

Materjali faasikoostise määramine kombinatsioonhajumise spektrist

Kathriin Utt, Valter Kiisk, Mihkel Rähn, Martti Pärs
Viimati redigeeritud: 12. oktoober 2016. a.

Töö eesmärk.....	1
Tööülesanne.....	1
Töövahendid.....	1
1. Sissejuhatus.....	1
2. Raman-spektromeeter.....	2
2.1. Seadme optiline skeem.....	2
2.2. Mikroskoobi käsitsemine.....	2
2.3. Mõõteprogrammi kasutamine.....	3
3. Ohutustehnilised nõuded.....	4
4. Töö käik.....	4
5. Andmete töötlemine ja protokollide vormistamine.....	4
Viited.....	4

Töö eesmärk

Kombinatsioonhajumise nähtusega tutvumine ning kogemuse omandamine kaasaegse Raman-spektromeetriga opereerimiseks ja aine faasikoostise määramiseks saadud Raman-spektrist.

Tööülesanne

Proovi faasikoostise kindlakstegemine Raman-spektri kaudu.

Töövahendid

Raman-spektromeeter Renishaw inVia, mitmesugustest anorgaanilistest ainetest ning nende segudest pressitud tabletid. Faasipuhtad ained (mineraalid) on CaMg(CO₃)₂ (dolomiit), TiO₂ (rutiil), SnO₂ (kassiteriit) ja ZnO.

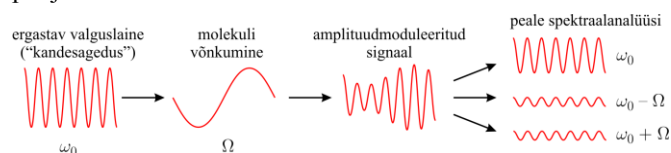
1. Sissejuhatus

Raman- ehk kombinatsioonhajumise efekt ilmneb tüüpiliselt intensiivse monokromaatse valguskiire (näiteks laserkiire) läbiminekul läbipaistvatest keskkondadest, nagu gaasid, lahused ja kristallid. Hoolika spektraalanalüüsiga võib hajunud kiirguse spektris tuvastada lisaks primaarkiirgusele veel täiendavaid ülinõrku (ligikaudu 10⁶ korda nõrgemaid) spektrijooni, mille sagedused ω_k kujutavad endast kombinatsiooni primaarkiirguse sagedusest ω_0 ning molekulide võnkesagedustest Ω_k :

$$\omega_k = \omega_0 \pm \Omega_k \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

Klassikaline mudel põhjendab seda nähtust asjaoluga, et molekuli optiline koste (polariseeritavus) sõltub molekuli hetkelisest tuumakonfiguratsioonist ja järelikult ei ole võnkuva molekuli korral konstant, vaid muutub samas rütmis molekuli võnkumisega. Selle tulemusel tekibki hajunud kiirgusesse algsageduse ja molekuli võnkesageduse kombinatsioon. Kui molekulile langev võrdlemisi suure sagedusega laserkiirgus on peaaegu ideaalne siinuslaine, siis molekulilt hajunud kiirgus on peaaegu seesama siinuslaine, mille amplituud on nõrgalt moduleeritud molekuli võnkesagedusega (joon. 1). Nagu mainitud, on Raman-efekt üldiselt väga nõrk, seega pealiskaudsel vaatlusel nähakse vaid Rayleigh hajumist. Ergastavast kiirgusest väiksema sagedusega ($\omega_0 - \Omega_k$) kiirguse tekkimist nimetatakse

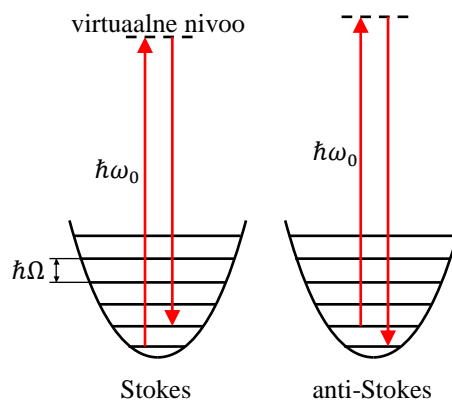
Stokes'i hajumiseks, suurema sagedusega ($\omega_0 + \Omega_k$) kiirguse teket aga anti-Stokes'i hajumiseks. Katse näitab, et Stokes'i kiirgus on märgatavalt tugevam võrreldes anti-Stokes'i kiirgusega, kuid seda klassikaline mudel enam põhjendada ei suuda.



Joonis 1. Raman-hajumise tekkimise lihtsaim klassikaline selgitus.

Rohkem kui kahte aatomit sisaldavatel molekulidel ja enamikel kristallilistel ainetel on rohkem kui üks karakterne võnkesagedus Ω_k . Samas molekuli kõik võnkumised ei pruugi ennast Raman-spektris ilmutada. Molekuli konkreetne võnkemood on Raman-aktiivne eeldusel, et see võnkumine mõjutab molekuli polariseeritavust.

Raman-hajumise elementaarne kvantkäsitlus on samuti lihtne ja selgitab ka mõningaid nüansse, mida klassikaline teooria ei selgita. Raman-hajumise elementaarakt seisneb selles, et ergastava kiirguse foton energiaga $\hbar\omega_0$ neeldub ja praktiliselt samal hetkel tekib hajunud kiirguse foton energiaga $\hbar\omega$. Ilmselt energiavahe $\hbar\omega - \hbar\omega_0$ peab võrduma molekuli enda energia muutusega. Väikese amplituudiga võnkuv molekul kujutab endast harmoonilist kvantostsillaatorit, mille energiaspekter on ekvidistantne sammuga $\hbar\Omega$, kus Ω on võnkesagedus (joon. 2). Ramani nihete $\pm\Omega$ tekkimine vastab sellise ostsillaatori energia muutumisele elementaarse võnkekvaadi $\hbar\Omega$ võrra. Ühtlasi on ka selge, et anti-Stokes'i jooned saavad tekkida vaid siis, kui molekul on alghetkel juba ergastatud seisundis. Seega Stokes'i ja anti-Stokes'i kiirguste intensiivsuste suhte määrab põhiliselt molekuli erinevate energiataseme asustatus, st Boltzmanni tegur $e^{-\hbar\Omega/kT}$. Selles praktikumis piirdume katseseadme iseärasuste tõttu vaid Stokes'i hajumise vaatlemisega.



Joonis 2. Valguse mitte-elastne hajumine molekulilt (harmooniliselt kvantostsillaatorilt), mis võngub sagedusega Ω .

Võttes sagedusskaala nullpunkti primaarsagedusega ω_0 võrdses, saab viimasest sõltumatu skaala hajunud kiirguse sageduse iseloomustamiseks. Sellist skaalat nimetatakse Raman

nihkeks ning esitatakse tüüpiliselt lainearvudes (cm^{-1} ühikutes). Niisiis ergastava laseri lainepikkus λ_0 , hajunud kiirguse lainepikkus λ ning lainearvudes väljendatud Ramani nihe $\Delta\bar{\nu}$ on seotud järgmiselt:

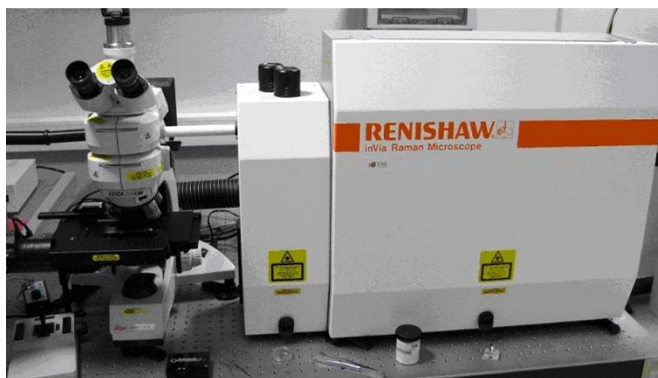
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - \Delta\bar{\nu}$$

Siin Ramani nihke positiivne väärtus ($\Delta\bar{\nu} > 0$) vastab Stokes'i hajumisele.

Raman-spektroskoopia on võrdlemisi universaalne meetod molekulide, kristallide ja nanostruktuuride võnkeseisundite sondeerimiseks. Kuna võnkumised avalduvad kitsaste resonantsidena, mis on igale ainele spetsiifilised, on tegemist selektiivse analüüsimeetodiga. Meetodi rakendatavust piiravad vaid Raman-hajumise väike ristlõige ($\sim 10^{-30} \text{ cm}^2$), mis on mitmeid suurusjärke väiksem Rayleigh hajumise ristlõikest. Selle tõttu Rayleigh hajumine kipub hajumisspektris domineerima. Raman-signaali detekteerimine Rayleigh hajumise taustal nõuab hea tundlikkusega ja suure spektraalse selektiivsusega aparatuuri. Spetsiaalsetele substraatidele paigutatud molekulide Raman-signaali on võimalik ka oluliselt võimendada.

2. Raman-spektromeeter

Käesolevas praktikumis teostatavad mõõtmised viiakse läbi kommertsiaalse Raman-spektromeetriga Renishaw inVia (vt joonis 3). Seade koosneb kolmest suuremast komponendist: mikroskoobist, spektromeetrist ja laserist. Kuigi mikroskoop ei ole Raman-spektri mõõtmise seisukohalt tingimata tarvilik, võimaldab see uurida mikroskoopilisi ainekoguseid ja tänu suure apertuurarvuga objektiivide kasutamisele saavutada maksimaalse tundlikkuse hajunud kiirguse kogumisel. Objektiiviga tekitatav suur kiirustihedus võib aidata ka alla suruda Raman-hajumisega konkureerivat fluorestsentsi, sest Raman-signaal kasvab proportsionaalselt laseri intensiivsusega, aga fluorestsents küllastub piisavalt suurte kiirustihedustel.

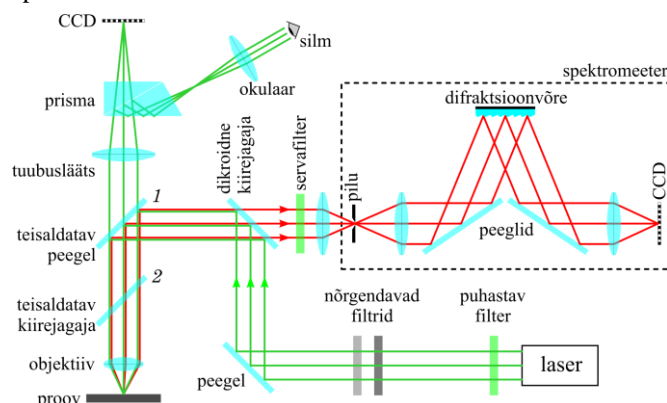


Joonis 3. Kasutatav Raman-spektromeeter. Vasakul on mikroskoop, paremal on spektromeeter. Valik lasereid paikneb spektromeetri taga.

2.1. Seadme optiline skeem

Seadme optilise skeemi põhiosad on kujutatud joonisel 4. Laser genereerib üheaegselt mitmel lainepikkusel, seetõttu laserkiir suunatakse esmalt läbi filtri, mis eemaldab kõik kiirguskomponendid peale peamise kiirgusjoone, mida kasutatakse Raman-hajumise ergutamiseks. Lisaks on võimalik laserkiire teele asetada rida valgustnõrgendavaid filtreid, sest täisvõimsusega laserkiire fokuseerimine mikronisuursele pinnale võib mõningaid uurimisobjekte kahjustada. Edasi

juhatakse laserkiir dikroidsele kiirejagajale, mis peegeldab efektiivselt laseri lainepikkusel kuid lubab läbi Raman-hajunud kiirguse (kuigi viimane on spektraalselt väga lähedal laseri lainepikkusele). Kiirejagajalt peegeldunud laserkiir suunatakse teisaldatava peegli abil mikroskoobi optilisele teljele ja sealt edasi fokuseeritakse objektiivi abil proovi pinnale. Samast punktist tagasihajunud Raman-kiirgus liigub tagasi vastupidisel suunal ja läbib dikroidse kiirejagaja. Viimane üksinda ei pruugi olla piisavalt efektiivne Rayleigh kiirguse eemaldamiseks, seetõttu järgneb sellele järsk servafilter (kõrgpääsfilter) laserkiirguse täiendavaks blokeerimiseks. Sellisel viisil puhastatud Raman-kiirgus fokuseeritakse spektromeetri sisendpilule. Tegemist on võrespektrograafiga, kuid erinevalt üldotstarbelistest spektraalseadmetest kasutatakse siin kiirguse kollimeerimiseks/fokuseerimiseks nõguspeeglite asemel läätsi, sest kuna Raman-hajunud kiirguse lainepikkus jääb üldiselt üsna lähedale laseri lainepikkusele, siis spektromeetrit läbiv kiirgus on ikkagi peaaegu monokromaatne, mille tõttu läätsedega on võimalik suurema täpsusega kiirgust fokuseerida ja saavutada seeläbi suurem efektiivsus ja spektraallahutus. Läätsed on vahetatavad ja valitakse vastavalt kasutatava laseri lainepikkusele (läätsede fookuskaugus sõltub veidi lainepikkusest). Spektraalseadme väljundis on tundlik jahutatud sensoriga CCD kaamera, mis võimaldab spektri ilma skaneerimata registreerida. Samas on võimalik suuremate spektraalvahemike katmiseks mõõta spektrit ka skaneerivas režiimis.



Joonis 4. Raman-spektromeetri optiline skeem.

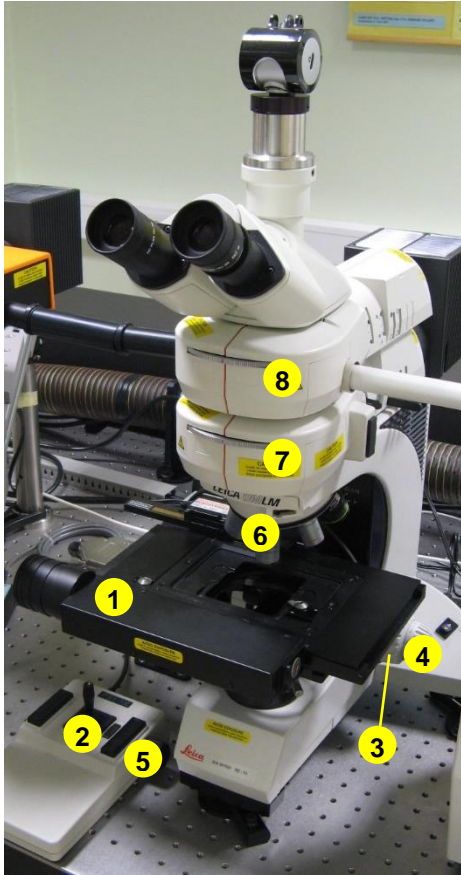
Selleks, et kasutada mikroskoopi tavavaatluseks valge valgustusega, eemaldatakse laserkiirt mikroskoobi teljele suunav peegel **1** ning asetatakse selle asemel optilisele teljele poolläbilaskev peegel **2**, mis suunab halogeenlambi kiirguse uurimisobjektile (kasutatakse vaid pealtvalgustamist kuna enamis uurimisobjekte ei pruugi olla läbipaistvad). Prisma toimib samuti poolläbilaskva elemendina võimaldades kujutist samaaegselt jälgida nii silmaga läbi okulaari kui ka videokaamera vahendusel.

Teisaldatav peegel **1** ei ole siiski päris 100%-lise efektiivsusega ja laseb väikese osa tagasihajunud intensiivsest laserkiirgusest läbi. Kui objekt on fookuses siis videokaamera kujutisel (või ka palja silmaga läbi okulaari vaadates) on näha hele täpp tumedal taustal vaatevälja keskel. Selle täpi suuruse järgi saab suure täpsusega kontrollida mikroskoobi fokuseeritust.

2.2. Mikroskoobi käsitsemine

Mikroskoobi ülevaade on toodud joonisel 5. Mikroskoobi esemelaud **1** on kõigis suundades nihutatav samm-mootori-

tega. Horisontaaltasandis liigutamist kontrollitakse juhtkangiga **2**. Vertikaalsiis saab esemelauda kiiresti (jämedalt) liigutada nupuga **3**, peenreguleerimine toimub kas nupuga **4** või **5**. Väikese suuredusega objektiivi korral piisab sageli jämereguleerimise täpsusest. Proovi vahetamise ajaks nihutatakse esemelaud objektiivist piisavale kaugusele ja vajadusel ka horisontaaltasandis ettepoole. Proov tõstetakse pintsettide abil mikroskoobi alusklaasile, viimane paigutub kindlasse positsiooni esemelaul.



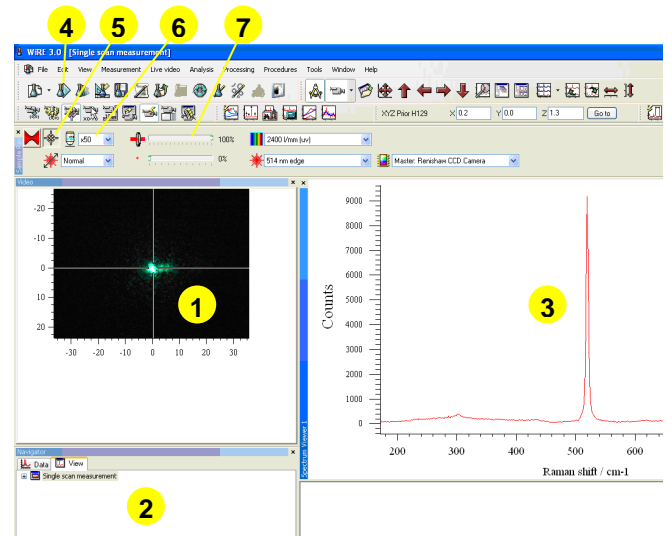
Joonis 5: Mikroskoobi juhtelemendid. (1) Esemelaud; (2) juhtkang esemelaua nihutamiseks horisontaaltasandis; (3) fookuse jämereguleerimine; (4,5) fookuse peenreguleerimine; (6) revolver objektiividega; (7) trummel valge pealtvalgustuse sisse/väljalülitamiseks; (8) trummel laserkiire sisse/väljalülitamiseks.

Objektile fookuseerimine toimub üldjuhul etapiviisilisel alustades kõige väiksema suuredusega objektiivist, sest suure suureduse ja apertuurarvuga objektiivide töökaugus on all 1 mm. Selline protseduur eeldab mõistagi, et kõik objektiivid komplektis on parfokaalsed (st objektiivide ümberlülitamisel kujutis jääb enam-vähem teravaks). Antud töös piirdatakse lihtsuse huvides vaid 20× suuredusega ja pika töökaugusega (~10 mm) objektiivi kasutamisega.

Halogeenlambi kiirguse suunamiseks objektile tuleb ülemine trummel (**8**) seada asendisse 2 ja alumine trummel (**7**) asendisse 1. (Ülemine trummel kontrollib optilisel skeemil (joonis 4) näidatud teisaldatavat peeglit **1**, alumine trummel aga kiirejagajat **2**.) Seevastu Raman-signaali registreerimiseks tuleb halogeenlambi valgustus kõrvaldada (alumine trummel asendisse 2) ja suunata objektile laserkiir (ülemine trummel asendisse 1). Fookuseerituse täpsust saab seejärel kontrollida lasertäpi teravuse järgi arvuti ekraanil kuvataval videopildil.

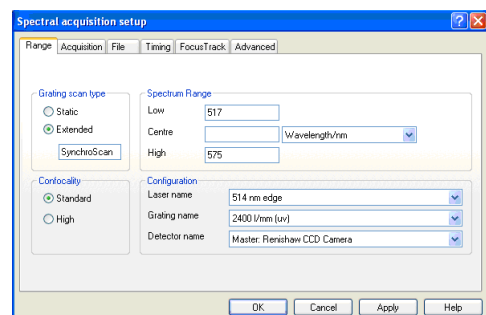
2.3. Mõõteprogrammi kasutamine

Renishaw Raman-spektromeetrit juhitakse Windowsi rakendusega WiRE (joonis 6).



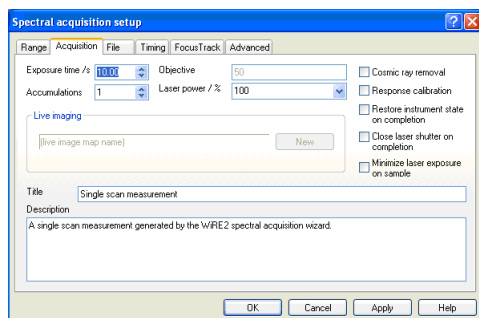
Joonis 6: Raman-spektromeetri juhtprogramm. (1) Videopilt proovist, hetkel kuvatud fookuseeritud lasertäpp; (2) programmi mälus olevate spektrite loend; (3) graafik mõõdetud spektritega; (4) mõõtmise käivitamine; (5) laserkiire katiku kontrollimine; (6) objektiivi suuredus, määrab videopildi mõõtkava; (7) laserkiire intensiivsuse (nõrgendavate filtrite) kontrollimine.


Enne kui on võimalik spektri mõõtmine käivitada, tuleb defineerida uus mõõtmisrežiim (**Measurement ▶ New ▶ Spectral acquisition**). Avaneb mitmeleheline dialoog kõigi vajalike parameetrite sättemiseks. Spektromeetri mõõtepiirkond määratakse ära esimesel lehel **Range** (järgmine joonis). Sõltuvalt sellest, kui pikas spektraalvahemikus on tarvis spektrit mõõta, on valida kahe skaneerimisrežiimi (**Grating scan type**) vahel. Valiku **Static** korral on võre asend fikseeritud ja spektri ulatus on määratud sellega, mis mahub korraga CCD sensori peale. Pikema spektraalvahemiku katmiseks tuleb valida **Extended** režiim ja määrata kõrvalolevates lahtrites (**Spectrum range**) spektri alguse ja lõpu koordinaadid. Sel juhul kombineeritakse („õmmeldakse“ kokku) CCD signaalid võre erinevate lähedaste asendite korral nii et saadakse lõpuks üks suure ulatusega spekter. Spektraalmuutujana võib kasutada nii Raman-nihet (**Wavenumber**) kui ka lainepikkust (**Wavelength**). Õppetstarbel me mõõdame selles praktikumis spektreid vaid absoluutses (lainepikkuste) skaalas ning Ramani skaalas spektri arvutamine jääb koduseks ülesandeks.



Paneelil **Acquisition** valitakse CCD kaamera sätteid ja laseri intensiivsus. Väljale **Exposure time** tuleb sisestada ekspositsiooniaeg, st ajavahemik, mille jooksul kaamera sensorit valgustatakse. Kui akumulatsioonide arv (**Accumulations**) on suurem kui üks, siis teostatakse mitu järjestikust eksponeerimist ja nende vältel kogutud signaalid summeeritakse. Selline protseduur on tarvilik selleks, et vältida kaamera CCD

sensori üleküllastust, mis kaasneks ekspositsioonija piiramatul pikendamisel. Kui ei ole tingimata vajadust ülihea signaal-müra suhte järgi, siis piisab ka ühest mõõtmistsüklist. Väljal **Laser power** kuvatut väärtus näitab seda, mitu protsenti laserkiire täisvõimsusest suunatakse objekti peale.



Mõõtmine käivitatakse peaknas vajutusega nupule . Kui soovitakse mõõtmisvärteid muuta, ei ole vajadust tekitada uut mõõtmisakent, vaid piisab olemasoleva mõõtmisrežiimi parameetrite muutmisest **Measurements ▶ Setup Measurement**.

Viimati mõõdetud spekter on vaikimisi aktiivne ja selle saab salvestada käsuga **File ▶ Save As**. Andmed tuleb salvestada tekstiformaadis. Saadud failis on esimeses tulpas lainepikkus nanomeetrites ning teises intensiivsus suhtelistes ühikutes.

3. Ohutustehnilised nõuded

- Seadet tohib käivitada ja välja lülitada ainult juhendaja.
- Väلتige otsese või peegeldunud laserkiirguse sattumist silma!

4. Töö käik

1. Aparaadid seab töökorda juhendaja.
2. Koos juhendajaga vaadatakse üle süsteemi põhisõlmed ja valguse liikumise teekond.
3. Tuntud Raman-spektrit andva testobjektina (mida hiljem kasutatakse ka spektraalkoordinaadi kalibreerimiseks) mõdetakse räni, mille ainsa tugeva Raman-aktiivse võnkemoodi sagedus on teadaolevalt 520 cm^{-1} . See ja kõik järgnevad spektrid tuleb registreerida lainepikkuste skaalas. Teades et laseri lainepikkus on $514,5\text{ nm}$, arvutage räni Raman-piigile vastav lainepikkus (Stokes'i hajumise jaoks) ja registreerige spekter tsentreerituna leitud lainepikkusel. Skaneerimist antud üksiku Raman-piigi registreerimiseks tarvis ei lähe. Spekter tuleb salvestada edasiseks analüüsiks tekstiformaadis.
4. Igale tudengile antakse mõõta komplekt aineid, mis on pressitud tableti kujul. Mõõdetakse teadaolevate faasipuhaste võrdlusmaterjalide ning nendest valmistatud tundmatu faasi-koostisega proovi spektrid. Hajumisspekter tuleb registreerida spektraaldiapasoonis $517\text{--}575\text{ nm}$ (selleks on tarvis skaneerivat režiimi). Seejuures eksponeerimisaeg võiks jääda kuni mõnekümne sekundi kanti sõltuvana signaali tugevusest. Mõne materjali puhul võib signaali tugevus detektori küllastada, sest skaneeriva režiimi puhul ei saa eksponeerimisaega vähendada alla 10 s . Sel juhul tuleks vähendada laserkiire intensiivsust. Kõik saadud spektrid tuleb salvestada, märkides üles (näiteks failinimesse) ka mõõtmistingimused (ekspositsioonijaeg ja laseri suhteline võimsus).

5. Andmete töötlemine ja protokollivormistamine

Protokoll tuleb esitada PDF-faili kujul või paberandjal. Kasutage läbivalt üht ja sama hästiloetavat šrifti jm vormindussätteid nii tekstis, valemites kui ka graafikutes. Kõik üksteisega võrreldavad graafikud olgu sama suurusega ja nende spektraalskaala sama ulatusega. Iga arvutuse juures tuua koos selgitustega vajalikud valemid. Sobivate alapealkirjade all tuua välja järgmised etapid:

1. Esmalt tuleb kõik mõõdetud spektrid konverteerida Ramani nihke skaalasse. Üldjuhul ei saa eeldada, et spektrometri lainepikkuste skaala on päris täpne. Kuid teades et laseri lainepikkus on $514,5\text{ nm}$ ning testobjekti (räni) Raman-piigi sagedus peab olema 520 cm^{-1} , leidke sobilik lainepikkuse parandus $\Delta\lambda$, mis tuleb liita mõõdetud lainepikkusele korrektse lainepikkuse saamiseks. Viimast võtke arvesse kõikide mõõdetud ainete Raman-spektri arvutamisel.

2. Esitage protokollis kõigi mõõdetud Raman-spektrite graafikud. Kõigi puhaste faaside korral märkige graafikule vastava aine nimetus ja kontrollige andmete õigsust kasutades internetis leiduvaid Raman-spektrite andmebaase [1, 2, 3].

3. Teostage tundmatu koostisega proovi kvalitatiivne analüüs, näidates karaktersete Raman-piikide esinemise või puudumise kaudu, milliseid kristallifaase näidis võiks sisaldada.

4. Viimase etapina teostage tundmatu koostisega proovi kvantitatiivne analüüs. Esmalt tuleb kõigi puhaste faaside spektrid intensiivsuse mõttes taandada identsetele mõõtmistingimustele, st samale ekspositsioonijale ja laseri intensiivsusele. Olles vastavad koefitsiendid määratud (graafikuid pole uuesti mõtet esitada), püüdke tundmatu proovi spekter reprodutseerida, kombineerides sobilike kaaludega kõikide puhaste faaside spektrid. Põhimõtteliselt saaks vastavad koefitsiendid konkreetse matemaatilise võttega, mis annaks parima tulemuse vähimruutude mõttes [4], aga antud juhul piisab täiesti kui sobitada vastavad kaalud silma järgi katseeksituse meetodil.

5. Eeldame, et saadud kaalud kirjeldavad erinevate faaside sisaldust ruumala järgi. Leidke selle põhjal kõigi komponentide sisaldused massiprotsentides. Ainete tihedused leiab internetist (soovitav on kasutada kõikide ainete jaoks üht ja sama allikat, nt vastavaid Wikipedia artikleid).

Protokoll tuleb saata praktikumi juhendajale aadressil laurits.puust@ut.ee.

Viited

- [1] <http://ruff.info>
- [2] http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/E_index.html
- [3] http://www.dst.unisi.it/geofluids/raman/spectrum_frame.htm
- [4] <http://kodu.ut.ee/~kiisk/beer-anal.pdf>