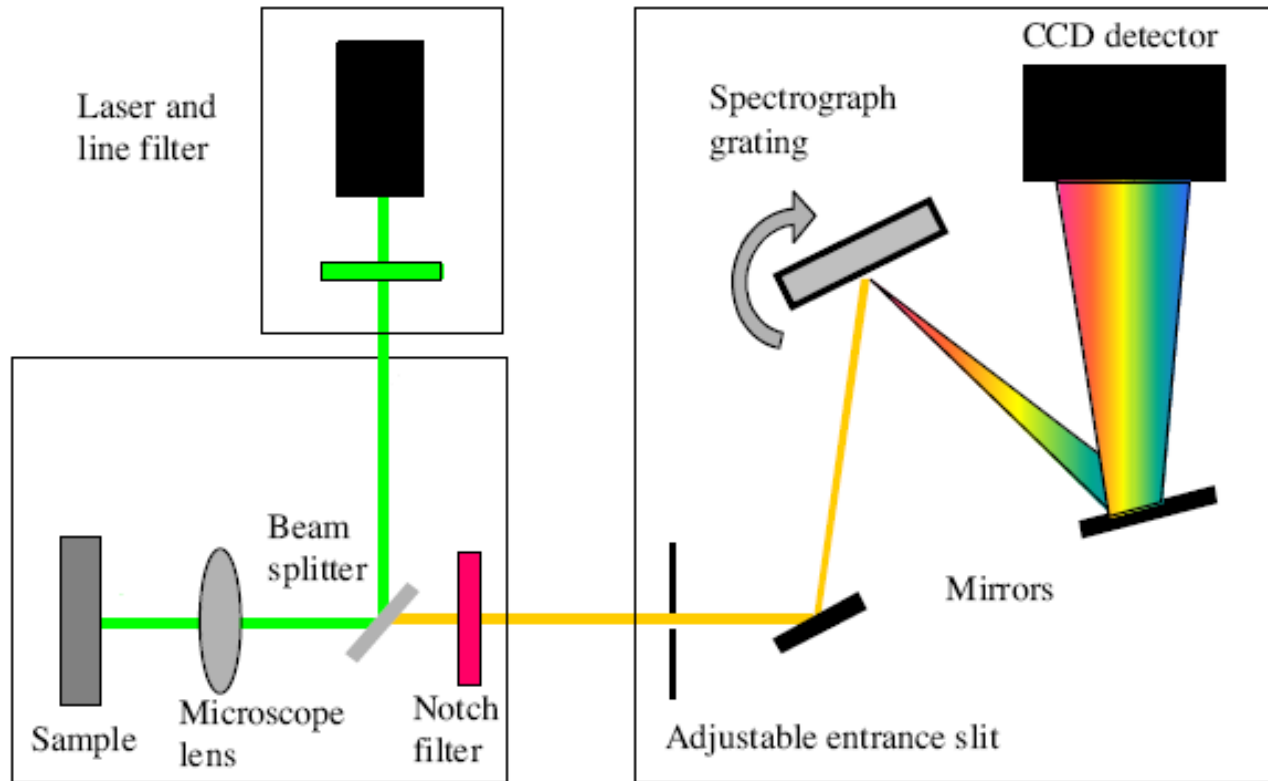


Wykład III

Optymalizacja układu do Ramana

Spektrometr Ramana

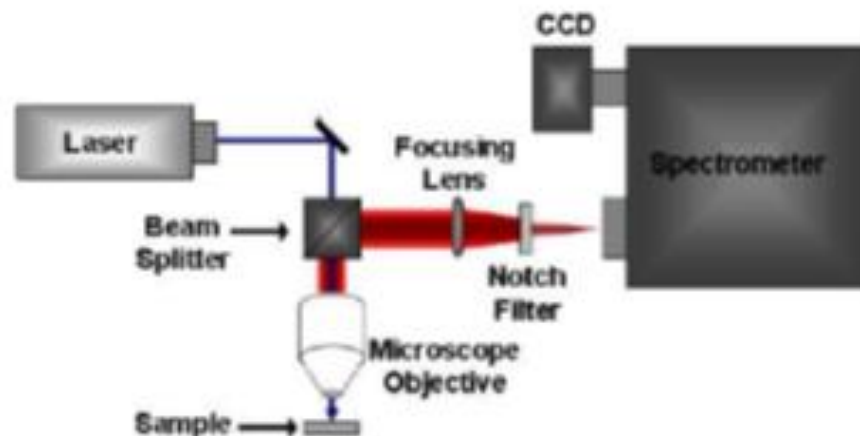


- łatwo skupić wiązkę światła (mikro-Raman)
- można mierzyć b. małe próbki
- można mierzyć wodne roztwory substancji (rozpraszanie Ramana wody j. b. słabe)
- ciało stałe można mierzyć w formie proszku

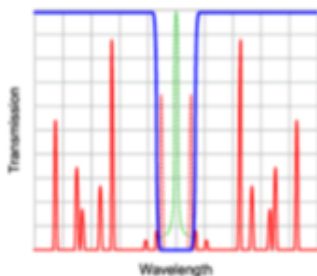
Raman-aparatura

- Źródło – laser; najchętniej stosowane: argonowy i kryptonowy ($I \sim \nu^4$)

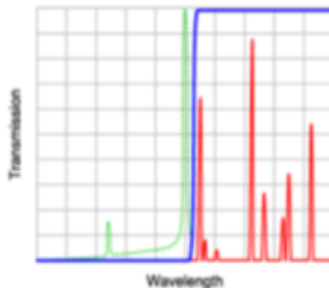
Laser Type	Wavelength, nm
Argon ion	488.0 or 514.5
Krypton ion	530.9 or 647.1
Helium-neon	632.8
Diode	785 or 830
Nd-YAG	1064



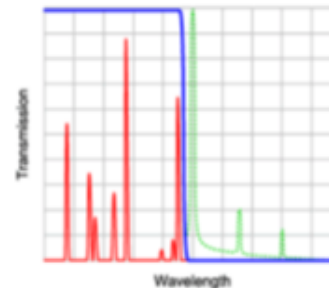
- Układ optyczny:
 - prostszy niż w przypadku absorpcji
 - Szkło lub kwarc mogą być zastosowane jako materiał na elementy optyczne
 - filtry optyczne: czyszczące, aby wyeliminować niepożądane linie laserowe oraz światło Rayleigha:



Notch filter

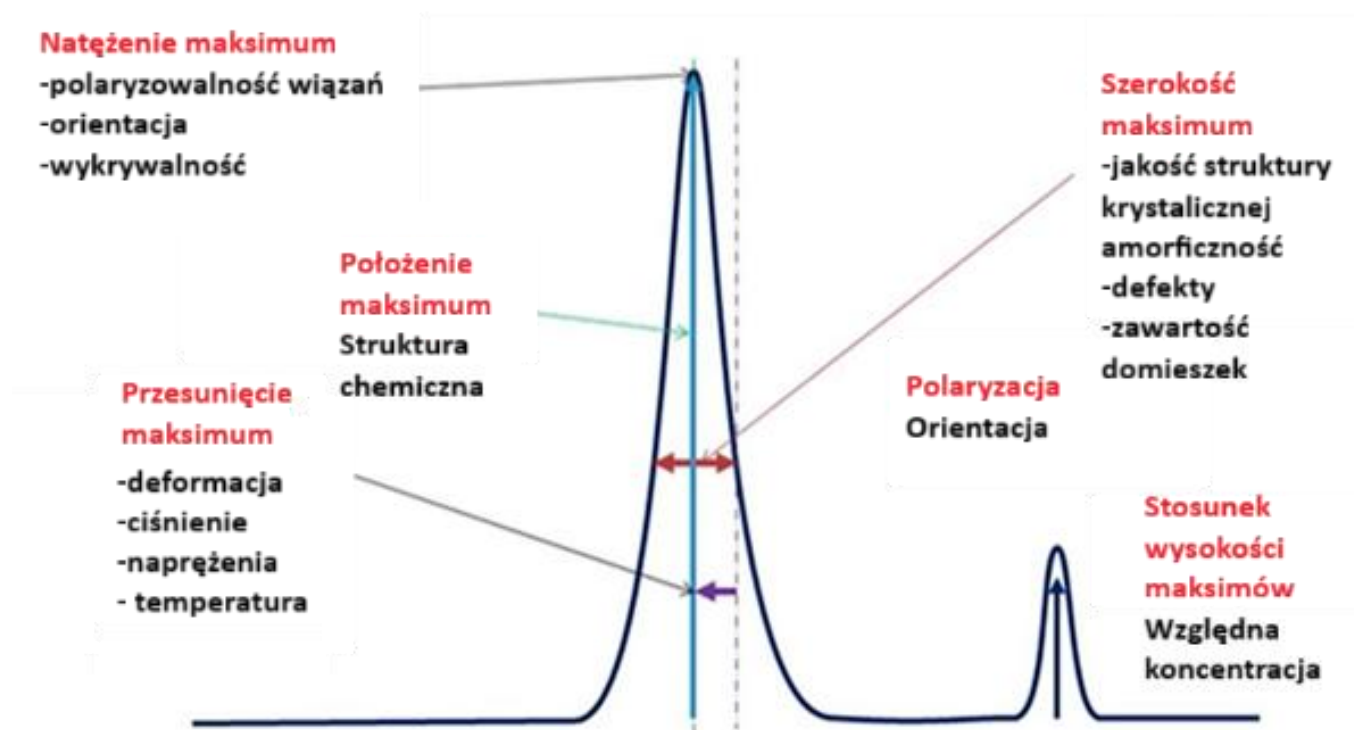


LWP edge filter
Stokes

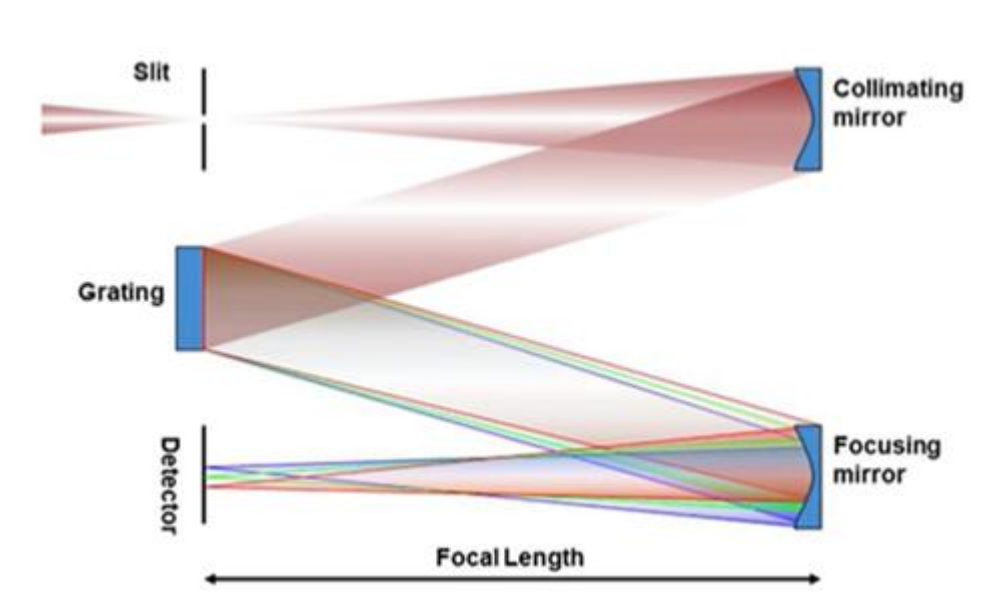


SWP edge filter
Anti-Stokes

Jakie informacje można uzyskać z widma Ramana



Spektrometr – dyspersja liniowa



$$\frac{d\lambda}{dL} = \frac{\cos\theta}{N \cdot FL} \left[\frac{nm}{mm} \right]$$

θ - kąt Eberta

$N = 1/d$ - liczba rowków na mm (ang. gr/mm),

d – stała siatki dyfrakcyjnej

FL – ogniskowa lustra

Dyspersja/pixel vs N, λ oraz FL

Table II: Dispersion/pixel at 300 nm for a 300 versus 800 mm focal length spectrograph equipped with 2400 and 3600 g/mm gratings

$\lambda = 300 \text{ nm}$	2400 g/mm	3600 g/mm
300 mm FL	4.0 cm ⁻¹ /pixel	2.5 cm ⁻¹ /pixel
800 mm FL	1.5 cm ⁻¹ /pixel	1.0 cm ⁻¹ /pixel

Table III: Dispersion/pixel at 200 nm for a 300 versus 800 mm focal length spectrograph equipped with 2400 and 3600 g/mm gratings

$\lambda = 200 \text{ nm}$	2400 g/mm	3600 g/mm
300 mm FL	9.0 cm ⁻¹ /pixel	6.0 cm ⁻¹ /pixel
800 mm FL	3.0 cm ⁻¹ /pixel	2.0 cm ⁻¹ /pixel

Przykład: $N = \frac{2400 \text{ g}}{\text{mm}}$, $FL = 300 \text{ mm}$,
 $\lambda = 300 \text{ nm}$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\tilde{\nu}}{dL} &= \frac{d\tilde{\nu}}{d\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dL} = \left| \frac{1}{\lambda^2} \right| \frac{1}{N \cdot FL} = \\
 &= \frac{1}{300^2 \text{ nm}^2} \frac{1}{2400 \text{ mm}^{-1} \cdot 300 \text{ mm}} = \\
 &= 1.54 \cdot 10^{-11} \frac{1}{\text{nm}^2} = \\
 &= 1.54 \cdot 10^{-11} \frac{1}{10^{-7} \text{ cm} \cdot 10^{-6} \text{ mm}} = \\
 &= 154 \text{ cm}^{-1} / \text{mm}
 \end{aligned}$$

Załóżmy, że 1 pixel zajmuje 0.026mm 

$$\frac{d\tilde{\nu}}{dL} = \frac{154 \text{ cm}^{-1}}{\text{mm}} \cdot \frac{0.026 \text{ mm}}{\text{pixel}} = 4 \text{ cm}^{-1} / \text{pixel}$$

Dyspersja/pixel vs N, λ oraz FL

Table II: Dispersion/pixel at 300 nm for a 300 versus 800 mm focal length spectrograph equipped with 2400 and 3600 g/mm gratings

$\lambda = 300 \text{ nm}$	2400 g/mm	3600 g/mm
300 mm FL	4.0 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	2.5 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$
800 mm FL	1.5 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	1.0 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$

Table III: Dispersion/pixel at 200 nm for a 300 versus 800 mm focal length spectrograph equipped with 2400 and 3600 g/mm gratings

$\lambda = 200 \text{ nm}$	2400 g/mm	3600 g/mm
300 mm FL	9.0 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	6.0 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$
800 mm FL	3.0 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	2.0 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$

Im mniejsza wartość $\frac{d\tilde{\nu}}{dL}$, tym dokładniejszy pomiar:

1. Im większa ilość rowków N tym mniejsza dyspersja
2. Im mniejsza długość fali lasera λ tym większa dyspersja. Dlatego jeśli laser emituje światło z zakresu UV stosuje się siatki dyfrakcyjne o większej ilości N - rowków/mm
3. Im dłuższa ogniskowa FL tym mniejsza dyspersja

Optymalizacja siatki dyfrakcyjnej – okno spektralne

grating gr/mm	λ (nm)	Spectral window (cm ⁻¹)	Dispersion (cm ⁻¹ /pixel)
300	325	14063	12,7
300	532	6371	6,2
300	785	3143	3,1
600	325	8680	8,5
600	532	3652	3,6
600	785	1688	1,6
1800	325	3435	3,4
1800	532	1128	1,1
1800	785	371	0,4
3000	325	1802	1,8
3000	532	385	0,4
3000	785	/	/

Okno spektralne = dyspersja · szerokość matrycy detektora

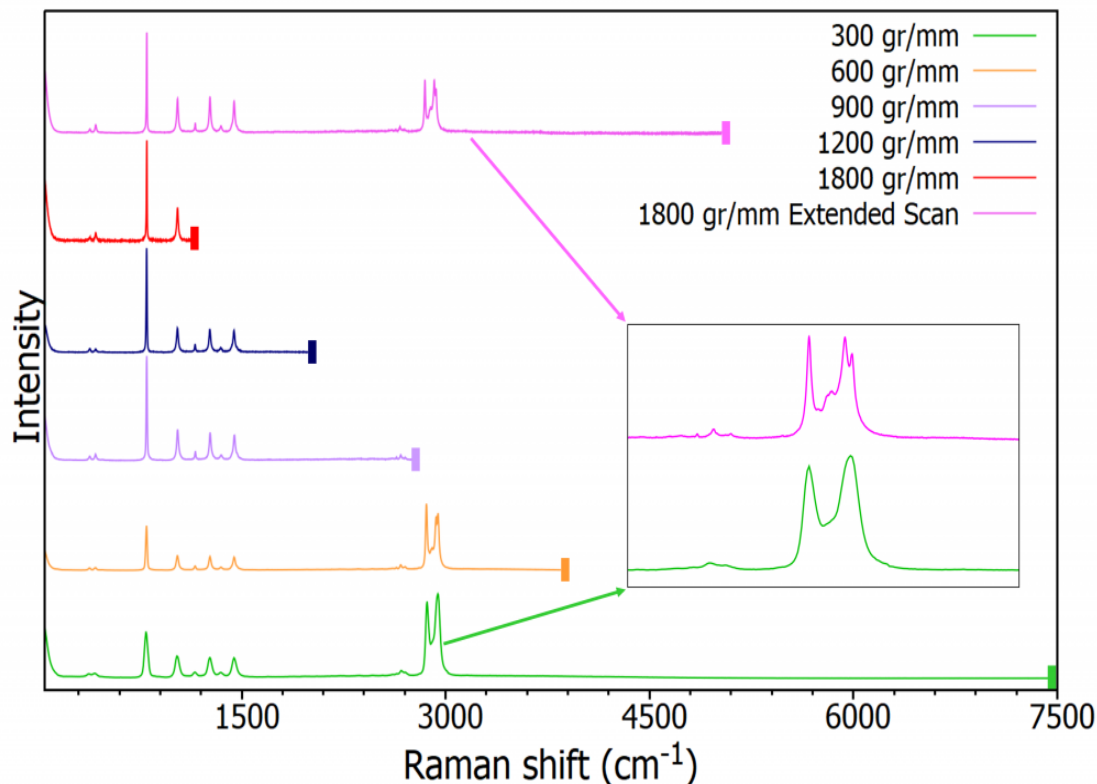
Przykład

$$1.1 \frac{cm^{-1}}{pixel} \cdot 1024 pixels = 1126 cm^{-1}$$

Im większa ilość rowków, tym mniejsze okno spektralne, ponieważ $\frac{d\tilde{\nu}}{dL} \sim \frac{1}{N}$

Okno spektralne

Im większa liczba rowków/mm, tym węższe okno spektralne.



Dla siatki 1800gr/mm przedział dyspersji $\sim 1100\text{cm}^{-1}$.

Dla siatki 1200gr/mm $\sim 2100\text{cm}^{-1}$, dla siatki 600gr/mm $\sim 3900\text{cm}^{-1}$ itd..

Horiba

Spectrograph:	Detector:	Grating:	
-HR320 0.32m Spectrometer ▾	Symphony 1024x256 ▾	Groove density: 1800g/mm ▾	
Focal length: 320 mm	Width: 1024 pixels	Show:	
Ebert angle: 12.0 degrees	Height: 256 pixels	☒ Ruled	
Aperture ratio: f/4.4	Pixel size: 26 microns	☒ Holographic	
	Read noise: 3.4 e ⁻ RMS	☒ Holographic Blazed	
Specifications:			
Center Wavelength:	325 nm	30769,2 Abs cm ⁻¹	3,815 eV
Linear Dispersion:	1.514 nm/mm	144.0 cm ⁻¹ /mm	17.85 meV/mm
Dispersion / pixel:	0.03936 nm/pixel	3.744 cm ⁻¹ /pixel	0.4642 meV/pixel
FWHM CCD Resolution [*] :	0.1181 nm	11.23 cm ⁻¹	1.393 meV
CCD coverage:	40.30 nm	3830.57 cm ⁻¹	0.4749 eV
Raman calculator:			
Laser line: 229nm ▾	Raman line: 520 cm ⁻¹	231.8 nm	
		2.760 nm from the laser line	
* defined as 3x pixel resolution with matching entrance slit.			
(c) HORIBA 2013 - This page is for information only and does not constitute a contract of any sort. Specifications subject to change at any time.			

<https://www.horiba.com/int/scientific/products/custom-spectroscopy-solutions/spectrometers-and-monochromators/grating-calculator/>

Horiba

Linear Dispersion:

1.514 nm/mm

144.0 cm⁻¹/mm

17.85 meV/mm

Dyspersja liniowa 1.514 nm/mm to kąt musi być 29

Horiba

1.514 nm/mm

144.0 cm⁻¹/mm

17.85 meV/mm

Dyspersja liniowa [cm^{-1}/mm]

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{\nu}}{dL} &= \frac{d\tilde{\nu}}{d\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dL} = \left| \frac{1}{\lambda^2} \right| \frac{d\lambda}{dL} = \frac{1.514 nm}{mm} \cdot \frac{1}{325^2 nm^2} = \\ &= 1.44 \cdot 10^{-5} \frac{1}{mm} \cdot 10^7 \frac{1}{cm} = 144 cm^{-1}/mm\end{aligned}$$

Dyspersja liniowa [meV/mm]

$$\frac{d\tilde{\nu}}{dL} \left[\frac{eV}{mm} \right] = \frac{144 cm^{-1}}{mm} \cdot 1.24 \cdot \frac{10^{-4} eV}{cm^{-1}} = 17.85 meV/mm$$

Horiba

Center Wavelength:

325 nm

30769,2 Abs cm^{-1}

3,815 eV

Center wavelength 325nm

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{325\text{nm}} = 3.0769 \cdot 10^{-3} \cdot 10^9/\text{m} = 3.0769 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} [\text{eV}] = 3.0769 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1} \cdot 1.24 \cdot \frac{10^{-4} \text{eV}}{\text{cm}^{-1}} = 3.815 \text{eV}$$

Horiba

Dispersion / pixel: 0.03936 nm/pixel 3.744 cm⁻¹/pixel 0.4642 meV/pixel

1 pixel zajmuje 0.026mm detektora, powierzchnia detektora 1024 pixeli

$$\text{Dyspersja [nm/pixel] : } \frac{1.514nm}{mm} \cdot 0.026mm/pixel = 0.03936nm/pixel$$

$$\text{Dyspersja [cm}^{-1}\text{/pixel] : } \frac{144cm^{-1}}{mm} \cdot 0.026mm/pixel = 3.744cm^{-1}/pixel$$

$$\text{Dyspersja [eV/pixel] : } \frac{0.0178eV}{mm} \cdot \frac{0.026mm}{pixel} = 0.464meV/pixel$$

Horiba

FWHM CCD Resolution [*] :	0.1181 nm	11.23 cm ⁻¹	1.393 meV
CCD coverage:	40.30 nm	3830.57 cm ⁻¹	0.4749 eV

Szerokość połówkowa FWHM – 3x dyspersja/pixel

$$3\text{pixel} \cdot \frac{0.03936\text{nm}}{\text{pixel}} = 0.1181\text{ nm} \qquad 3\text{pixel} \cdot \frac{3.744\text{cm}^{-1}}{\text{pixel}} = 11.23\text{cm}^{-1}$$

$$3\text{pixel} \cdot \frac{0.464\text{meV}}{\text{pixel}} = 1.393\text{meV}$$

Pokrycie CCD (powierzchnia detektora 1024 pixeli)

$$x_1 = \frac{0.03936\text{nm}}{\text{pixel}} \cdot 1024\text{pixeli} = 40.3\text{nm}$$

$$x_2 = \frac{3.744\text{cm}^{-1}}{\text{pixel}} \cdot 1024\text{pixeli} = 3833\text{cm}^{-1}$$

$$x_3 = \frac{0.464\text{meV}}{\text{pixel}} \cdot 1024\text{pixeli} = 0.475\text{eV}$$

Horiba

Laser line: Raman line: cm^{-1} 231.8 nm
2.760 nm from the laser line

$$\frac{d\tilde{\nu}}{d\lambda} = \left| \frac{1}{\lambda^2} \right| \quad d\lambda = \lambda^2 d\tilde{\nu} = (229\text{nm})^2 \cdot 520\text{cm}^{-1} = 27 \cdot 10^6 \cdot 10^{-7}\text{nm} = 2.7\text{nm}$$

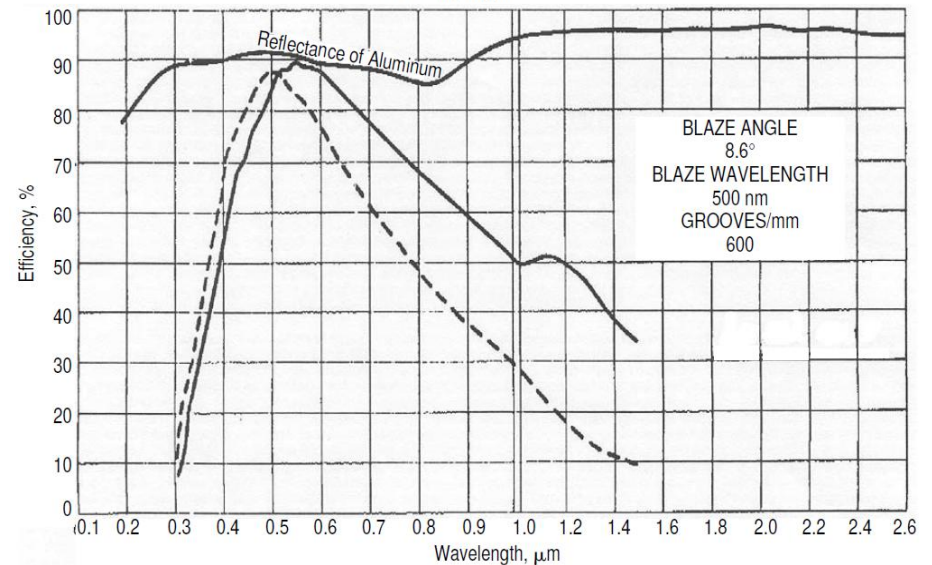
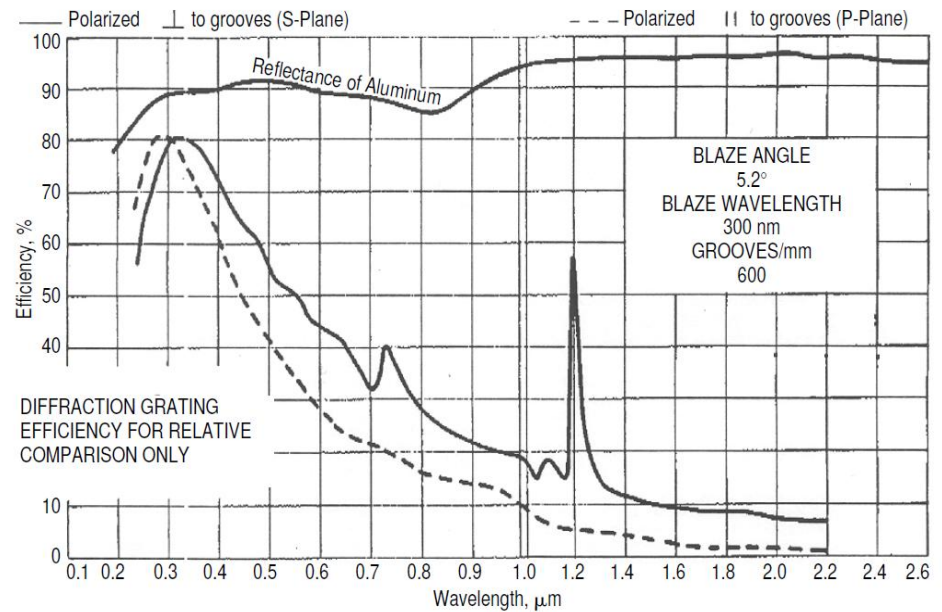
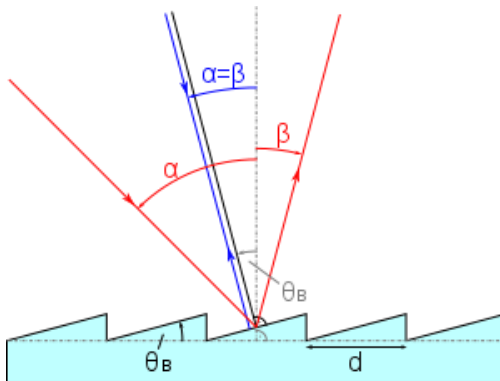
Linia Ramana jest przy długości fali $229\text{nm} + 2.7\text{nm} = 231.7\text{nm}$

Długość fali na którą siatka jest blazowana

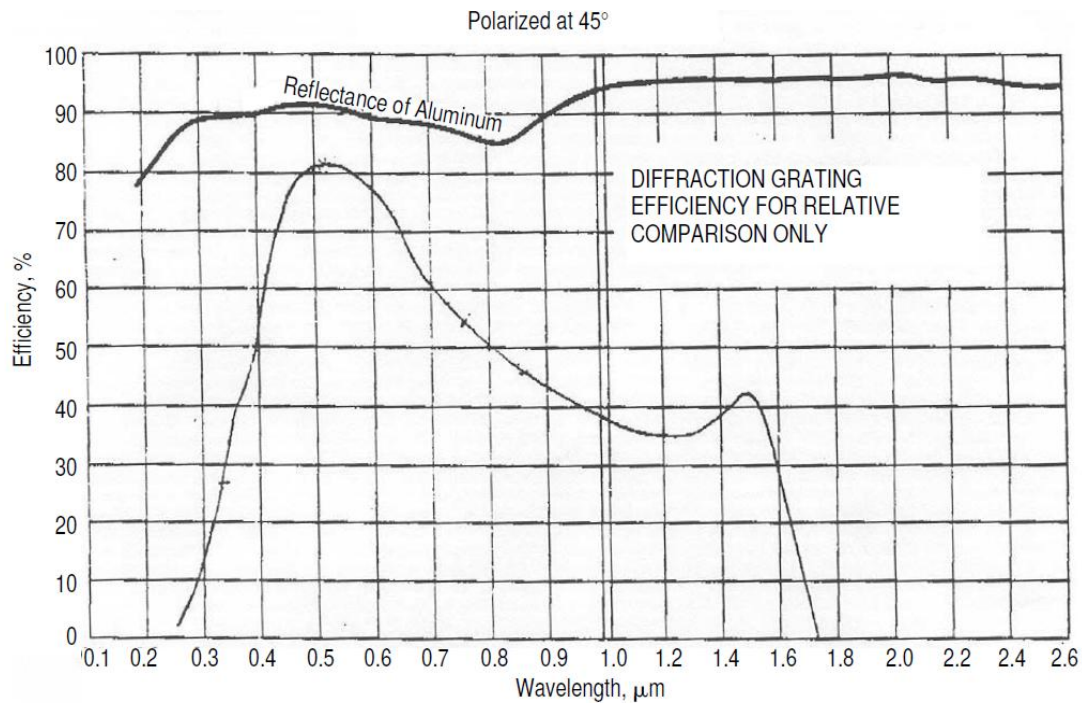
- Długość fali, λ_{blaz} , na którą siatka jest blazowana, jest długością fali, dla której siatka ma najwyższą wydajność dyfrakcji.

Obliczamy ją na podstawie kąta między rowkami i powierzchnią siatki:

$$m\lambda = 2d \sin \theta_B,$$



Długość fali na którą siatka jest blazowana



1st Order

Cat. No. 35-53-15-280
 Serial No. 2855-42-1
 Grooves/mm 1200
 Remarks

Date 8-22-87
 Blaze Angle 17°27'
 Blaze Wavelength 5000

$$m\lambda = 2d \sin \theta_B,$$

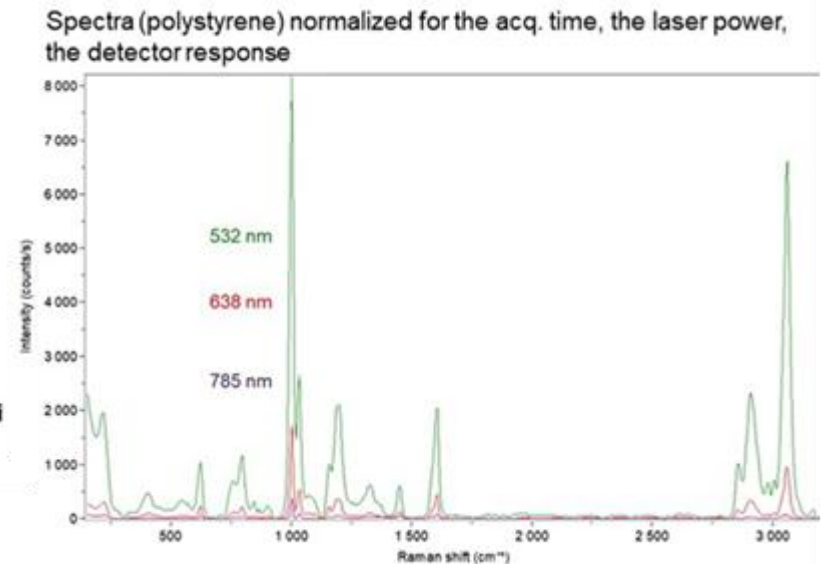
$$\lambda = \frac{[mm]}{1200} \sin 17^\circ 27' = 500nm$$

Wybór lasera – intensywność widma

$$I(\omega_s) = \frac{\omega_s^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} Q_0^2 |A|^2 \left| \frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right|^2$$

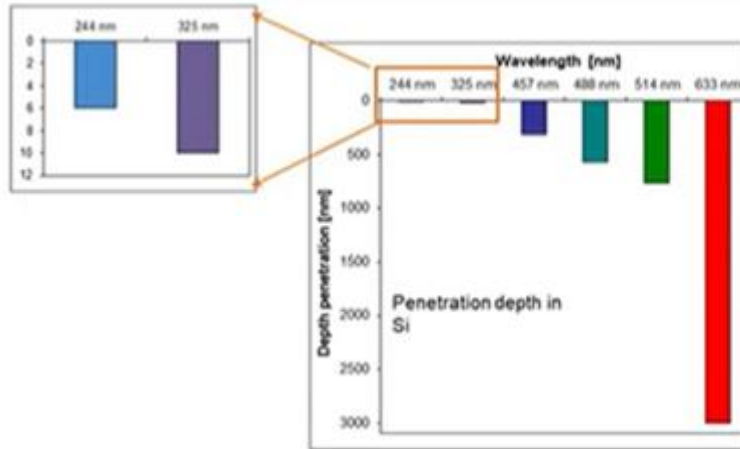
Diagram illustrating the factors influencing Raman intensity:

- ω_s^4 is labeled **częstość** (frequency).
- $Q_0^2 |A|^2$ is labeled **amplituda drgań** (amplitude of vibrations).
- $\left| \frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right|^2$ is labeled **pochodna polaryzowalności** (derivative of polarizability).
- The overall expression is summarized as $I_{\text{Raman}} \sim 1/\lambda^4$.
- The final term is also labeled **natężenie światła** (light intensity).



Intensywność widma Ramana rośnie wraz ze zmniejszaniem się długości fali światła emitowanego przez laser.

Wybór lasera – głębokość wnikanania



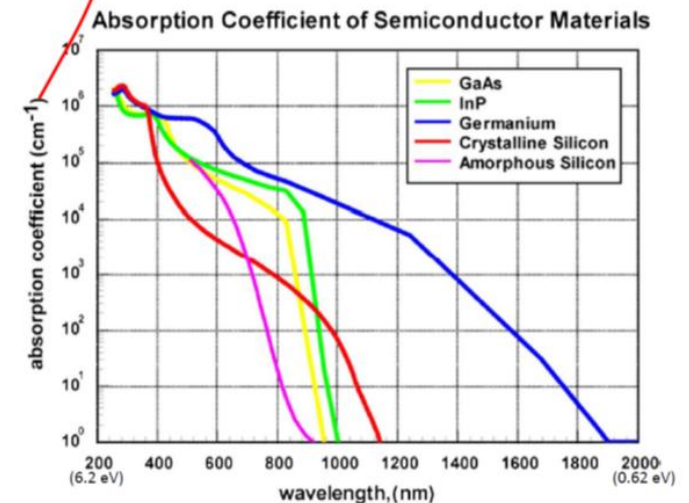
Laser (nm)	Penetration depth (nm)	
λ	Si	Ge
633	3000	29
514	762	22
457	313	19
325	~10	~9
244	~7	~8

Zgodnie ze wzorem Lamberta-Beera $I_t = I_0 e^{-\alpha x}$

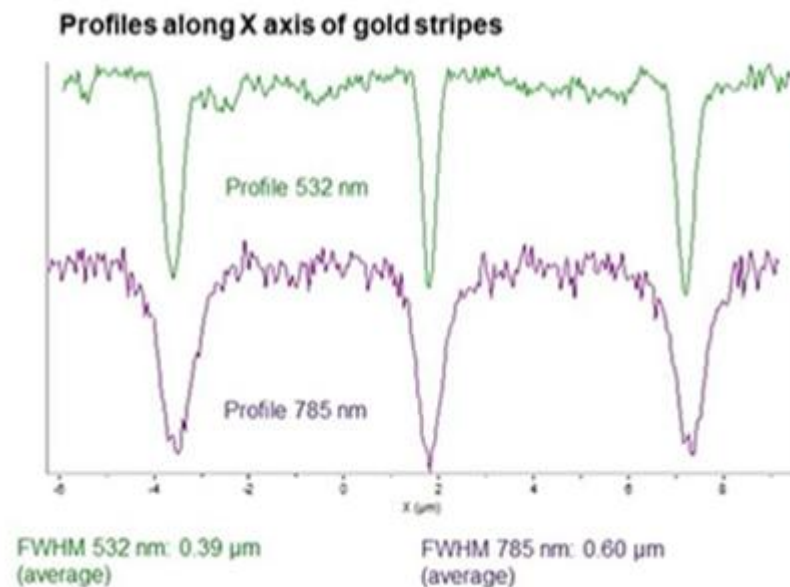
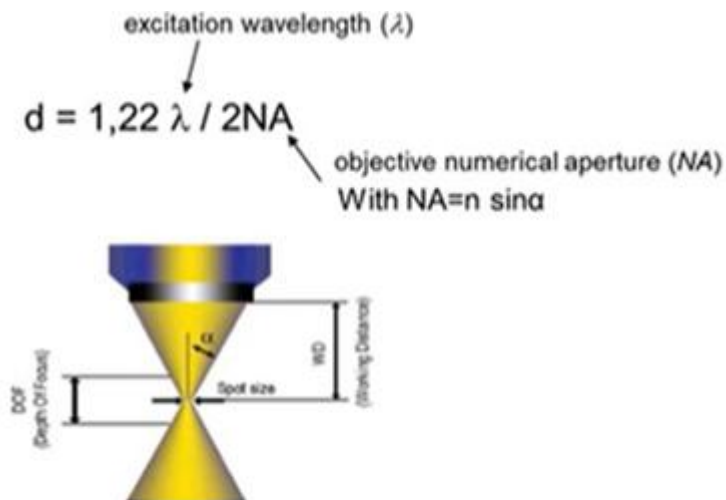
Głębokość wnikania światła $\delta = \frac{1}{\alpha}$ jest tym większa im długość fali jest większa, ponieważ α maleje ze wzrostem długości fali.

Głębokość wnikania zależy od rodzaju materiału.

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l}$$



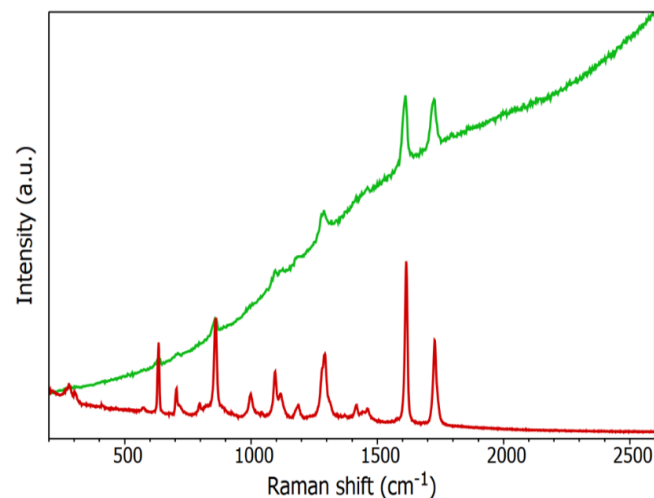
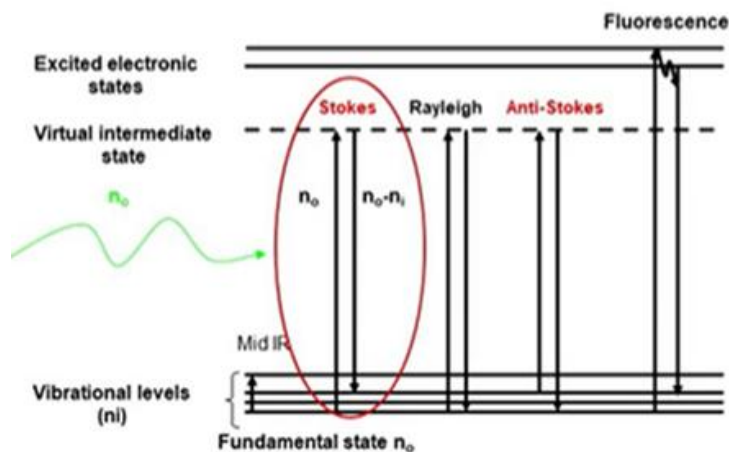
Wybór lasera – rozdzielczość przestrzenna



Średnica plamki lasera jest tym większa im większa długość fali.

Wybór lasera - fluorescencja

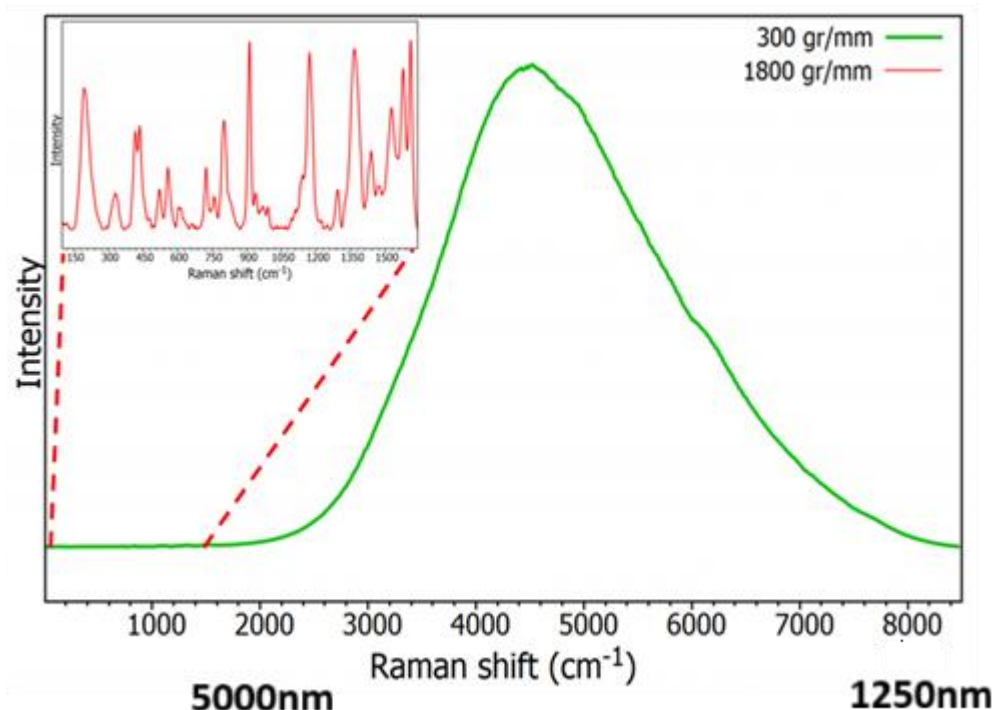
Sygnal fluorescencji, który pojawia się gdy pobudzamy próbkę światłem UV lub VIS może maskować widmo Ramana. Fluorescencja może pochodzić od próbki, podłoża lub elementów optycznych. Można wyeliminować ten sygnał stosując laser NIR lub „deep” UV.



**Widmo nikotyny
mierzone laserem
532nm (zielona krzywa)
i laserem 785nm
(czerwona krzywa)**

Pomiar fotoluminescencji (PL) i Ramana

Spektrometr Ramana można użyć do pomiaru widma PL, stosując źródło z zakresu VIS lub UV. Ponieważ takie widmo jest zwykle obserwowane w szerokim zakresie długości fal, należy zastosować siatkę o małej ilości rowków. To samo źródło można zastosować do pomiaru widma Ramana, ale wówczas należy użyć siatkę o większej ilości rowków.



**Widmo PL i Ramana atramentu zmierzone przy użyciu siatki 300gr/mm i 1800gr/mm.
Laser 532nm.**

Wybór siatki dyfrakcyjnej

UV Raman – 2400gr/mm i 3600gr/mm ze względu na małą długość fali rekomendowane są siatki z dużą ilością rowków aby zapewnić maksymalną rozdzielczość;

VIS Raman – 1200gr/mm i 1800 gr/mm.

UV i VIS PL – siatka 300gr/mm.

IR Raman – 300gr/mm i 600gr/mm; rozdzielczość jest dostateczna ze względu na większą długość fali.

Intensywność widma Ramana jest proporcjonalne do λ^{-4} , zatem jest mała dla lasera IR. Dlatego czas ekspozycji musi być odpowiednio długi i moc lasera większa niż w przypadku lasera UV czy VIS.