

7. Raman (mikro) spektroszkópia

Az anyagtudomány vizsgálati módszerei között egyre jelentősebb szerepet játszanak azok a módszerek, amelyek egyszerű, roncsolásmentes vizsgálattal részletes kémiai és anyagszerkezeti térképek készítésére alkalmasak. Ezek közé tartozik a Raman spektroszkópia, amely az IR spektroszkópiához hasonlóan a molekulák rezgési állapotainak vizsgálata alapján szolgáltat szerkezeti információt. A fény és az anyag kölcsönhatásának áttekintése segít megérteni a Raman spektroszkópia alapjait. A gyakorlat során használt berendezés ismertetése után bemutatjuk a segítségével megvalósítható vizsgálati lehetőségeket ill. azok korlátait. Végül röviden vázoljuk a gyakorlat során megoldandó feladatokat.

7.1 A Raman spektroszkópia alapjai

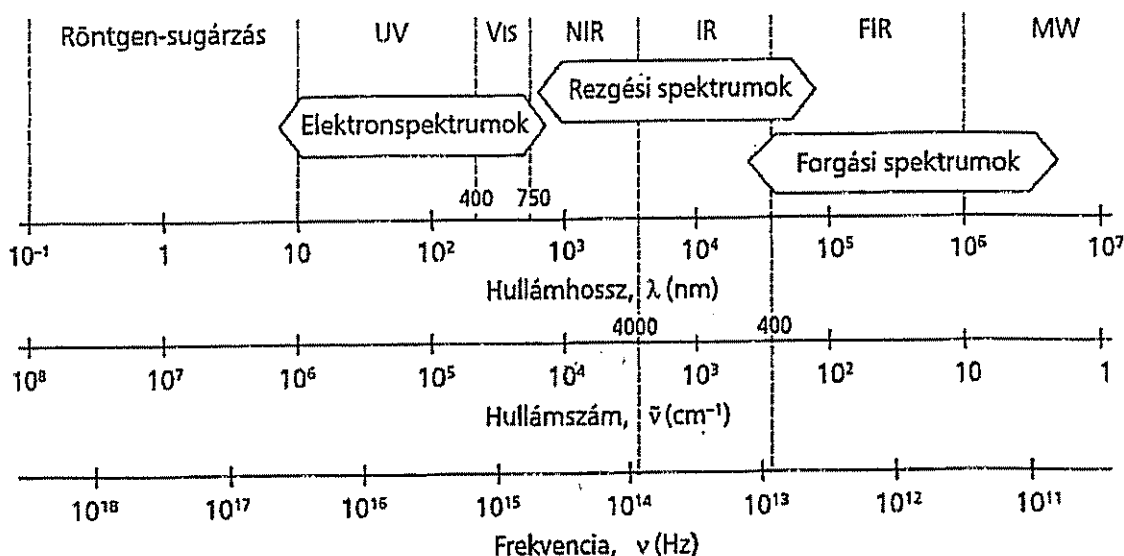
A rezgési spektroszkópia kísérleti módszerei a vizsgálandó anyag atomjainak rezgései és az anyagra eső - elsősorban az infravörös színtartományba tartozó - fény közötti kölcsönhatáson alapulnak. Ez a módszer különösen a *molekuláris felépítésű*, vagy *kovalens* kötésekkel összekapcsolt atomokból álló anyagok esetén szolgáltat 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 egészben a felületén visszaveri, a behatoló részt pedig részben elnyeli, részben átterszti. A mintára bocsátott fénysugarat egységnyi intenzitásának tekintve a reflektáló hányad (r , reflektancia), az elnyelődő hányad (a , abszorbtancia) és az áttersztett hányad (t , transzmittancia) összege bármely frekvenciánál (ν) egyet ad:

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

A három említett mennyiség nagyságrendje jellemző az anyagfajtára. A tükröző 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 áttersztik a fényt (pl. a kvarc és egyes üvegek a látható színtartományában, 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 fényelnyelés az anyag hőmozgásával, azaz az atomok egymáshoz viszonyított rezgéseivel kapcsolatos. Attól függően, hogy az adott anyag milyen atomokból épül fel, és milyen erős kötések tartják őket össze, az anyagra jellemző rezgési frekvenciáknál elnyelési sávokat észlelünk. Ezeket 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 reflexiós, abszorpciós, ill. transzmissziós infravörös spektruma. Az IR spektroszkópia gyakorlatában leggyakrabban az anyagok vékony rétegének

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



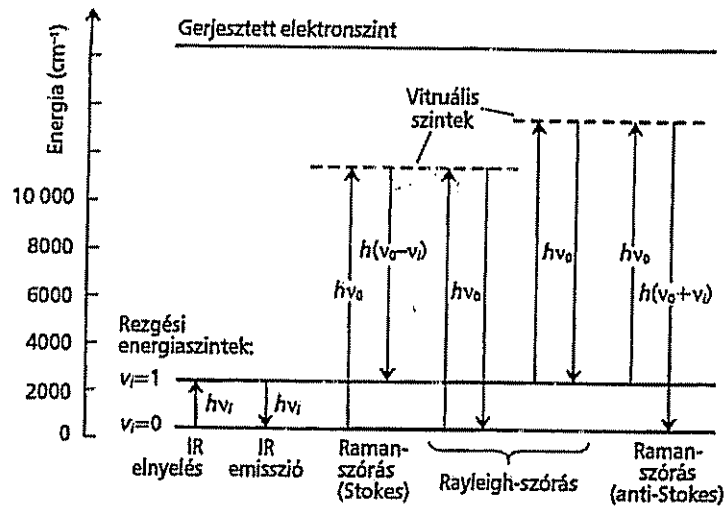
1. ábra. A rezgési spektrumok elhelyezkedése az elektromágneses sugárzás spektrumában (UV az ultraibolya, Vis a látható, NIR a közeli infravörös, IR az infravörös, FIR a távoli infravörös, MW a mikrohullámú tartományt jelöli.)

A molekulák belső rezgései általában a $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ -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 $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 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 iránya mentén mozdulhat 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 rezgéseibe 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 rezgésalaknak megfelelően.) A normálfrekvenciák összessége adja a molekula rezgési spektrumát. A rezgési spektrumot alkotó frekvenciák függenek 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 energiadiagramja 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 ($\nu_0-\nu_i$, ill. $\nu_0+\nu_j$) frekvenciáknál is - sokkal kisebb intenzitású új komponenseket is fel lehet

fedezni. Ennek oka, hogy a besugárzó fénnyel a besugárzott minta molekuláival 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 mérhetünk megváltozott frekvenciájú fényszórást amelyet a jelenség indiai felfedezőjéről Raman-szórásnak nevezünk. A frekvencia eltolódások mértéke (ν_i) megegyezik a vizsgált anyag molekuláira 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 sematikus 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 frekvenciáknál jelentkező sávokat Stokes sávoknak ($\nu_0 - \nu_i$) nevezzük. Ellenkező esetben, ha a foton kap energiát a molekulától a spektrumvonalak a nagyobb frekvenciák irányába tolódnak el. Ez a spektrum anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_i$) tartománya. (A Stokes sávok intenzitása nagyobb, hiszen a foton sokkal könnyebben talál gerjeszthető alapállapotú részecskét, mint olyat, amelyik neki adna át szívesebben energiát.) Mindkét változás csak adott értékű lehet, amit a molekula lehetséges rezgési (és gázok esetében forgási) állapotai közötti átmenetek kvantált energiaváltozásai határoznak meg.

A Raman szórás rendkívül gyenge jelenség: míg a gerjesztő sugárzás fotonjainak túlnyomó többsége energia- és irányváltozás nélkül halad át az anyagon, csak mintegy 10^{-6} résznyi hányada szóródik a tér minden irányában, rugalmas ütközéshez hasonlóan, változatlan energiával (Rayleigh-szórás), és csak kb. 10^{-10} -szerese az, ami a $\Delta\nu = \pm 1$ rezgési átmeneteknek megfelelő, kisebb vagy nagyobb frekvenciájú ($\nu_0 \pm \nu_i$) Raman-szórást eredményez. A Raman sávok intenzitása arányos a polarizálhatóság négyzetével és a gerjesztő frekvencia negyedik hatványával. Ebből következik, hogy a Raman szórás hatékonyabban gerjeszthető a nagyobb frekvenciájú UV, vagy látható tartományban, mint a kisebb frekvenciájú közeli infravörösben.

A különféle lézer-gerjesztéssel végzett mérések összehasonlíthatóságának biztosítása érdekében a Raman spektrumokat nem abszolút hullámszám-skálában, hanem a gerjesztő vonaltól, mint origótól mért ún. Raman-eltolódás skálában szokás ábrázolni a spektrum x-tengelyén (az y-tengelyen a sávok intenzitását ábrázoljuk), amely így pontosan megegyezik

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

A Raman aktivitáshoz a vizsgált kötés, vagy molekuláriszlet 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 - intenzitásban lényegesen eltérhet egymástól, így kiegészíti egymást. Ugyanakkor mindkettőben található ú.n. karakterisztikus sávok, amelyek bizonyos kémiai kötések vagy funkciós 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), frekvenciakettőzött Nd-YAG (532 nm) és dióda (785 nm) lézerrel van felszerelve. Ez utóbbi elsősorban fényérzékeny, szerves anyagok vizsgálatára alkalmas, mivel kisebb és konstans teljesítménnyel működik. A gerjesztő fény intenzitásának, azaz a mintát ért sugárzás mennyiségének csökkentésére a fény útjába helyezett, cserélhető szűrők alkalmazásával van lehetőség, így a minta sérülése elkerülhető.

A készülék a mintáról szóródó fényt ráccsal bontja fel, azaz a diszperzió jelenségét kihasználó Raman készülékek közé sorolható. A különböző hullámhossztartományok Raman-spektrumai időben egymás után vehetők fel. Ezért egy teljes tartományt átfogó spektrum a rács pozíciójának változtatásával készíthető el.

A Raman-mikroszkóp alkalmazásakor a gerjesztő lézersugarakat lencserendszer fókuszálja a minta kiválasztott részletére. A vizsgálatok többféle (10-szeres, 50-szeres (rövid és hosszú fókusz távolsággal), illetve 100-szoros nagyítású) objektívvel végezhetők. A készülék alkalmas a minta egy adott pontjában spektrumfelvételre, egy meghatározott terület program szerinti letérképezésére (mapping) és mélységi felvétel készítésére is. A Raman mikroszkópok térbeli felbontását a lézersugár fókuszpontjában gerjesztődő mintatérfogó határozza meg, mely elsődlegesen az alkalmazott objektívtől függ. A nagyítás mértéke a laterális (síkbeli) felbontásra, míg az objektíven áthaladó fénysugár törésszöge (amelynek jellemzésére az objektív numerikus apertura értéke szolgál) a mélységi felbontásra van hatással. Bármennyire is fókuszáljuk a mintát ért lézersugarat, a fókuszról távolodva nincs éles intenzitásés. Ennek eredménye, hogy a gyűjtőlencsén áthaladó Raman szórás nemcsak a fókusz síkban levő mintáról hordoz információt. A mélységélesség „másodlagos” javítása a *konfokális* rendszerek alapelve. A nem kívánt mélységből érkező sugarakat a detektor előtt elhelyezett kis átmérőjű lyuk, vagy rés szűri ki. A mechanikus szűrés előfeltétele, hogy a fénysugarakat egy gyűjtőlencsén vezetik át, melynek gyűjtőpontja éppen a lyuk közepére esik. Tehát amely elektromágneses hullám nem a kívánt mélységben levő, lézersugárra merőleges síkból érkezik, nem tud áthaladni a résen. Az ilyen elrendezés valódi konfokálitást 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.

(Ennek oka, hogy a CCD detektorok szűrése jelintenzitás-alapú. A legintenzívebb spektrumhoz viszonyítja a többi spektrum intenzitását, a szűrés feltétele pedig, ha az illető detektorhelyen a jelek értéke egy előre meghatározott küszöb alá esik. A kisebb intenzitású jelek azonban érkehetnek a fókuszszíkból is, csak egy, az intenzitást meghatározó komponensben szegényebb helyről, azaz nem a fókuszszíktól eltérő helyről. Tehát a CCD detektor értékes jeleket szűrhet ki a spektrumok detektálása közben.)

A lézersugár behatolási mélysége elvileg a fókuszpont mozgatásával tetszőlegesen változtatható. Meg kell említeni azonban, hogy a lézersugár alakja a mintát alkotó anyag és a levegő eltérő törésmutatója miatt a minta felületén átlépve torzul, így szinte mindig számolni kell fókuszálási hibával. A látszólagos 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 detektort 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 felvételekor. A hosszabb idő alatt felvett, nagyobb intenzitású jelek mellett lecsökken a statisztikus zajok aránya.

A berendezéshez *száloptikai rendszer* is csatlakoztatható. Ez az ún. "Super Head" feltét, melynek fókusz távolsága 4 cm, a fókuszpontban a vizsgálható terület nagysága pedig 1 mm². A száloptikai kivezetésen keresztül a készülék alkalmassá tehető a Raman-mikroszkóp alatt nem vizsgálható folyamatok tanulmányozására, például reakciókövetésre, akár a készüléktől elkülönített, távollevő helyiségben is. A száloptikai kivezetésen át a Raman készülékkel olyan különleges, esetenként veszélyes minták is vizsgálhatók, melyek egyéb körülmények között nem lennének vizsgálatra 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

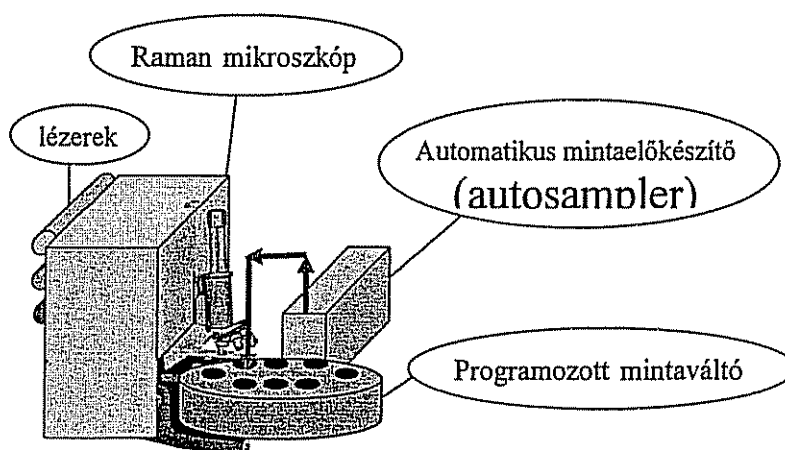
A Raman és az IR spektroszkópia detektálási spektrum tartománya nagyrészt átfed, és a két módszer egymást kiegészítő információt ad a vizsgált molekulák rotációs-vibrációs állapotairól, kivéve a 400 cm⁻¹ alatti tartományt, melyről csak a Raman spektrumok adnak felvilágosítást. (E spektrumtartomány azért 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 átlapoltt, 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 $1-2 \text{ cm}^{-1}$).

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 nagyítástól és az alkalmazott lézersugár hullámhosszától függően a felületen, akár $0,5 \times 0,5$ mikrométeres területről, vagy program szerint nagyobb felületről tized mikrométeres felbontás mellett spektrumtérképet készítsen a teljes, vizsgálható spektrumtartományban. Nemcsak a felületről, hanem mikro-spektroszkóptól és a vizsgált minta optikai tulajdonságaitól függően kb. $50 \mu\text{m}$ mélységig a felület alatt is készíthetők jó spektrális és térbeli felbontású felvételek az anyagi halmazról. A mérést követő adatfeldolgozással egy-egy adott funkciós 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 vizsgálandó objektum esetleges károsodásával.

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



3. ábra Raman mikro-reaktor sematikus vázlata

7.4 A megoldandó feladatok

A gyakorlat első részében a Raman mikroszkópos vizsgálat technikájának bemutatására, a második részében 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 ujjlenyomatszerűen jellemzőek az adott anyagra. Tehát, ha a tiszta anyagokat lemérjük és a kapott spektrumokat egy adatbázisba rendezzük, akkor a többkomponensű rendszerek vizsgálatánál kapott összetett spektrumot összevetve a tiszta anyagéval egyszerűsödik az értékelés. (E célzattal a legkülönbözőbb területeken készítettek már spektrumkönyvtárakat, pl. drágakövekről, ásványokról, festékanyagokról, egyszerű biológiai mikrorendszerek alkotóelemeiről, termékeiről, biológiai szövetekről, harcászati veszélyes- és robbanóanyagokról, fémek, atomreaktorok fűtőanyagának korróziós termékeiről.) Még a napjainkban készülők 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 bővítjük a spektrumkönyvtárat.

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

*Kvantitatív analízis*re is van lehetőség a Raman spektrum alapján, mivel a karakterisztikus sávok intenzitása, illetve a sávok alatti terület arányos a Raman szórás mutató molekula gerjesztő fényvel besugárzott mintatérfogóban található mennyiségével. Többkomponensű porkeverékek kvantitatív analízisének módszereit gyógyszerminták kiértékelésére és feldolgozott spektrumainak elemzése alapján tárgyaljuk.