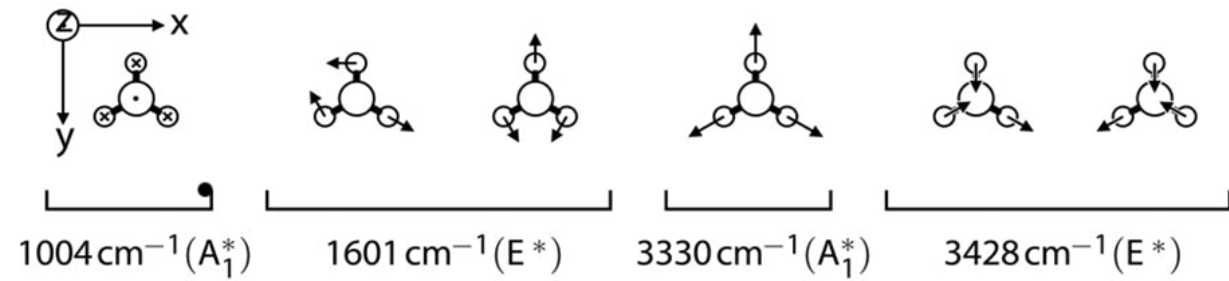


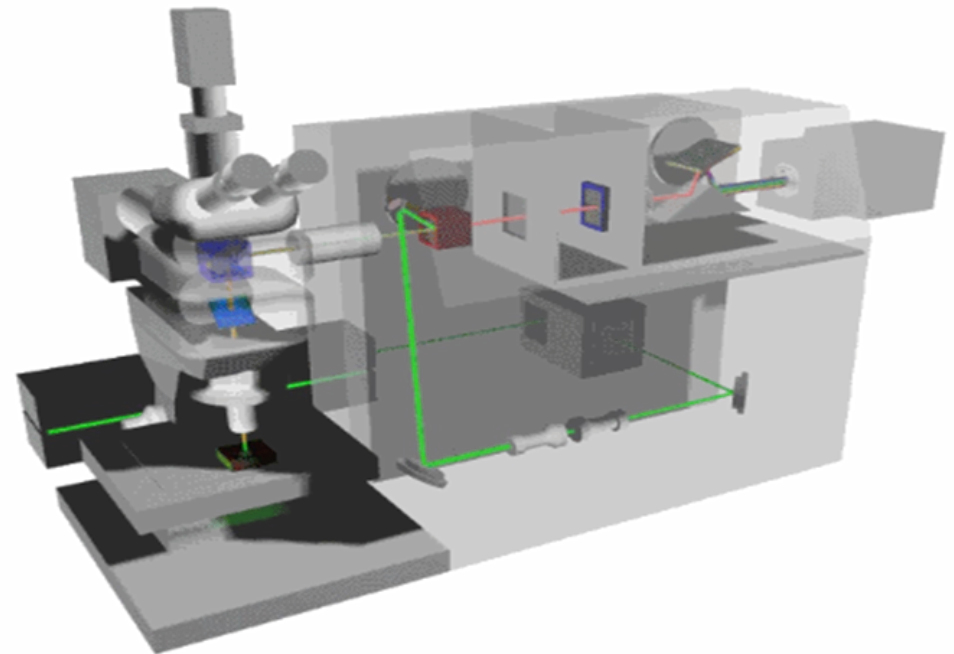
Ramanská spektroskopie



D. Hemzal

hemzal@physics.muni.cz

SERS, TERS
RRS a CWT-Raman
Ramanská pinzeta



Ramanův rozptyl

1923 nepružný rozptyl světla (Smekal)

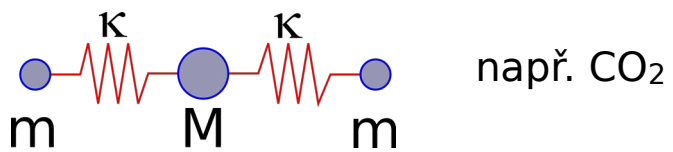
1928 Raman, Krishnan (Nobelova cena 1930)

nezávisle Landsberg, Mandelstam

1960 rubínový laser (Maiman), předpovězeno Einstein 1917

- široce aplikovatelná spektroskopie (kapaliny, plyny, krystaly) s **charakteristickými otisky** materiálů
- reaguje na uspořádání látky prostřednictvím interakce světla s **rovnovážnými vibracemi** jejích atomů
- velmi **slabý jev** (rozptýlí se asi jeden foton z milionu)
- nutnost precizní detekce rozptýlených fotonů (vlnová délka téměř nezměněna)

Ramanův rozptyl - (lineární) tříatomová molekula



■ dynamické rovnice v harmonické aproximaci

$$x_i = A_i \cos(\Omega t)$$

... vibrační frekvence jsou
vlastní hodnoty dynamické matice

$$\begin{pmatrix} \kappa - m\Omega^2 & -\kappa & 0 \\ -\kappa & 2\kappa - M\Omega^2 & -\kappa \\ 0 & -\kappa & \kappa - m\Omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix} = 0$$

■ charakteristická rovnice $\omega^2(k - m\Omega^2)(-k(2m + M) - mM\Omega^2) = 0$

těžiště molekuly
nemění polohu



$\Omega = 0$ translace, rotace

$\Omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$ symetrické natahování



$$A_2 = 0, A_1 = -A_3 = q$$

$\Omega = \sqrt{1 + 2\frac{m}{M}}\Omega_0$ asymetrické natahování



$$A_2 = q, A_1 = A_3 = -\frac{M}{2m}q$$

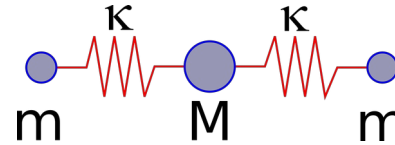
v reálu se meziatomární síly počítají ab initio

■ N-atomová molekula: $3N - 6(5)$ vibračních stupňů volnosti (stretching, bending, rocking, twisting..)

Ω_0 bývá řádu 10^{13} Hz, přímo měřitelné IČ absorpční spektroskopii

Jak bude molekula reagovat na dopadající světlo?

Ramanův rozptyl - (lineární) tříatomová molekula



■ (dopadající) elmag. vlna $E = E_0 \cos(\omega t)$

vybudí v látce polarizační odezvu $P = \alpha E$, konstantou úměrnosti je polarizovatelnost α

■ rozvineme-li polarizovatelnost do řady $\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q + \dots$

podle vibrační souřadnice $q = q_0 \cos(\Omega t)$, dostaneme po dosazení

pružný rozptyl
Rayleigh

nepružný rozptyl
Raman

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} q_0 E_0 [\cos((\omega - \Omega)t) + \cos((\omega + \Omega)t)]$$

výběrové pravidlo
Ramanovy spektroskopie

Stokesova větev
(červený posun)

anti-Stokesova větev
(modrý posun)

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$$

Ramanský posun: $\omega = c k = \frac{2 \pi c}{\lambda} = 2 \pi c \nu \quad \dots \text{ vlnočet}$

ve viditelné oblasti: $\omega \approx 10^{14} \text{ Hz} \rightarrow \Delta \omega \approx 10\%$

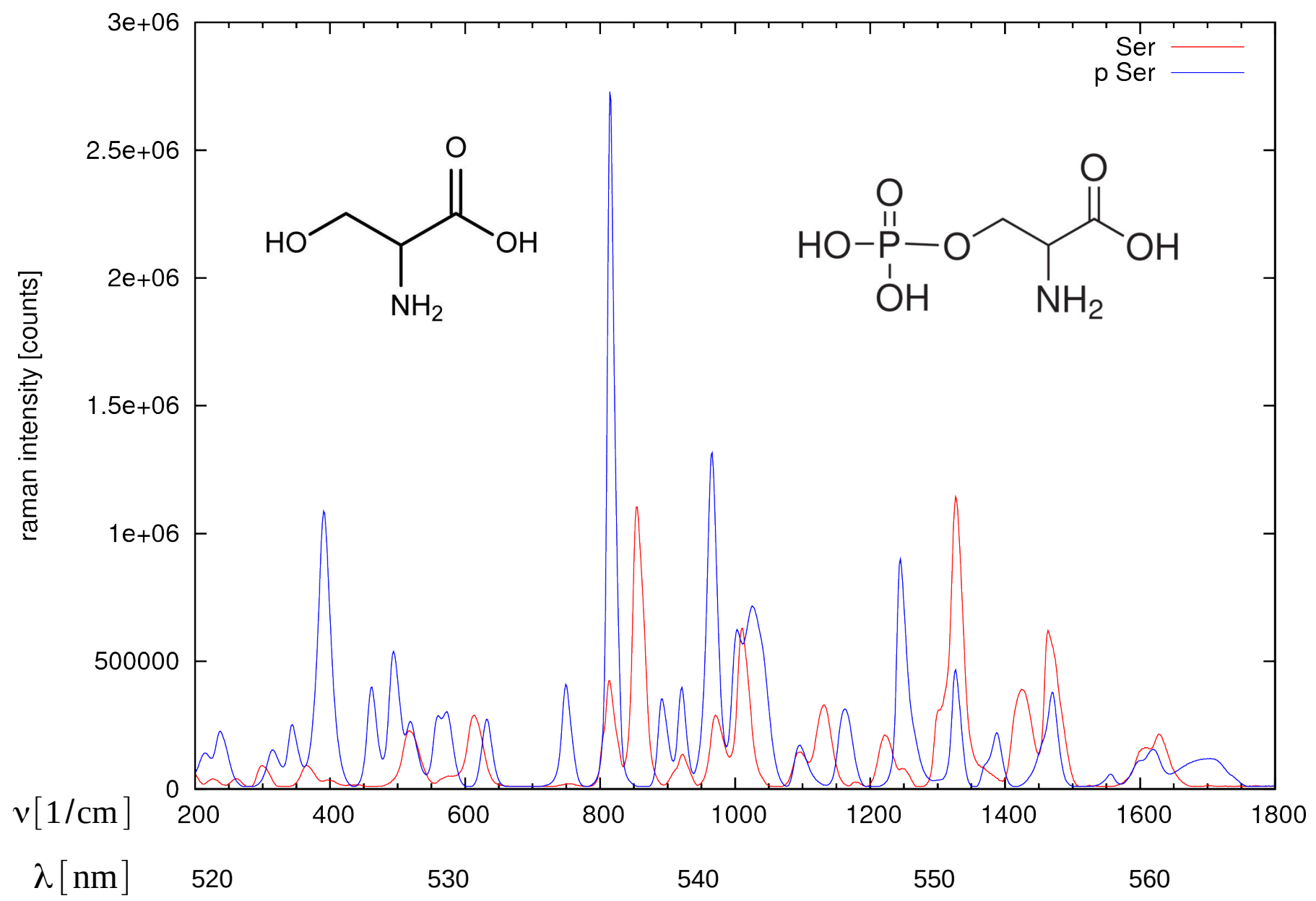
$$\nu(532 \text{ nm}) = 18\,797 / \text{cm}$$

$$\Delta \nu(Si - Si) = 520 / \text{cm}$$

$$\lambda_{\text{Stokes}}(Si - Si) = 547 \text{ nm}$$

Ramanův rozptyl - specificita

raman renishaw, 50x, 514 nm, 10 mW, 1000 s

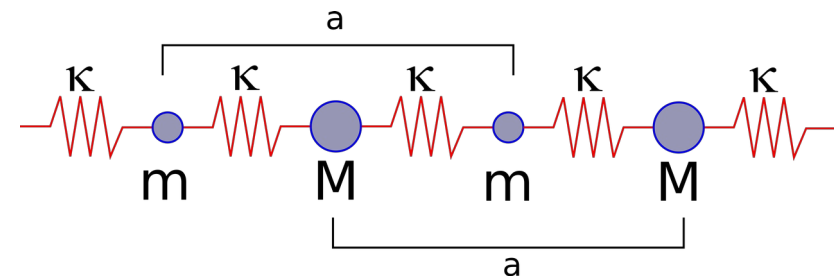


ramanská spektra serinu a fosfoserinu, v lyofilizované formě

Ramanův rozptyl v krystalech

Ramanův rozptyl - krystaly

Kmity → vlny: disperzní relace



$$x_j = a \exp(i(\omega t - k a j))$$

$$X_j = A \exp(i(\omega t - k a j))$$

Blochův teorém

dynamická rovnice:

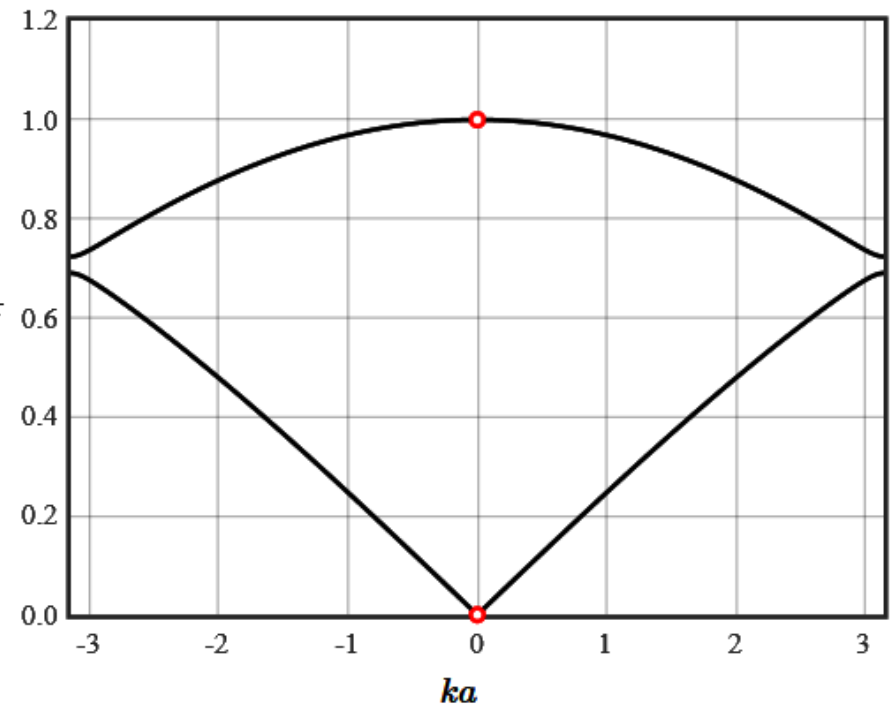
$$\begin{pmatrix} 2\kappa - \omega^2 m & -\kappa(1 + \exp(ika)) \\ -\kappa(1 + \exp(-ika)) & 2\kappa - \omega^2 M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ A \end{pmatrix} = 0$$

charakteristická rovnice:

$$2\kappa^2(1 - \cos(ka)) - 2\kappa(m + M)\omega^2 + mM\omega^4 = 0$$

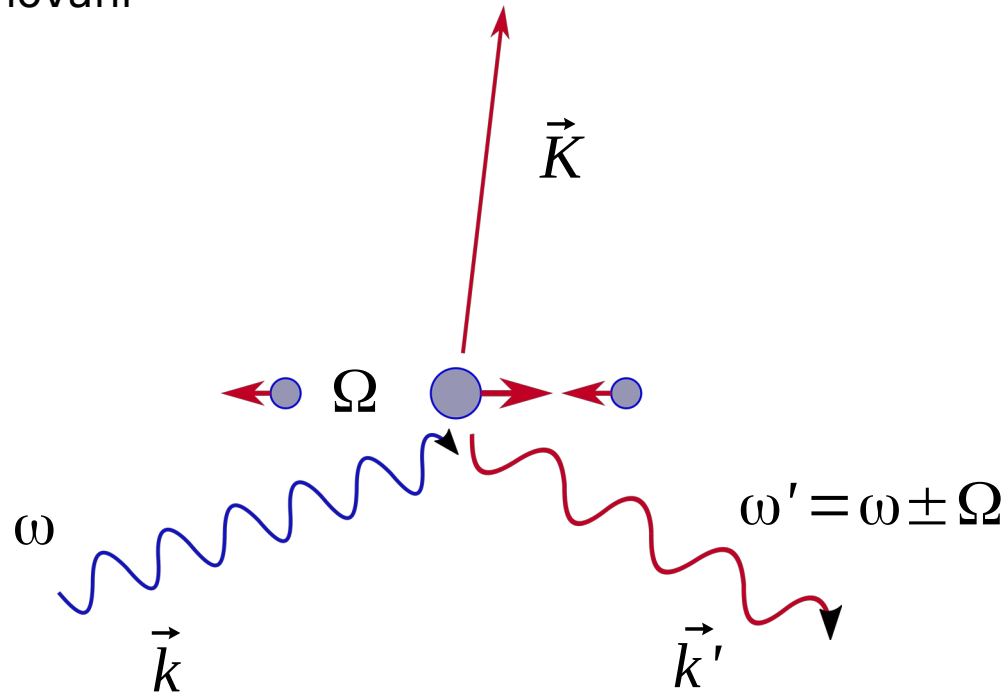
$$\omega^2 = \frac{\kappa}{mM} \left(m + M \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos(ka)} \right)$$

$$\frac{\omega}{\sqrt{2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}}$$



Ramanův rozptyl

■ zákony zachování



■ ramanský posun

$$\omega = c k = \frac{2 \pi c}{\lambda} = 2 \pi c \nu \quad \dots \text{vlnóčet}$$

$$\nu(532 \text{ nm}) = 18\,797 / \text{cm}$$

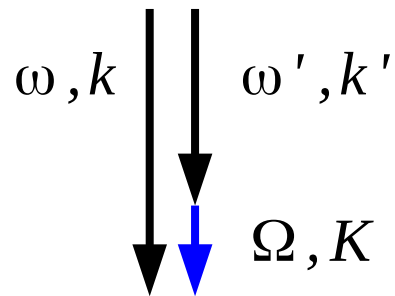
$$\nu(\text{Si} - \text{Si}) = 520 / \text{cm}$$

$$\lambda_{\text{Stokes}}(\text{Si} - \text{Si}) = 547 \text{ nm}$$

Ramanův rozptyl

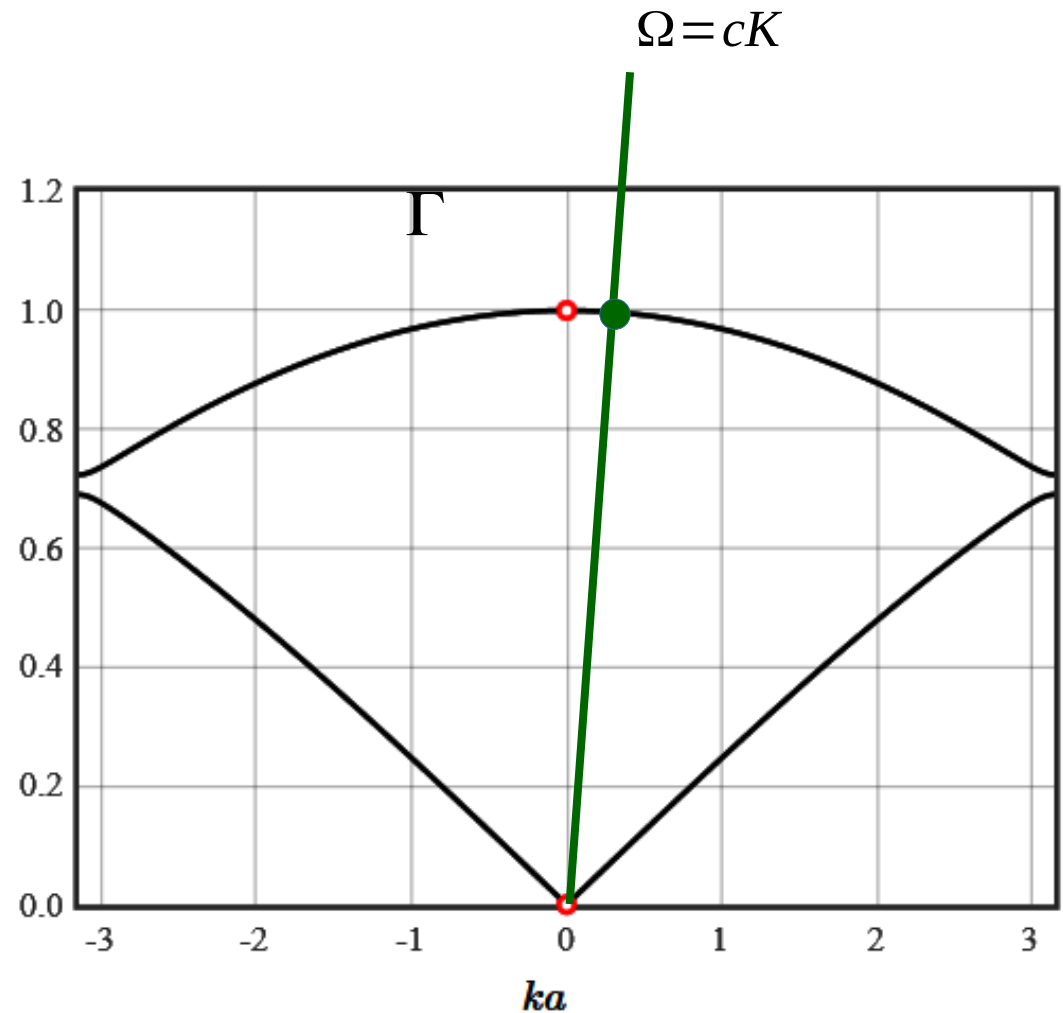
V obecném krystalu je vždy $3N$ větví, kde N je počet atomů v primitivní buňce. Z toho jsou vždy 3 akustické (translace krystalu) a zbyvajících $3N-3$ je optických

Zákony zachování:



$$k = k' + K$$
$$\omega = \omega' + \Omega(K)$$
$$cK = \Omega(K)$$

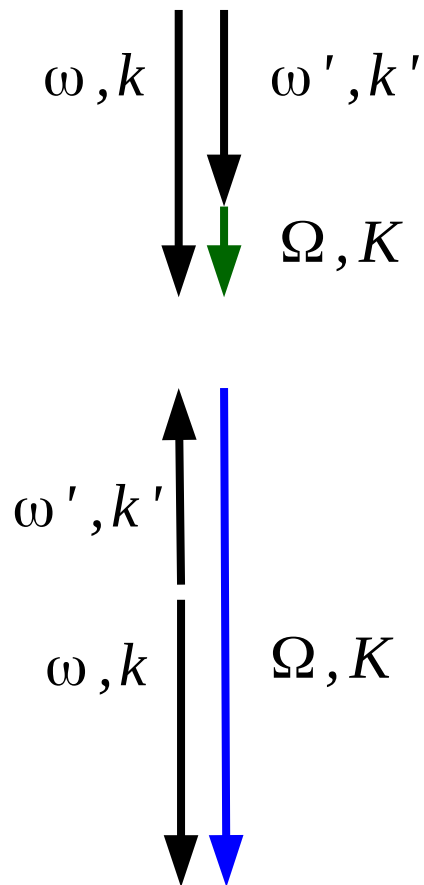
$$\frac{\omega}{\sqrt{2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}}$$



Ramanův rozptyl

V obecném krystalu je vždy $3N$ větví, kde N je počet atomů v primitivní buňce. Z toho jsou vždy 3 akustické (translace krystalu) a zbývajících $3N-3$ je optických

Zákony zachování:



$$k = k' + K$$

$$\omega = \omega' + \Omega(K)$$

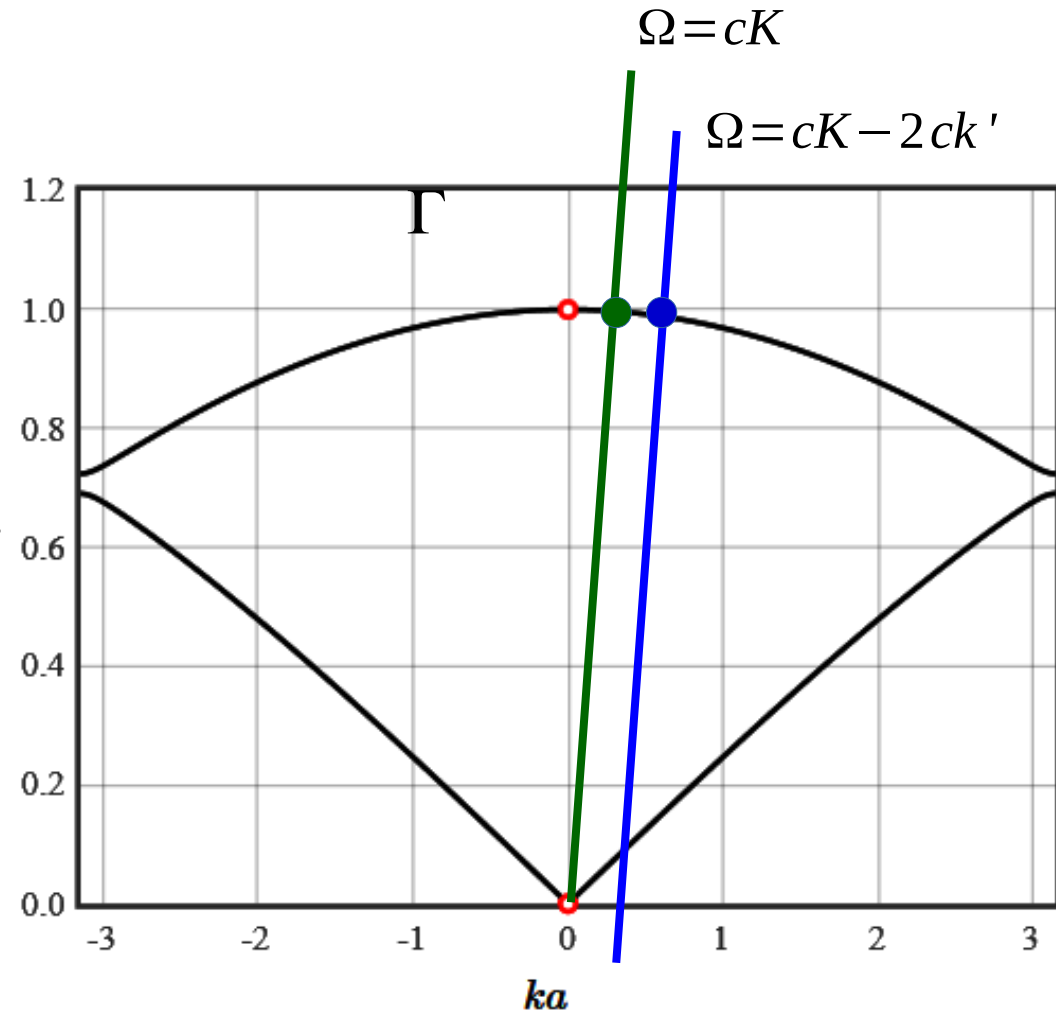
$$cK = \Omega(K)$$

$$\frac{\omega}{\sqrt{2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}}$$

$$k = K - k'$$

$$\omega = \omega' + \Omega(K)$$

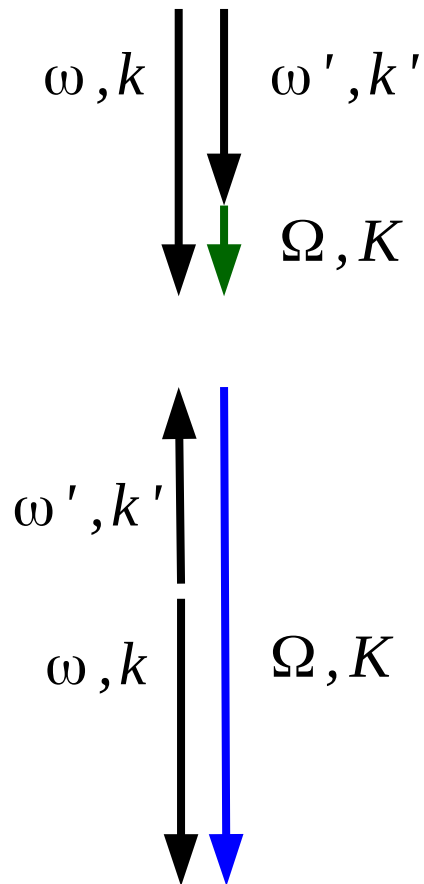
$$cK - 2ck' = \Omega(K)$$



Ramanův rozptyl - RTG

V obecném krystalu je vždy $3N$ větví, kde N je počet atomů v primitivní buňce. Z toho jsou vždy 3 akustické (translace krystalu) a zbývajících $3N-3$ je optických

Zákony zachování:



$$k = k' + K$$

$$\omega = \omega' + \Omega(K)$$

$$cK = \Omega(K)$$

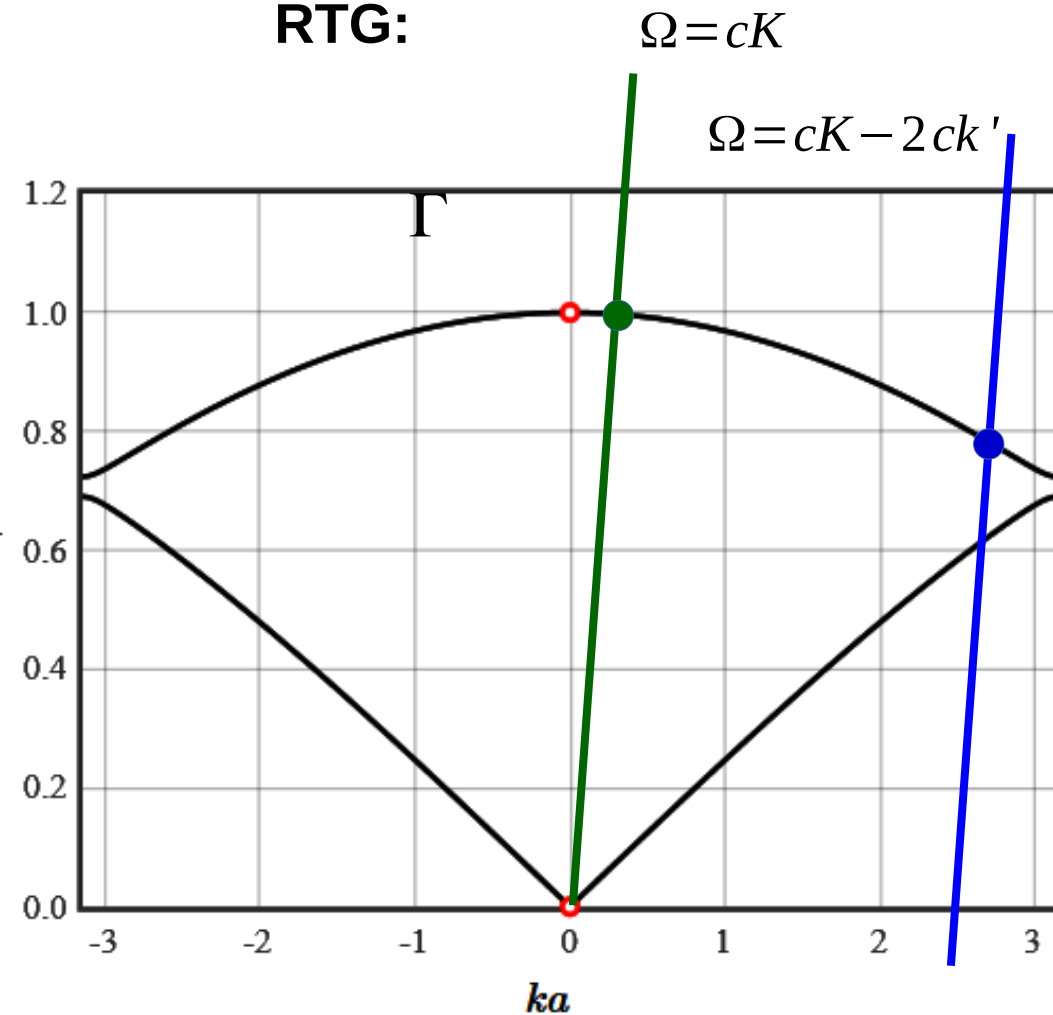
$$\frac{\omega}{\sqrt{2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}}$$

$$k = K - k'$$

$$\omega = \omega' + \Omega(K)$$

$$cK - 2ck' = \Omega(K)$$

RTG:

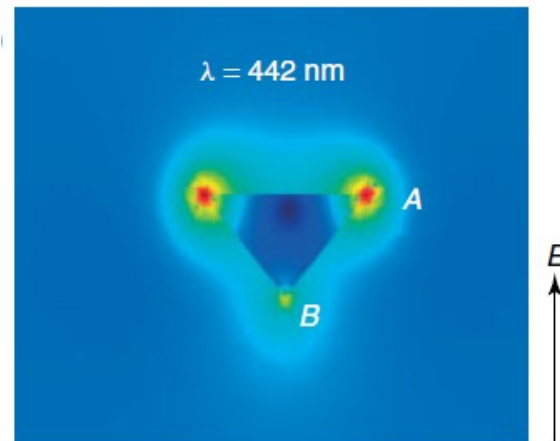


SERS

Povrchově zesílený Ramanův rozptyl (Surface enhanced Raman Scattering)

využívá plasmonové rezonance k zesílení lokálního pole

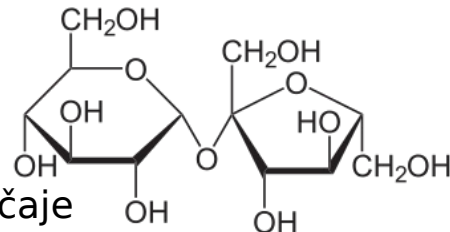
vyžaduje nanočástice



Ramanův rozptyl - citlivost

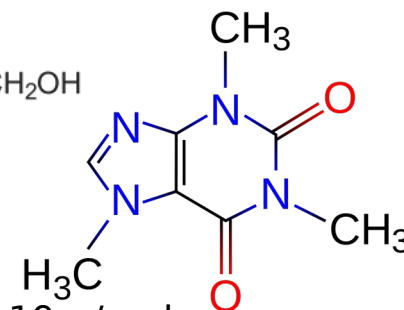
cukr v čaji: 93 mM

1 čajová lžička (8 g sacharózy $C_{12}H_{22}O_{11}$, 342.3 g/mol) v 250 ml čaje



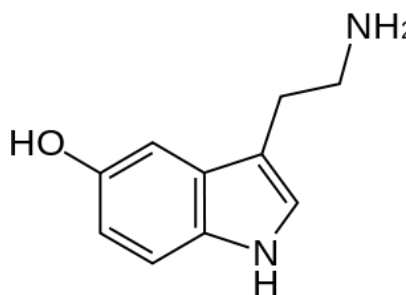
kofein v coca-cole: 0.494 mM

96 mg/l, purinový (tri methyl xanthine) alkaloid $C_8H_{10}N_4O_2$, 194.19 g/mol



serotonin v krevní plazmě: ~ 1 uM

neurotransmitter, vnímání dostupnosti zdrojů, 176.215 g/mol



limit konvenční ramanské spektroskopie: ~ 1 M

limit mikroramanské spektroskopie v kapilárách: ~ 1 mM

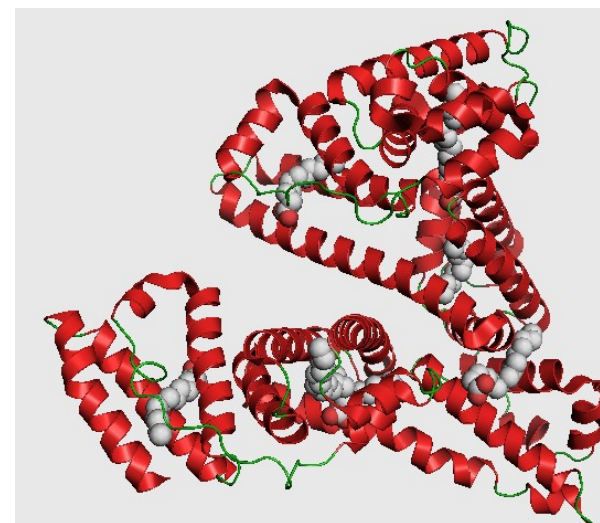
albumin v krevním séru: 0.63 mM

cca 2/3 krevních bílkovin, 35-50 g/l, 67 kDa, kódován 609 amino kyselinami, 585 zůstává ve finálním produktu (prvních 24 aminokyslein tvoří signální část genu)

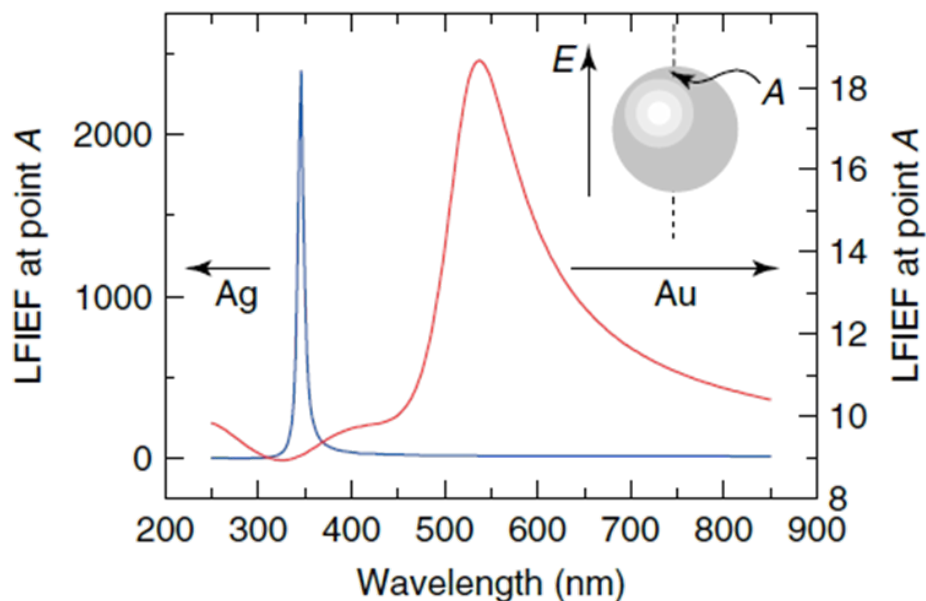
ALE: koncentrace alaninu z albuminu: 38.7 mM

(61 alaninů ve finálním produktu)

A: koncentrace 'proteinové páteře' z albuminu: 0.37 M



plazmonová rezonance



Kovové materiály vykazují v těsné blízkosti svých povrchů zesílení elektrického pole dopadajících elmag vln.

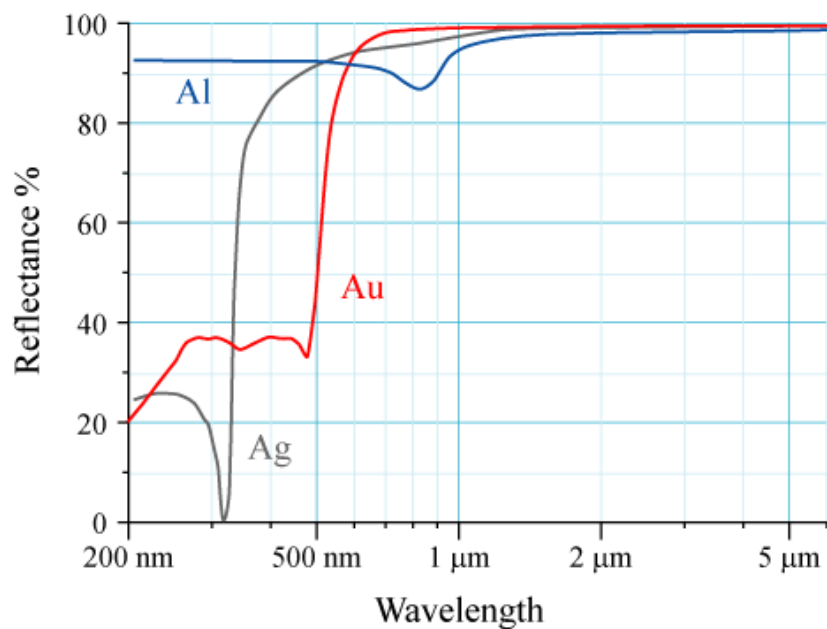
používané materiály:

Ag - největší zesílení

Au - nejstabilnější

Cu, Sn, grafen..

SERS poprvé pozorován na zdrsňených stříbrných elektrodách



Poloha a síla plazmonové rezonance závisí na optických konstantách kovu.

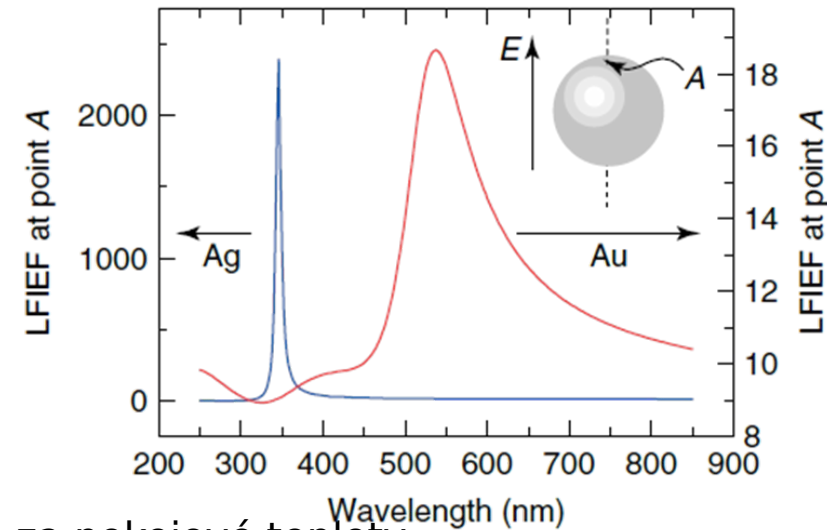
LFIEF (local field intensity enhancement)

$$\text{LFIEF}_r = \frac{|E(r)|}{E_0}$$

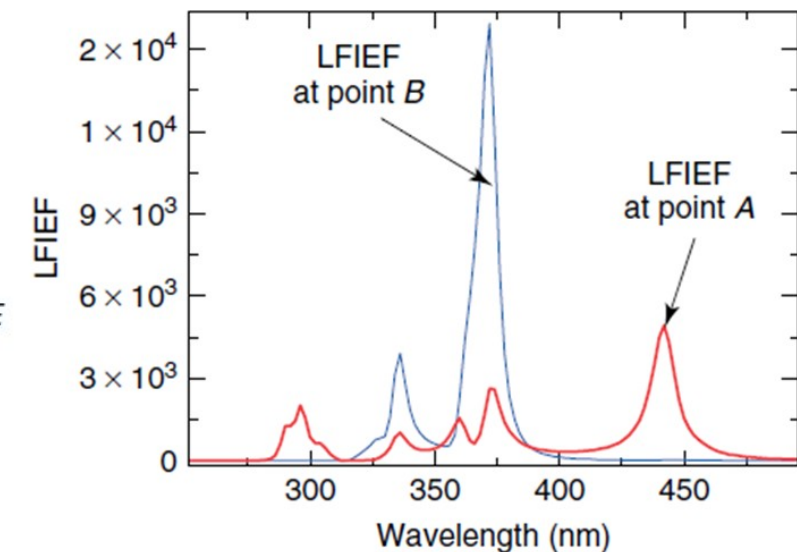
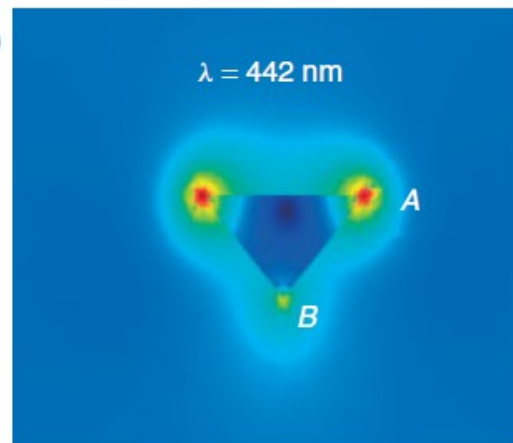
příprava nanočástic

kvůli biokompatibilitě preferujeme jako rozpouštědlo vodu:

- Au** - citrátová redukce HAuCl_4 při varu (Turkevich)
- sférické, průměr cca 15 nm
- excitace 633 nm



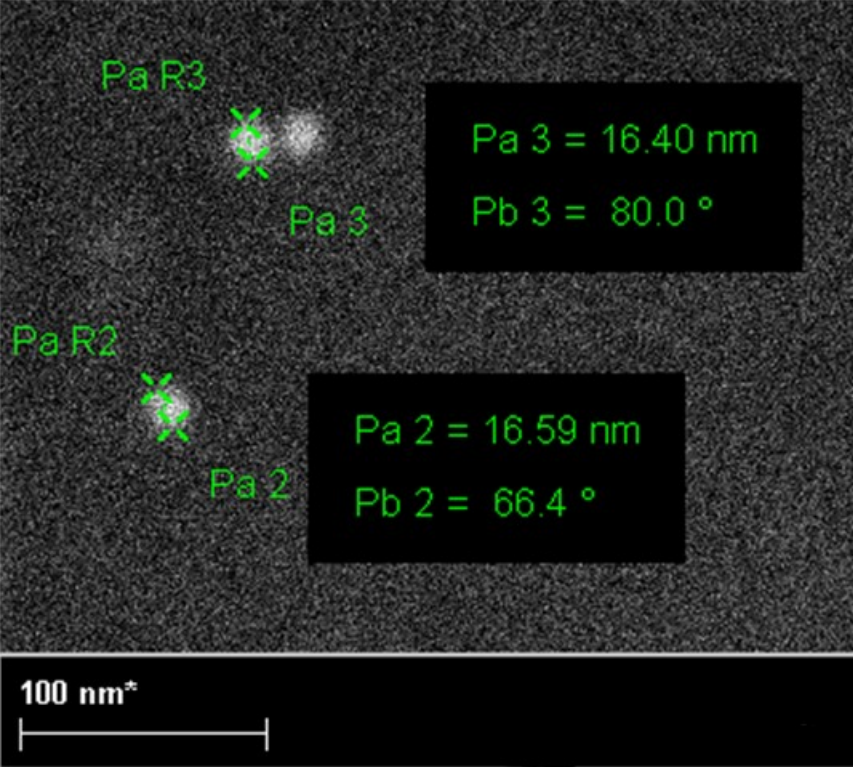
- Ag** - citrátová redukce AgNO_3 s leptacím činidlem za pokojové teploty
- trojhrany 15-60 nm, říditelně
- excitace 514nm, 633 nm



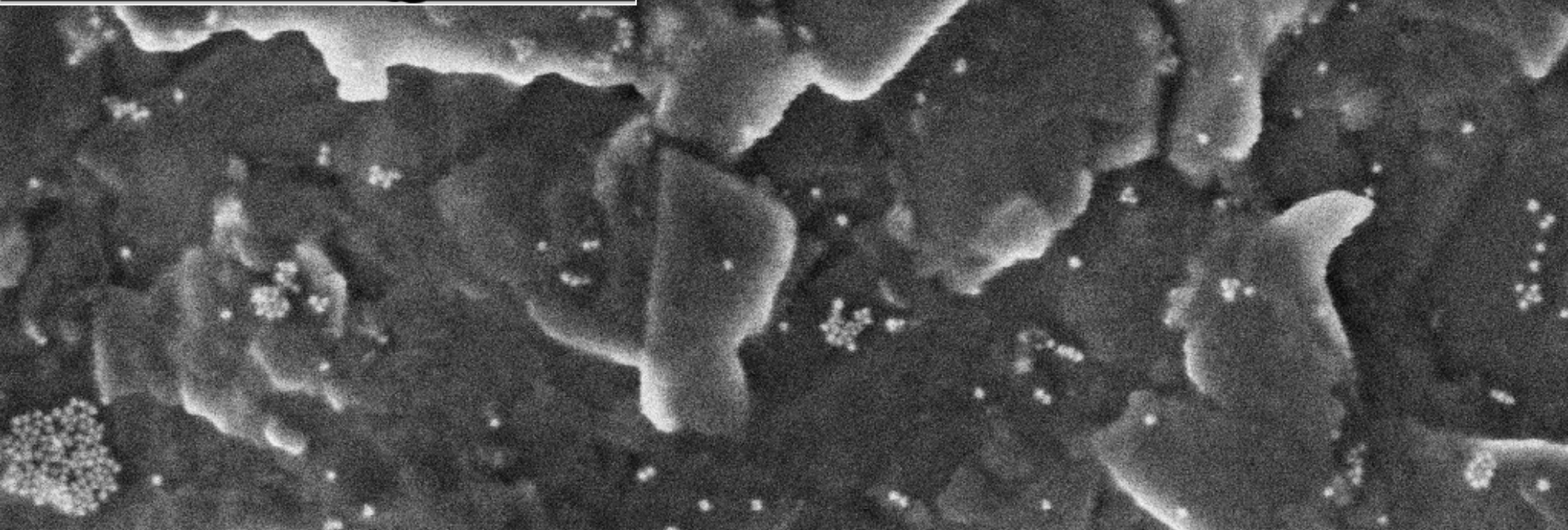
- oba druhy nanočástic, pasivovány citrátem, nesou na povrchu záporný náboj
- připravené koloidní roztoky stabilní po dobu týdnů/měsíců

agregace nanočástic

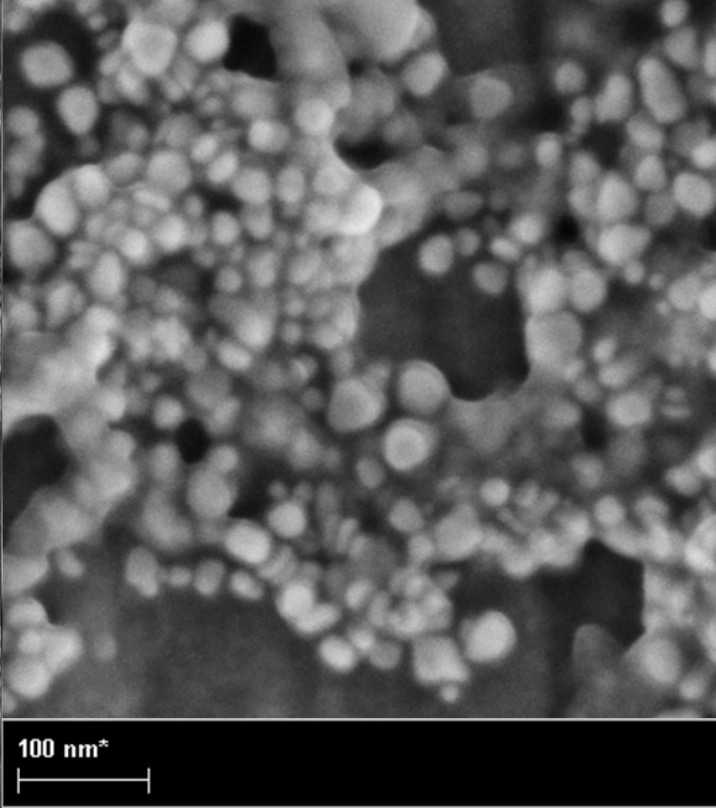
řízené srážení nanočástic - MgSO_4 , NaCl , ..



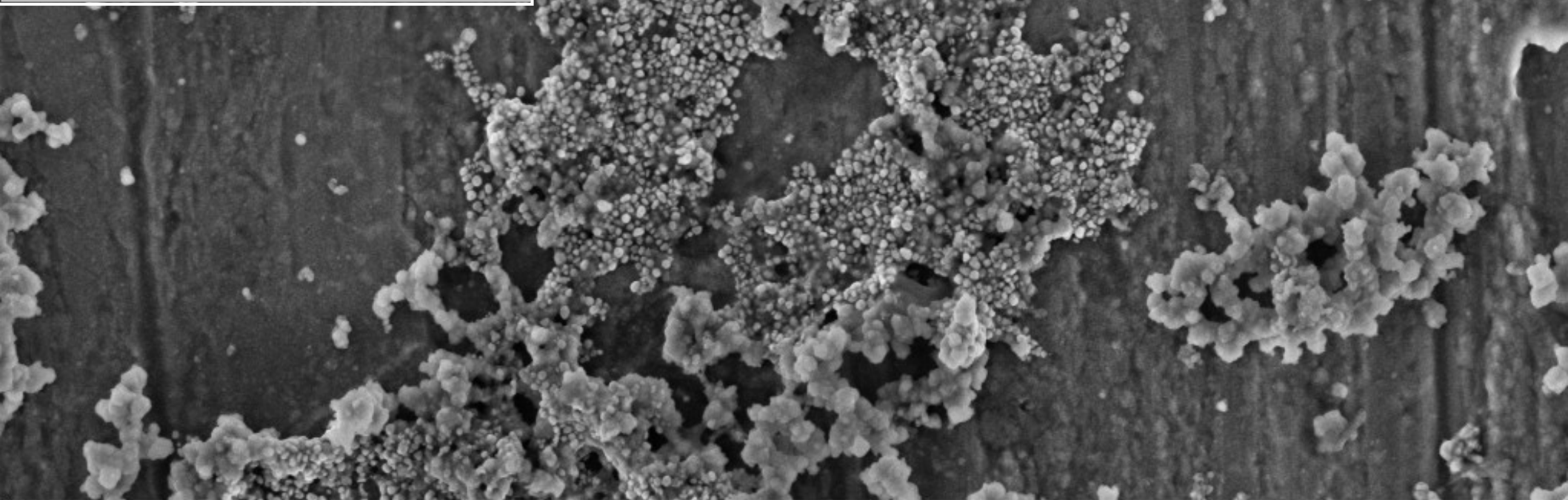
Au NP na grafitu



Ag NP na grafitu



100 nm*



200 nm*



1.9 mm

2.00 kV

Signal A = InLens

26 Sep 2014

Photo No. = 2398

20.00 K X

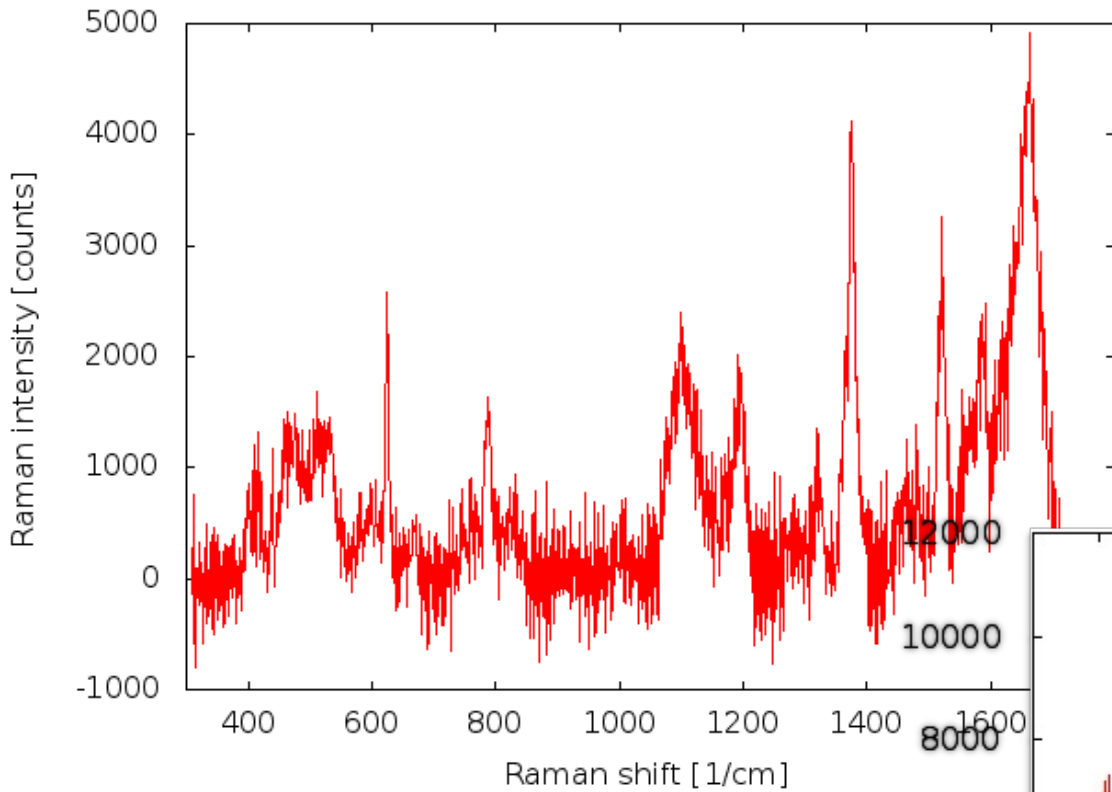
Width = 5.717 μ m

Pixel Size = 5.583 nm

ESB Grid is = 0 V

nanostribo hnde reden_09.tif

100 μM Rhodamine 6G, 20x capillary, 10x10s, 30 mW at 633 nm

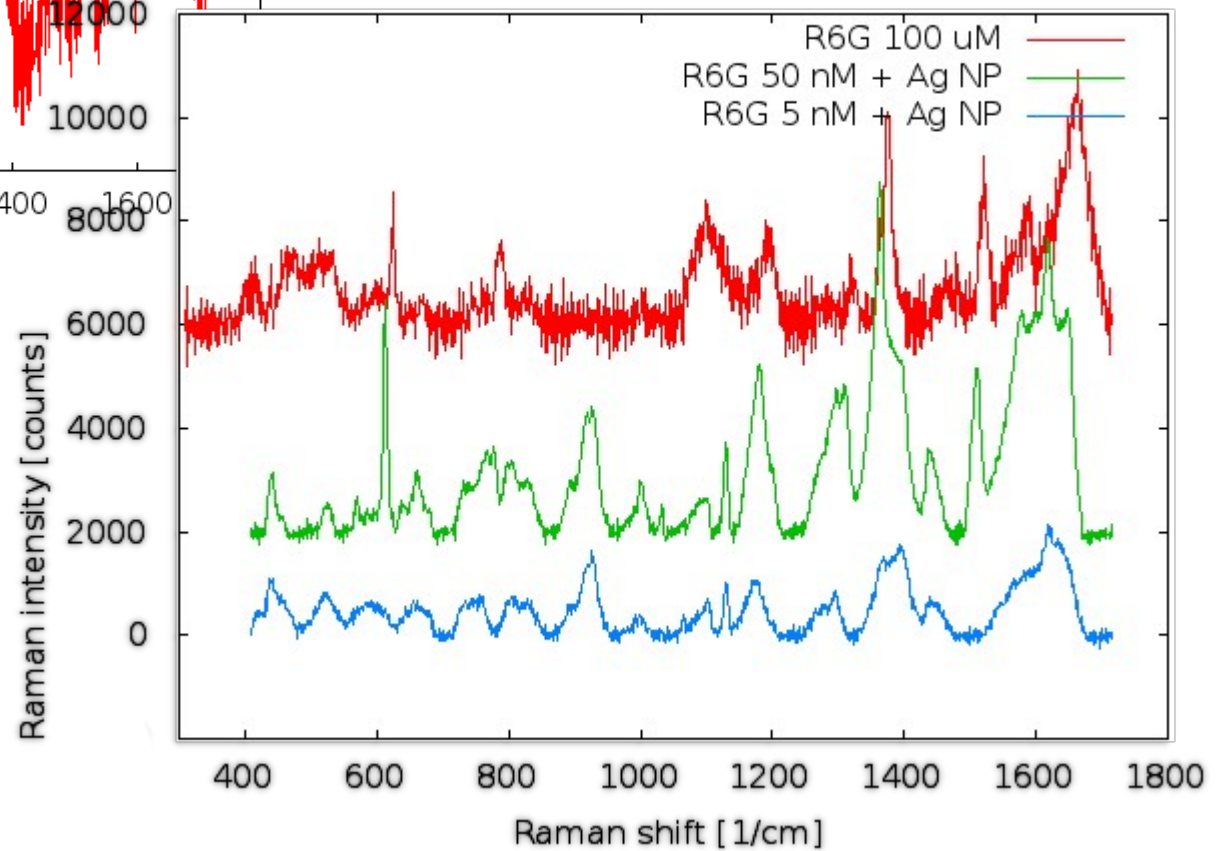


Rhodamin 6G

- kationt
- silný luminofor
- silný ramanský rozptyl

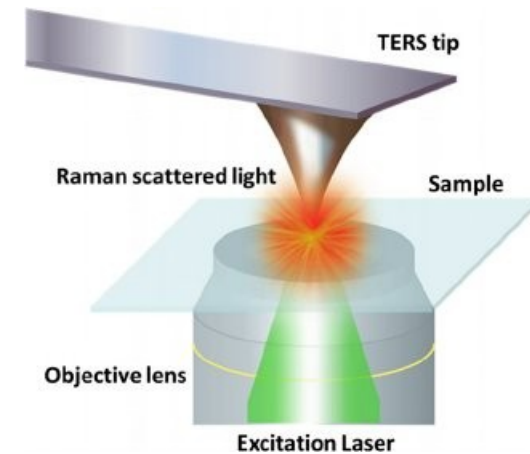
Rhodamine 6G SERS

**detekční limit:
cca 10 nM**



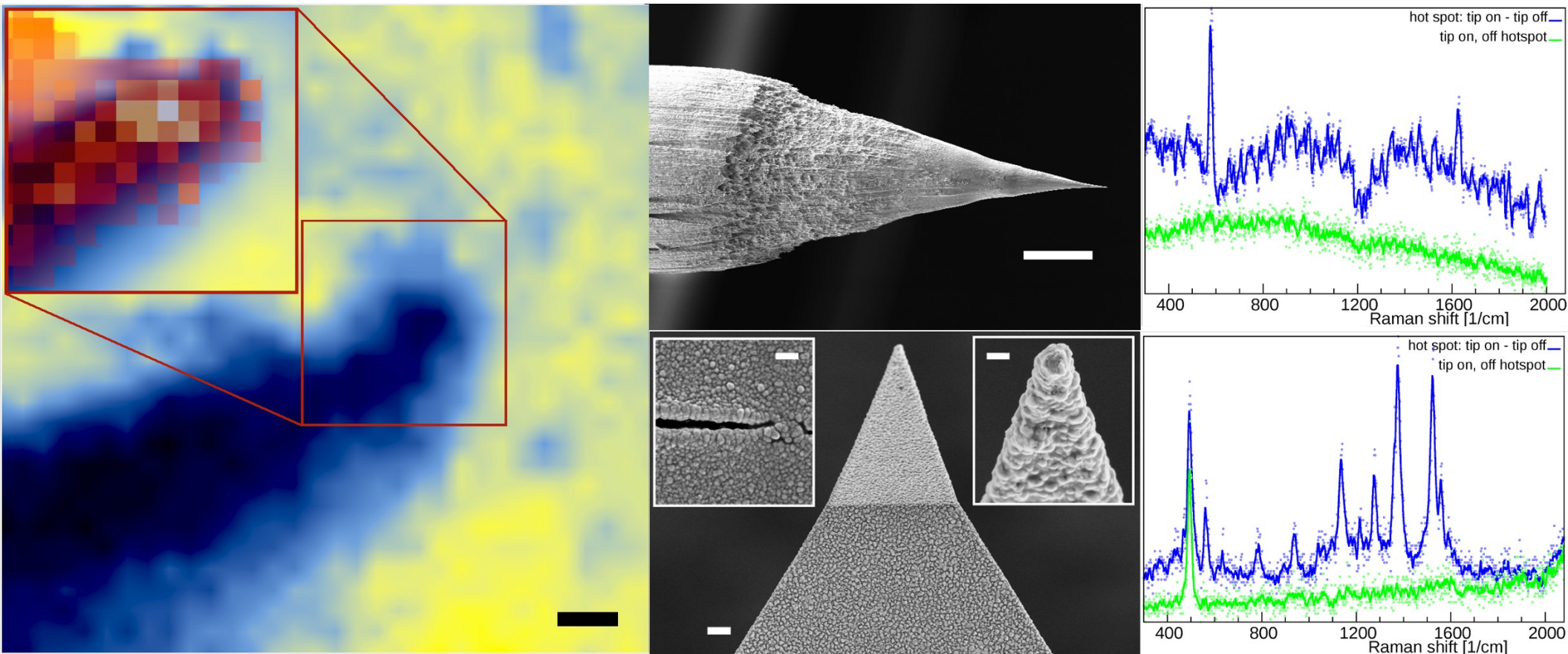
TERS

Hrotem zesílený Ramanův rozptyl Tip Enhanced Raman Scattering



www.researchgate.net

TERS



STM- and AFM- TERS. Shown in the left panel is the Raman map over Au surface to localise the hot spot (the scale bar is 1 μm). The dark feature is the projection of an STM tip in tunnelling contact with the Au surface. Upper row: STM-TERRS of BCB adsorbed over Au substrate (right, excitation 633 nm) using the pulse-etched golden STM tip (SEM, centre, scale bar 100 μm). Lower row: AFM-TERRS of BCB adsorbed over Au substrate (right, excitation 532 nm) using 150 nm nominal Ag coated nose-type tip (SEM, centre, scale bar 1 μm , 200 nm within insets). All TERS probes were prepared in-house. (Hemzal, Klenovsky, Munz 2016, SEM courtesy of Brno University of Technology)

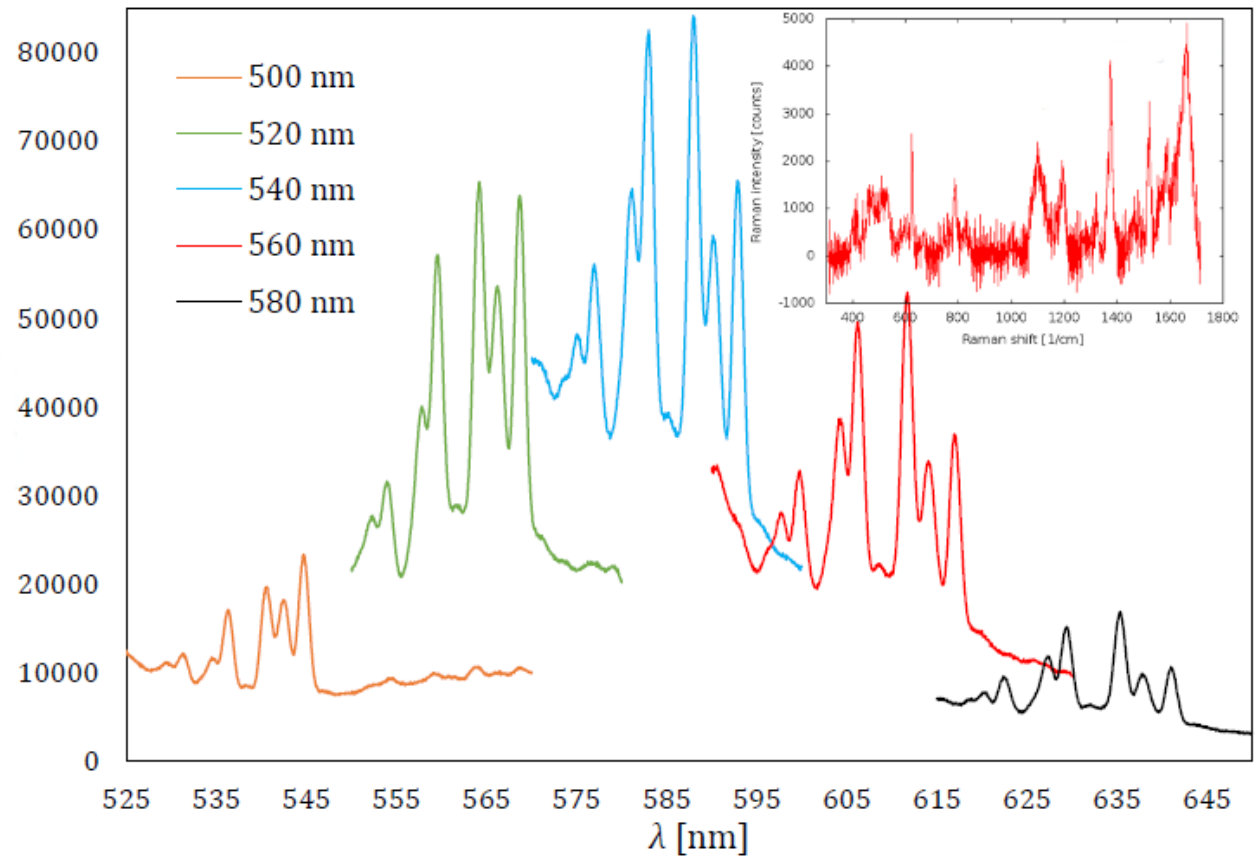
CWT Raman

Ramanská spektroskopie s laditelným laserem

a

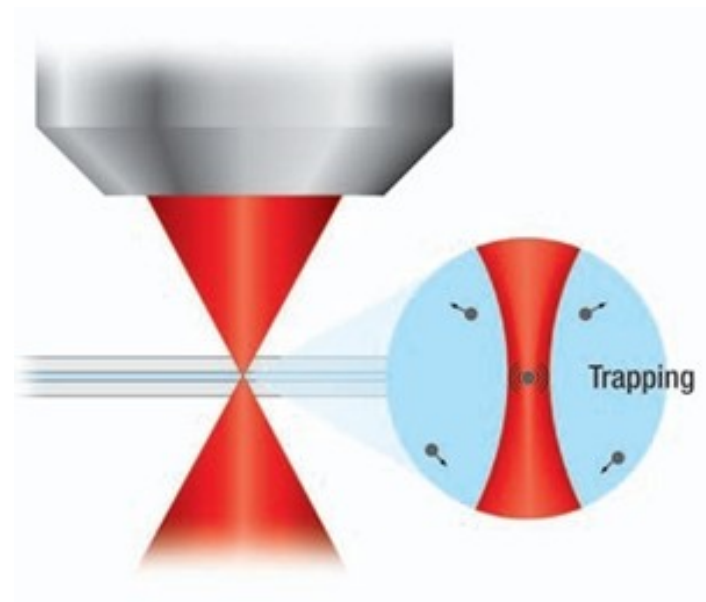
Rezonanční Ramanův jev

Tunable excitation SERRS spectra of 1 μ M solution of rhodamine 6G in Ag NP colloid (with absorption maximum at 450 nm). The individual wavelengths of excitation are given in legend, the vertical axes share absolute units (normalised to 50 s acquisition at 100 μ W). The inset shows conventional Raman spectrum of 100 μ M R6G (acquisition 100 s by 30 mW at 633 nm). As the optical path for both samples was same, the SERRS enhancement can be easily calculated, close to $EF=10^6$ at 1510/cm peak. (2015)

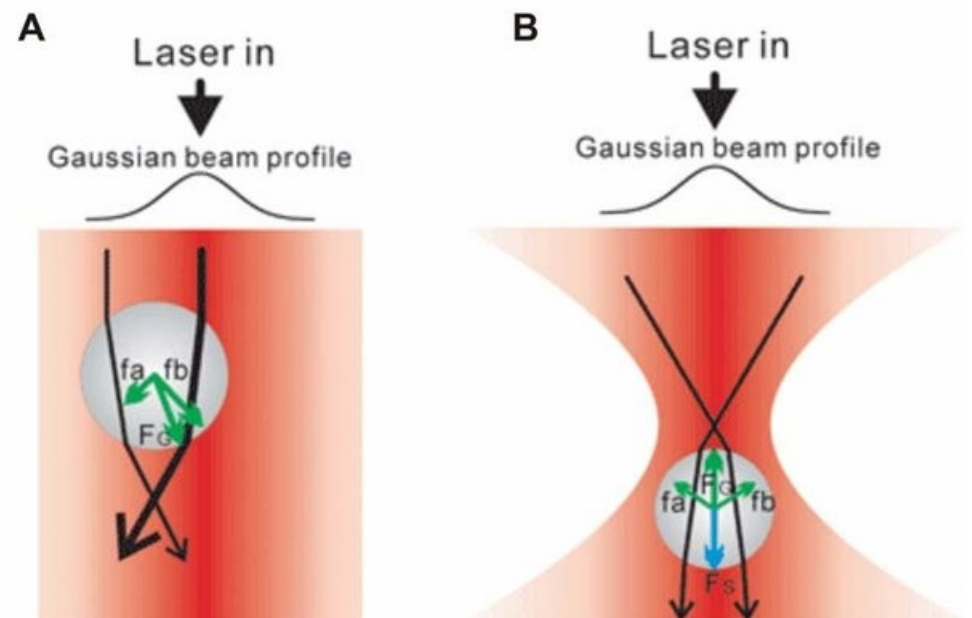


Raman tweezers

Raman + optická pinzeta



www.thorlabs.com



www.researchgate.net