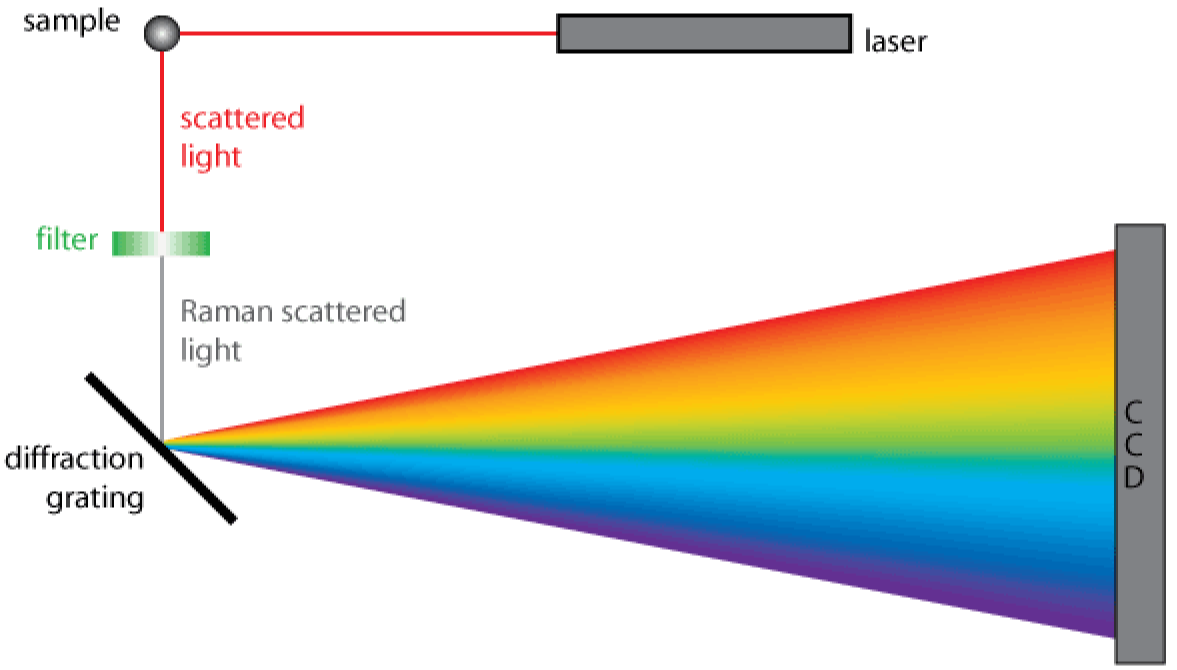
Raman Spectroscopy



October 23, 2009

Lambda Ray Co., Ltd.

Why Raman?

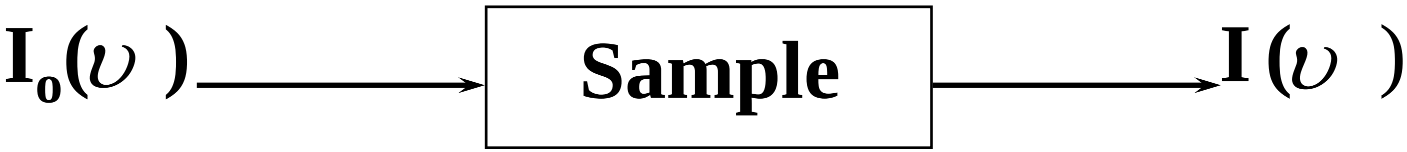
1. IR과 함께 화합물의 구조를 직접 알수 있는 최고의 분석 수단
   - 화합물의 Finger print

2. 측정 가능 시료 크기에 있어서는 최고의 수단
   - 분자 내 결합 에너지를 측정할 수 있는 가장 짧은 파장을 빛을 사용

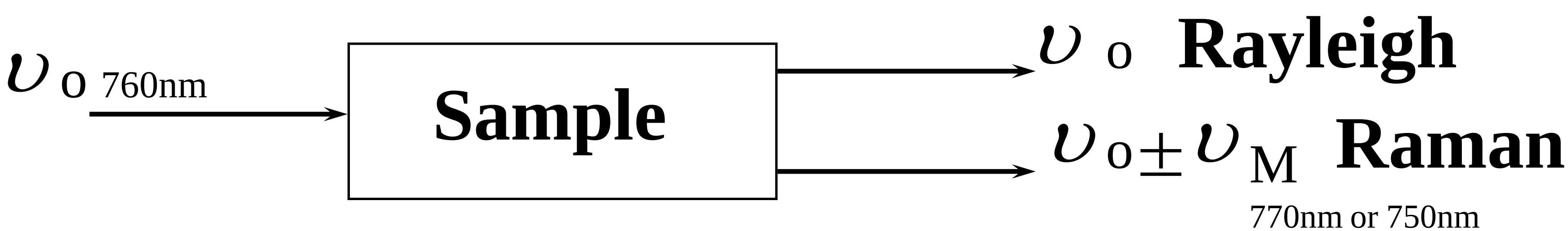
2. Material의 한계 극복(유리 등 투명 소재 window)

Vibrational spectroscopy

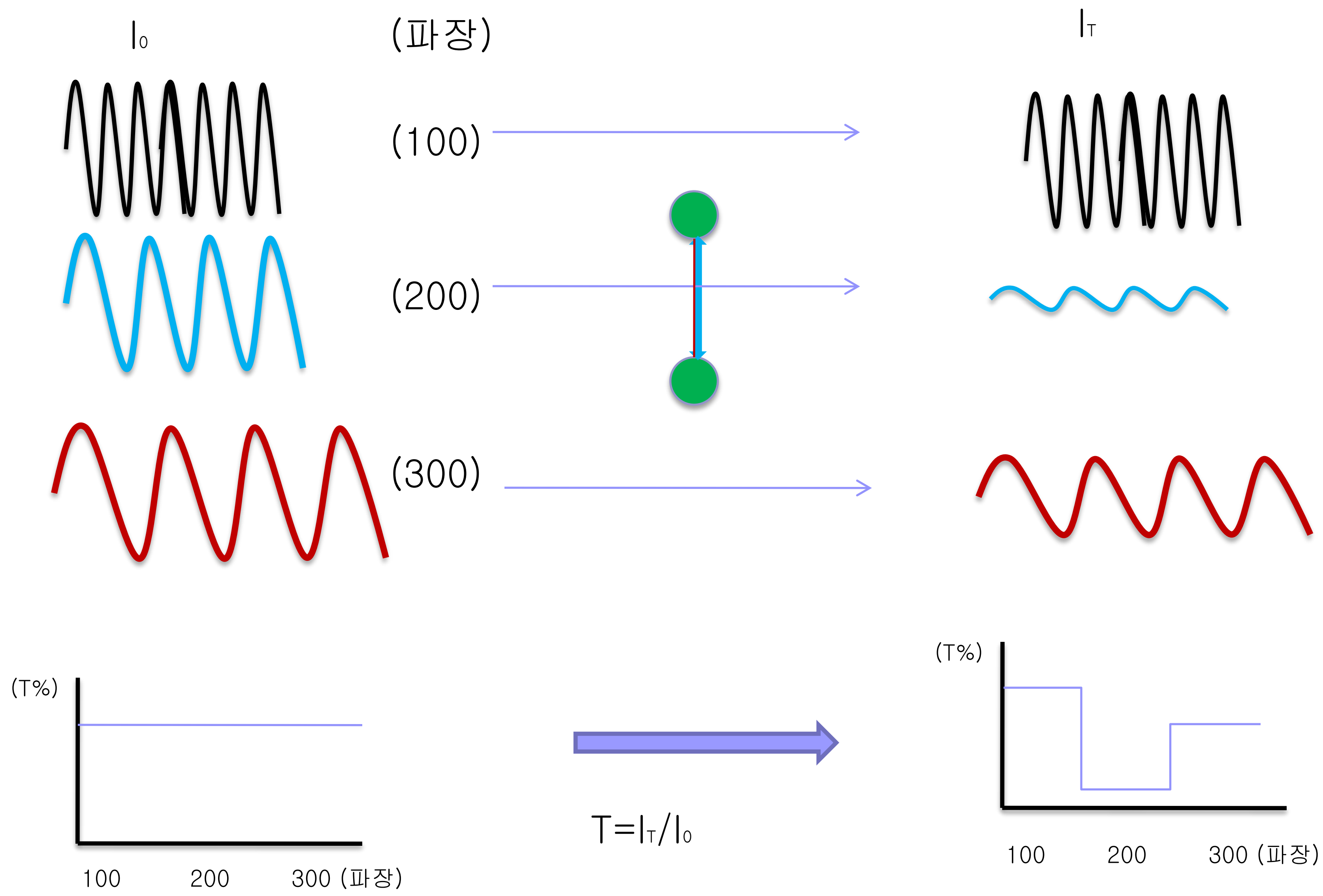
Abs. spectroscopy (특정파장의 흡광)



Raman Spectroscopy (산란)

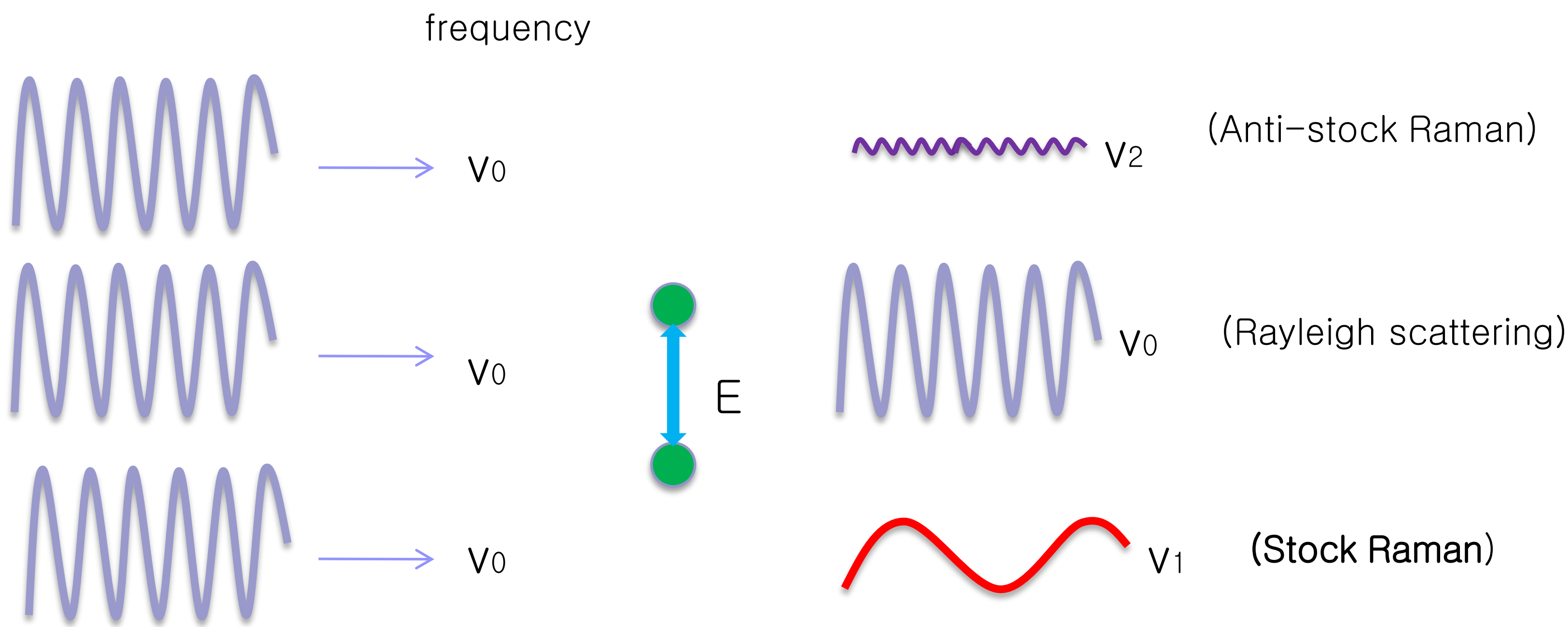


(Abs. Spectroscopy)



Raman Spectroscopy

(Mono chromatic Laser)



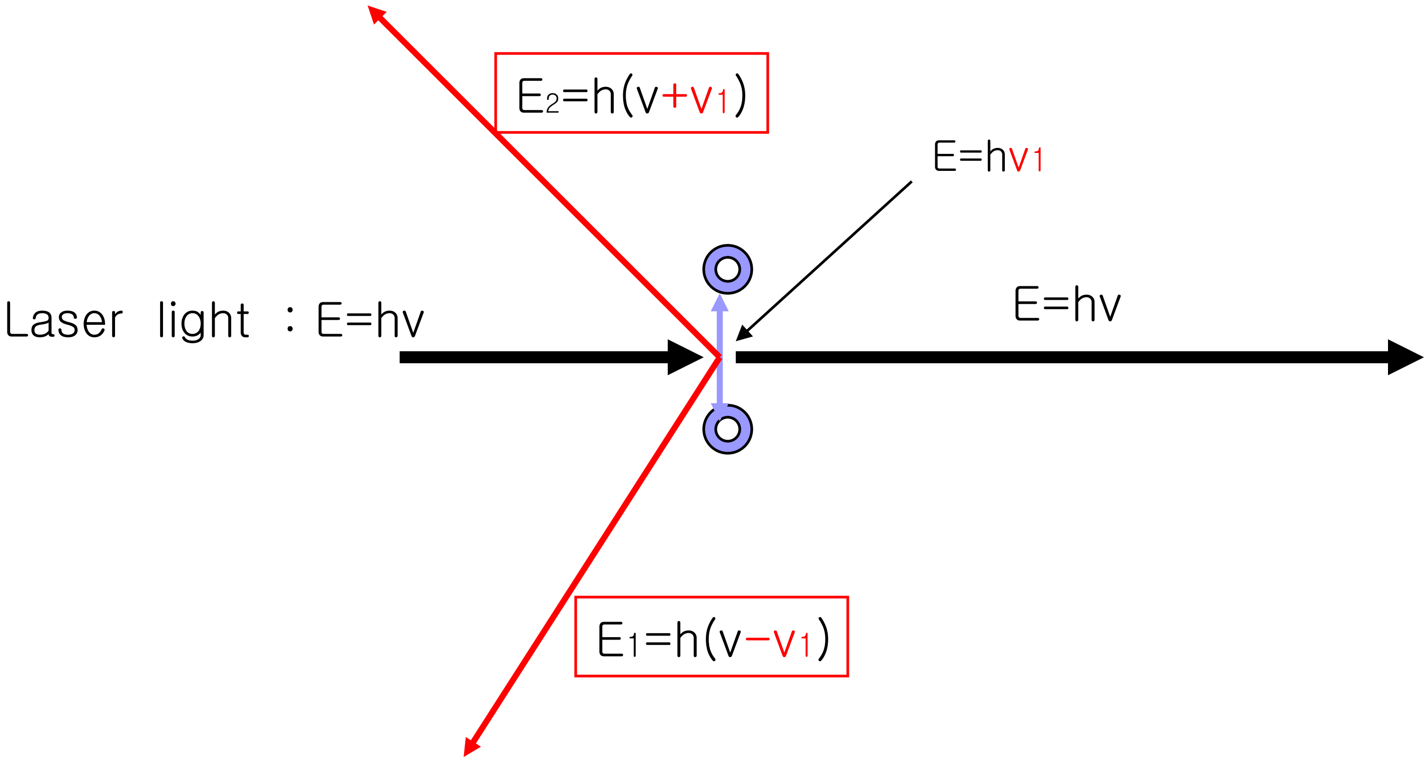
Raman shift = $\nu_0 - \nu_1 = w$: IR peak 위치와 동일

분자 진동 에너지 $E = hw = h(\nu_0 - \nu_1) = h(\nu_2 - \nu_0)$

By Boltzmann distribution, Anti-S<<Stock line intensity

What is Raman?

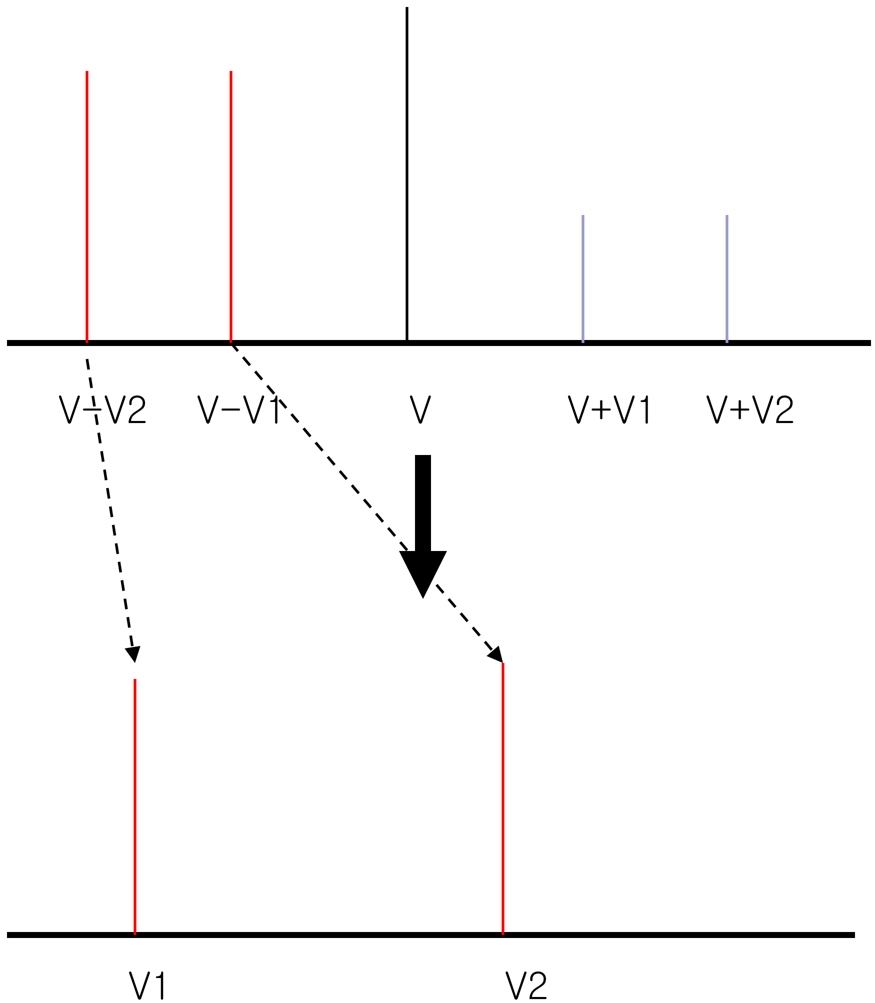
: 입사광의 일부가 분자 운동 에너지 만큼 분자 결합에 에너지를 주거나 받아 파장이 변하게 됨 => Raman shift



Lambda Ray

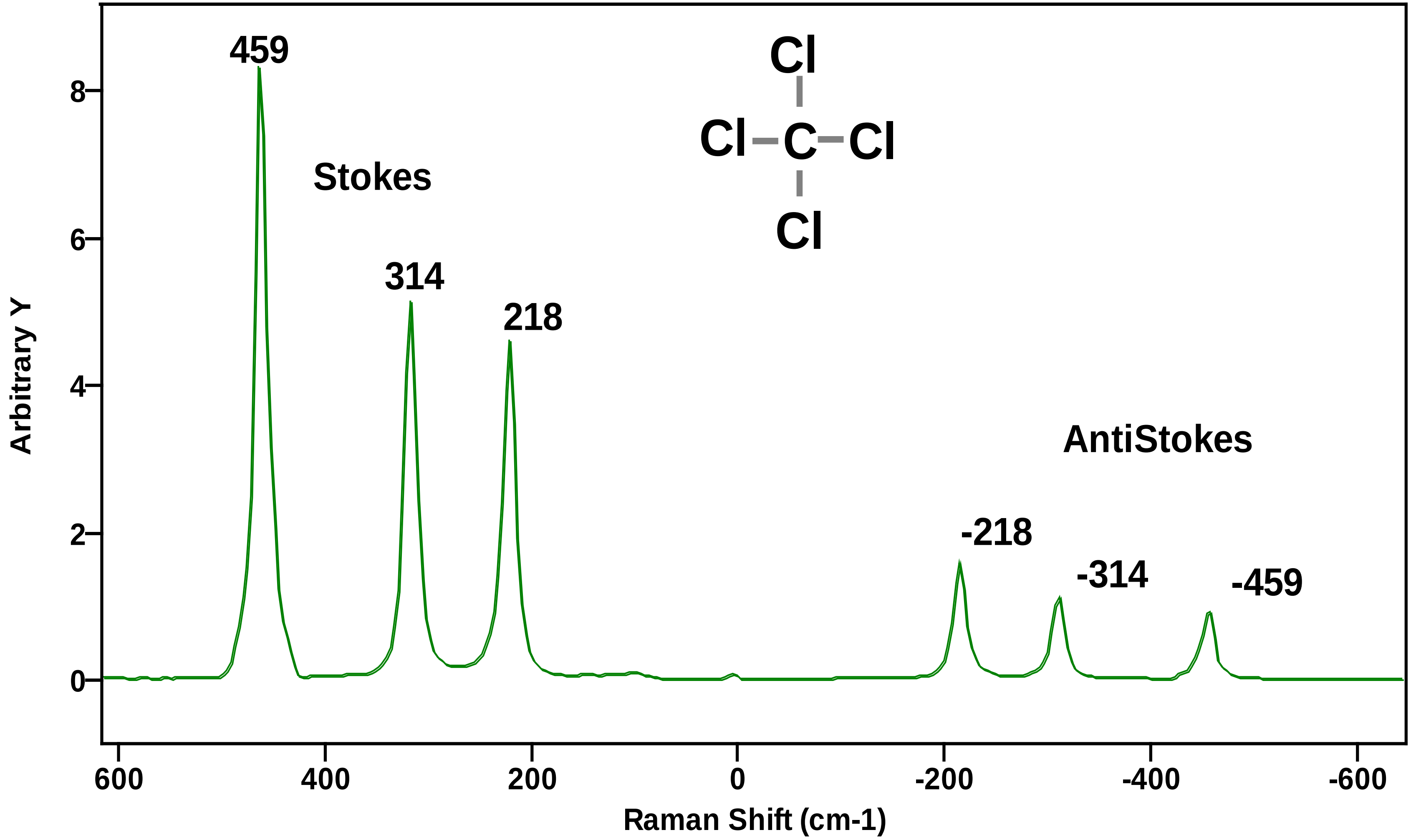
측정 과정

측정치: 가시광 대역



변환치: IR대역

Stocks



459
314
218
Stokes
Cl
Cl C Cl
Cl
AntiStokes
-218
-314
-459
Arbitrary Y
8
6
4
2
0
600
400
200
0
-200
-400
-600
Raman Shift (cm-1)

Lambda Ray

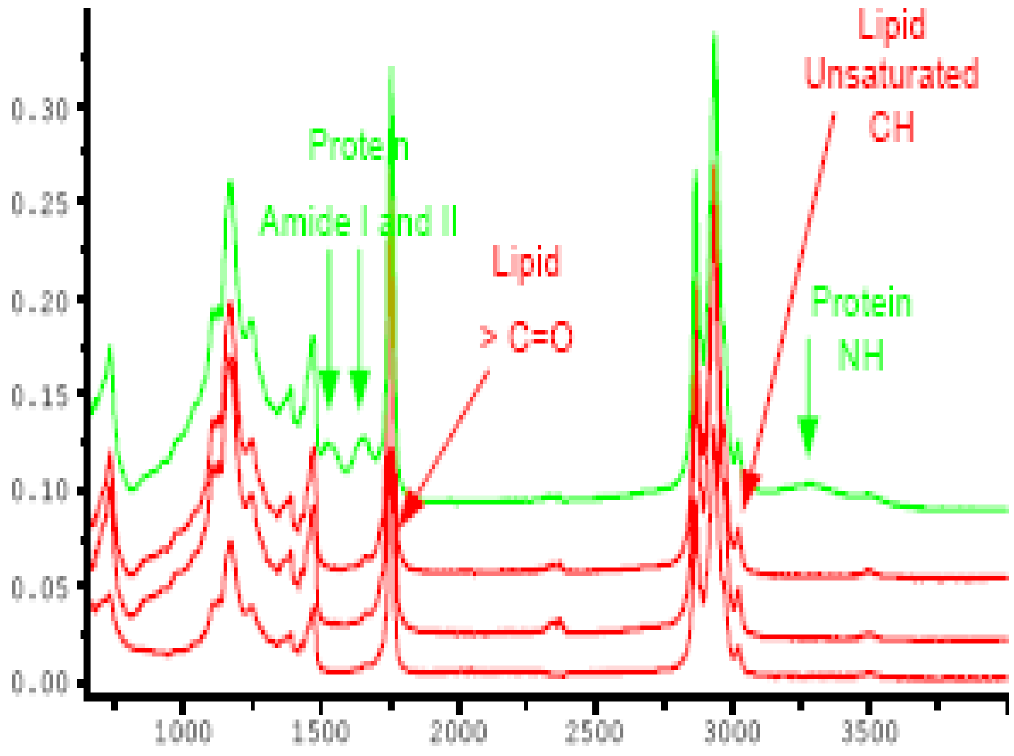
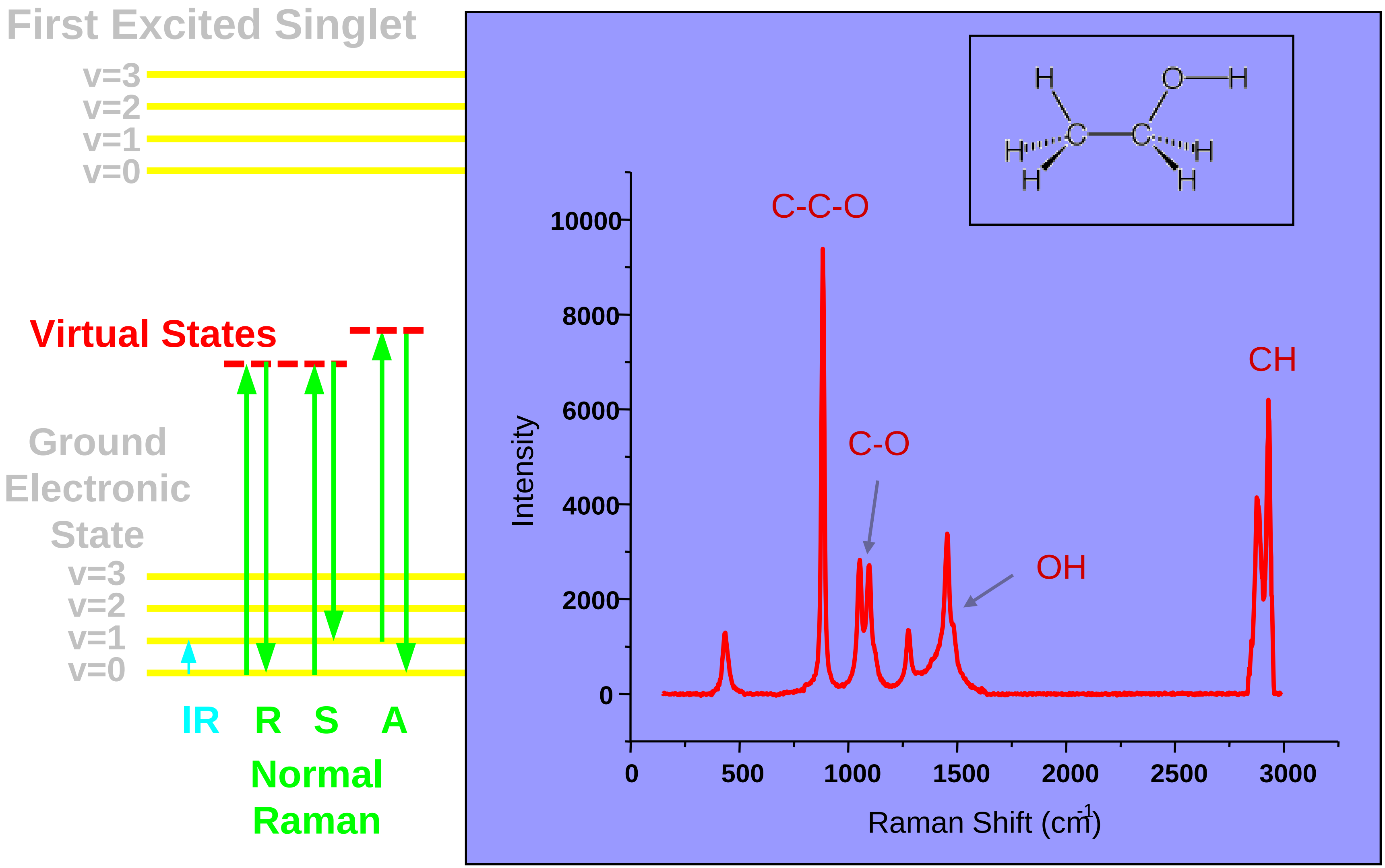


Figure 1: ATR FTIR spectra recorded from a Wild type mouse fed a High fat Diet.



First Excited Singlet
v=3
v=2
v=1
v=0
Virtual States
Ground
Electronic
State
v=3
v=2
v=1
v=0
IR
R
S
A
Normal
Raman
H
O
H
H
C
C
H
H
H
C-C-O
C-O
OH
CH
Intensity
10000
8000
6000
4000
2000
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
Raman Shift (cm-1)

Origin of spectral signal

IR (적외선 흡수)

- molecular vibrations and rotations (complementary)
- 비대칭 모드
- intensity proportional to change in dipole moments
  (쌍극자 운동에 의한 Absorption)
  ; O-H, C=O, P=O, S=O, NO2

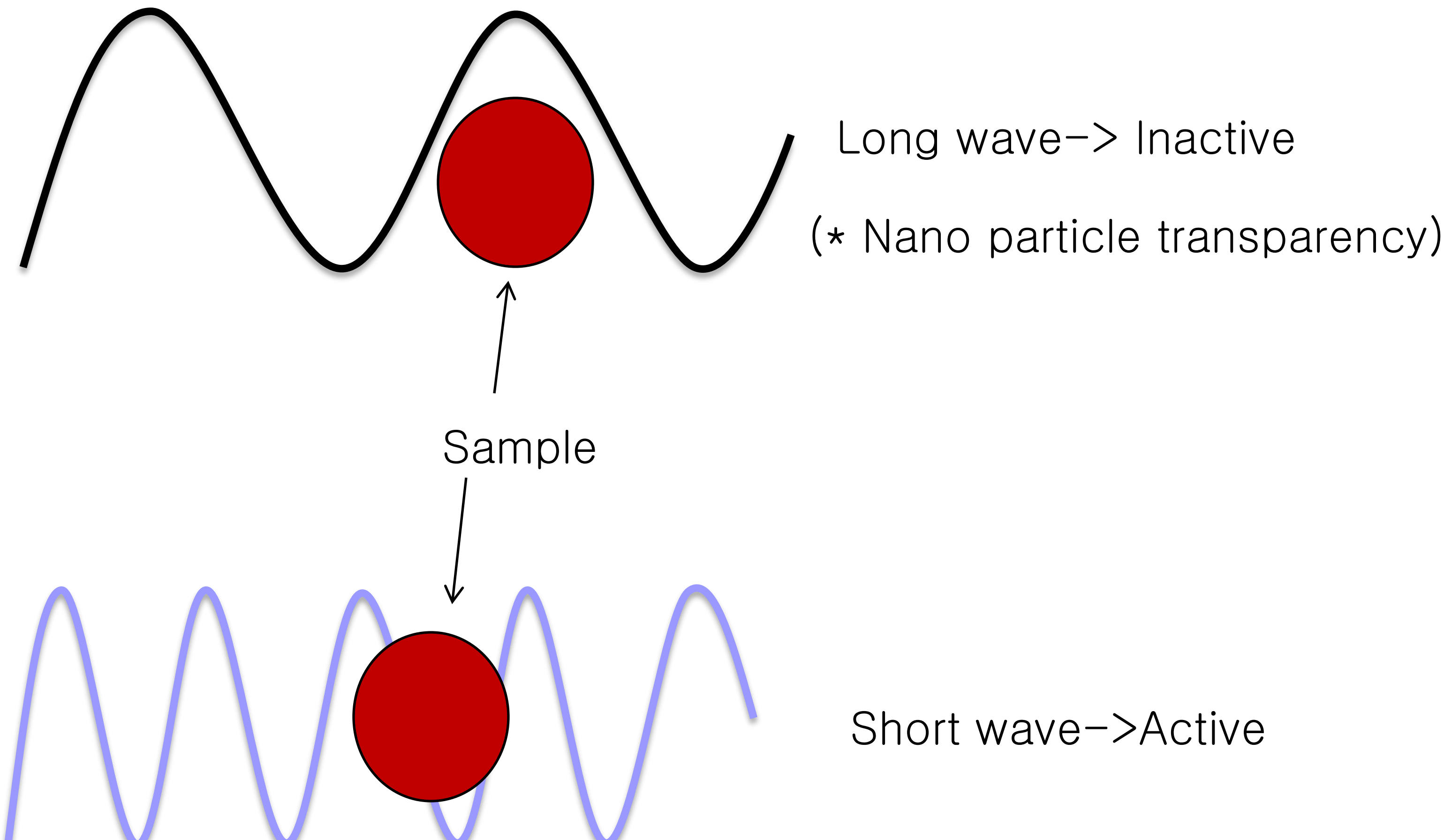
Raman (산란)

- molecular vibrations and rotations (complementary)
- 대칭,비대칭 모드
- intensity proportional to change in molecular polarizability (분극성, Scattering)
  ; C-S, S-S, C-C, O-O, N-N, C=C, -CN

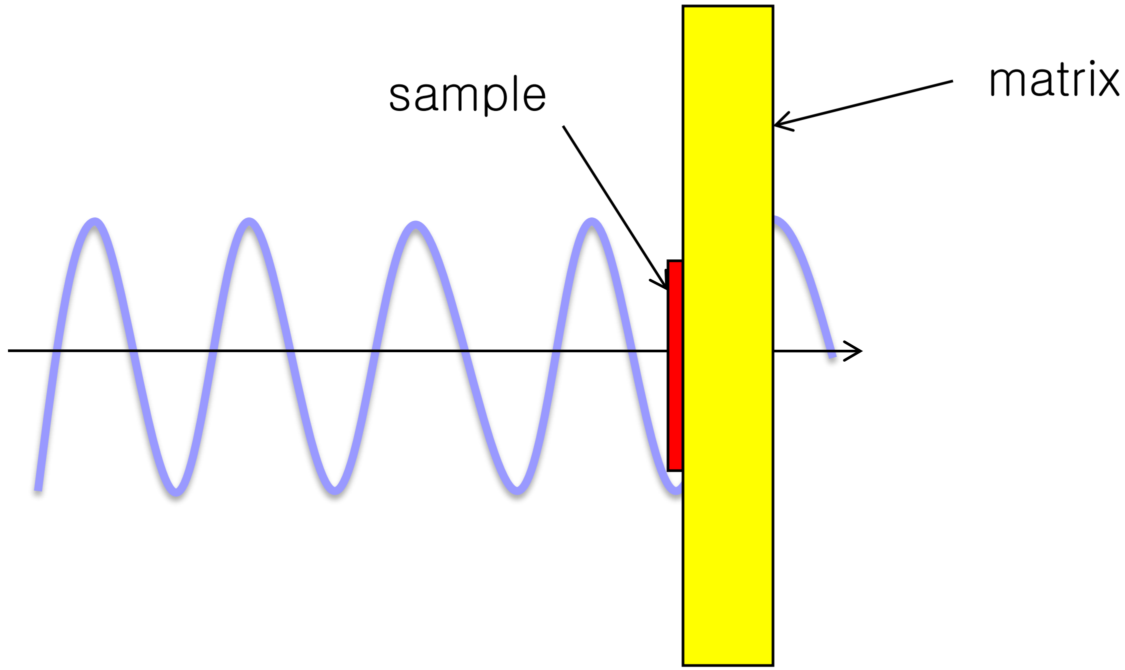
Advantages of Raman spectroscopy

- 투과가 아닌 반사 산란을 측정하므로 측정 가능한 시료 상태의 한계를 확장 (가시 광이 투과되는 모든 시료 용기 사용 가능)
- IR 과 동일 대역의 Peak 중 IR에 inactive 한 dipole moment 불편 운동 Peak 도 측정 (C=C, Aromatic에 특히 고감도)
- 간편한 sample 전 처리
- Mid-IR 뿐만 아니라 Far-IR대 영역의 측정이 용이하므로 무기물 및 촉매 분석이 편리
- IR 보다 단파장 빛인 단색 Visible laser의 사용으로 Microscope에서 공간 분해 능이 높아 IR 보다 작은 시료의 측정이 가능

Why short wavelength is better for small sample ?



Why short wavelength is better for small sample ?



Penetration depth=F(wave length, incident angle, n1/n2)

Short wave-> Small P. depth ->Can reduce matrix effect

Effect of Laser excitation wavelength

- Raman intensity = $1/\lambda^4$
- Fluorescence resulting from electronic absorption
- Sample Heating

Near-IR FT-Raman

- Weaker Signal
- Fluorescence uncommon
- Disadvantage for Micro-Raman

UV, Visible Dispersive Raman

- Stronger signal
- Fluorescence more common
- Advantage for Micro-Raman

방법 간 비교

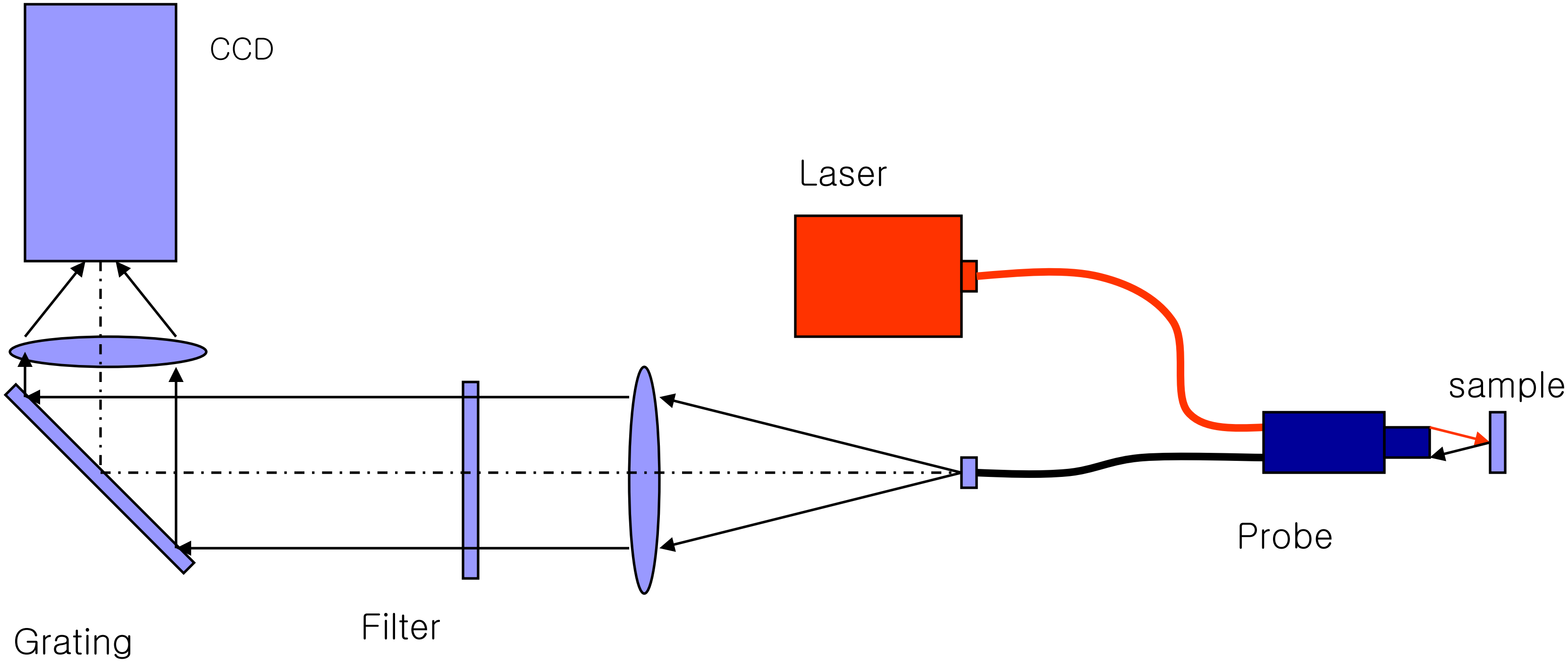
(기본 원리)

	광원	측정대역,방법	Scan속도	비교
Raman	Laser (UV, Vis, IR)	Far~Near IR Wavelength shift	Max. 100ms	-시료에 따라 laser 종류 선택 -강한 beam power -광대역 측정 -시료의 다양성 -반사법이 양호
FT-IR	Ceramic	Mid-IR Absorption	Max. 50ms	-소재의 제약(mid-IR 투과재만 사용 가능) -투과법이 양호
Near IR	W-lamp	Near-IR Absorption	Min	-측정 시간 길다 -약한 beam power -투과법이 양호

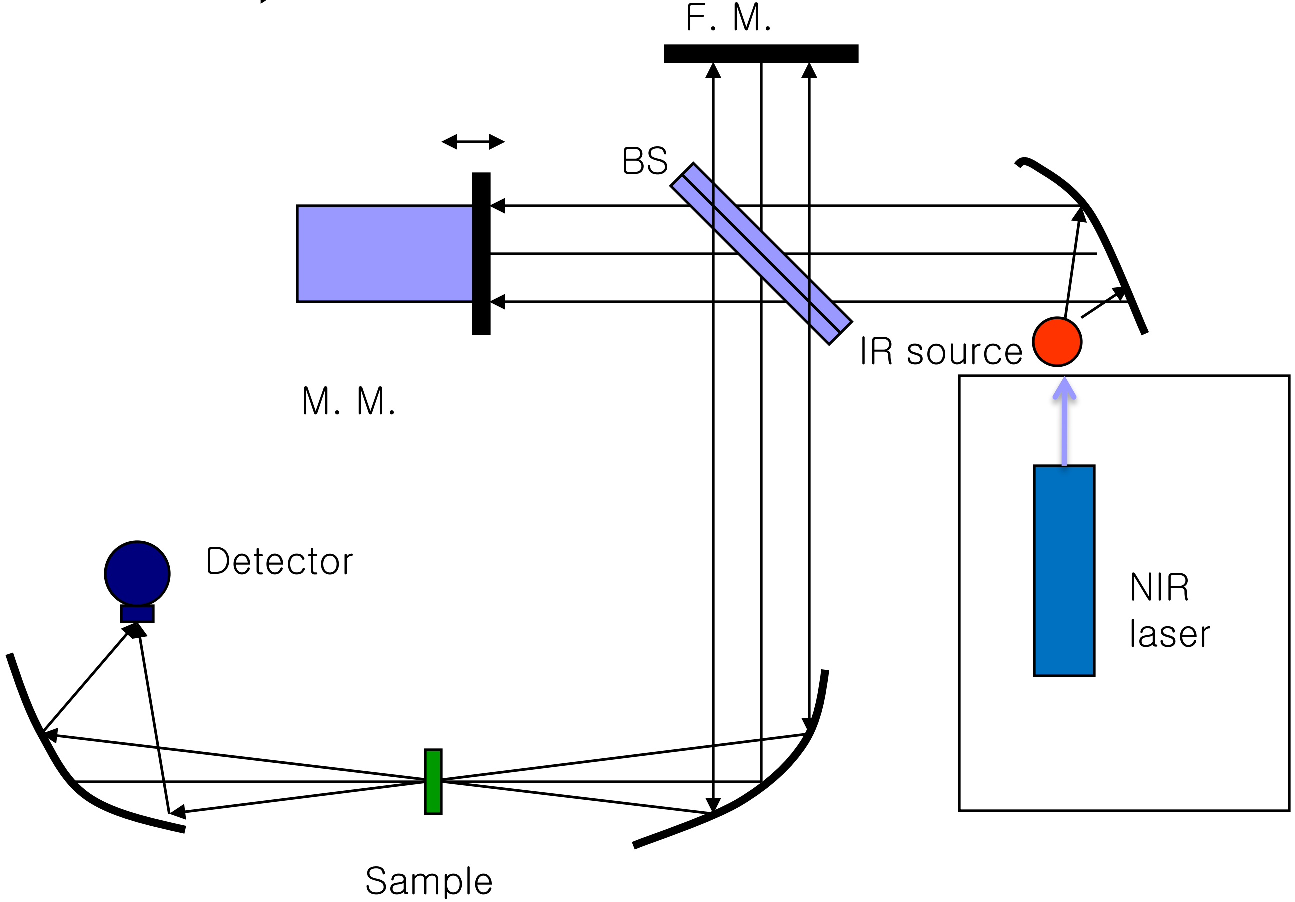
(장단점 비교)

	장점	단점
Raman	0 단색광 고출력 레이저 고감도 0 유리, 프라스틱 광섬유 사용 0 빠른 응답속도, 높은기기 안정도 (No moving part) 0 측정 대역이 넓다(Far~Near IR) 0 적정한 가격	0 레이저 수명 (7천-만시간)
FT-IR	0 빠른 응답 속도, 고감도 0 높은 정량성 0 식별성 양호	0 진동, 수분 등 환경에 취약 0 사용 소재의 제약(유리 X) 0 가격이 비싸다 0 광섬유 사용 불능
Near IR	0 비교적 저렴한 광섬유 사용 가능	0 측정 영역 부적절 0 반응속도 느리고 정량성 부족 0 진동에 취약(Moving parts) 0 식별성 불량

Dispersive Raman spectrometer의 구조



FT-IR(FT-Raman)의 구조



* Sample이 IR source 위치에 있고 그림처럼 장파장 NIR laser가 설치된 것이 FT-Raman임

Raman의 기본 구성

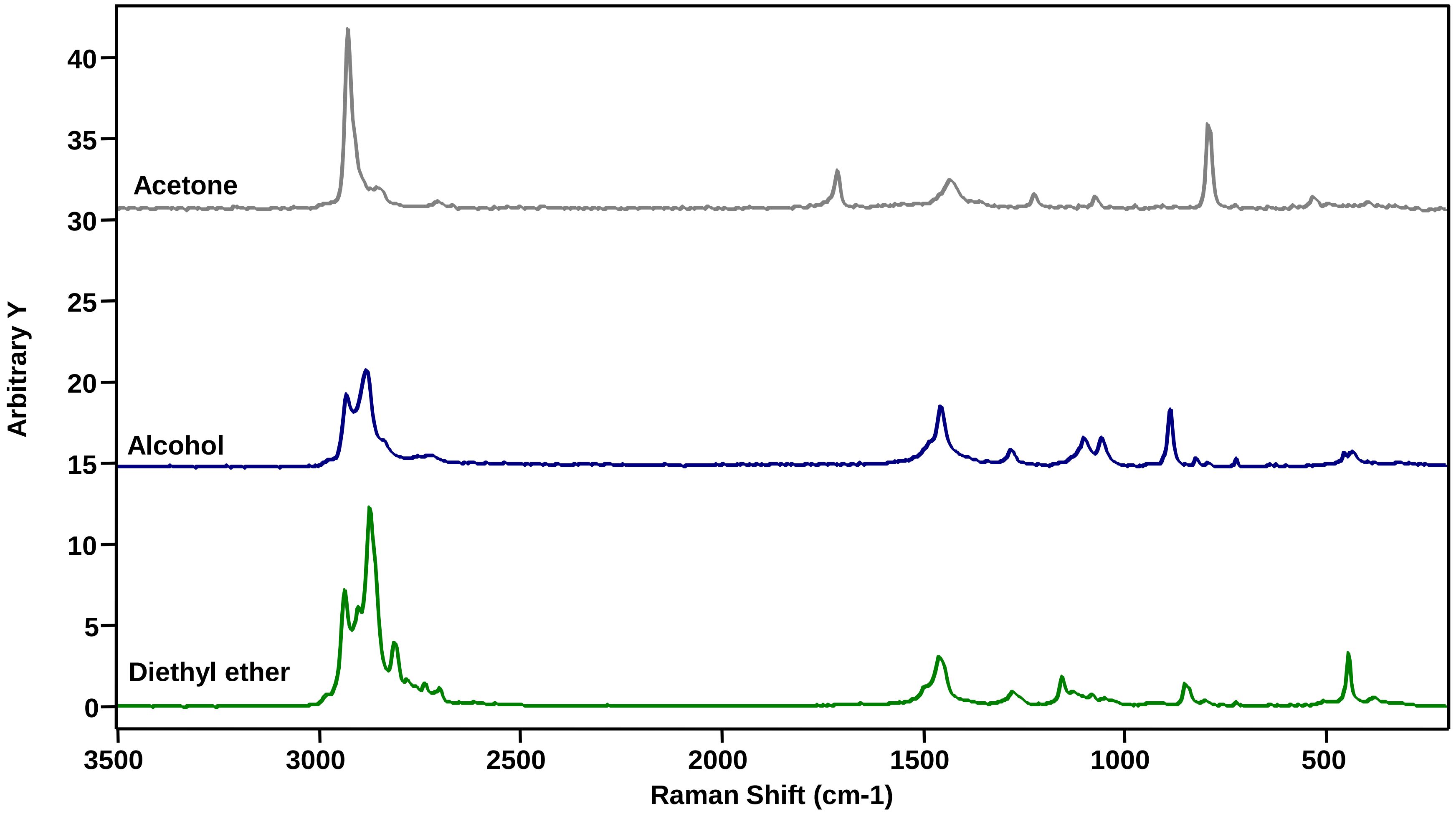
Raman Bench

Sample holder

Probe

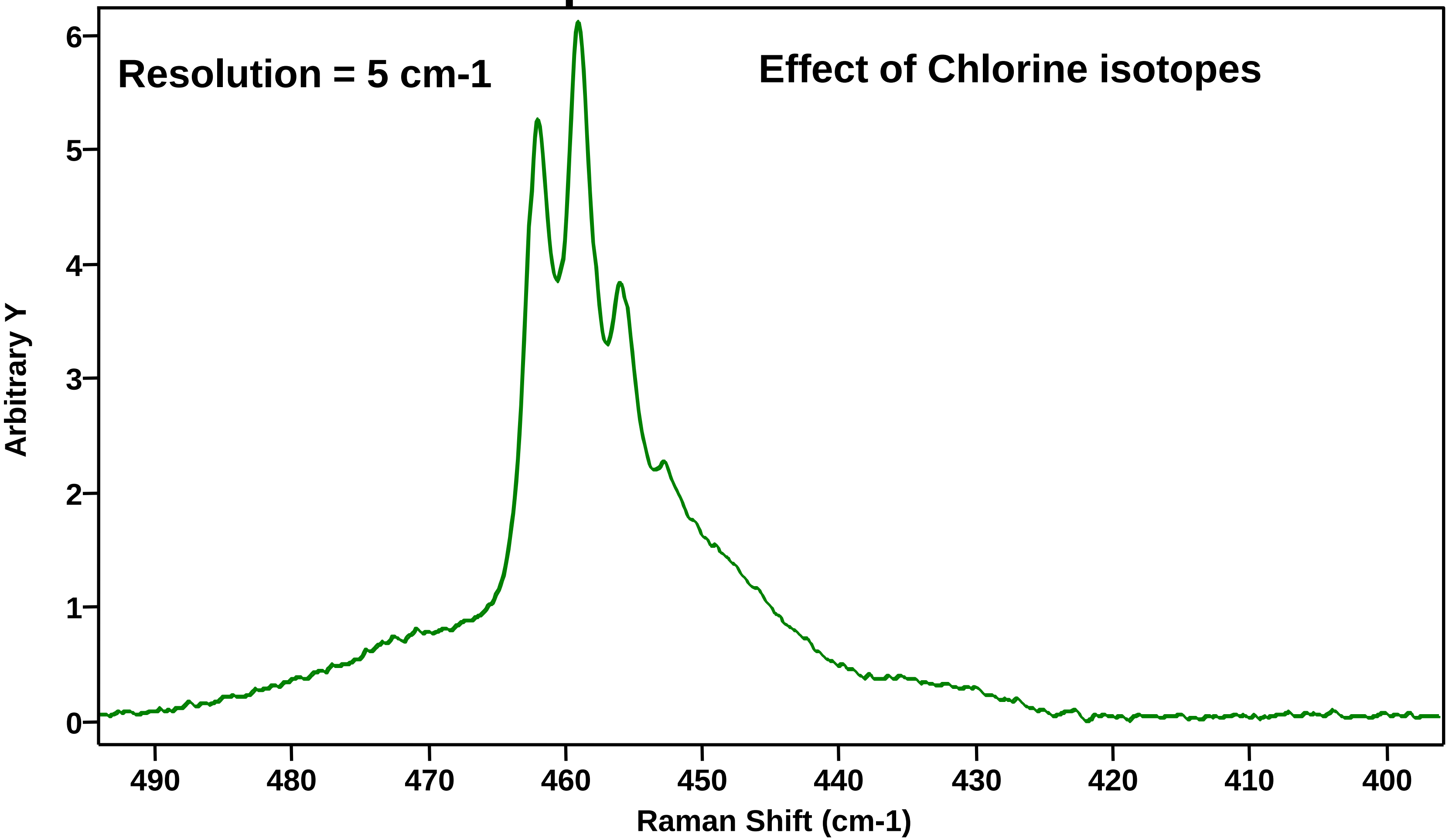
Microscope adaptor

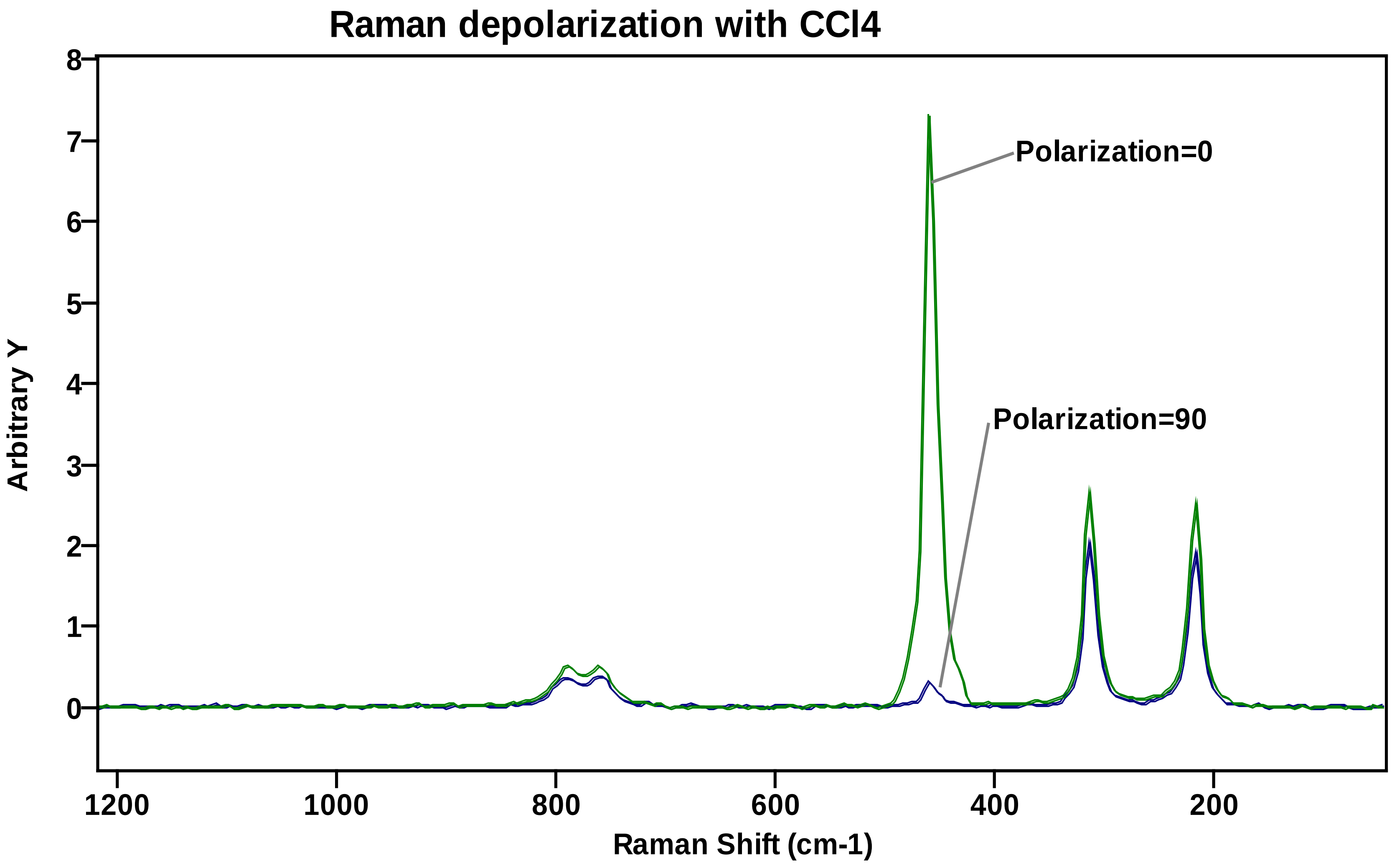
Raman spectra of common solvents



Lambda Ray

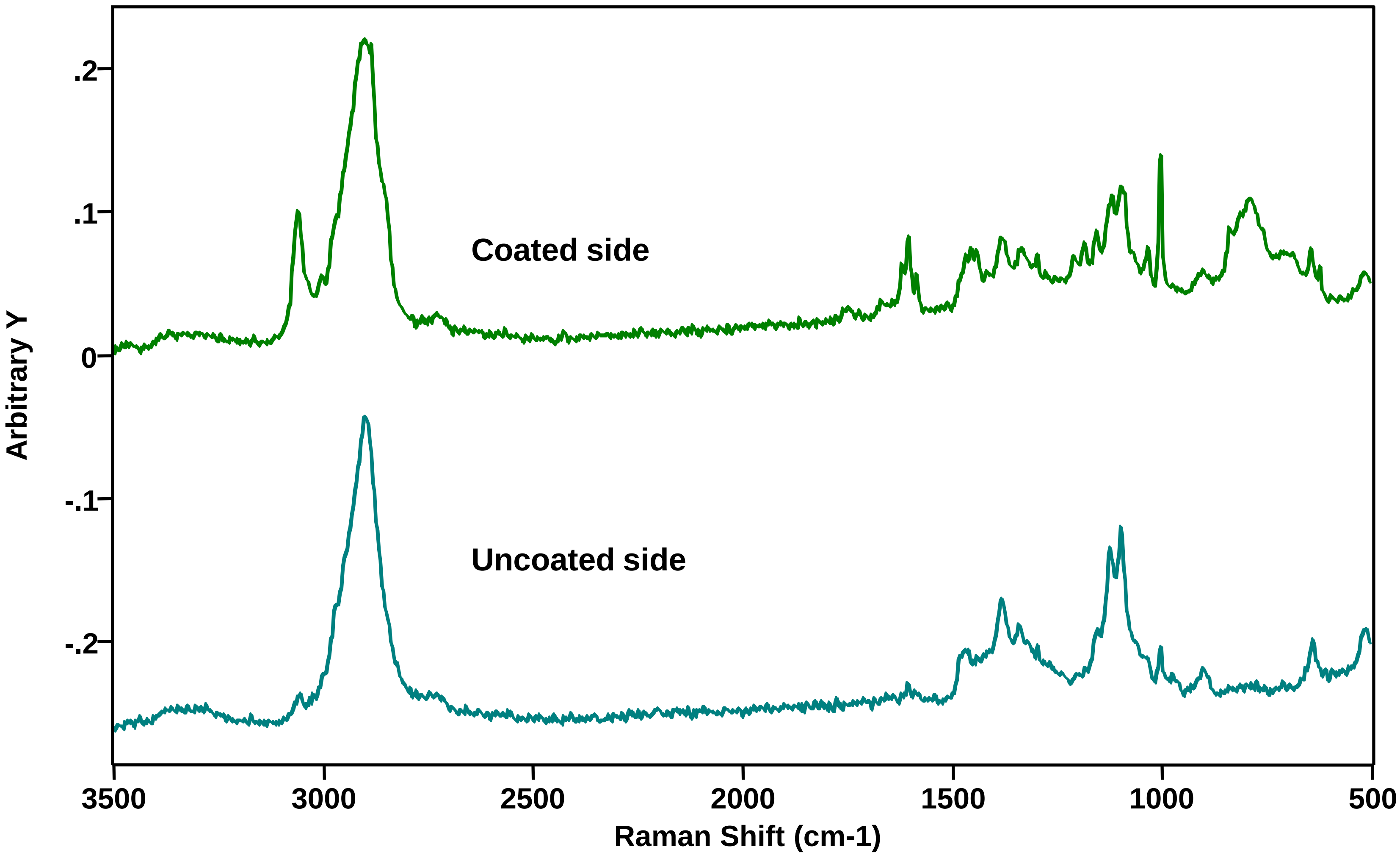
Raman spectrum of CCl_4

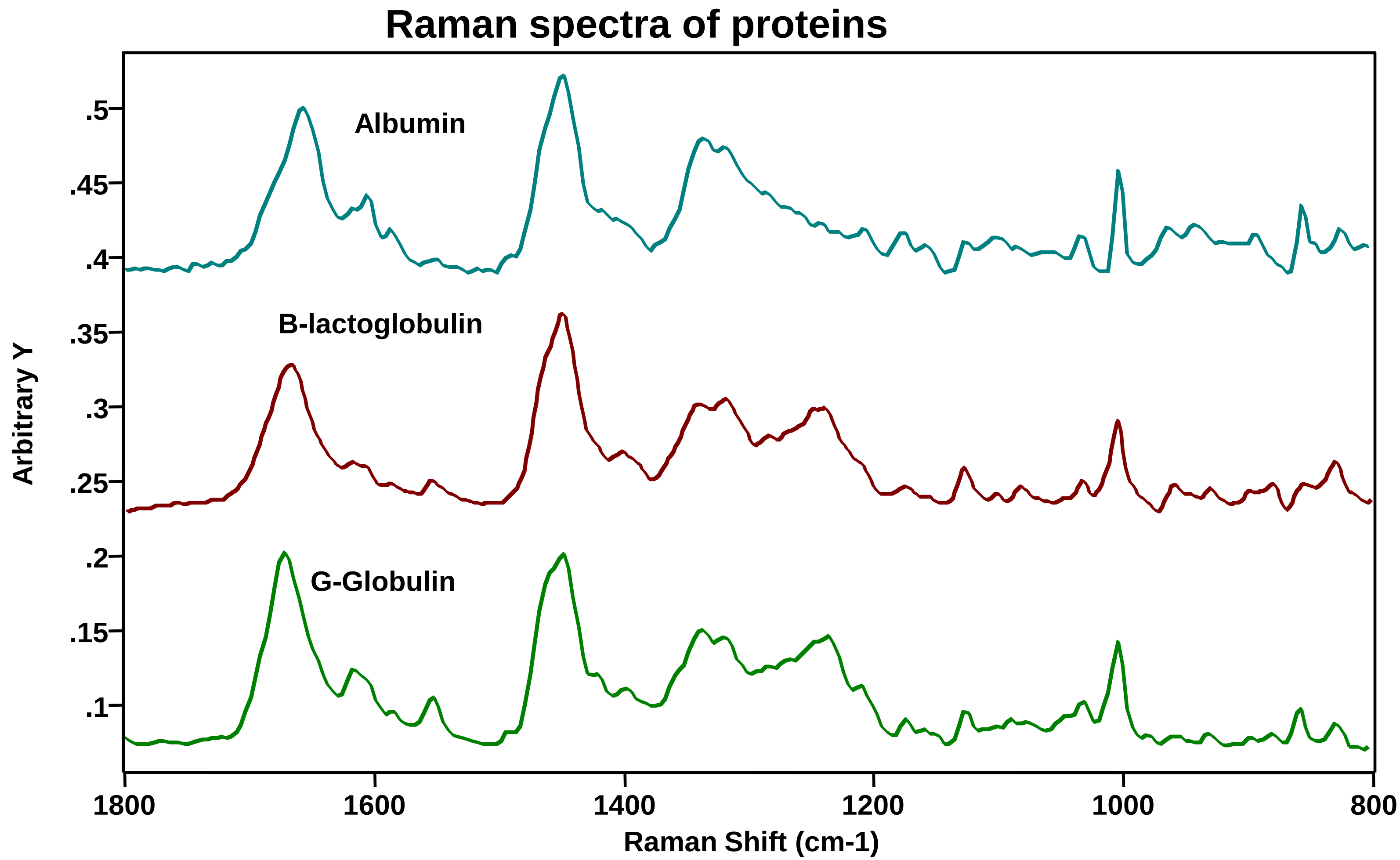




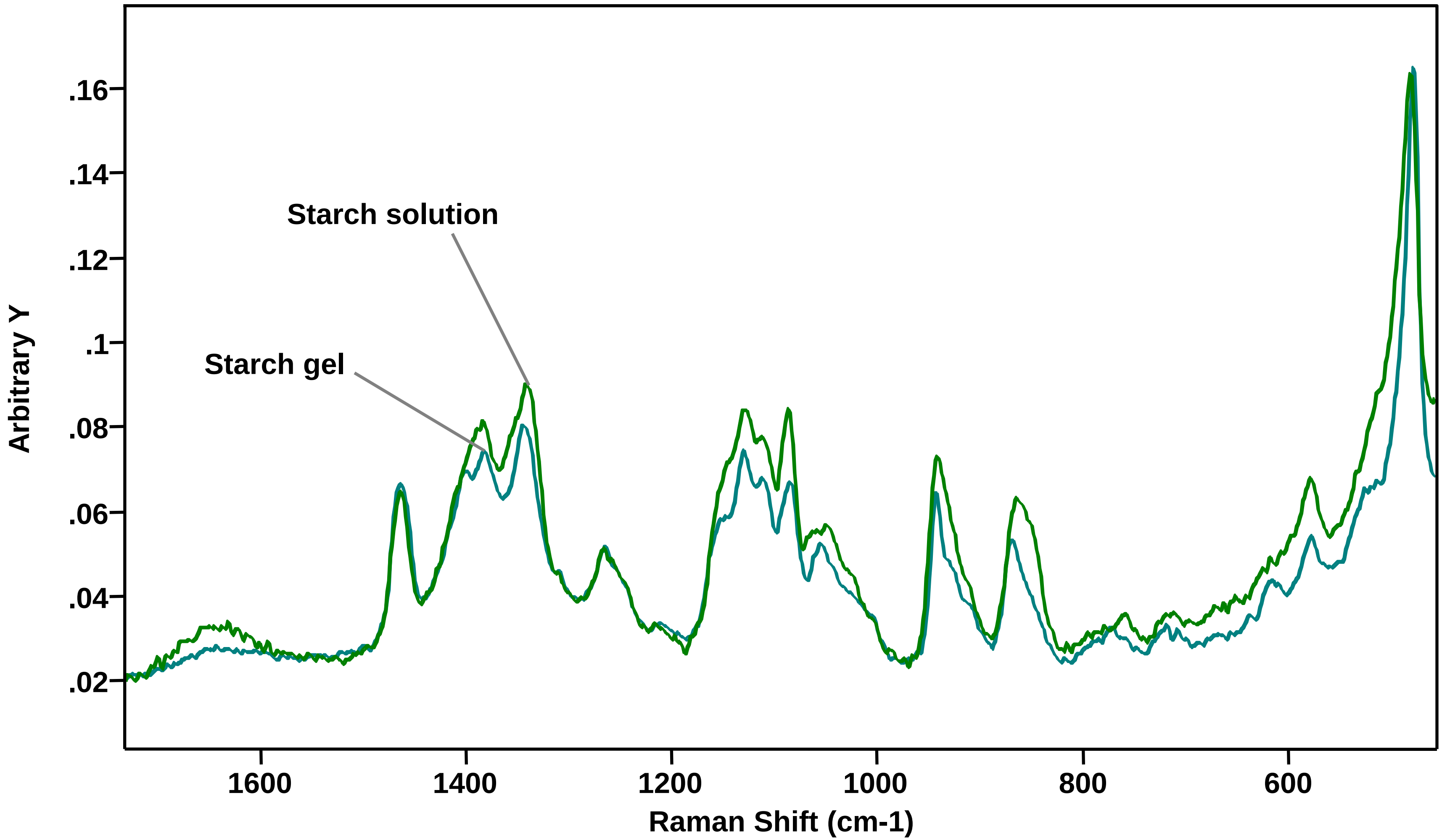
Raman depolarization with CCl4
Polarization=0
Polarization=90
Arbitrary Y
8
7
6
5
4
3
2
1
0
1200
1000
800
600
400
200
Raman Shift (cm-1)

Raman spectra of thermal fax paper

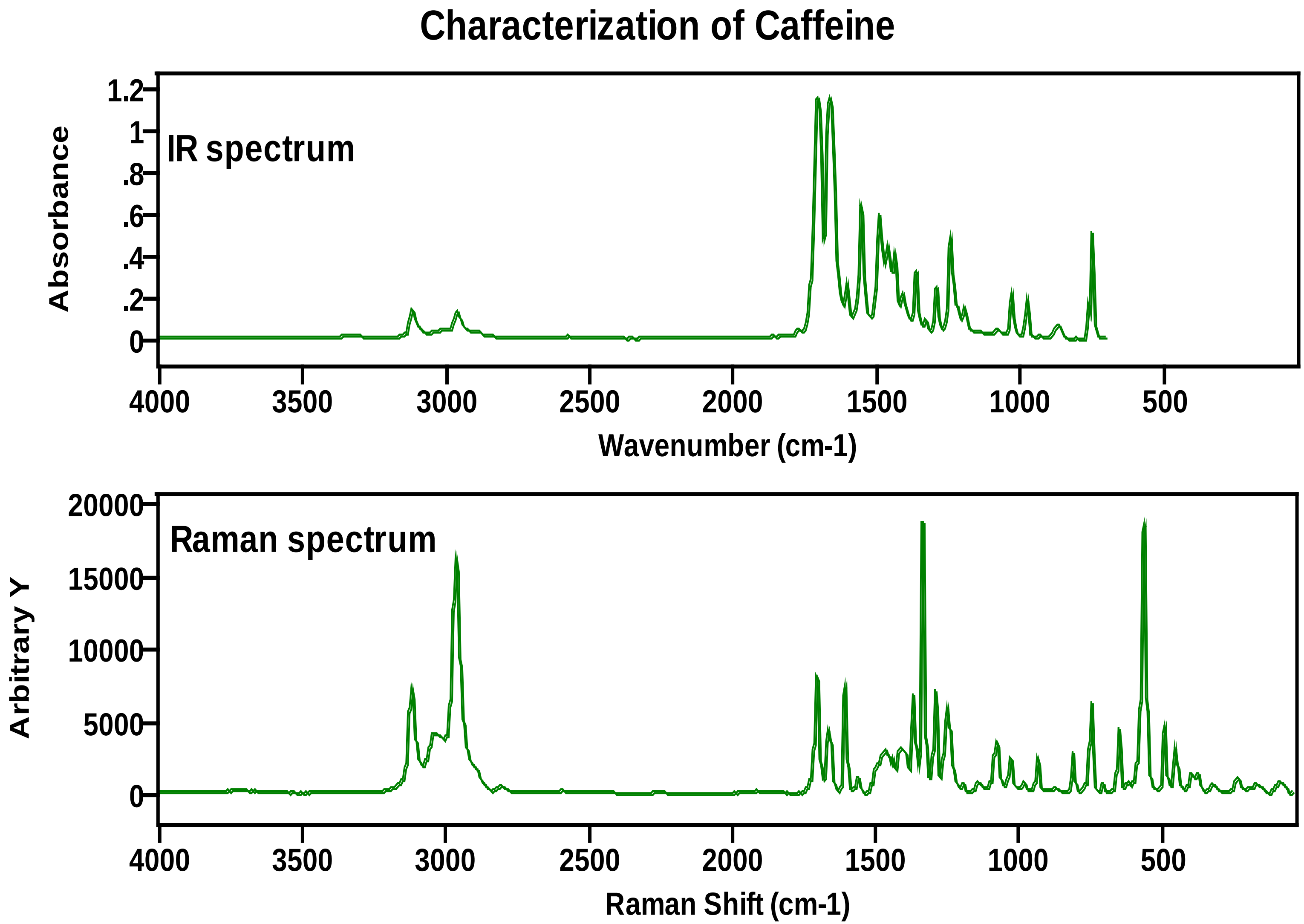



Raman spectra of proteins
Albumin
B-lactoglobulin
G-Globulin
Arbitrary Y
.5
.45
.4
.35
.3
.25
.2
.15
.1
1800
1600
1400
1200
1000
800
Raman Shift (cm-1)

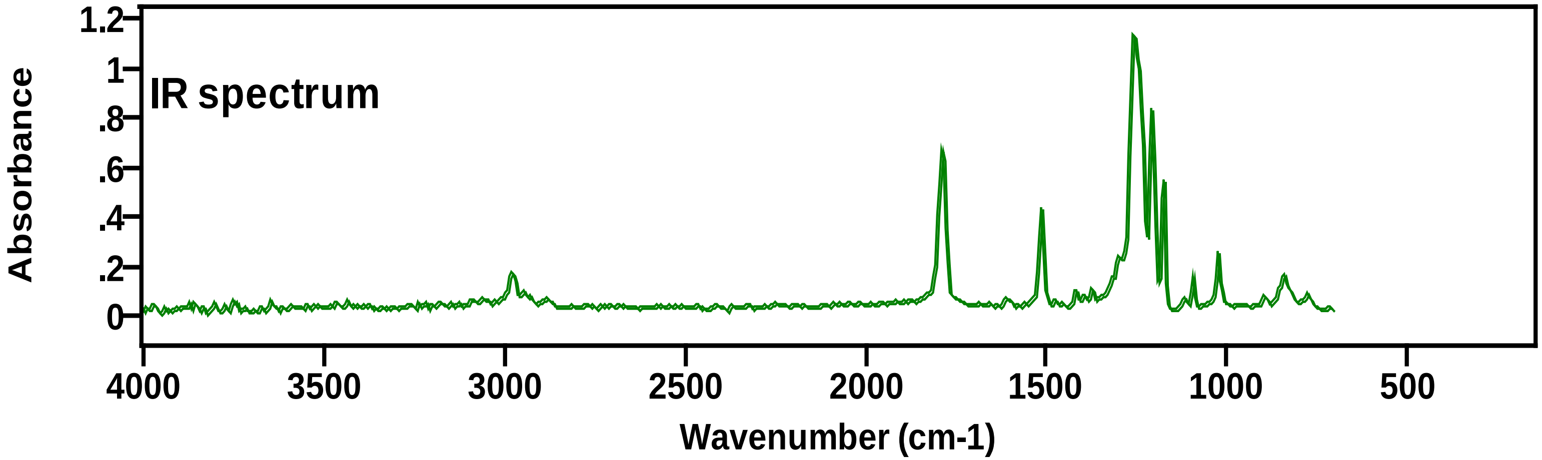
Raman spectral changes due to gelatinization

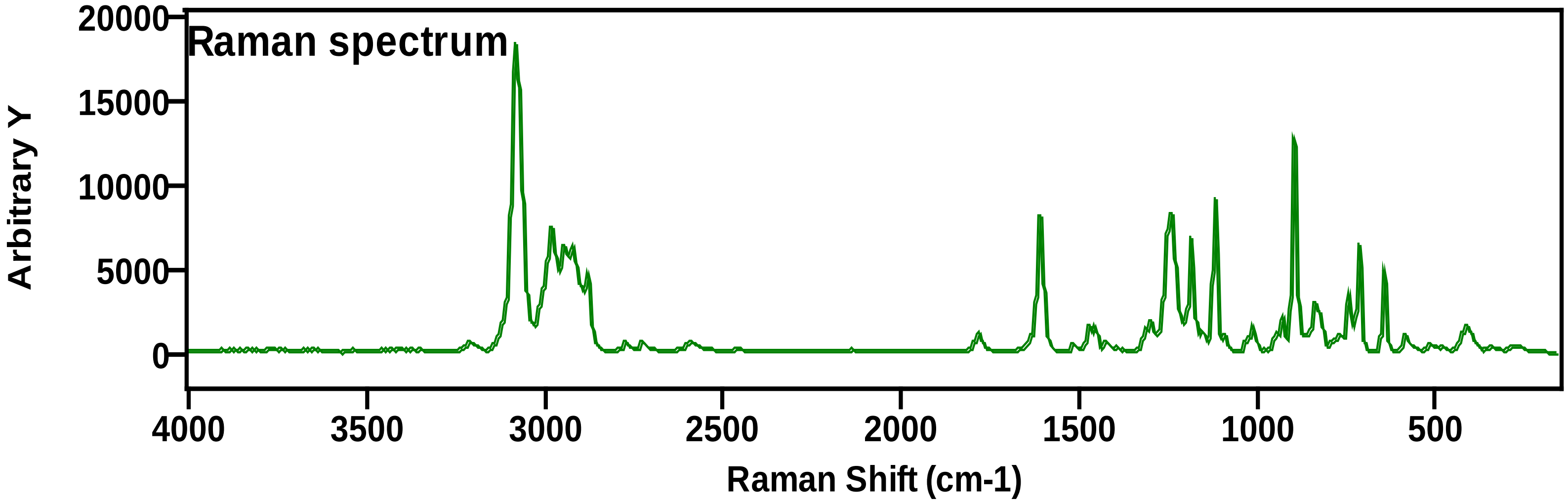


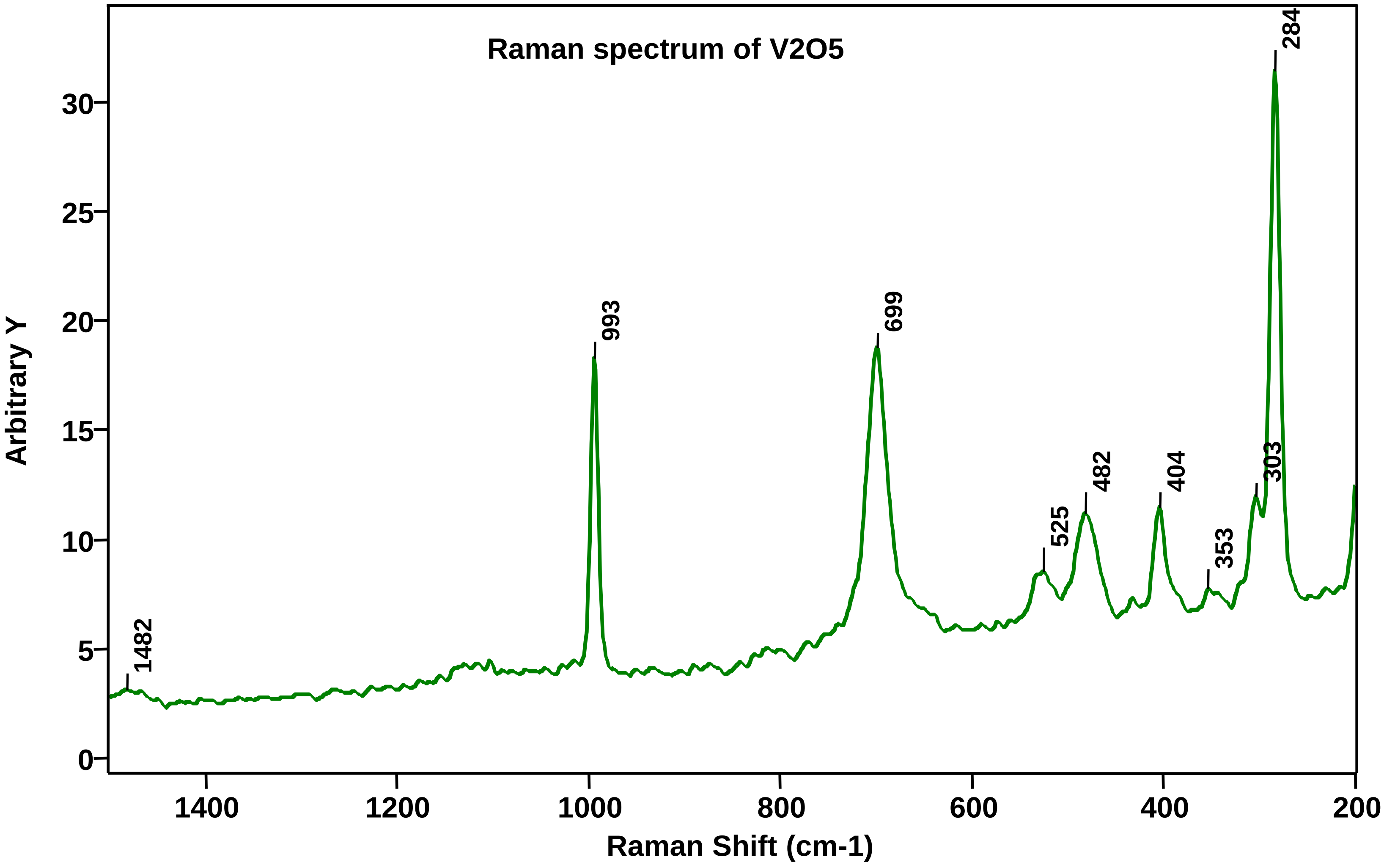
IR vs. Raman spectrum



Characterization of Polymer pellet






Raman spectrum of V2O5
Arbitrary Y
Raman Shift (cm-1)
0
5
10
15
20
25
30
1400
1200
1000
800
600
400
200
1482
993
699
525
482
404
353
303
284

Inorganic

- ICP, AA, XRF, EDX
  -. 성분분석 OK, 구조분석 No
- Far-IR : 구조분석 OK, 기기 사용상 제약이 큼
- Mid-IR : Sampling method에 의한 시료
  제약이 있음
- Raman : 구조분석 OK, 시료 제약이 없음,비파괴적 분석