

Sylwia Jędrychowska  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

# Możliwości wykorzystania spektroskopii ramanowskiej w branży naftowej

## Część I. Podstawy teoretyczne spektroskopii ramanowskiej

### Wprowadzenie

Metody spektroskopowe to ogólnie techniki analityczne, w których w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią otrzymuje się widmo. Należy do nich m.in. spektroskopia molekularna, która zajmuje się oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z cząsteczkami, w wyniku czego dochodzi do bardzo złożonych zmian stanów energetycznych molekuł. Na całkowitą energię cząsteczki składają się energie związane z różnymi formami ruchu: energia translacji (odpowiadająca swobodnemu ruchowi w przestrzeni), energia rotacji (związana z obrotem cząsteczki wokół własnej osi), energia oscylacji (związana z drganiami atomów wchodzących w skład cząsteczki) oraz energia elektronowa (związana z ruchem elektronów w cząsteczce). Oddziaływanie pomiędzy materią a promieniowaniem elektromagnetycznym jest możliwe tylko wtedy, gdy spełnione są pewne warunki wynikające z rozważań kwantowych. Istnieją poziomy energetyczne atomów i cząsteczek, pomiędzy którymi

zachodzą przejścia w wyniku absorpcji lub emisji kwantu promieniowania. Całkowitą energię cząsteczki można z dużym przybliżeniem przedstawić jako sumę energii elektronowej, oscylacyjnej i rotacyjnej, przy czym energie te różnią się od siebie znacząco ( $E_{el} \gg E_{osc} \gg E_{rot}$ ).

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$

W wyniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczkę następuje wzbudzenie odpowiednich poziomów energii, czego efektem są zmiany w widmie promieniowania wzbudzającego (spektrometria absorpcyjna) lub widmo emisyjne związane z powrotem cząsteczki do stanu podstawowego. W zależności od zakresu promieniowania padającego na cząsteczkę otrzymujemy różne rodzaje widm: związane ze zmianą poziomów rotacji, oscylacji czy też wzbudzenia elektronów. Spektroskopia ramanowska zajmuje się badaniem widm rotacyjnych i oscylacyjno-rotacyjnych cząsteczek [2, 11–14].

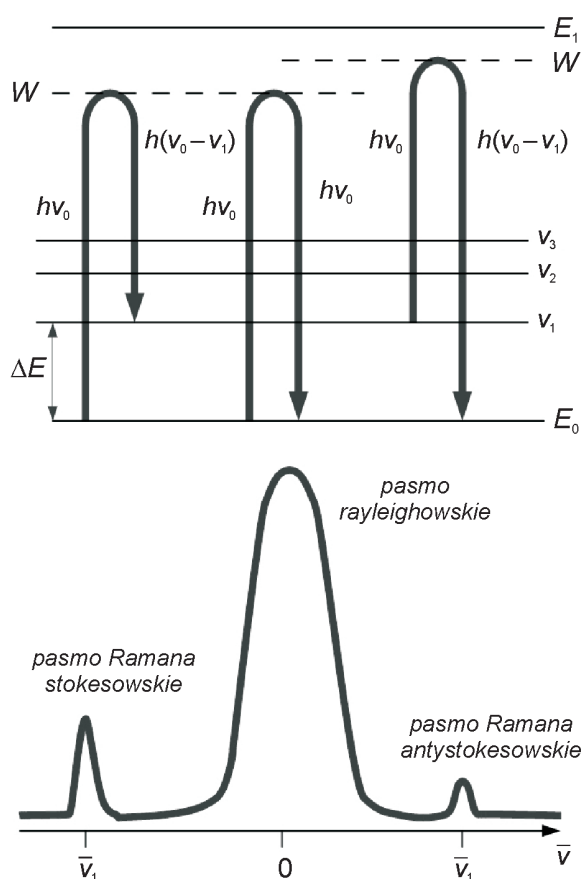
### Spektroskopia ramanowska (RS)

Spektroskopia ramanowska, podobnie jak spektroskopia w podczerwieni, dostarcza informacji o strukturze cząsteczki, czyli o wzajemnym powiązaniu atomów w cząsteczce [2]. Jej ogromną zaletą jest nieniszczący charakter analizy próbki, o ile nie są stosowane zbyt duże natężenia promieniowania wzbudzającego. Oparta jest na tzw. zjawisku Ramana. Nazwa pochodzi od nazwiska hinduskiego fizyka Chandrasekhary Ramana, który w 1928 r. opublikował swoje badania, a w 1930 r. otrzymał Nagrodę Nobla

za doświadczalne potwierdzenie kwantowo-mechanicznej teorii rozpraszania. Eksperyment potwierdził teoretyczne przewidywania opracowane przez naukowców w latach 1923–1927 [11]. Szybki rozwój tej metody nastąpił dopiero pod koniec XX wieku, po udoskonaleniu aparatury i wprowadzeniu lasera jako źródła promieniowania wzbudzającego zamiast początkowo stosowanej lampy rtęciowej.

W wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z oscylującą cząsteczką mamy do czynienia

z trzema efektami: absorpcją, emisją oraz rozproszeniem. Ten ostatni stanowi podstawę spektroskopii ramanowskiej. Monochromatyczne promieniowanie padające na cząsteczkę, które nie może zostać zaabsorbowane, ponieważ nie pasuje do jej poziomów energetycznych, ulega rozproszeniu we wszystkich kierunkach. Większość promieniowania rozproszonego ma częstość promieniowania padającego (rozproszenie sprężyste) i nazywana jest rozproszeniem Rayleigha. Natomiast niewielka część promieniowania rozproszonego, która związana jest ze zmianą energii fotonu (rozproszenie niesprężyste), nazywana jest rozproszeniem Ramana. Na rysunku 1 przedstawiono schemat ramanowskich przejść między poziomami energetycznymi molekuly oraz odpowiadające im widmo Ramana.



Rys. 1. Schemat ramanowskich przejść między poziomami energetycznymi molekuly oraz odpowiadające im widmo Ramana [11]

$E_0$  – poziom elektronowy podstawowy;  $E_1$  – poziom elektronowy wzbudzony;  $\nu$  – poziom oscylacyjny poziomu elektronowego podstawowego;  $W$  – poziom wirtualny

W wyniku rozproszenia otrzymujemy pasma: rayleighowskie, stokesowskie oraz antystokesowskie. Pasma rayleighowskie otrzymuje się, gdy fotony padającego promieniowania o częstości  $\nu_0$  nie pasują do poziomów

energetycznych molekuly i nie mogą być zaabsorbowane, są rozpraszane, a molekula pozostaje na tym samym poziomie energetycznym. Pasma stokesowskie powstaje, gdy molekula po oddziaływaniu z promieniowaniem wzbudzającym przenosi się na wyższy poziom oscylacyjny i rozproszony foton ma energię mniejszą o różnicę energii oscylacyjnych poziomów energetycznych  $h\nu$  – otrzymane wówczas w widmie pasmo ramanowskie oddalone jest od pasma rayleighowskiego o częstość oscylacji  $\nu$ . Natomiast pasmo antystokesowskie może się pojawić, jeżeli przed oddziaływaniem promieniowania wzbudzającego molekula znajdowała się na wzbudzonym poziomie oscylacyjnym – wówczas istnieje duże prawdopodobieństwo, że wróci do podstawowego poziomu oscylacyjnego. Rozproszony foton będzie miał energię większą o różnicę energii oscylacyjnych poziomów energetycznych  $h\nu$ . W widmie otrzymamy wtedy pasmo ramanowskie oddalone od rayleighowskiego o częstość oscylacji  $\nu$ , ale w przeciwną stronę niż pasmo stokesowskie – nazywane jest ono pasmem antystokesowskim. Intensywność pasma antystokesowskiego jest mniejsza niż stokesowskiego, ponieważ w temperaturze pokojowej jest bardzo mało cząsteczek na wzbudzonym poziomie oscylacyjnym. Intensywność rozproszenia Ramana jest około  $10^6$  razy mniejsza od natężenia promieniowania wzbudzającego. Jako promieniowanie wzbudzające stosuje się najczęściej światło w zakresie widzialnym, ale stosowane może być także promieniowanie w zakresie ultrafioletowym lub bliskiej podczerwieni. Wielkość przesunięcia pasm ramanowskich względem rayleighowskiego nie zależy od częstości promieniowania wzbudzającego, ale od właściwości cząsteczek rozpraszających. Ponieważ pasma antystokesowskie są znacznie mniej intensywne niż stokesowskie, w spektroskopii ramanowskiej pomiar najczęściej dotyczy tylko stokesowskiej części widma ramanowskiego, przedstawionej w zakresie od  $4000$  do  $0 \Delta \text{cm}^{-1}$  (tzw. przesunięcia ramanowskiego), co odpowiada zakresowi widm w spektroskopii w podczerwieni (liczba falowa od  $400 \text{cm}^{-1}$  do  $4000 \text{cm}^{-1}$ ). Dzięki temu łatwo można porównać obie metody [15].

Aby drganie było widoczne, w widmie Ramana musi być spełniony warunek zmiany polaryzowalności w czasie normalnego drgania molekuly; jest to reguła wyboru w widmie Ramana. Polaryzowalność cząsteczki jest miarą zmiany w rozkładzie elektronów następującej pod wpływem pola elektrycznego. Jest ona tym większa, im słabiej związane są elektrony z atomami [1]. Cząsteczki o izotropowej polaryzowalności, czyli takie, w których wynik oddziaływania pola elektromagnetycznego jest jednakowy we wszystkich kierunkach, nie dają widm ramanowskich. Dla cząsteczek posiadających środek symetrii obowiązuje

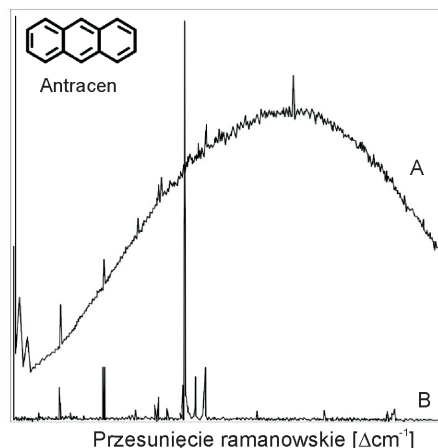
tw. reguła wykluczania lub zakaz alternatywny, polegający na tym, że nieaktywne w podczerwieni drgania mogą być aktywne w widmie ramanowskim, np. dla cząsteczki CO<sub>2</sub>.

Zjawiskiem, które bardzo ogranicza metodę spektroskopii ramanowskiej, jest fluorescencja. Niektóre próbki wzbudzone promieniowaniem w zakresie widzialnym mogą indukować przejścia elektronowe, które z kolei mogą wywołać fluorescencję. Powstaje w ten sposób tzw. tło fluorescencyjne „przysłaniające” pasma ramanowskie. Rysunek 2 pokazuje przykład widm ramanowskich uzyskanych dla antracenu przy promieniowaniu wzbudzającym o różnych długościach fali oraz efekt tła fluorescencyjnego [7].

W celu zminimalizowania tego efektu stosuje się różne metody [15]:

- zmianę wzbudzającego promieniowania na promieniowanie o większych długościach fal tak, aby jego energia nie odpowiadała energii przejść elektronowych,
- zastosowanie techniki impulsowego wzbudzania próbki,
- dodanie do badanej substancji tzw. wygaszaczy, np. KBr, KI, NaI,
- wykonanie pomiaru w antystokesowskiej części widma,
- oczyszczenie próbki z zanieczyszczeń fluorescencyjnych,
- naświetlenie próbki przed pomiarem.

Metoda rozproszenia Ramana może być użyta do badania związków w różnych stanach skupienia: w postaci ciał stałych (proszków lub monokryształów), past, cieczy, a także gazów w różnych temperaturach i ciśnieniu. W prze-



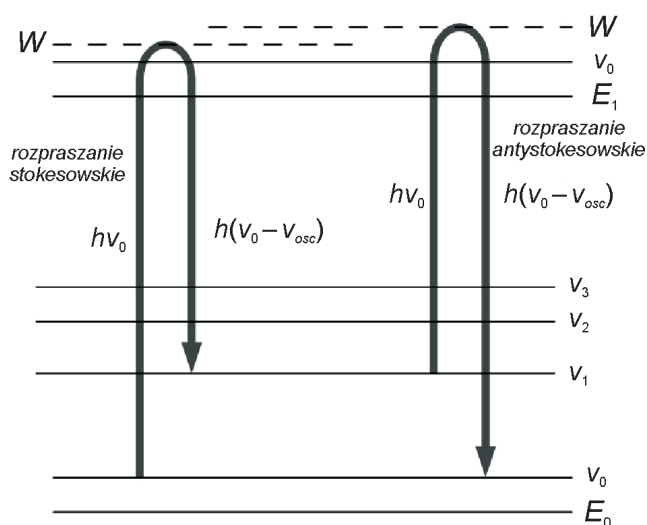
Rys. 2. Widma ramanowskie antracenu uzyskane przy wzbudzeniu laserem argonowym, linia 514,5 nm (A), oraz laserem Nd:YAG, linia 1064 nm (B) [7]

ciwieniu do metody spektroskopii w podczerwieni można badać roztwory wodne oraz stosować do pomiarów naczynia szklane. W przypadku spektroskopii ramanowskiej nie są wymagane specjalne procedury przygotowania próbki do analizy. W przypadku próbek stałych wiązka promieniowania wzbudzającego kierowana jest wprost na próbkę, natomiast w przypadku cieczy próbkę umieszcza się w kapilarze szklanej lub dowolnym naczynku. W celu wykonania specjalnych pomiarów, jakimi jest badanie przebiegu reakcji chemicznych, stosuje się naczynia przepływowe, w których następuje mieszanie się reagujących ze sobą substancji.

### Rezonansowa spektroskopia ramanowska (RRS)

Jedną z technik, które umożliwiają znaczne wzmocnienie sygnału ramanowskiego, jest rezonansowa spektroskopia ramanowska (RRS). Wykorzystuje ona zjawisko rezonansowego rozproszenia Ramana, z którym mamy do czynienia w przypadku, gdy częstość promieniowania padającego  $\nu_0$  odpowiada zakresowi pasma absorpcji elektronowej grupy chromoforowej badanej cząsteczki. Wzbudzenie molekuly powoduje dodatkowo przejście między poziomami oscylacyjnymi podstawowego i wzbudzonego poziomu elektronowego. Następuje sprzężenie między przejściem elektronowym i oscylacyjnym.

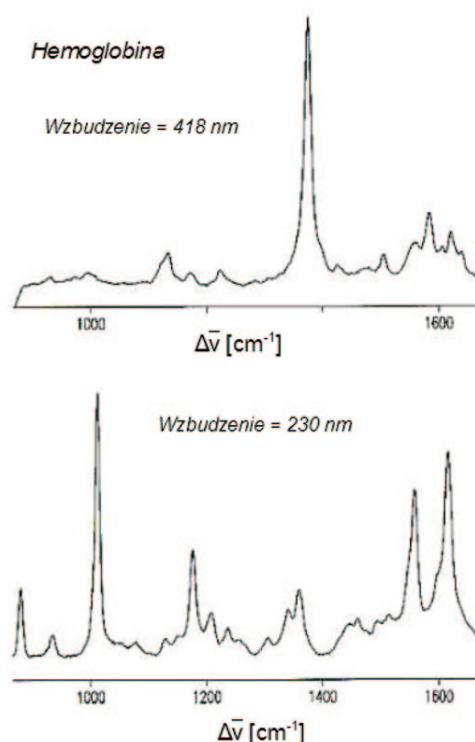
Przez grupę chromoforową rozumiemy grupę atomów odpowiedzialną za absorpcję w obszarze UV-Vis oraz nadawanie barwy substancji, co związane jest z przejściami elektronów walencyjnych z poziomu podstawowego na wzbudzony. Dzięki temu w RRS otrzymuje się znaczny wzrost intensywności promieniowania rozproszonego, rzędu  $10^3 \div 10^5$ , oraz lepszą selektywność. Rysunek 3 ilustruje schemat rezonansowego rozproszenia Ramana.



Rys. 3. Schemat rezonansowego rozproszenia Ramana  $E_0$  – poziom elektronowy podstawowy;  $E_1$  – poziom elektronowy wzbudzony;  $\nu$  – poziomy oscylacyjne poziomu elektronowego podstawowego i wzbudzonego;  $W$  – poziom wirtualny

Widmo RRS jest związane wyłącznie z drganiami atomów wchodzących w skład grupy chromoforowej. Zależy też silnie od promieniowania wzbudającego [15].

Przykładowe widma rezonansowej spektroskopii ramanowskiej przedstawiono na rysunku 4 [6]. Tę samą próbkę analizowano przy różnych długościach promieniowania wzbudającego. Podany przykład ukazuje, jak ważne jest dobranie odpowiedniej częstości promieniowania dla badanego chromoforu w cząsteczce.



418 nm – grupa hemowa  
230 nm – reszty aminokwasowe w części białkowej: tyrozyna (Tyr) i tryptofan (Trp)

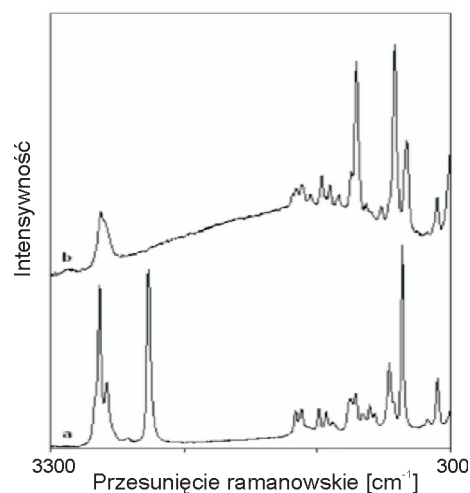
Widmo ramanowskie otrzymane przy wzbudzeniu 230 nm jest zupełnie różne od mierzonego przy 418 nm z powodu rezonansowego wzmocnienia

Rys. 4. Przykładowe widma rezonansowej spektroskopii ramanowskiej [6]

### Techniki powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii ramanowskiej

Większe wzmocnienie sygnału ramanowskiego w porównaniu do RRS można uzyskać stosując powierzchniowo wzmocnioną spektroskopię ramanowską (SERS – *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) oraz powierzchniowo wzmocnioną rezonansową spektroskopię ramanowską (SERRS – *Surface Enhanced Resonance Raman Spectroscopy*). Tymi metodami mierzy się efekt Ramana dla substancji zaadsorbowanych na chropowatych powierzchniach metali – nanocząstkach srebra, miedzi, złota, platyny. Na tak przygotowanych powierzchniach pierwotny sygnał zostaje silnie wzmocniony, nawet  $10^6$ – $10^9$  razy. Dzięki temu możliwe jest wykrywanie nawet pojedynczych molekuł. Rysunek 5 pokazuje porównanie widm ramanowskich otrzymanych metodą SERS na powierzchni srebra oraz widm uzyskanych bez efektu wzmocnienia na powierzchni metalu.

Techniki oparte na nanomateriałach ze względu na efektywność, szybkość oraz niską cenę coraz częściej wypierać będą powszechnie dziś stosowane techniki analityczne. Przykładem mogą być opracowane przez polskich naukowców z Instytutu Chemii Fizycznej oraz Instytutu Wysokich Ciśnień PAN podłoża sersowskie, które charakteryzują się wyjątkowymi cechami. Podłoża dotychczas dostępne na rynku wymagały wyjątkowo ostrożnego traktowania: musiały być przechowywane w atmosferze azotu, nie wolno ich było dotykać, a mimo to po rozpakowaniu traciły zdolność wzmacniania w ciągu zaledwie kilku



Rys. 5. Porównanie widm ramanowskich 2-merkaptioetanolu

a – widmo ramanowskie otrzymane metodą SERS na powierzchni srebra; b – widmo ramanowskie bez wzmocnienia

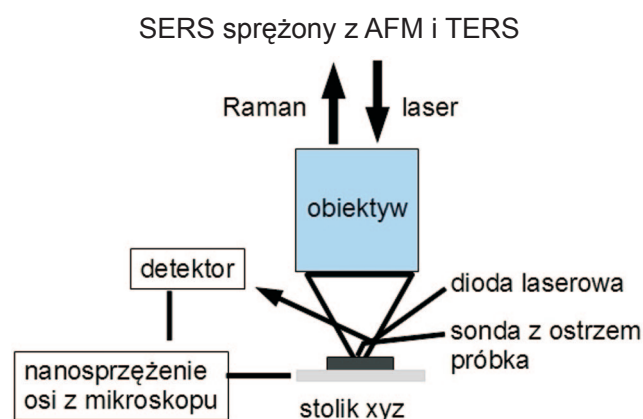
[Źródło: <http://www.chem.univ.gda.pl/zтч/dydaktyka/wyklady/nanomaterialy.pdf>]

godzin. Podłoża przygotowane przez naukowców z PAN można przechowywać bez żadnych zabezpieczeń, można też stosować je wielokrotnie. Ich struktura powierzchniowa jest tak trwała, że możliwe są skuteczne procedury oczyszczania, gwarantujące utrzymanie wysokiego poziomu wzmocnienia sygnałów SERS [9].



Najmocniejsze wzmocnienie sygnału ramanowskiego uzyskuje się dzięki nowej technice spektroskopii ramanowskiej wzmocnionej ostrzem (TERS – *Tip Enhanced Raman Spectroscopy*). Polega ona na wykorzystaniu pokrytego metalem ostrza stosowanego w mikroskopii skaningowej do wzmocnienia promieniowania rozpraszanego ramanowsko. W ostatnich latach odkryto, że do tego celu wystarczy pojedyncza nanocząstka metalu. Technika ta łączy w sobie możliwości spektroskopii ramanowskiej z rozdzielczością mikroskopii sił atomowych (AFM). Ogromną zaletą powstałej w ten sposób spektroskopii TERS jest duża rozdzielczość przestrzenna (nawet poniżej 30 nm). Może ona służyć do badania materiałów takich jak organiczne i nieorganiczne nanostruktury, cienkie folie, materiały biologiczne. Spektroskopia ta może być stosowana także do badania warstw cząsteczek zaadsorbowanych na gładkich powierzchniach metalicznych, co dodatkowo zwiększa jej uniwersalność jako metody badawczej względem stosowanej od lat spektroskopii SERS. Spektroskopia TERS jest metodą nową, ciągle trwają prace nad jej ulepszeniem, a zarazem nad zrozumieniem jej podstaw teoretycznych

i rozwojem aplikacji. Wiele czynników, takich jak rodzaj stosowanego ostrza, sposób jego tworzenia, rodzaj polaryzacji promieniowania wzbudającego oraz geometria układu ostrze – próbka – kierunek wiązki wzbudzającej ma znaczenie dla wielkości uzyskanego wzmocnienia [10]. Na rysunku 6 przedstawiono schemat aparatury wykorzystującej technikę TERS [8].



Rys. 6. Schemat aparatury wykorzystującej technikę TERS [8]

### Mapowanie ramanowskie

Szczegółowe poznanie własności różnych składników próbki możliwe jest dzięki rozwijanej ostatnio technice tzw. mapowania ramanowskiego, która jest metodą niedestrukcyjną i pozwala zbierać informacje bezpośrednio nawet w żywym materiale roślinnym oraz produktach pochodnych [3, 5].

Rozkład wybranych związków, np. w przekrojach próbki, wyznaczony jest przez obrazowanie rozkładu intensywności ich sygnałów ramanowskich w badanym przekroju. Uzyskuje się w ten sposób dwuwymiarowe obrazy przedstawiające rozkład pojedynczych składników w złożonych układach. Istnieją trzy techniki mapowania ramanowskiego: z iluminacją punktową, liniową i powierzchniową, nazywane odpowiednio mapowaniem: punktowym, liniowym i powierzchniowym. Mapowanie punktowe można wykonywać we wszystkich spektrometrach ramanowskich wyposażonych w odpowiednią przystawkę do mapowania. Natomiast do mapowania liniowego i powierzchniowego niezbędne jest zastosowanie detektorów wielokanałowych (np. CCD – *Charge-Coupled Device*), dostarczających informacji zarówno o widmach, jak i położeniu punktów pomiarowych. Techniki tych (liniowej i powierzchniowej) nie można zatem stosować w spektrometrach fourierowskich z detekcją jednokanałową (detektor Ge lub InGaSn). W wyniku mapowania seryjnego,

czyli techniką punktową lub liniową, otrzymuje się zbiór widm. W każdym zmierzonym punkcie rejestrowane jest widmo ramanowskie w całym zakresie falowym. Dalsza analiza polega na wyborze odpowiedniego pasma markerowego i pomiarze jego intensywności integralnej, co prowadzi do skonstruowania mapy ramanowskiej przedstawiającej dystrybucję określonego związku w badanej próbce. Mapowanie seryjne pozwala na pomiary stosunkowo dużych powierzchni, nawet do 100 cm<sup>2</sup> (wielkość próbki ograniczona jest tylko rozmiarem stolika pomiarowego). Natomiast mapowanie powierzchniowe polega na iluminacji określonej powierzchni próbki; jednorazowo może to być ok. 0,04 mm<sup>2</sup>, co związane jest z rozdzielczością detektora wielokanałowego. W efekcie już pojedynczy pomiar metodą mapowania powierzchniowego dostarcza informacji spektralnych o badanej powierzchni. Próbkę o większych rozmiarach wymagają wykonania szeregu takich pomiarów powierzchniowych.

Zaletą mapowania ramanowskiego jest możliwość wielokrotnego i niedestrukcyjnego badania tej samej próbki oraz możliwość tworzenia wielu map z pojedynczego eksperymentu, które niosą informacje o zawartości i dystrybucji szeregu badanych związków, a także ich zmianach zachodzących pod wpływem pewnych czynników (np. temperatury lub pH).

## Konfokalna mikroskopia ramanowska

Mikroskopia ramanowska należy do jednej z bardziej uniwersalnych współczesnych technik analitycznych wykorzystywanych do badań różnego rodzaju materiałów, m.in. skał, minerałów, stopów, kompozytów, polimerów, a także w archeologii, analizie dzieł sztuki, medycynie sądowej, diagnostyce medycznej itp.

Mikroskopia konfokalna jest odmianą mikroskopii świetlnej charakteryzującą się zwiększonym kontrastem, a zatem i rozdzielczością. W zwykłej mikroskopii (szerokiego pola) próbka jest oświetlana przez źródło światła w całości. W odpowiedzi na to albo odbija światło, albo fluoryzuje, przy czym sygnały te są zbierane przez obiektyw. Obiektyw zbiera sygnał nie tylko z miejsca ogniskowania, ale z całego przekroju próbki. Powoduje to, że tło wobec sygnału z miejsca ogniskowania jest dość

wysokie, co zmniejsza kontrast. Zastosowanie przesłony z małym otworem przed detektorem (na przykład kamerą CCD), odcina sygnał dochodzący spoza płaszczyzny ogniskowania, co znacznie powiększa kontrast i jakość uzyskanego obrazu [4].

Mikroskopia współogniskowa (konfokalna) jest bardzo użyteczna przy analizie ukrytych struktur i laminatów polimerowych. Charakteryzuje się nieniszczącą selektywną analizą w głąb próbki. Zależy od rozmiaru apertury i obiektywu, a głębokość zależy od ogniskowania wzdłuż osi Z stolika.

Zastosowanie dyspersyjnego spektrometru ramanowskiego z mikroskopem konfokalnym pozwala na pomiary powierzchni rzędu nawet  $2 \mu\text{m}^2$ , natomiast spektrometru FT Raman –  $50 \mu\text{m}^2$ .

## Aparatura badawcza

Spektrometry ramanowskie są urządzeniami skomplikowanymi, wyposażonymi w urządzenia elektroniczne i komputery, które sterują procesem pomiarowym oraz służą do przetwarzania i analizowania widm. Główne elementy budowy spektrometru ramanowskiego to [11]:

- źródło promieniowania wzbudającego,
- wstępny układ optyczny,
- komora pomiarowa,
- monochromator,
- detektor,
- wzmacniacz, rejestrator, komputer.

*Źródło promieniowania wzbudającego* – intensywność pasm ramanowskich jest bardzo mała, dlatego źródło wzbudzenia musi charakteryzować się bardzo dużym natężeniem promieniowania. Początkowo stosowano do tego celu lampę rtęciową, ale od 1963 r. zaczęto wykorzystywać lasery ze względu na ich monochromatyczność i duże natężenie. Do najczęściej używanych laserów spektroskopii ramanowskiej należą:

- Nd:YAG – granat itrowo-glinowy domieszkowany jonami  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ),
- He-Ne – emitujący linię czerwoną ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ),
- kryptonowy – emitujący wiele linii w zakresie widzialnym (czerwona  $\lambda = 647,1 \text{ nm}$ , żółta  $\lambda = 568,2 \text{ nm}$ , zielona  $\lambda = 514 \text{ nm}$ , niebieska  $\lambda = 488,0 \text{ nm}$ ),
- argonowy – emitujący wiele linii w zakresie widzialnym (zielona  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ , niebieska  $\lambda = 488,0 \text{ nm}$ ).

Intensywność rozproszonego promieniowania ramanowskiego jest proporcjonalna do stężenia i grubości ba-

danej próbki. Zależy także od czwartej potęgi częstości promieniowania wzbudającego. Zatem najsilniejsze rozpraszanie ramanowskie uzyskuje się, stosując promieniowanie z zakresu krótkich fal (o wysokich częstościach), czyli lasery z zakresu UV, a najsłabsze, stosując promieniowanie z zakresu długich fal (o niskich częstościach), czyli lasery z zakresu IR.

*Wstępny układ optyczny* – jego zadaniem jest zapewnienie jak najlepszych warunków oświetlenia próbki oraz doprowadzenie wiązki promieniowania na szczelinę monochromatora.

*Komora pomiarowa* – promieniowanie rozproszone obserwuje się najczęściej pod kątem  $90^\circ$  do wiązki wzbudzącej, co umożliwia eliminowanie wiązki pierwotnej. Jak już wcześniej wspomniano, metodą tą można badać próbki w każdym stanie skupienia. Ciecze i proszki najczęściej bada się w kapilarach szklanych lub kwarcowych. Ciała stałe bada się w postaci monokryształów lub tabletek z postaci proszkowej. Gazy i pary umieszcza się w kuetach gazowych. Ze względu na małe stężenia próbek gazowych często stosuje się wielokrotne przechodzenie promieniowania wzbudającego przez kuetę pomiarową.

*Monochromator* – powinien zapewnić niski poziom szumów. Monochromatory stosowane w spektrometrach ramanowskich są dwójakiego rodzaju:

- oparte na siatkach dyfrakcyjnych,
- z zastosowaniem interferometru, najczęściej interferometru Michelsona.

W zależności od zastosowanego układu monochro-

matycznego spektrometry dzielą się na dyspersyjne i fourierowskie.

*Detektor* – w spektrometrach dyspersyjnych stosowane są fotopowielacze, detektory CCD, natomiast w spektrometrach

fourierowskich wykorzystuje się detektory InGaAs, pracujące w temperaturze pokojowej, lub bardzo czułe detektory germanowe, wymagające chłodzenia ciekłym azotem [15].

### Porównanie spektrometrów dyspersyjnych i fourierowskich

W tabelicy 1 przedstawiono ważniejsze parametry spektrometrów ramanowskich oraz ich wpływ na niektóre

właściwości pracy aparatury [6]. Porównano dwa rodzaje spektrometrów.

Tablica 1. Porównanie spektrometrów dyspersyjnego i ramanowskiego

	Spektrometr dyspersyjny	Spektrometr fourierowski
Laser	He-Ne, kryptonowy, argonowy	Nd:YAG
Długość linii lasera [nm]	244÷785	1064
Detektor	detektor CCD, fotopowielacz	InGaAs, Ge
Fluorescencja	silna	brak – w tym zakresie promieniowania nie obserwuje się przejść elektronowych
Prawdopodobieństwo fotochemicznego lub termicznego rozkładu próbki	duże	mniejsze
Intensywność światła rozproszonego	duża	zmniejszona, zrekompensowana częściowo dzięki zastosowaniu interferometru
Czułość detektora	wysoka	niższa
Szumy detektora	niskie	wyższe
Precyzja skali częstości widma	gorsza	duża ze względu na optyczną kontrolę przesuwu zwierciadła ruchomego przy zastosowaniu lasera He i Ne jako wzorca częstości
Czas pomiaru	dłuższy	krótki – możliwość rejestracji całego widma w tym samym czasie
Zmiana rozdzielczości widma	wymaga zmiany siatki dyfrakcyjnej i rekaliibracji instrumentu	prosta i szybka – zmiana w programie komputerowym

### Podsumowanie

W artykule zebrano najważniejsze wiadomości z zakresu spektroskopii ramanowskiej, obejmujące podstawy teoretyczne oraz kierunki rozwoju tej bardzo intensywnie rozwijającej się w ostatnich latach techniki badawczej. Omówiono podstawowe elementy budowy aparatury badawczej. Przedstawiono nowoczesne techniki spektroskopii

ramanowskiej stosowanej w wielu różnych dziedzinach nauki i przemysłu, zaczynając od medycyny i farmacji, poprzez badania żywności, polimerów, elektronikę, geologię i mineralogię oraz nanotechnologię, a kończąc na produktach naftowych, będących przedmiotem zainteresowania części II niniejszego opracowania.

### Literatura

- [1] *Biofizyka dla biologów*, pod red. M. Bryszewskiej i W. Leyko. Warszawa, PWN, 1997.
- [2] *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, pod red. A. Z. Hrynkiwicz i E. Rokity. Warszawa, PWN, 1999.
- [3] *Fotochemia i spektroskopia optyczna*, pod red. J. Najbara i A. Turka. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2009.
- [4] <http://mitr.p.lodz.pl/raman/brozek/pliki/Nanotechnologia.pdf>, dostęp: lipiec 2012 r.
- [5] [http://www.chemia.uj.edu.pl/chemanal/dydaktyka/analiza\\_instrum/8.pdf](http://www.chemia.uj.edu.pl/chemanal/dydaktyka/analiza_instrum/8.pdf), dostęp: lipiec 2012 r.
- [6] [http://www.chemia.uj.edu.pl/chemia\\_konserwatorska/materialy/konserwacja-RS.pdf](http://www.chemia.uj.edu.pl/chemia_konserwatorska/materialy/konserwacja-RS.pdf), dostęp: lipiec 2012 r.
- [7] <http://www.fizyka.umk.pl/~jkip/2010-2011/W.12.pdf>, dostęp: lipiec 2012 r.

- [8] <http://www.fizyka.umk.pl/~jpk/2010-2011/W.13.pdf>, dostęp: lipiec 2012 r.
- [9] [http://www.ichf.edu.pl/press/2011/03/index110303\\_PL.html](http://www.ichf.edu.pl/press/2011/03/index110303_PL.html), dostęp: lipiec 2012 r.
- [10] <http://www.npl.co.uk/ters>, dostęp: lipiec 2012 r.
- [11] Kęcki Z.: *Podstawy spektroskopii molekularnej*. Warszawa, PWN, 1975.
- [12] McCreery R. L.: *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. Wiley-Interscience, 2000.
- [13] Smith E., Dent G.: *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [14] Szczepaniak W.: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Warszawa, PWN, 1996.
- [15] *Wybrane metody spektroskopii i spektrometrii molekularnej w analizie strukturalnej*, pod red. K. Małek i L. M. Proniewicza. Kraków, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2005.



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.