

7. Raman (mikro) spektroszkópia

Az anyagföldmennyiség vizsgálatai módszerei között egyre jelentősebb szerepet játszanak azok a módszerek, amelyek egyszerű, roncsolásmentes vizsgálati részletes kémiai és anyagszerkezeti tértképek készítésére alkalmasak. Ezek közé tartozik a Raman spektroszkópia, amely az IR spektroszkópiához hasonlóan a molekulák rezgési állapotainak vizsgálatára alapján szolgálhat szerkezeti információkat. A fény és az anyag kölcsönhatásának áttekintése segít megérteni a Raman spektroszkópia alapjait. A gyakorlat során használt berendezés ismeretese után bemutatjuk a segítségével megvalósítható vizsgálati lehetőségeket ill. azok korlátait. Végül röviden vizsgáljuk a gyakorlat során megoldandó feladatokat.

7.1 A Raman spektroszkópia alapjai

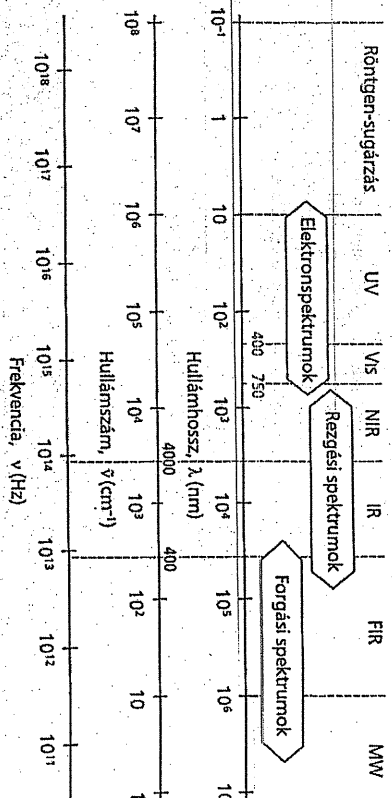
A rezgési spektroszkópia kísérleti módszerei a vizsgálandó anyag atomjainak rezgései és az anyagra eső - elsősorban az infravörös szinképtartományba tartozó - fény közötti kölcsönhatáson alapulnak. Ez a módszer különösen a *molekuláris felépítési*, vagy *konvalens* kötésekkel összekapcsolt atomokból álló anyagok esetén szolgálhat gazdag információt az anyag szerkezetéről, mert az ilyen anyagokban általában jól definiált, jellegzetes frekvenciájú rezgések alakulnak ki, amelyek gerjesztése, keskeny sávokból (vonalakból) álló spektrumot eredményez, amely alkalmas az adott anyag azonosítására. Ha szilárd, vagy folyékony halmazállapotú anyagra infravörös fénysugarat bocsátunk, azt az anyag részben vagy egészen a főtületlen visszaveri, a behatoló rész pedig részben elnyeli, részben átterjeszti. A miniatra bocsátott fénysugarat egysebényi intenzitásának tekintve a reflektálódó hányad (r , reflektancia), az elnyelődő hányad (a , abszorbtancia) és az átterjesztett hányad (t , transzmittancia) összege bármely frekvenciánál (ν) egyet ad:

$$r(\nu) + a(\nu) + t(\nu) = 1.$$

A három említett mennyiség nagyságrendje jellemző az anyagfajára. A titkító fémfelületek például egyáltalán nem eresztik át a fényt és nem is nyelik el, hanem teljesen visszaverik, ezekre tehát: $r = 1$, $a = 0$ és $t = 0$. Ismertek olyan anyagok, amelyek teljesen átterjesztik a fényt (pl. a kvarc és egyes üvegek a látható színek tartományában, vagy a KBr kristály az infravörös tartományban; ekkor $r \sim 0$, $a = 0$ és $t \sim 1$), és olyanok is, amelyek teljesen elnyelik ($r = 0$, $a = 1$ és $t = 0$, pl. matt fekete festék). Az anyagok többségénél azonban r , a és t nem konstans, hanem jellegzetes módon változik a frekvencia (hullámhossz) függvényében.

Az 1. ábrán látható, hogy hol helyezkednek el az elektromágneses sugárzás spektrumában azok a tartományok, amelyekben lehetőség van az atomok és molekulák rezgéseinek tanulmányozására. Az infravörös (IR) tartományban észlelhető fénylevelés az anyag hőmozgásával, azaz az atomok egymáshoz viszonyított rezgéseivel kapcsolatos. Ahol függően, hogy az adott anyag milyen atomokból épül fel, és milyen erős kötések tartják őket össze, az anyagra jellemző rezgési frekvenciáknál elhelyezési sávokat észlelünk. Ezekben a helyeken tehát $r(\nu)$, $a(\nu)$ és $t(\nu)$ jellegzetes változásokat mutat, vagyis $r(\nu)$, $a(\nu)$ és $t(\nu)$ valójában nem más, mint az adott anyag reflexió, abszorpció, ill. transzmissziós infravörös spektruma. Az IR spektroszkópia gyakorlatában leggyakrabban az anyagok vékony rétegeinek

fényáteresztési, azaz transzmissziós spektrumát mérjük meg, amely - amennyiben a felületi reflexió elhanyagolható - közvetlenül átalakítható abszorpciós spektrumná.



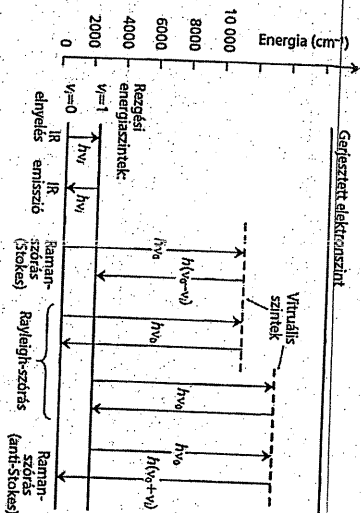
1. ábra. A rezgési spektrumok elhelyezkedése az elektromágneses sugárzás spektrumában (UV az ultravibóra, Vis a látható, NIR a közeli infravörös, IR az infravörös, FIR a távoli infravörös, MW a mikrohullámú tartományt jelöli.)

A molekulák belső rezgései általában a 4000-400 cm⁻¹-es tartományban találhatók de szilárd testek esetében fontos a 400 cm⁻¹-alatti tartomány is. (Míg az erősen kötött gyémánt ill. grafit, vagy a SiC esetében a maximális rezgési frekvencia 1300-1400 cm⁻¹-között, illetve 980 cm⁻¹-nél van, szilíciumban márcsak 530 cm⁻¹.)

Az atomok molekulán belüli mozgása ún. normálrezgések szuperpozíciója. Egy N atomból álló molekulában minden atom a tér 3 irányba mentén mozoghat el, ez összesen 3N mozgási szabadsági fokot jelent, melyek közül 3 a molekula súlypontjának elmozdulását (az egész molekula elmozdulását), ill. további 3 a molekula forgását írja le az egymásra merőleges három térirányba mutató tengely körül. A maradék 3N-6 mozgás (lineáris molekulákban 3N-5) a molekula belső rezgéséhez tartozik, amelyek különböző frekvenciájú normálrezgéseket képeznek. (A normálrezgés olyan mozgásforma, amelyben a molekula minden atomja azonos fázisban és azonos frekvenciával, de különböző amplitúdóval rezeg, az ún. normálkoordináta által leírt rezgéseknek megfelelően.) A normálfrekvenciák összessége adja a molekula rezgési-spektrumát. A rezgési spektrumot alkotó frekvenciák figyelembe a molekulát felépítő atomok tömegétől, geometriai elrendeződésétől (a molekula konfigurációjától és konformációjától) és az atomok közötti kémiai kötések erősségétől.

A Raman-szórás a rezgési átmenetek gerjesztésének közvetett módja, amelynek vázlatos energiadagramja az IR abszorpcióval és emisszióval összehasonlítva a 2. ábrán látható. A jelenség lényege, hogy ha nagy intenzitású, ν_0 frekvenciájú (UV-, látható, vagy közeli IR-tartományba eső) monokromatikus sugárzást bocsátunk egy átlátszó anyagra és megvizsgáljuk az arról oldalirányban szóródó gyenge fény spektrumát, akkor abban a változatlan ν_0 frekvenciájú sugárzás mellett, annak mindkét oldalán, - azaz kisebb és nagyobb ($\nu_0 - \nu_s$, ill. $\nu_0 + \nu_s$) frekvenciáknál is - sokkal kisebb intenzitású új komponenseket is fel lehet

fedezni. Ennek oka, hogy a besugárzott fény fotonja a besugárzott minta molekulával rugalmasan vagy rugalmatlanul ütközhet. Rugalmas ütközéskor csak a foton iránya változik, az energiája, azaz a frekvenciája nem, ez a Rayleigh-szórás. Ha a foton rugalmatlanul ütközik a molekulával, akkor méthetünk megváltozott frekvenciájú fényszórást amelyet a jelenség indiai felfedezőjéről Raman-szórásnak nevezünk. A frekvencia eltolódások mértéke (ν) megegyezik a vizsgált anyag-molekulájára jellemző rezgési frekvenciákkal, így a Raman-szórás spektrumának vizsgálata alapján tanulmányozhatók a vizsgált anyag rezgései.



2. ábra. Az infravörös abszorpció, emisszió, illetve a Raman szórás szemantikus magyarázata a rezgési energiaszintek közti alapvető átmenetekkel.

Ha a foton ad át energiát a molekulának, csökken a frekvenciája, a spektrumban a Rayleigh-sávhoz képest kisebb frekvenciánál jelentkező sávokat Stokes-sávoknak ($\nu_0 - \nu$) nevezzük. Ellenkező esetben, ha a foton kap energiát a molekulától a spektrumvonalak a nagyobb frekvenciák irányába tolnak el. Ez a spektrum anti-Stokes ($\nu_0 + \nu$) tartományra. (A Stokes-sávok intenzitása nagyobb, hiszen a foton sokkal könnyebben talál gejeszthető állapotú részecskéket, mint olyat, amelynek neki adna át szívesebben energiát.) Mindkét forgás) állapotai közötti átmeneteket kvantált energiaváltozásai határozzák meg.

A Raman szórás rendkívül gyenge jelenség: míg a gejesztő sugárzás fotonjainak túlnyomó többsége energia- és irányváltozás nélkül halad át az anyagon, csak mintegy 10^{-9} energiával (Rayleigh-szórás), és csak kb. 10^{-10} -szeres része az, ami a $\Delta\nu = \pm 1$ rezgési átmenetnek megfelelő, kisebb vagy nagyobb frekvenciájú ($\nu_0 \pm \nu$) Raman-szórást eredményez. A Raman-sávok intenzitása arányos a polarizálhatóság négyzetével és a hatékonyabb gejeszthető hatványával. Ebből következik, hogy a Raman szórás kisebb frekvenciájú közeli infravörösben.

A különböző lézer-gejesztéssel végzett mérések összehasonlíthatóságának biztosítása vonalról, mint ortológiai mért. u.n. Raman-eltolódás skálában szokás ábrázolni a spektrum x-tengelyén (az y-tengelyen a sávok intenzitását ábrázoljuk), amely így pontosan megegyezik

az infravörös elvelelési spektrumok tartományával. Ezáltal az IR és Raman spektrumok azonos hullámhossz-skálában adhatók meg, ami megkönnyíti a kétféle rezgési spektrum és a bennük rejlő információ összevetését is.

A Raman aktívításhoz a vizsgált kötés, vagy molekularészlet polarizálhatósága szükséges, míg az IR-sáv megjelenésének feltétele a dipólusmomentum változás. Maximális információ a két spektrum együttes elemzéséből származhat. Egy adott anyag rezgései közül egyesek az IR-, mások a Raman spektrumban jelennek meg erősebben. Vagyis a két spektrum - ha a sávok frekvenciáiban nem is - intenzitásában lényegesen eltérhet egymástól, így kiegészíti egymást. Ugyanakkor mindkettőben találhatóak ún. karakterisztikus sávok, amelyek bizonyos kémiai kötések vagy funkció csoportok jelenléte esetén mindig jól meghatározott, szűk frekvenciatartományokba esnek és jellemző intenzitással jelennek meg a spektrumban.

7.2 A berendezés felépítése

Raman-spektrumok felvételéhez a gyakorlat során a Jobin Yvon cég által gyártott Labram típusú Raman-mikroszkópot használjuk. A berendezés He-Ne (633 nm), frekvenciatűzött Nd-YAG (532 nm) és dióda (785 nm) lézerekkel van felszerelve. Ez utóbbi elsősorban fényterelvény, szerves anyagok vizsgálatára alkalmas, mivel kisebb és konstanst teljesítménnyel működik. A gejesztő fény intenzitásának, azaz a mintát ért sugárzás mennyiségének csökkentésére a fény útjába helyzetett, cserélhető szűrők alkalmazásával van lehetőség, így a minta sérülése elkerülhető.

A készülték a mintáról szórtó fénnyel ráccsal bonjta fel, azaz a diszperzió jelenségét felhasználó Raman készültékek közé sorolható. A különböző hullámhossz-tartományok Raman-rács pozíciójainak változtatásával készíthető el.

A Raman-mikroszkóp alkalmazásakor a gejesztő lézertugarakat lencserendszer fókuszálja a minta kiválasztott részletére. A vizsgálatok többsége (10-szeres, 50-szeres főtűd készülték fókuszátváltással), illetve 100-szoros nagyítás) objektívvel végezhető. A készülték alkalmas a minta egy adott pontjában spektrumfelvételre, egy meghatározott terület program szerinti letételezésére (mapping) és mélységi felvétel készítésére is. A Raman mikroszkópok térbeli felbontását a lézertugár fókuszpontjában gejesztődő mintaférgat határozza meg, mely elsődlegesen az alkalmazott objektívől függ. A nagyítás mértéke a laterális (síkbeli) felbontásra, míg az objektív általadó fénysugár törszövege (amelynek jellemzésére az objektív numerikus apertúra értéke szolgál) a mélységi felbontásra van hatással. Bármennyire is fókuszáljuk a mintát ért lézertugarat, a fókuszálótávolságra nincs éles intenzitásés. Ennek eredménye, hogy a gyújtólencsén áthaladó Raman szórás nemcsak a fókuszálban levő mintáról hordoz információt. A mélységélesség, másodlagos javítása a *konfokális* rendszernek alapelve. A nem kívánt mélységből érkező sugarakat a detektor előtt elhelyezett kis átmérőjű lyuk vagy rás szűrő ki. A mechanikus szűrés előfeltétele, hogy a fénysugarakat egy gyújtólencsén vezeték át, melynek gyújtópontja éppen a lyuk közepére esik. Tehát amely elektromágneses hullám nem a kívánt mélységben levő, lézertugárra merőleges síkból érkezik, nem tud áthaladni a rásen. Az ilyen elrendezés valódi konfokális biztosít. A mélységélesség másodlagos javítása elektronikus szűréssel is megoldható, ezt alkalmazzák a pszeudokonfokális rendszerekben. Ezt a feladatot hivatottak ellátni a kétdimenziós diódasoros (CCD) detektorok. Az optikai szűrés pontosabb eredményt ad.

(Eznek oka, hogy a CCD detektorok szűrése jelintenzitás-alapú. A legintenzívebb spektrumhoz viszonyítva a többi spektrum intenzitását, a szűrés feltétele pedig, ha az illető jelek azonban érkezhettek a fókuszálóból is, csak egy, az intenzitást meghatározó komponensben szegényebb helyről, azaz nem a fókuszálóból elért helyről. Tehát a CCD detektor értékes jeleket szűnhet ki a spektrumok detektálása közben.)

A lézersugár behatolási mélysége elvileg a fókuszpont mozgásával tetszőlegesen változtatható. Meg kell említeni azonban, hogy a lézersugár alakja a miniat alkó anyag és a levegő eltérő törésmutatója miatt a minta felületén átprve torzít, így szinte mindig számolni kell fókuszálási hibával. A lárszólagos és valódi fókuszpont közötti távolság arányos a relatív törésmutatóval.

A spektrumok jel-zaj viszonyának javíthatóságát szolgálja a spektrumonként optimálható akvizíciós (felvételi) idő és az akkumulációk száma. A több akkumuláció során felvett Raman spektrumok automatikusan átlagolódnak, ennek eredményeképpen a spektrumból kiszűrődnek a detektor véletlenszerűen ért sugárzások, valamint a nagy intenzitású, kozmikus eredetű sugárzás okozta "spike"-ok, így javul a jel-zaj viszony. Az akvizíciós idő jelenti a CCD detektor integrálási időtartományát a spektrum felvételkor. Az hosszabb idő alatt felvett, nagyobb intenzitású jelek mellett lecsökken a statisztikus zajok aránya.

A berendezéshez *száloptikai rendszer* is csatlakoztatható. Ez az ún. "Super Head" felét, melynek fókuszátávolsága 4 cm, a fókuszpontban a vizsgálható terület nagysága pedig 1 mm². A száloptikai kivételesen keresztül a készülték alkalmazható terület a Raman-mikroszkóp alatt nem vizsgálható folyamatok tanulmányozására, például reakciókövetésre, készültékkel olyan különleges, esetlenül veszélyes minak is vizsgálhatók, melyek egyéb körülmények között nem lennének vizsgálhatóra alkalmasak.

Hőmérséklet-programozható mintatartó segítségével fázisátalakulások közvetlen megfigyelésére van lehetőség, valamint a reakciókutatás számára nyílnak új perspektívák.

A spektrumfelvételeket irányító és a felvett spektrumok kiértékelését segítő program neve LabSpec 4.02.

7.3 Vizsgálati lehetőségek, korlátok

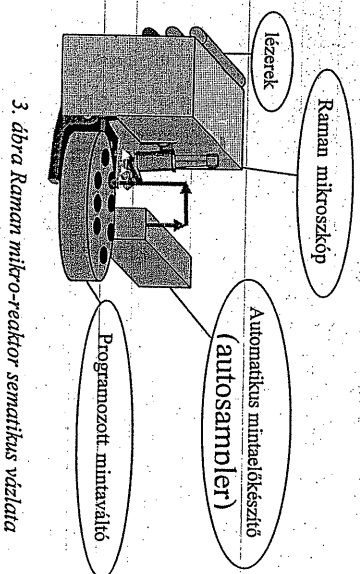
A Raman és az IR spektroszkópia detektálási-spektrum-tartományra nagyrészt átfed, és állapotaitól kivéve a 400 cm⁻¹ alatti tartományt, melyről csak a Raman spektrumok adnak felvilágosítást. (E spektrumtartomány azért nagyon fontos, mert a legtöbb szilárd anyagnak vannak itt detektálható karakterisztikus vibrációs frekvenciái.) A Raman vizsgálat egyik nagy előnye, hogy az anyag nem igényel különösebb előkészítést, így sok esetben az IR spektroszkópiánál alkalmasabb morfológia vizsgálatára. Az IR méréseket a víz széles abszorpciós sávja miatt zavarja, ezért például higroszkópos anyagok nehezen vizsgálhatók. A Raman spektroszkópiában ez nem okoz problémát. A Raman spektrumban kevesebb az átlapolt, kombinált sáv, ezért a spektrum kiértékelése is könnyebb lehet. A keskenyebb sávok

a mennyiségi analízist is kedvezően befolyásolják. Továbbá az összefüggés a koncentráció és a sáv-intenzitás, illetve a sáv alatti terület között lineáris, míg az IR spektroszkópiában logaritmikus. Többkomponensű minta esetén így egyszerűbb a spektrumból az összetételre következtetni.

A Raman vizsgálat érzékenysége (a vizsgált komponens kimutathatósági határa) általában 1%, de egyes Raman-érzékeny anyagok esetében ennél jobb is lehet. A felbontás a besugárzó fény hullámhosszával változik, de a 3 cm⁻¹ értéket nem haladja meg (általában 1-2 cm⁻¹).

A Raman mikroszkóp anyagi halmazok mikrométeres mérettartományba eső részleteinek tanulmányozására alkalmas. Egyik nagy előnye az IR mikroszkóphoz képest a több mint egy nagyságrenddel jobb optikai felbontóképesség, amit a vizsgált terület nagyságával jellemezhetünk. Ma már a Raman mikro-spektroszkóp alkalmas arra, hogy nagytárolt és az alkalmazott lézersugár hullámhosszától függően a felületen, akár 0,5 x 0,5 felbontás mellett spektromterképet készítsen a teljes, vizsgálható spektrumtartományban. Nemcsak a felületről, hanem mikro-spektroszkópiól és a vizsgált minta optikai tulajdonságaitól függően kb. 50 µm mélységig a felület alatt is készíthetők jó spektrális és térbeli felbontású felvételek az anyagi halmazról. A mérést követő adatfeldolgozással egy-egy adott funkció csoport felszíni koncentráció-eloszlását szemléltető háromdimenziós térképek is készíthetők. A lézerrel történő besugárzás miatt, egyes érzékeny minták Raman mikroszkópos vizsgálata esetében azonban számolni kell a vizsgálható objektum esetleges károsodásával.

Új fejlesztés eredményeként a berendezést a automatizált Raman mikro-reaktoroként is működtetni lehet, amit a 3. ábra szemléltet.



3. ábra Raman mikro-reaktor semiatizált vizsgálata

7.4 A megoldandó feladatok

A gyakorlat első részében a Raman mikroszkópos vizsgálat technikájának bemutatására, a második részben a spektrumok kiértékelésének megismerésére kerül sor.

A vizsgálatot a hallgatók által hozott, vagy a mérésvezető által kiválasztott ismeretlen polimer minta analízisével kezdjük. A berendezés kalibrálásának áttekintése és a minta több részletének analízise után a felvett spektrumok és a spektrumkönyvtár összehasonlításával meg kell határozni a minta kémiai szerkezetét, főbb komponenseit.

Spektrumkönyvtár használata, bővítése: A Raman spektrumok ujjiennyomatszerűen jellemzőek az adott anyagra. Tehát, ha a tiszta anyagokat leméjük és a kapott spektrumokat egy adatbázisba rendezzük, akkor a többkomponensű rendszerek vizsgálatánál kapott összetett spektrumot összevetve a tiszta anyagével egyszerűsödik az értékelés. (E céllal a legkülönfélébb területeken készítettek már spektrumkönyvtárakat, pl. drágakövekről, ásványokról, festéksanyagokról, egyszerű biológiai mikrorendszereket alkotóelemekről, termékeiről, biológiai szövetekről, harciaszati veszélyes- és robbanóanyagokról, fémek, atomreaktorok hűtőanyagának korrozívos termékeiről.) Még a napjainkban készülő spektrumkönyvtárakra is jellemző, hogy azok elsősorban egy adott kutatócsoport belső használatára alkalmasak. A Raman spektrumok gyors azonosítását szoftverek segítik (pl. a SDBS, SCANNET programcsomagok). A gyakorlat során a vizsgált minta spektrumával bővíthetjük a spektrumkönyvtárat.

Többkomponensű polimer rendszerek *minőségi, szerkezeti* elemzése a saját, vagy korábban felvett spektrumok alapján a spektrumkönyvtár segítségével történik.

Kvantitatív analízisre is van lehetőség a Raman spektrum alapján, mivel a karakterisztikus sávok intenzitása, illetve a sávok alatti terület arányos a Raman szórást mutató molekula gejejesztő fényvel besugárzott miniatérfogatban található mennyiségével. Többkomponensű porkeverékek kvantitatív analízisének módszereit győgszerminálék kiértékelte és feldolgozott spektrumainak elemzése alapján tárgyaljuk.