

Φασματοσκοπία με τη χρήση Λέιζερ (3)

Φασματοσκοπία και μικροσκοπία Raman

Δημήτριος Άγγλος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης και ΙΗΔΛ-ΙΤΕ

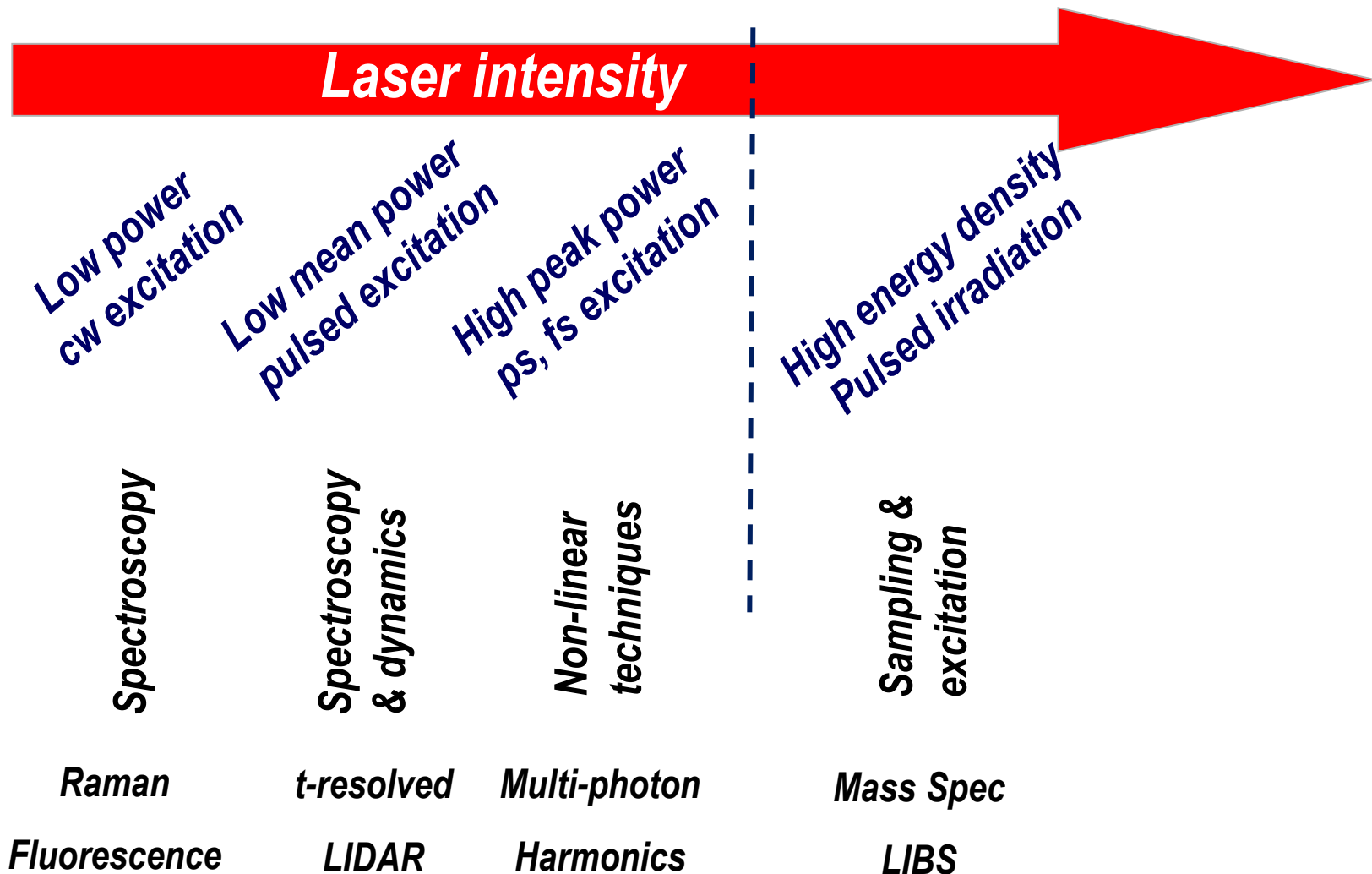
anglos@iesl.forth.gr; anglos@chemistry.uoc.gr

Λείζερ και Χημεία

- Ατομική και μοριακή δομή
(θεμελιώδεις φυσικοχημικές ιδιότητες)
- Παρακολούθηση φυσικοχημικών διεργασιών
(κινητική χημικών αντιδράσεων)
- Φωτοχημεία
- Ανίχνευση και ανάλυση ουσιών. Δειγματοληψία
(Τι και πόσο?)
- Βιομηχανικές εφαρμογές
(κατεργασία υλικών, παρακολούθηση διεργασιών, ...)
- Απεικονιστική φασματοσκοπία, Μικροσκοπία
(π.χ. βιολογία, ατμοσφαιρικές μελέτες, ...)

Φασματοσκοπία Λείζερ

Θεώρηση από τη σκοπιά του λέιζερ και των χαρακτηριστικών του



Περίγραμμα μαθήματος

- Μοριακές ταλαντώσεις – Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)
- Το φαινόμενο Raman
- Φασματοσκοπία Raman
- Οργανολογία, Μικροσκόπιο Raman
- Παραδείγματα, Εφαρμογές

Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Κανονικοί τρόποι δόνησης (normal modes of vibration)

Βαθμοί ελευθερίας είναι οι $3N$ συντεταγμένες που χρειάζονται για να προσδιορίσουμε την γεωμετρία / θέση ενός μορίου αποτελούμενου από N άτομα.

Μεταφορικοί Βαθμοί ελευθερίας: 3 συντεταγμένες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της θέσης του κέντρου μάζας του μορίου.

Περιστροφικοί Βαθμοί ελευθερίας: Οι συντεταγμένες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της περιστροφής του μορίου (3) για μη γραμμικά μόρια και (2) για γραμμικά.

Δονητικοί βαθμοί ελευθερίας είναι οι $3N-6$ ή $3N-5$ υπόλοιπες συντεταγμένες και ουσιαστικά περιγράφουν τις δονήσεις του μορίου.

***Κανονικοί τρόποι δόνησης** είναι εκείνοι οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας που πληρούν τις σχέσεις :*

$$V = \frac{1}{2} \sum_1^{3N-6} \lambda_i q_i^2$$

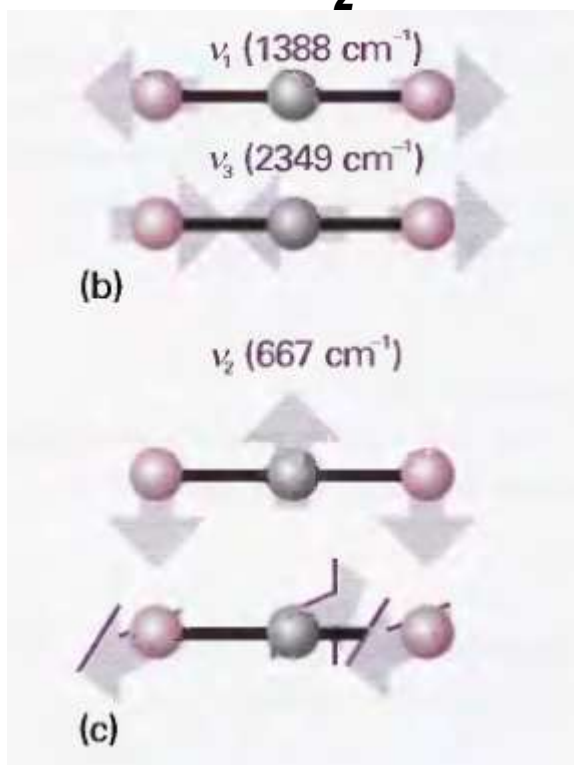
Δυναμική Ενέργεια

$$K = \frac{1}{2} \sum_1^{3N-6} \left[\frac{dq_i}{dt} \right]^2$$

Κινητική Ενέργεια

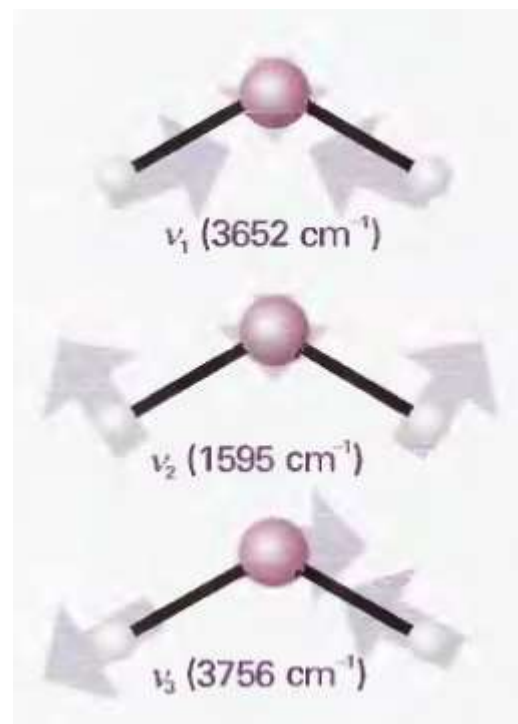
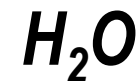
Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Κανονικοί τρόποι δόνησης (normal modes of vibration)



P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*

$$3 \times 3 - 5 = 4$$

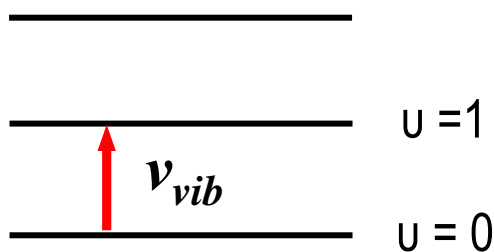
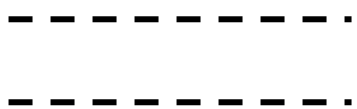


P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*

$$3 \times 3 - 6 = 3$$

Δονητική Φασματοσκοπία IR

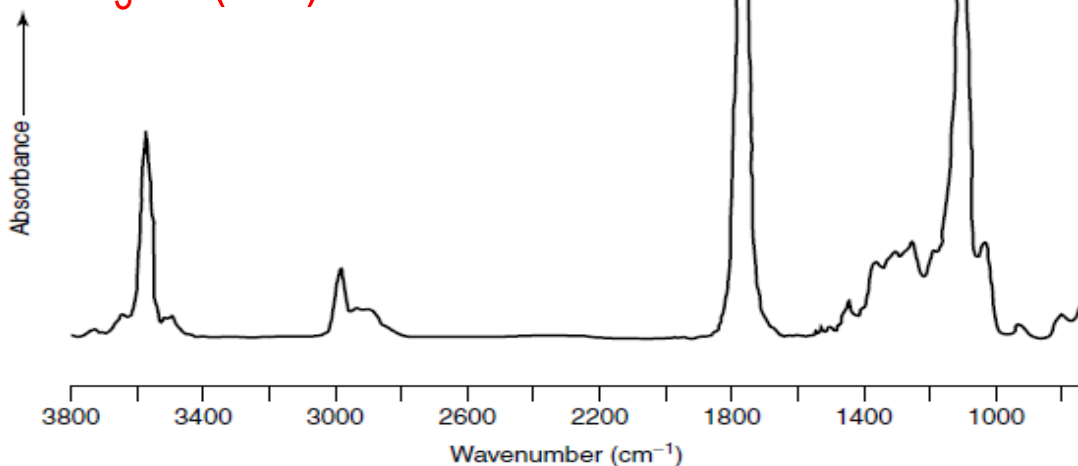
Φασματοσκοπία IR



Απορρόφηση φωτονίου IR
Διέγερση δονητικής μετάπτωσης

Φάσμα απορρόφησης υπερύθρου

Γαλακτικό οξύ
CH3CH(OH)COOH



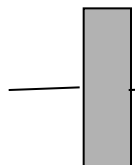
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad v = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Delta E = E(v+1) - E(v) = \hbar \omega$$

$$\Delta u = \pm 1$$

Πηγή IR



Μονοχρωμάτορας

Ανιχνευτής IR

Δονητική Φασματοσκοπία (IR)

Φάσμα απορρόφησης υπερύθρου – Γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

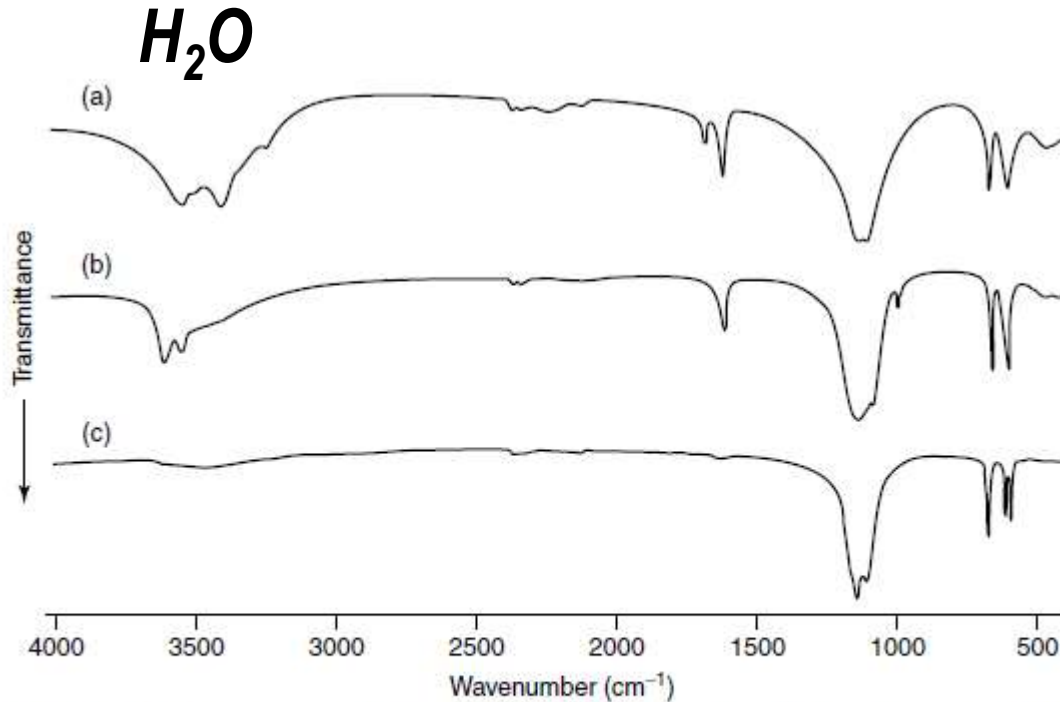
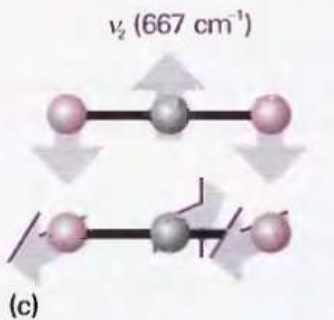
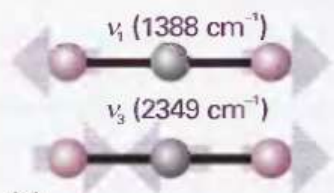
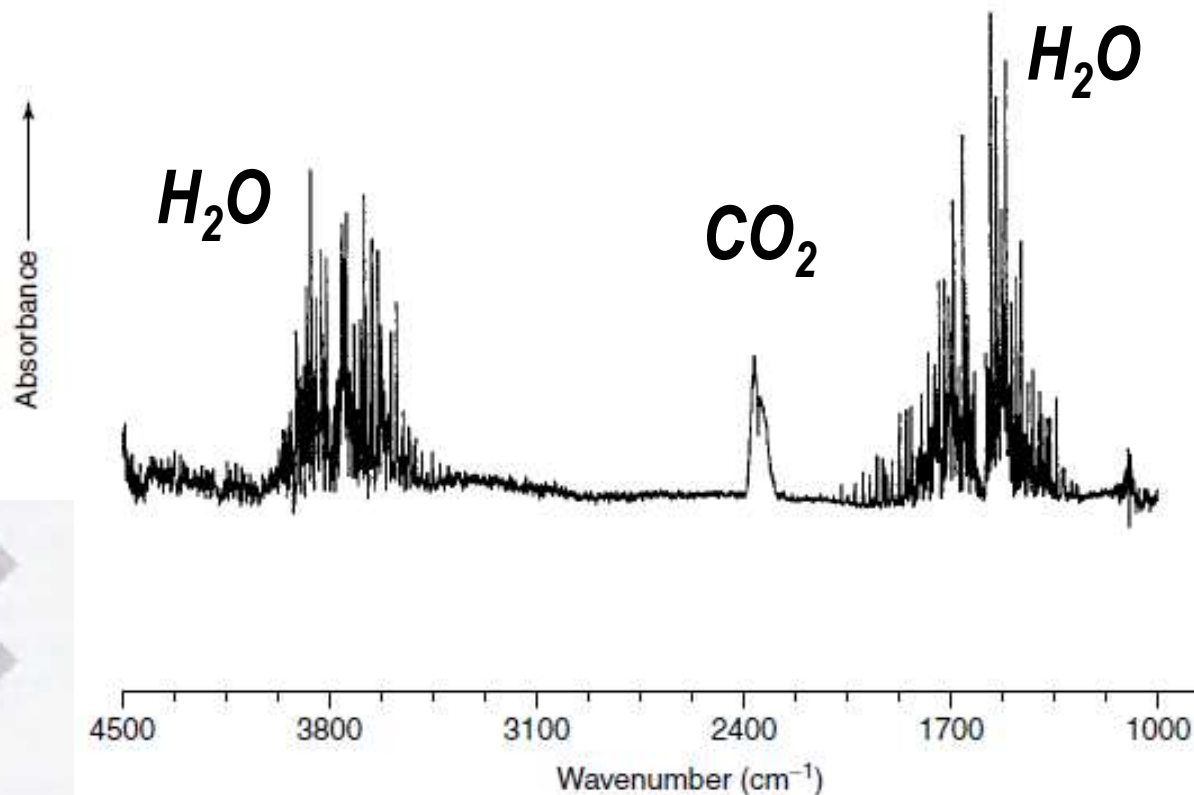


Figure 5.2 Infrared spectra of (a) dihydrate, (b) hemihydrate and (c) anhydrous CaSO_4 . From Christensen, M. C., *Infrared and Raman Users Group (IRUG) Postprints*, pp. 93–100 (1998), and reproduced by permission of M. C. Christensen.

Δονητική Φασματοσκοπία (IR)

Φάσμα απορρόφησης υπερύθρου - **Ατμοσφαιρικός αέρας**



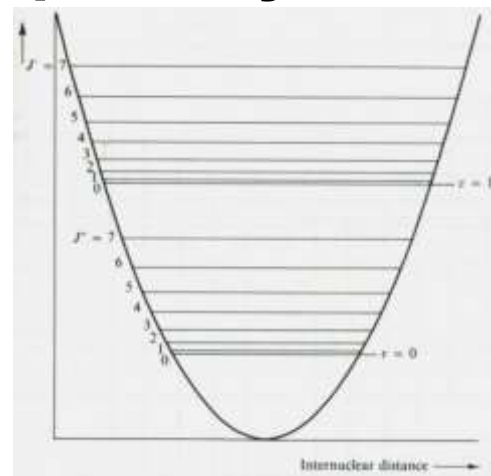
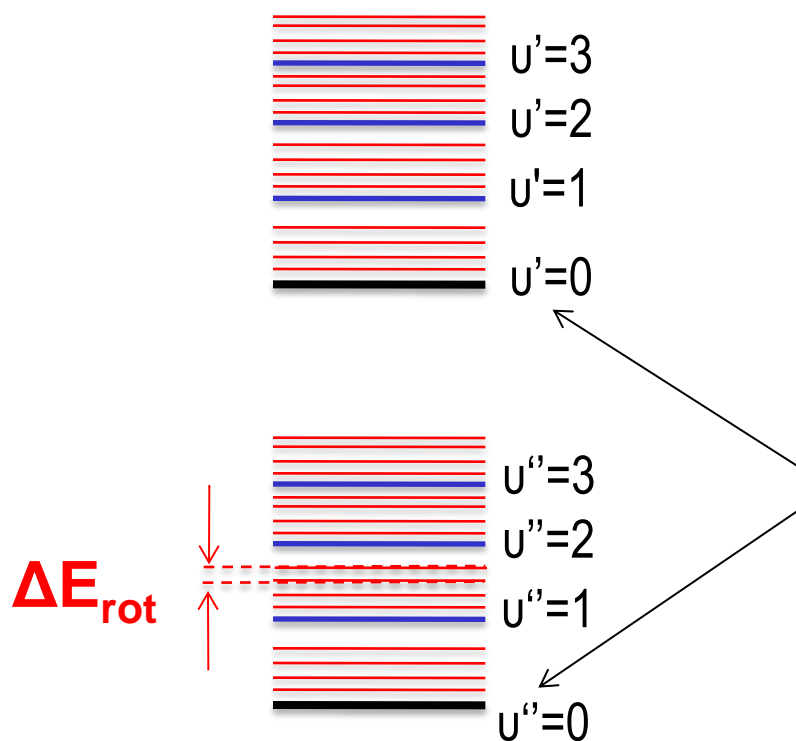
2.2 Infrared spectrum of atmospheric contributions (e.g. CO₂ and H₂O).
B., *Modern Infrared Spectroscopy*, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 19
sity of Greenwich, and reproduced by permission of the University of Gree



Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις

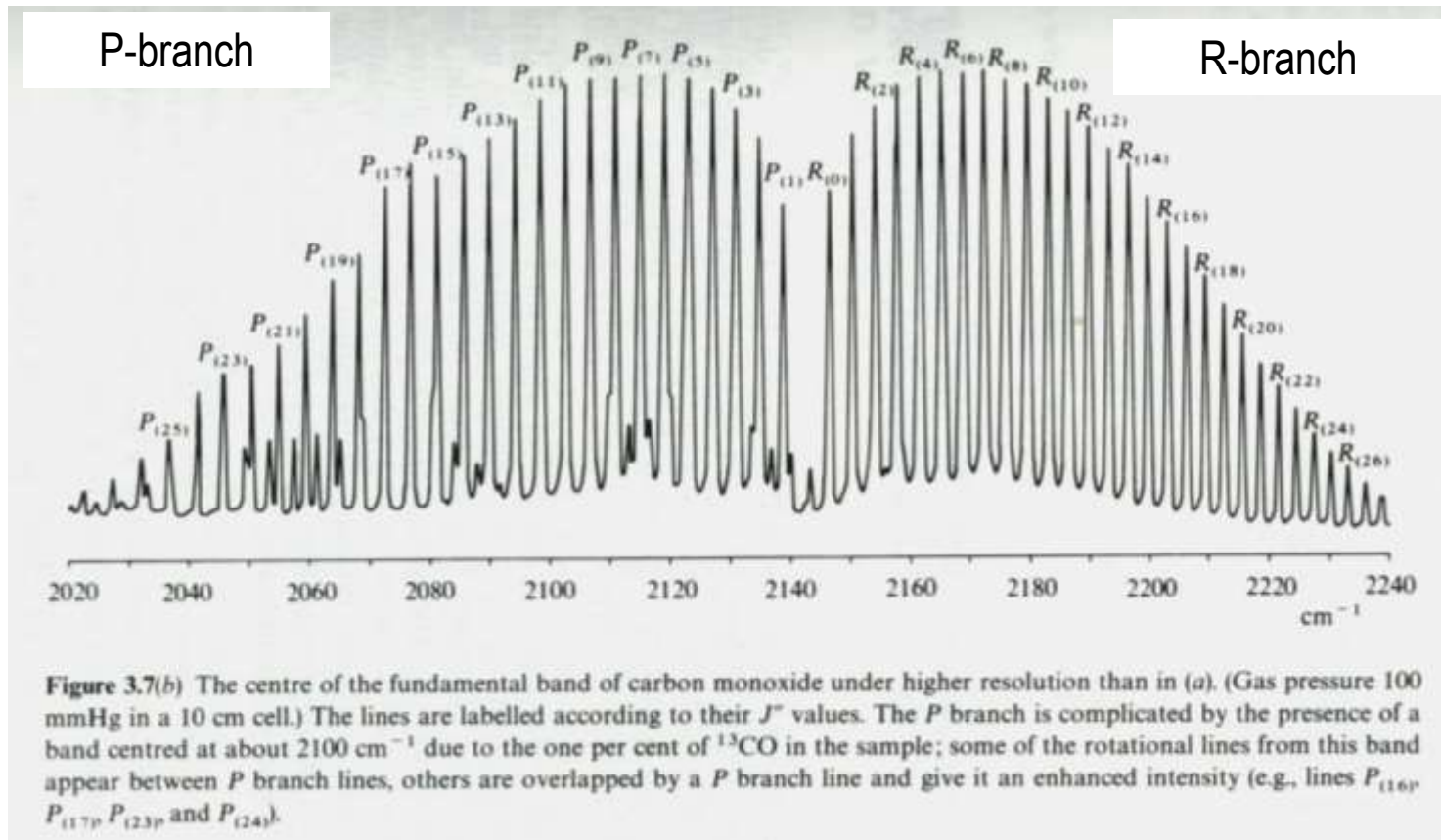
$$\Delta E_e > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$$



Περιστροφικές στάθμες
Δονητικές στάθμες
Ηλεκτρονικές στάθμες

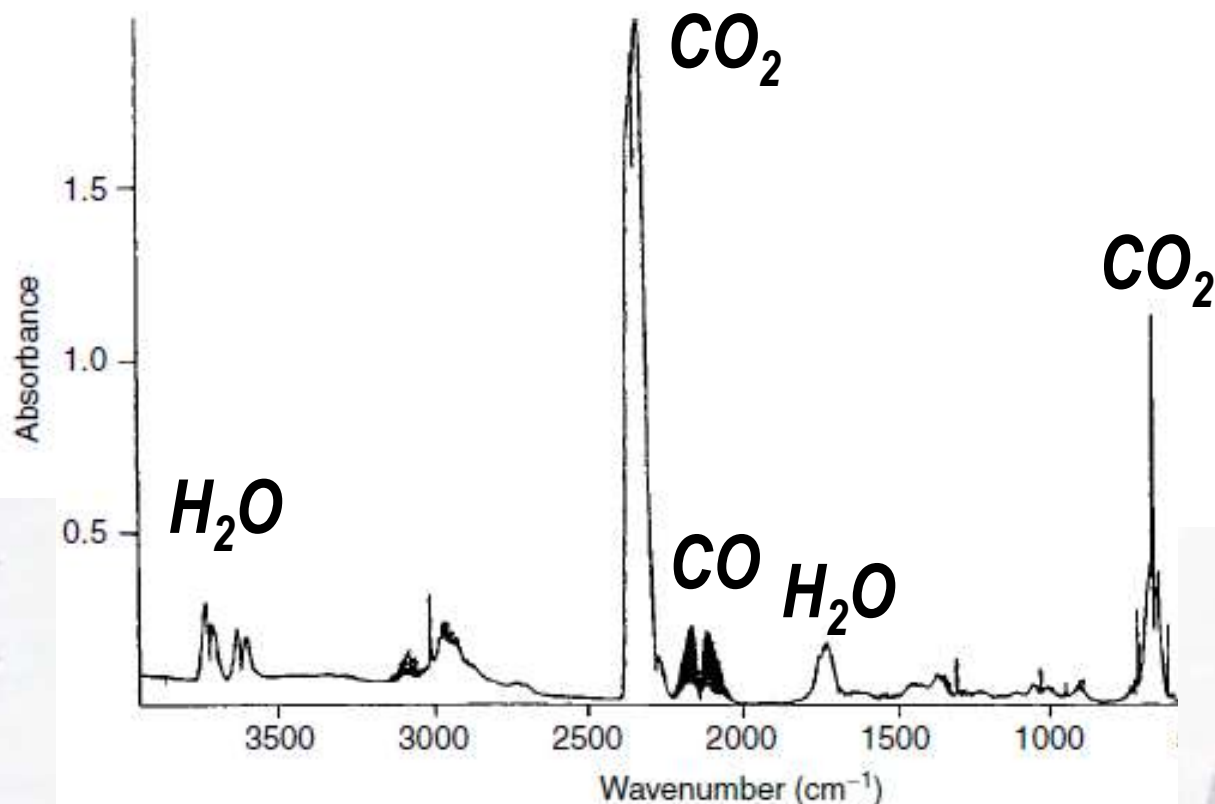
Δονητική Φασματοσκοπία (IR)

CO : Φάσμα απορρόφησης στο IR (υψηλή φασματική ανάλυση)

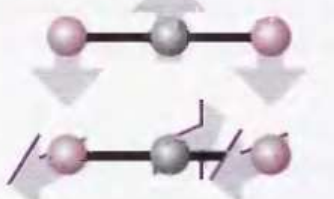


Δονητική Φασματοσκοπία (IR)

Φάσμα απορρόφησης υπερύθρου – Δείγμα καπνού τσιγάρου



ν_2 (667 cm^{-1})

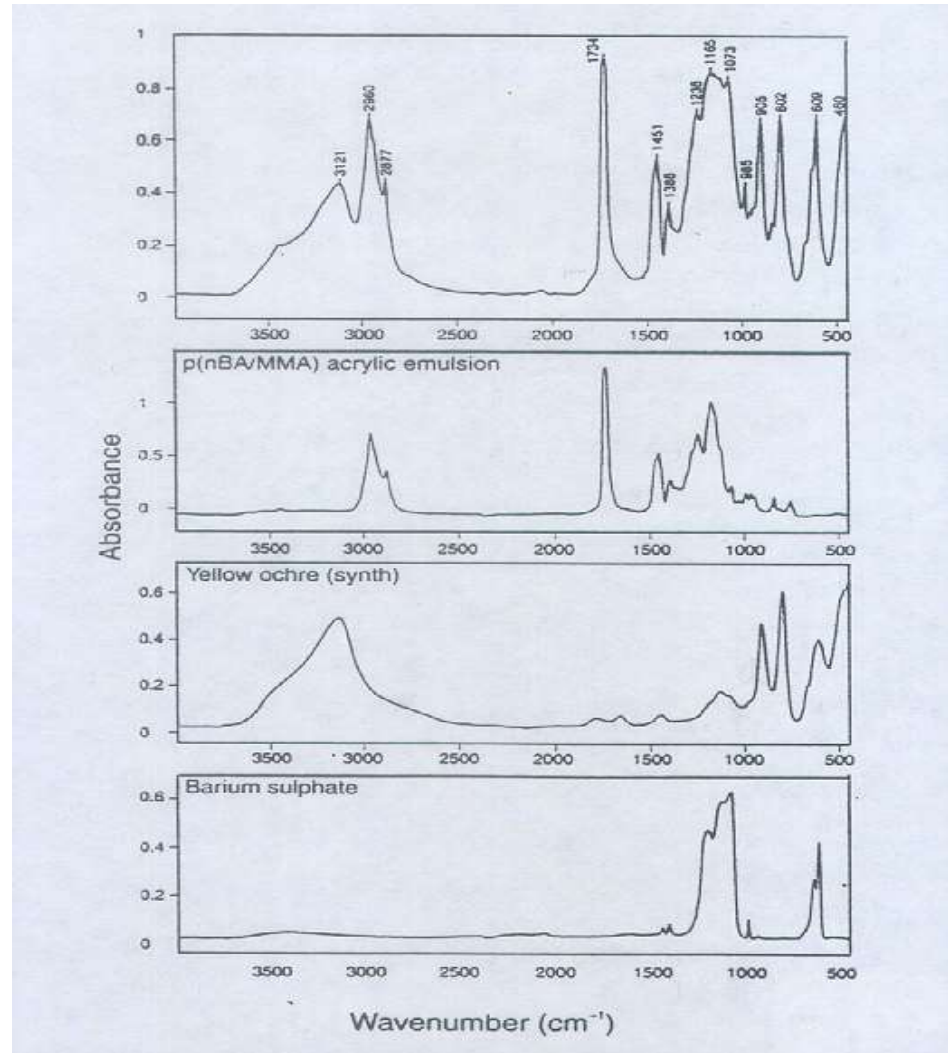


21 Infrared spectra of cigarette smoke (cf. SAQ 8.7) [35]. Used with permission from *Journal of Chemical Education*, 78, No. 12, 2001, pp. 1665–1666; Copyright © 2001, Division of Chemical Education, Inc.

Δονητική Φασματοσκοπία (IR)

Ανάλυση σύγχρονων χρωστικών με φασματοσκοπία FT-IR

Paint



Acrylic emulsion

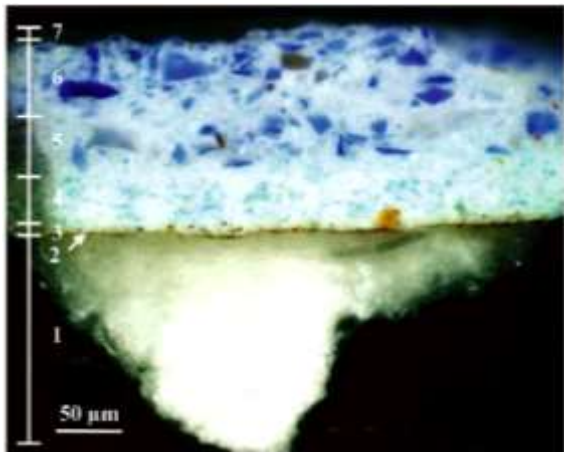
Pigment (Yellow ochre)

Filler (Barium sulphate)

Δονητική Φασματοσκοπία (IR)

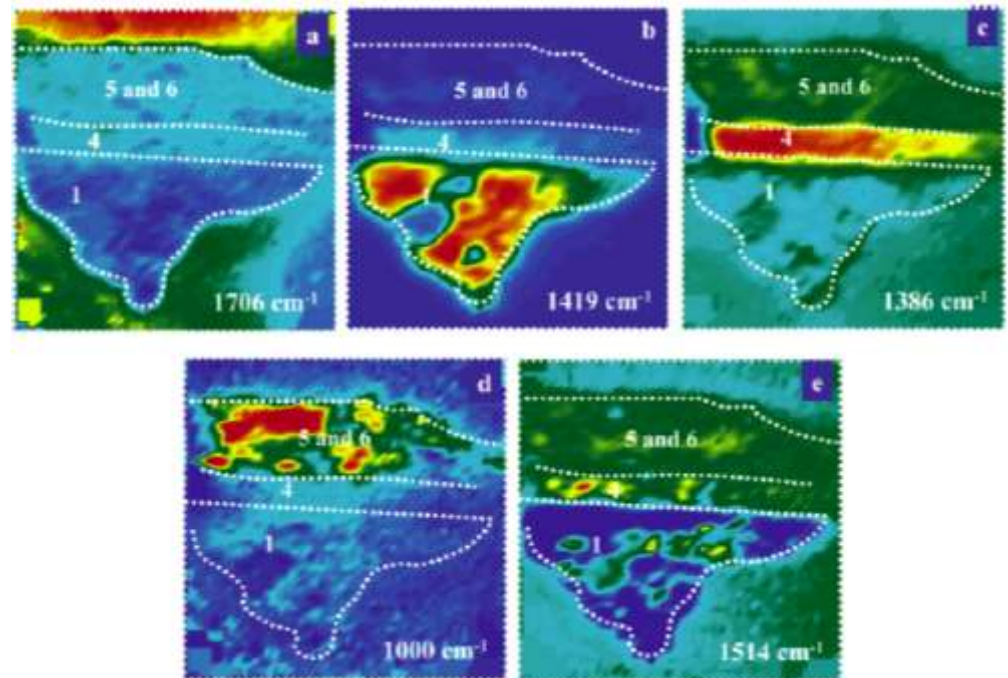
Προσδιορισμός στρωματικής κατανομής χρωστικών με
μικροσκοπία FT-IR

(έργο του Rogier van der Weyden, Ολλανδία 15 αι. μ. Χ. [Prado])



**Άλλες
αναλύσεις:**

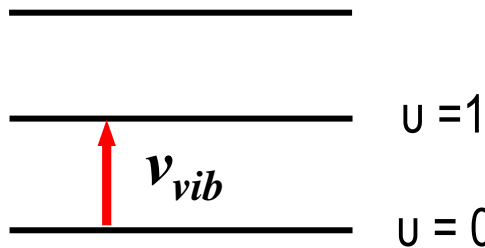
SIMS, SEM-EDX



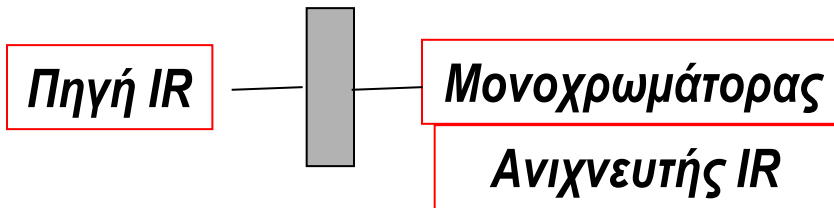
K. Keune and J J. Boon, Anal. Chem. 2004, 76, 1374-85

Δονητική Φασματοσκοπία IR

Φασματοσκοπία IR

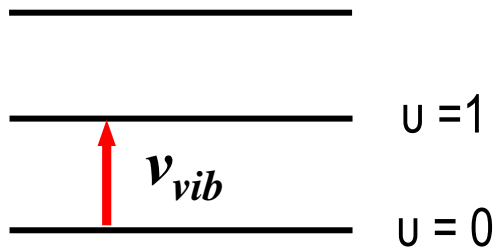
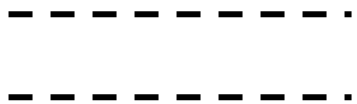


Απορρόφηση φωτονίου IR
Διέγερση δονητικής μετάπτωσης

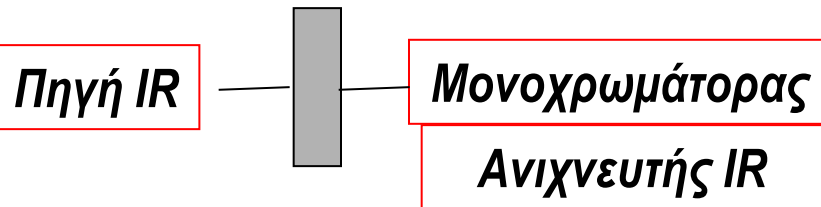


Δονητική Φασματοσκοπία IR, Raman

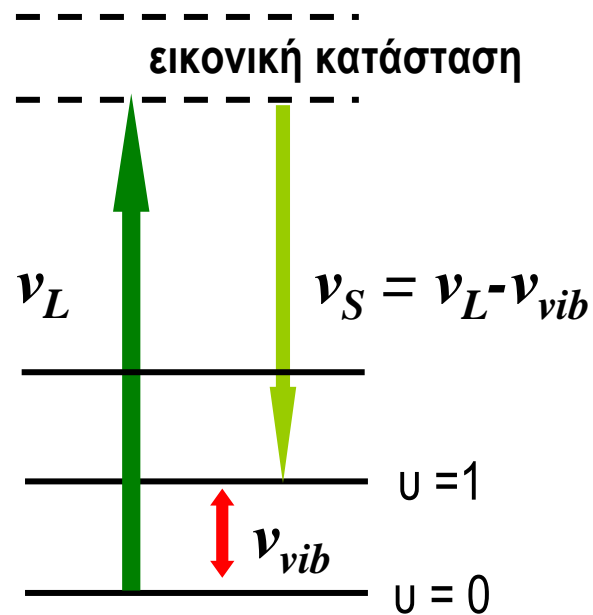
Φασματοσκοπία IR



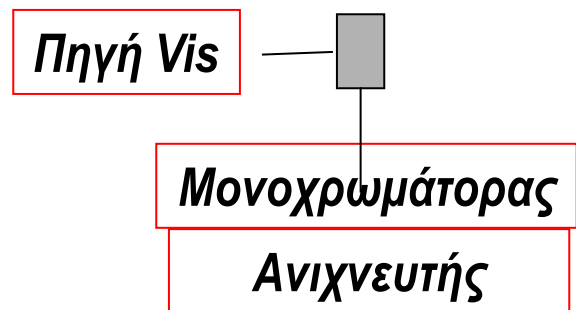
Απορρόφηση φωτονίου IR
Διέγερση δονητικής μετάπτωσης



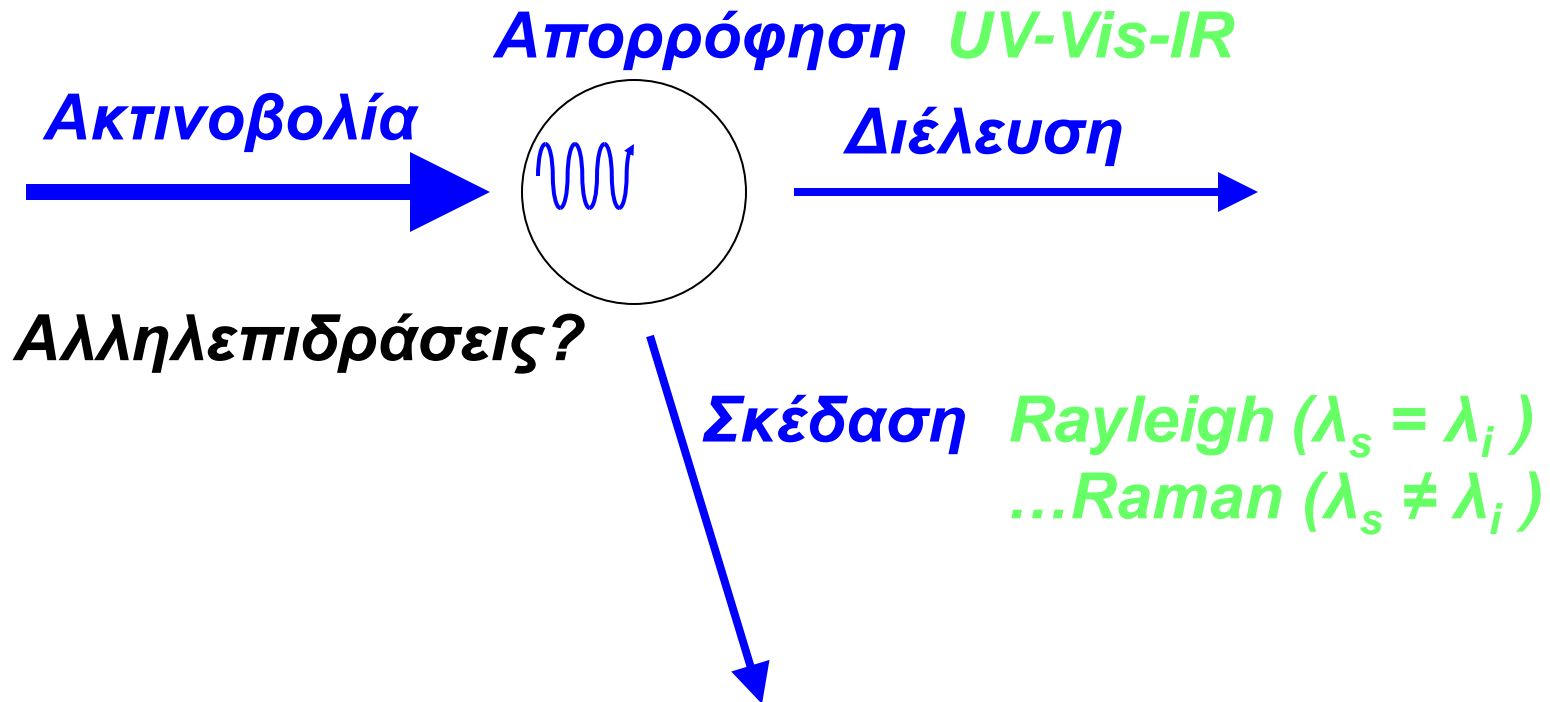
Φασματοσκοπία Raman



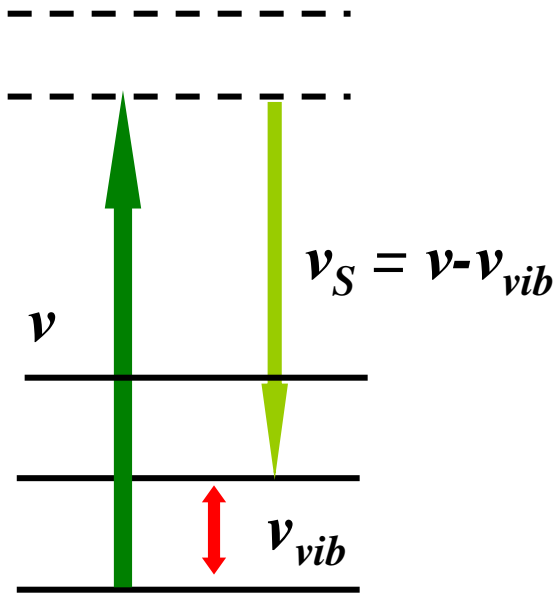
Σκέδαση φωτονίου στο ορατό
Διέγερση δονητικής μετάπτωσης



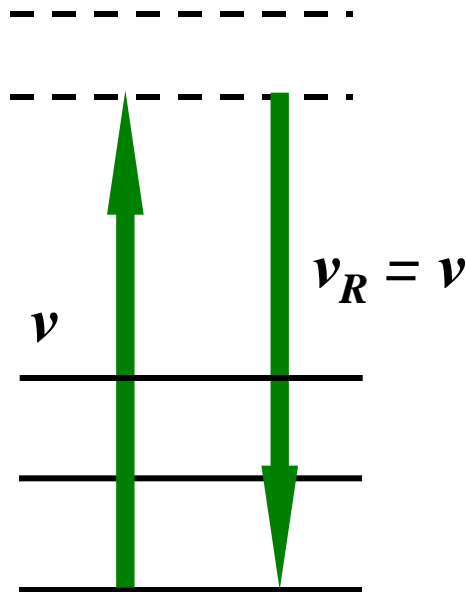
Αλληλεπίδραση φωτός - ύλης



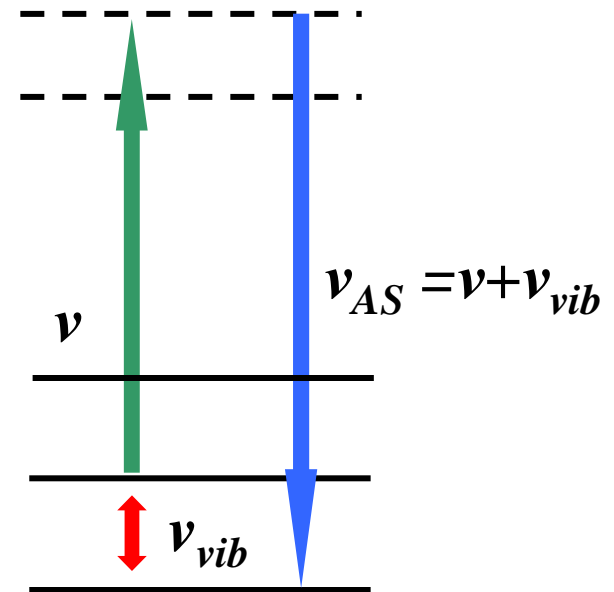
Το φαινόμενο Raman



Stokes Raman



Rayleigh



Anti-Stokes Raman

$$\frac{1}{2} \Delta\alpha E_o \cos 2\pi(\nu_o - \nu_{vib})t + \alpha_{eq} E_o \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_o \cos 2\pi(\nu + \nu_{vib})t$$

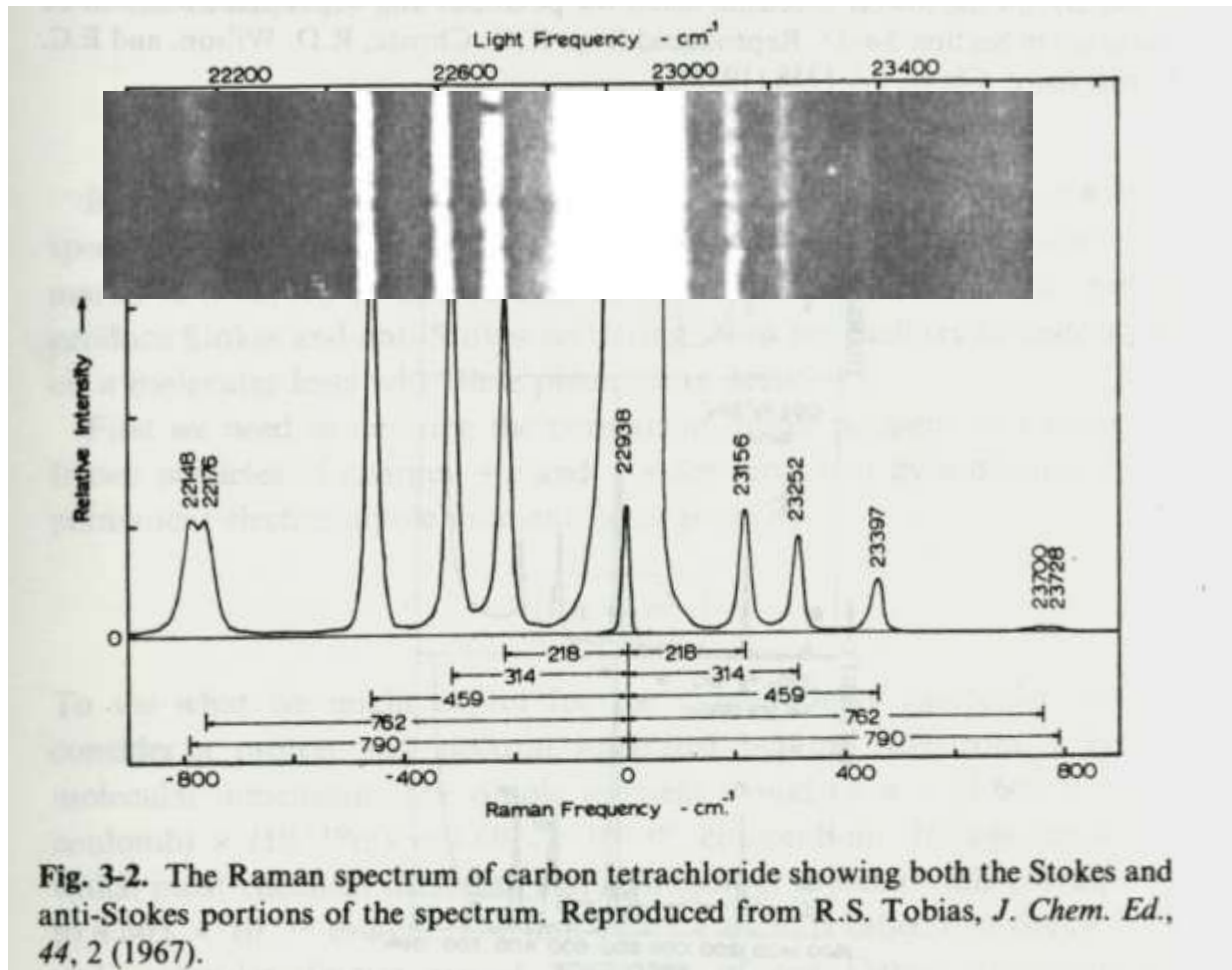
$$I_{ij} = \int \Psi_j^* \vec{\mu} \cdot \vec{E} \Psi_i d\tau \cong |\vec{E}|^2 \int \Psi(J'') \alpha \Psi(J') d\tau$$

$$I_{ij} = K \omega_s^4 p_{ij}^2 N_i I_o$$

Rayleigh : Raman $\sim 10^5:1$

Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Φασματοσκοπία Raman (το φάσμα του CCl_4)

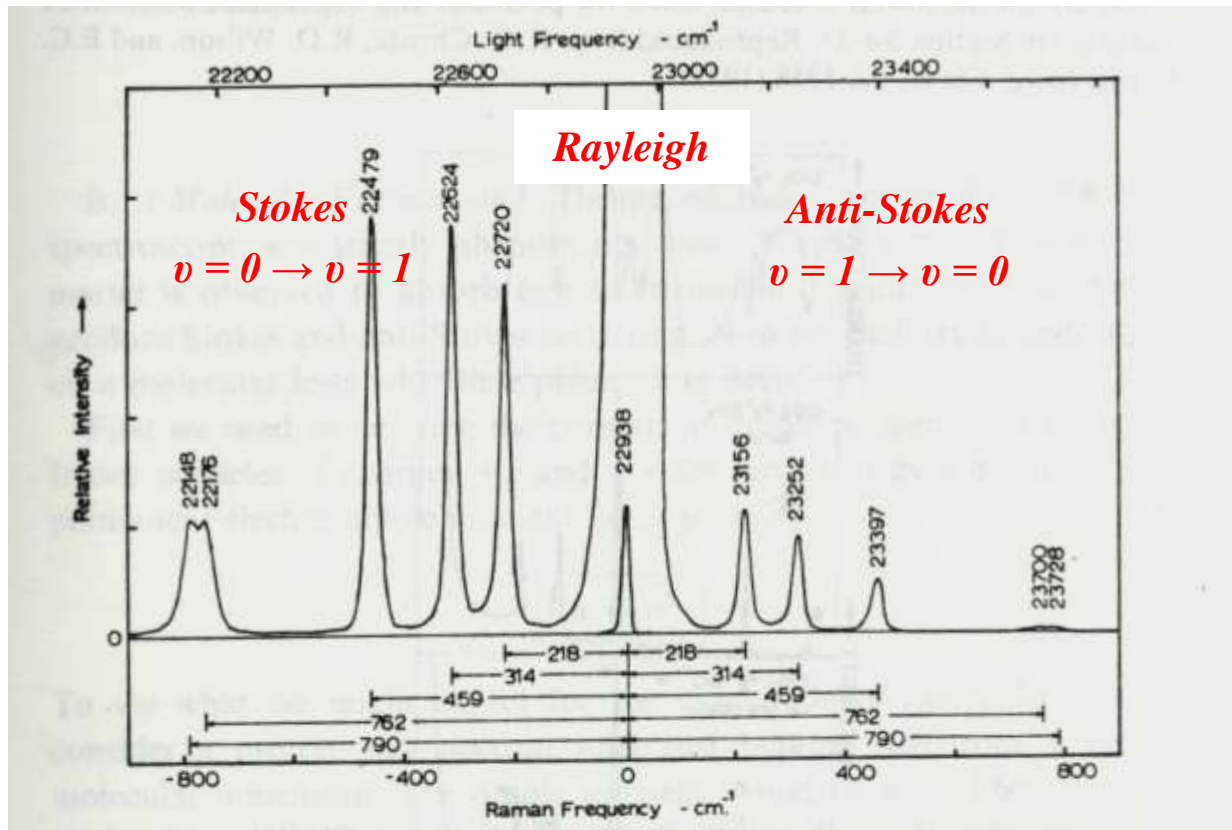


Chandrashekar
Venkata Raman

Nobel Φυσικής
1930

Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Φασματοσκοπία Raman (το φάσμα του CCl_4)



Με βάση τις σχετικές εντάσεις των ταινιών Stokes και Anti-Stokes είναι εφικτός ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας του CCl_4 .

Κατανομή Maxwell-Boltzmann
Πληθυσμοί ενεργειακών επιπέδων

$$\frac{N_v}{N} = \frac{\exp(-E_v / kT)}{\sum_v \exp(-E_v / kT)}$$

Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Σύντομη ιστορική ανασκόπηση

- 1922-27 : Προβλέψεις για μοριακή σκέδαση από Raman, Smekal, Kramers & Heisenberg, Cabannes & daure, Schroedinger & Dirac
- 1928 : 1^η πειραματική αναφορά από Raman* και λίγο αργότερα από ερευνητικές ομάδες σε Γαλλία και Ρωσία
* πηγή διέγερσης : ήλιος, λυχνία Hg
- 1930 : Nobel Φυσικής στον CV Raman
- Δεκαετία 1930 : Μελέτες οργανικών υγρών και αερίων μονοχρωμάτορες πρίσματος, ανιχνευτές : φωτογραφική πλάκα
- 1939 : Φωτοπολλαπλασιαστής
- 1952 : Φασματοόμετρο Raman Cary 81 (διπλός μονοχρωμ.)
- 1964 : Φάσμα Raman με διέγερση από λέιζερ (Weber, Porto)

Δονητική Φασματοσκοπία IR, Raman

Κλασσική ερμηνεία φασματοσκοπίας IR και Raman

Θεωρούμε ένα μοριακό δεσμό A-B ως ηλεκτρικό δίπολο

Ηλεκτρικό δίπολο σε ταλάντωση εκπέμπει/απορροφά Η/Μ ακτινοβολία

μ : Διπολική ροπή $(1\text{e} \times 1\text{\AA} = 1.602 \times 10^{-29} \text{Cb} \cdot \text{m} = 4.803 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm} = 4.803 \text{ Debye})$

ν_{vib} : Ιδιοσυχνότητα διπόλου

Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου επάγει πρόσθετη διπολική ροπή

$E = E_0 \cos(\omega t)$: Ηλεκτρικό πεδίο φωτός συχνότητας $\nu = c/\lambda$

μ_{ind} : Επαγόμενη διπολική ροπή $\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \cdot \vec{E}$

α : Πολωσιμότητα

ρ : Πόλωση διπόλου

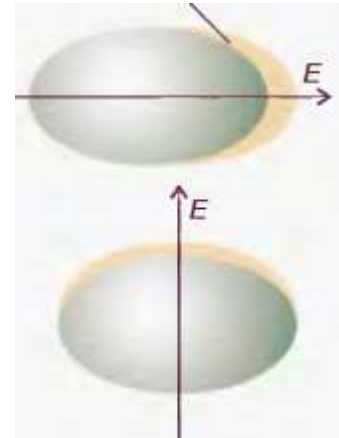
$$\vec{\rho} = \vec{\mu} + \alpha \cdot \vec{E}$$

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

Ταλάντωση (δόνηση) χημικού δεσμού/μορίου με ιδιοσυχνότητα ν_0

$$r = r_{eq} + (\Delta r) \cos(2\pi\nu_{\text{vib}}t)$$

$$\mu = \mu_{eq} + (\Delta\mu) \cos(2\pi\nu_{\text{vib}}t) \quad \alpha = \alpha_{eq} + (\Delta\alpha) \cos(2\pi\nu_{\text{vib}}t)$$

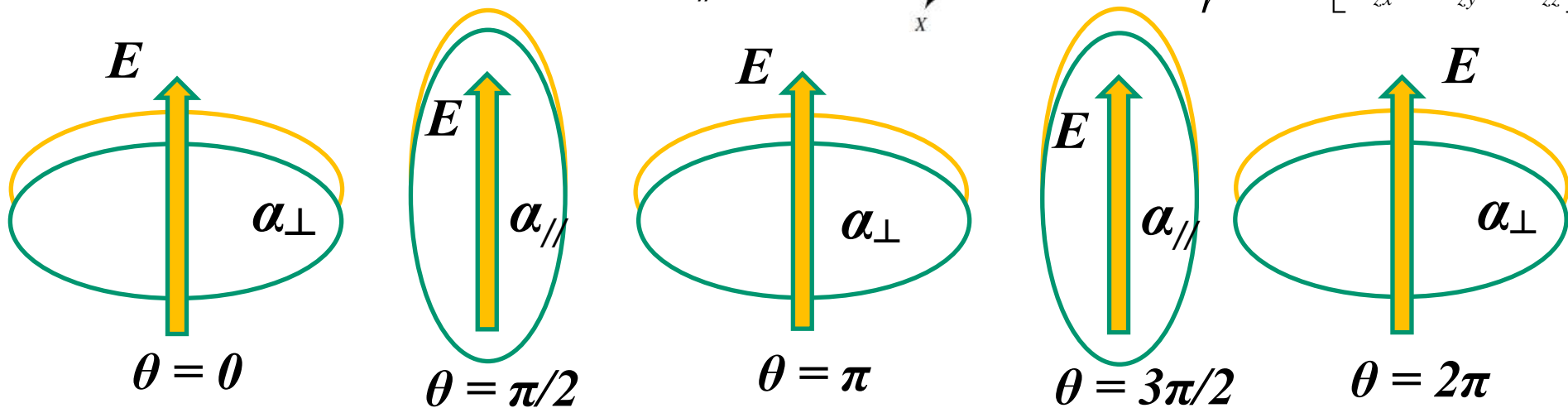
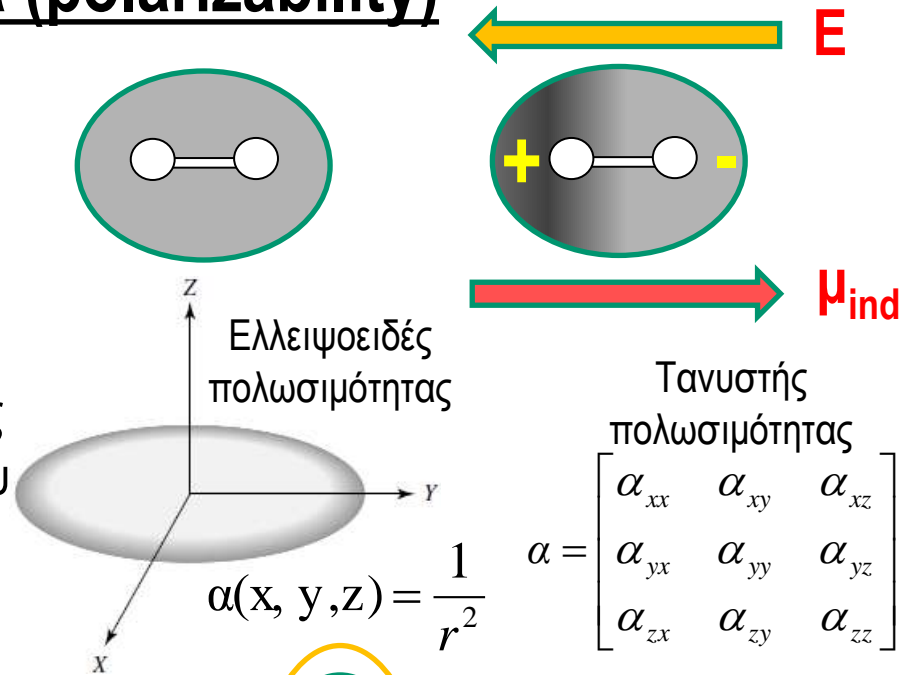


Δονητική Φασματοσκοπία IR, Raman

Ατομική, μοριακή πολωσιμότητα (polarizability)

Η δυνατότητα παραμόρφωσης της ηλεκτρονιακής κατανομής, δηλ. πόλωσης, που εμφανίζει άτομο ή μόριο υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου E , ονομάζεται **πολωσιμότητα**.

Η διαφορετική παραμόρφωση της ηλεκτρονιακής κατανομής σε σχέση με τον προσανατολισμό του μορίου ως προς το E υποδηλώνει την ύπαρξη **ανισότροπης πολωσιμότητας** ($\alpha_{\perp} \neq \alpha_{\parallel}$)



Δονητική Φασματοσκοπία IR, Raman

Κλασσική ερμηνεία φασματοσκοπίας IR και Raman

Αλληλεπίδραση φωτός (H/M ακτινοβολίας) με ηλεκτρικό δίπολο

Πόλωση διπόλου :

$$p = \mu + \alpha \cdot E = \mu_{eq} + (\Delta\mu) \cos(2\pi\nu_{vib}t) + (\alpha_{eq} + (\Delta\alpha) \cos(2\pi\nu_{vib}t)) (E_o \cos(2\pi\nu t))$$

$$p = \mu_{eq} \cos(2\pi\nu_{rot}t)$$

← Περιτροφική φασματοσκοπία

$$+ (\Delta\mu) \cos(2\pi\nu_{vib}t)$$

← Δονητική φασματοσκοπία

$$+ \alpha_{eq} E_o \cos(2\pi\nu t)$$

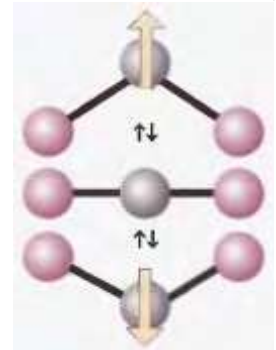
← Ελαστική σκέδαση Rayleigh

$$+ \frac{1}{2} \Delta\alpha E_o (\cos 2\pi(\nu + \nu_{vib})t + \cos 2\pi(\nu - \nu_{vib})t)$$

← Ανελαστική σκέδαση Raman

↑ Anti-Stokes

↑ Stokes



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{eq} \neq 0$$

Μοριακή ταλάντωση μπορεί να οδηγήσει σε απορρόφηση IR

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{eq} \neq 0$$

Μοριακή ταλάντωση μπορεί να οδηγήσει σε σκέδαση Raman

Δονητική Φασματοσκοπία IR, Raman

Διπολική ροπή μετάβασης για μοριακή δόνηση

**Κανόνες
επιλογής**

$$\vec{\mu}_{vib} = \vec{\mu}_{v'v''} = \int \psi_{v'} (\hat{\mu} + \hat{\mu}_{ind}) \psi_{v''} d\tau = \int \psi_{v'} (\hat{\mu} + \hat{\alpha}E) \psi_{v''} d\tau$$

Διεργασία απορρόφησης IR

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{eq} + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q}\right)_{eq} q + \dots \quad I_{v'v''}^{IR} \propto \int \psi_{v'} \hat{\mu} \psi_{v''} d\tau = \int \psi_{v'} \left(\vec{\mu}_{eq} + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q}\right)_{eq} q\right) \psi_{v''} d\tau$$

**Μεταβολή της διπολικής ροπής,
Δμ, κατά τη δόνηση**

$$= \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q}\right)_{eq} \int \psi_{v'} q \psi_{v''} d\tau$$

≠ 0

Δυ = ±1

Διεργασία σκέδασης Raman

$$\alpha = \alpha_{eq} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{eq} q + \dots \quad I_{v'v''}^{Raman} \propto \int \psi_{v'} \hat{\mu}_{ind} \psi_{v''} d\tau = \int \psi_{v'} \hat{\alpha} E \psi_{v''} d\tau$$

$$= \int \psi_{v'} \left(\left(\alpha_{eq} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{eq} q\right) E \right) \psi_{v''} d\tau$$

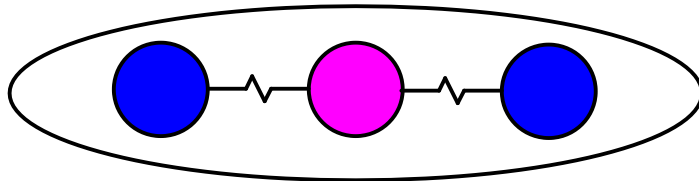
**Μεταβολή της πολωσιμότητας,
Δα, κατά τη δόνηση**

$$= E \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{eq} \int \psi_{v'} q \psi_{v''} d\tau$$

≠ 0

Δυ = ±1

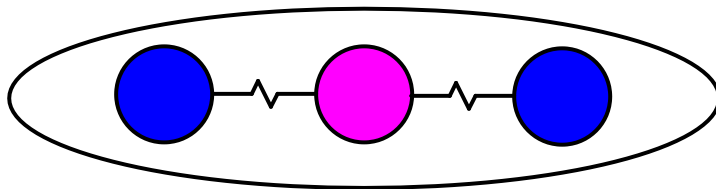
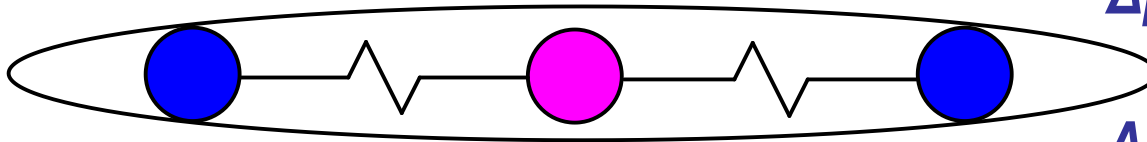
Δονητική Φασματοσκοπία IR, Raman



Δόνηση συμμετρικής τάσης δεσμών στο CO_2 .

$\Delta\mu = 0$ Ανενεργός στο IR

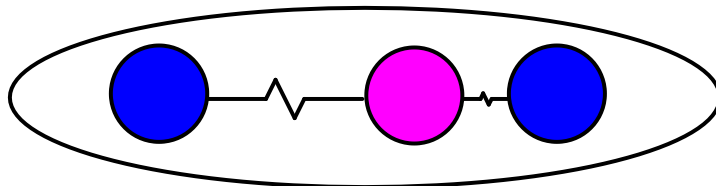
$\Delta\alpha \neq 0$ Ενεργός κατα Raman



Δόνηση ασύμμετρης τάσης δεσμών στο CO_2 .

$\Delta\mu \neq 0$ Ενεργός στο IR

$\Delta\alpha = 0$ Ανενεργός κατα Raman



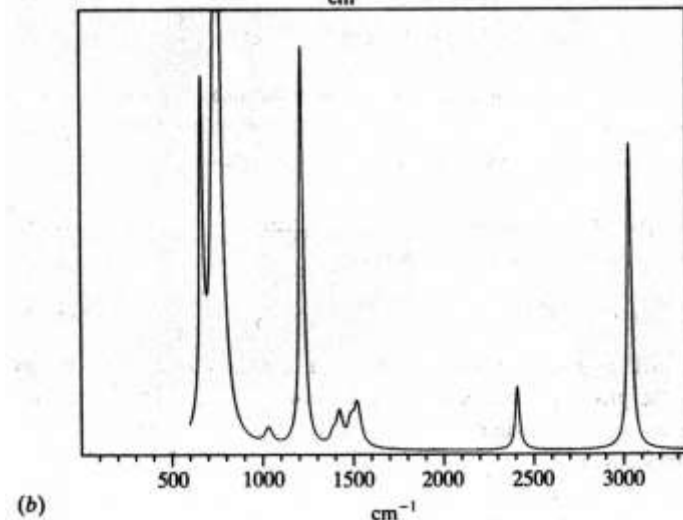
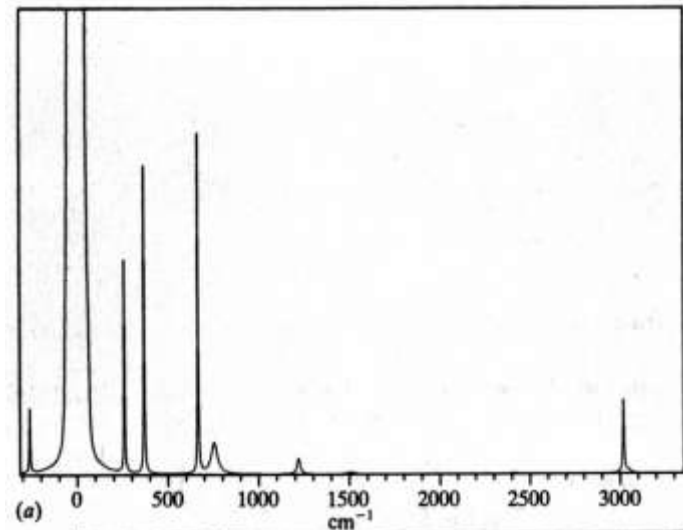
Δονητική Φασματοσκοπία IR, Raman

CHCl₃ : Φάσματα απορρόφησης IR και σκέδασης Raman

Παρατηρήσεις

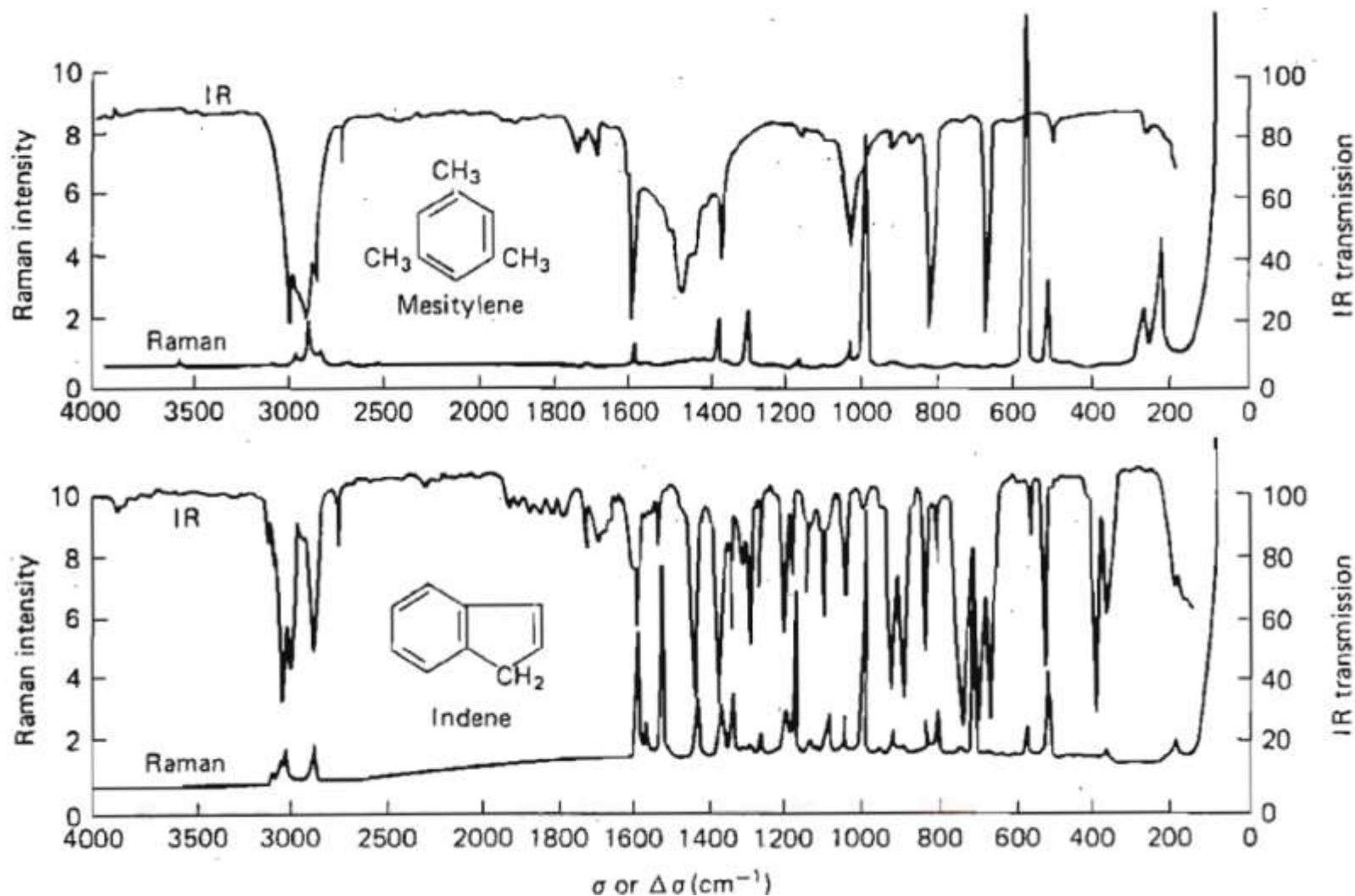
Λόγω του διαφορετικού μηχανισμού αλληλεπίδρασης ($\Delta\mu$, $\Delta\alpha$) παρατηρούνται διαφορετικές εντάσεις στις φασματικές κορυφές ενώ υπάρχουν και μεταβάσεις, που παρατηρούνται μόνο με τη μία μέθοδο.

Στα φάσματα Raman είναι τεχνικά πιο εύκολη η καταγραφή μεταβάσεων στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων



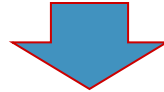
Δονητική Φασματοσκοπία IR, Raman

Φάσματα IR και Raman : Συμπληρωματικότητα



Φασματοσκοπία Raman

Ακτινοβολία Λέιζερ (UV, Vis, NIR) + Ύλη



Διέγερση



Ανελαστική σκέδαση ακτινοβολίας



Φάσμα Raman



Χημική πληροφορία
(μοριακή σύσταση)

Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί κλάδο της δονητικής φασματοσκοπίας και βασίζεται στην ανάλυση της ανελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από μόρια και υλικά

Βασικές αρχές

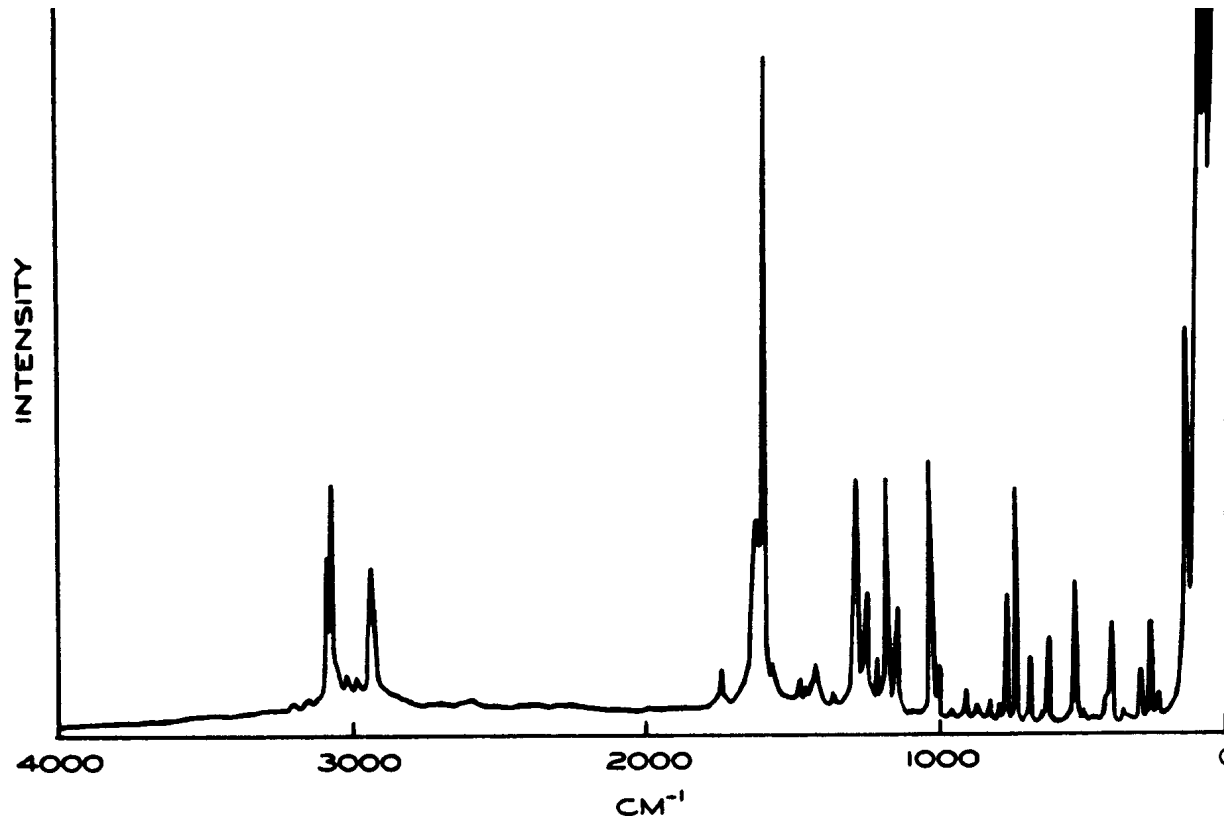
- Διέγερση δείγματος με λέιζερ στο ορατό ή NIR (*****)
- Ανάλυση της ανελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας
- Το φάσμα Raman παρέχει μοριακή πληροφορία για τα υλικά

Χαρακτηριστικά

- Μη καταστρεπτική ανάλυση
- Ευαισθησία, επιλεκτικότητα
- Μικροσκοπική διακριτική ικανότητα
- Αξιόπιστα εργαστηριακά και
- Φορητά συστήματα - επιτόπιες μελέτες
- Εφαρμογή *in-situ* (χωρίς δειγματοληψία ή προετοιμασία δείγματος)

Φασματοσκοπία Raman

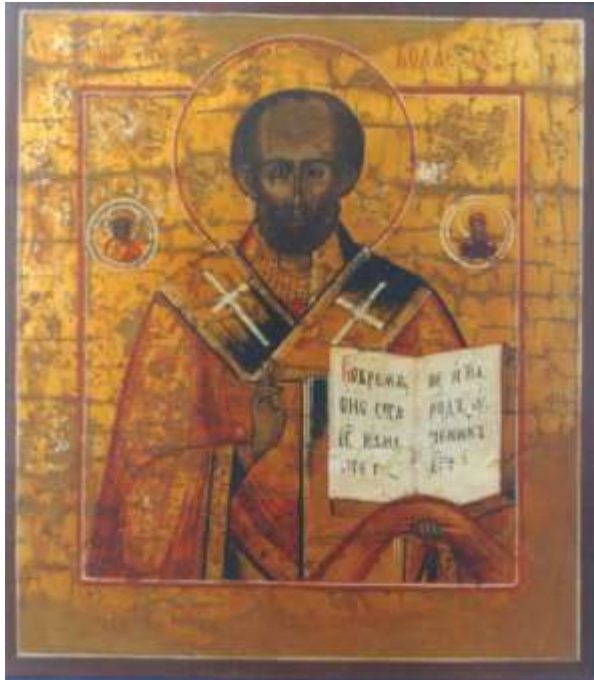
Φάσμα Raman της ασπιρίνης



Παρατηρήσεις

Το φάσμα έχει ληφθεί από ακέραιο δισκίο ασπιρίνης
→ Δυνατότητα άμεσης και ταχείας ανάλυσης

Ανάλυση χρωστικών με τις τεχνικές LIBS, LIF, Raman



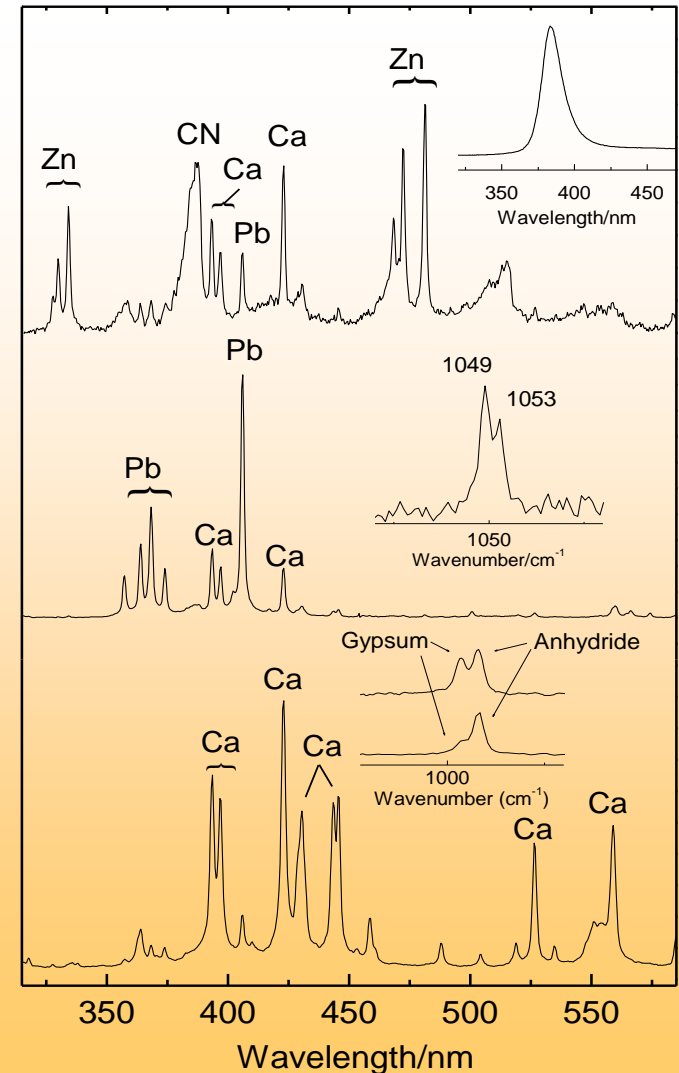
Προσδιορισμός χρωστικών και
διαστρωματική ανάλυση σε εικόνα του
19ου αιώνα.

LIBS, LIF, Raman

Επιζωγράφηση
 ZnO

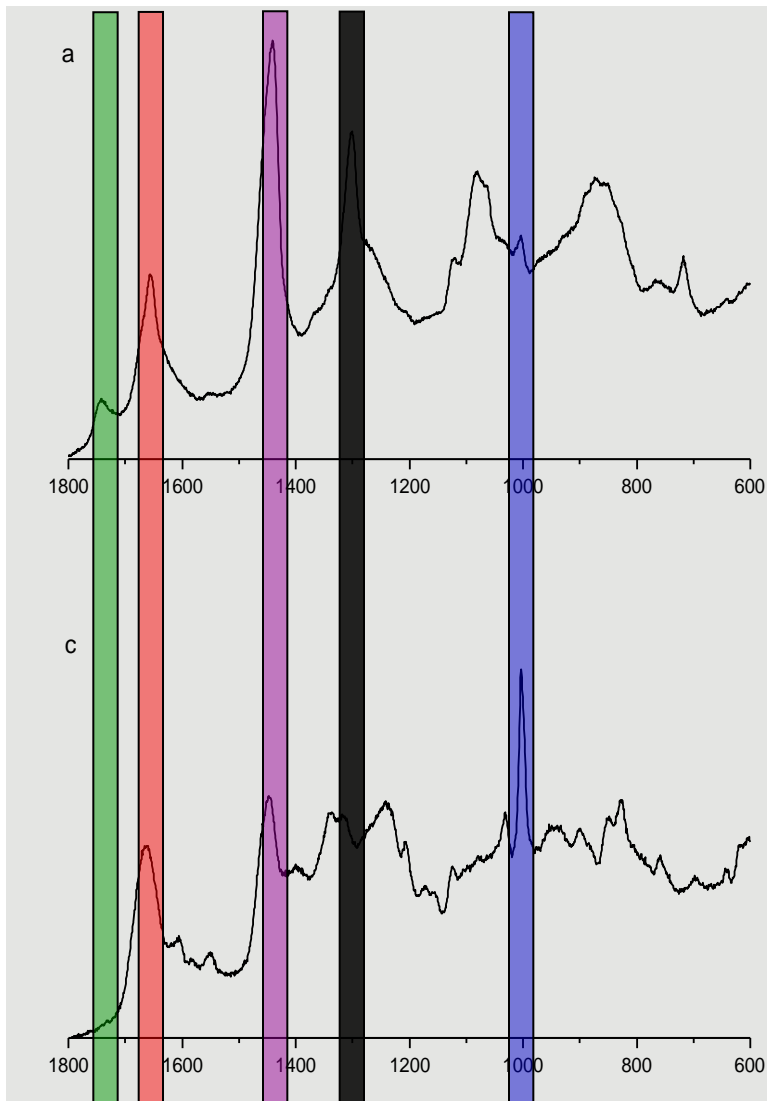
Αυθεντικό
 $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$

Προετοιμασία
 $CaSO_4$



Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Χαρακτηρισμός πρωτεϊνικών υλικών με φασμ. Raman



- 605.07 Amide VI N-H Deformation
- 718.3 Amide V N-H deformation
- 766.6 C-H out of plane, Tryptophan
- 873.49 N-H Tryptophan
- 1003.3 C-C deformation Phenylalanine
- 1080.1 C-OH, C-C, C-N Stretching
- 1125.3 C-OH, Backbone C-N Stretching
- 1301 N-H in plane bending, Amide III C-N stretching
- 1440.4 CH₂ Bending
- 1656.6 Amide I
- 1742.1 C=O (only Egg Yolk)
- 2725.5 C-H stretching
- 2852.2 Aliphatic C-H stretching

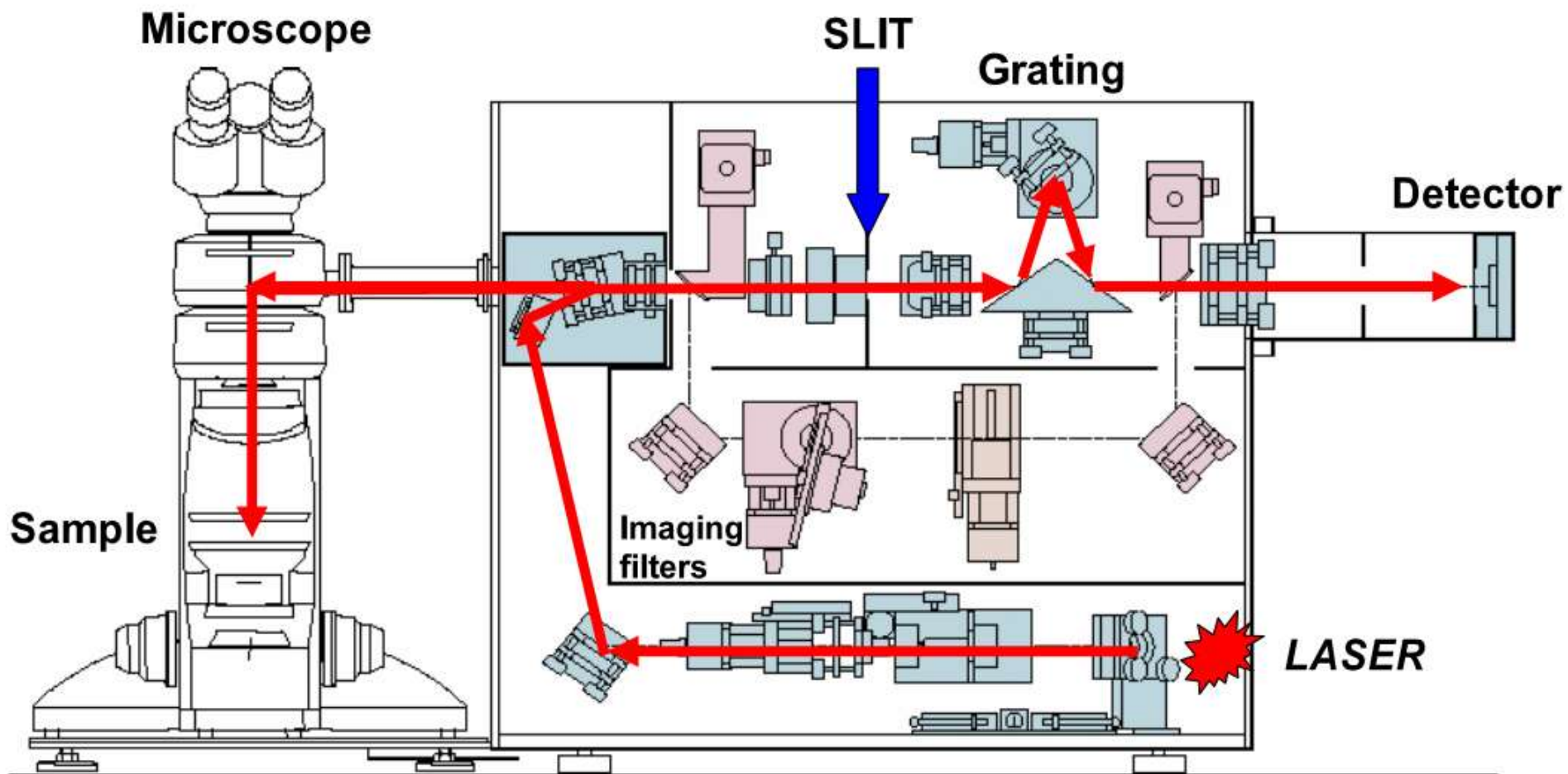
Μικροσκοπία Raman



Μικροσκοπία Raman

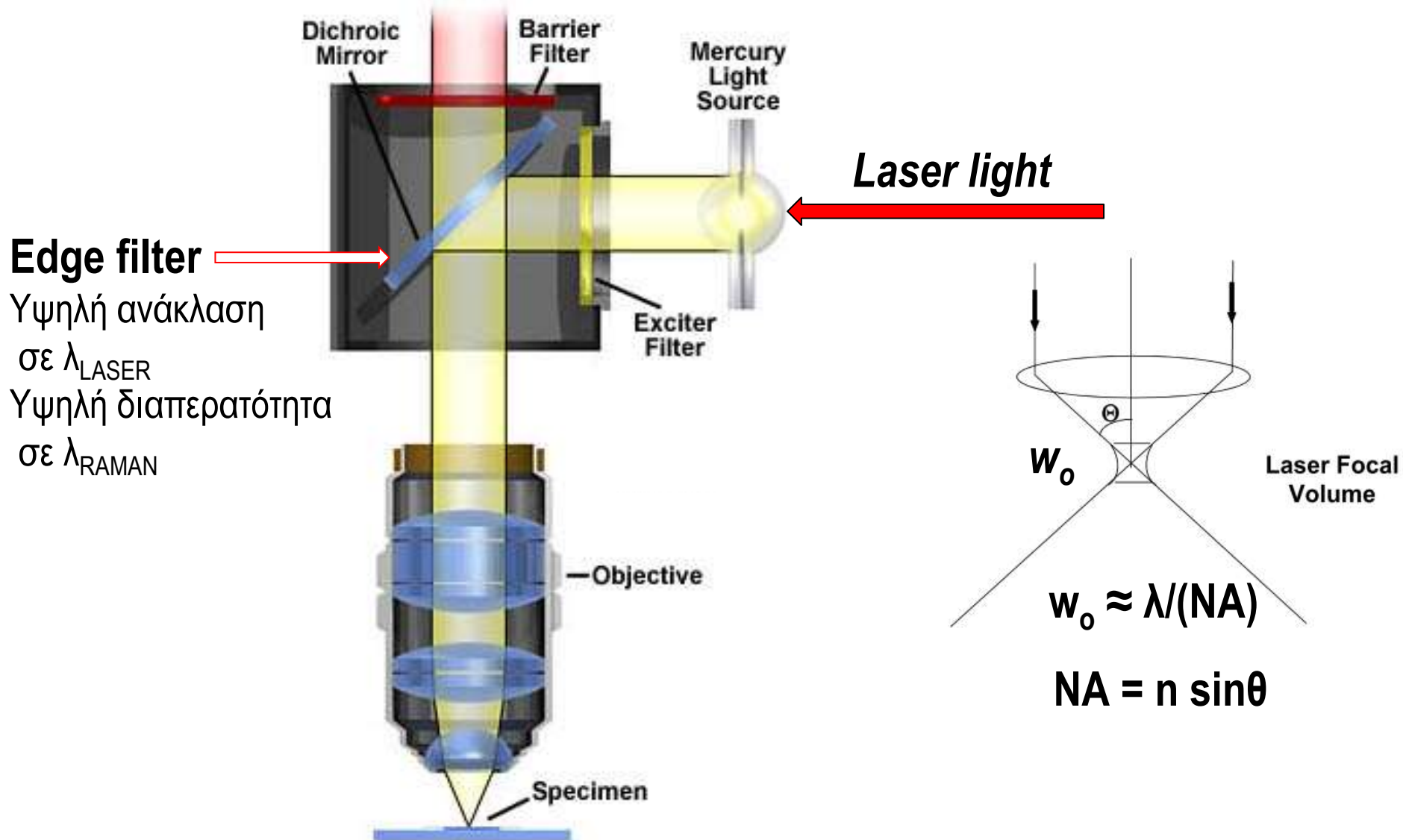


Σχηματικό διάγραμμα μικροσκοπίου Raman



Σχηματικό διάγραμμα μικροσκοπίου Raman

Σκεδαζόμενη ακτινοβολία : Rayleigh + Raman + Φθορισμός



Σύντομη ιστορική ανασκόπηση

1974 Fourth International Conference on Raman Spectroscopy, Brunswick, ME,
- reports of first prototypes of 1973 based on doubles with PMT's

#5.1.10 GJ Rosasco and E Etz, Investigation of the Raman Spectra of Individual Micron Sized
Particles

#5.B M Delhaye and P Dhamelincourt, Laser Raman Microprobe and Microscope

1980's Triple spectrographs with microscopes and IPDA's

1989 Raman microscopes with CCD multichannel detector

1991 Notch filters used in injection/rejection of laser

Rebirth of widefield, direct (global) imaging due to use of optical tunable
filters (AOTF, LCTF, Interference)

Introduction of confocal microscopy for point analysis and imaging
(point and linescan) providing improved

- depth resolution
- contrast of Raman images/maps
- rejection of fluorescence

1992 European patent for confocal line-scanning

Καθοριστικά τεχνολογικά στοιχεία

- Ολογραφικά φίλτρα (Notch, Edge-filters)
- Αερόψυκτα λέιζερ
- Πολυκαναλικοί ανιχνευτές (CCD)
- Ισχυροί Η/Υ

Εφαρμογές μικροσκοπίας Raman

- Πολυμερή
- Φάρμακα
- Υλικά (κεραμικά, ημιαγωγοί, διάβρωση)
- Κλινική βιοχημεία
- Εγκληματολογία
- Γεωφυσική, γεωχημεία, ορυκτολογία
- Πολιτισμική Κληρονομιά
- Μελέτες δομής μορίων και υλικών (νανοτεχνολογία)
- Αναλυτική Χημεία
- Παρακολούθηση βιομηχανικών διεργασιών

Εφαρμογές μικροσκοπίας Raman

Χαρακτηρισμός μικρο-εγκλεισμάτων σε ορυκτά

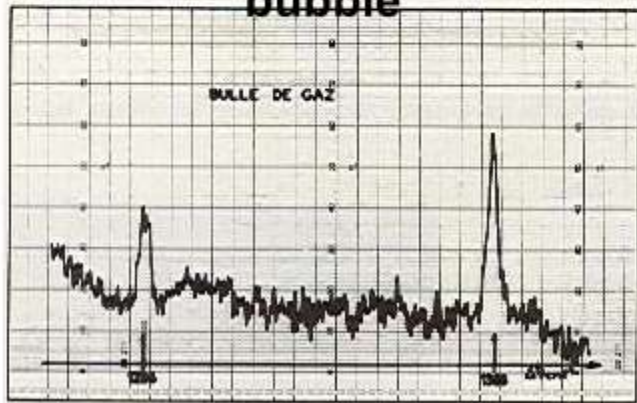


FIG. 9 : Image de l'inclusion fluide en lumière blanche.

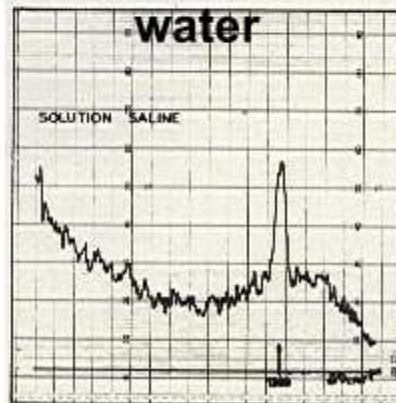


FIG. 10 : Image de l'inclusion fluide dans la raie 1088cm⁻¹.

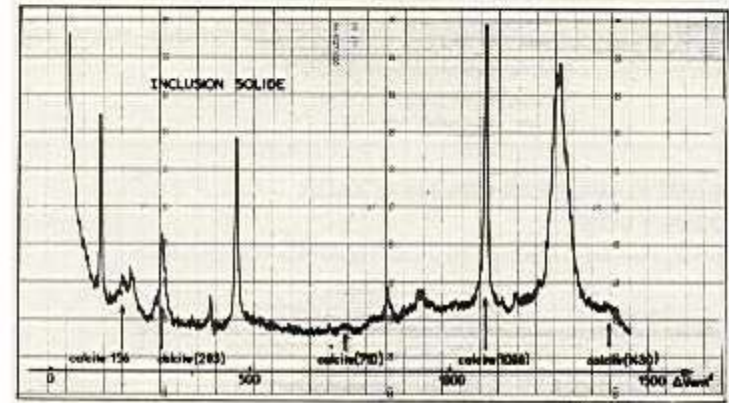
CO₂ in
bubble



CO₂
dissolved in
water



Calcite (CaCO₃) in
water



Χημική απεικόνιση με μικροσκοπία Raman

Χαρτογράφηση δειγμάτων (mapping)

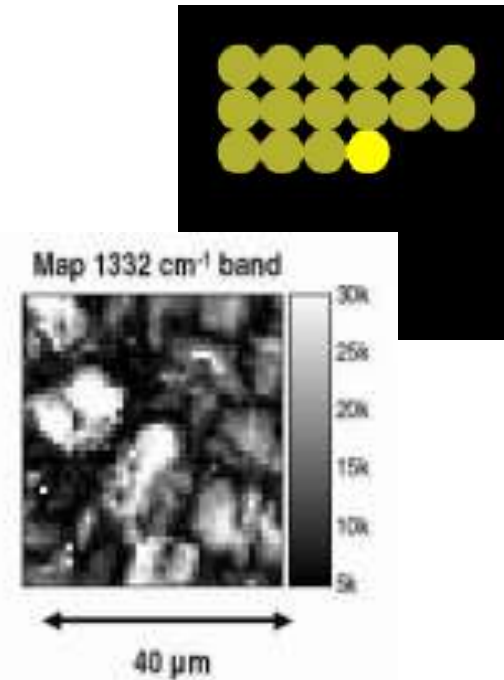
Καταγραφή φασμάτων Raman για κάθε σημείο (raster scan) και δημιουργία εικόνας για κάθε συχνότητα.

Σάρωση δείγματος

Απεικόνιση δειγμάτων (imaging)

Καταγραφή εικόνας από σκέδαση Raman σε περιορισμένη φασματική περιοχή, που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη δονητική συχνότητα παρέχει άμεση εικόνα χημικής απεικόνισης.

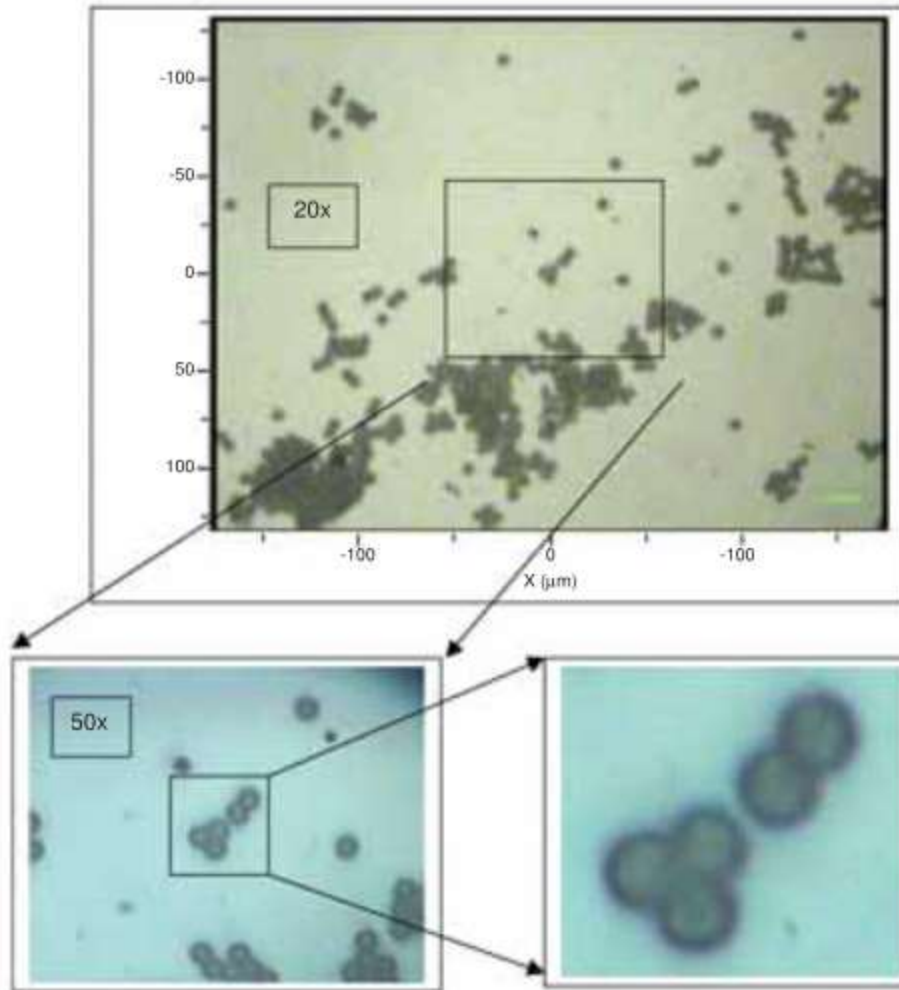
Δείγμα ακίνητο



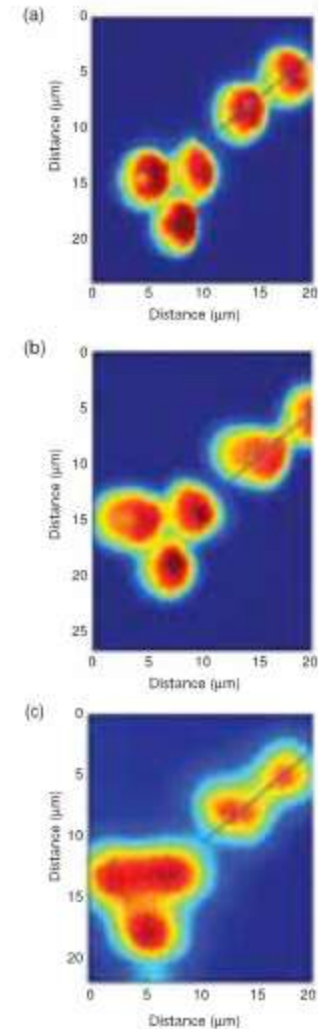
Εφαρμογές μικροσκοπίας Raman

Χαρτογράφηση σφαιριδίων πολύ-στυρενίου (5.2 μm)

Εικόνα από οπτικό μικροσκόπιο

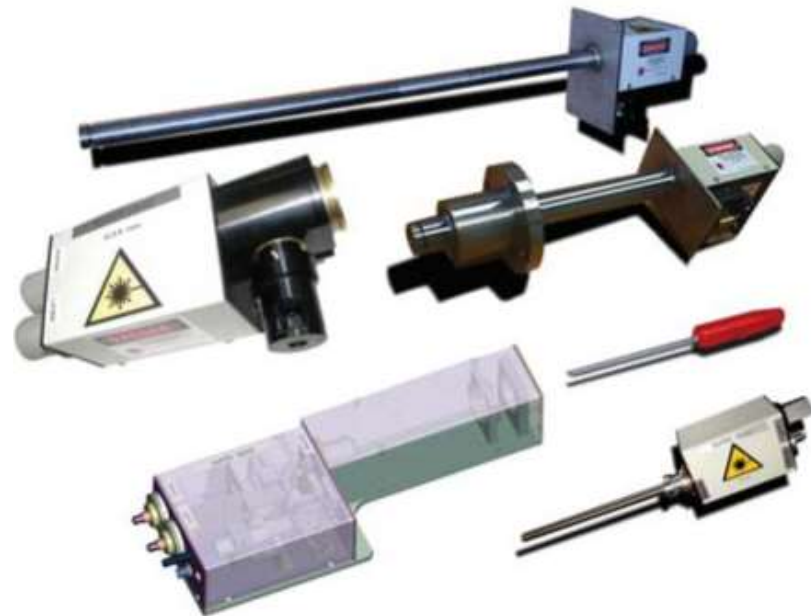
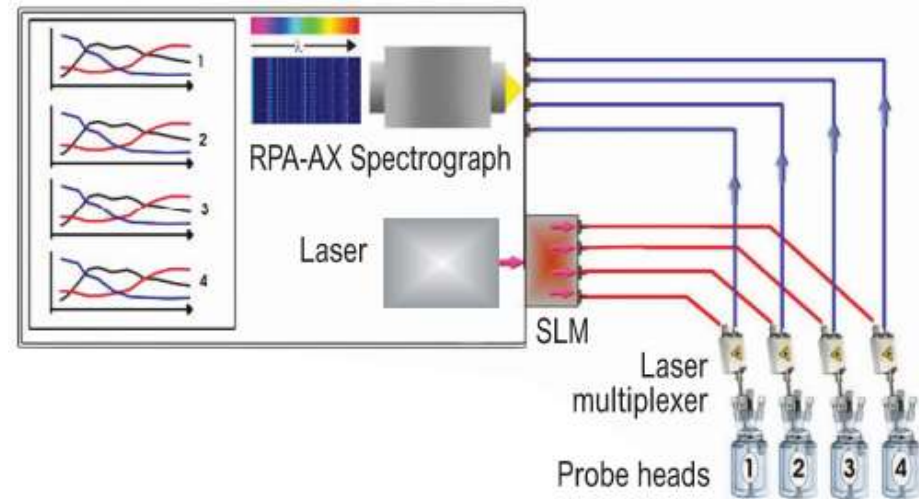
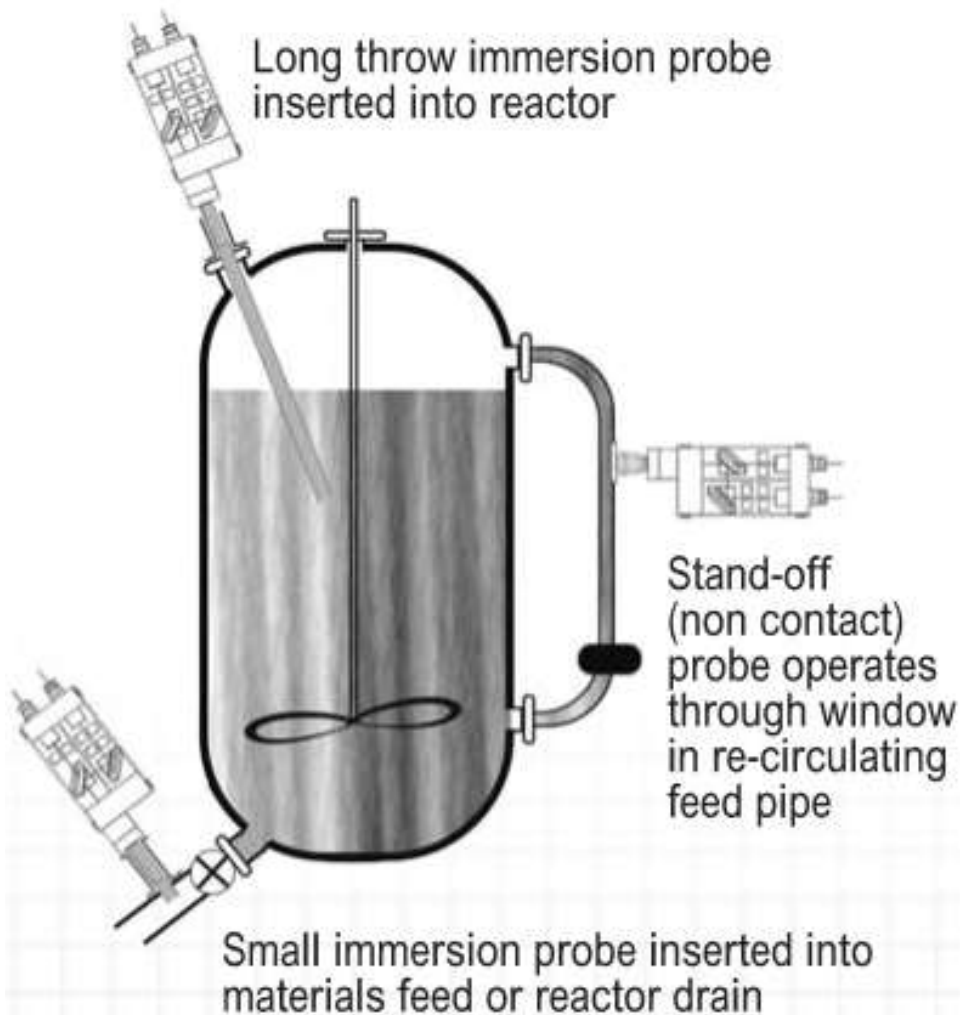


Χημική χαρτογράφηση Raman



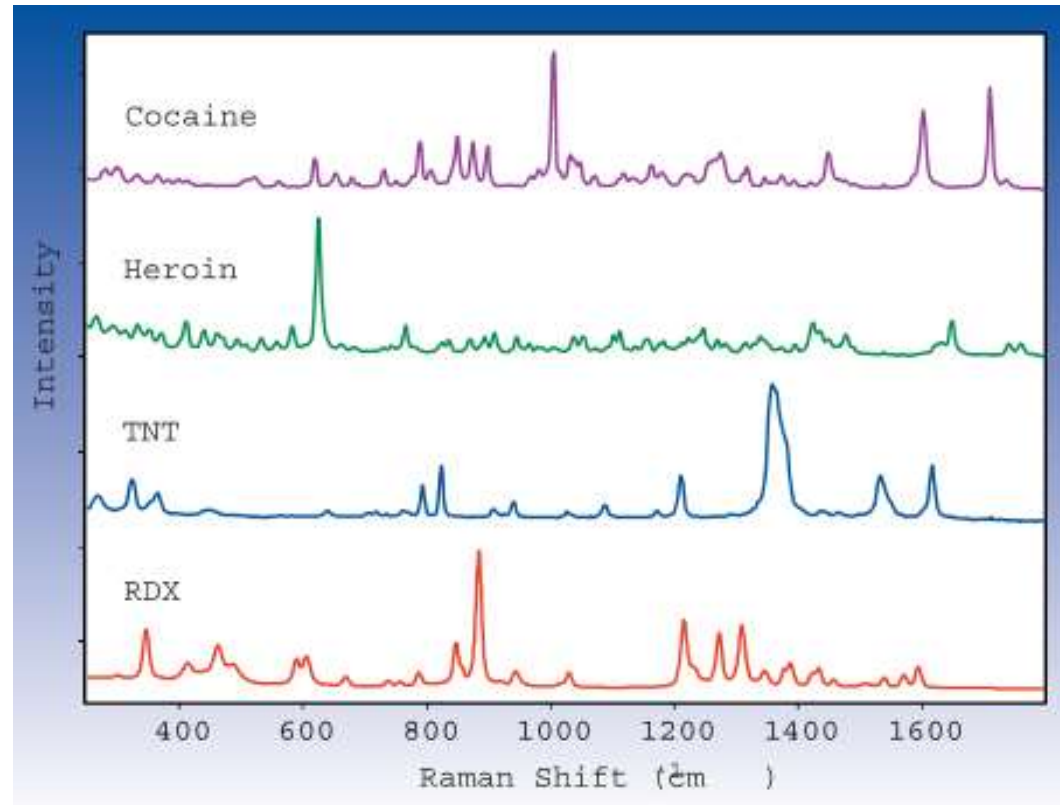
Μικροσκοπία Raman στη βιομηχανία

Παρακολούθηση - Έλεγχος



Φορητή φασματοσκοπία Raman

Ανάλυση in situ



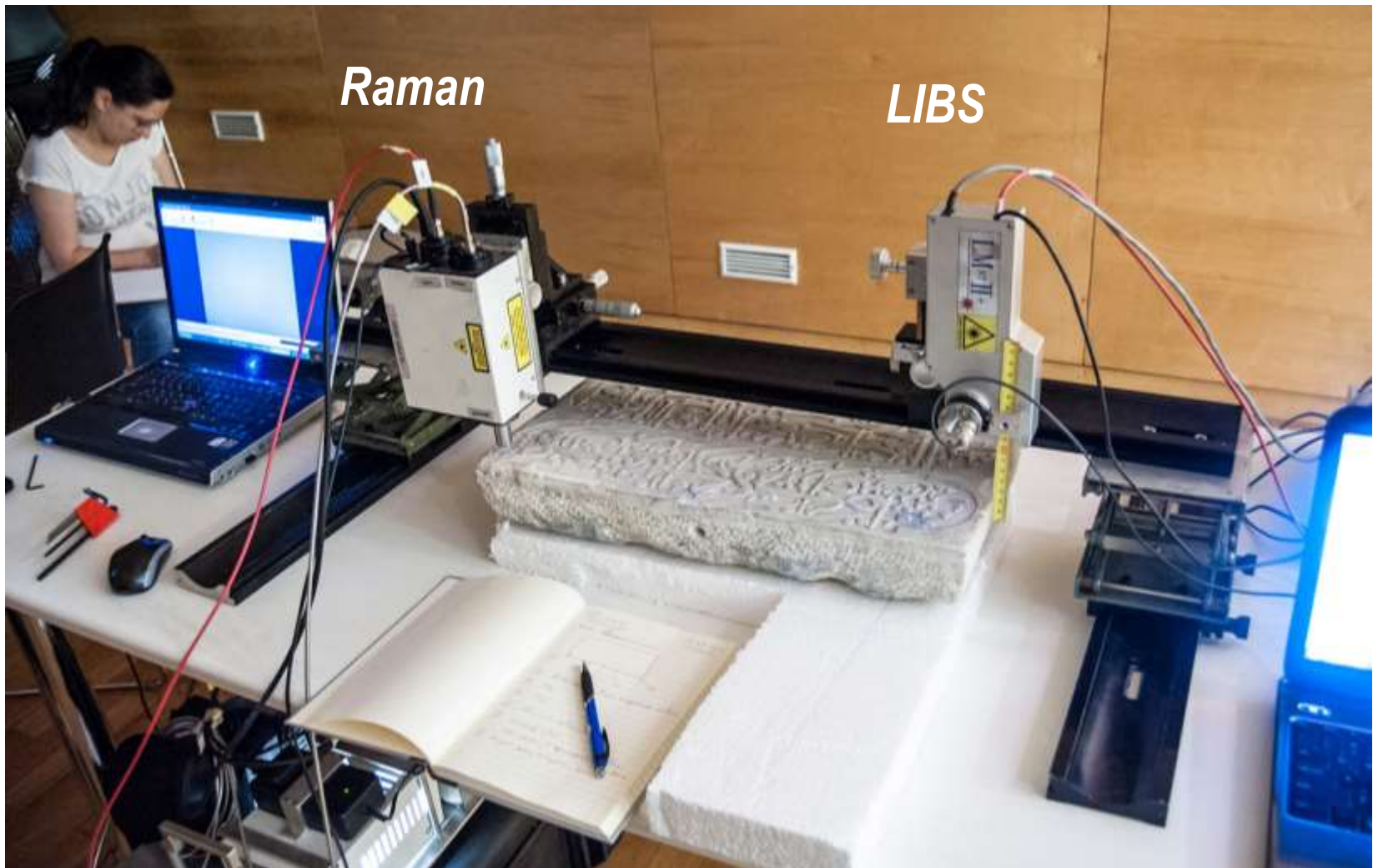
Φορητό μικροσκόπιο Raman

Ιστορικό Μουσείο Κρήτης, Ηράκλειο, 07-2014



Φορητό μικροσκόπιο Raman

Ιστορικό Μουσείο Κρήτης, Ηράκλειο, 07-2014



Μελέτη ατμόσφαιρας και περιβάλλοντος

Multi-wavelength Lidar for Atmospheric Analysis



400 mm Telescope

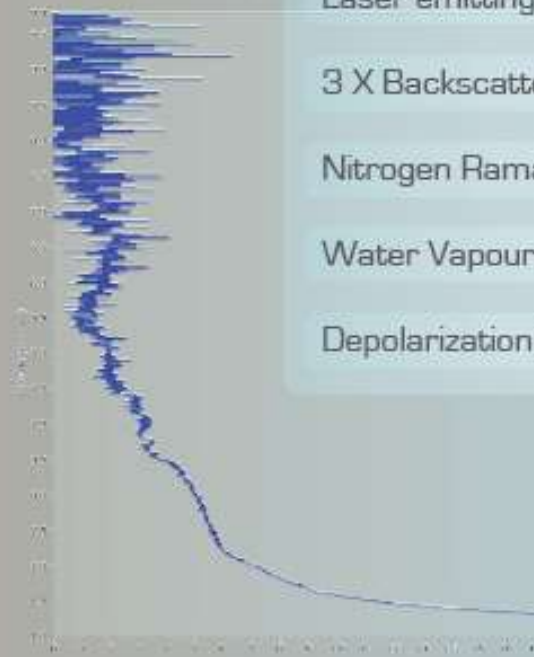
Laser emitting 400 mJ per pulse

3 X Backscatter

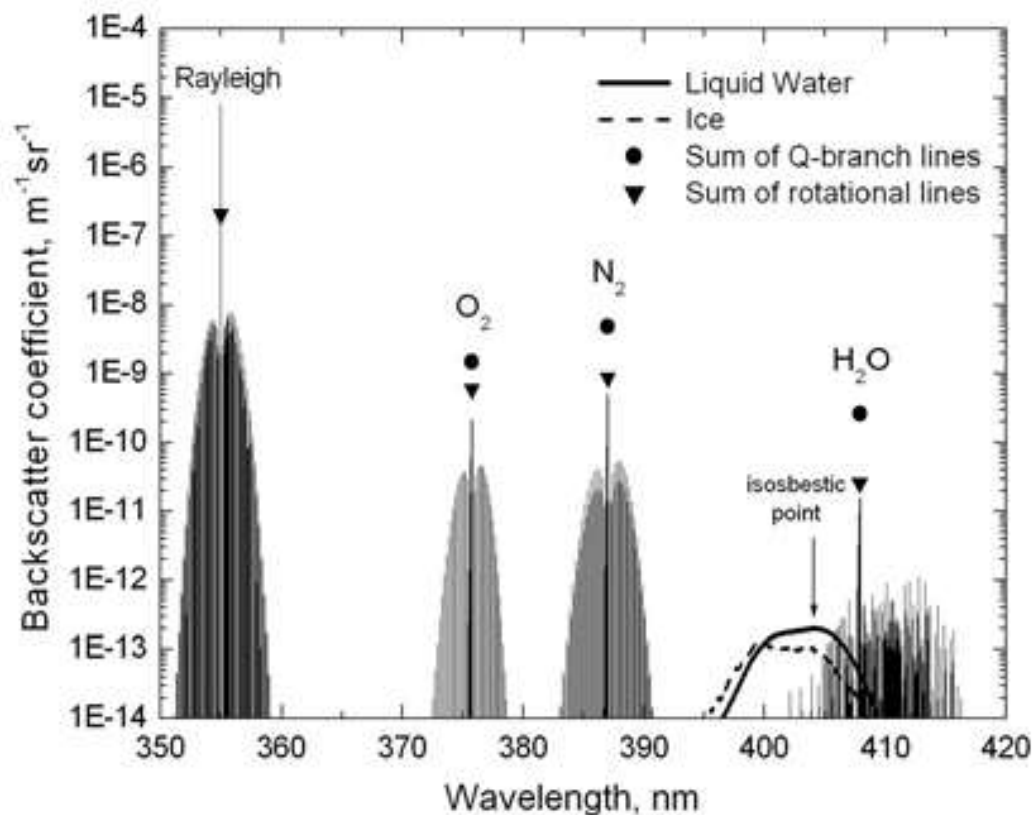
Nitrogen Raman

Water Vapour

Depolarization



Μελέτη ατμόσφαιρας και περιβάλλοντος



Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman

Δονητικό – περιστροφικό φάσμα του $^{14}\text{N}_2$

The Raman Effect, D. A. Long, Wiley 2002

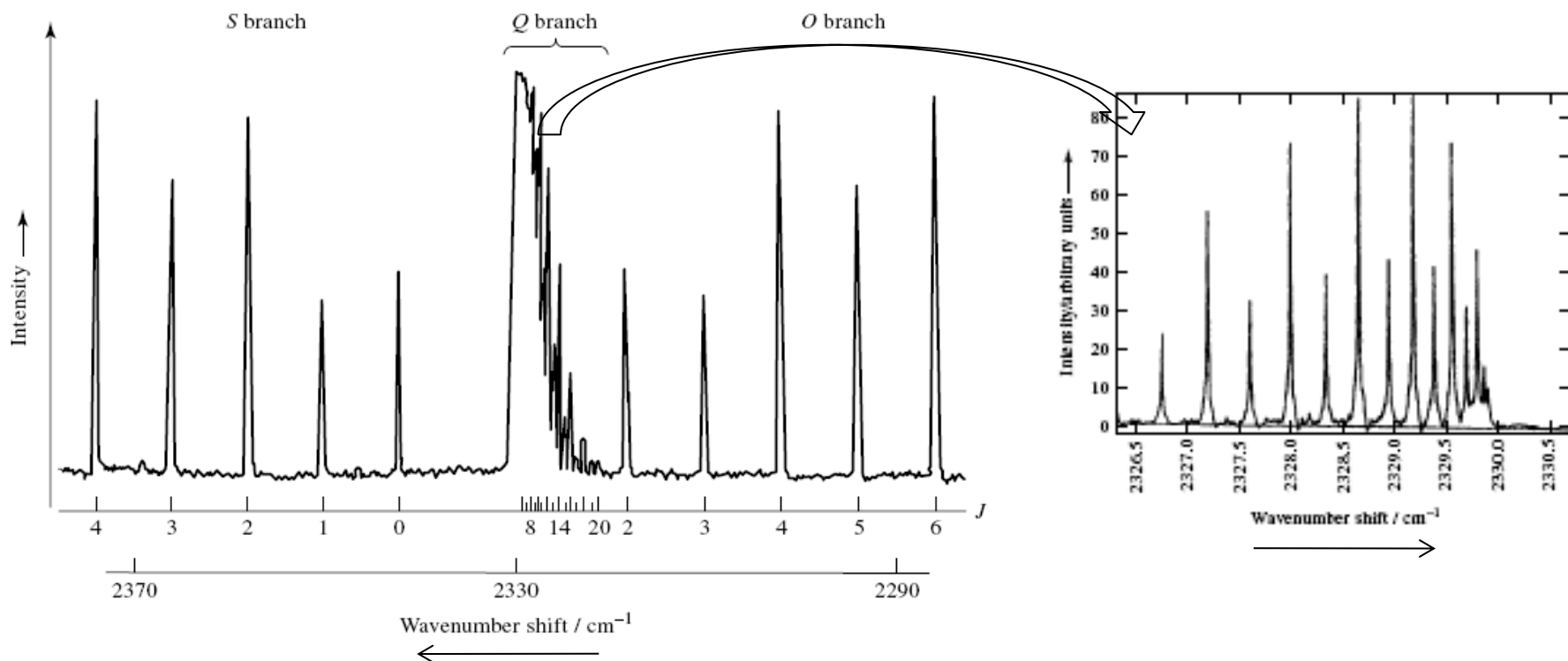


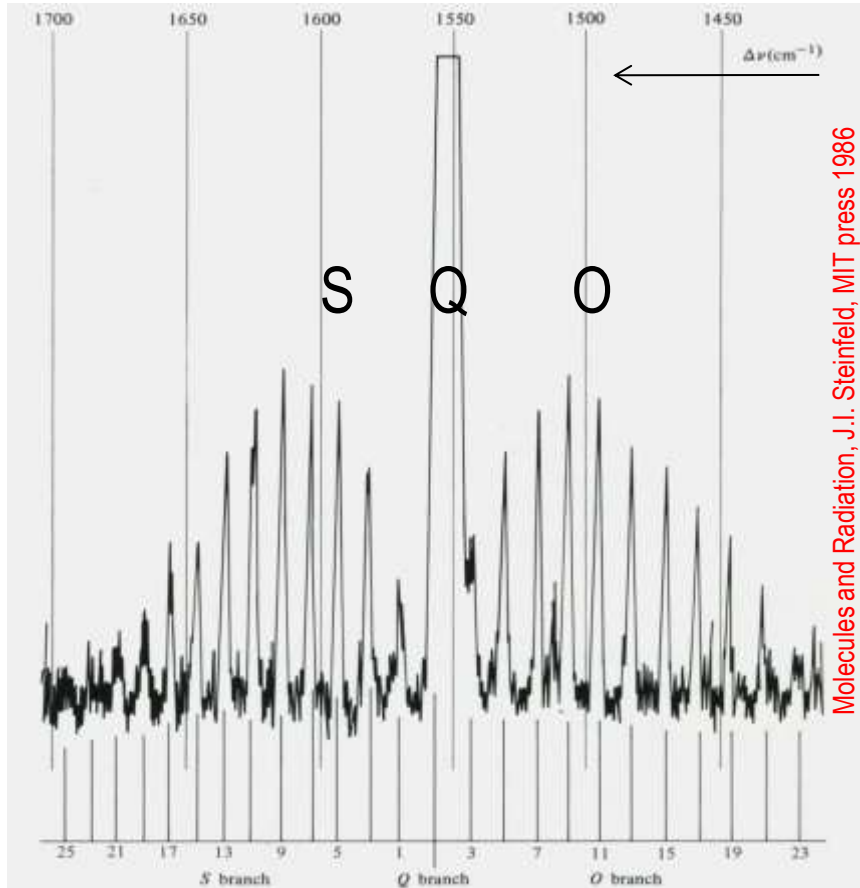
Figure 6.13 Vibration-rotation Raman spectrum of $^{14}\text{N}_2$ obtained by Bendtsen (1974). This shows the Q branch and parts of the O and S branches associated with the vibrational transition $v = 1 \leftarrow v = 0$. The exciting radiation was from an argon ion laser, $\tilde{\nu}_1 = 20,487 \text{ cm}^{-1}$ (wavelength 488.0 nm).

Stokes $u = 0 \rightarrow u = 1$, $\Delta J = 0$, Κλάδος Q :

$$\frac{\Delta E_{0 \rightarrow 1, J \rightarrow J}}{hc} = -\tilde{\nu}_o - (B_{v=1} - B_{v=0})J(J+1)$$

Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman

Δονητικό – περιστροφικό φάσμα του O_2



Molecules and Radiation, J.I. Steinfeld, MIT press 1986

Stokes : $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$

$$\nu_0 = 1556 \text{ cm}^{-1}$$

$\Delta J = 0$ Κλάδος Q

$\Delta J = +2$ Κλάδος S

$\Delta J = -2$ Κλάδος O

Ενεργειακή διαφορά διαδοχικών κορυφών : $8B$

J : περιττός

Επίδραση του πυρηνικού spin στους κανόνες επιλογής περιστροφικών μεταπτώσεων σε κεντροσυμμετρικά μόρια

Figure 4.12
Vibration-rotation Raman spectrum of O_2 (Stokes band) in air at normal atmospheric pressure. A 0.5-W argon ion laser was used (see chapter 10.7.3), and the strongest O or S branch lines correspond to about 100 photon counts per second. Of course, the manufacturer of the instrument chose this spectrum to demonstrate its capabilities because in oxygen, in which all even-numbered rotational levels are missing because of nuclear spin statistics (see section 1), the spacing between lines is equal to $8B$, rather than the $4B$ given by equation (4.15).