

# Přehled technik – molekulová analýza

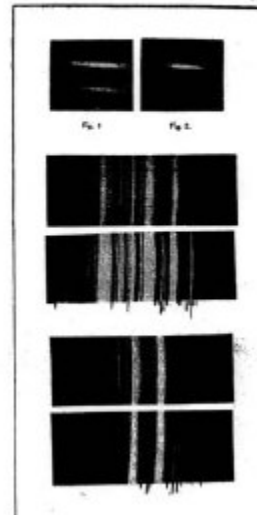
## • Techniky Ramanovy spektroskopie

- Normální RS
- Resonanční RS
- SERS, SERRS, TERS

## • Ramanova mikrospektroskopie

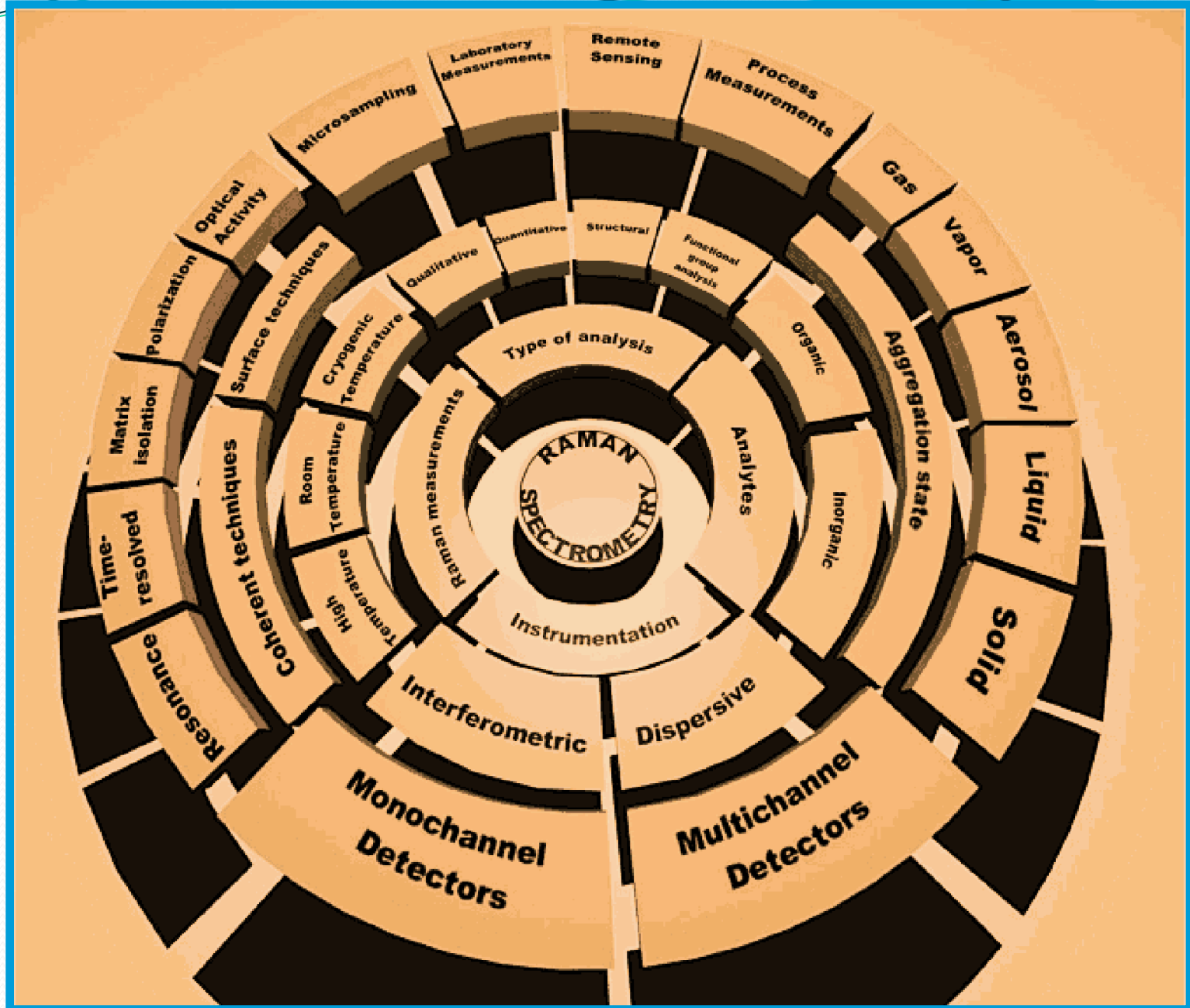
- Disperzní
- FT Ramanova
- TERS
- SNOM

Raman's Spectrograph with Photographic Plate and 1st Spectra Published in Indian Journal of Physics

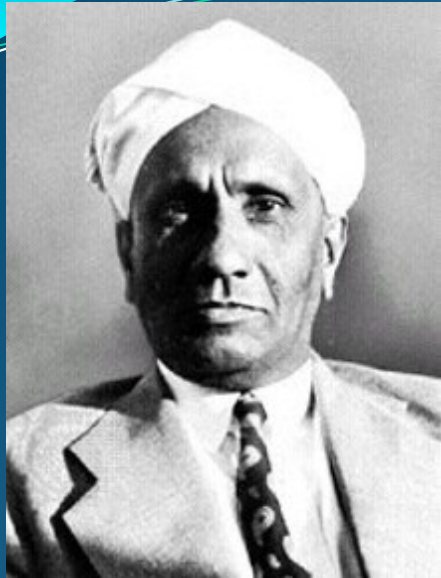


From C&E News, p. 103,  
January 18, 1999

# Ramanova spektrometrie



# Úvod k Ramanově spektroskopii



**Sir Chandrasekhara  
Venkata Raman  
1888 – 1970**

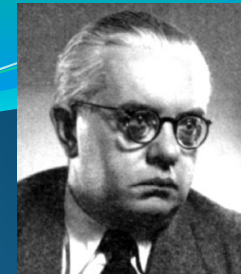
**Nobelova cena za fyziku  
1930**

## **A New Type of Secondary Radiation**

**C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, 121(3048), 501, March 31, 1928**

The experiments we have made have confirmed this anticipation, and shown that in every case in which light is scattered by the molecules in dust-free liquids or gases, the diffuse radiation of the ordinary kind, having the same wave-length as the incident beam, is accompanied by a modified scattered radiation of degraded frequency.

# Úvod k Ramanově spektroskopii



## Důležitá jména

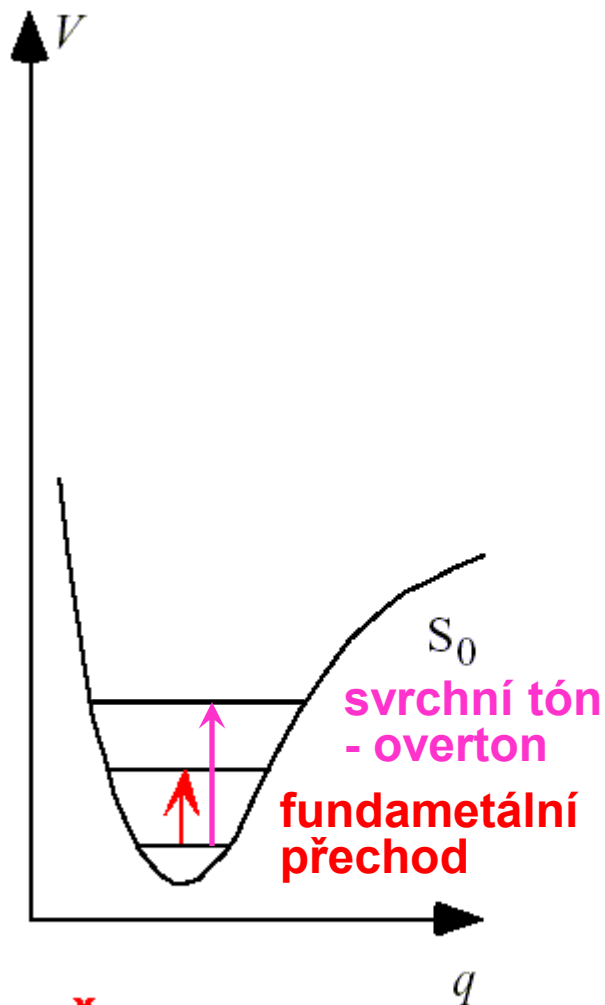
- **Adolf Gustav Stephan Smekal – 1923** – předpověď jevu – modulace monochromatického záření vnitřními frekvencemi molekuly
- **Leonid Isaakovič Mandelštam a Grigorij Samuilovič Landsberg** – podrobnější teorie a experimenty s rtuťovou výbojkou a krystalem  
Landsberg G.S., Mandelstam L.I.;  
Naturwissenschaften 16, (1928) 557.
- **Georg Placzek** – teorie Ramanova rozptylu,  
Placzek G.; Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt  
v Handbuch der Radiologie (Marx E., editor) 2 Auflage,  
Vol. VI, Part II, Leipzig, Germany 1934.
- **Gerhard Herzberg** - Molecular Spectra and Molecular Structure  
Vol. 1 Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York, USA 1939.,  
Vol. 2 Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, 1945.



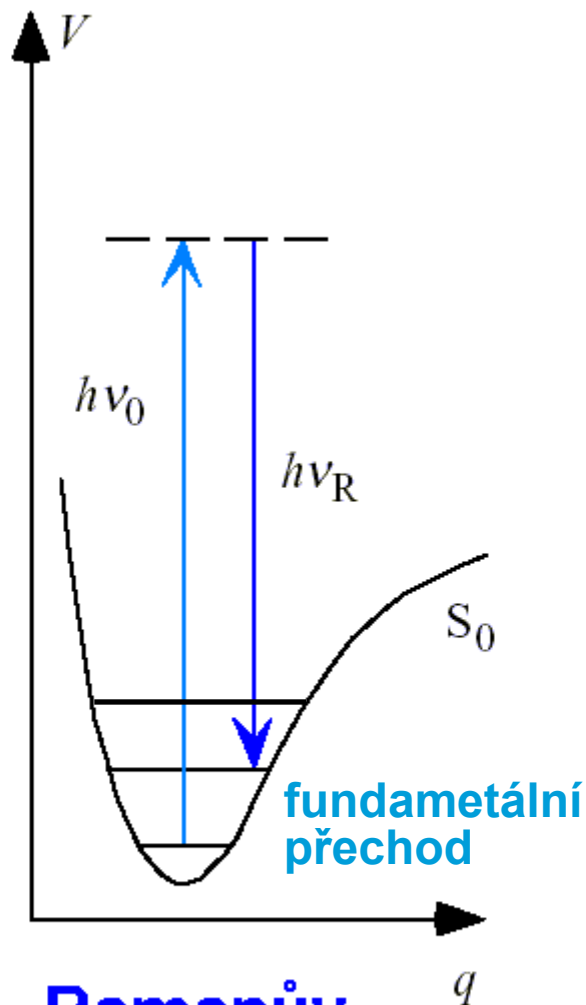
# Úvod k Ramanově spektroskopii

- ❖ 60. léta 20. století – objev laseru
- ❖ 70. léta – první konstrukce Ramanova mikroskopu
- ❖ 70. léta – objev povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS)
- ❖ 80. léta – první použití mnohokanálové detekce - CCD
- ❖ 80. léta – první konstrukce FT Ramanova spektrometru
- ❖ Poslední období – miniaturizace, přenosné přístroje, TERS, kombinace s AFM, elektronovou mikroskopií, FTIR mikroskopií

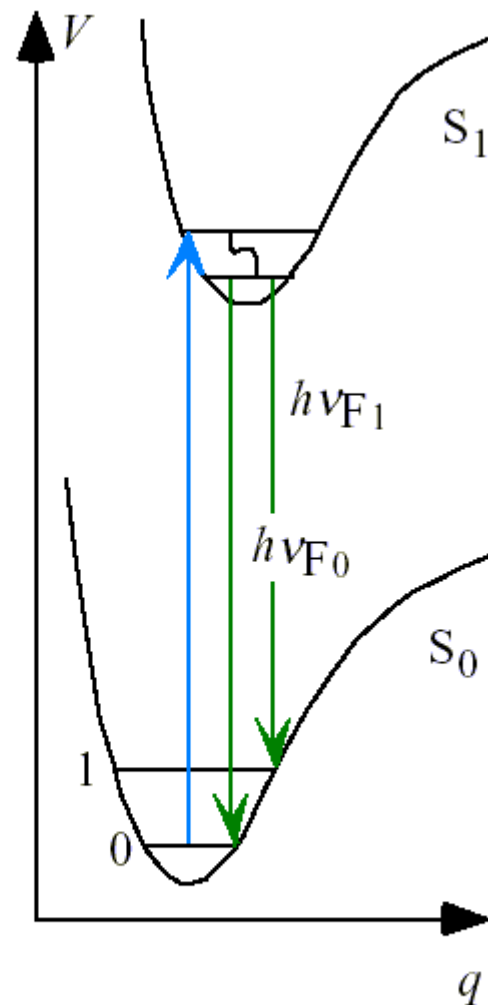
# Ramanova spektrometrie



**IČ absorpce**



**Ramanův rozptyl**



**Fluorescence**

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

## Klasické přiblížení

- Indukovaný dipólový moment  
úměrný intenzitě elektrického pole

$$p_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

$$p_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z$$

$$p_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z$$

$$p_k = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 E_0 \left[ \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_k)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_k)t) \right]$$

Rayleigh Stokes anti-Stokes

## Základní výběrové pravidlo

### Ramanova rozptylu

změna polarizovatelnosti během vibračního pohybu

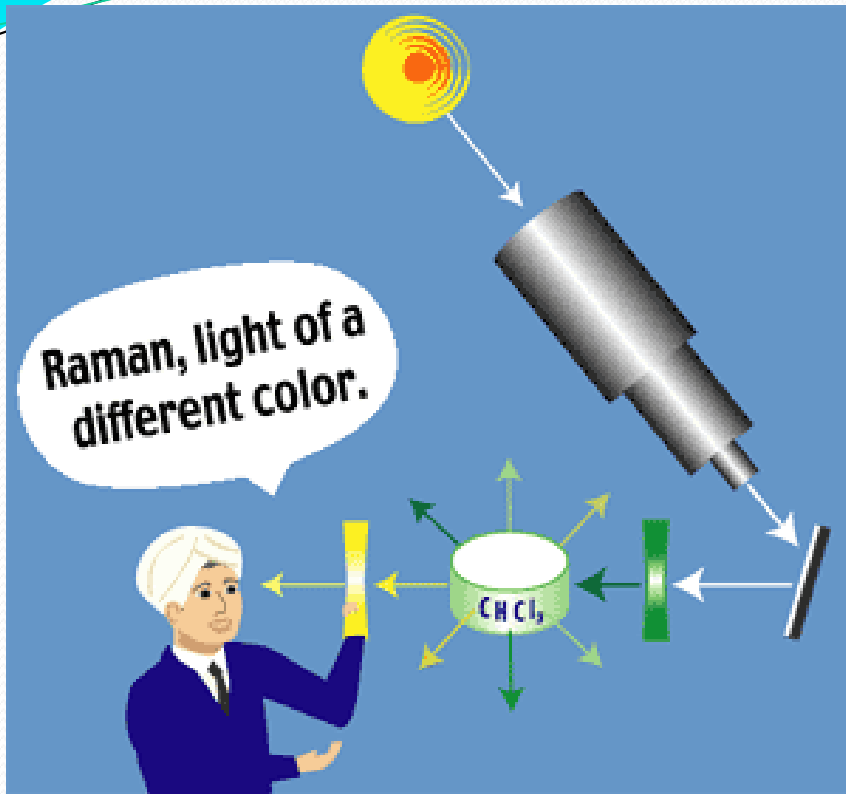
$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$$

# Ramanova spektrometrie

- **možnost měření ve vodném prostředí**
  - ↳ nízká intenzita Ramanova rozptylu pro vodu
  - ↳ používané optické materiály nejsou citlivé na vlhkost
- **možnost měření ve skleněných nádobách**
  - ↳ měření v uzavřených ampulích - např. pod vakuem
- **snadné využití skelné vláknové optiky**
- **minimální požadavky na úpravu pevných vzorků**
- **intenzivní pásy -C=C-, -N=N-, -S-S- a dalších symetrických vibrací**



# Ramanova spektrometrie



## Zdroj záření

- Slunce a filtry
- rtuťová výbojka
- **LASERY**
  - monochromatické
  - koherentní

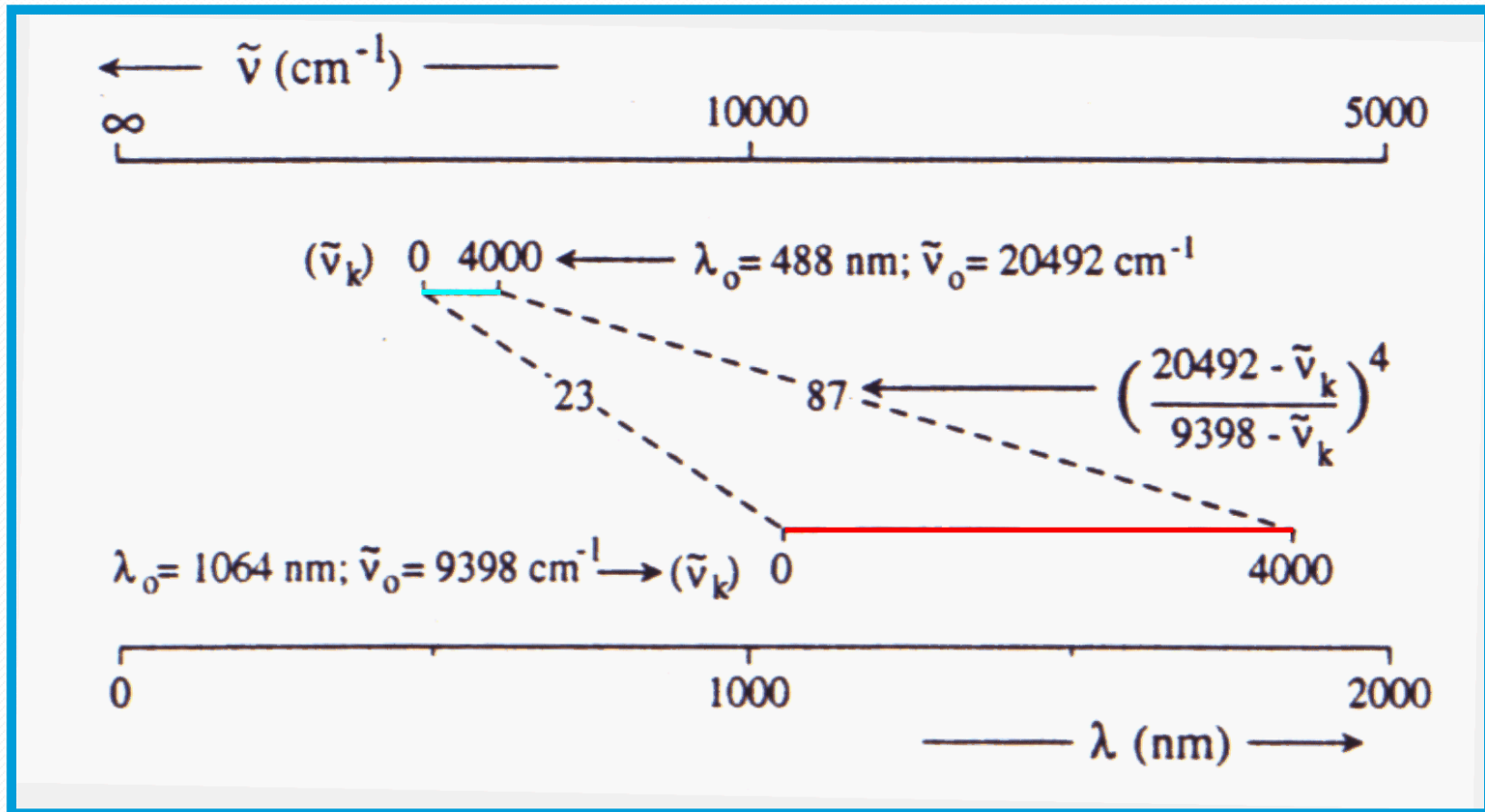
## Detekce světla

- oči
- fotografické desky
- fotonásobiče
- **CCD čipy**

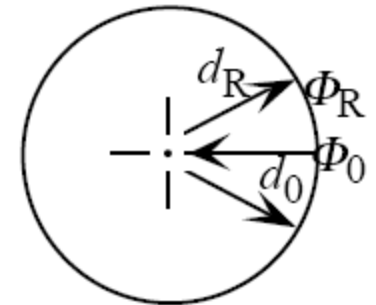
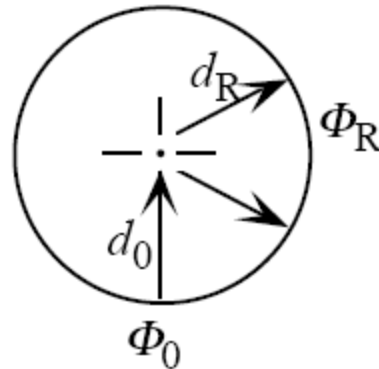
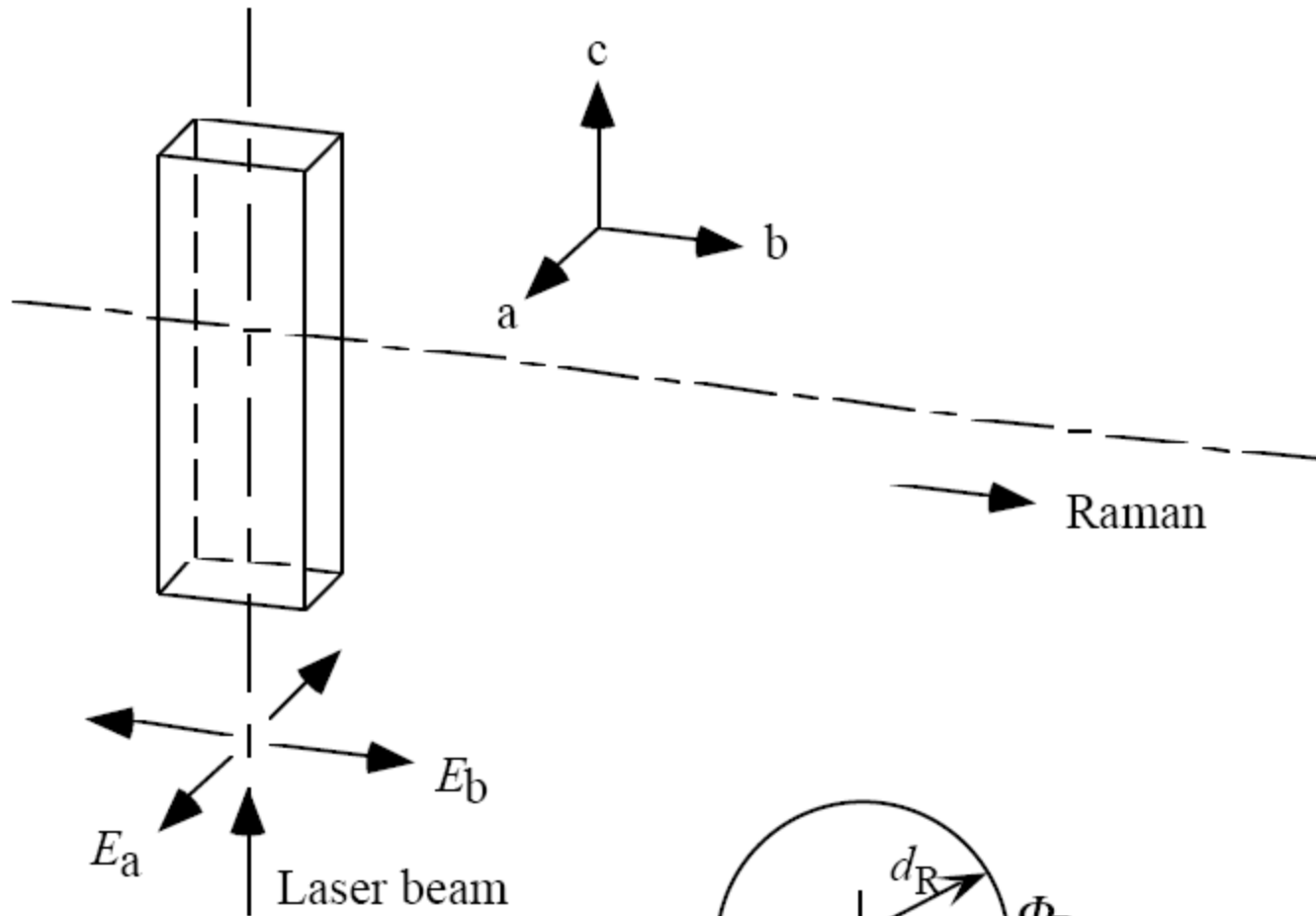
# Principy Ramanovy a FT Ramanovy spektroskopie

Problém citlivosti - závislost intenzity rozptylu na vlnové délce

Problém rozlišení - disperzní spektrometry - disperze na mřížce



# Geometrie rozptylu – 90°, 180°



# Instrumentace

- přenosné přístroje – „ruční“, mobilní
- stolní kompaktní spektrometry
- stolní spektrometry s volbou excitační vlnové délky
- stolní mikrospektrometry
- vědecké systémy
  
- průmyslové univerzální systémy
- aplikačně přizpůsobené (jednouúčelové) systémy

**Makro-vzorkování**  
**Mikro-vzorkování**  
**Nano-vzorkování**



# Instrumentace

## Vzorkování

- makroskopické – vialky, skleněné kyvety (NMR, UV-vis ...), možnost měřit přes tenkou vrstvu polymeru

## Vzorkování

- příklady
- Nicolet

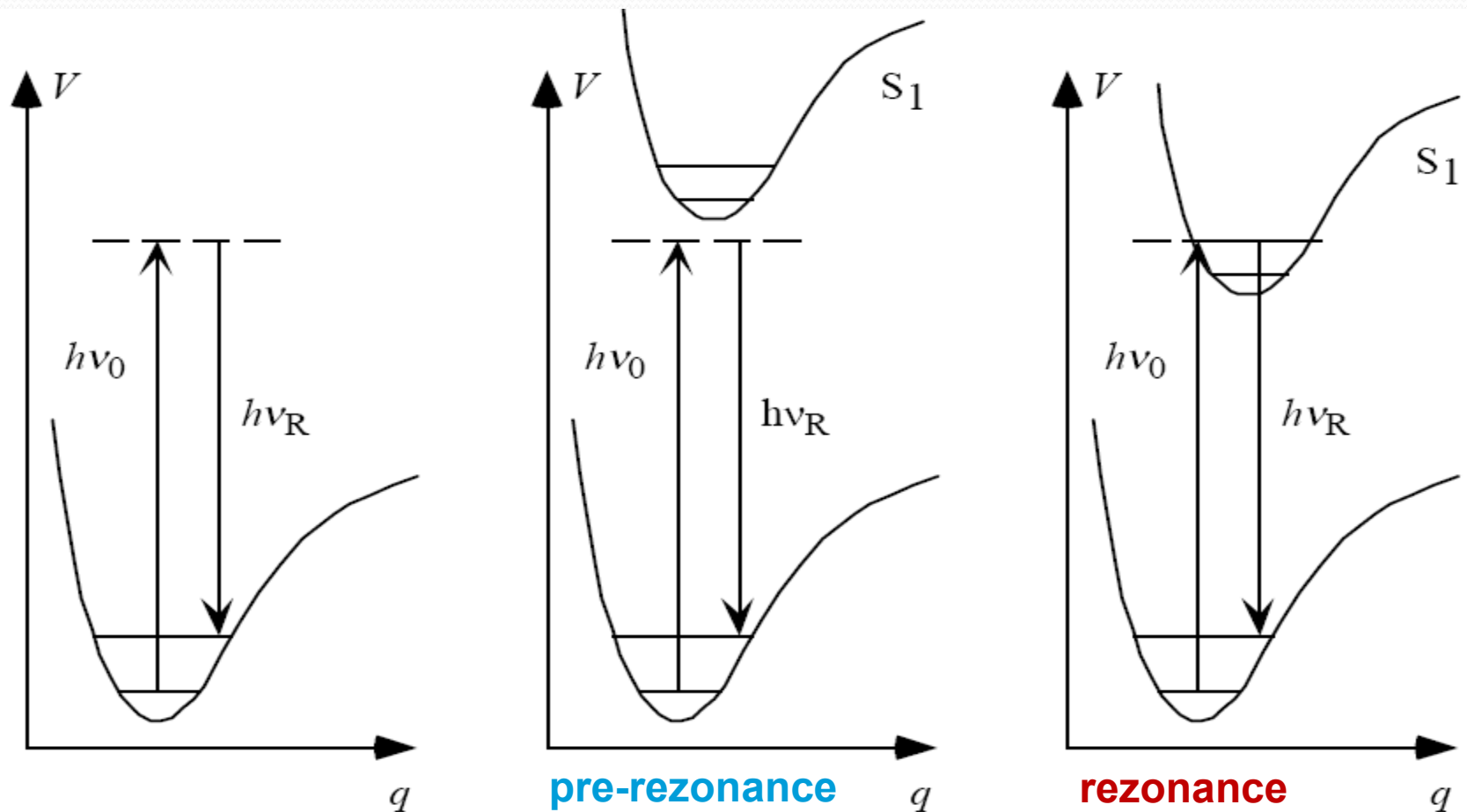


# Speciální techniky

- rezonanční - **RR**
- povrchem zesílený - **SERS**
- rezonanční povrchem zesílený - **SERRS**
- hrotem zesílený - **TERS**
- *fotoakustický* - **PARS**
- *časově rozlišený* - **TRRS**
- *Ramanova optická aktivita* - **ROA**
- **hyperRaman**
- koherentní anti-Stokes - **CARS**
- koherentní Stokes - **CSRS**

# Rezonanční Ramanův rozptyl

- virtuální hladina a elektronově excitované stavy



# Rezonanční Ramanův rozptyl

- virtuální hladina v blízkosti elektronově excitovaného stavu
  - UV rezonanční Ramanova spektroskopie – nukleové kyseliny, proteiny
  - Viditelná oblast – koordinanční sloučeniny, organická barviva, hemoproteiny
  - NIR – „prerezonance“ ? – nízkoenergetické elektronové přechody
- Excitační profily – závislost Ramanových spekter (vybraných pásů) na excitační vlnové délce



# Rezonanční Ramanův rozptyl

- Faktor zesílení –  $10^2$  –  $10^4$
- Franck-Condonovo zesílení
  - Složka normální souřadnice vibrace je ve směru „expanze“ molekuly během elektronové excitace (dýchací vibrace porfyrinového makrocyklu)
- Vibronické zesílení
  - spřažení se dvěma excitovanými stavy

# Rezonanční Ramanův rozptyl

- Faktor zesílení –  $10^2$  –  $10^4$ 
  - Praktické aspekty
- U roztoků – otázka volby koncentrace a pozice excitačního paprsku
  - Samoabsorpce
  - Fluorescence
- Volba geometrie paprsku, fokusace
  - Koncentrační profil

# Rezonanční Ramanův rozptyl

## Závislost rezonance na velikosti uhlíkových nanotrubic

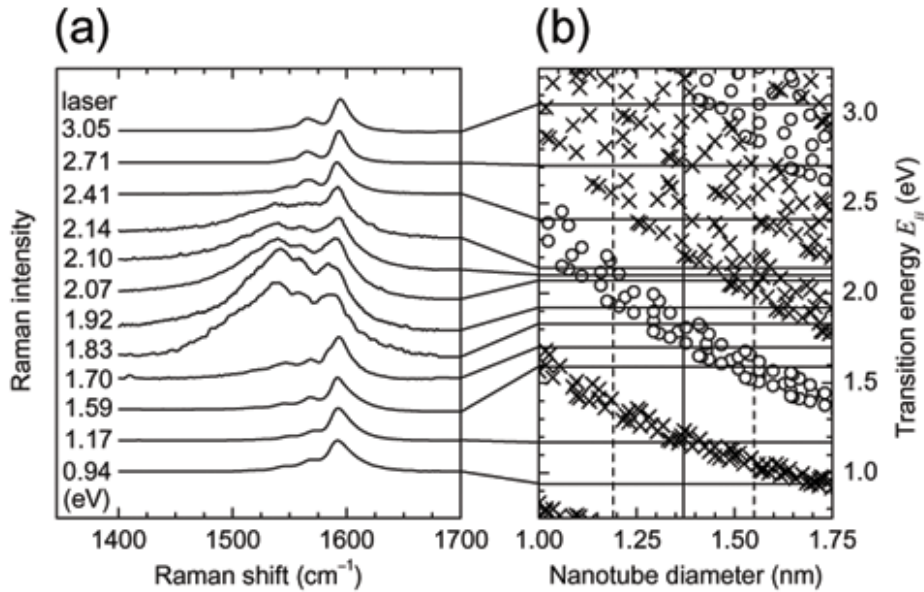


Fig. 1– (a) Raman spectra of the tangential G-band modes of SWNT bundles measured with several different laser lines, on a sample with  $d_t = 1.37 \pm 0.18$  nm (Pimenta et al. 1998). (b) Resonant transition energies  $E_{ii}$  vs.  $d_t$ . The vertical solid line is the average  $d_t$  and the vertical dashed lines denote the  $d_t$  distribution width. Crosses are for S SWNTs and open circles for M SWNTs (Samsonidze et al. 2003).

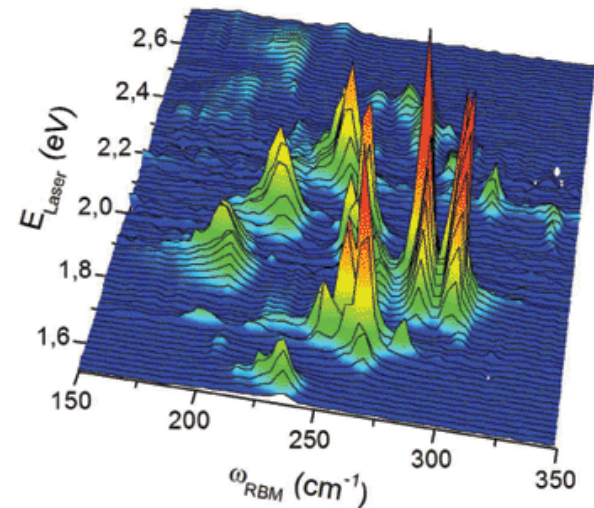


Fig. 4– RBM Raman measurements of HiPco SWNTs dispersed in SDS aqueous solution, measured with 76 different laser lines (Fantini et al. 2004). The nonresonance Raman spectrum from a separated CCl<sub>4</sub> solution is acquired after each RBM measurement, and is used to calibrate the spectral intensities and to check the frequency calibration. Each Raman peak comes from the radial breathing mode (RBM) of a specific (n, m) single-wall carbon nanotube that enters and leaves resonance. The RBM frequencies are inversely proportional to the nanotube diameters.

# SERS

- **surface enhanced** – povrchem zesílený
  - zesílený signál od specií adsorbovaných na povrchu stříbra, zlata a mědi – faktor zesílení – více než  $10^4$  (lokálně i více než  $10^{12}$ ) - až k detekci jednotlivých molekul
  - zesílení závisí na morfologii povrchu – “hrubý (nerovný) povrch” – nanostrukturovaný, nanočástice

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

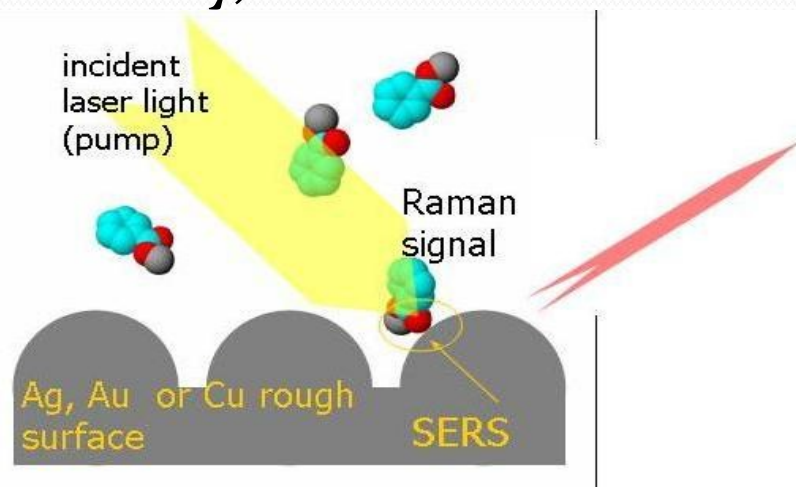
- dva mechanismy – **elektromagnetický** (povrchová plasmonová resonance), **chemický** – chemisorpce, komplexy s přenosem náboje
- SERS-aktivní substráty – zdrsňené elektrody, koloidní částice, ostrůvkové filmy, mezifázové filmy ...

# SERS

*A new field is born, apparently in full adulthood, and complete with a name. Such was the case with the Mössbauer effect and with polywater, and so, too, was the case with SERS. The first resulted in Nobel Prize, the second was shown to be spurious; SERS, I believe, has settled in the territory between.*

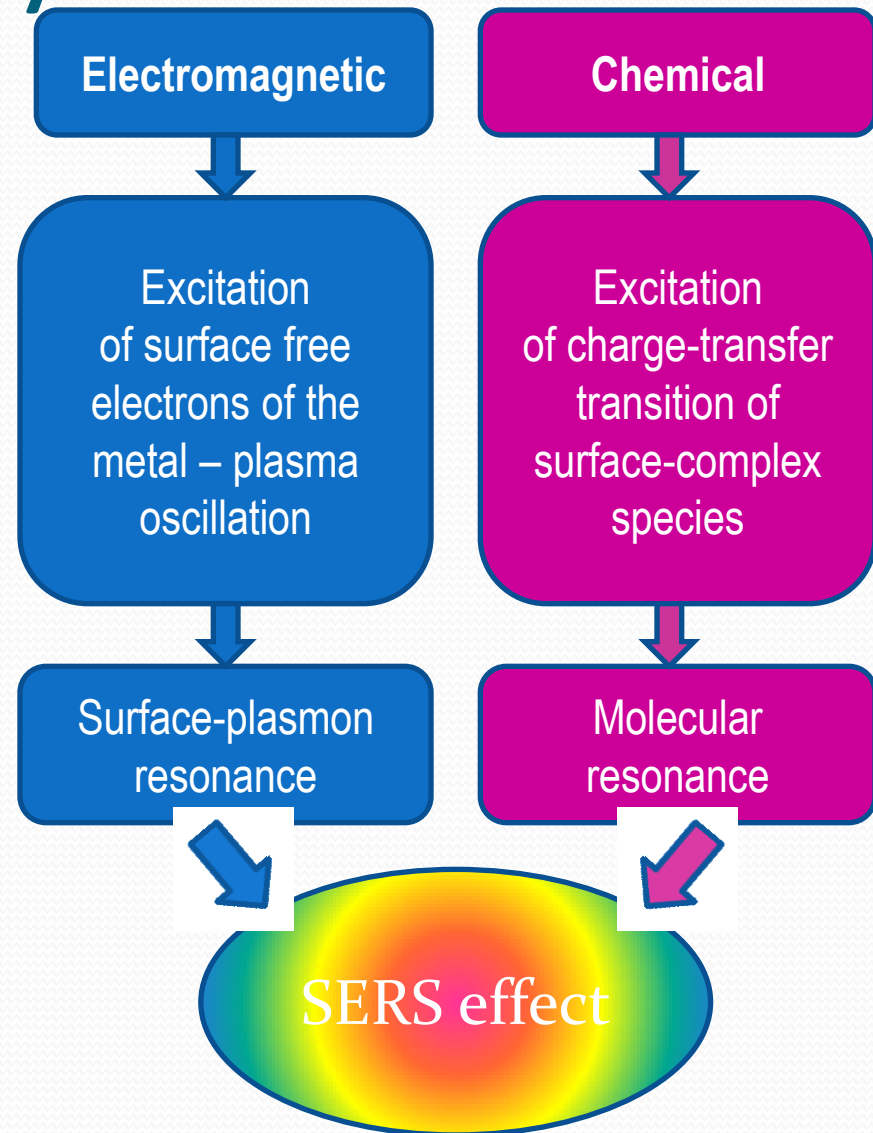
M. Moskovits

- **SERS** (surface-enhanced Raman scattering)
- **zesílený signál od specií adsorbovaných na povrchu stříbra, zlata a mědi – faktor zesílení – více než  $10^4$  (lokálně i více než  $10^{12}$ ) – až k detekci jednotlivých molekul**
- **zesílení závisí na morfologii povrchu – “hrubý (nerovný) povrch” – nanostrukturovaný, nanočástice**



# SERS Spectroscopy

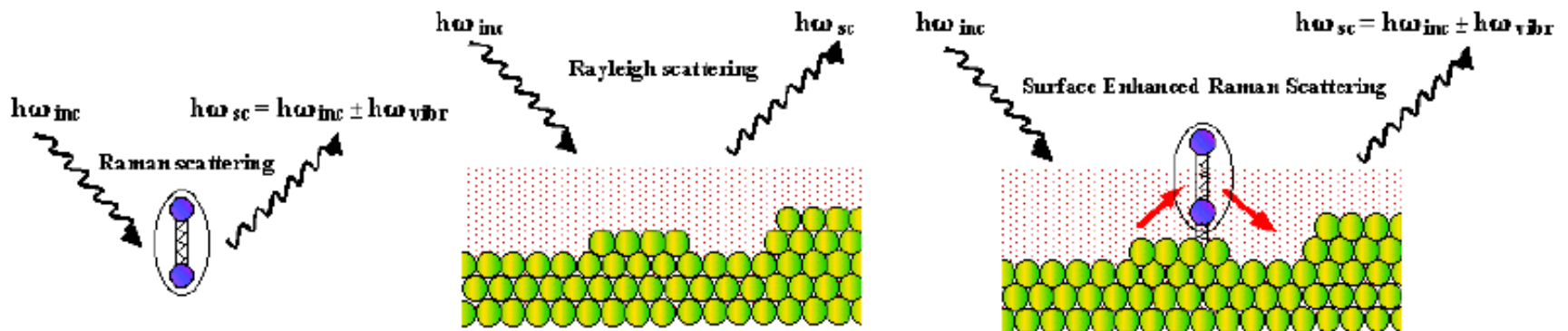
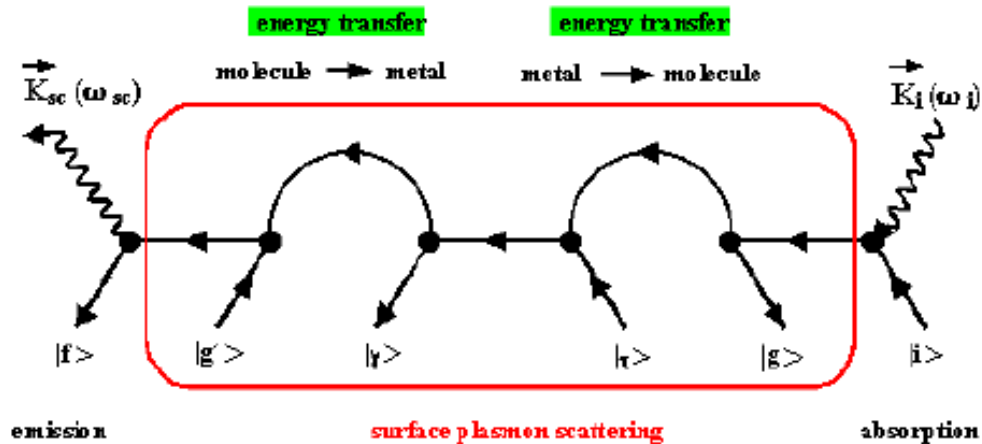
- giant enhancement of Raman signal
- two mechanisms involved
  - **electromagnetic** - long range, depends on metal-substrate properties (surface plasmons are involved) – coin metals – Au, Ag, Cu
  - **chemical** - local, molecular structure plays an important role (formation of surface complex)



# Povrchem zesílený Ramanův rozptyl

## Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)

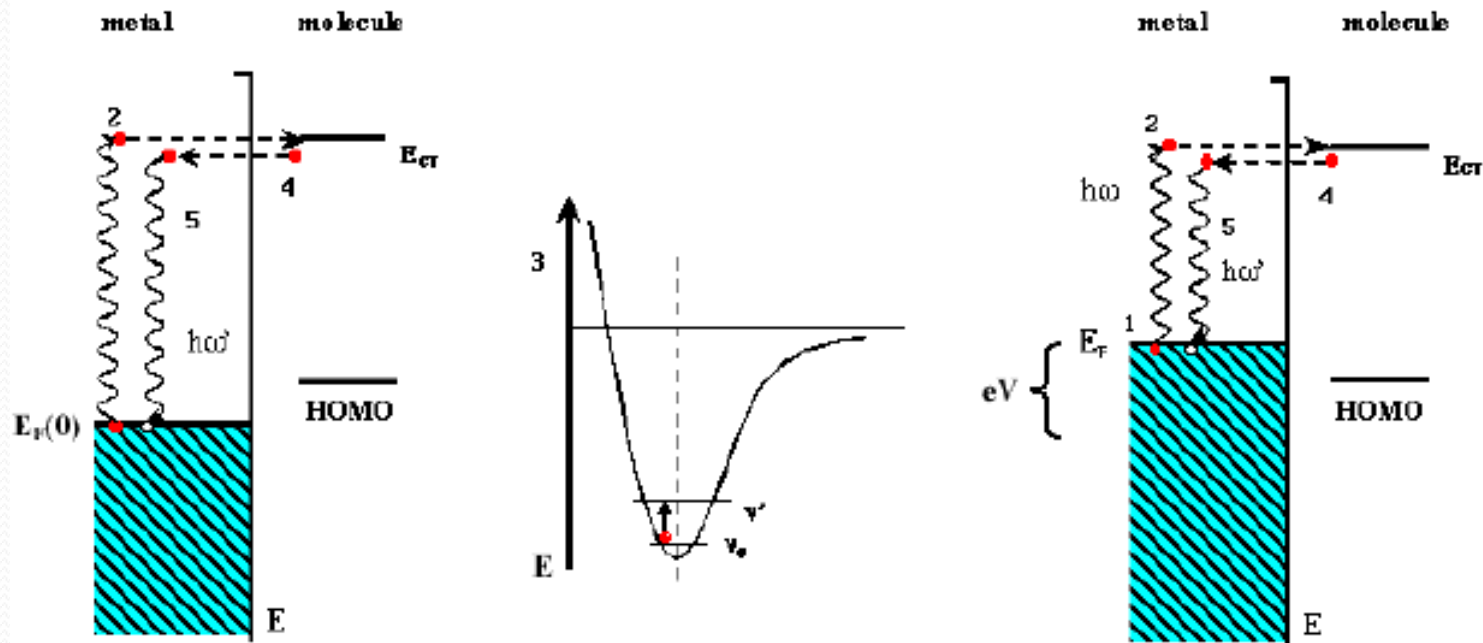
### I. Electromagnetic effect



# Povrchem zesílený Ramanův rozptyl

- chemický mechanismus – efekt přenosu náboje (CT), povrchový komplex – analogie k RR, otázka potenciálu (elektrody)

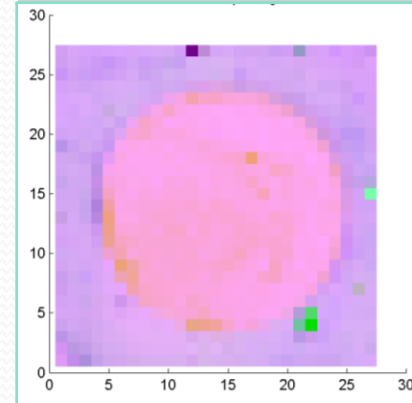
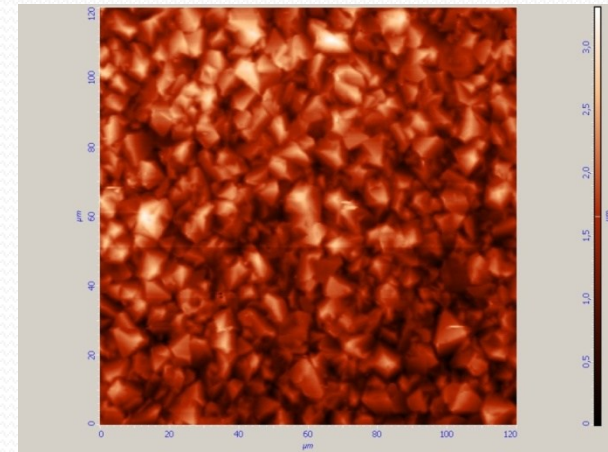
## II. Chemical effect





# Povrchem zesílený Ramanův rozptyl

- Intenzita signálu
  - **Vliv druhu kovu**
  - **Vliv morfologie povrchu**
- **Vliv pokrytí adsorbátem**
  - orientace adsorbátu vůči povrchu
- vliv excitační vlnové délky (otázka profilu povrchové plasmonové rezonance a molekulární rezonance)



# Povrchem zesílený Ramanův rozptyl

## – **specifická výběrová pravidla** –

spektra odlišná oproti normálnímu Ramanově spektru, příp. oproti rezonančnímu Ramanově spektru

### elektromagnetický mechanismus

– módy kolmé k povrchu více zesíleny než módy paralelně orientované s povrchem

### chemický mechanismus

– změna symetrie „povrchového komplexu“

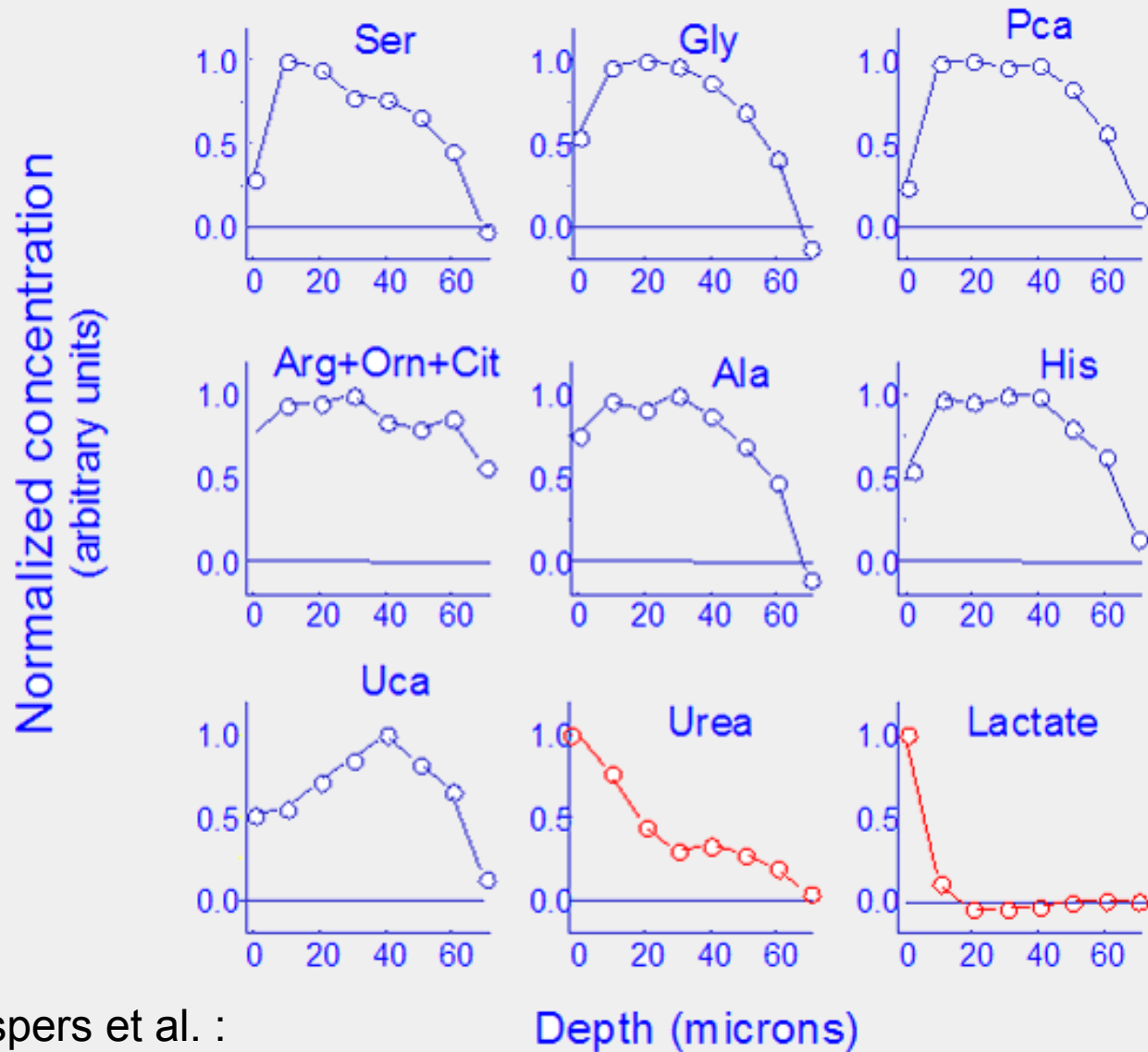
# ANALÝZA kůže – jed noučelové zařízení



**River Diagnostics Model 3510 Skin Analyzer**

<http://www.riverd.com/instrumentation.htm>

# SKIN ANALYSIS /Raman study



Caspers et al. :

Journal of Investigative Dermatology 116(3):434-442 (2001)

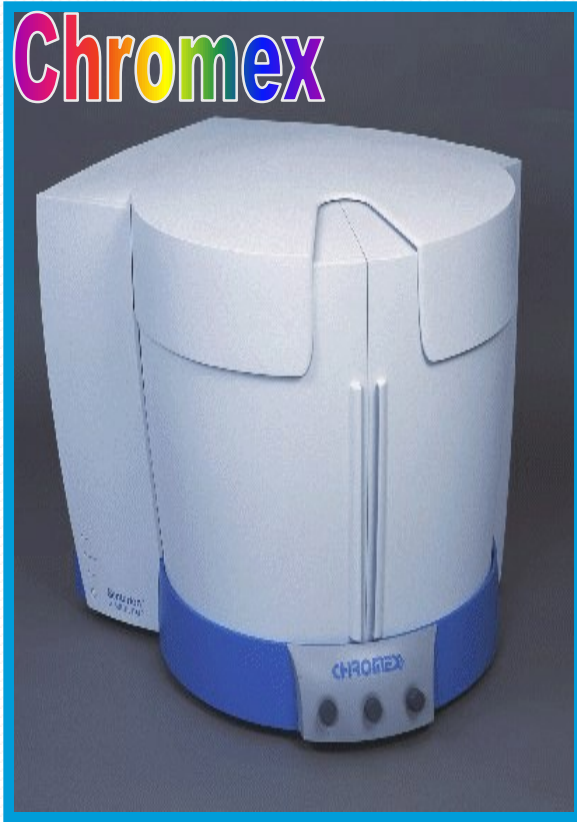
# Ramanův mikroskop



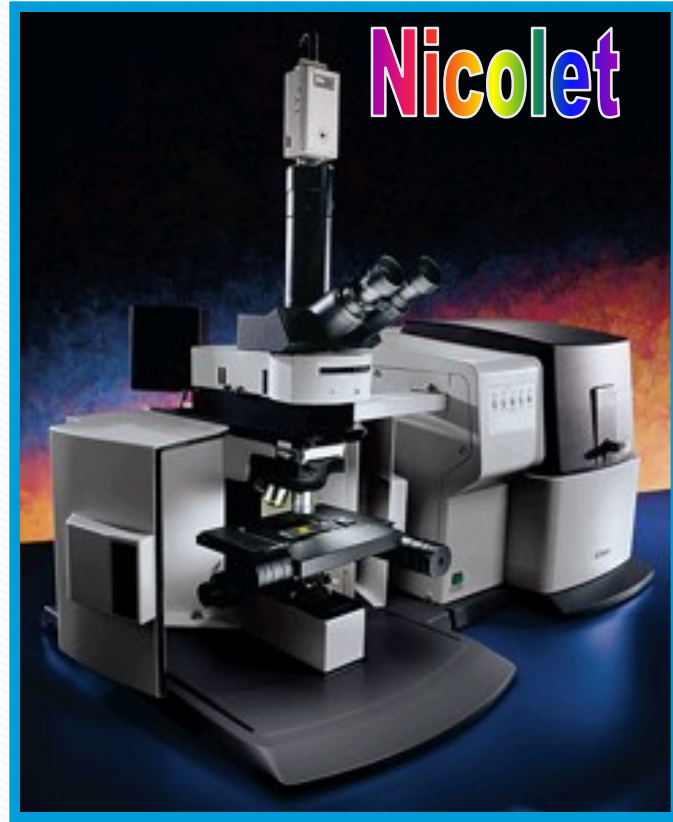
Renishaw



Kaiser Optical



Chromex



Nicolet



Jobin-Yvon

# Ramanův mikroskop

## Raman Microscopy Was a microprobe possible?

- In 1966 Delhaye and Migeon argued that a laser beam could be tightly focussed at a sample, and the Raman light efficiently collected and transferred to a spectrometer, without losses.
- Calculations showed that increase in irradiance more than compensated for decrease in size of irradiated volume.

M. Delhaye and M. Migeon, Effet Raman – Calcul du gain apporte par un dispositif optique de concentration du faisceau laser pour l'étude de l'effet Raman, C.R. Acad. Sc. Paris, t.262, 702-705 (7 mars 1966)

M. Delhaye and M. Migeon, Effet Raman – Interet de la concentration d'un faisceau laser pour l'excitation de l'effet Raman, C.R. Acad. Sc. Paris, t.262, 1513-1516 (13 juin, 1966)

Tomas Hirschfeld - promoted the idea, based on computations, that sample dimension is not as important as the optical scheme for probing a femto liter sample. His ideas appeared as an abstract Hirschfeld J Opt. Soc. V63 1973

# Ramanův mikroskop

## Evolution of Microspectroscopy

**1974** Fourth International Conference on Raman Spectroscopy, Brunswick, ME,  
- reports of first prototypes of 1973 based on doubles with PMT's

#5.1.10 GJ Rosasco and E Etz, Investigation of the Raman Spectra of Individual Micron Sized  
Particles

#5.B M Delhaye and P Dhamelincourt, Laser Raman Microprobe and Microscope

**1980's** Triple spectrographs with microscopes and IPDA's

**1989** Raman microscopes with CCD multichannel detector

**1991** Notch filters used in injection/rejection of laser

Rebirth of widefield, direct (global) imaging due to use of optical tunable  
filters (AOTF, LCTF, Interference)

Introduction of confocal microscopy for point analysis and imaging  
(point and linescan) providing improved

- depth resolution
- contrast of Raman images/maps
- rejection of fluorescence

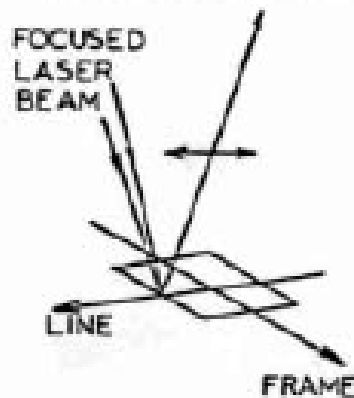
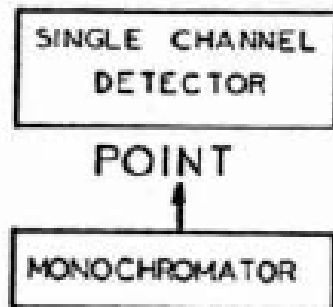
**1992** European patent for confocal line-scanning

# Ramanův mikroskop

## Original Concepts of Raman Microscope

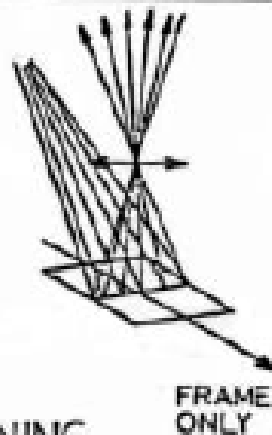
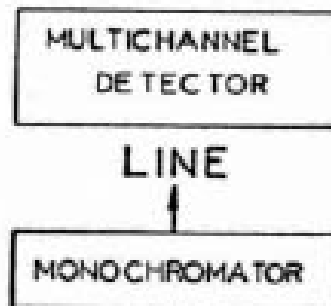
Initial goal was to produce a picture of the sample through its Raman signal in order to promote the development to the Raman community.

MICROPROBE ①



Laser spot scanned across sample - image reconstructed from PMT signal

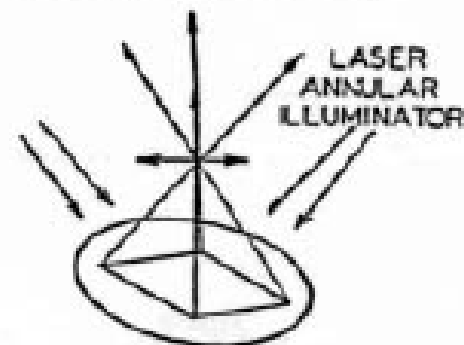
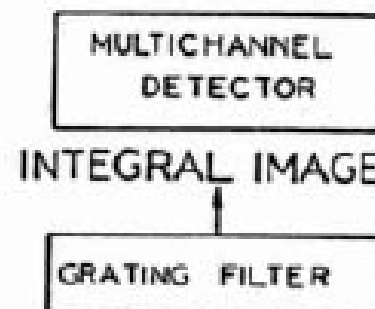
MICROPROBE ②



SCANNING

Laser spot scanned along line and imaged thru stigmatic mono onto multichannel detector

MICROSCOPE ③



NO SCANNING

Global laser illumination - sample imaged onto detector thru  $\lambda$ -selection filter



# Ramanův mikroskop

**MOLE™** (Molecular Optics Laser Examiner)

**First Commercial Instrument - ca. 1974**

- Double spectrometer/spectrograph
- Imaging implemented with global illumination and sample re-imaged onto gratings and then detector
- Many early applications were in Geosciences and contaminant analysis in industrial materials.
- Lack of sensitivity made Raman mapping/imaging impractical due to high background levels; problems eventually overcome with confocal coupling and data treatments including multivariate algorithms.



**Prototype -  
L'Universite des  
Sciences et  
Techniques de Lille  
France**

# Ramanův mikroskop

## Solid Inclusion in Mineral



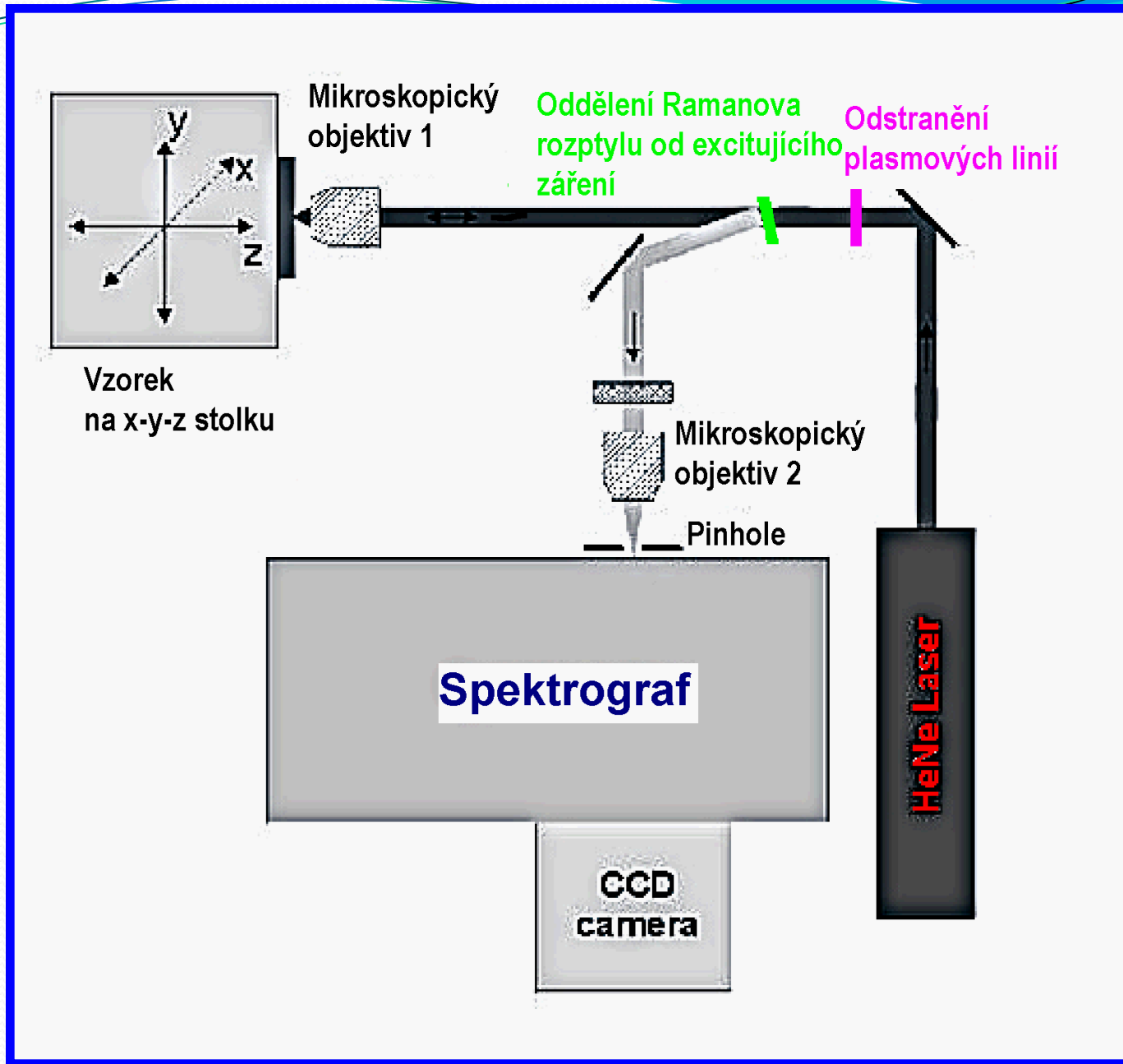
White light Illumination

Sulfur line at  $473\text{ cm}^{-1}$

$\text{SrSO}_4$  line at  $1000\text{ cm}^{-1}$

These images were recorded on the MOLE™ using Global Imaging and published in product literature in 1976.

# Schéma Ramanova mikroskopu



# Ramanova mikrospektroskopie

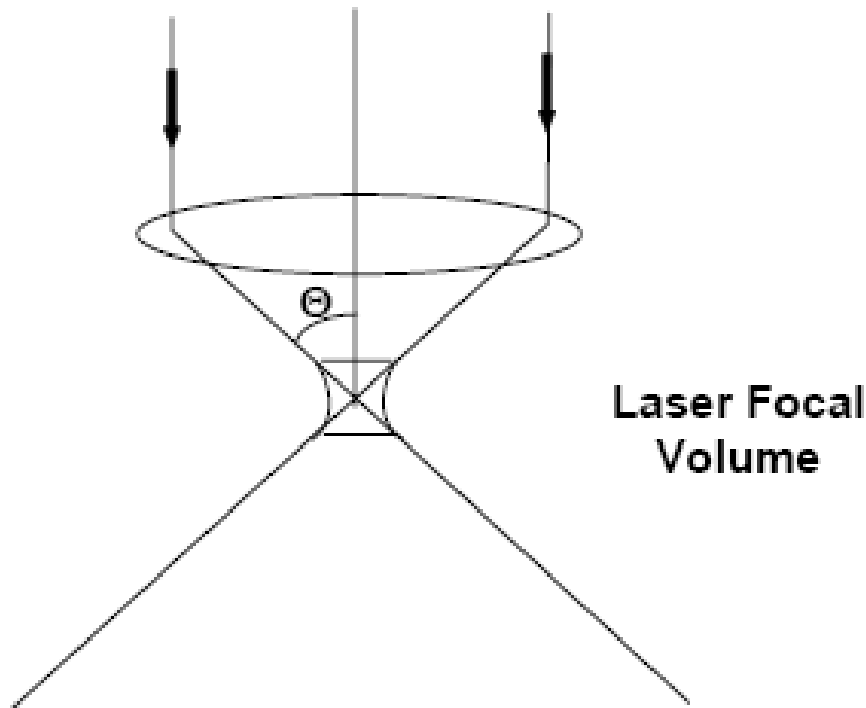
## Laser Focus by Microscope Objective

The availability of high na objectives enable the small focus

$$\omega_0 \cong \lambda/na \Rightarrow 0.5 - 1\mu\text{m}$$

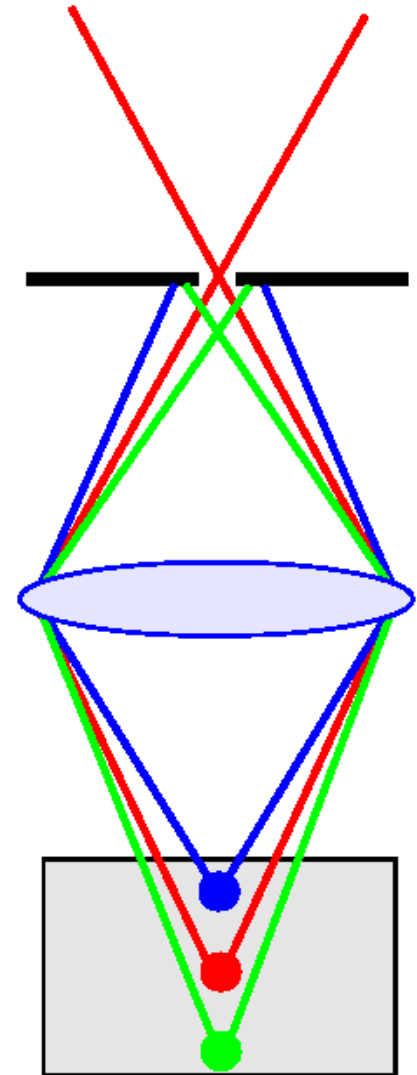
na – NA – numerická apertura

$$na = n \sin\Theta$$



# Ramanova mikrospektroskopie

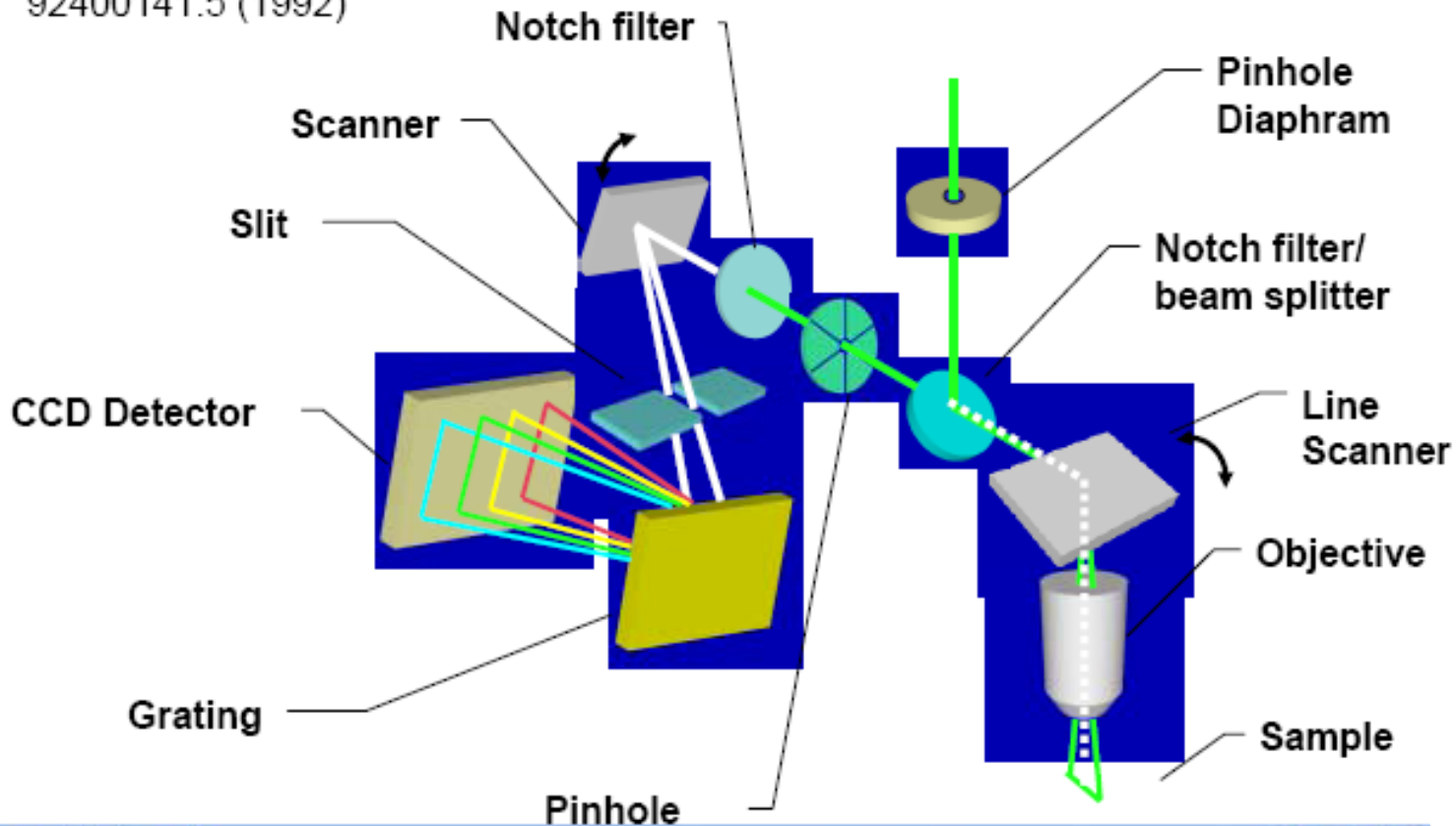
- **dispersní**
  - viditelná excitace
  - možnost konfokálního režimu pro lepší prostorové rozlišení
- **FT Ramanova**
  - NIR excitace
  - horší prostorové rozlišení
  - menší riziko fotorozkladu a fluorescence



# Ramanova mikrospektroskopie

## Confocal Line Scanning

Patented unique method to scan laser through objective to avoid aberrations and maintain diffraction-limited spot. Then the spectrum of each spot on sample is displayed on a different row of the CCD, **assuming that the spectrograph is stigmatic.** European patent # 92400141.5 (1992)



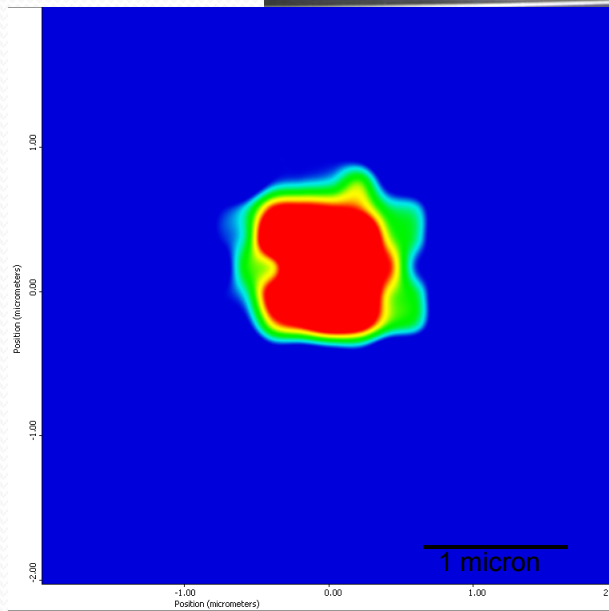
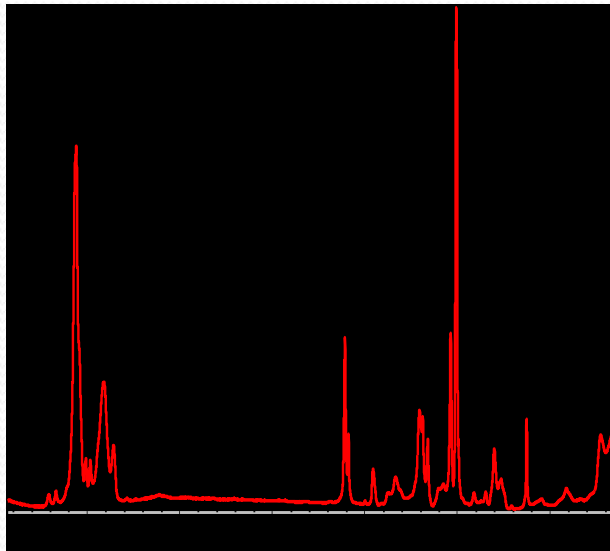
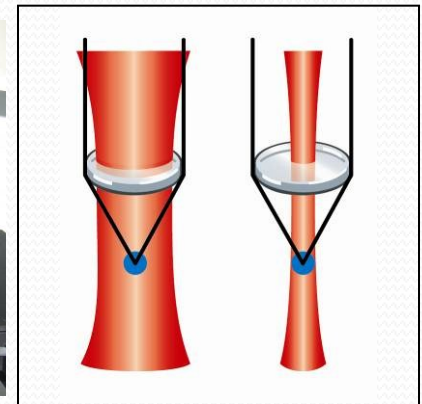
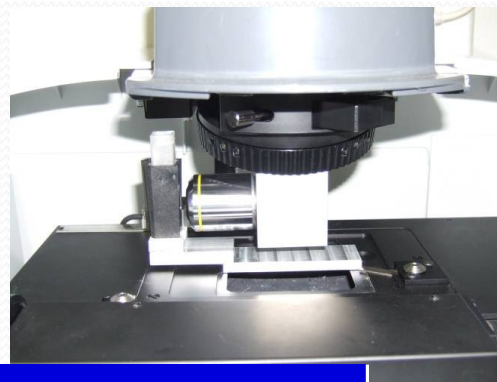
# Instrumentace

## Vzorkování

- mikroskopické – objektivy s různým zvětšením, nástavce pro makro měření

## Vzorkování

- mapování povrchů
- volba sledované plochy
- konfokalita – hloubkový profil
- autofokus



# Aplikace SNOM

- Single Molecule Detection** J.K. Trautman et al. Nature 369,40, (1994)
- Raman Scattering** C.L. Jahncke et al. Appl. Phys. Lett. 67 (17), 2483 (1995)
- Polarization and Orientation** B. McDaniel et al. , Appl. Opt. 37, 84 (1998)
- Magnetic-Imaging** U. Hartman, J. Magn.& Magn. Mater. (1996)
- Data Storage** H.J. Mamin, IBM J. Res. Develop. (1995)
- Biological Imaging** . VanHulst et al. J. Struct. Bio., 119,222 (1997)
- Quantum Dots, Quantum Wires** H.F. Hess et al. Science 264, 1740 (1994)
- Lithography** S. Madsen et al. J. App. Phys. 82 (1) 49 (1997).
- Photonic Device Characterization**  
S.K. Burratto et al. App. Phys. Lett. 65, 2654 (1994)
- Semiconductor/ Defect Characterization**  
LaRosa et al. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 406,189-194 (1996)



# Ramanova nanospektroskopie

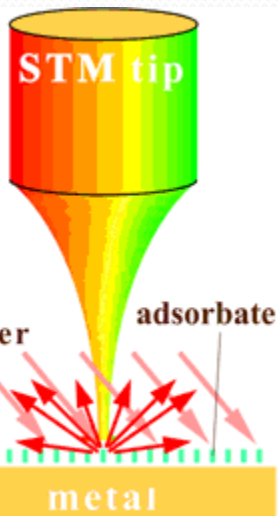
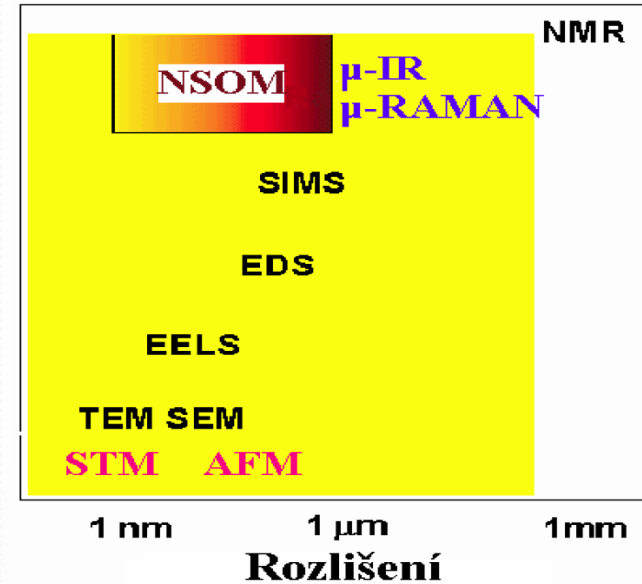
- Techniky blízkého pole
  - sonda v blízkosti povrchu („blízké pole“) - „near field“

- Spektroskopie blízkého pole

- (near-field spectroscopy)

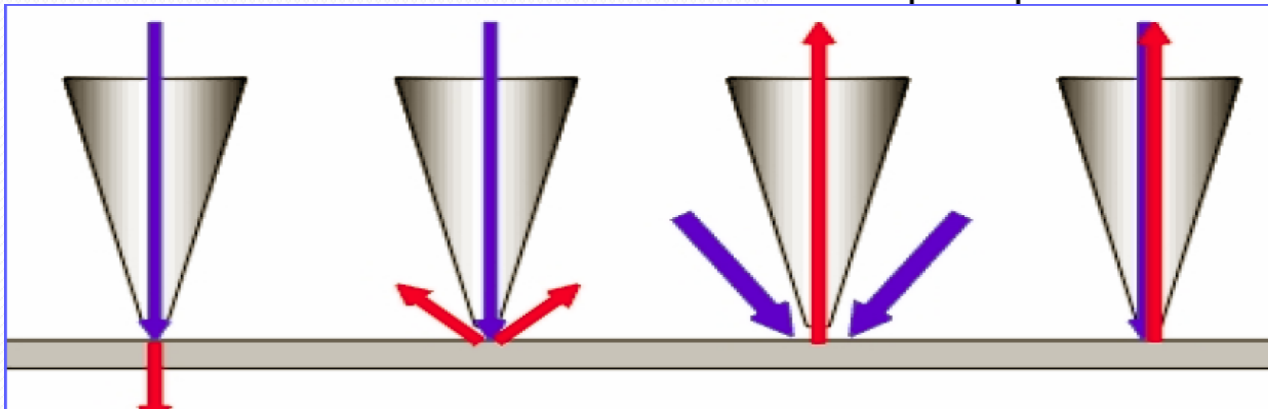
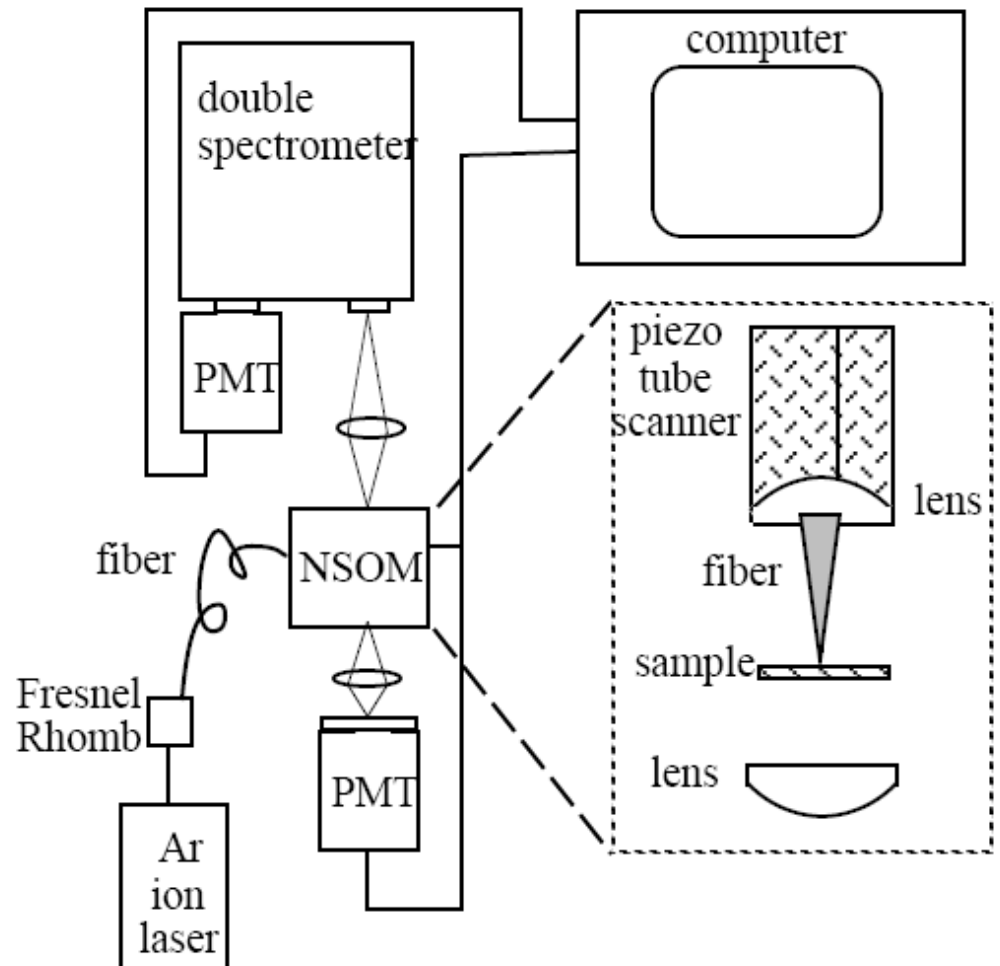
- Mikroskopie blízkého pole

- SNOM – scanning near-field optical microscopy
- UV-vis, IR (IR-SNOM), Ramanova spektroskopie + TERS
- fotoluminiscence, fluorescence
  - rozlišení lepší než 50 nm
  - spektroskopie jedné molekuly



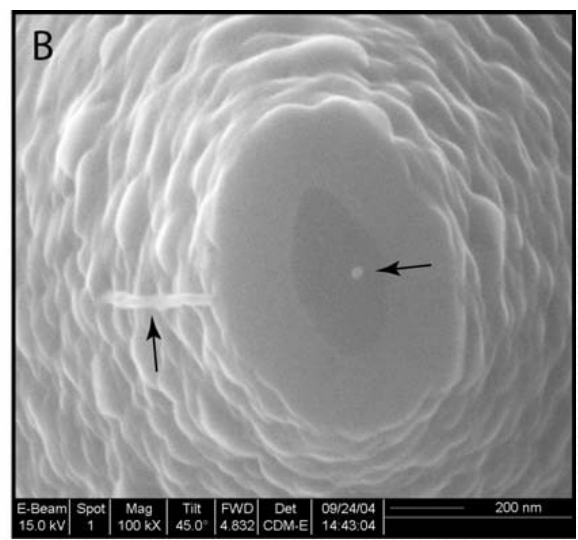
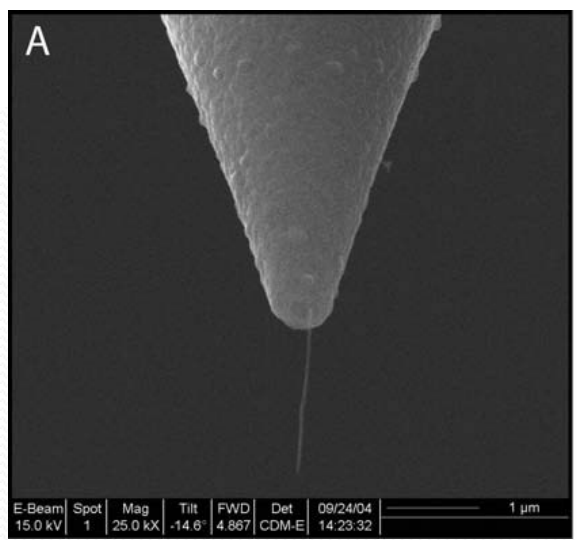
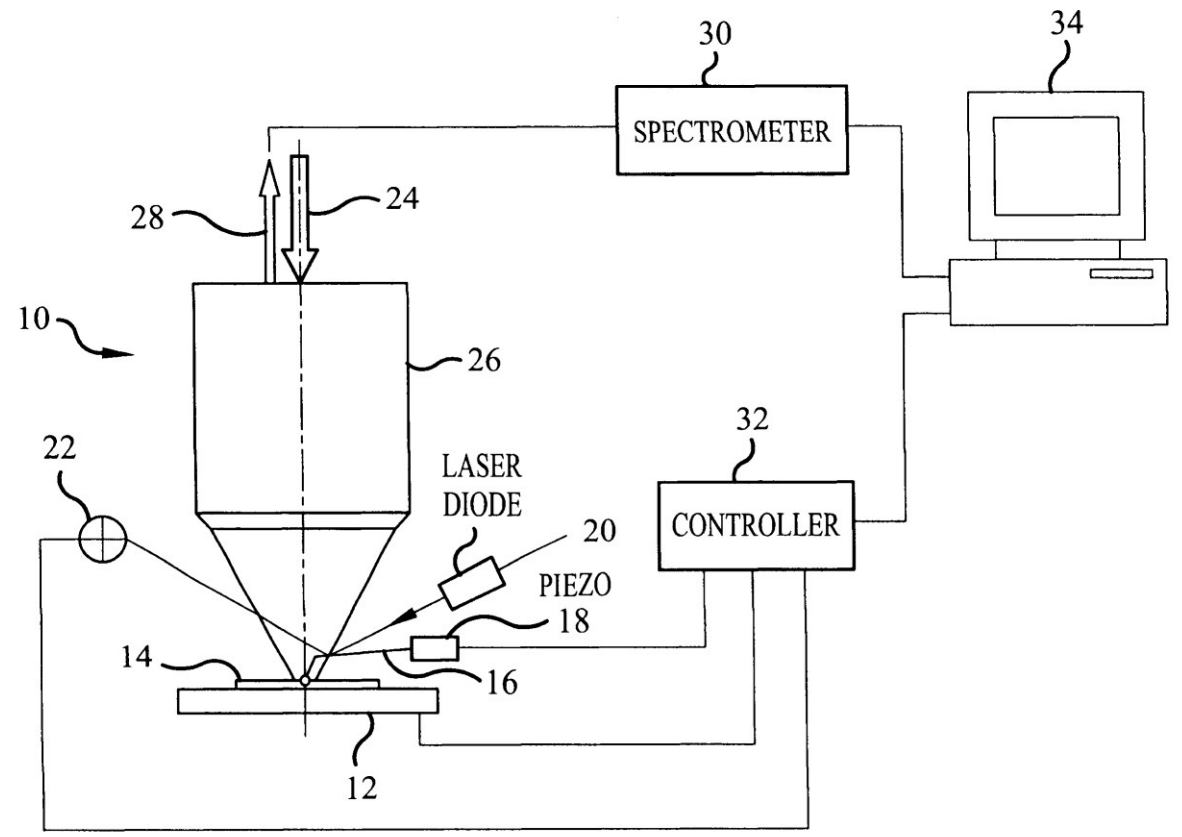
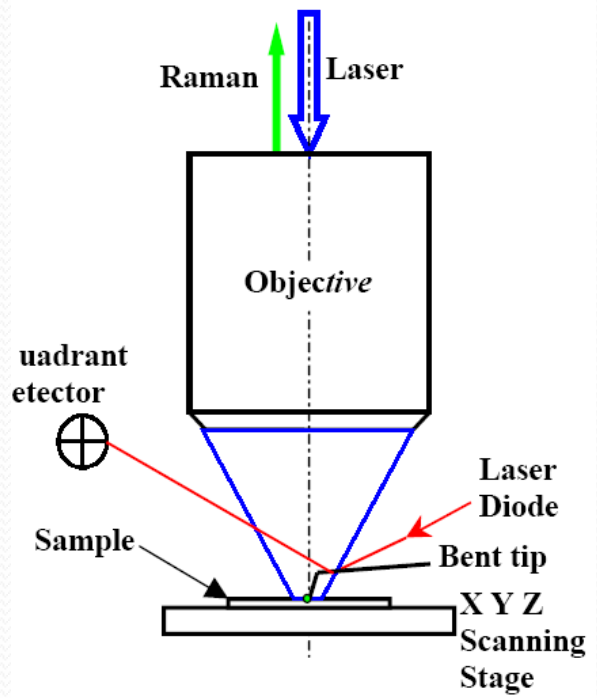
# Raman - NSOM

- vzdálenost sondy –  
do 10 nm
- apertura sondy
- režimy snímání
  - transmisní (jen transparentní vzorky)
  - reflexní – ostrá sonda – vysílač, přijímač, obojí
  - rozptyl – vysílač, přijímač, obojí



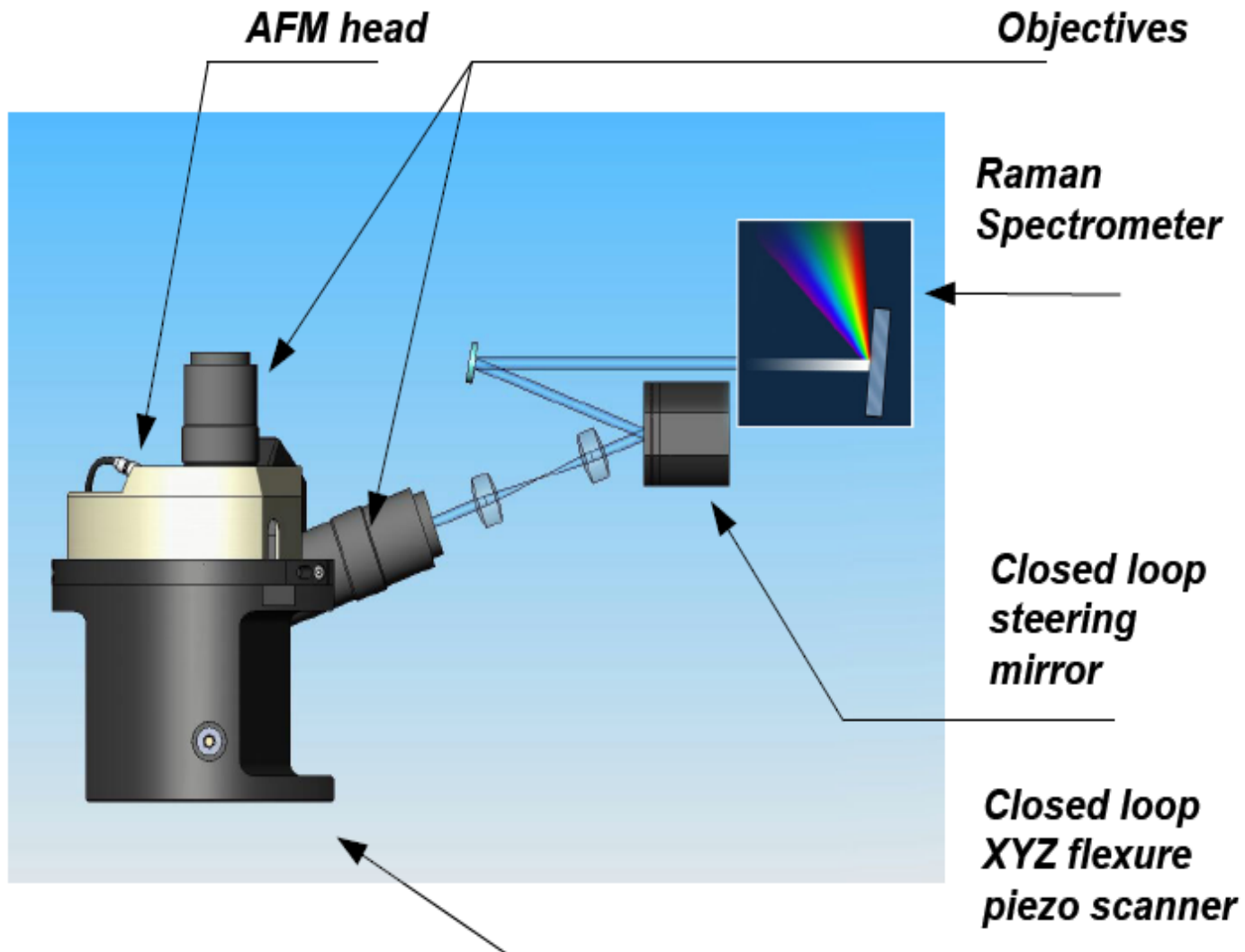
# Raman - NSOM

- vzdálenost sondy – do 10 nm
- apertura sondy
- režimy snímání
  - kolmá či šikmá laserová excitace

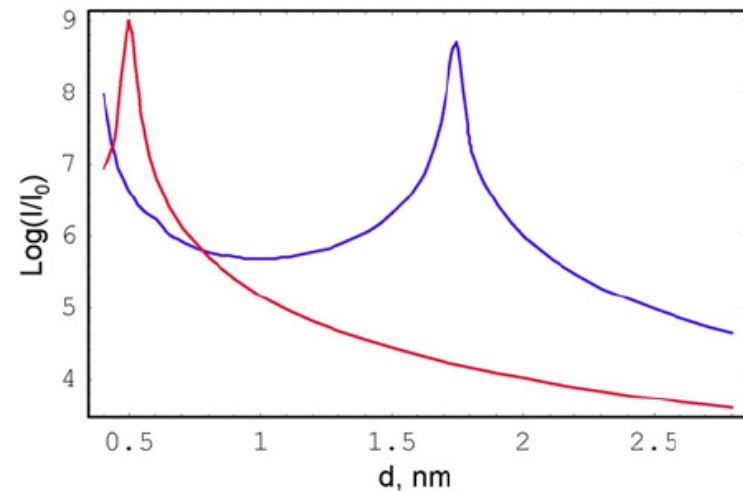
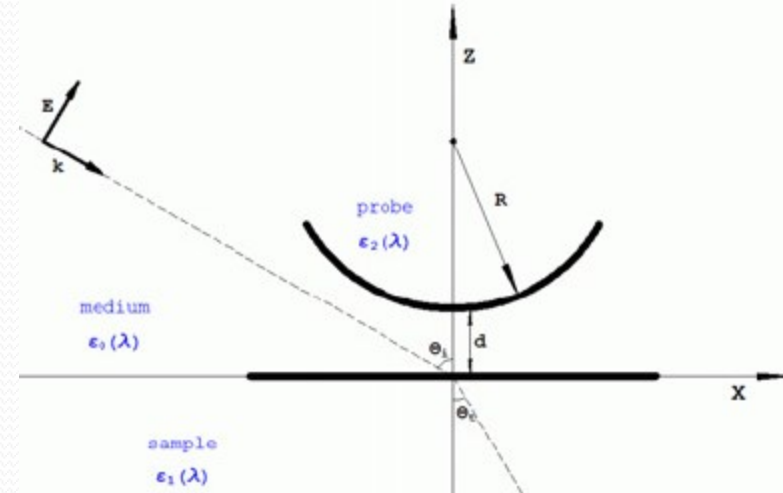
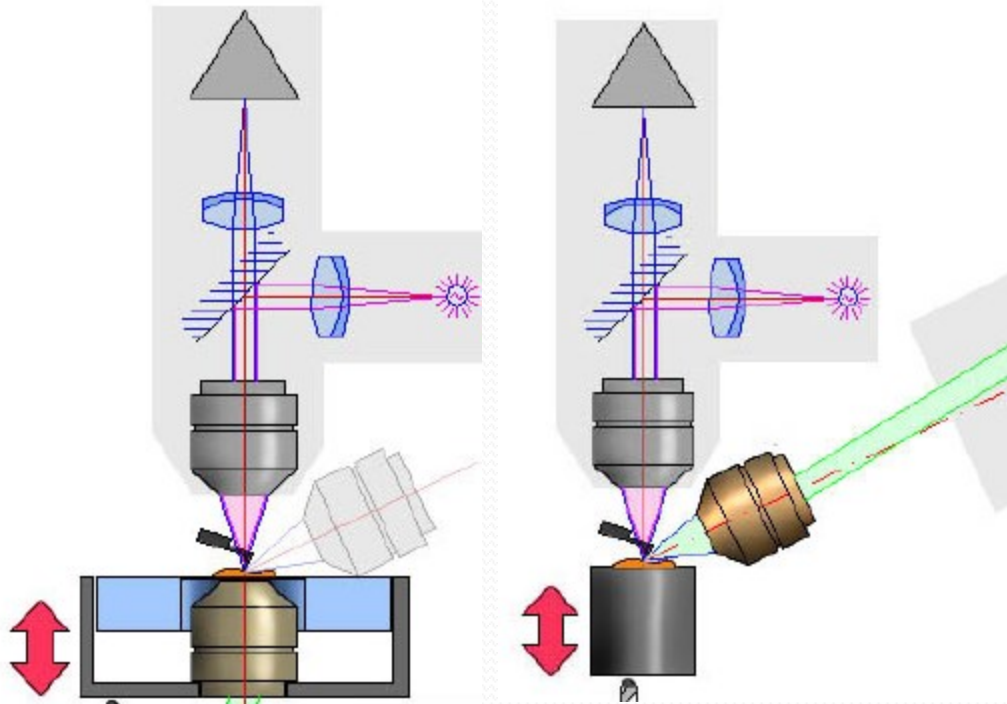


# Instrumentace

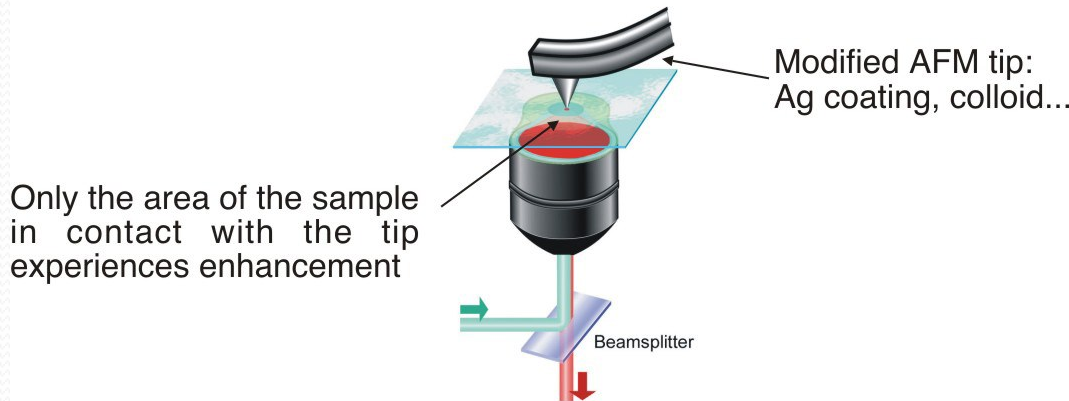
## - integrované AFM + TERS



# Instrumentace - integrované AFM + TERS dva optické porty

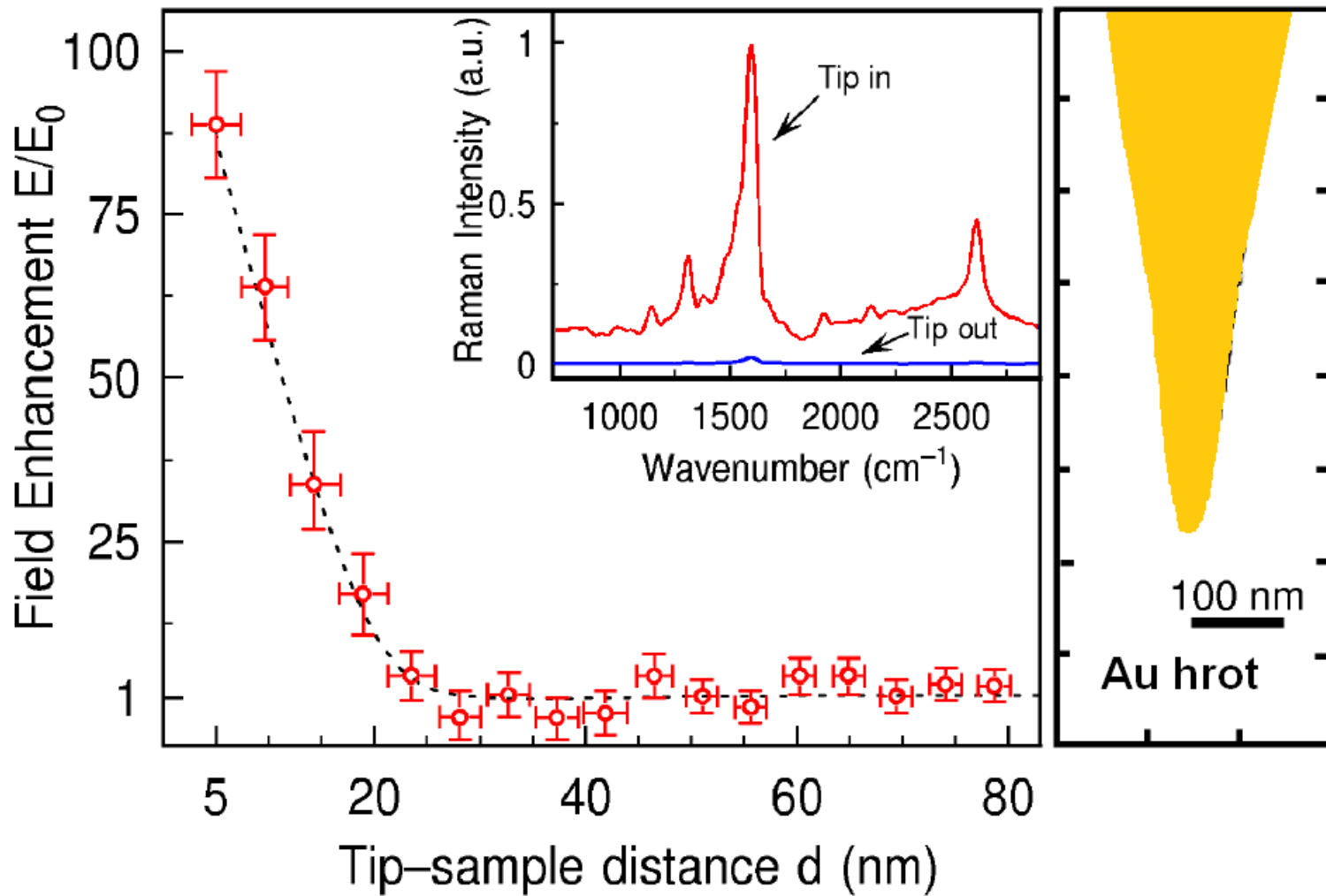


Local field intensity dependence (logarithmic scale) on the probe-sample distance  $d$ .  
Here  $R=100$  nm,  $X=0$  nm,  $Y=0$  nm,  $Z=1$  nm; light wavelength: **653 nm** and **775 nm**.



Only the area of the sample in contact with the tip experiences enhancement

# TERS



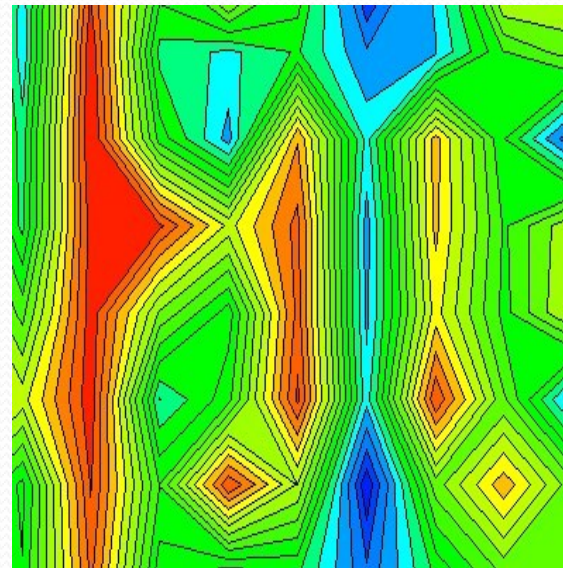
# Kombinace

– AFM, Raman nanomapování

Paralelní obrazy křemíkového polovodiče



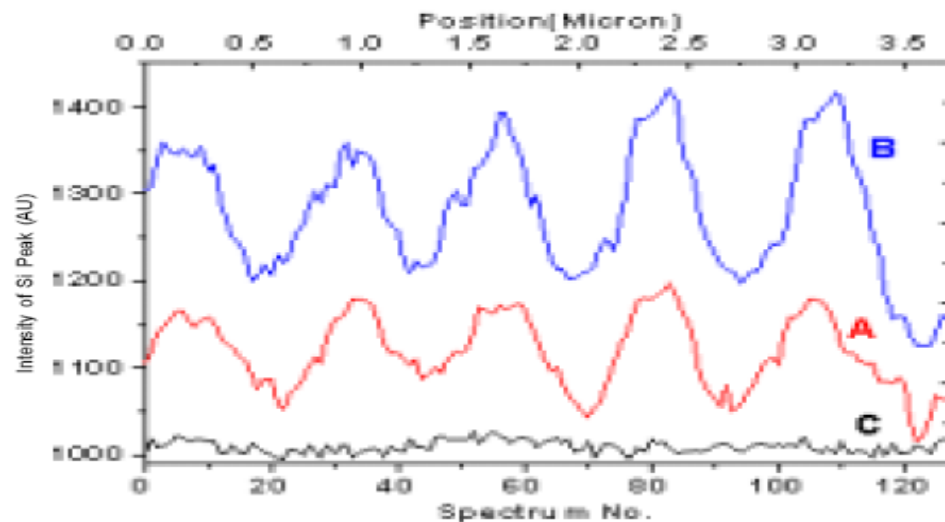
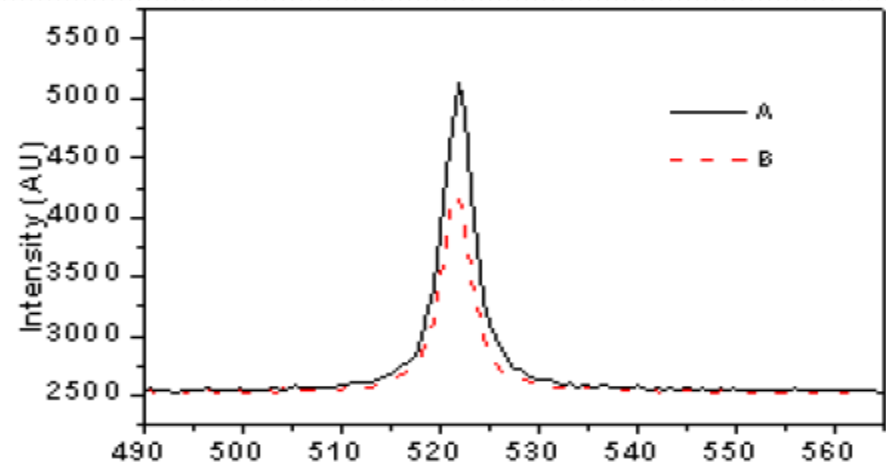
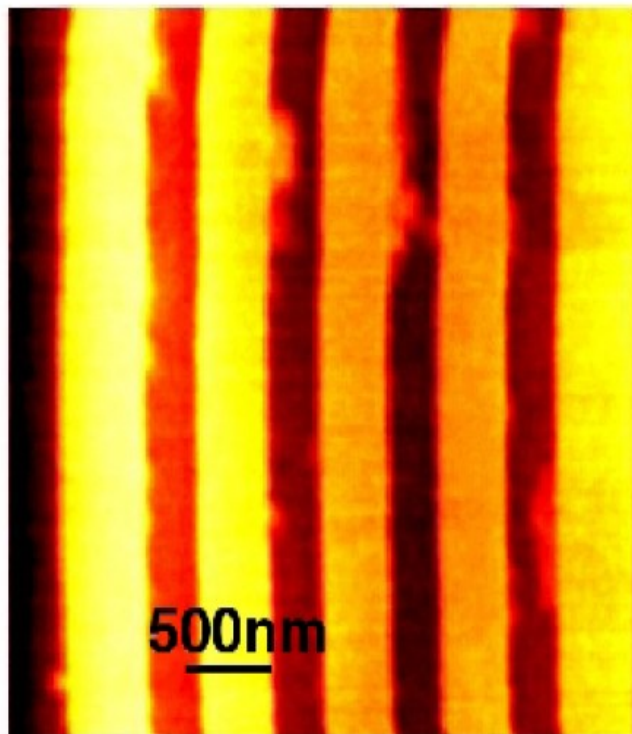
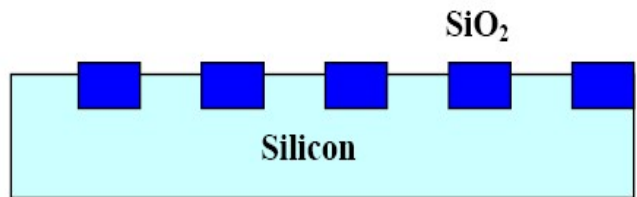
AFM obraz – 9 x 7  $\mu\text{m}$



Obraz Ramanovy intensity– 520  $\text{cm}^{-1}$ ,  
*stejná oblast*

# Kombinace

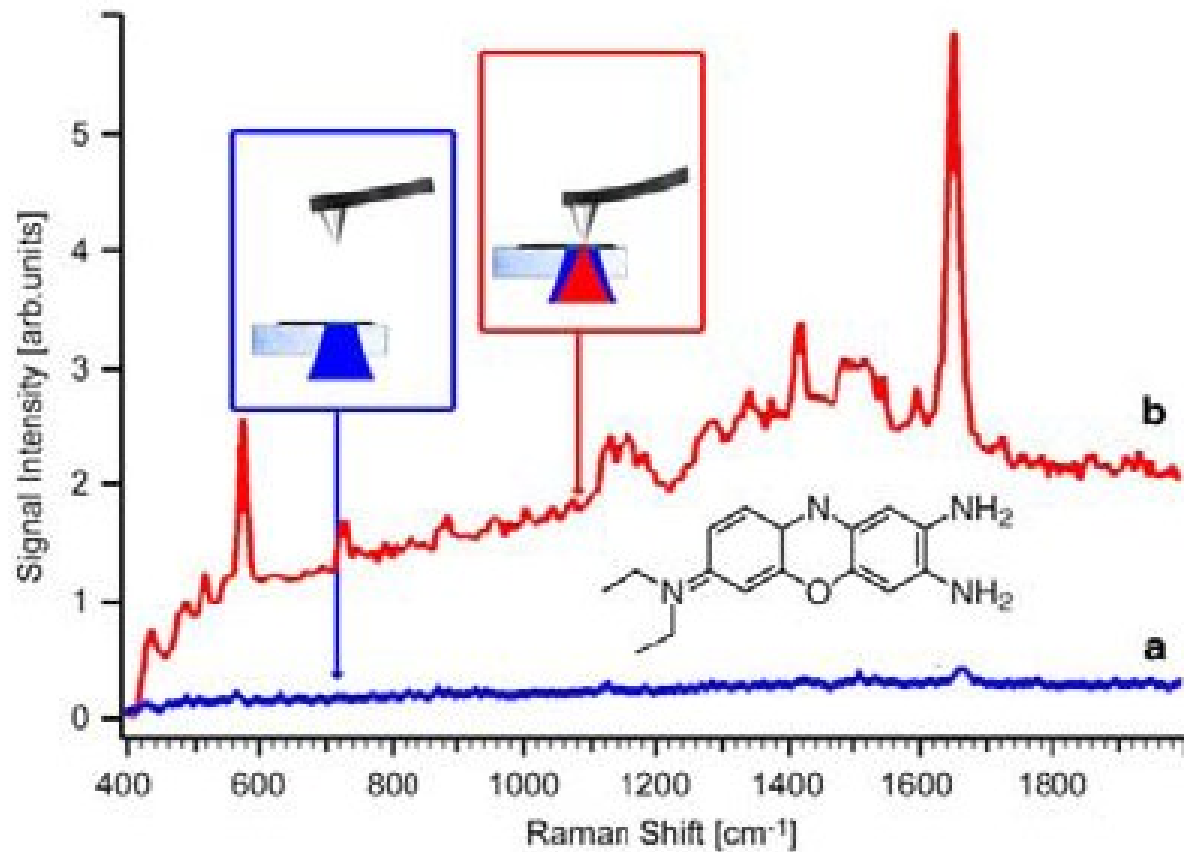
MikroRaman, NSOM zesílený Raman, AFM  
Paralelní obrazy křemíkového polovodiče





# Kombinace

– TERS, AFM



# Aplikace

- podle typu zkoumaného materiálu
  - anorganický
  - organický
  - geologický
  - biologický ...
- podle vhodné instrumentace
  - disperzní vs. FT
  - makro x mikro x nano
- podle způsobu vyhodnocování dat
  - knihovny spekter, „luštění“, chemometrika ...

## • **NEDESTRUKTIVNÍ ANALÝZA**

- (a) absence mechanického poškození vzorku**
- (b) vyloučení jakýchkoli chemických změn vzorku vyvolaných měřicím systémem**
- (c) eliminace fotorozkladu materiálu**
- (d) absence tepelného poškození materiálu**
- (e) eliminace nežádoucích biologických procesů**

# Aplikace

- **Interpretace spekter – strukturní analýza, identifikace látek – knihovny spekter**
- **Intenzita pásů – kvantitativní analýza**
- **Časově rozlišená spektra – kinetické studie**
- **Teplotně závislá spektra**
- **Analýza směsí – identifikace subspekter – faktorová analýza**

# Zpracování a analýza spekter

- **VYHODNOCOVÁNÍ SPEKTER**
  - ↘ **posouzení řada vlivů způsobujících variabilitu dat**
  - ➔ **MULTIVARIAČNÍ METODY ANALÝZY DAT**
    - ➔ **faktorová analýza, PCA**
    - ➔ **shluková analýza**
    - ➔ **neuronové sítě**

# Studované materiály

**VZORKY** – pevné látky, kapaliny, fázové rozhraní

- příklady

- **anorganické** - *korozní vrstvy, povrchy pevných disků, křemík, amorfní uhlík, diamanty*
- **organické** - *supramolekulární systémy, kontaminanty v životním prostředí*
- **polymery** - *fotolabilní materiály*
- **biologické** - *in vitro, in vivo*
- **geologické** - *minerály, horniny*
- **archeologické** - *od paleolitu po novověk*

# Studované materiály

<b>GEMMORAMAN</b>	<b>- 1980</b>	<b>drahokamy</b>
<b>FRESCORAMAN</b>	<b>- 1980</b>	<b>anorg. barviva</b>
<b>ICONORAMAN</b>	<b>- 1985</b>	<b>org. barviva</b>
<b>PETRORAMAN</b>	<b>- 1995</b>	<b>kameny</b>
<b>RESINORAMAN</b>	<b>- 1995</b>	<b>amorf. org. m.</b>
<b>TISSUERAMAN</b>	<b>- 1997</b>	<b>tkáně</b>
<b>CERAMORAMAN</b>	<b>- 1998</b>	<b>keramika</b>
<b>METALLORAMAN</b>	<b>- 1999</b>	<b>koroze kovů</b>
<b>VITRORAMAN</b>	<b>- 1999</b>	<b>skelný stav</b>
<b>CLIMATORAMAN</b>	<b>- 1999</b>	<b>vlivy klimatu na m.</b>

# ➤ Korozní výzkum

## Vzorky

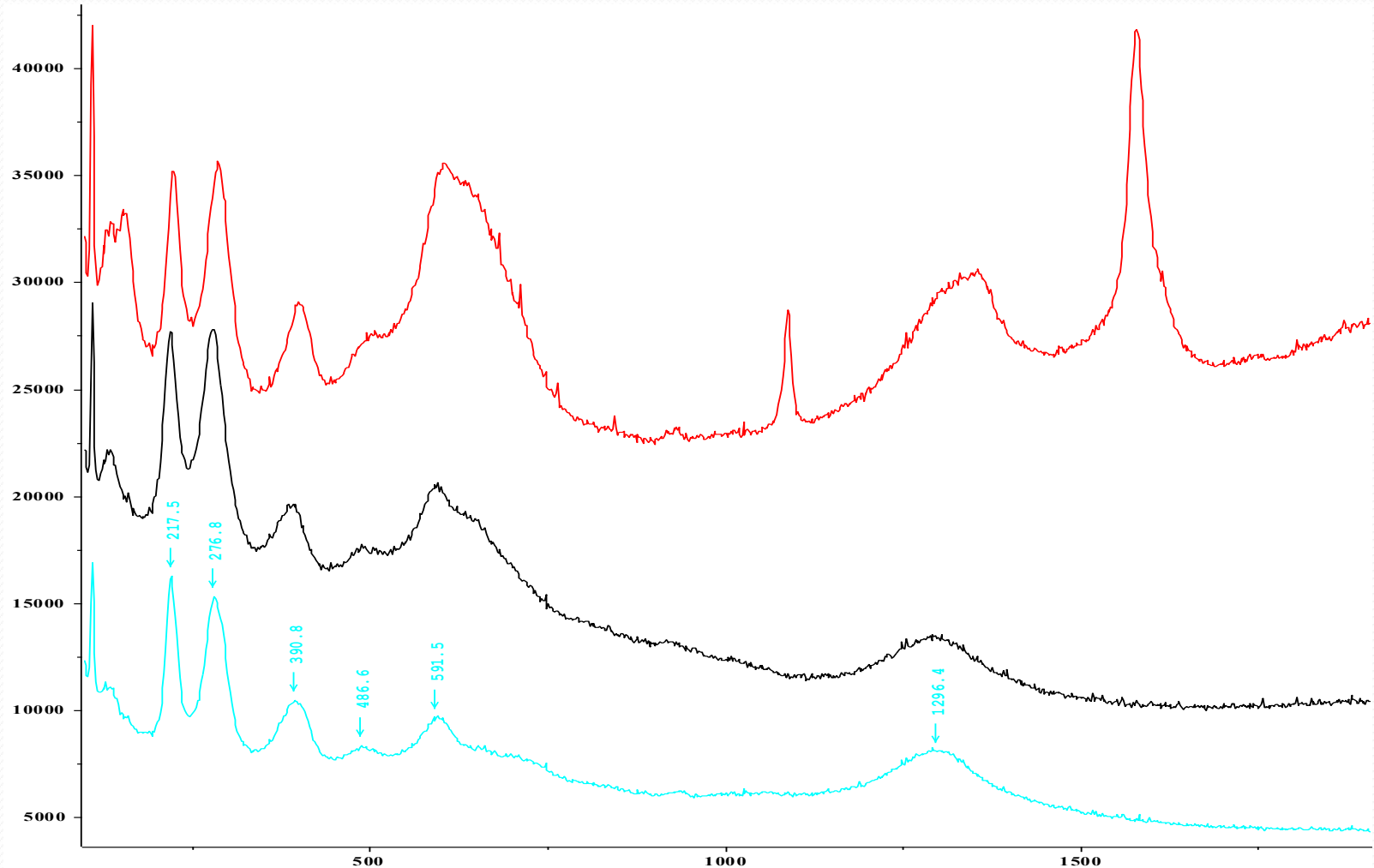
- ocelové a měděné plíšky umístěné v bariéře – model bariéry hlubinného úložiště radioaktivního odpadu
- vzorky z pláště a dalších kovových součástí zařízení



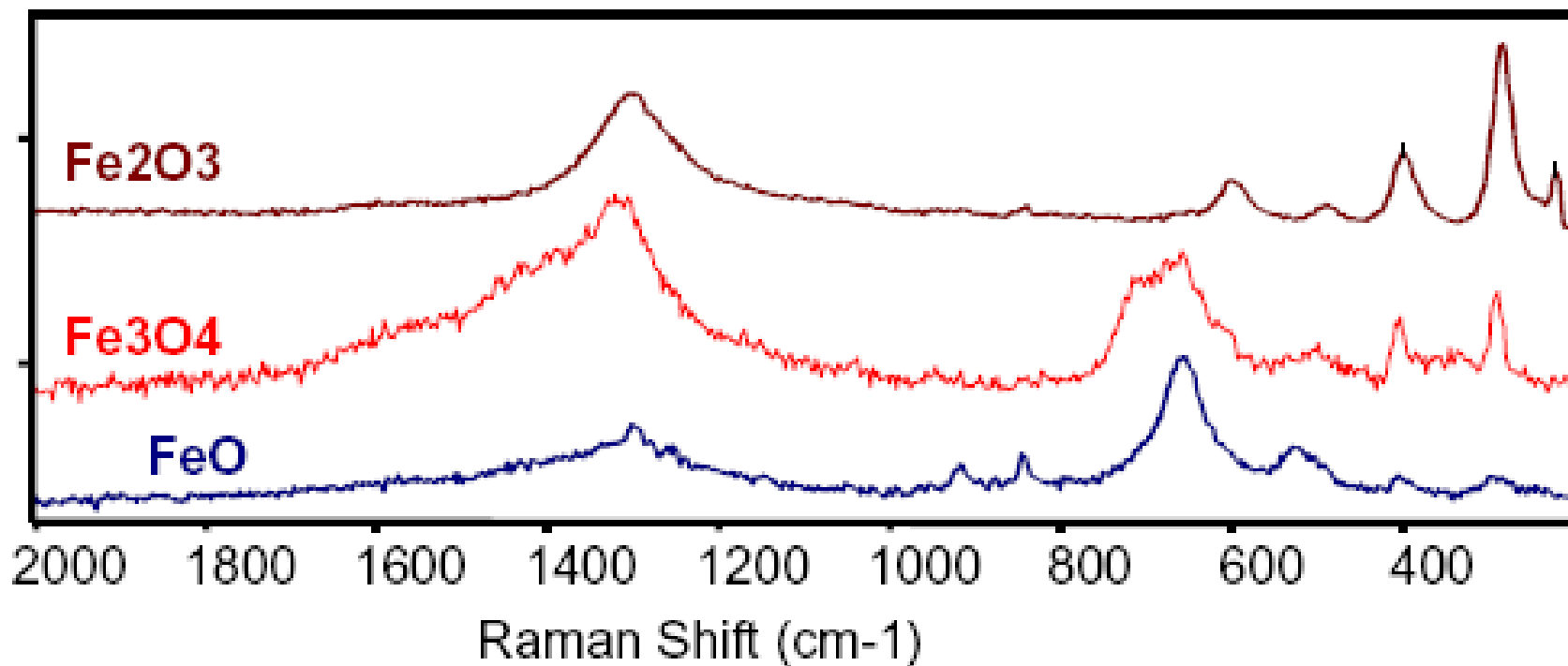


# Ramanova mikrospektroskopie

## - ocelový vzorek



# Studované materiály

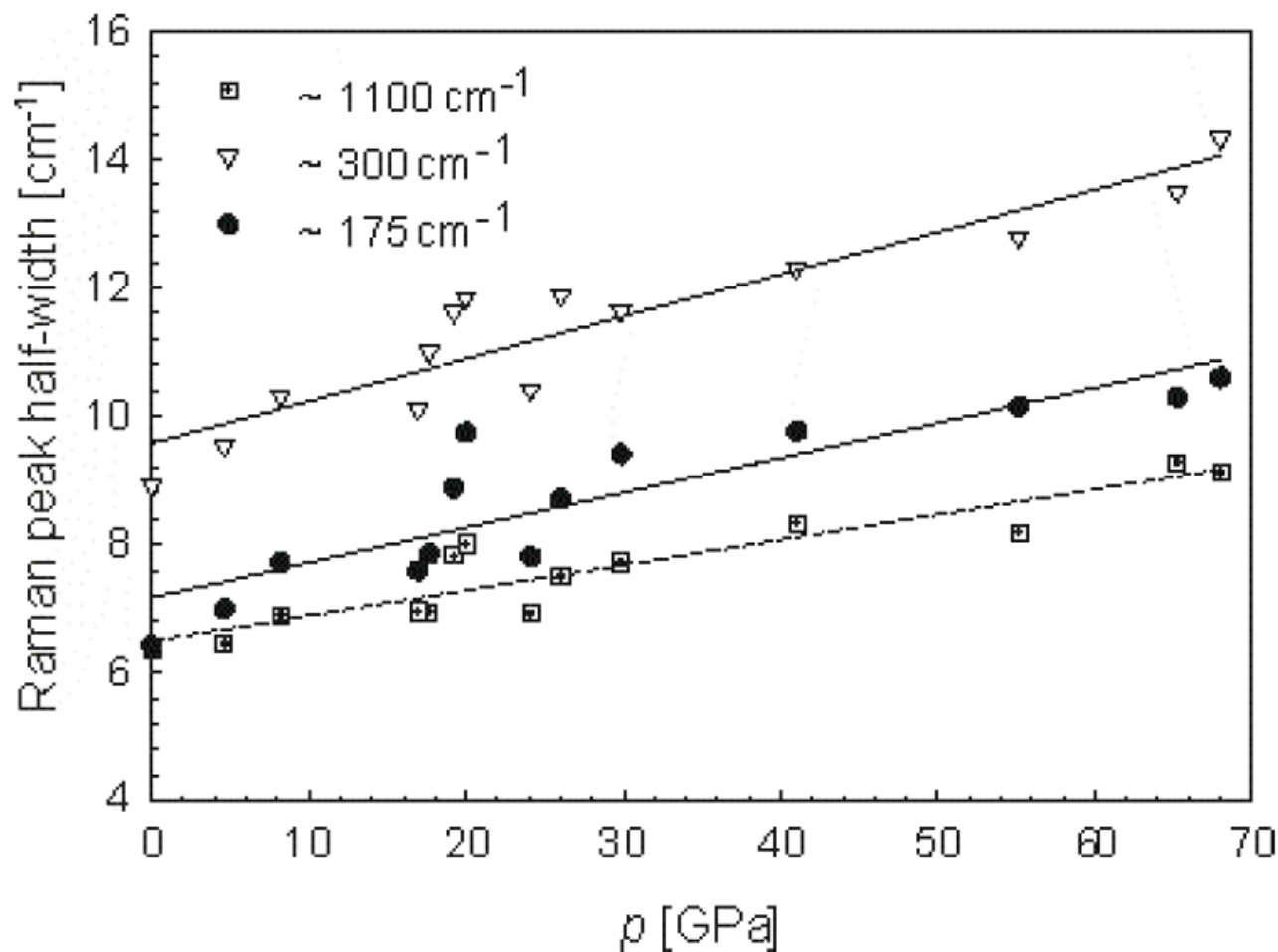


# Ramanova mikrospektroskopie

## - ocelový vzorek

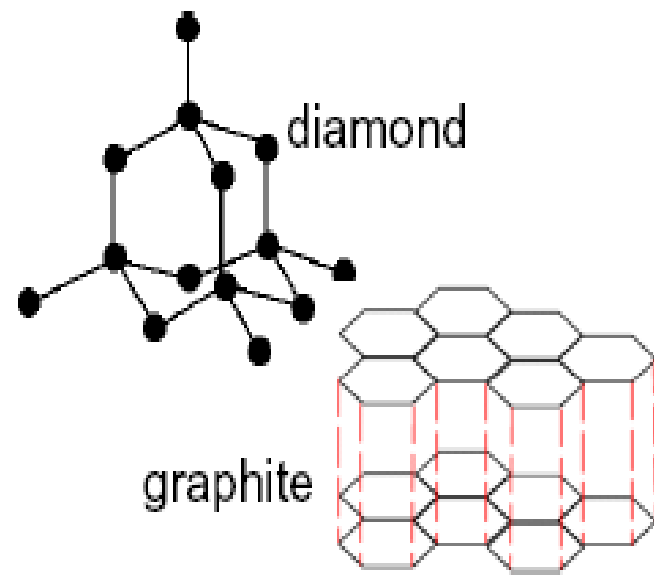
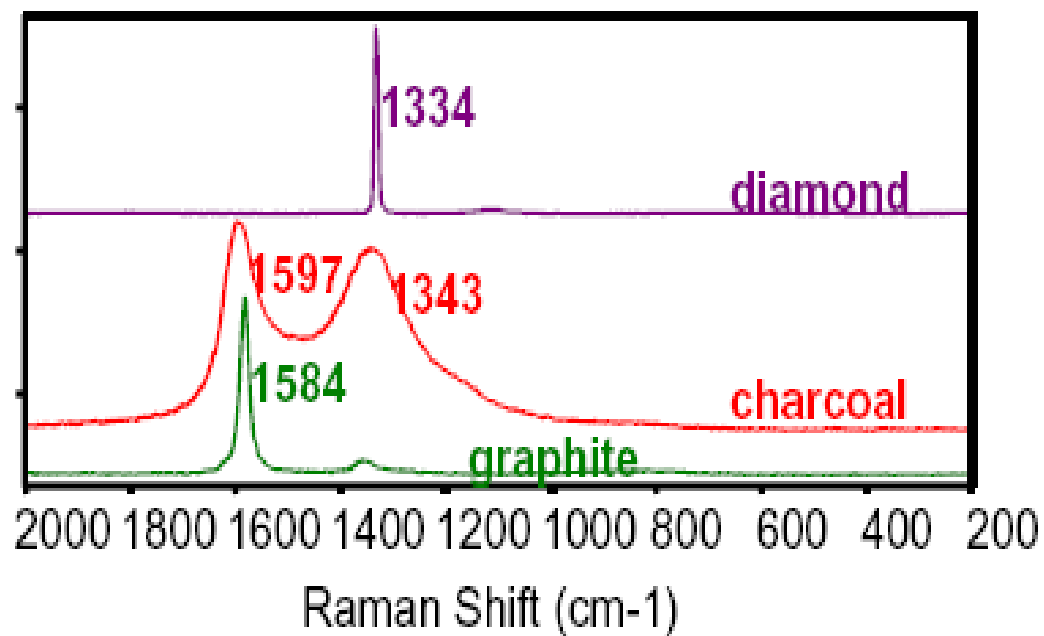
vlnčet (cm <sup>-1</sup> )	Přirazení
219	<b>Hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(220-225 s)</b>
278	<u>Hematite (287-293 s)</u> , <u>Lepidocrocite γ-FeOOH(257)</u> , <u>Goethite α-FeOOH(300)</u> , <u>Calcite (~280)</u>
392	<u>Hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(398)</u> , <u>Goethite α-FeOOH(386,393 s)</u>
497	<u>Ilmenit FeTiO<sub>3</sub>{Geikielite MgTiO<sub>3</sub>}</u> (490), <u>Hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(496-501)</u>
600	<b>Hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(550-650{730} br/group)</b>
638	<u>γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(640)</u>
700	<u>Maghemite (690)</u> , <u>Chromite FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (680)</u> , <u>Ilmenit FeTiO<sub>3</sub>{Geikielite MgTiO<sub>3</sub>}</u> (720), <u>Montmorillonite (705)</u> , <u>Goethite α-FeOOH (680 br)</u> , <u>Calcite CaCO<sub>3</sub>(704)</u>
1084	<u>Siderite FeCO<sub>3</sub>(1084-1088)</u> , <b>Calcite CaCO<sub>3</sub>(1088)</b>
1358	<b>Graphite (1370 br)</b> , <u>Hematite (1300 - second order)</u> ,
1578	<b>Graphite C (1583)</b>
1612	C

# Dolomit – vliv tlakové vlny na šířku pásů

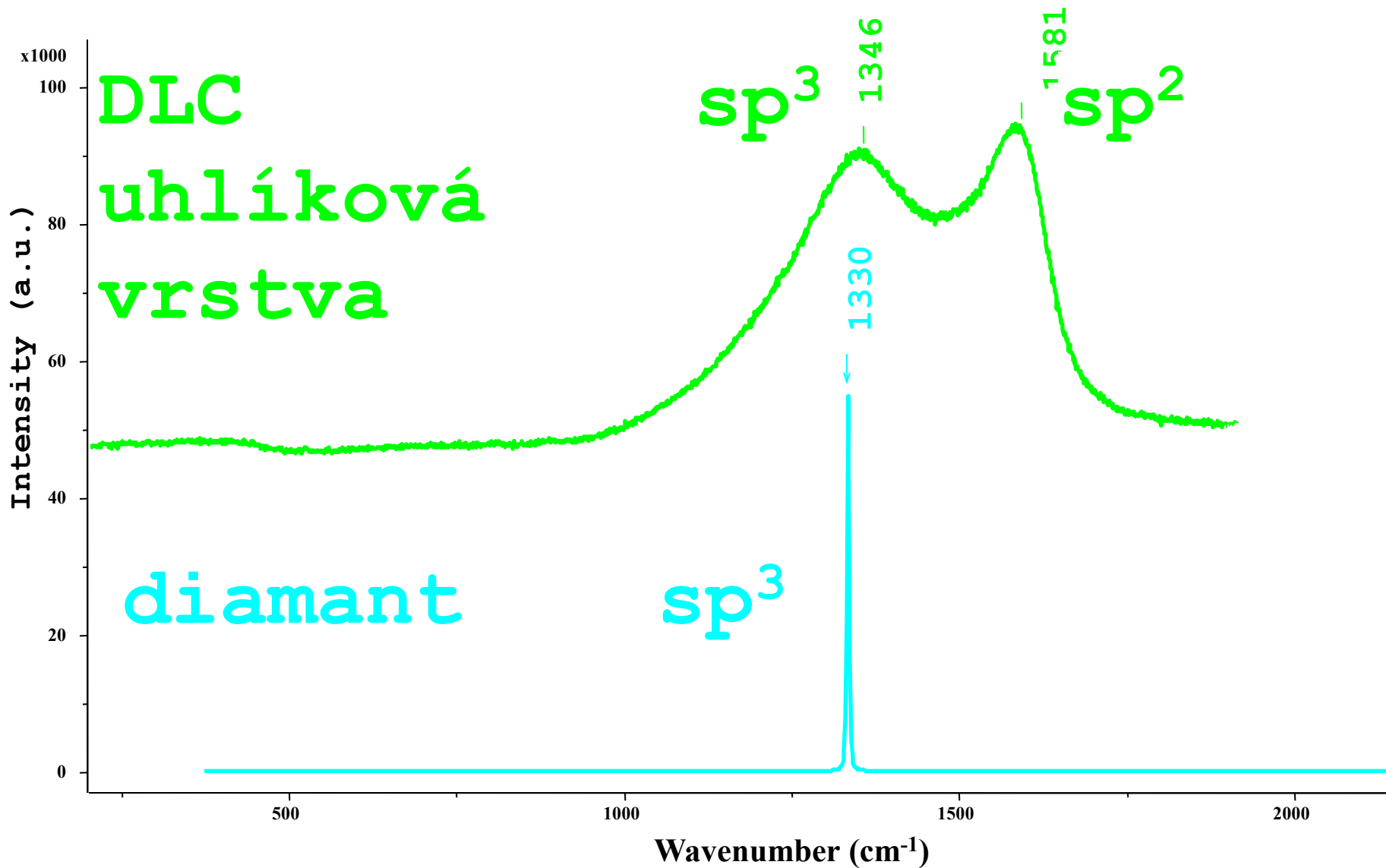


Skála R., Ederová J., Matějka P., Hörz F.,  
*“Mineralogical investigations of experimentally shocked dolomite: Implications for the outgassing of carbonates”*,  
v **Catastrophic Events and Mass Extinctions: Impacts and Beyond**, Geological Society of America, Boulder, Colorado USA. 2002, strany 571-585. ISBN 1-8137-2356-6

# Studované materiály

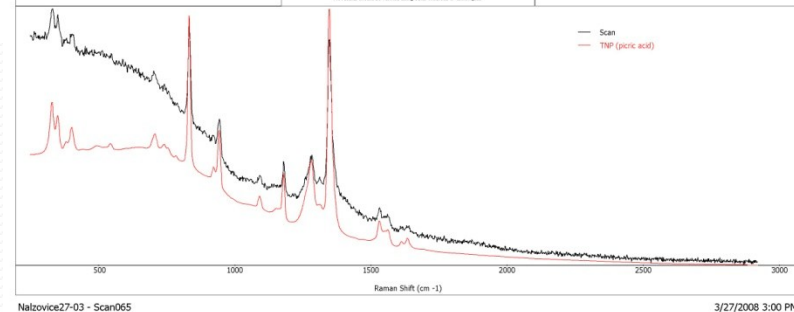
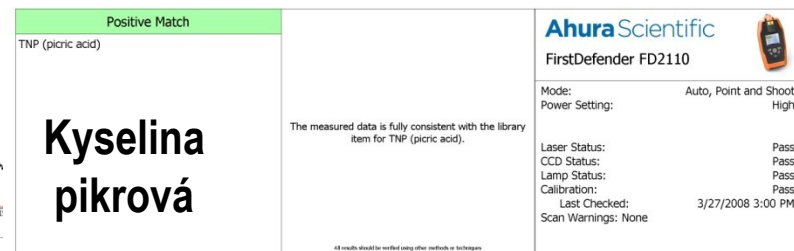
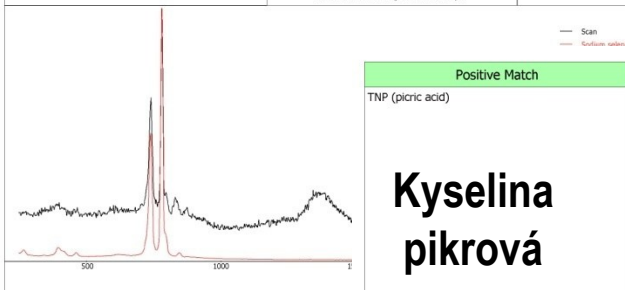
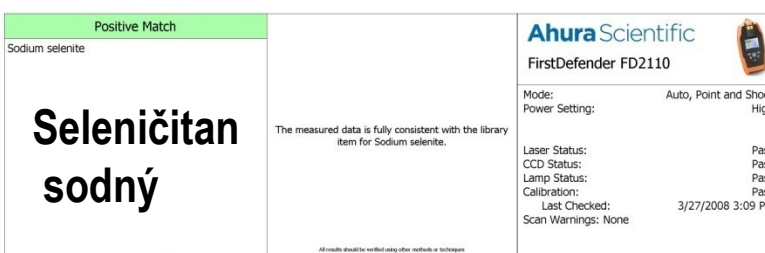


# Analýza uhlíkatých materiálů



# Terénní měření

- Přenosný dispersní Ramanův spektrometr – AHURA
- Nalžovice – areál bývalého statku



# Terénní měření

- Přenosný dispersní Ramanův spektrometr – AHURA





# Polovodičové materiály

Spektrometry přizpůsobené průmyslovým podmínkám

**ANALÝZA MATERIÁLŮ – polovodiče - křemík**

- kontrola povrchu pevných disků, Seagate 1992

- magnetických hlav

- uhlíkové materiály



# Ropné produkty

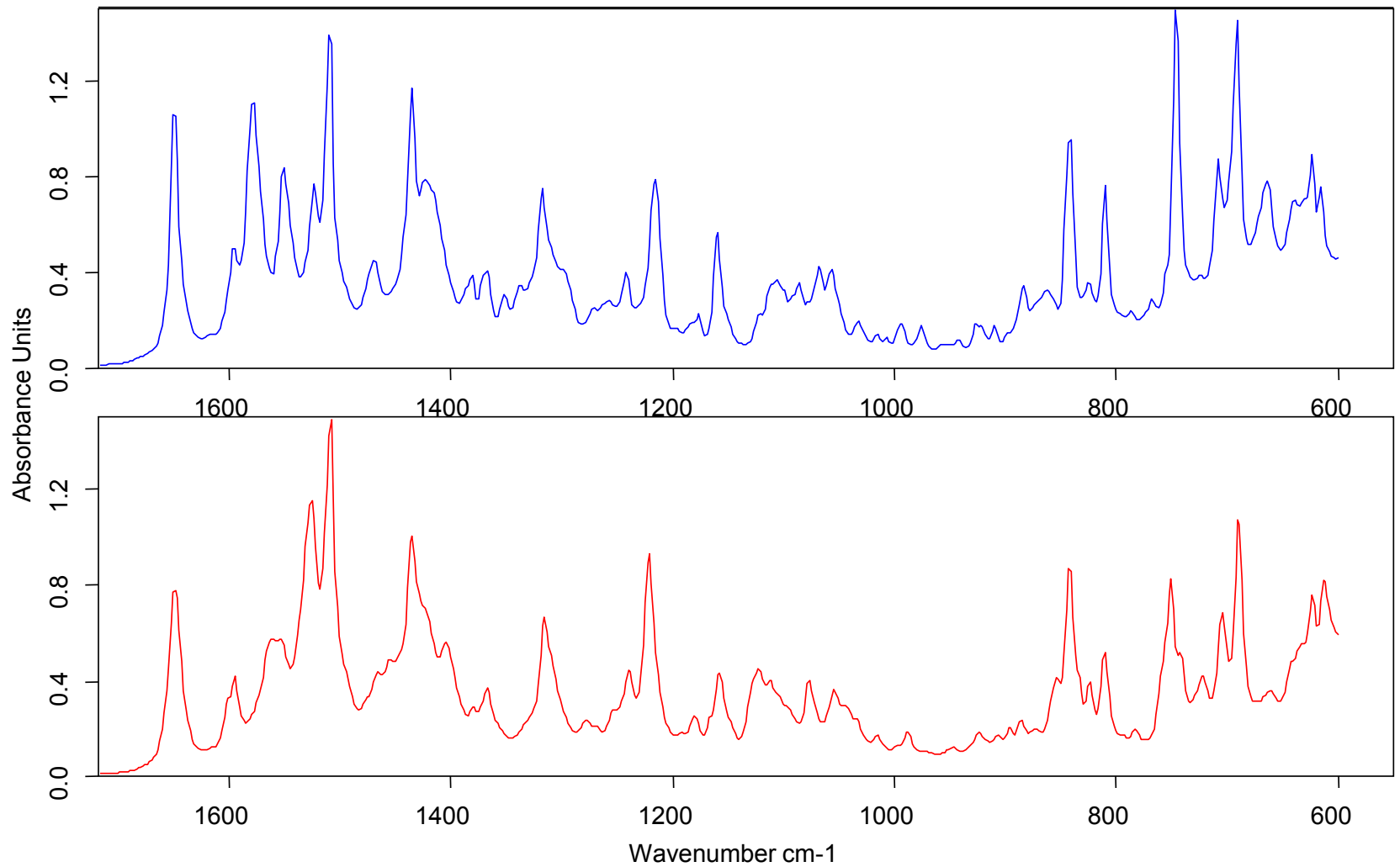
Spektrometry přizpůsobené průmyslovým podmínkám -  
**ANALÝZA ropných produktů -**  
stanovení oktanového čísla  
analýza automobilových olejů



# Léčiva

## Ramanova spektroskopie – přínos pro polymorfní studie

- Studium přesycených roztoků a agregátů – identifikace povahy polymorfu před jeho vznikem identifikací intermolekulárních interakcí
- Studium přechodů anebo desolvatace za proměnné teploty (ve spojení s faktorovou analýzou)
- Vibrace mřížky u nízkých vlnočtů

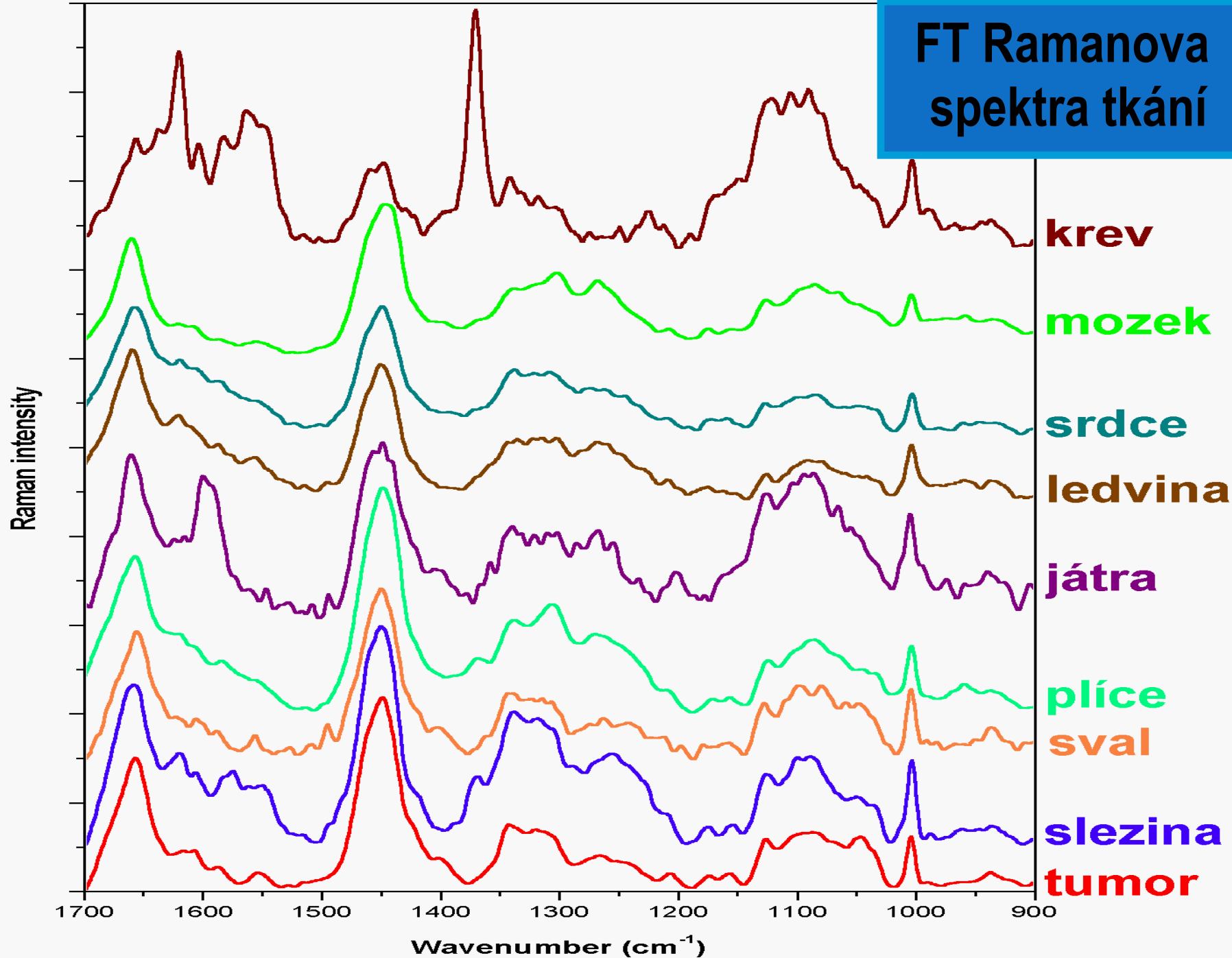


Srovnání FT-Ramanových spekter dvou polymorfů

# Kontrola kvality potravin

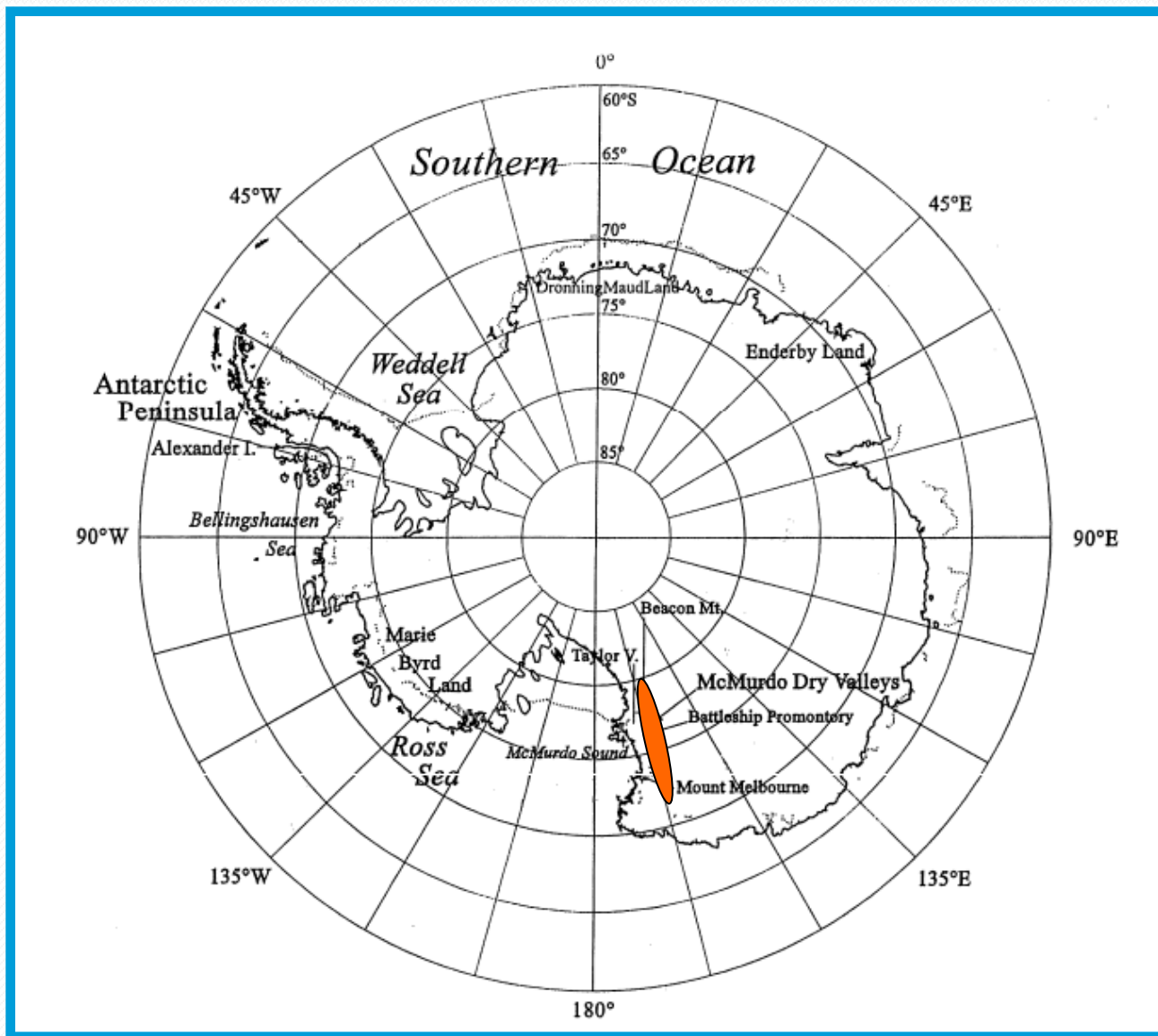
- **ANALÝZA PŘÍRODNÍCH VZORKŮ**
  - **ZELENINA, OVOCE**
- **ANALÝZA PRODUKTŮ POTRAVINÁŘSKÉHO PRŮMYSLU**
  - **MED, OVOCNÉ ŠTÁVY, SIRUPY, ŠKROB**
  - **KAKAOVÉ MÁSLA, OLEJE, TUKY**
  - **MASO**
  - **PŘÍRODNÍ BARVIVA**

# FT Ramanova spektra tkání



# Život v extrémních podmínkách

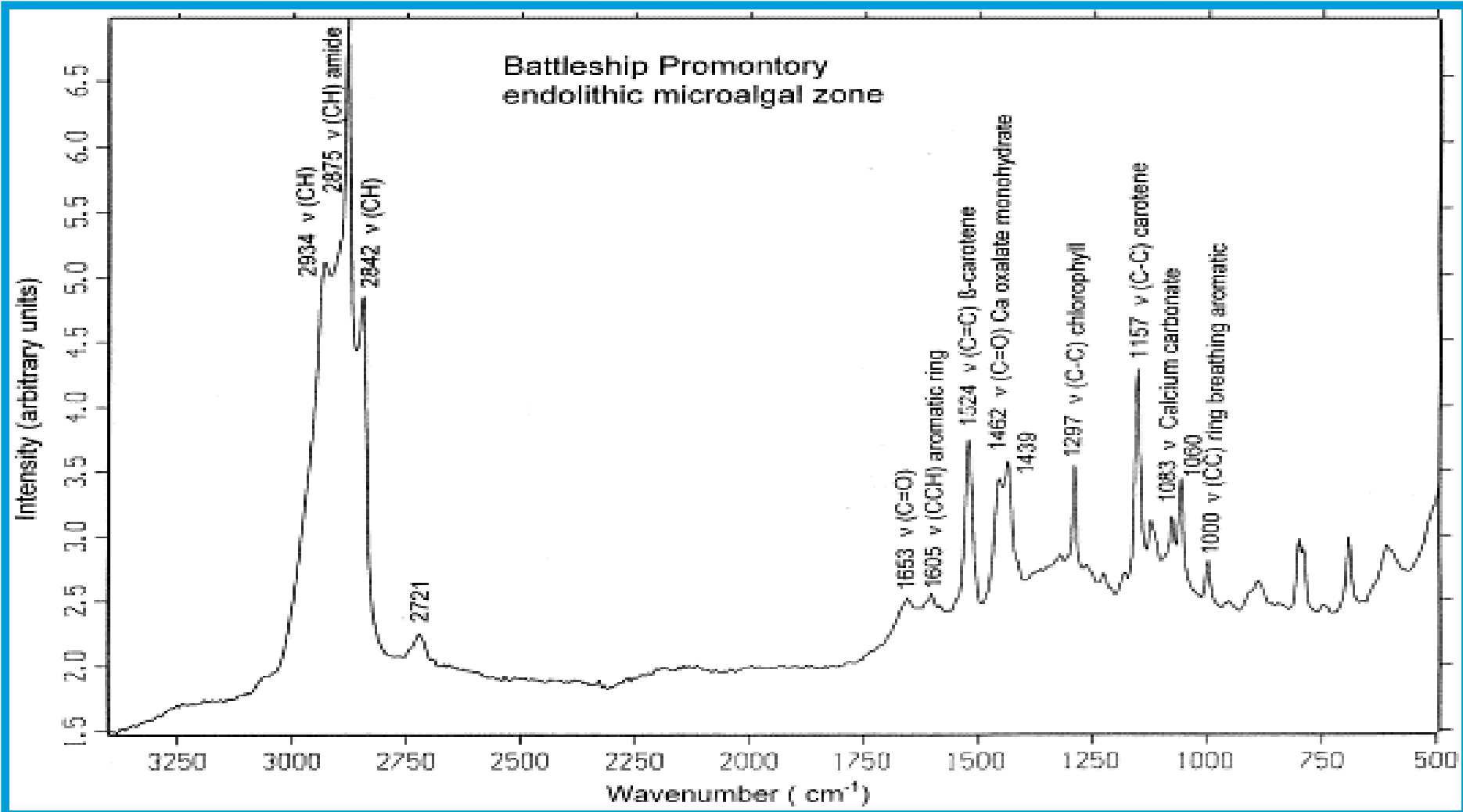
## • ANTARKTIDA



# Život v extrémních podmínkách

## FT Ramanovo spektrum - endolithické společenství

D.D. Wynn-Williams, H.G.M. Edwards  
*Planetary and Space Science* **48** (2000) 1065.





# Život na Marsu ?

## • **DETEKCE BIOMOLEKUL**

- pigmenty a chinoidní látky chránící před UV zářením
- pigmenty potřebné pro fotosyntézu
- šťavelany a další látky typické pro primitivní organismy v Antarktidě

## ■ **VYUŽITÍ Ramanovy spektroskopie**

- snadná detekce a identifikace pigmentů
- snadná detekce a identifikace chinoidních látek
- možnost detekce dalších organických i biogenních anorganických látek

# Život na Marsu ?

## ■ Metodická příprava

➤ vývoj spektrometru MaRS (microscope and Raman spectrometer)

↳ miniaturní, lehký, a přitom robustní

↳ prototyp - Montana State University

D.L. Dickensheets, D.D. Wynn-Williams, H.G.M. Edwards, C. Schoen, C. Crowder, E.M. Newton, *Journal of Raman Spectroscopy* **31** (2000) 633.

# Předměty kulturního dědictví

## • PIGMENTY - modré

Table 1  
Blue pigments analysed with the Bruker FT-Raman spectrometer ( $\lambda_0 = 1064$  nm)

Name and composition	Band wavenumber <sup>a</sup> /cm <sup>-1</sup> and relative intensity <sup>b</sup>	Experimental details <sup>c</sup>	Notes	Figure
<i>Azurite</i> basic copper(II) carbonate, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	86m, 115vw, 137vw, 155vw, 177w, 249m, 282w, 332vw, 401vs, 739vw, 765w, 838w, 938w, 1096m, 1427m, 1459vw, 1578w	8 cm <sup>-1</sup> , 16 mW, 500 scans	Mineral	Fig. 1
<i>Egyptian blue</i> calcium copper(II) silicate $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	431m, 465m, 1086w	8 cm <sup>-1</sup> , 3 mW, 500 scans	3000 BC. Mineral also known as cuprorivaite	Fig. 2
<i>Indigo</i> indigotin, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	98w, 136w, 172vw, 181vw, 236w, 253m, 265w, 277w, 311w, 320vw, 468vw, 546m, 599m, 676w, 758w, 862vw, 871vw, 1015w, 1149vw, 1191vw, 1226w, 1248w, 1310m, 1363w, 1461w, 1483w, 1572vs, 1584s, 1626w, 1701w	2 cm <sup>-1</sup> , 60 mW, 250 scans	Extract from plant leaf (BC)	Fig. 3
<i>Lazurite</i> $\text{S}_3^-$ and $\text{S}_2^-$ in a sodium alumino-silicate matrix, $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$	352s(sh), 378s, 549s	8 cm <sup>-1</sup> , 30 mW, 200 scans	Mineral lapis lazuli. Synthetic form 1828 (ultramarine blue)	Fig. 4

<sup>a</sup>  $\pm 1$  cm<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> s, strong; m, medium; w, weak; v, very; sh, shoulder; br, broad.

<sup>c</sup> Resolution, power at the sample, number of scans.

# Předměty kulturního dědictví

- PIGMENTY - modré

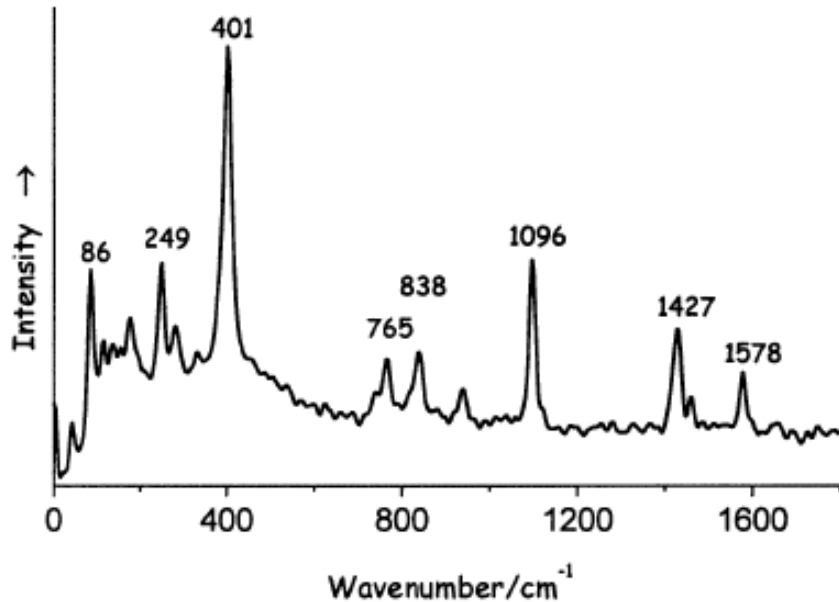


Fig. 1. Azurite,  $\lambda_0 = 1064$  nm, 16 mW.

<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>

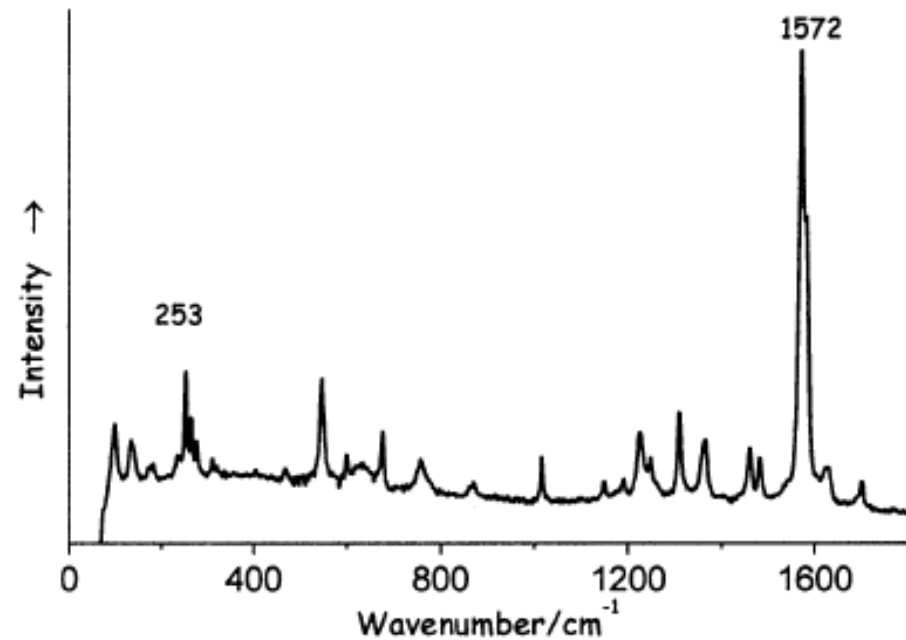


Fig. 3. Indigo,  $\lambda_0 = 1064$  nm, 60 mW.

# Předměty kulturního dědictví

## • PIGMENTY - červené

Table 2  
Red pigments analysed with the Bruker FT-Raman spectrometer ( $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ )

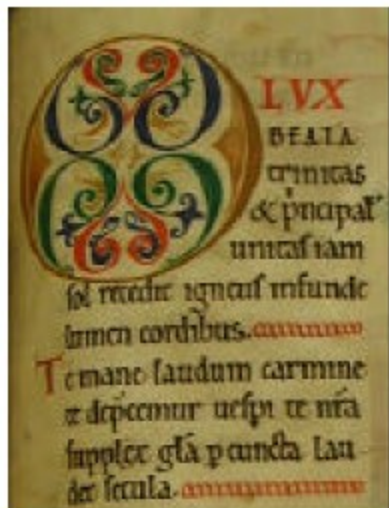
Name and composition	Band wavenumber <sup>a</sup> /cm <sup>-1</sup> and relative intensity <sup>b</sup>	Experimental details <sup>c</sup>	Notes	Figure
<i>Carmin</i> carminic acid, C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub>	465w, 474w, 1108w, 1257m, 1314s, 1440m, 1489m, 1529m, 1645m	4 cm <sup>-1</sup> , 16 mW, 2000 scans	Scale insect, cochineal (Aztec)	Fig. 5
<i>Kermes</i> kermesic acid, C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	1451vw, 1603w	4 cm <sup>-1</sup> , 16 mW, 2000 scans	Scale insect, kermes (antiquity)	Fig. 6
<i>Litharge</i> tetragonal lead(II) oxide, PbO	83w, 147vs, 289vw, 339w	4 cm <sup>-1</sup> , 270 mW, 100 scans	Antiquity	Fig. 7
<i>Madder</i> mainly alizarin, 1,2-dihydroxyanthraquinone, C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	239w, 485m, 841w, 1189m, 1221w, 1292m, 1327m, 1354w, 1482s, 1519m, 1577w, 1635w(br)	8 cm <sup>-1</sup> , 26 mW, 100 scans	Dyestuff from the plant <i>Rubia Tinctorium</i>	Fig. 8
<i>Mars red</i> synthetic iron(III) oxide, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	294vw	8 cm <sup>-1</sup> , 4 mW, 200 scans	Middle 19th C	Fig. 9
<i>Realgar</i> $\alpha$ -arsenic(II) sulfide, As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	56vw, 61vw, 66vw, 125vw, 144m, 167w, 172w, 183s, 193s, 213vw, 231s, 329vw, 344m, 355s, 369w, 375vw	0.5 cm <sup>-1</sup> , 8 mW, 100 scans	Mineral	Fig. 10
<i>Red lead</i> dilead(II) lead(IV) oxide, Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	65w, 122vs, 144m, 148m, 150m, 224w, 232w(sh), 314w, 391w, 456vw, 477vw, 550vs	1 cm <sup>-1</sup> , 14 mW, 100 scans	Antiquity	Fig. 11
<i>Tyrian purple</i> 6,6'-dibromo-indigotin, C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	110m, 126m, 190m, 308m, 386w, 693m, 750m(sh), 760m, 1051m, 1105w, 1212w, 1254m, 1304w(sh), 1312w, 1366w, 1444w, 1565s(sh), 1584s, 1626w, 1702m	4 cm <sup>-1</sup> , 8 mW, 2000 scans	Marine mollusc extract (1400 BC)	Fig. 12
<i>Vermilion</i> $\alpha$ -mercury(II) sulfide, HgS	253vs, 284w, 343m	1 cm <sup>-1</sup> , 8 mW, 100 scans	Mineral (cinnabar) and synthetic (8th C)	Fig. 13

# Předměty kulturního dědictví

Professor RJH Clark and Professor IP Parkin, Christopher Ingold Laboratories, University College London.

The first aim of the project was to purchase and set up a new Raman system at UCL, thereby to undertake key projects concerned with the Raman-based characterisation of pigments and their degradation products on some of the most important artwork available for study. The second aim was to develop the use of RM for the characterisation of metal oxide and sulfide films on plate glass.

## 1.1 Anglo-Saxon (AS) Manuscripts (mss.)



## 1.4 Postage Stamps

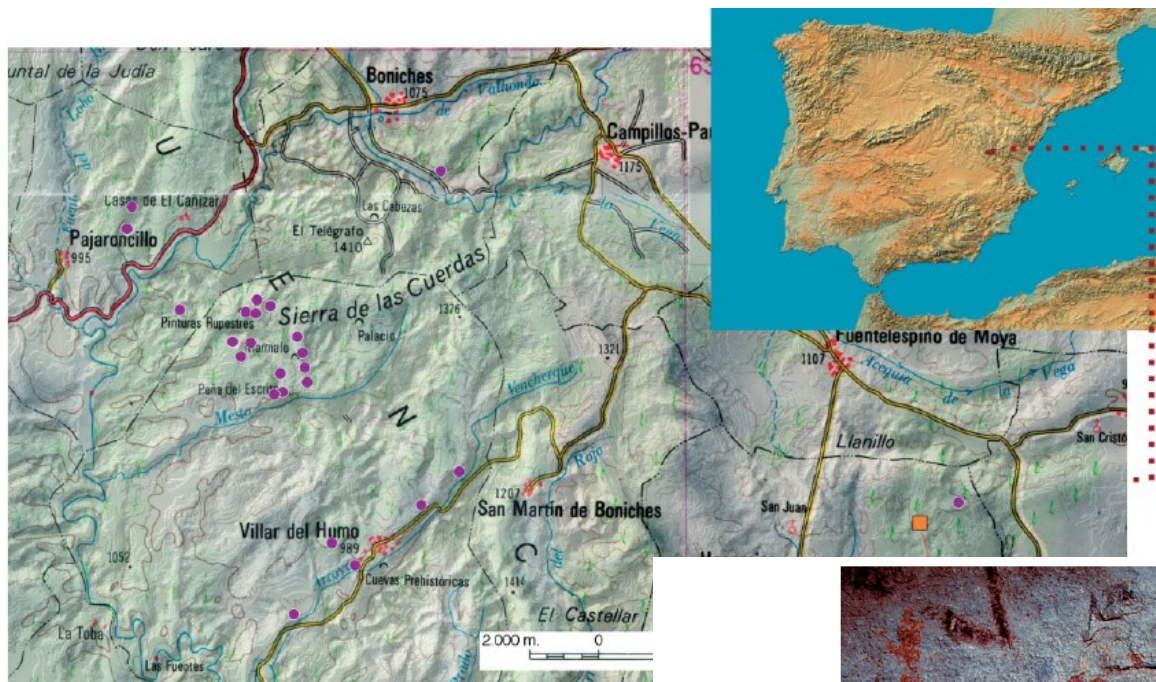


<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>

**Analysis of 16<sup>th</sup> Century Qazwini Manuscripts by Raman Microscopy and Remote Laser Raman Microscopy**  
Robin J.H Clark and Peter J. Gibbs

**Raman Microscopy of a 13th Century Illuminated Text**  
R. J. H. Clark and P. J. Gibbs

# Introduction to Raman microscopy of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain



**Figure 1.** Location of rock art sites at the Sierra de las Cuerdas, and its art sites, and the orange square indicates the approximate location of C



**Figure 3.** Photograph of some pictographs in panel 2 at Cueva del Tío Modesto. The samples 12-CTM:077 (orangish line), 13-CTM:122 (bowyer) and 16-CTM:129 (zigzag) have been extracted from these pictographs (Fig. 2). The rose sandstone substratum, the blue-greyish crust and the flaking effect on the panel surface are evident.

JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY

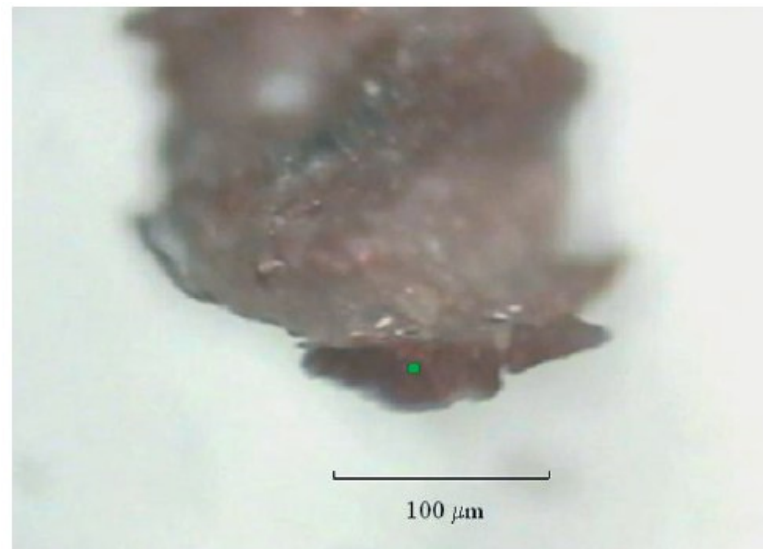
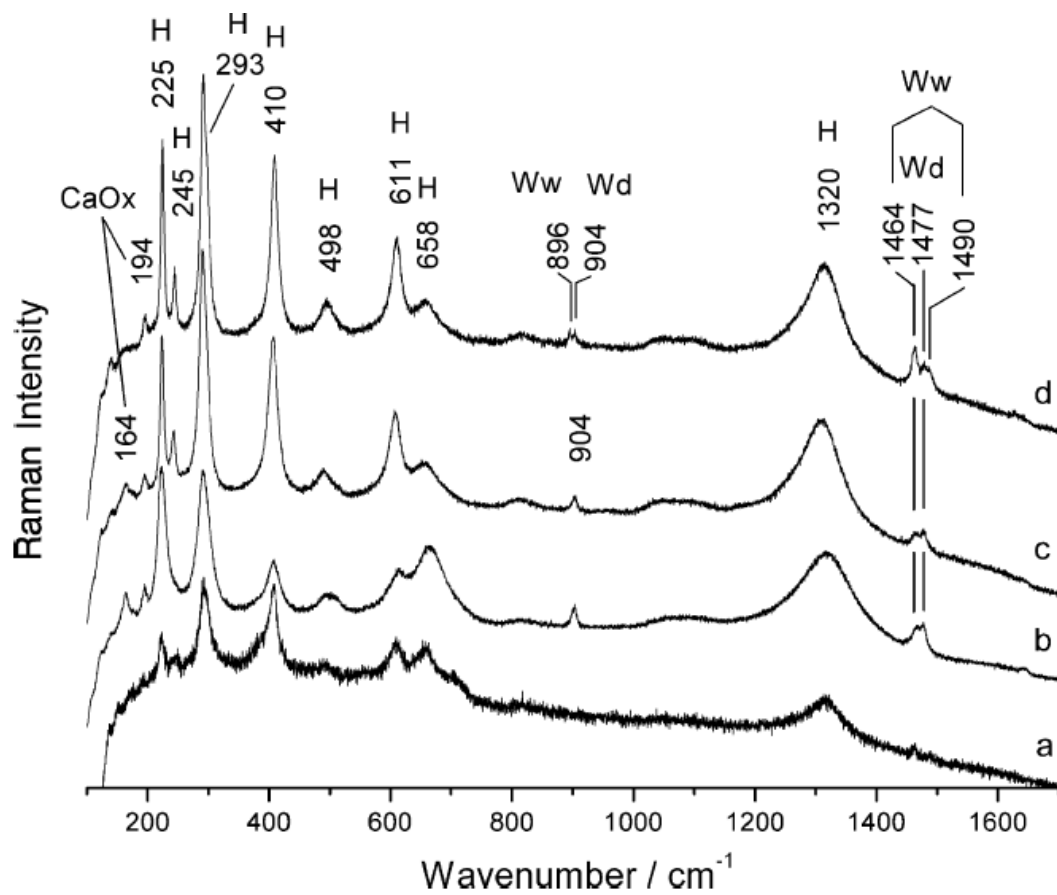
*J. Raman Spectrosc.* 2006; **37**: 1054–1062

Published online in Wiley InterScience

([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)) DOI: 10.1002/jrs.1588

# Předměty kulturního dědictví

## Introduction to Raman microscopy of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain

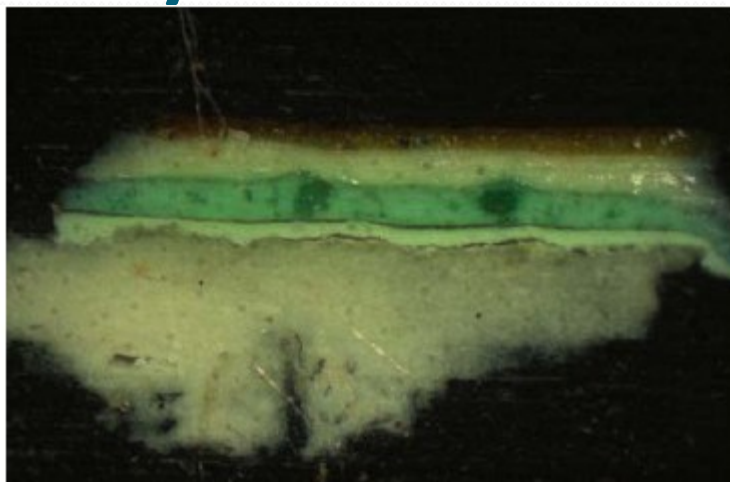


**Figure 6.** Microphotograph of the sample of pigment 13-CTM:122 with 10x objective. Two particles of red pigment may be distinguished downwards joined to the rose quartz crystals from the sandstone substratum. The small green square indicates the position of the focus to get a Raman spectrum of the pigment.



# Předměty kulturního dědictví

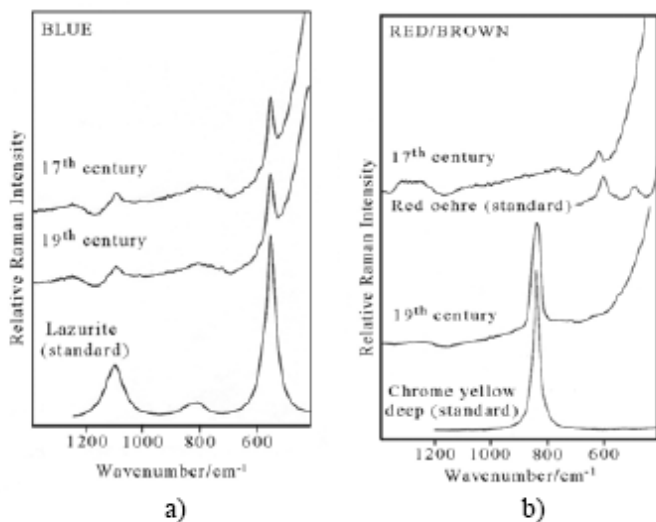
*Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol. 26, No. 2, pp. 103–110 (2007)*



**Fig. 4.** An example of the cross section of two layers of paint in a wall painting



**Fig. 2.** Details of the two layers of paint from the 17<sup>th</sup> (middle layer) and from the 19<sup>th</sup> century (upper and lower layers) from one of the walls in *Sv. Bogorodica Church* in Lešok. (The colour can be seen on the on line Internet issue)



**Fig. 3.** Micro-Raman spectra of the blue (a) and red/brown (b) paints from the 17<sup>th</sup> and 19<sup>th</sup> century wall paintings (in *Sv. Bogorodica Church*, Lešok) and the corresponding referent (standard) spectra of the pigments

**Table 1**

*Identified pigments in the two layers of the wall paintings (17<sup>th</sup> and 19<sup>th</sup> century) in Sveta Bogorodica Church in Lešok*

Pigment color	17 <sup>th</sup> century	19 <sup>th</sup> century
Blue	Lazurite	Lazurite
Red/brown	Red ochre	Chrome yellow deep
Ochre/yellow	No Raman signal	Chrome yellow
Green	No Raman signal	Mixture of lazurite + chrome yellow

# Předměty kulturního dědictví

Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol. 26, No. 2, pp. 103–110 (2007)

ISSN 1857 – 5552

UDC: 543.424.2 : [7.025 : 7.033.2

GHTMDD – 505

Received: August 27, 2007

Accepted: October 26, 2007

Original scientific paper

## MICRO-RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES OF BYZANTINE CULTURAL HERITAGE IN REPUBLIC OF MACEDONIA\*

Biljana Minčeva-Šukarova<sup>1</sup>, Orhideja Grupče<sup>1</sup>, Vinka Tanevska<sup>1</sup>, Lidija Robeva-Čukovska<sup>2</sup>, Svetlana Mamučevska-Miljković<sup>2</sup>

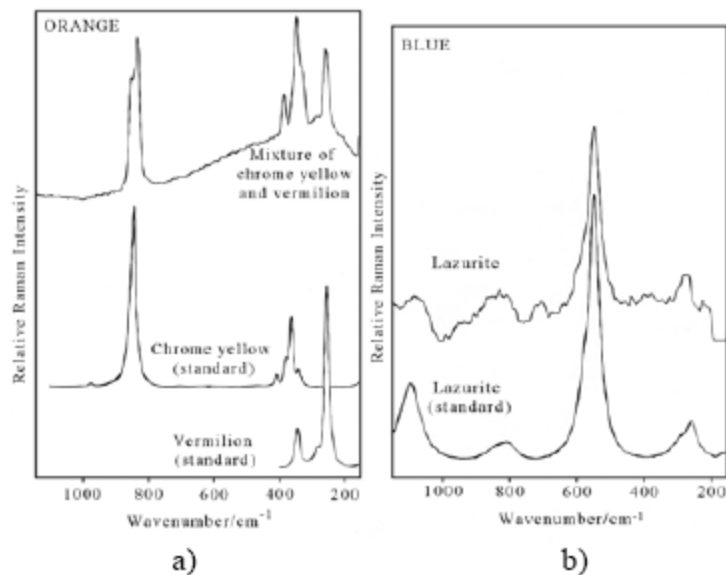


Fig. 6. Micro-Raman spectra of the orange (a) and blue (b) paint from the icon *Trite Arhieri* (Church Sv. Nikola, Ljubanci village)



Fig. 5. Icon by Dičo Zograf: *Trite Arhieri* – Church Sv. Nikola, Ljubanci village (Skopje region). The analyzed paints are marked with arrows

# Předměty kulturního dědictví

Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol. 26, No. 2, pp. 103–110 (2007)

ISSN 1857 – 5552

UDC: 543.424.2 : [7.025 : 7.033.2

GHTMDD – 505

Received: August 27, 2007

Accepted: October 26, 2007

Original scientific paper

## MICRO-RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES OF BYZANTINE CULTURAL HERITAGE IN REPUBLIC OF MACEDONIA\*

Biljana Minčeva-Šukarova<sup>1</sup>, Orhideja Grupče<sup>1</sup>, Vinka Tanevska<sup>1</sup>, Lidija Robeva-Čukovska<sup>2</sup>,  
Svetlana Mamučevska-Miljković<sup>2</sup>

Table 2

### *Pigments analysis of the six icons painted by Dičo Zograf*

	Sv. Ilija		Sv. Gjorgji		Sv. Nikola	
	Sv. Petar & Sv. Pavle	Sv. Matej & Sv. Luka	Carski dveri	Apostol Petar	Trite arhierei	Bogorodica
RED	Vermillion	Vermillion	Vermillion	Vermillion	Vermillion	Vermillion
BLUE	Massicot + ivory black	Massicot + ivory black	Prussian blue	Lazurite	Lazurite	Lazurite
YELLOW	–	–	Chrome yellow orange	–	–	Chrome yellow deep + carbon black
ORANGE	Vermillion + chrome yellow deep	–	–	–	Vermillion + chrome yellow deep	Vermillion + chrome yellow deep
GREEN	–	Lazurite + vermilion + chrome yellow	–	–	–	Carbon black +?

# Předměty kulturního dědictví

*Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 26, No. 2, pp. 103–110 (2007)

ISSN 1857 – 5552

UDC: 543.424.2 : [7.025 : 7.033.2

GHTMDD – 505

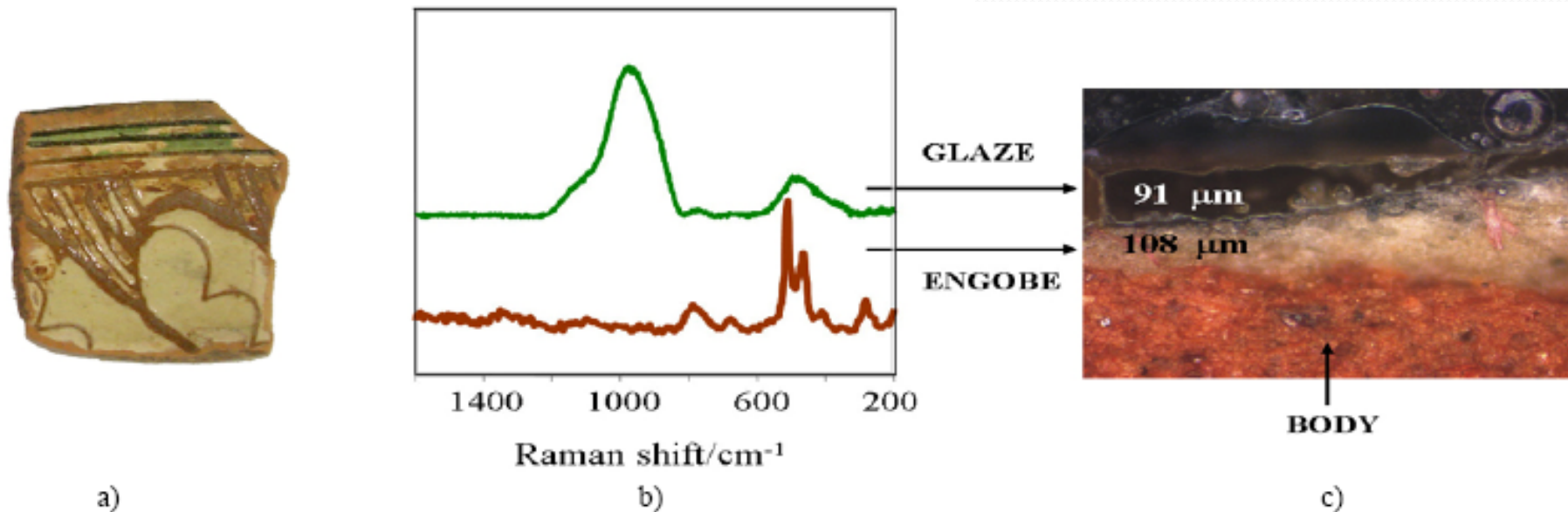
Received: August 27, 2007

Accepted: October 26, 2007

*Original scientific paper*

## MICRO-RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES OF BYZANTINE CULTURAL HERITAGE IN REPUBLIC OF MACEDONIA\*

Biljana Minčeva-Šukarova<sup>1</sup>, Orhideja Grupče<sup>1</sup>, Vinka Tanevska<sup>1</sup>, Lidija Robeva-Čukovska<sup>2</sup>,  
Svetlana Mamučevska-Miljković<sup>2</sup>



**Fig. 8.** Ceramic sample (MK8) from Markovi Kuli – Prilep (a); its corresponding micro-Raman spectra of the glaze and the engobe (b), and its cross section (c)

# Konfokální mikroskopie - fluorescence