenléte

Szennyezők jelenléte

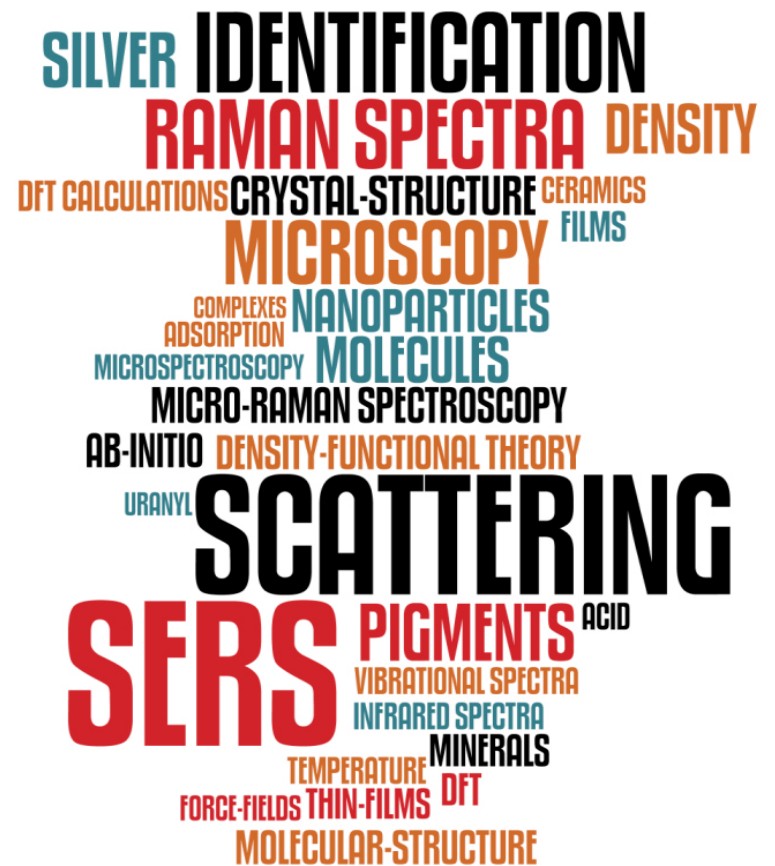
Kémiai reakciók követése

Ásványok azonosítása

Biológiai minták

Hőmérsékletmérés

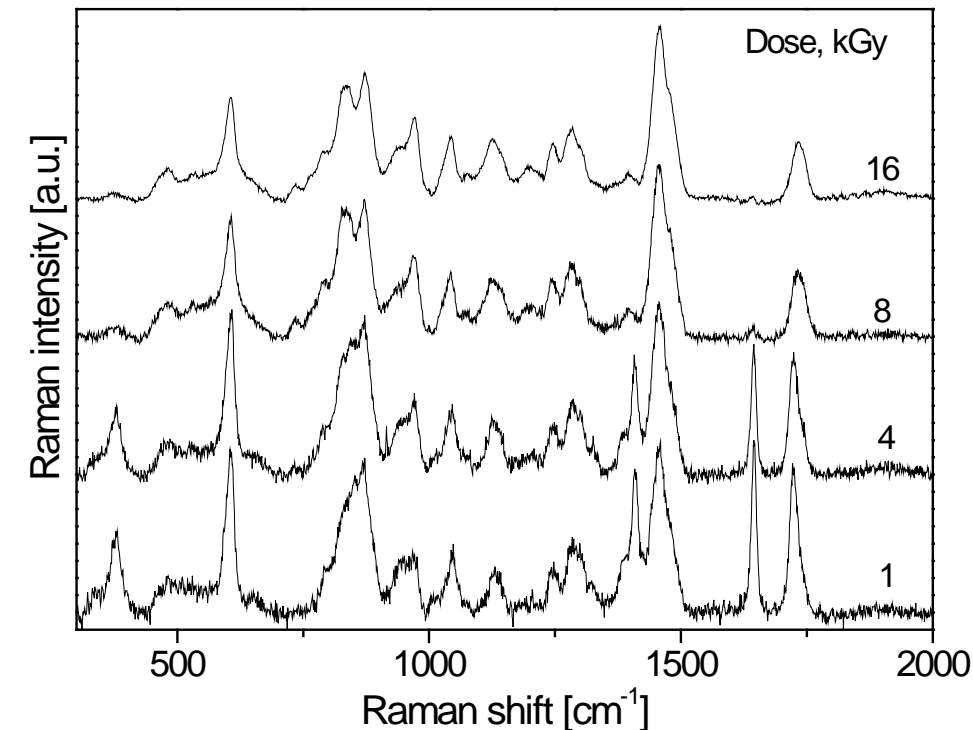
Belső feszültség mérése



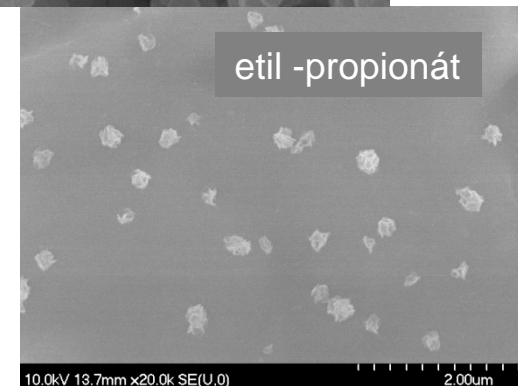
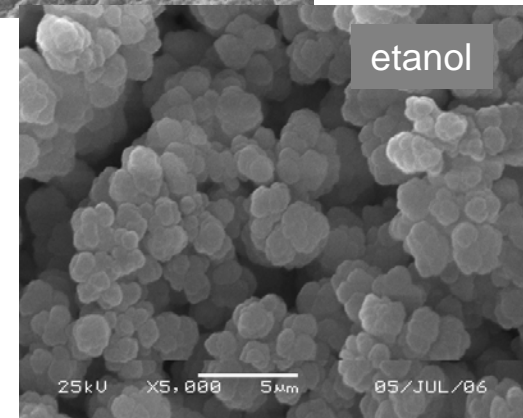
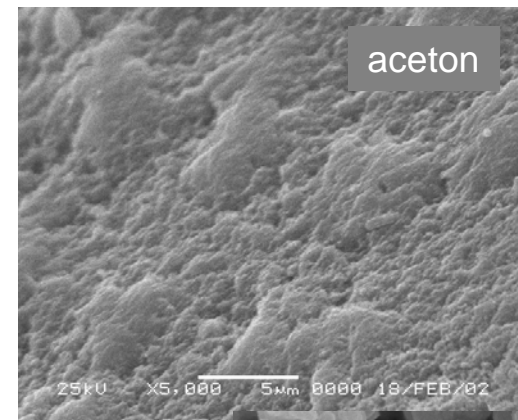
Journal of Raman Spectroscopy
címkefelhő

Polimerizációs kinetika vizsgálata

Gamma-sugárzással inicializált gyökös polimerizáció – dietilén-glikol-dimetakrilát (DEGDMA) különböző oldószerekben.

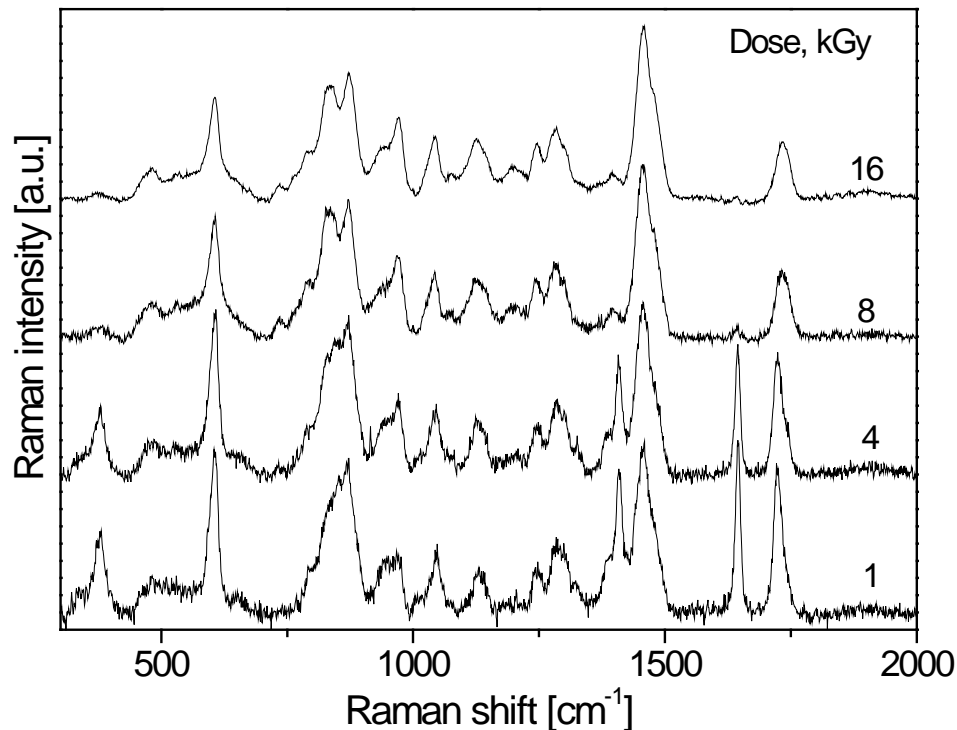


A monomerkeverék Raman-spektruma különböző dózissal való besugárzás után.

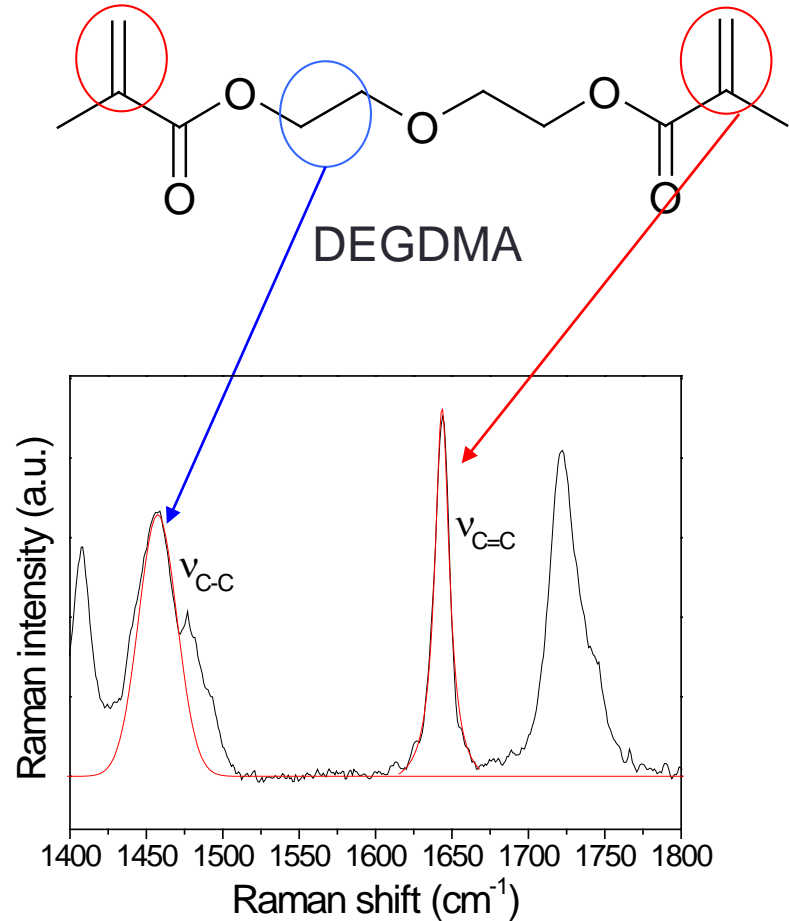


Polimerizációs kinetika vizsgálata

Gamma-sugárzással inicializált gyökös polimerizáció – dietilén-glikol-dimetakrilát (DEGDMA) különböző oldószerekben.



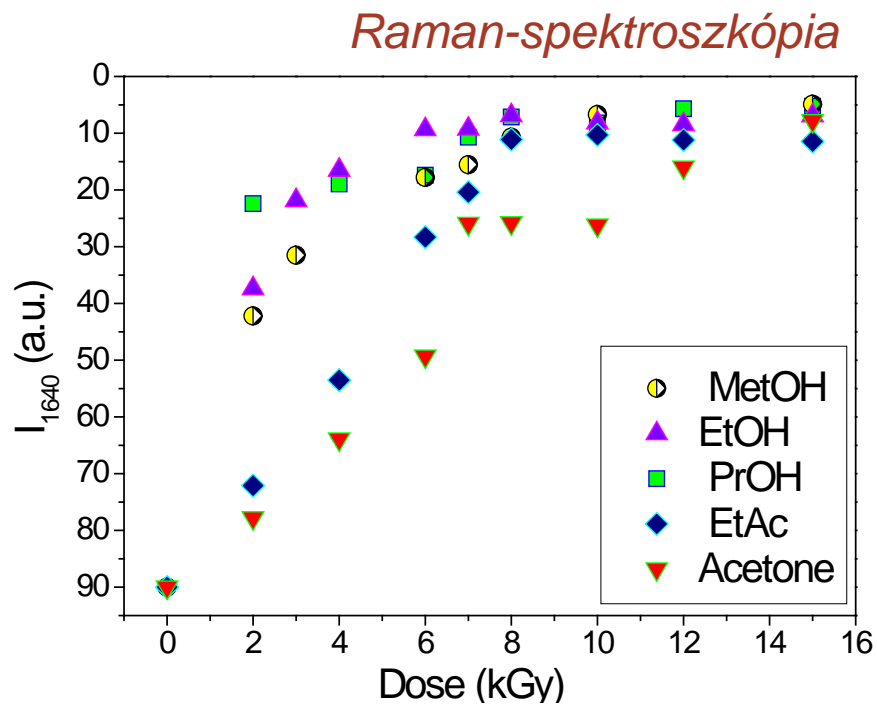
A monomerkeverék Raman-spektruma különböző dózissal való besugárzás után.



*C=C rezgés – 1640 cm⁻¹
C–C rezgés – 1458 cm⁻¹*

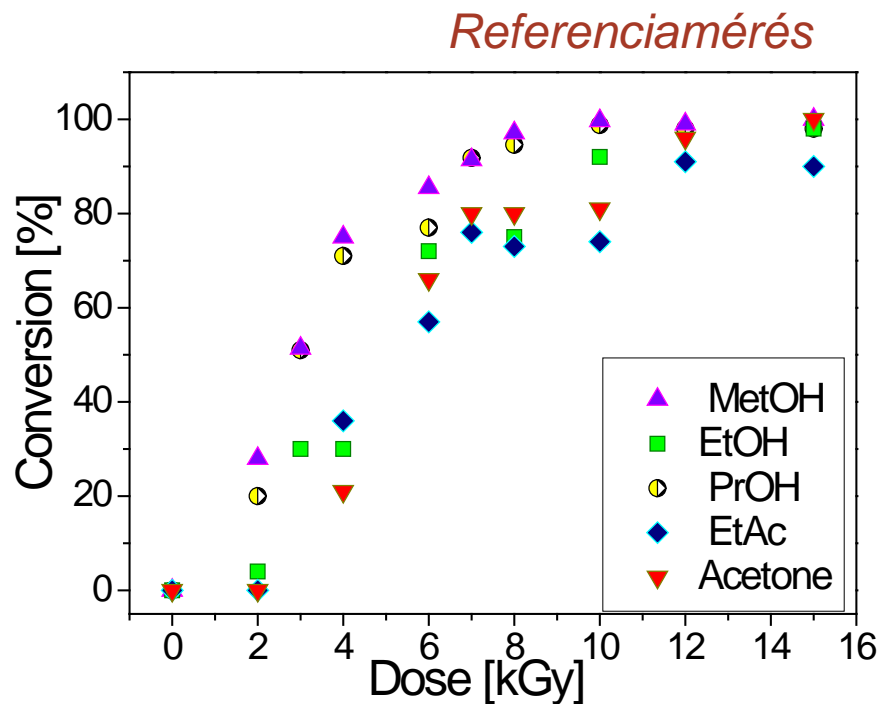
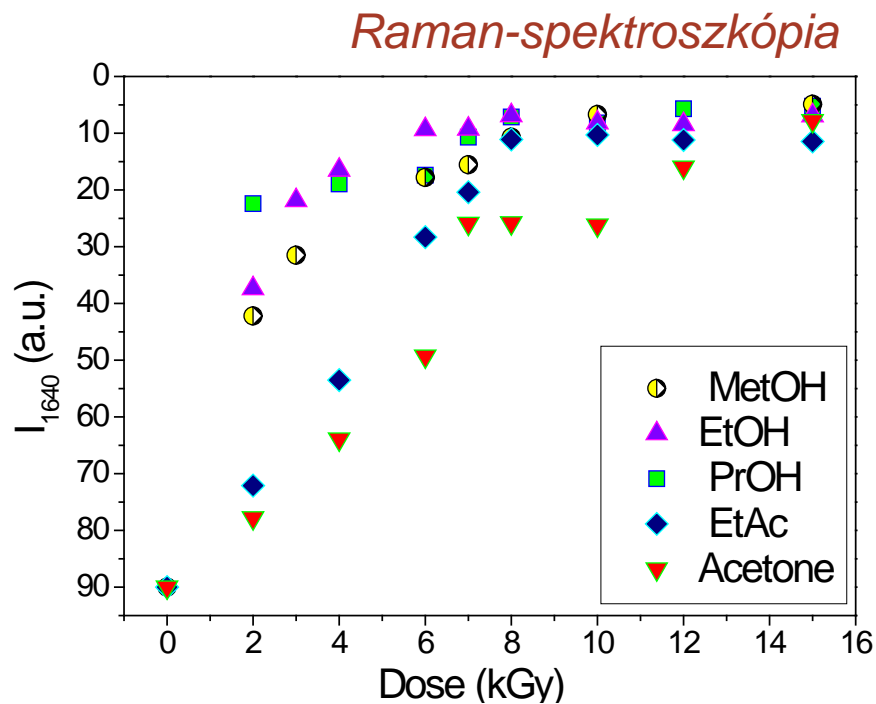
Polimerizációs kinetika vizsgálata

Konverzió meghatározása Raman-spektroszkópiával.



Polimerizációs kinetika vizsgálata

Konverzió meghatározása Raman-spektroszkópiával.



Jó korreláció a két módszerrel kapott eredmények között

Belső feszültség mérése

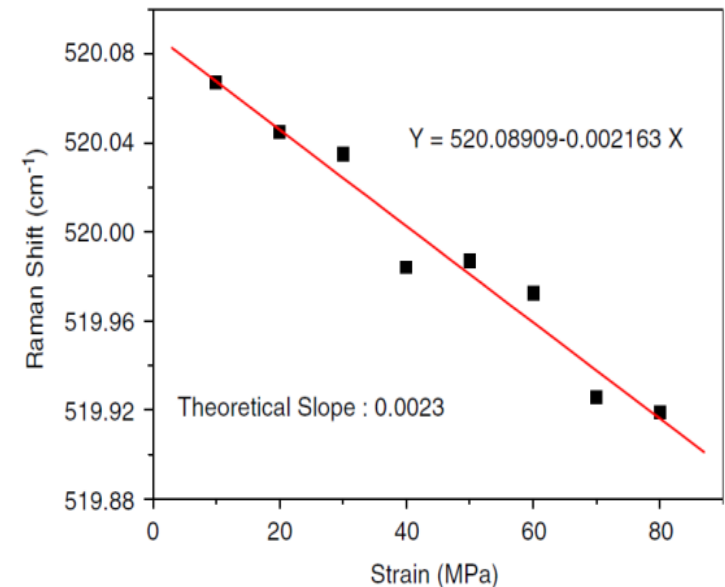
A belső feszültség atomi szinten összefügg a kötésszögek és kötéstávolságok megváltozásával, ami hatással van a Raman-spektrumra is, és a sávok eltolódását okozza.

Kisebb hullámszámok felé – húzófeszültség.

Nagyobb hullámszámok felé – nyomófeszültség.

Si esetében:

$$\sigma \text{ (MPa)} = C_{Si} \times \Delta\omega$$

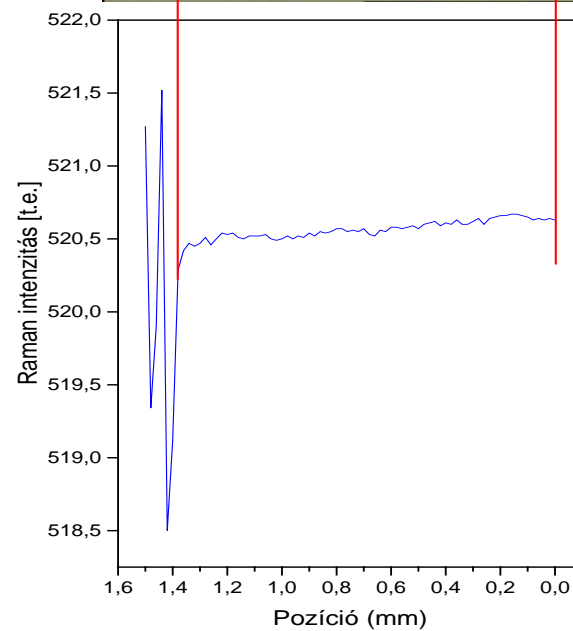
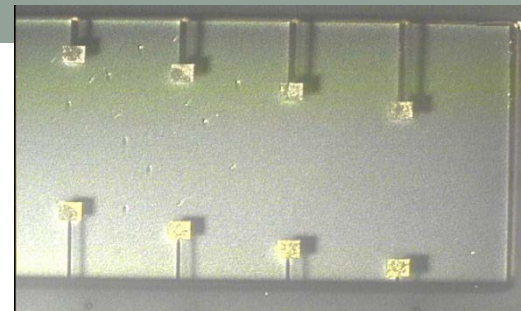


Belső feszültség mérése

A belső feszültség atomi szinten összefügg a kötésszögek és kötéstávolságok megváltozásával, ami hatással van a Raman-spektrumra is, és a sávok eltolódását okozza.

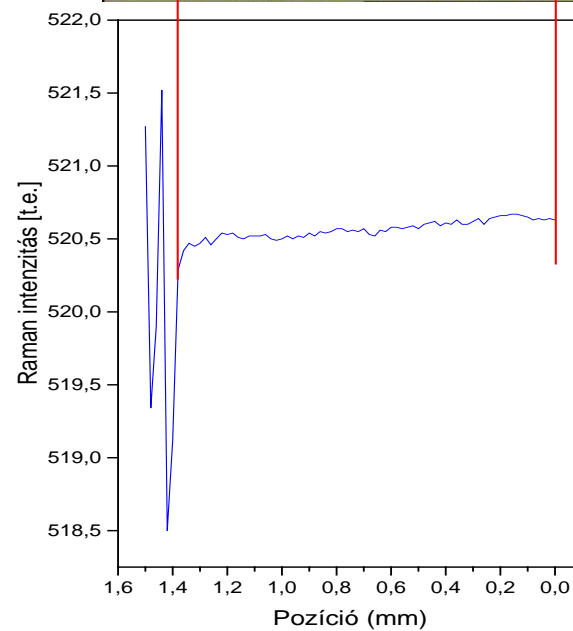
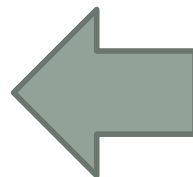
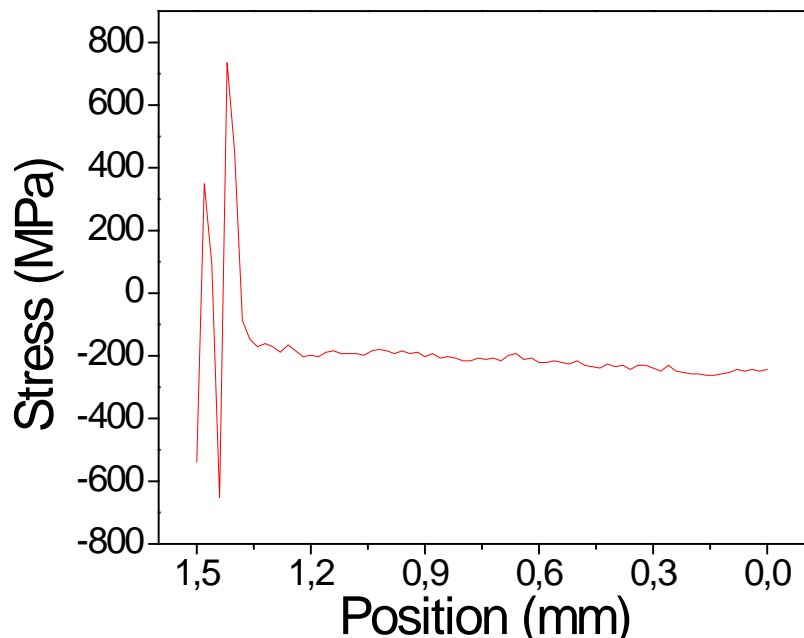
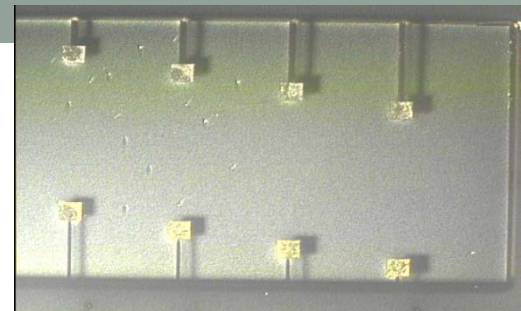
Kisebb hullámszámok felé – húzófeszültség.

Nagyobb hullámszámok felé – nyomófeszültség.



Belső feszültség mérése

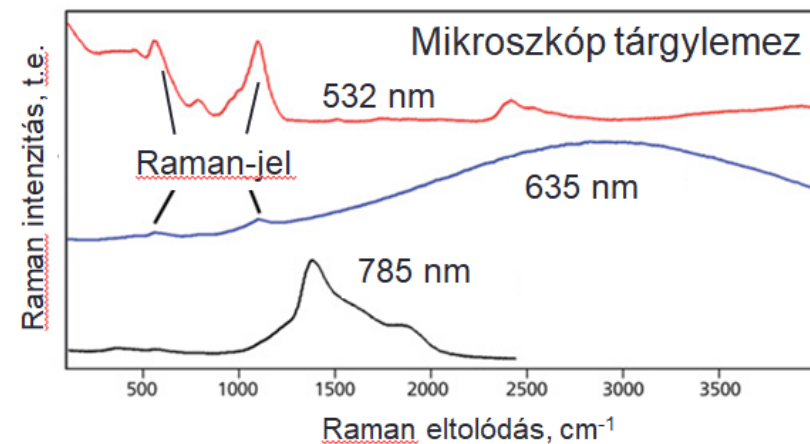
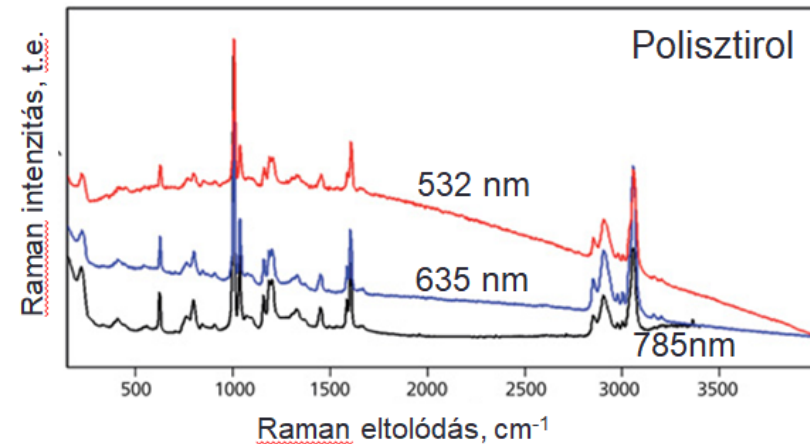
A belső feszültség atomi szinten összefügg a kötésszögek és kötéstávolságok megváltozásával, ami hatással van a Raman-spektrumra is, és a sávok eltolódását okozza.



Időkapuzott Raman-spektroszkópia

Számos mintában a Raman-szórással egyidejűleg fotolumineszcencia is fellép, ami elfedheti a Raman-sávokat.

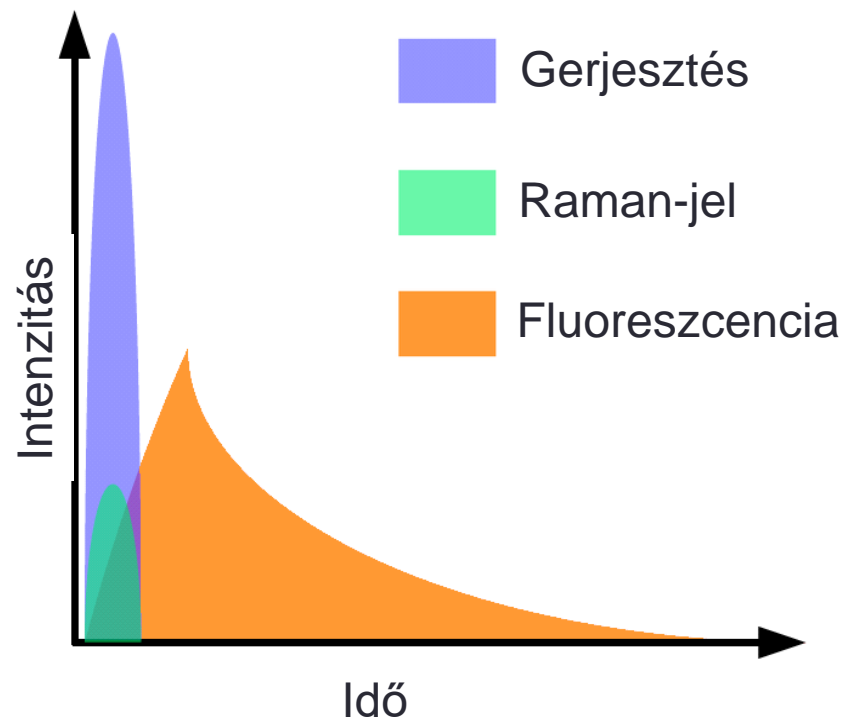
- A fotolumineszcencia zavaró hatása a gerjesztő lézer hullámhosszának megváltoztatásával általában kiküszöbölhető.



Időkapuzott Raman-spektroszkópia

Számos mintában a Raman-szórással egyidejűleg fotolumineszcencia is fellép, ami elfedheti a Raman-sávokat.

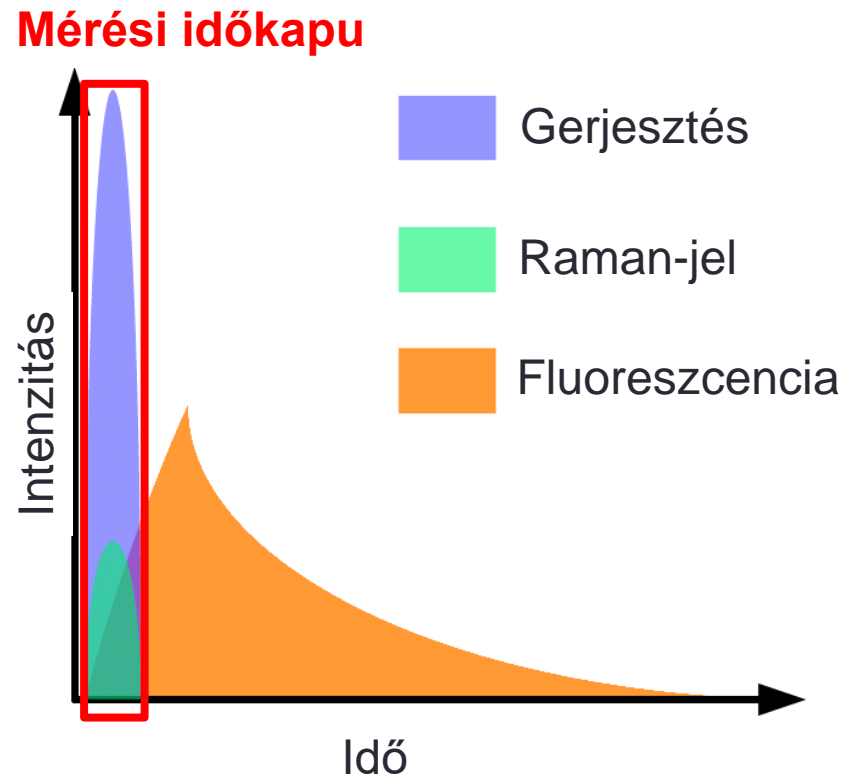
- A fotolumineszcencia zavaró hatása a gerjesztő lézer hullámhosszának megváltoztatásával általában kiküszöbölhető.
- A Raman-szórás a gerjesztéssel egy időben fellépő folyamat, míg a fotolumineszcencia késleltetett.
- Impulzlézer használatával és a mérési időnek az impulzus időtartamára történő korlátozásával a Raman-jel leválasztható a fotolumineszcencia háttérrel.



Időkapuzott Raman-spektroszkópia

Számos mintában a Raman-szórással egyidejűleg fotolumineszcencia is fellép, ami elfedheti a Raman-sávokat.

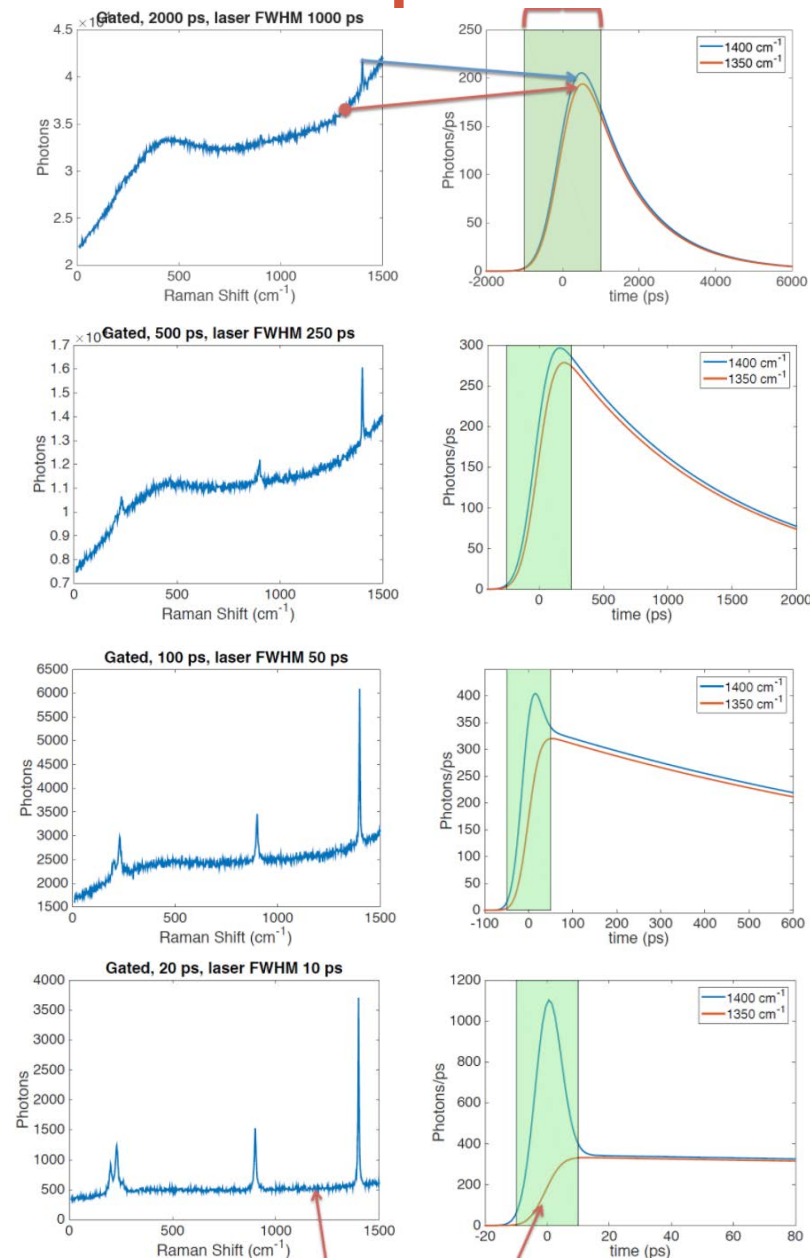
- A fotolumineszcencia zavaró hatása a gerjesztő lézer hullámhosszának megváltoztatásával általában kiküszöbölhető.
- A Raman-szórás a gerjesztéssel egy időben fellépő folyamat, míg a fotolumineszcencia késleltetett.
- Impulzlézer használatával és a mérési időnek az impulzus időtartamára történő korlátozásával a Raman-jel leválasztható a fotolumineszcencia háttérrel.



Időkapuzott Raman-spektroszkópia

Számos mintában a Raman-szórással egyidejűleg fotolumineszcencia is fellép, ami elfedheti a Raman-sávokat.

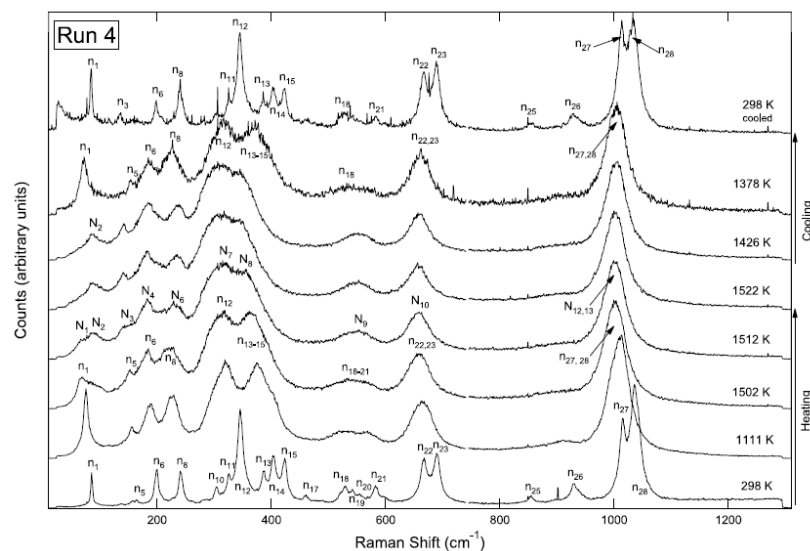
- A fotolumineszcencia zavaró hatása a gerjesztő lézer hullámhosszának megváltoztatásával általában kiküszöbölhető.
- A Raman-szórás a gerjesztéssel egy időben fellépő folyamat, míg a fotolumineszcencia késleltetett.
- Impulzslézer használatával és a mérési időnek az impulzus időtartamára történő korlátozásával a Raman-jel leválasztható a fotolumineszcencia háttérrel.



Időkapuzott Raman-spektroszkópia

Alkalmazások

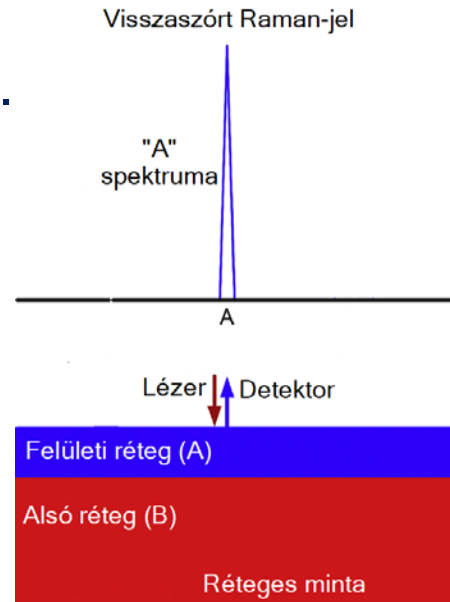
- Fluoreszcens festékek
- Ásványok
- Biológiai objektumok
- Polimerek
- Magas hőmérsékletű Raman-mérések
- Kombinálható fluoreszcencia és fluoreszcencia-élettartam mérésekkel is



Térben eltolott Raman-spektroszkópia

Optikailag átlátszatlan vagy diffúz réteges minták felület alatti szerkezete Raman-spektroszkópiával nehezem vizsgálható.

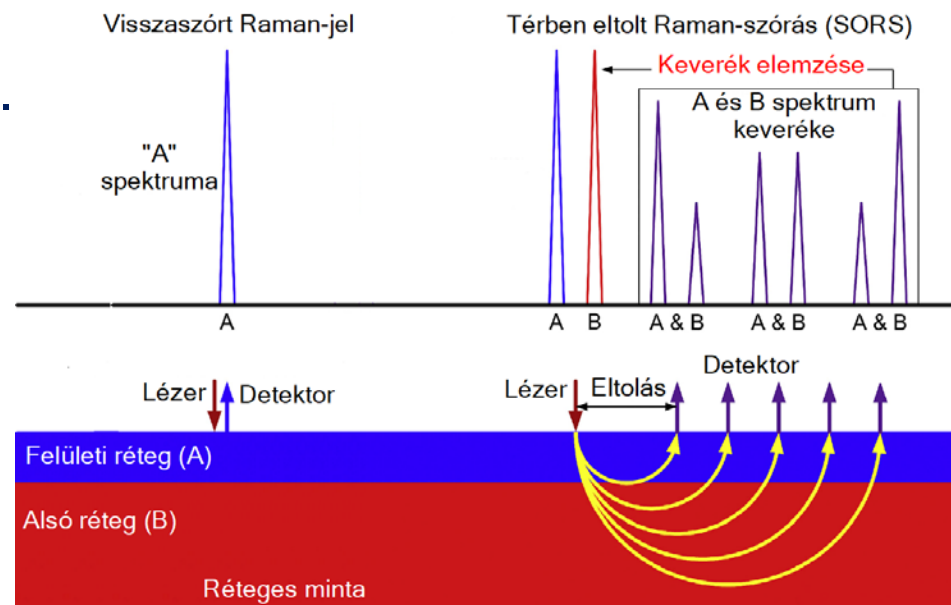
- A normál, visszaszórt Raman-spektrum csak felület Raman-jelét tartalmazza.



Térben eltoló Raman-spektroszkópia

Optikailag átlátszatlan vagy diffúz réteges minták felület alatti szerkezete Raman-spektroszkópiával nehezem vizsgálható.

- A normál, visszacsórt Raman-spektrum csak felület Raman-jelét tartalmazza.
- A detektornak a gerjesztés helyétől történő eltolásával a mért Raman-spektrumban egyre nagyobb lesz az alsóbb rétegekből származó szórási járuléék.
- Ebből meghatározható az alsóbb rétegek összetétele.

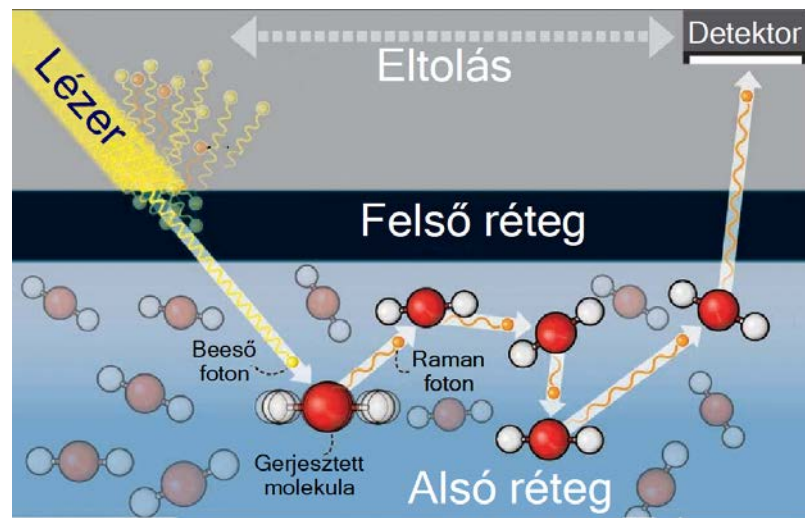
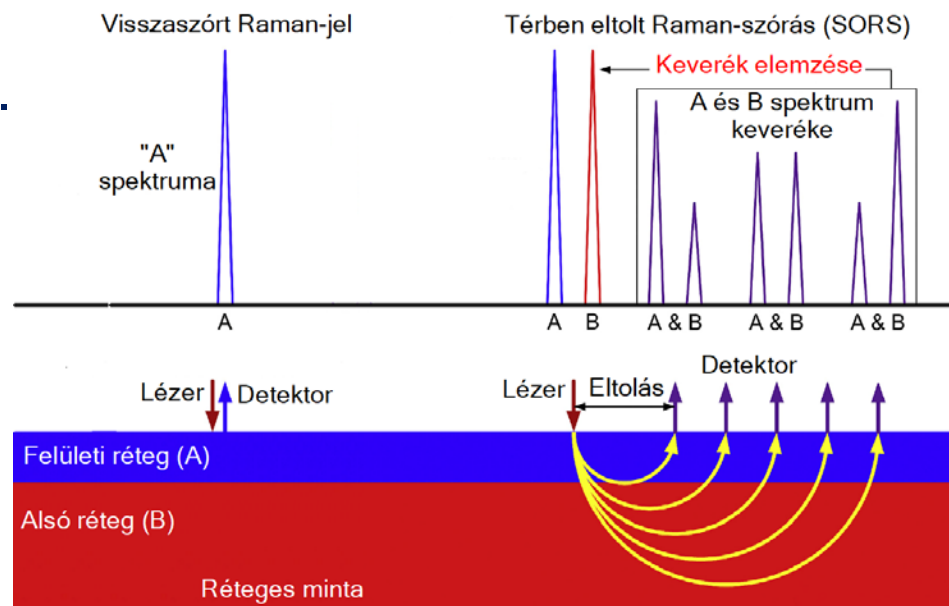


Térben eltol Raman-spektroszkópia

Optikailag átlátszatlan vagy diffúz réteges minták felület alatti szerkezete Raman-spektroszkópiával nehezem vizsgálható.

- A normál, visszaszórt Raman-spektrum csak felület Raman-jelét tartalmazza.
- A detektornak a gerjesztés helyétől történő eltolásával a mért Raman-spektrumban egyre nagyobb lesz az alsóbb rétegekből származó szórési járulék.
- Ebből meghatározható az alsóbb rétegek összetétele.
- Az eltoló detektor a közegben szóródott (diffundált) Raman-fotonokat érzékeli.

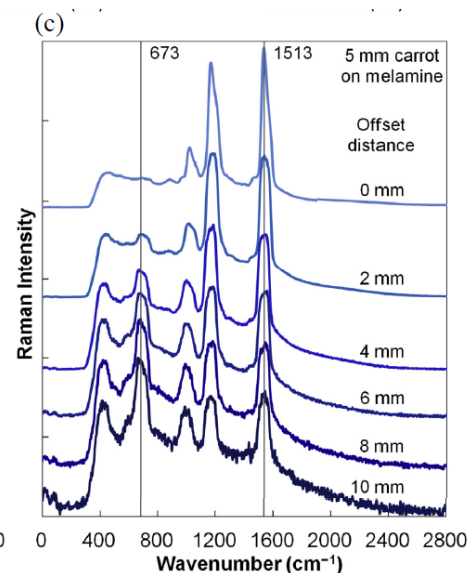
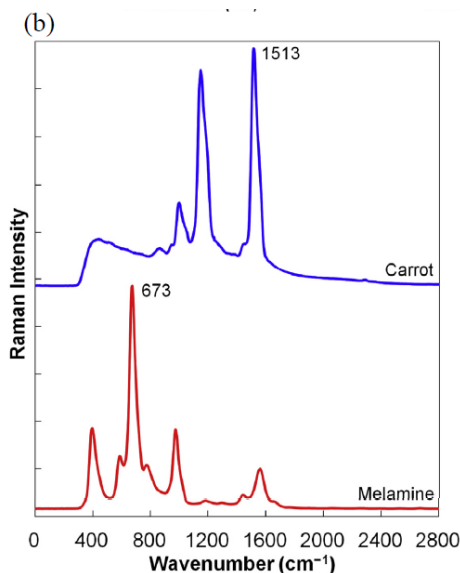
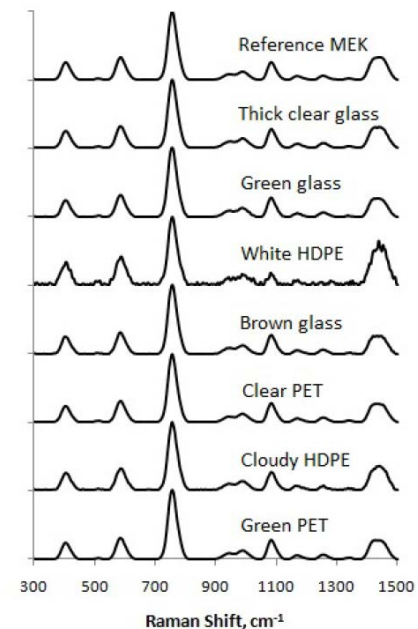
<http://www.stfc.ac.uk>



Térben eltolt Raman-spektroszkópia

Alkalmazások

- Biztonságtechnika
- Gyógyszerkutató
- Minőségbiztosítás
- Orvosdiagnosztika
- Bűnüldözés

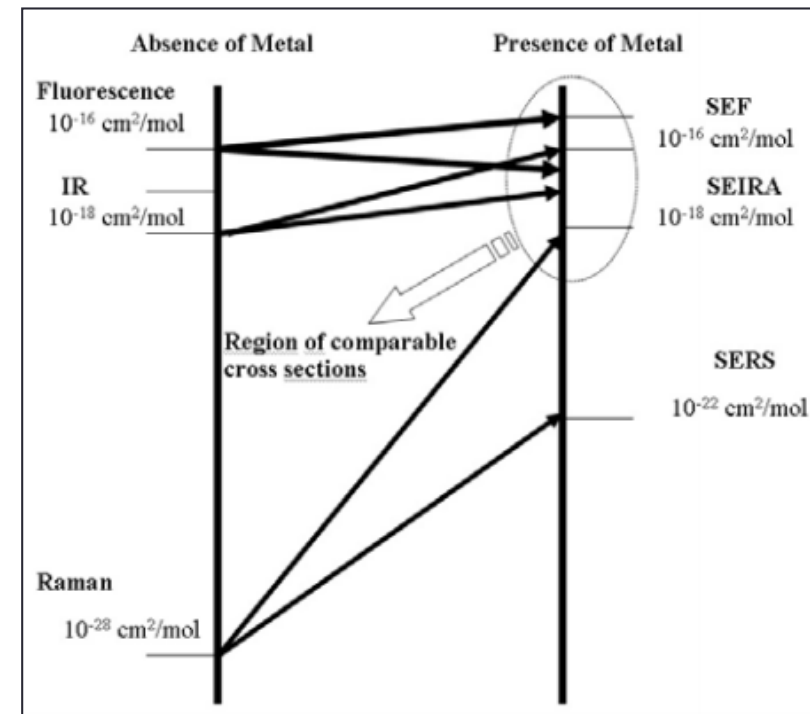
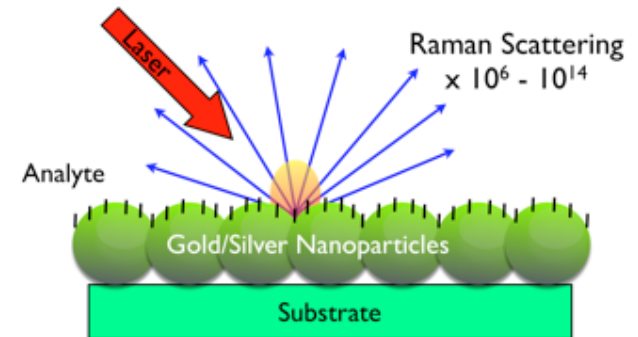


Felületerősített Raman-szórás (SERS)

A gerjesztő vagy a szórt fény erősítése fém nanorészecskék vagy nanoszkópikus érdességű fémfelületek felületi plazmonjai által.

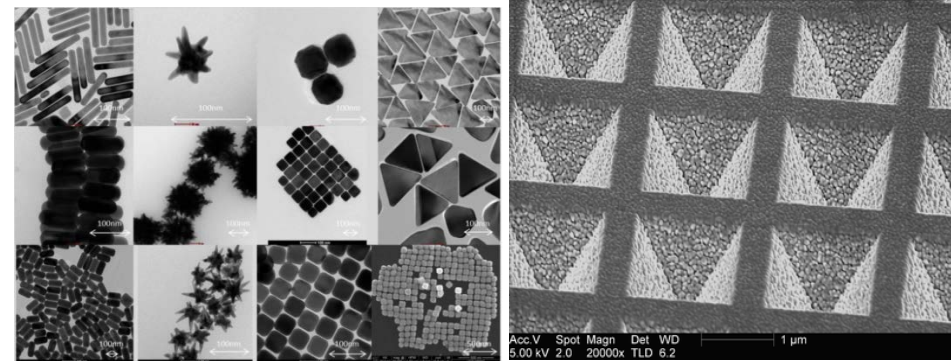
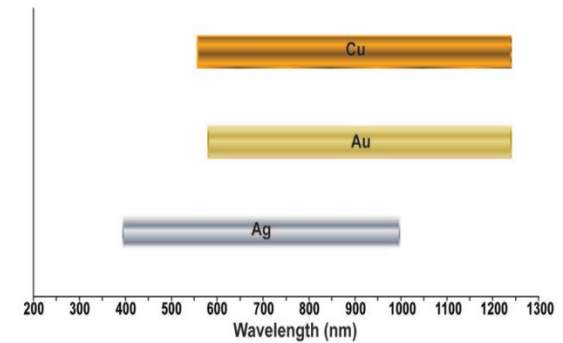
- A Raman-jel 10^6 – 10^{10} mértékű erősítése
- Az erősítés a fémfelülettől való távolsággal gyorsan nő ($\sim r^{-10}$).
- A felületerősítés nem csak a Raman-szórással működik.

Nanoparticles = nano amplifier



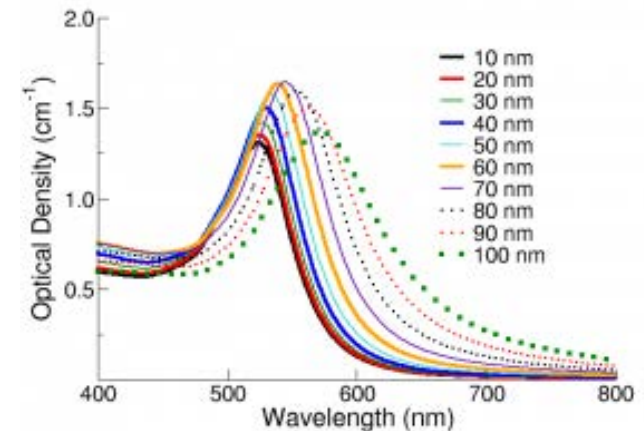
SERS-aktív anyagok

- Arany, ezüst, réz
- Nanorészecskék és nanoszkópikus érdekességgel rendelkező felületek
- A felületerősítés hullámhossz-tartományát a SERS-aktív felület plazmon-spektruma határozza meg
- A SERS-aktív felület méretének, alakjának stb. módosításával a plazmonikus jellemzők befolyásolhatók



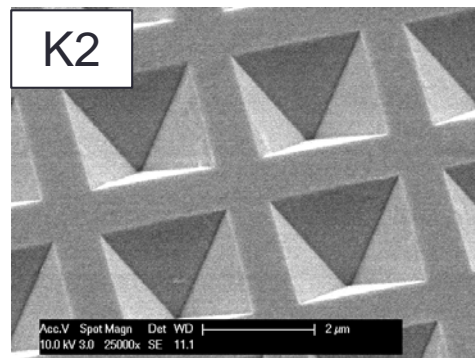
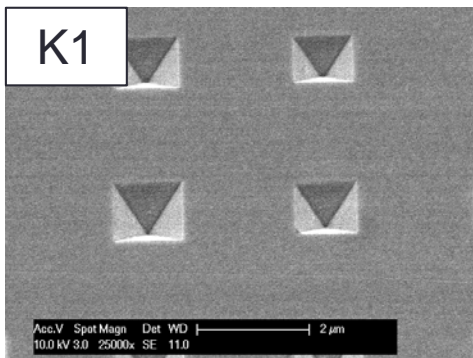
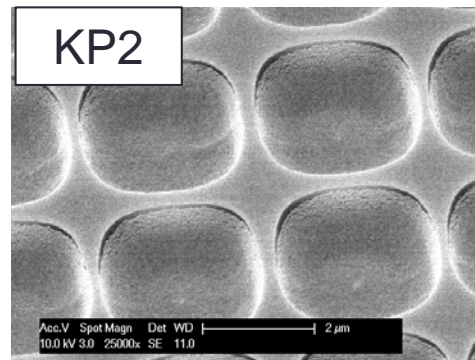
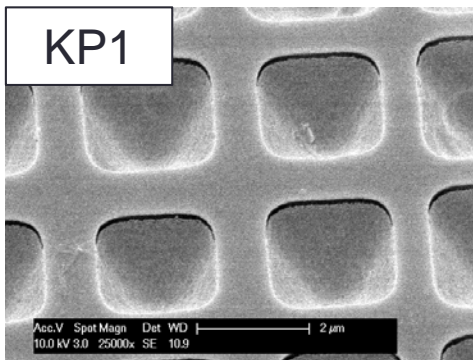
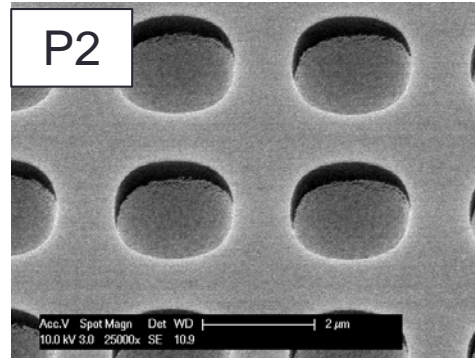
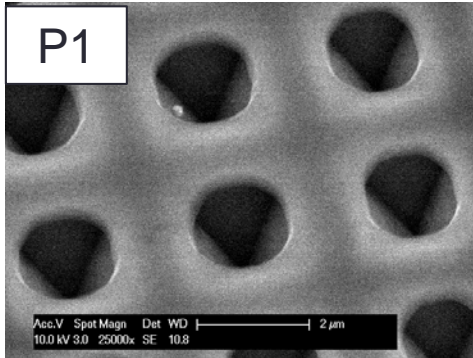
Arany nanorészecskék

Aranybevonatos felületi struktúrák

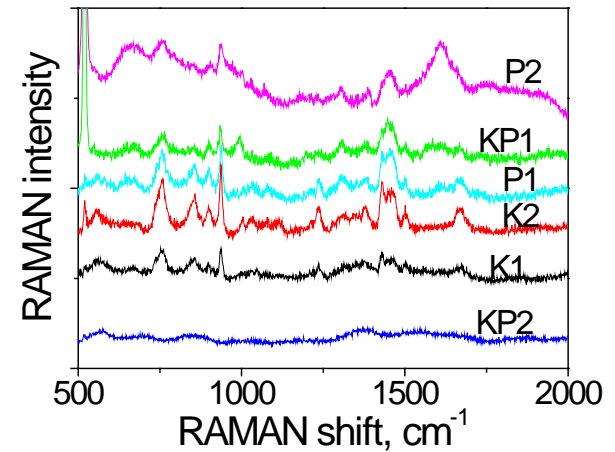


SERS-aktív felületek

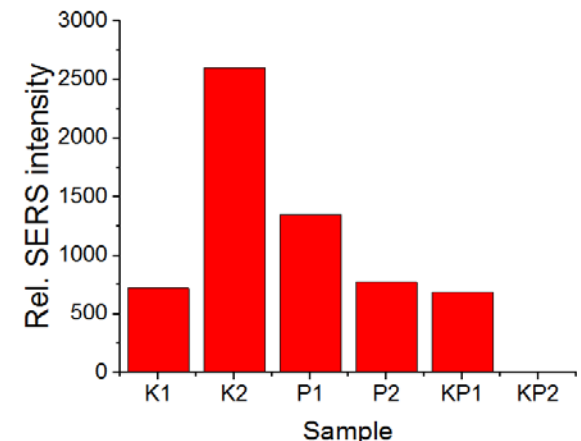
Izotróp és anizotróp maratással szilíciumba mart, aranyozott struktúrák.



A felületekkel mért SERS-spektrumok

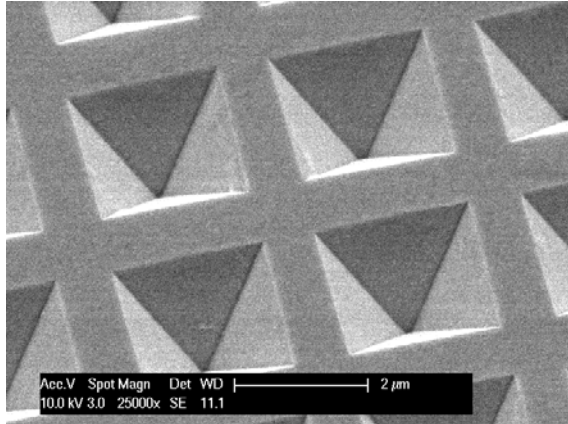


SERS-erősítések

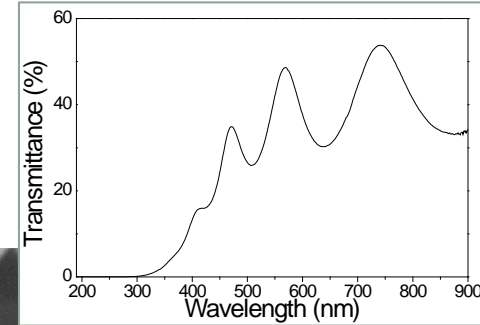
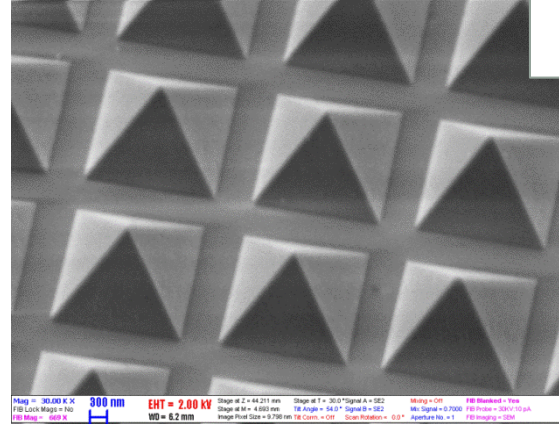


SERS-aktív felületek

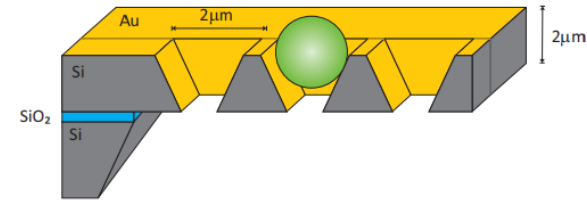
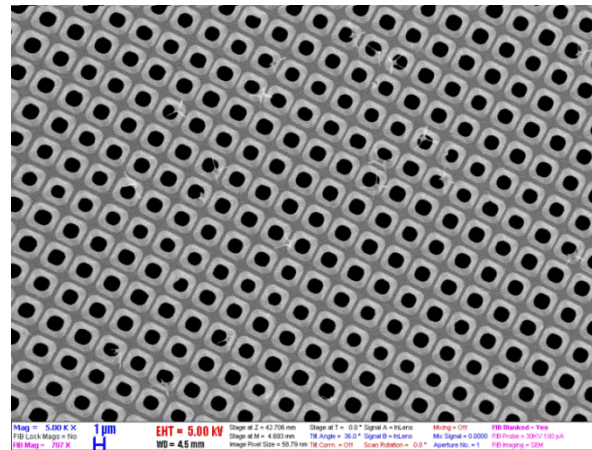
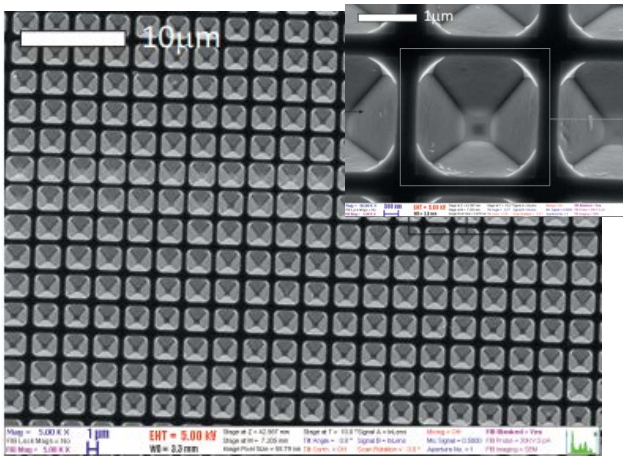
Optikailag átlátszó, szén-nitrid alapú SERS-felület



Szén-nitrid réteg
+ Si eltávolítása

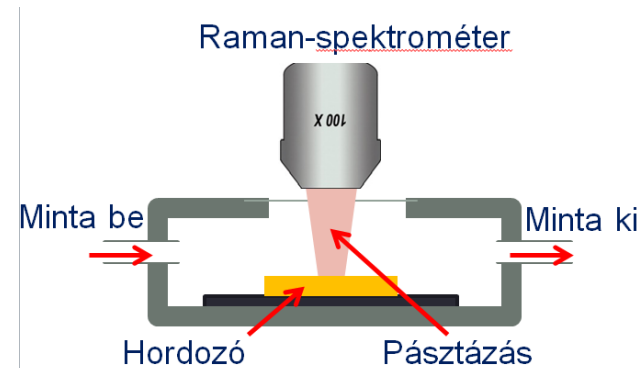
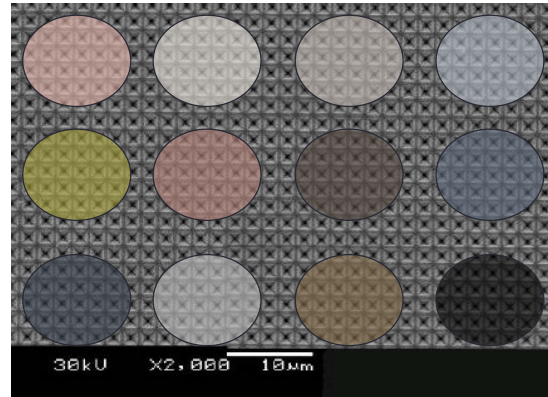
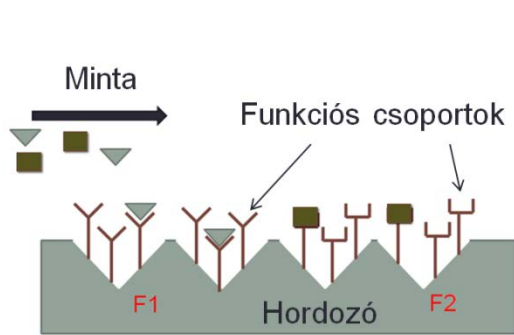


Átfolyósos SERS-hordozó, szilícium-szigetelő-szilícium szerkezetből

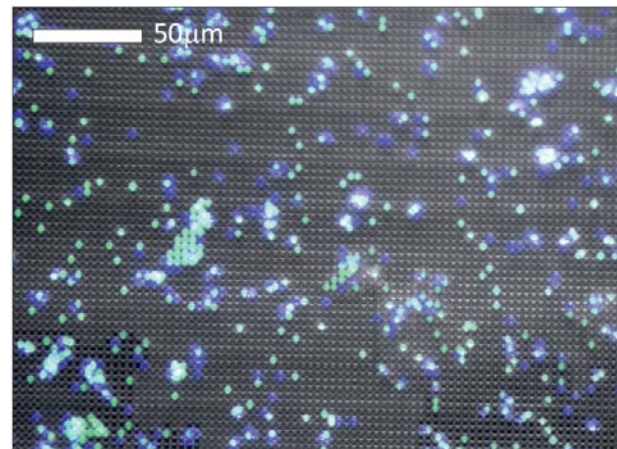
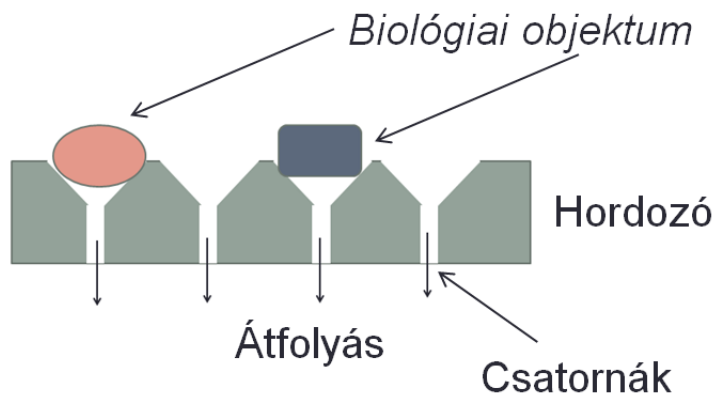


A SERS hordozók alkalmazása

- Szelektív érzékelés felületi funkcionálizálással



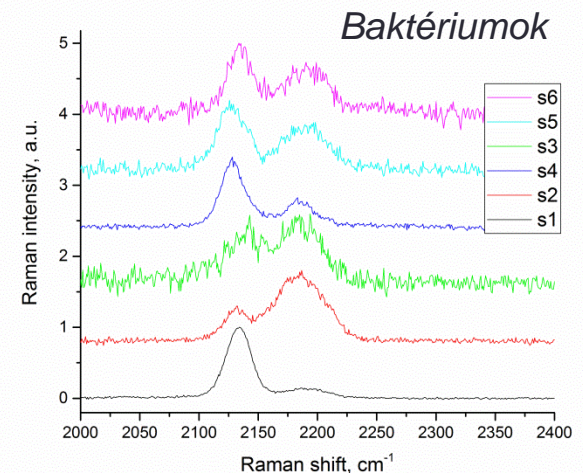
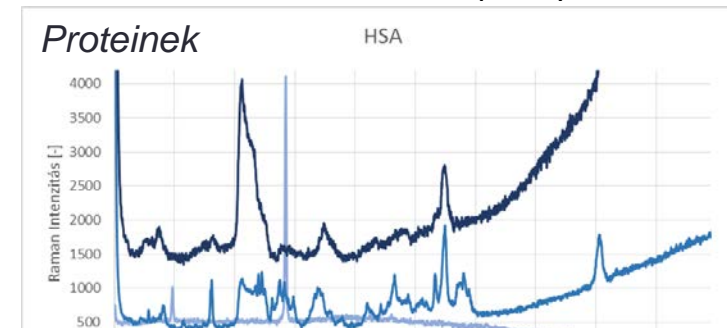
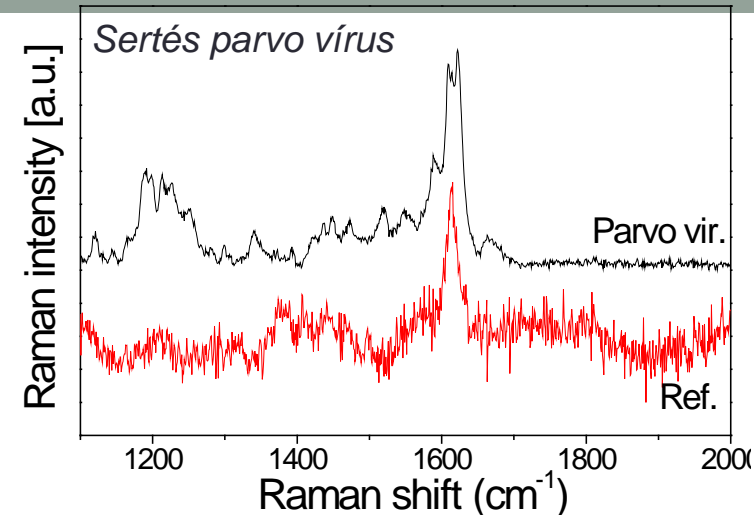
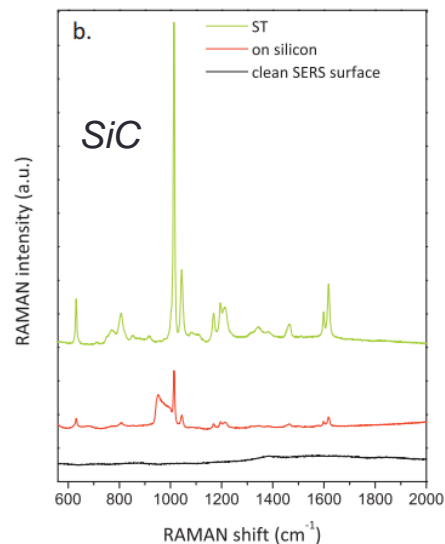
- Biológiai objektumok rögzítése és vizsgálata



Átfolyásos SERS-hordozón megkötött fluoreszcens mikrogömbök

Alkalmazások

- Nanoszerkezetek (nanogyémánt, szilícium-karbid)
- Biológiai objektumok (vírusok, baktériumok, proteinek)
- Vékonyrétegek (amorfszén, kalkogénidek)



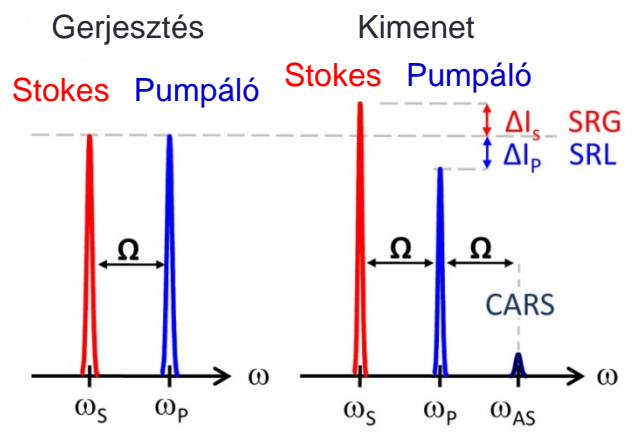
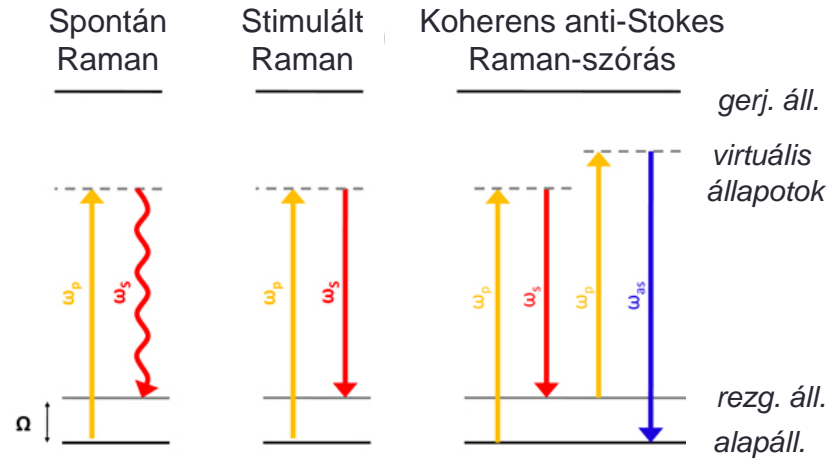
Koherens Raman-szórás

A molekula rezgési állapotba történő gerjesztését külső elektromágneses terek stimulálják (a normál Raman-szórás spontán folyamat)

SRS – stimulált Raman-szórás, kéthullám keverés

CARS – koherens anti-Stokes Raman-szórás, négyhullám keverés

Több nagyságrenddel érzékenyebb, mint a spontán Raman-szórás



SRG – Stimulált Raman növekmény
SRL – Stimulált Raman veszteség

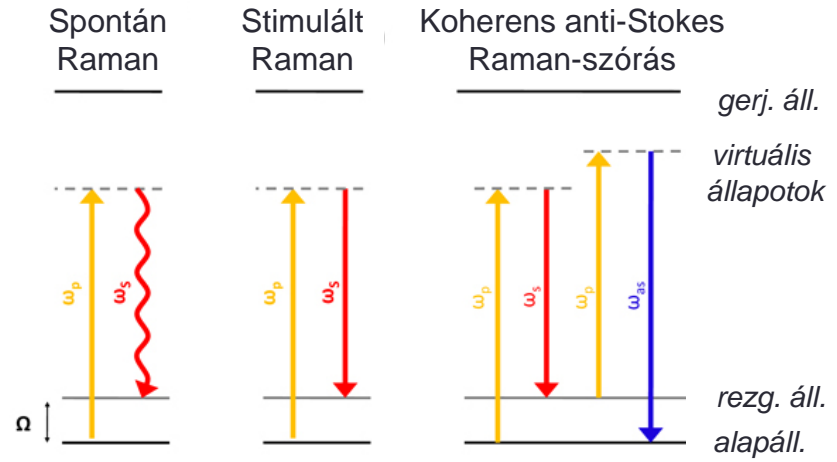
Koherens Raman-szórás

A molekula rezgési állapotba történő gerjesztését külső elektromágneses terek stimulálják (a normál Raman-szórás spontán folyamat)

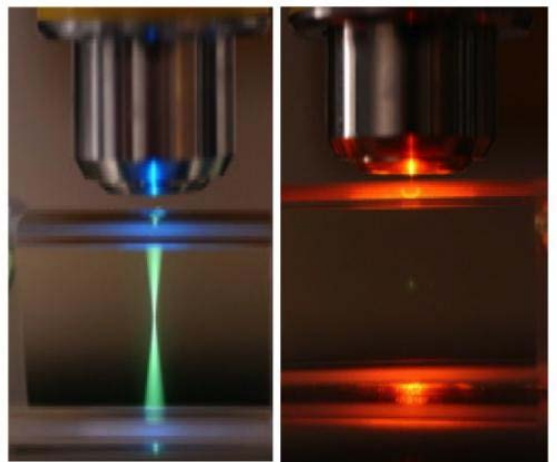
SRS – stimulált Raman-szórás, kéthullám keverés

CARS – koherens anti-Stokes Raman-szórás, négyhullám keverés

Több nagyságrenddel érzékenyebb, mint a spontán Raman-szórás



1-photon vs. 2-photon



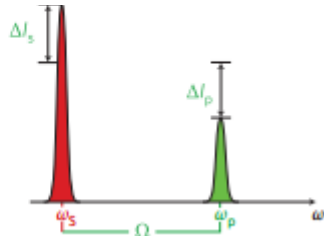
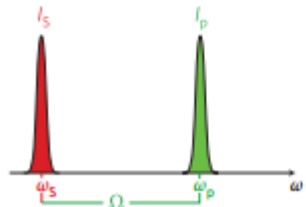
Photos by Steve Ruzin

Fluorescence from out of focus planes Fluorescence from focal spot only

SRS gerjesztési sémák

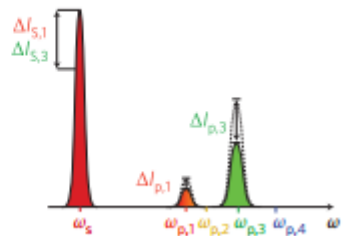
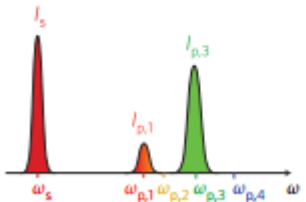
Gerjesztés

Kimenet



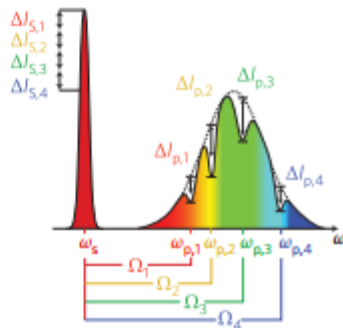
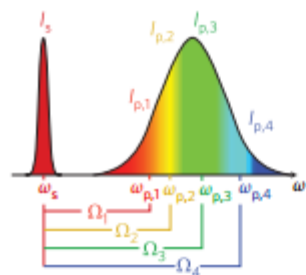
Keskenysávú gerjesztés

- mérés egyetlen Raman-hullámszámon
- egy detektor



Többsávós gerjesztés

- mérés több Raman-hullámszámon
- külön detektálás mindegyik csatornához



Multiplex gerjesztés

- mérés egy Raman-hullámszám-tartományban
- monokromátoros detektálás

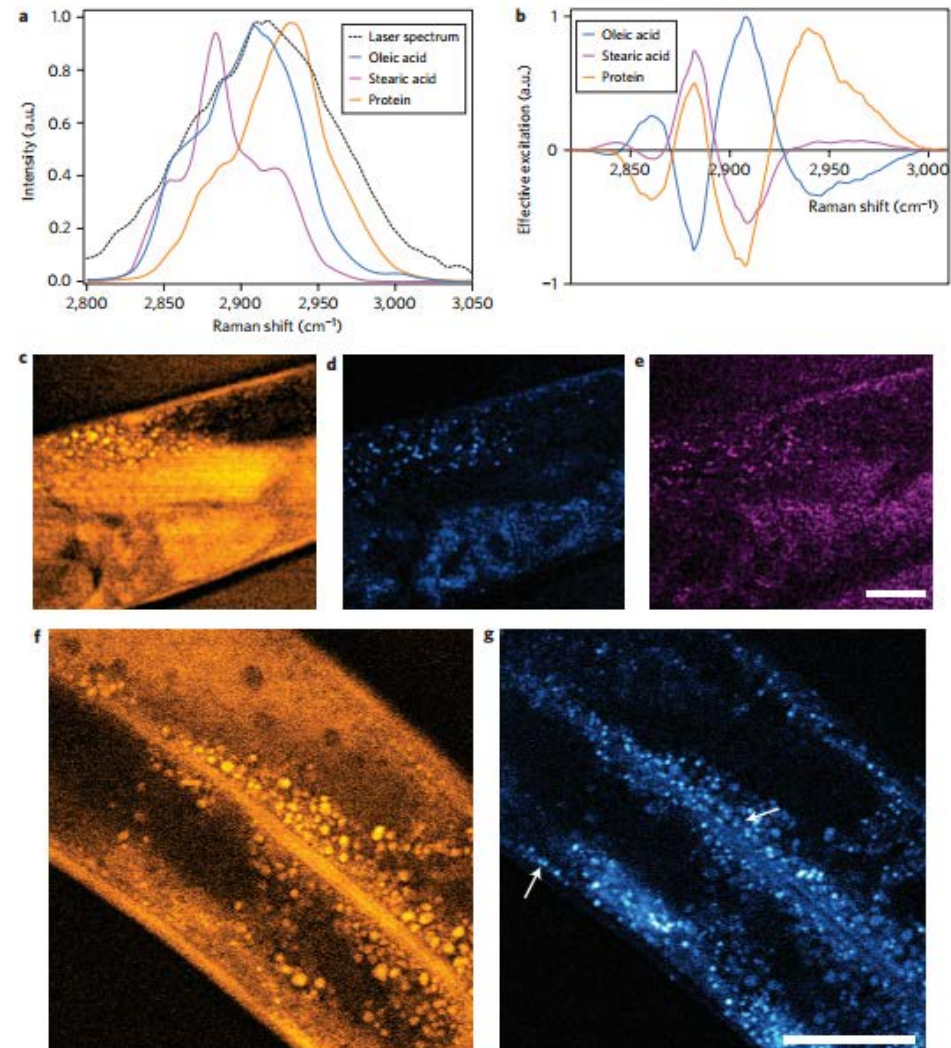
Élő szervezetek vizsgálata SRS-sel

Lipidek eloszlásának meghatározása élő *Caenorhabditis elegans* fonalajféregben

Mérés

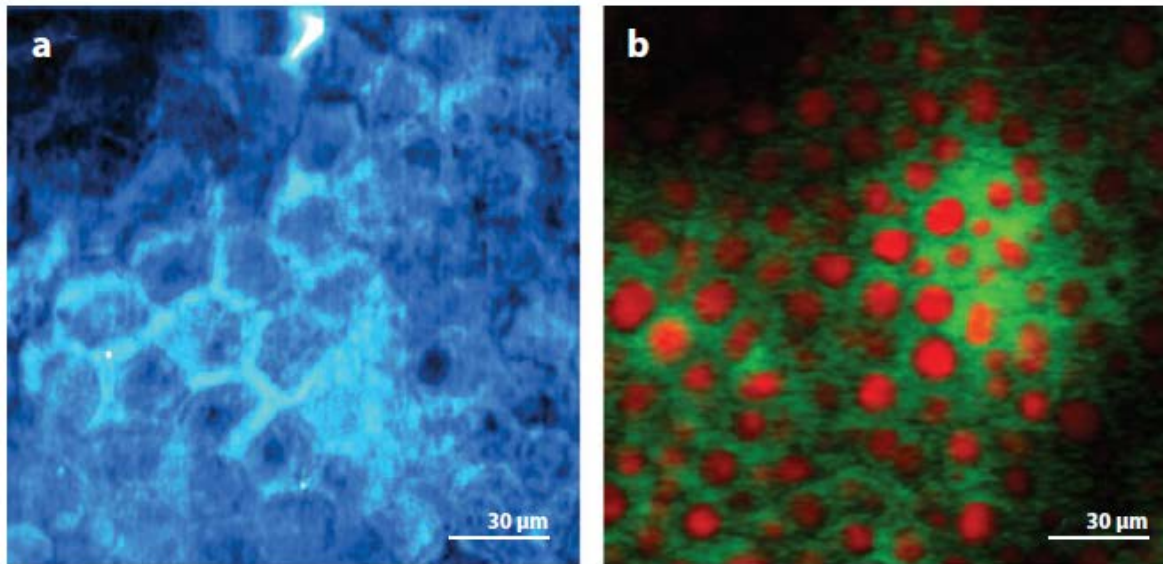
- 512 x 512 képpont
- 114 μ s/képpont
- 30 mp felvételi idő

Kék – Oleinsav
Lila – Sztearinsav
Sárga – Proteinek

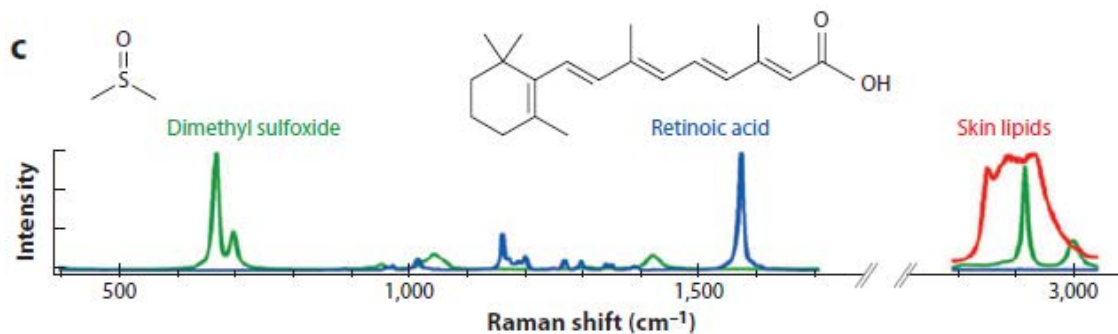


Gyógyszer-felszívódás vizsgálata

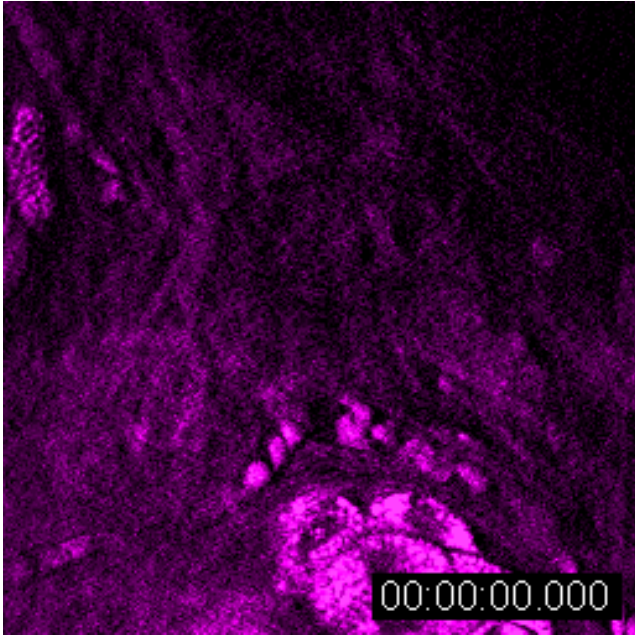
Retinolsav és dimetil-szulfoxid bőrben történő felszívódásának vizsgálata a vegyületek SRS-jele alapján



Piros – Bőr lipidjei
Zöld – Dimetil-szulfoxid
Kék – Retinolsav

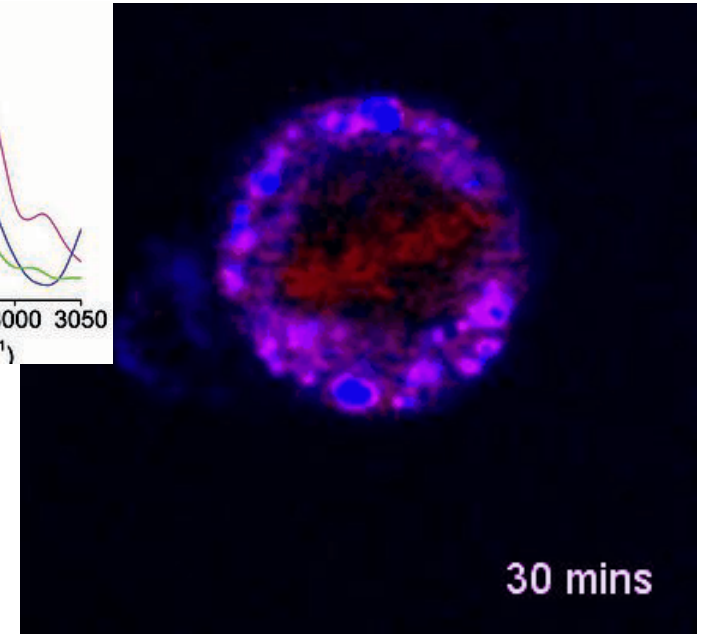
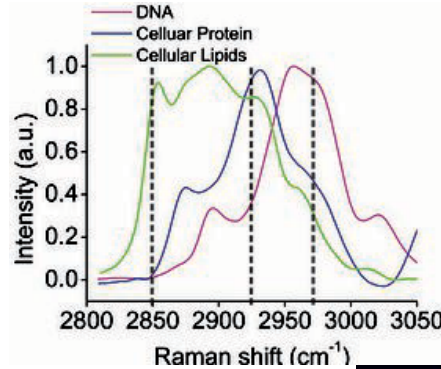
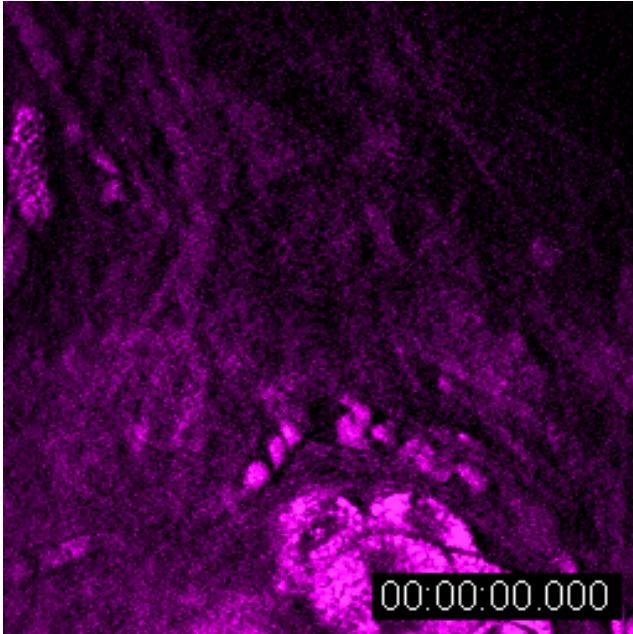


Biológiai folyamatok követése



Vörösvérsejtek mozgásának valós idejű követése a karakterisztikus SRS-csúcsuk alapján kapilláris véredényben.

Biológiai folyamatok követése



Vörösvérsejtek mozgásának valós idejű követése a karakterisztikus SRS-csúcsuk alapján kapilláris véredényben.

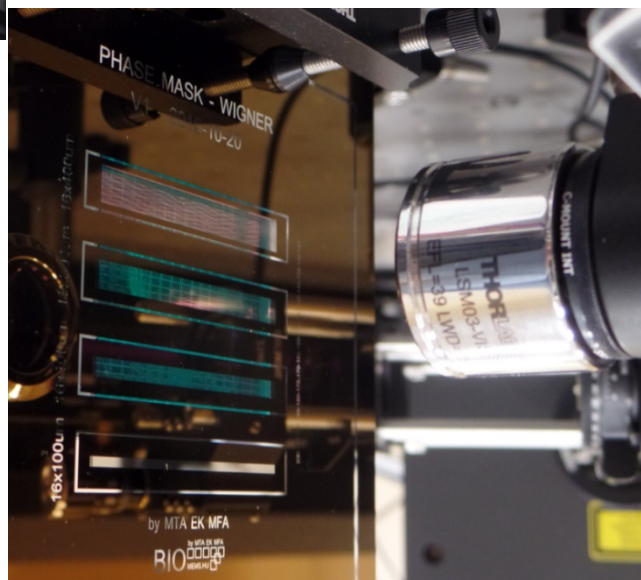
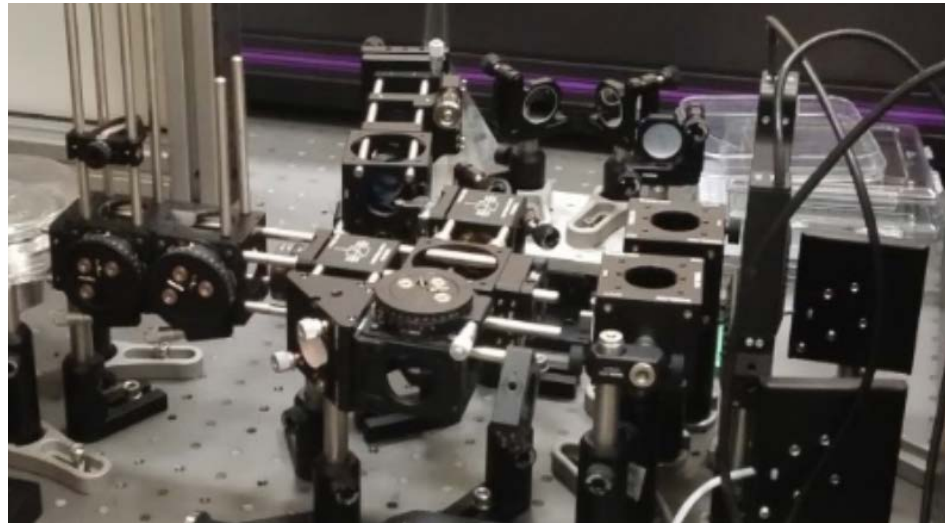
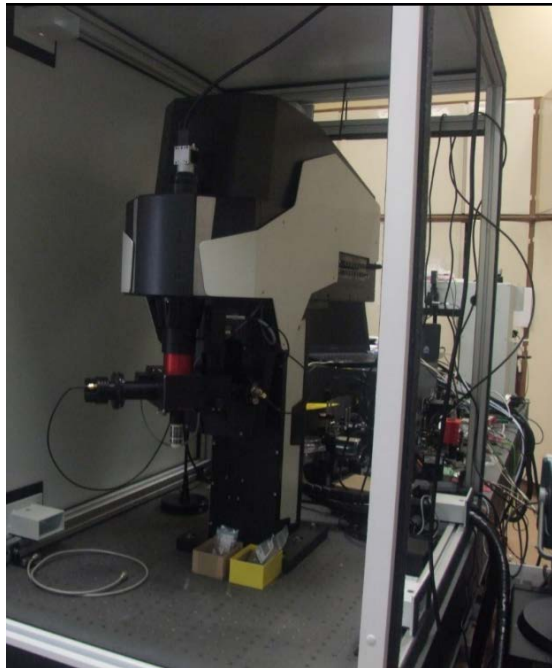
Sejtosztódás monitorozása SRS-mikroszkópiával.

Piros – DNS

Kék – Proteinek

Zöld - Lipidek

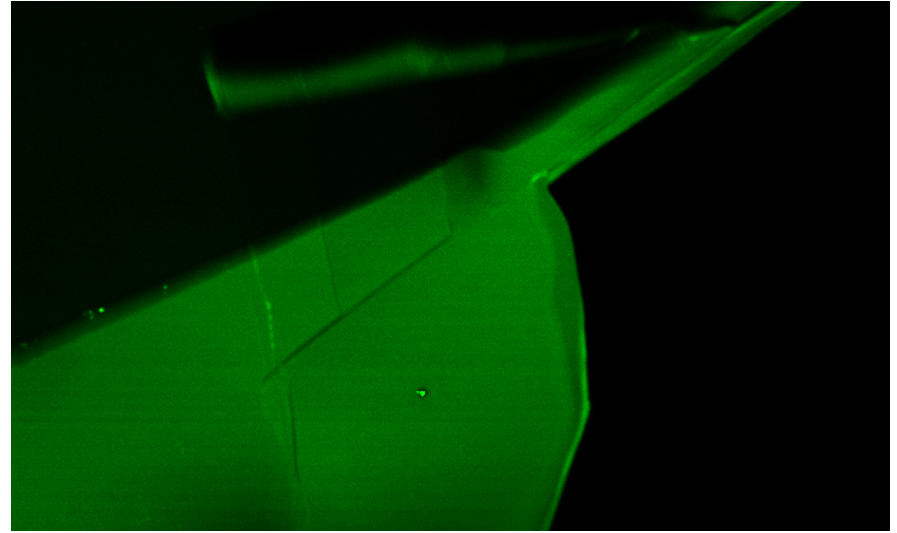
Saját SRS-fejlesztés



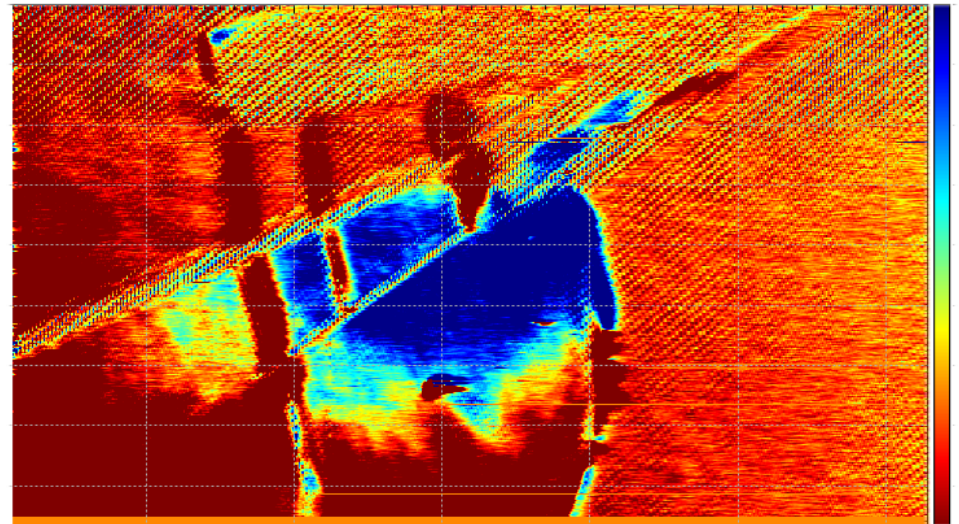
SRS + kétfotonos lumineszcencia



HOPG felület optikai
mikroszkópos képe



Kétfotonos gerjesztésű lumineszcencia



HOPG felület SRS-térképe (G sáv)

KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!