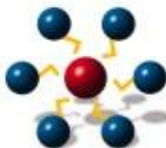
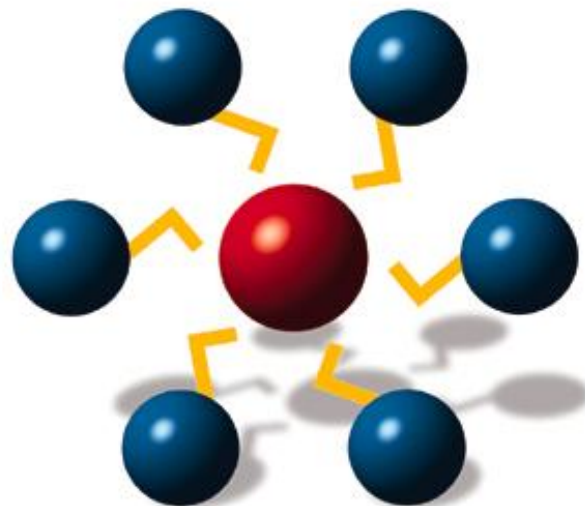


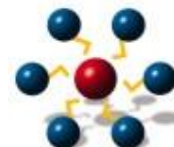
Inledning i ramanspektrometri

Matti Hotokka
Fysikalisk kemi



Vad då för ramanspektrometri?

- ⇒ Mäter molekylvibrationer precis som FTIR
 - Baserar sig på spridning => Annan syn än i ir
- ⇒ Tolkningsprinciperna samma som i ir
- ⇒ Annorlunda apparater än i FTIR
- ⇒ Speciellt fluorescens är ett problem
- ⇒ Specialtekniker finns att tillgå



Infraröd vs. Raman

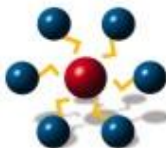
⇒ I infrarödspektrometern absorberas fotonen

⇒ I ramanspektrometern sprids fotonen

➤ Fotonen får inte absorberas

➤ Tre sorters spridning

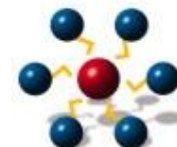
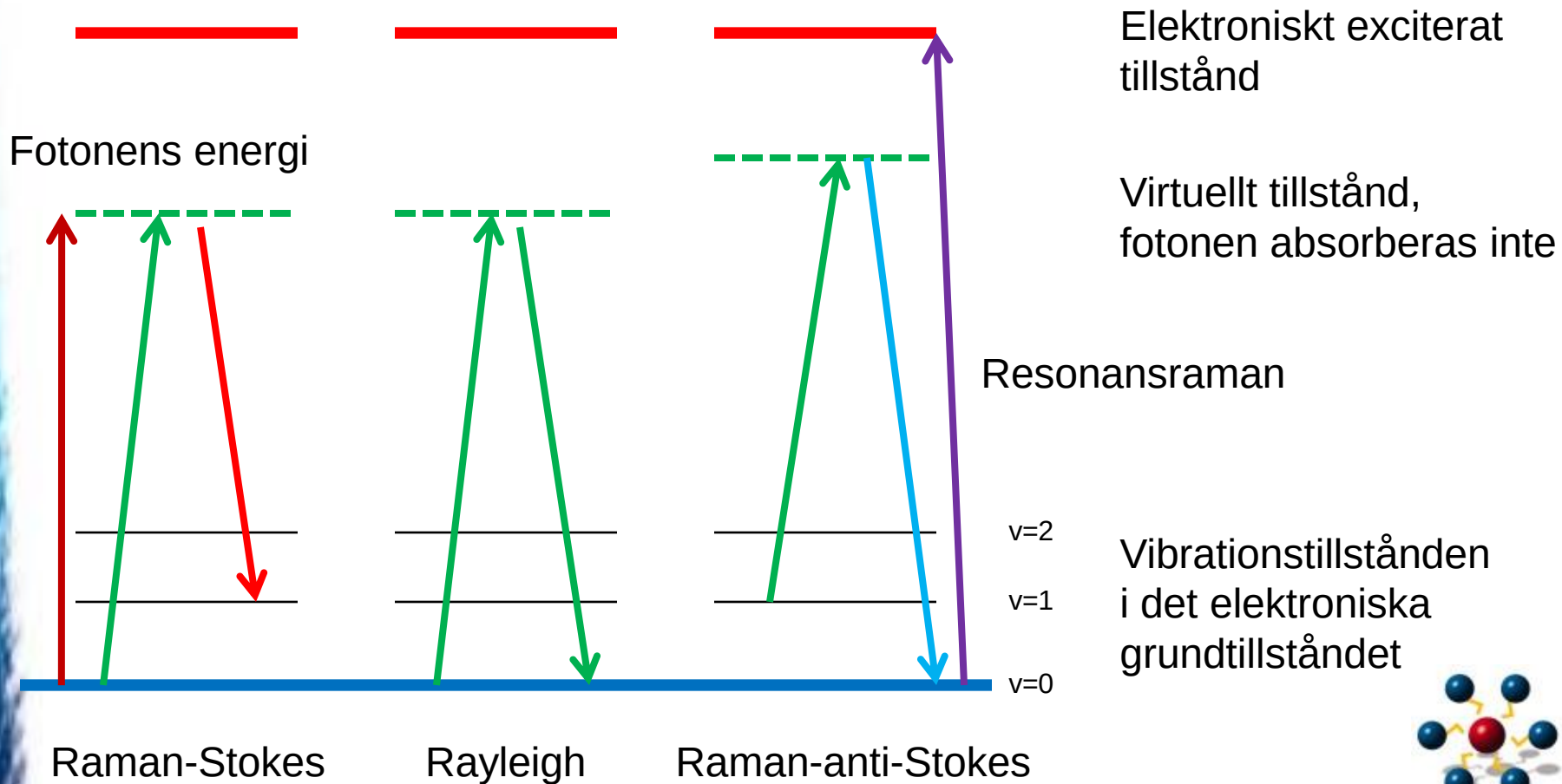
- Rayleigh: fotonens färg ändras inte
- Raman-Stokes: fotonens våglängd blir större
- Raman-anti-Stokes: fotonens våglängd minskar



Ramanspektrometrins princip

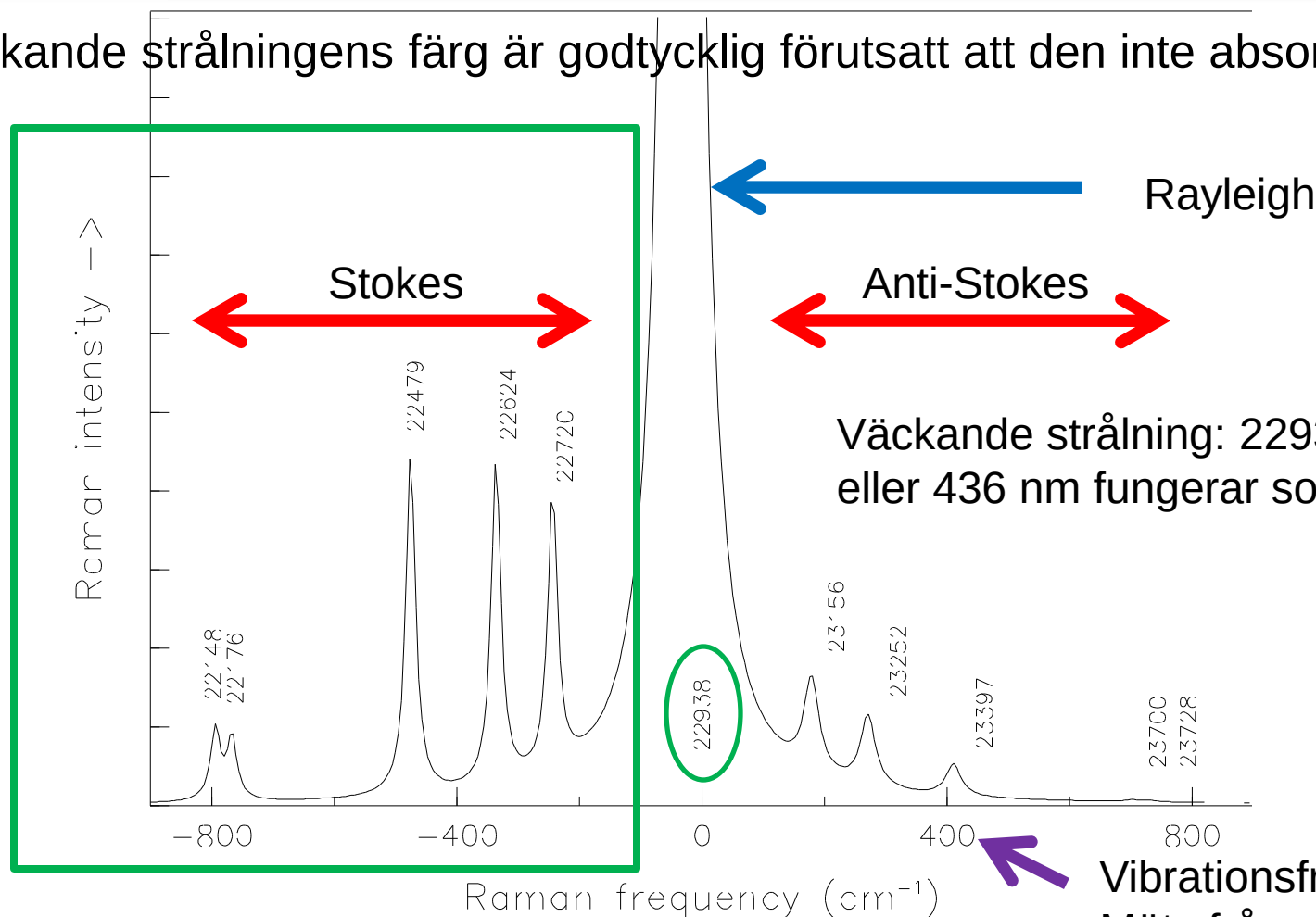
Väckande strålningens färg är godtycklig förutsatt att den inte absorberas

E



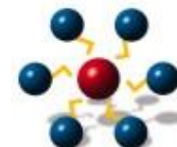
Ramanspektrometrins princip

Väckande strålningens färg är godtycklig förutsatt att den inte absorberas

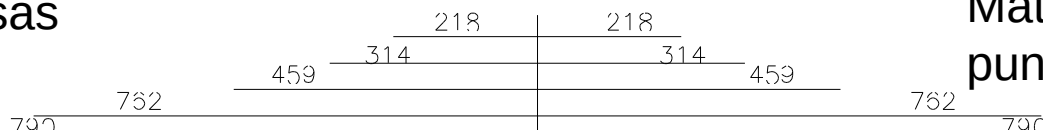


Väckande strålning: 22938 cm⁻¹
eller 436 nm fungerar som nollpunkt

Vibrationsfrekvensen
Mäts från noll-
punkter



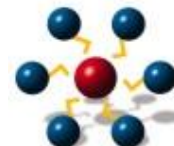
Denna del visas



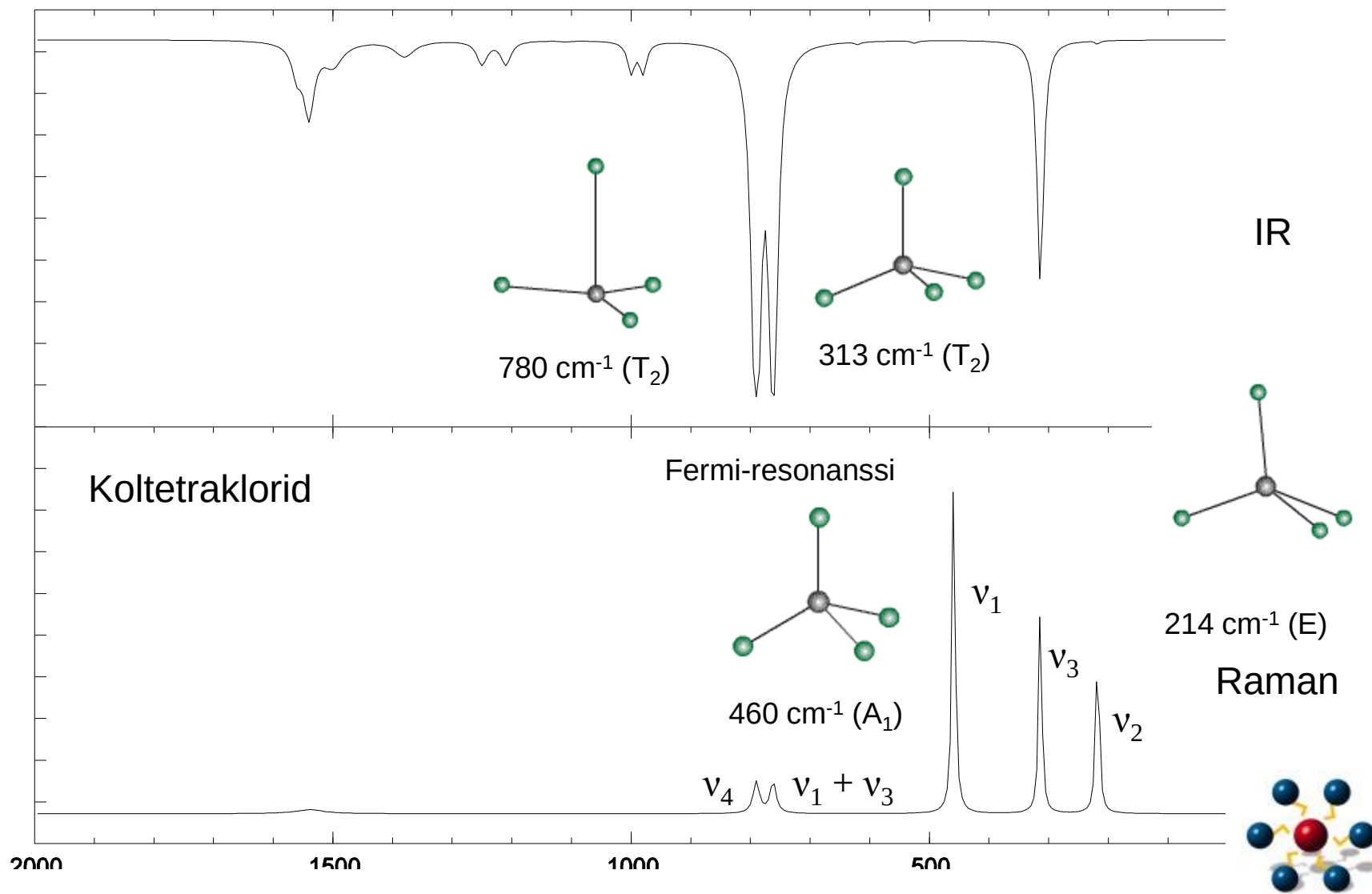
Ramanspektrets tolkning

⇒ Molekylens vibrationer undersöks

- Principerna är desamma som i infrarödspektrometrin
- Urvalsreglerna är annorlunda än in infrarödspektrometrin
 - Delvis olika vibrationer observeras
 - Om samma vibrationsrörelse ger en signal i båda är intensiteterna ändå olika i infraröd och Raman
 - Samma korrelationstabeller kan inte användas

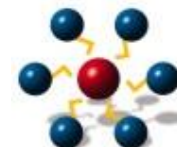


Ramanspektrum



Samma vibrationer, olika intensiteter

Molecule	Band position cm^{-1}	Intensity	
		Raman	IR
Naphtalene	1630 - 1595	w	m
	1580 - 1570	vs	vw
	1510 - 1500	vw	m
	1390 - 1350	vs	ms
Anthracene	1630 - 1620	ms	ms
	1560 - 1550	vs	s
	1400 - 1390	vs	vw
Fenantrene	1620 - 1600	m	m
	1520 - 1500	m	s
	1460 - 1440	s	m
	1350 - 1300	vs	w



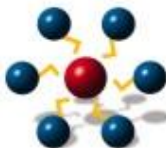
Urvalsreglerna

⇒ Infraröd

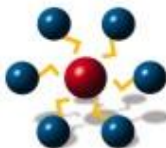
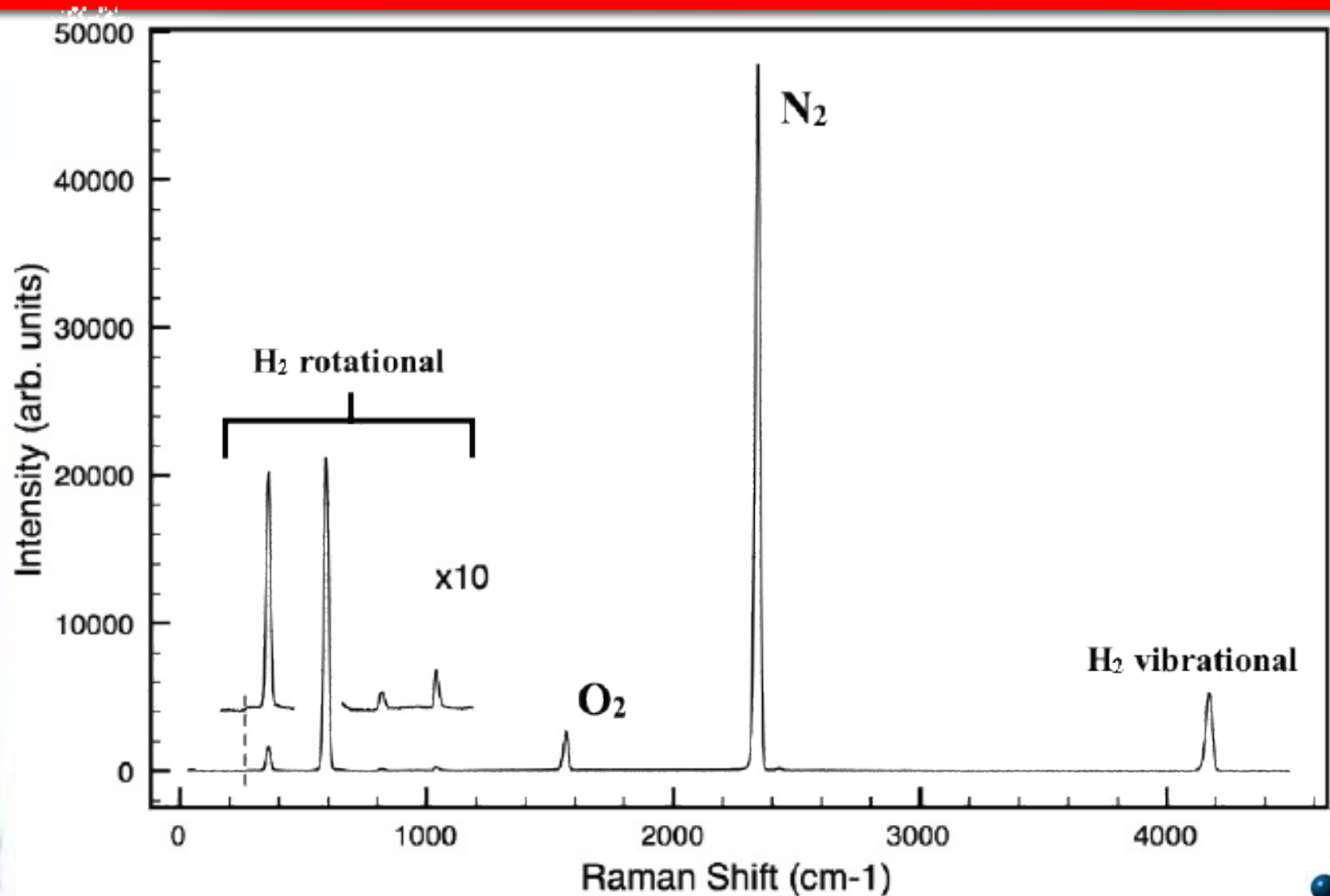
- Vibrationen ändrar molekylen's dipolmoment
 - T.ex. asymmetriska vibrationer
 - Vatten absorberar mycket starkt: uselt lösningsmedel

⇒ Raman

- Vibrationen ändrar molekylen's polariserbarhet
 - T.ex. symmetriska vibrationer
 - Lätt polariserbara molekyler sprider effektivt (t.ex. koltetraklorid, molekyler med fenylgrupper)
 - Vatten sprider svagt: bra lösningsmedel i Raman



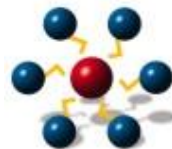
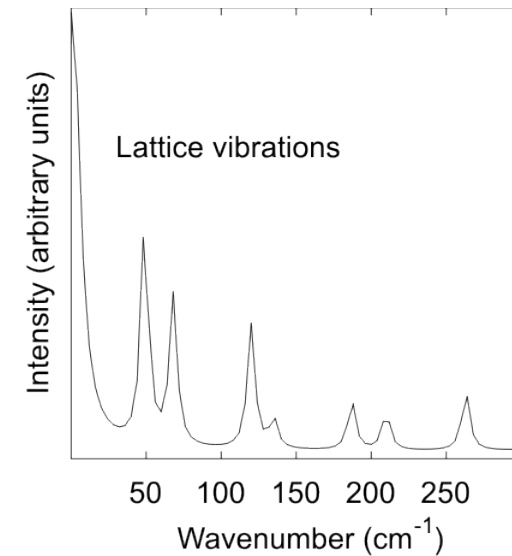
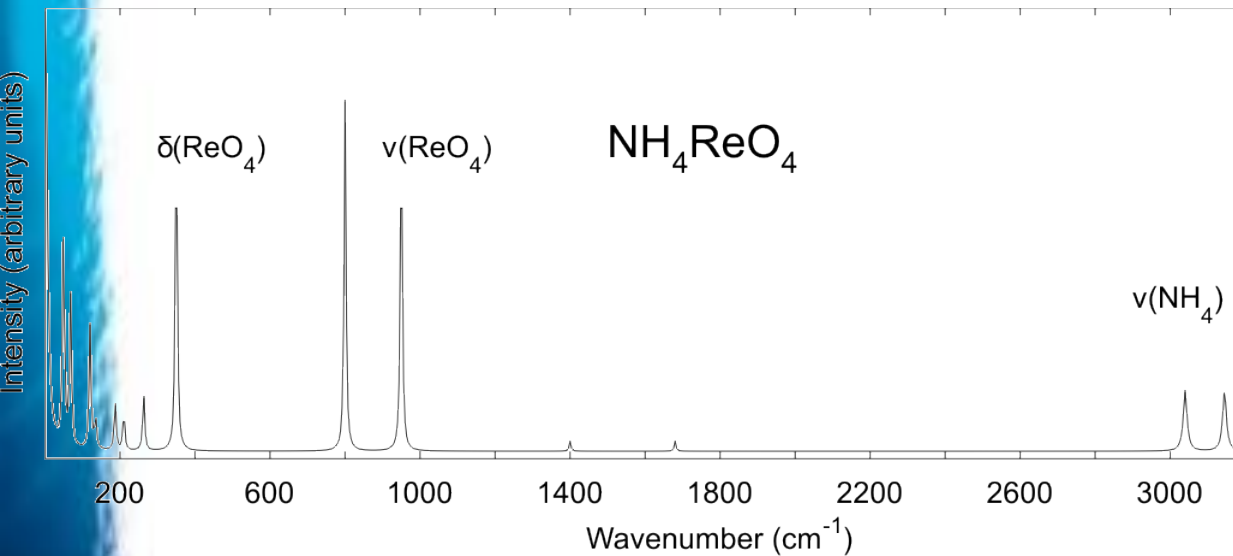
Symmetrisk vibrationer syns



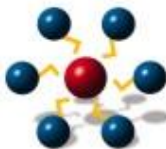
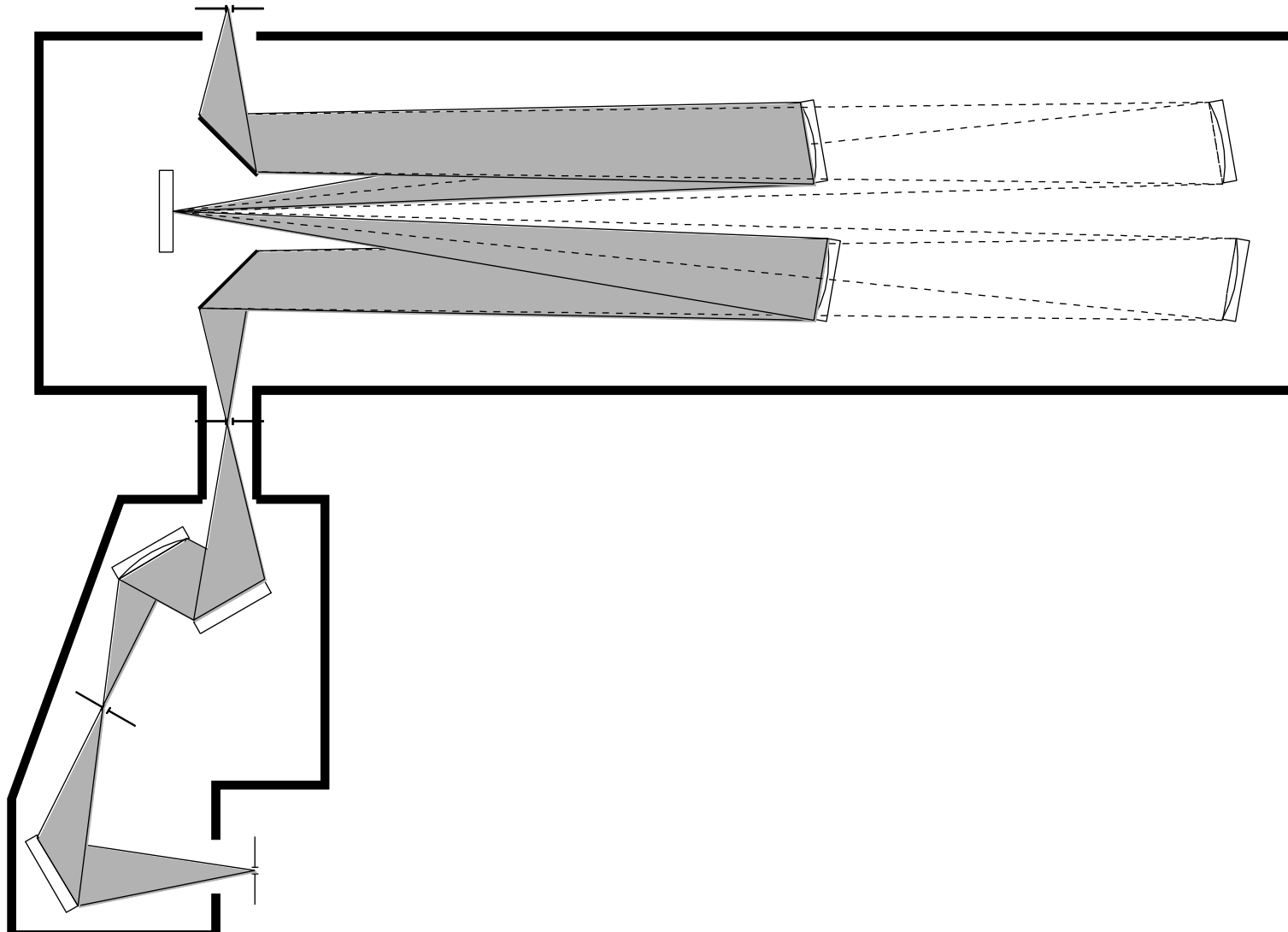
Raman visar lägre vågtal

⇒ Kristallgittrets vibrationer

⇒ Ammonium perrheate, NH_4ReO_4



I gamla goda tider



I gamla goda tider

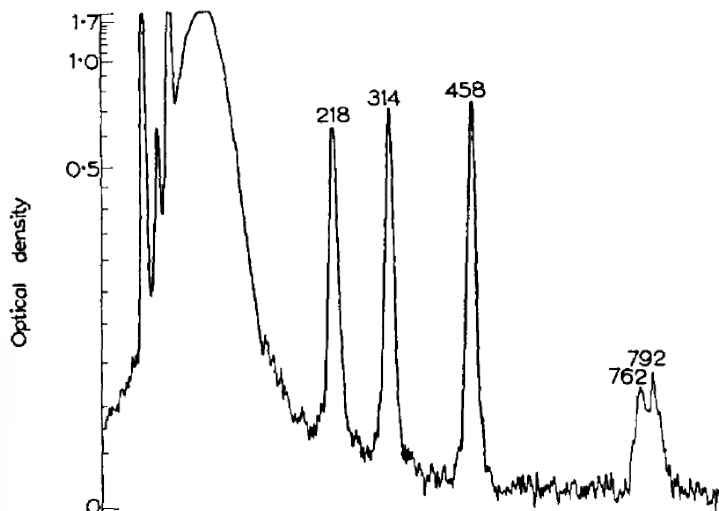


Fig. 3. Microphotometer tracing of Raman spectrum of CCl₄ obtained with mercury annular electrodeless lamp (exciting line 4358 Å). Exposure 2 min, slit-width 0.06 mm $\approx$ 4 cm⁻¹, Zenith plates, sample volume 2 ml. The figures are the Raman frequencies of CCl₄ excited by Hg 4358 Å.

N.S. Ham and A. Walsh, Spectrochimica Acta 12(1958) 88-93.

Koltetrakloridens spektrum

I det övre spektret används Hg-lampans band vid 435,8 nm för väckning, i det nedre natrums D-band, därav dubbelsignalerna. I mitten Rayleigh-bandet..

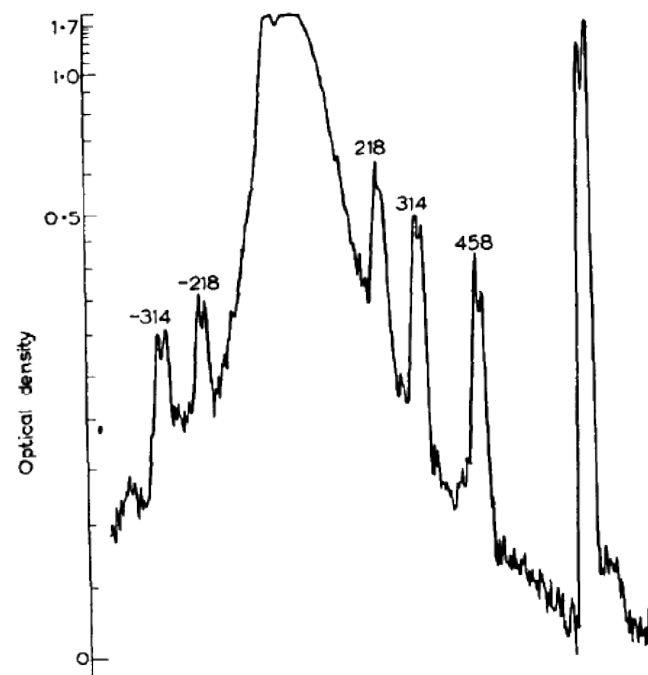
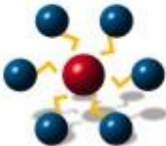


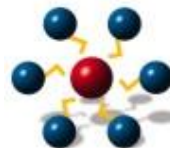
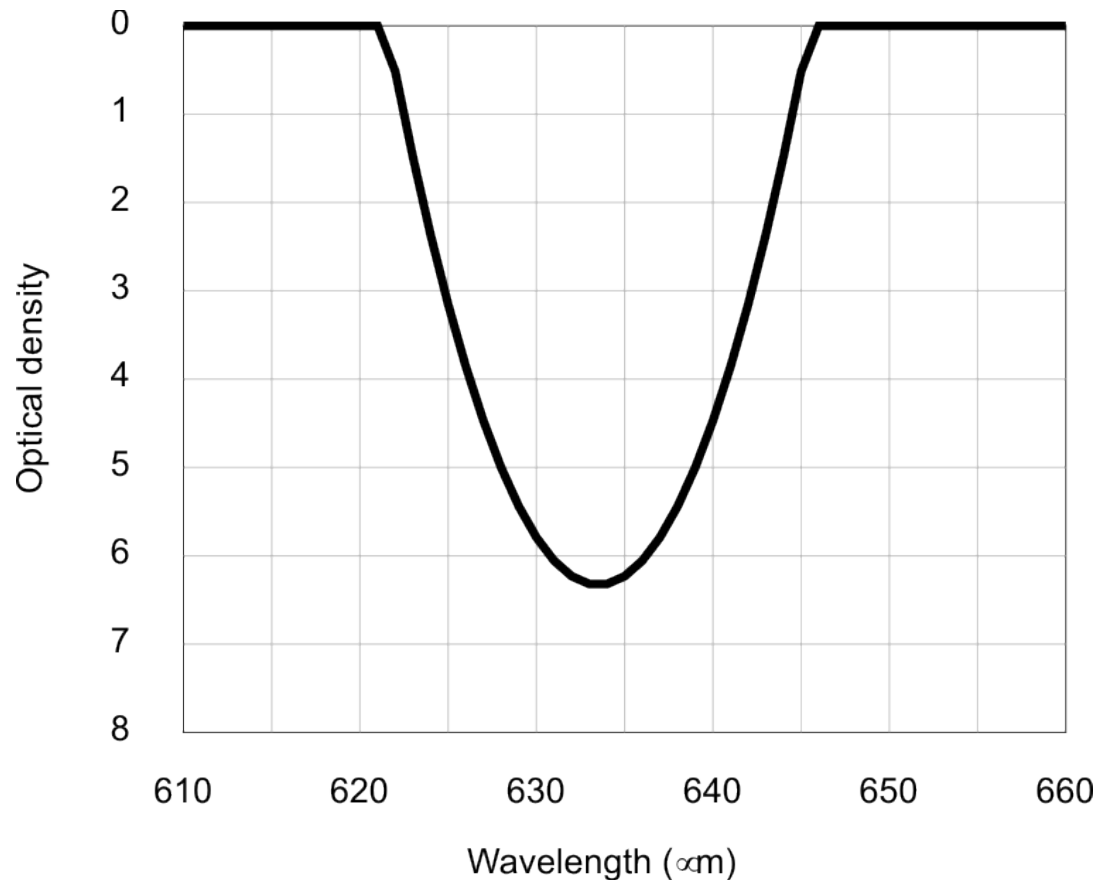
Fig. 4. Microphotometer tracing of Raman spectrum of CCl₄ obtained with sodium annular electrodeless lamp. Exposure 2 min, slit-width 0.04 mm $\approx$ 5.5 cm⁻¹, HPS plates, sample volume 2 ml. The figures are the Raman frequencies of CCl₄ excited by sodium doublet 5889 Å and 5896 Å.





Modern ramanspektrometer

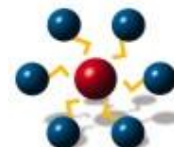
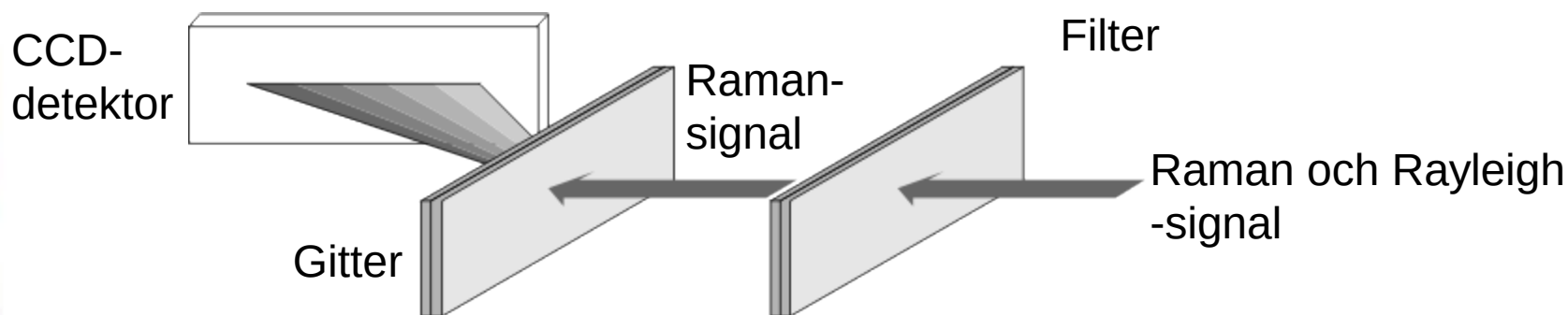
Bandspärrfilter (notch filter)



Modern ramanspektrometer

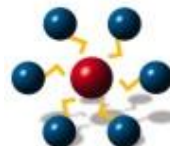
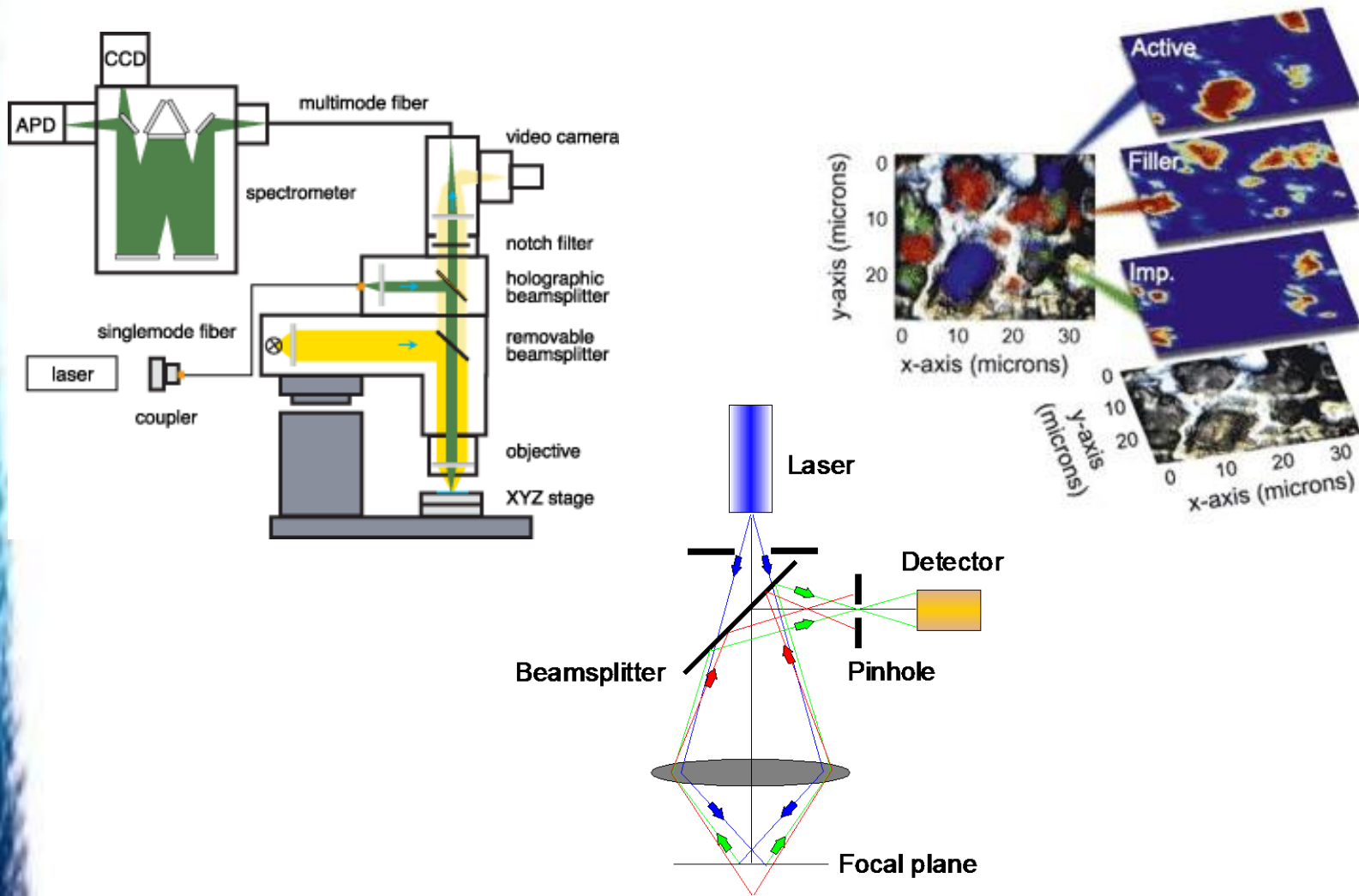
Dispersiv Raman

- ⇒ Betydligt känsligare än FT-Raman
- ⇒ Lägre brusnivå än i motsvarande FT-ramanspektrum



Spektroskopistens vardag

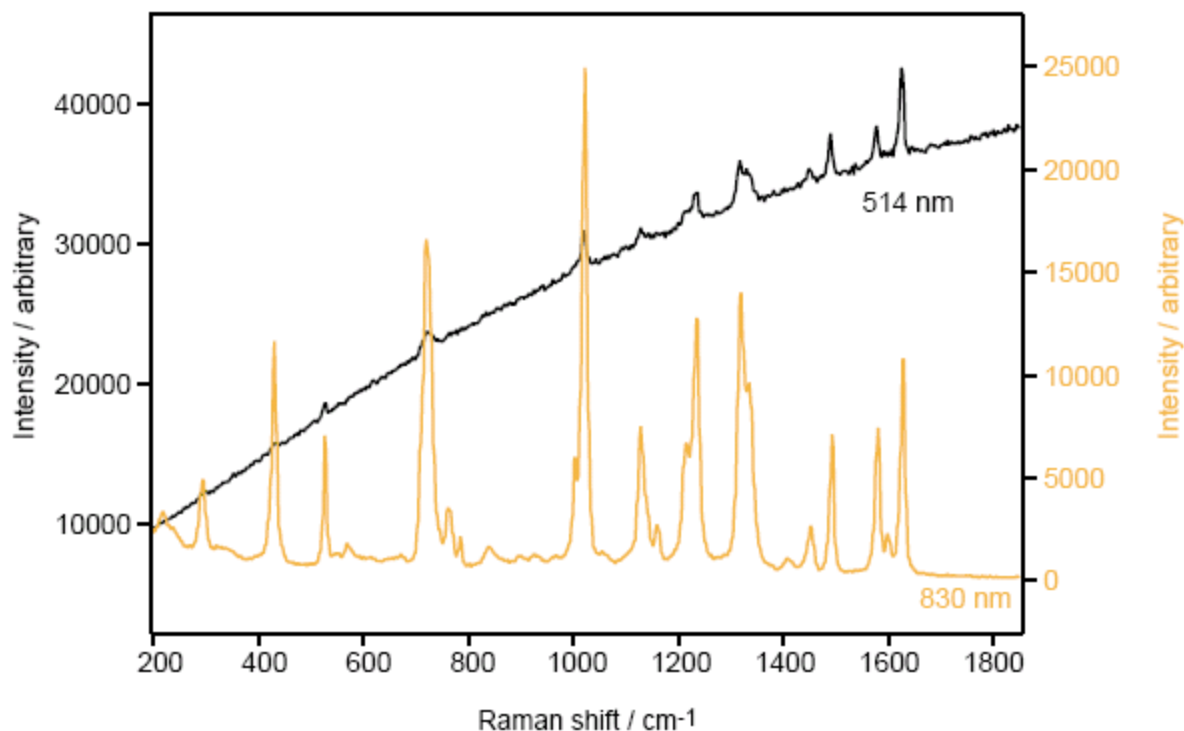
Ramanmikroskop är dagens verktyg



Spektroskopistens vardag

Problem: fluorescens

- ⇒ Byt våglängd
- ⇒ Belys länge (blekning)
- ⇒ Avlägsna kemiskt spårämnen



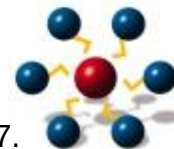
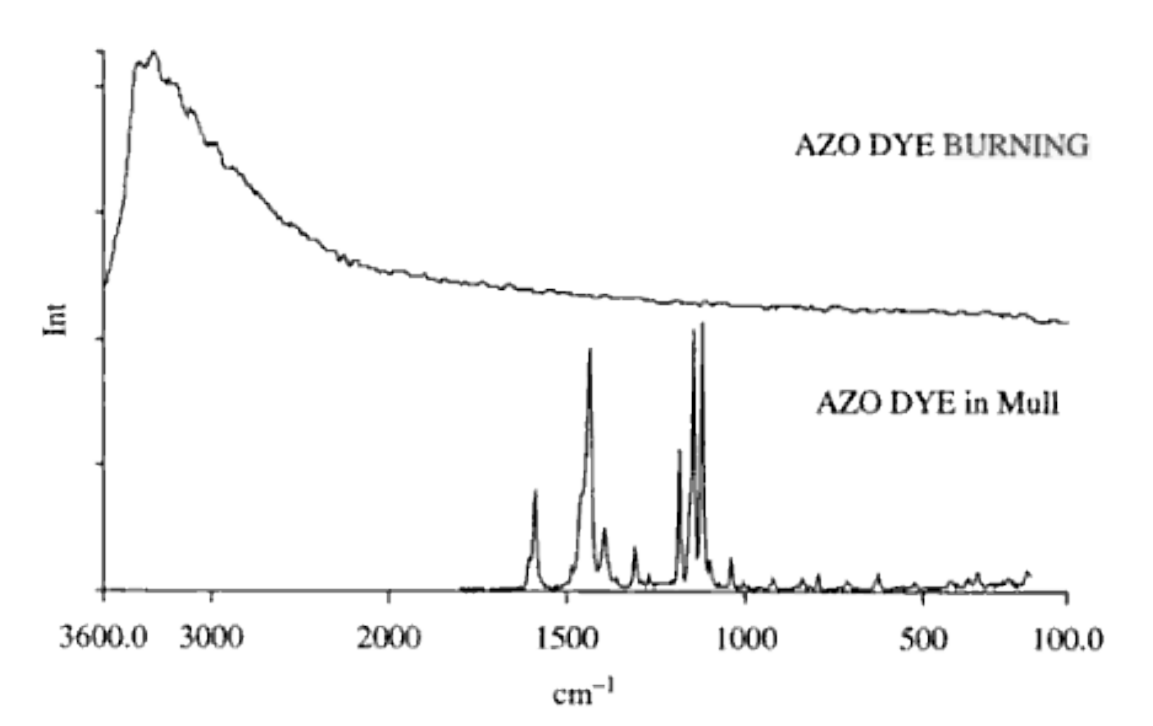
514 nm and 830 nm excitation spectra of poly (9-vinylcarbazole)



Spektroskopistens vardag

Provet brinner

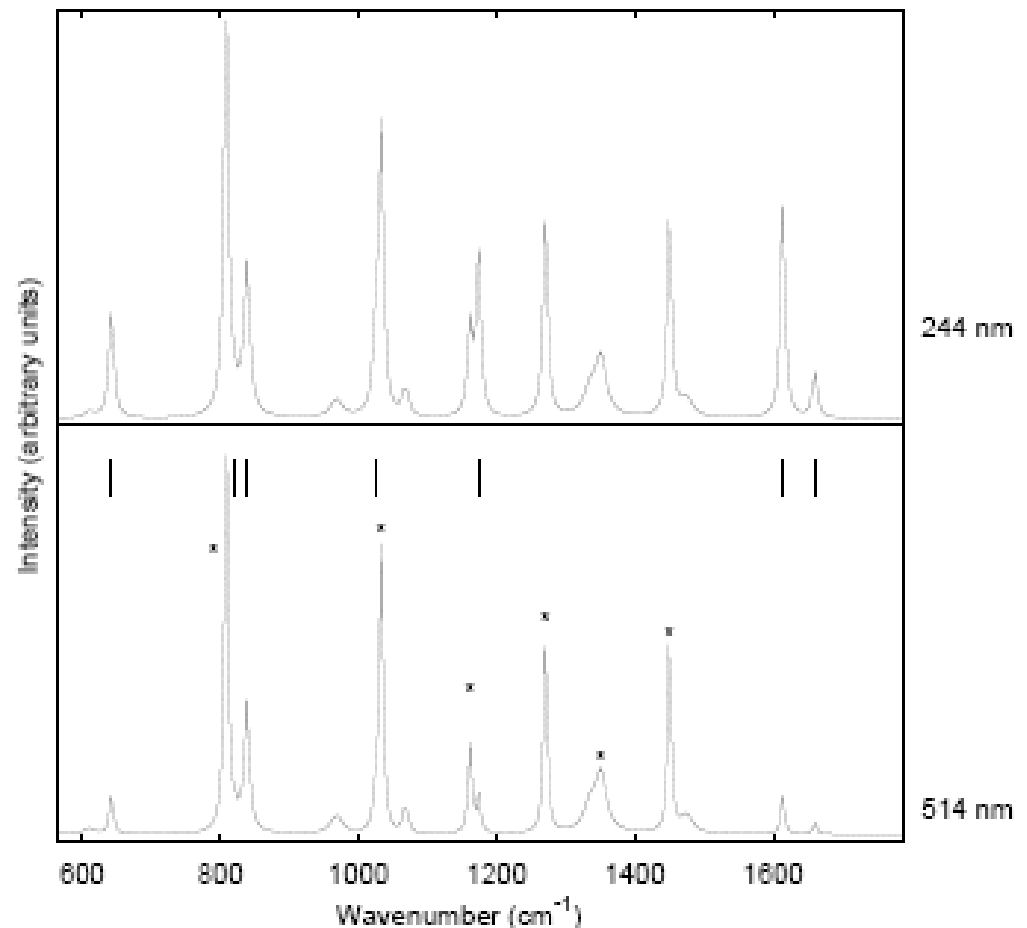
- Byt laser (välj en våglängd, som inte absorberas)
- Använd låg laserintensitet och kort mätningstid
- Fokusera lasern framför provet, inte i provet
- Använd roterande provhållare
- Använd matris som avlägsnar värmen



Specialtekniker

Resonansraman

- Resonans kan fokuseras i en viss funktionell grupp / bindning
- Ramanbanden kan förstärkas med en faktor på $10^2 - 10^6$
- I figuren PEP i hexan. Band från PEP är märkta med linjer, från hexan med kärnor
- Användbart för biokemiska prov där man ofta har en multitud av komponenter

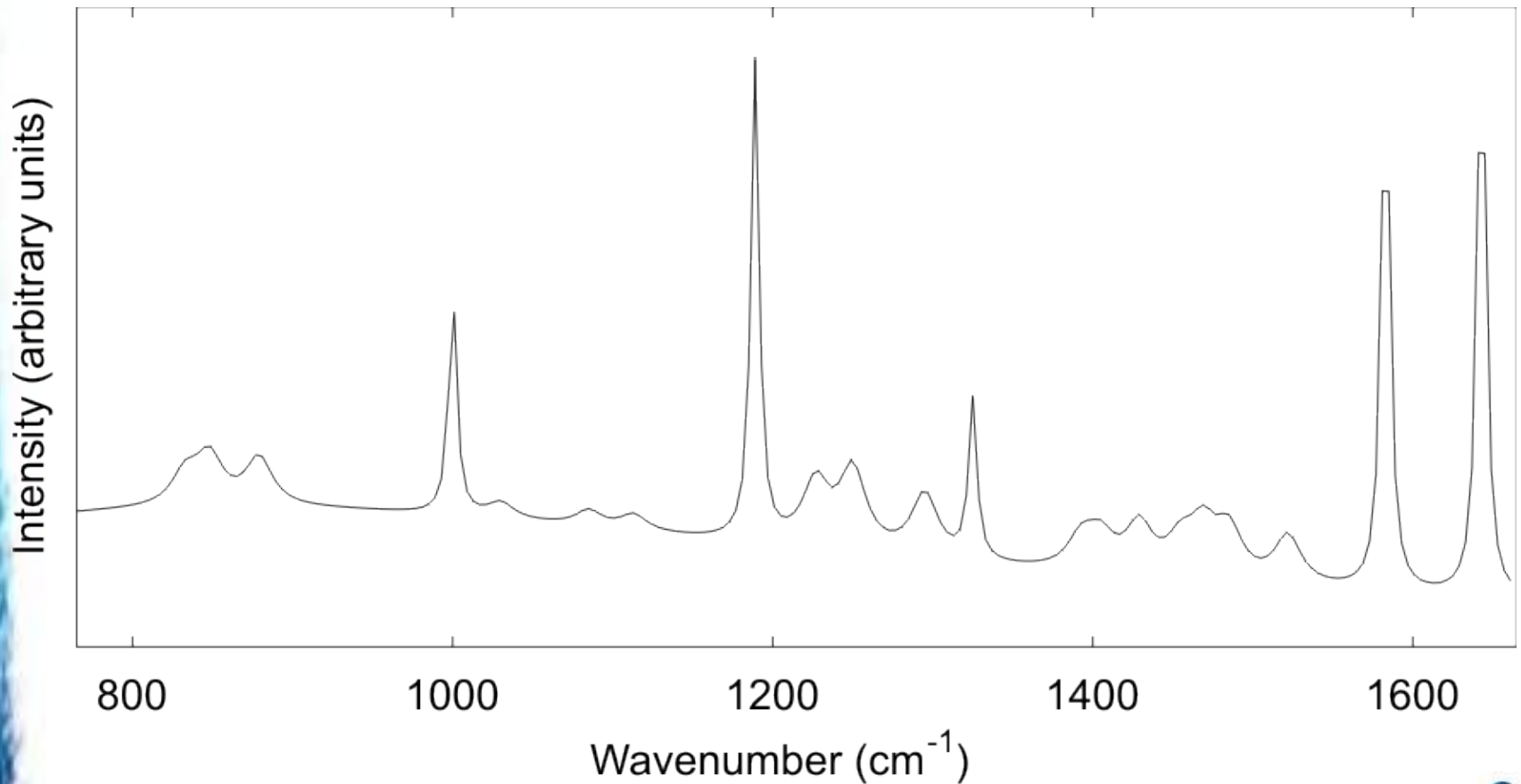


Paraetylphenols (PEP) resonansramanspektrum

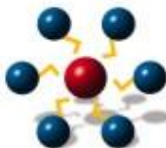


Spesialtekniker

SERS



Bpe på silversuspension



Specialtekniker

Coherent Anti-Stokes Raman Scattering, CARS

