

Vibračná spektroskopia je založená na interakcii svetla s vibrujúcimi väzbami skúmanej látky.

Ramanova spektroskopia

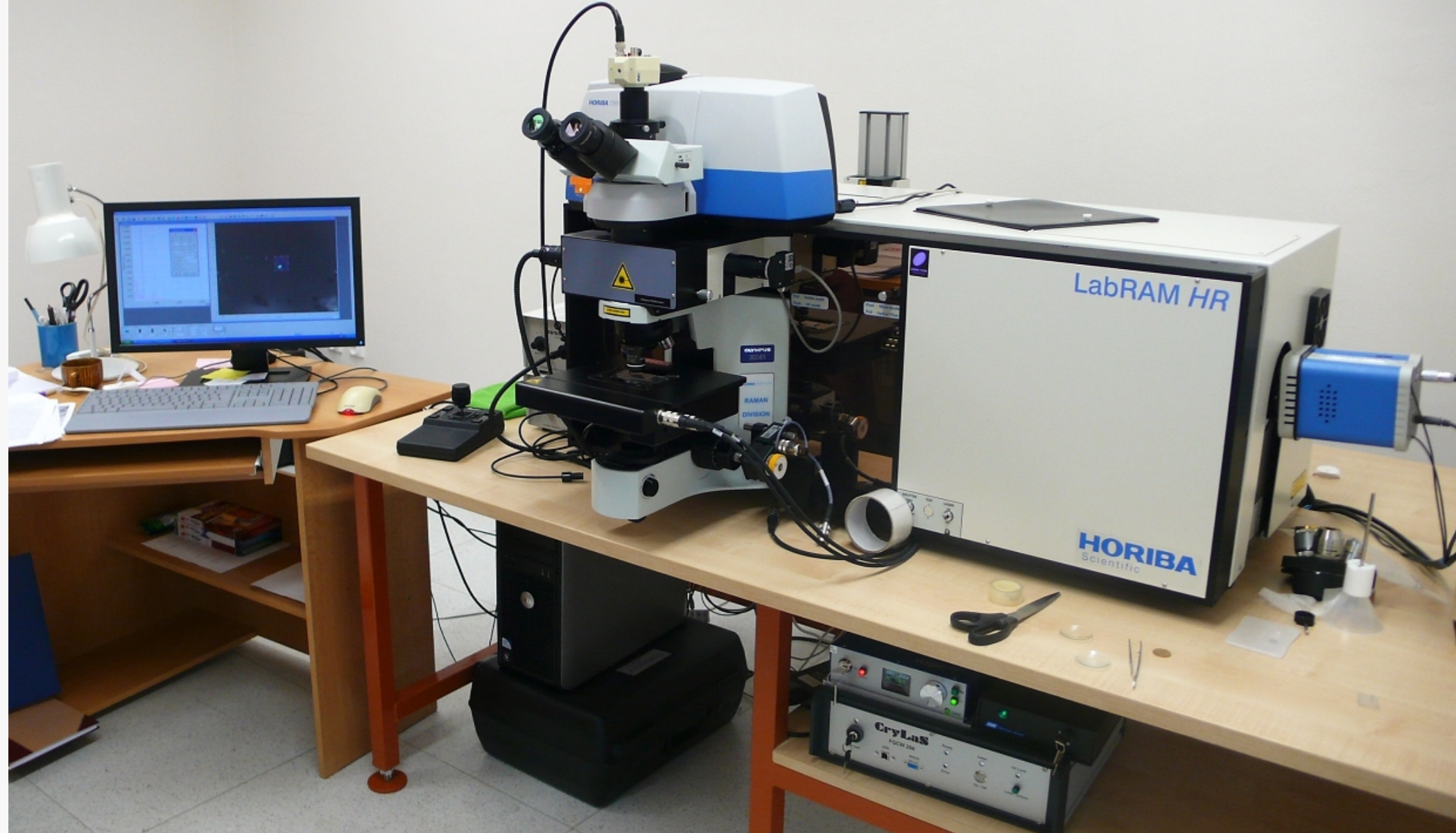
nepružný rozptyl monochromatického žiarenia

Vibrujúca väzba absorbuje dopadajúci fotón, zrýchli svoj vibračný pohyb, a pri návrate do základnej vibračnej frekvencie vyžiari fotón INEJ vlnovej dĺžky než dopadajúci. Ich rozdiel je Ramanov posun. Meria sa spektrum Ramanovho posunu pri monochromatickej excitácii laserom.

Prístroj LabRamHR 800 verzia UV-VIS-NIR

- Ramanova a infračervená mikroanalýza na jednom optickom mikroskope, z toho istého miesta na vzorke
- poskytuje informácie o molekulovej a kryštálovej štruktúre látok
- umožňuje nedeštruktívne mikroanalýzy s rozlíšením 1 μm laterálne a 1,5 μm hĺbkovo.
- dáva na výber z troch difrakčných mriežok (600/mm, 1800/mm, 3600/mm), ktoré umožňujú voľbu medzi väčšou rýchlosťou analýzy alebo vyšším spektrálnym rozlíšením
- dáva na výber z troch laserových zdrojov (UV 266 nm, zelený 532 nm, červený 633 nm) a umožňuje sa tak vyhnúť spektrálnej oblasti s vysokou fotoluminiscenciou, ktorá zastiera Ramanovský signál
- konfokálna optika
- meranie FTIR spektier v odrazenom móde je možné v rozsahu 600-4000 cm^{-1}

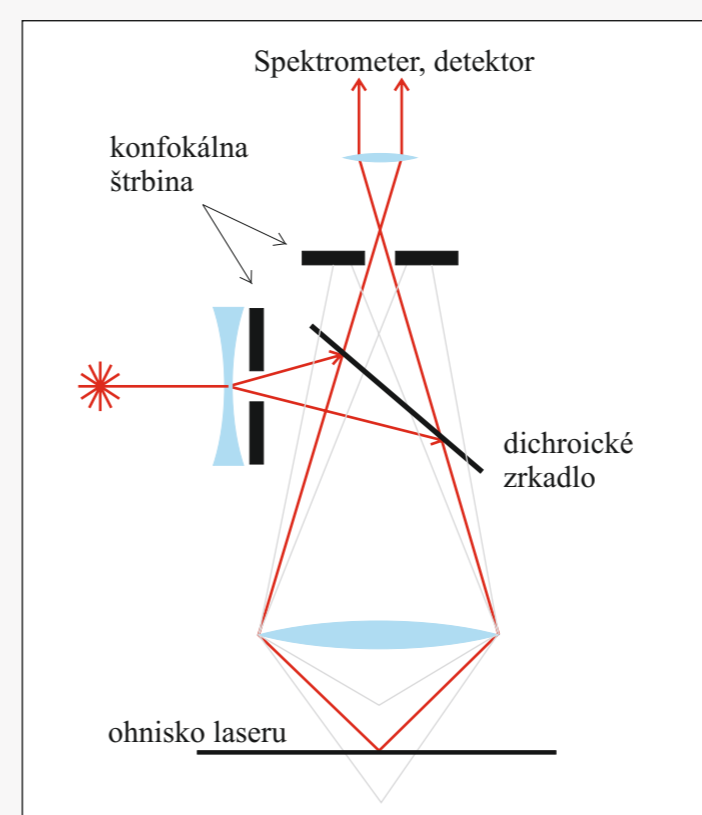
LabRAM-HR 800 (HORIBA JOBIN-YVON), UV-VIS-NIR verzia



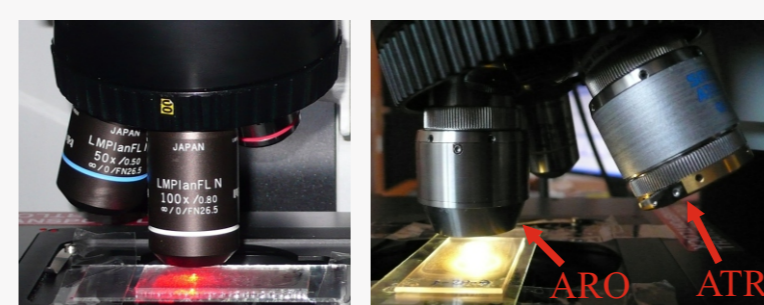
Infračervená spektroskopia

absorpcia polychromatického žiarenia

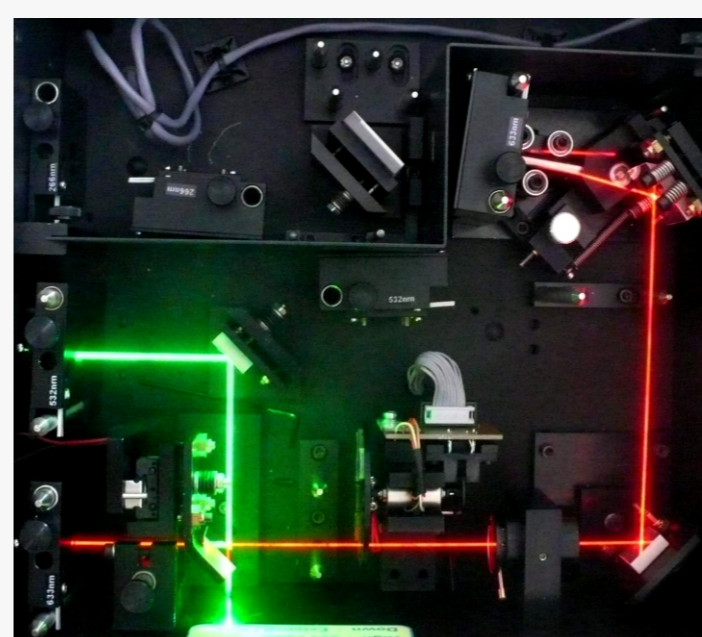
Meria sa absorpcia IČ žiarenia na vibrujúcej väzbe. Intenzita absorpcie je daná zmenou dipólového momentu molekuly / funkčnej skupiny pri interakcii s elektrickým vektorom žiarenia.



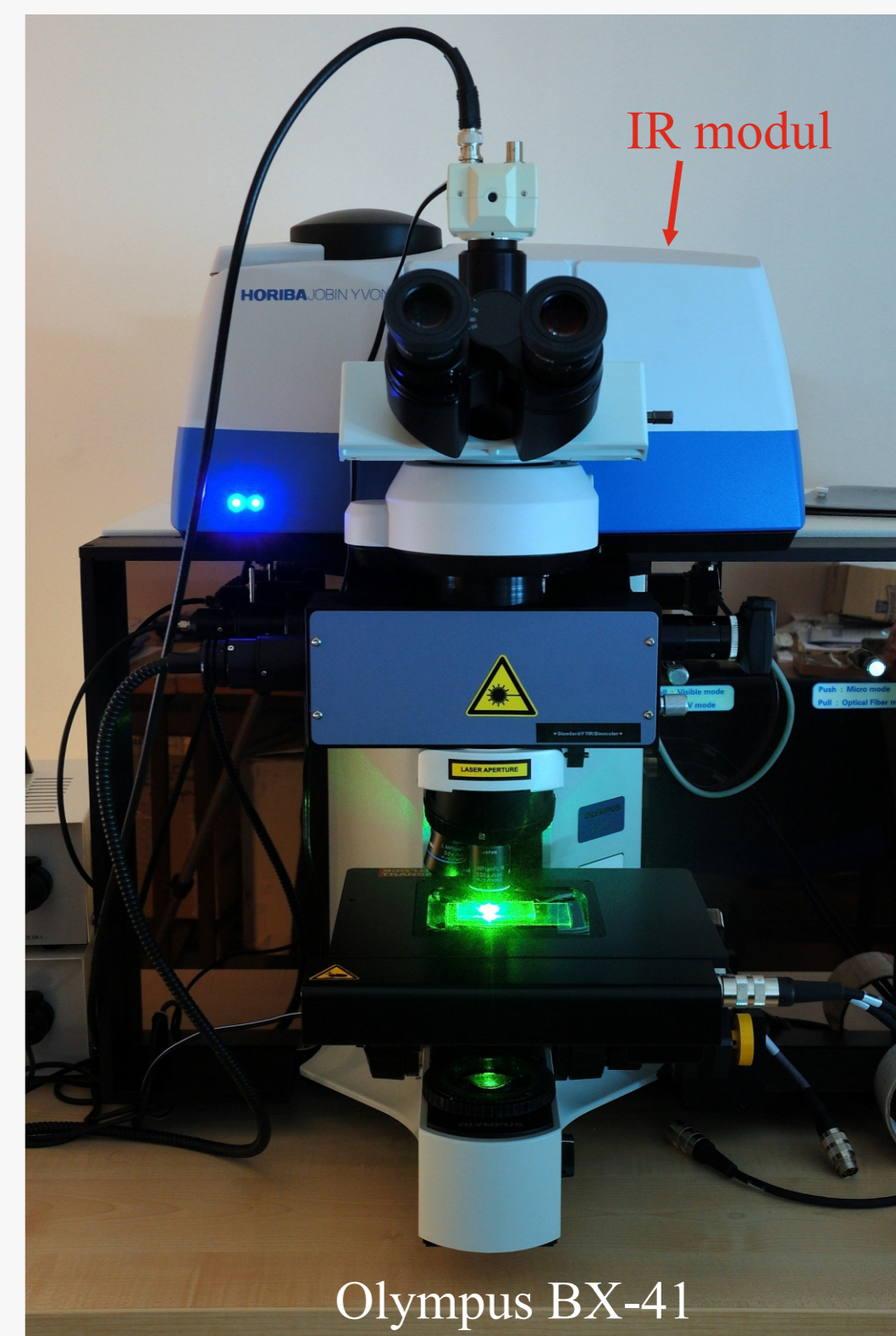
Konfokálna optika prepúšťa iba signál z ohniska laseru pomocou štrbín umiestnených v ohniskách laseru a obrazu. Nežiadúci signál je štrbinou blokovaný. Nastavením priemeru štrbiny upravujeme hĺbku ostrosti, z ktorej je čítaná spektrálna informácia.



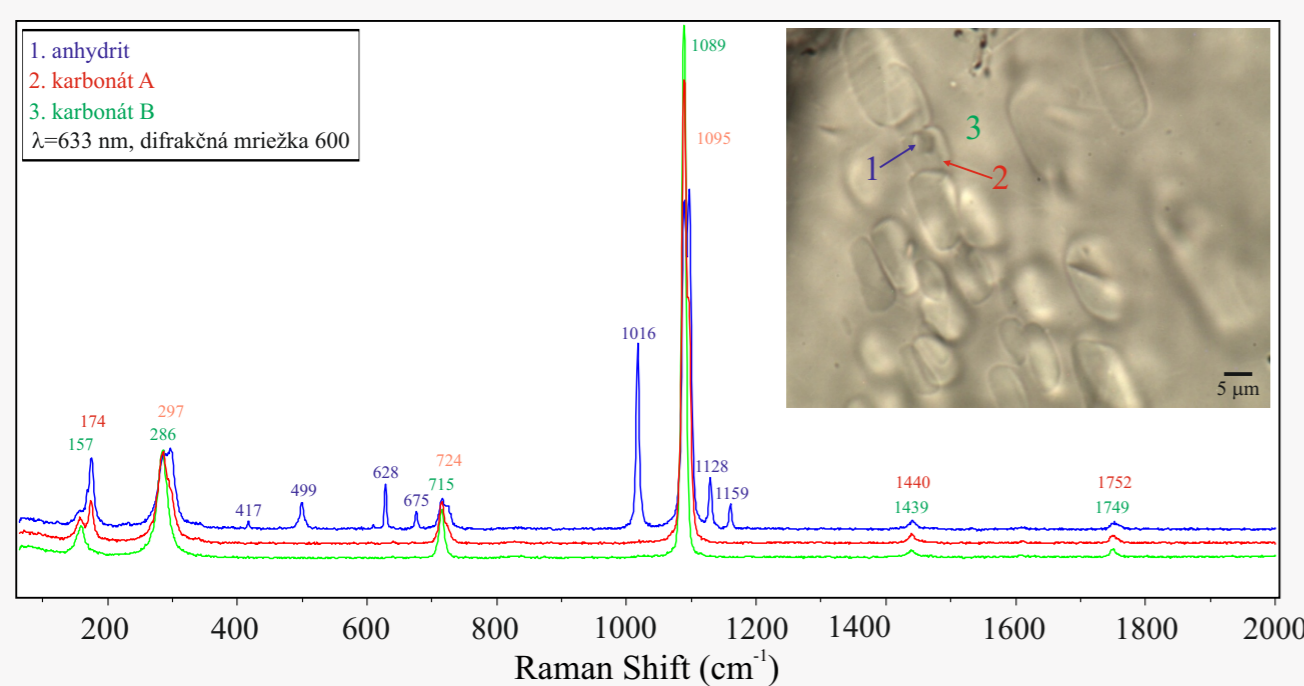
Objektívy používané pre snímání Ramanových (100x, WD: 3,4 mm) a FTIR spektier (ARO, ATR).



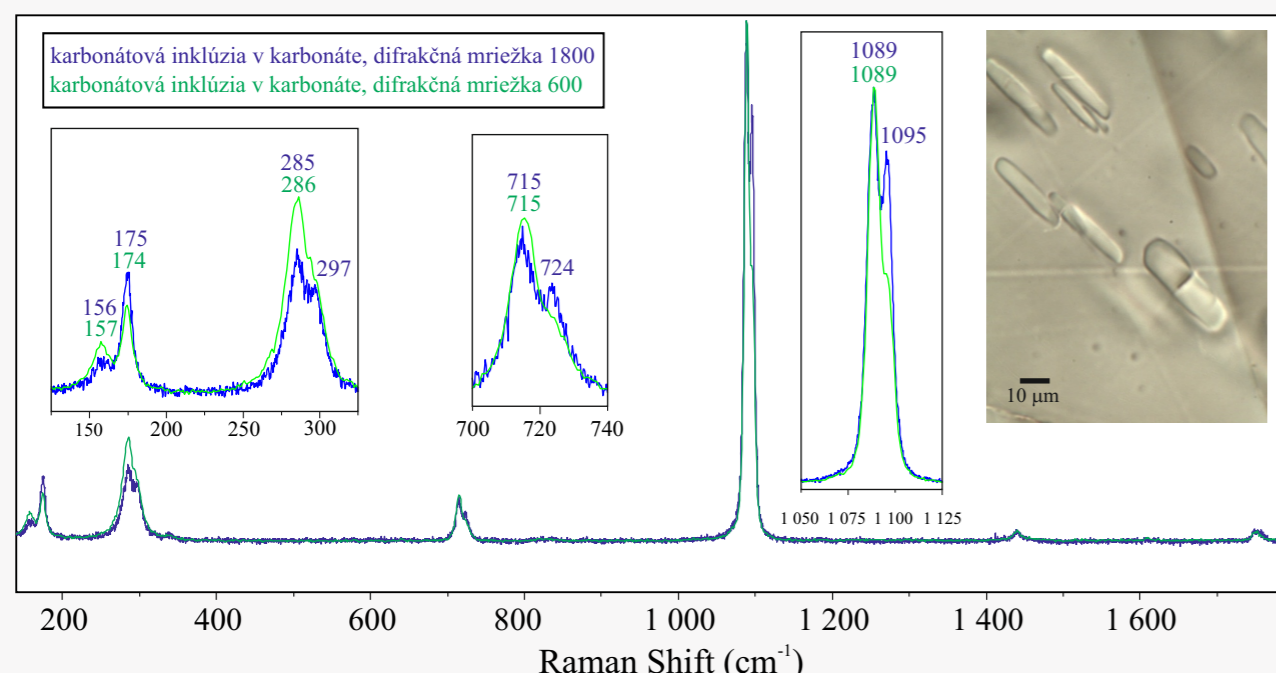
Dráhy laserových lúčov. V zobrazenom nastavení dopadá na vzorku červený laser.



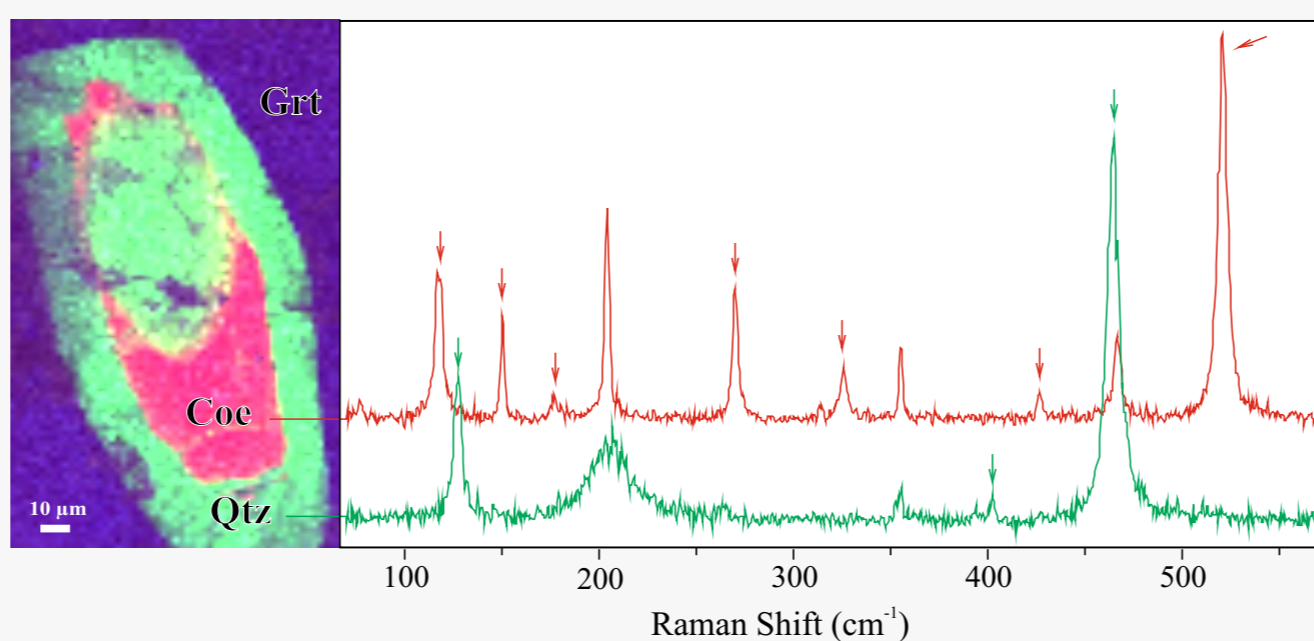
Olympus BX-41



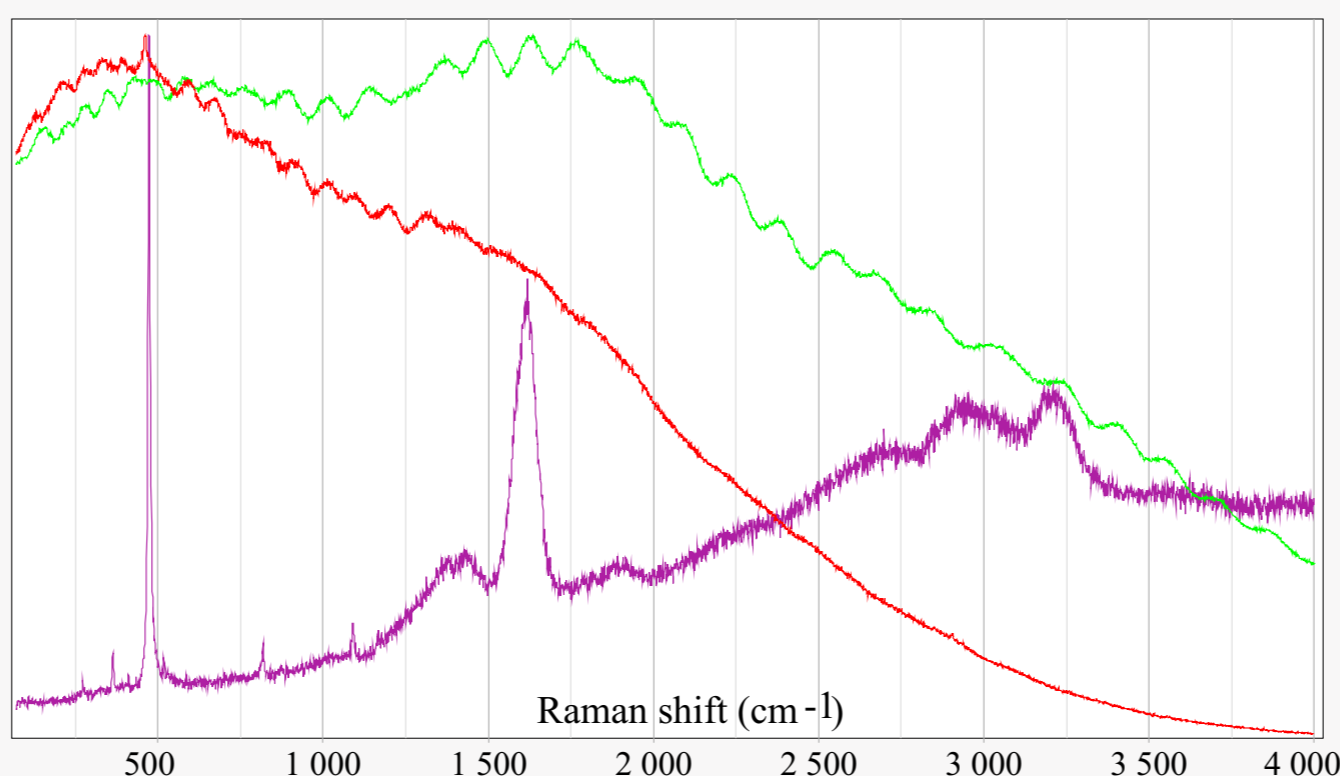
Princíp konfokality umožňuje snímať veľmi malé objekty ($X \mu\text{m}$). Privretím konfokálnej štrbiny sa eliminuje signál nepochádzajúci z ohniska laseru. Využitím tohto princípu bola dokázaná prítomnosť niekoľkých anhydritových inklúzií v dolomite a početných dolomitových inklúzií v kalcite, ktoré vznikli pri dekompresii z ultravysokotlakového prostredia (karbonatitová hornina, príkrov Tromsø, Nórsko).



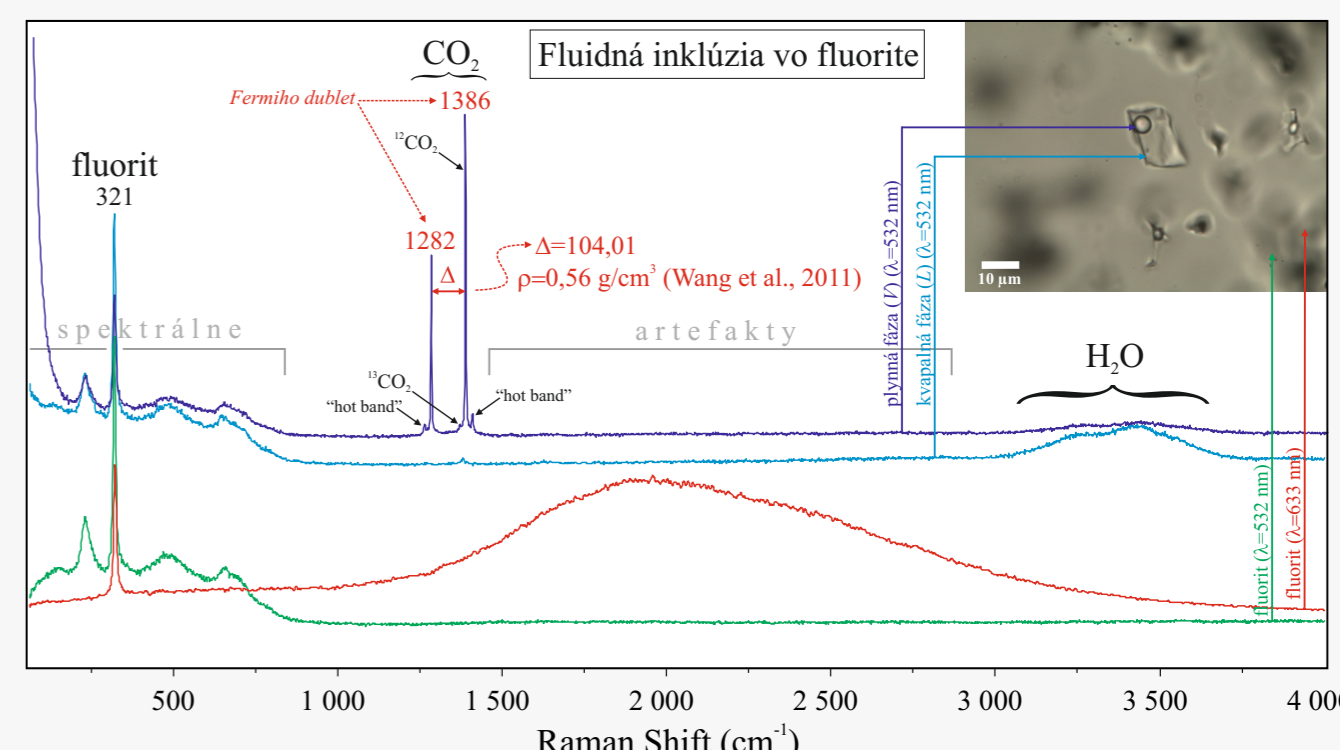
Porovnanie Ramanovských spektier získaných pomocou rôznych difrakčných mriežok. Zatiaľ čo pri použití mriežky 600 (vrypov na mm, zelené spektrum) spektrá dvoch karbonátov takmer spĺývajú, pri použití mriežky 1800 (vrypov na mm, modré spektrum) sú zreteľne oddelené (karbonatitová hornina, príkrov Tromsø, Nórsko).



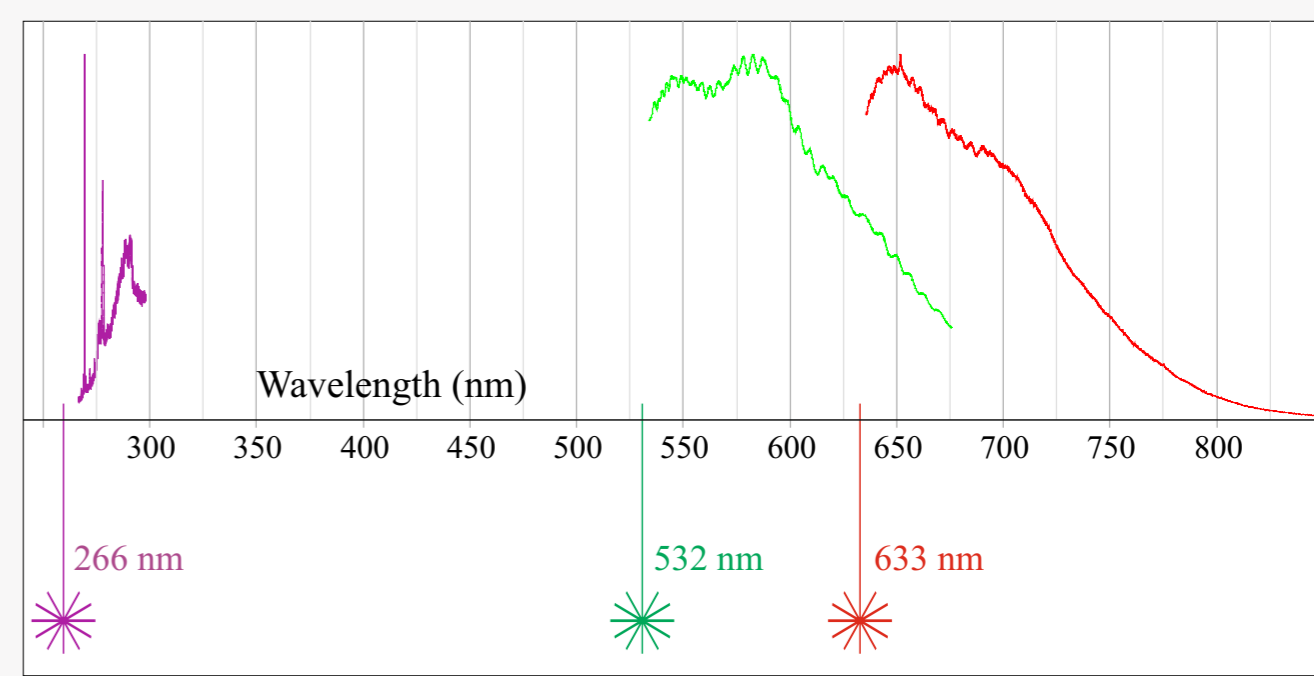
Minerály rovnakého zloženia s odlišnou kryštálovou mriežkou (štruktúrne polymorfy) je možné odlíšiť vibračnou spektroskopiou. Kremeň (trigonálny SiO_2), z metapelitov eklogitovej fácie má v jadre zachovaný coesit (tetragonálny SiO_2), ktorý je stabilný pri tlakoch >20 kbar (hĺbka 70 km). Textúrne vzťahy sú zobrazené v hyperspektrálnej mape získanej rastrovým zosnímaním 5580 spektier s krokom 2 μm . Každý bod mapy obsahuje editovateľné



Ramanovská emisia kvapalných uhlíkovdioxidov vo fluidnej inklúzii je pri červenej a zelenej excitácii (532 a 633 nm) úplne prekrytá fluorescenciou. Pri použití ultrafialového zdroja (266 nm) však fluorescencia ostáva vo viditeľnej oblasti a Ramanovský signál je od nej úplne oddelený. Porovnanie relatívnych vlnočtov (na obrázku vľavo) a vlnovej dĺžky (na obrázku vpravo).



Ramanovské spektrum 2-fázovej fluidnej inklúzie vo fluorite. Hostiteľský minerál bol zosnímaný pri dvoch vlnových dĺžkach (λ : 532 a 633 nm, zelené a červené spektrum), čím sa vylúčili spektrálne artefakty, pravdepodobne fluorescencia. Pri snímání fluidnej inklúzie (modré spektrá) bola privretá konfokálna štrbina pre zoslabenie signálu fluoritu. V plynnej fáze (V) fluidnej inklúzie dominuje CO_2 , prejavujúce sa tzv. Fermiho dubletom. Vzdialenosť medzi pásmi dubletu závisí od hustoty CO_2 . V spektre kvapalnej fázy (L) vidieť vibrácie vody.



SPRACOVALI: J. Luptáková, S. Milovská