

Konštrukcia Ramanových spektrometrov

Construction of Raman Spectrometers

Ján Marko

Bakalárska práca
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ján MARKO**
Osobní číslo: **A10140**
Studijní program: **B3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Informační a řídicí technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Konstrukce Ramanových spektrometrů**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se základy Ramanovy spektroskopie a principem měření na Ramanových spektrometrech.
 2. Prostudujte jednotlivé konstrukční prvky Ramanových spektrometrů, včetně jejich funkce v rámci měřicího zařízení.
 3. Diskutujte řešení konstrukce mobilních i laboratorních přístrojů.
 4. Vypracujte rešerši týkající se dostupnosti jednotlivých součástí Ramanových spektrometrů, zaměřte se na důležité parametry těchto konstrukčních prvků.
 5. Zhodnoťte možnost zkonstruování Ramanova spektrometru pro specifické účely.
-

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. SALZER, R. a H. SIESLER. Infrared and Raman spectroscopic imaging. Weinheim: Wiley-VCH, c2009, 510 p. ISBN 35-273-1993-X.
2. PITT, G.D., BATCHELDER, D.N., BENNET, R. a R.W. BORMETT, et al. Engineering aspects and applications of the new Raman instrumentation. IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology, November 2005, vol. 152, no. 6, p. 241-318. ISSN 1350-2344.
3. HOLLAS, J. Modern spectroscopy. 4th ed. Chichester: John Wiley, 2004, 452 p. ISBN 04-708-4416-7.
4. CLARKE, R.H., LONDHE, S., PREMASSIRI, W.R. a M.E. WOMBLE. Low-resolution Raman spectroscopy: Instrumentation and applications in chemical analysis. Journal of Raman Spectroscopy [online]. 1999, vol. 30, p. 827-832 [cit. 2013-02-04]. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199909)30:9<827::AID-JRS454>3.0.CO;2-S. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/%28SICI%291097-4555%28199909%2930:9%3C827::AID-JRS454%3E3.0.CO;2-S/pdf>.
5. SMITH, Ewen a Geoffrey DENT. Modern Raman spectroscopy: A practical approach. Chichester: John Wiley, 2005, 210 p. ISBN 04-714-9794-0.
6. RMI. Mobilní spektrometry [online]. 2013 [cit. 2013-02-04]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/mobilni-spektrometry>.
7. Renishaw. Raman spectroscopy [online]. 2013 [cit. 2013-02-04]. Dostupné z: <http://www.renishaw.com/en/raman-spectroscopy--6150>.

Vedoucí bakalářské práce:

Mgr. Hana Vašková

Ústav elektroniky a měření

Datum zadání bakalářské práce:

24. února 2013

Termín odevzdání bakalářské práce:

14. června 2013

Ve Zlíně dne 24. února 2013

prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan



prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Od objavu Ramanovho rozptylu v tridsiatych rokoch minulého storočia technológia pokročila tak, že Ramanova spektroskopia je v dnešnej dobe veľmi populárna technika. Dostávajúca sa do popredia hlavne v spolupráci s rôznymi aplikáciami vo výskumnej sfére. Medzi hlavné prínosy Ramanovej spektroskopie radíme nedeštruktívnosť voči vzorke, bezdotykové meranie a malú časovú náročnosť v porovnaní s inými metódami. Cieľom tejto práce je poskytnúť najskôr úvod do problematiky a techniky merania Ramanovej spektroskopie. Ukázať jej význam ako analytického nástroja. Rozobrať jednotlivé konštrukčné prvky Ramanových spektrometrov, vrátane ich funkcie v rámci meracieho zariadenia. Ujasniť a vysvetliť riešenie konštrukcie mobilných aj laboratórnych prístrojov, vrátane účelovo kombinovaných zariadení. Zhodnotiť možnosti skonštruovania Ramanovho spektrometra na špecifické účely.

Kľúčové slová: Ramanova spektroskopia, konštrukčné prvky, technika merania, laboratórne prístroje, mobilné zariadenia, kľúčové parametre, trhová dostupnosť

ABSTRACT

Since the discovery of Raman scattering in the thirties of the last century, technology has advanced so that Raman spectroscopy is nowadays a very popular technique. Especially in collaboration with various applications of the research sector. The main benefits of Raman spectroscopy are non-destruction to the sample, non-contact measurement and short time consumption compared to other methods. The aim of this work is to provide a first introduction to the techniques of measurement and Raman spectroscopy. Show its importance as an analytical tool. Dissect the various structural elements of Raman spectrometers, including their function within the measuring device. Clarify and explain the solution structure of mobile and laboratory equipment, including special combined devices. Assess the possibility of construct Raman spectrometer for the specific purposes.

Keywords: Raman spectroscopy, structural components, measurement technique, laboratory equipment, mobile devices, key parameters, market availability

Veľmi srdečne by som na tomto mieste poďakoval vedúcej mojej bakalárskej práce Mgr. Hane Vaškovej. Za jej ochotný a aktívny prístup k vedeniu i potrebnej pomoci pri získavaní náležitých vedomostí ohľadom spracovania mojej bakalárskej práce.

Ďalej by som chcel poďakovať taktiež svojej rodine a blízkym za ich podporu nie len pri písaní práce, ale samozrejme počas trvania celej doby štúdia na vysokej škole.

„Vzdelanosť sa spája niekedy s takou beštialitou, s takým cynizmom, až sa vám to bridí. A čo akí dobrí alebo zaujatí by ste boli, nenájdete vo svojom srdci ani odpustenie, ani ospravedlnenie.“

Fiodor Michajlovič Dostojevskij

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČASŤ	10
1 RAMANOVA SPEKTROSKOPIA	11
1.1 RAMANOV ROZPTYL	11
1.2 POROVNANIE VYBRANÝCH TYPOV SPEKTROSKOPIE	14
1.3 AKTÍVNE REŽIMY.....	15
1.4 DISPERZNÁ RAMANOVA SPEKTROSKOPIA	16
1.5 RAMANOVA MIKROSKOPIA	18
1.6 RAMANOVA MIKRO-SPEKTROSKOPIA	19
1.7 ALTERNATÍVNE VARIANTY	21
1.7.1 Fourierova transformácia Ramana	21
1.7.2 Stimulated Raman	22
1.7.3 Rezonančný Raman.....	23
1.7.4 Surface-Enhanced Raman spectroscopy.....	23
1.7.5 Coherent Anti-Stokes Raman spectroscopy	23
2 VYUŽITIE RAMANOVEJ SPEKTROSKOPIE	24
2.1 VÝHODY A NEVÝHODY	25
2.2 POUŽITIE V PRAXI	25
2.3 POROVNANIE RAMANOVEJ A INFRAČERVENEJ SPEKTROSKOPIE	27
2.4 POROVNANIE DISPERZNEJ A FOURIEROVEJ RAMANOVEJ SPEKTROSKOPIE.....	27
2.5 VOĽBA NÁSTROJOV	28
2.6 RAMANOVO SPEKTRUM	28
II PRAKTICKÁ ČASŤ	30
3 FAKTORY OVPLYVNŮJÚCE SPEKTRÁLNE ROZLIŠENIE	31
4 LASERY A RAMANOVA SPEKTROSKOPIA	32
4.1 VÝBER LASERA.....	32
4.2 DOSTUPNOSŤ LASEROV.....	32
4.2.1 Argónové laserové systémy.....	32
4.2.2 Hélium-Kadmiové lasery	33
4.2.3 Near-infrared Diódové lasery	33
4.2.4 Frekvenčne stabilizované lasery.....	34
4.2.5 Hélium-Neónové lasery.....	35
4.2.6 Lasery s extra nízkym šumom.....	35
4.2.7 Laserové diódy pre Ramanovu spektroskopiu	36
4.2.8 Impulzné Hlboké UV lasery.....	37
5 DRUHY FILTROV	38

5.1	EDGE FITRE.....	38
5.2	HOLOGRAPHIC NOTCH	38
5.3	DOSTUPNOSŤ FITROV NA TRHU	38
5.3.1	IDEX Corporation Semrock, Inc.....	38
5.3.2	Kaiser Optical Systems, Inc.	40
6	DIFRAKČNÉ MRIEŽKY	41
6.1	VÝBER MRIEŽKY	41
6.2	PROCES REPLIKÁCIE	42
6.3	TYPICKÉ ŠPECIFIKÁCIE.....	42
6.4	ZLOŽENIE MRIEŽKY	42
6.5	POROVNANIE MRIEŽOK.....	43
6.6	PARAMETRE MRIEŽOK NA TRHU.....	43
6.6.1	Thorlabs, Inc.....	43
6.6.2	Edmund Optics, Inc.....	44
6.6.3	Kaiser Optical Systems, Inc.	44
7	CCD DETEKTORY	45
7.1	ZÁKLADNÁ CHARAKTERISTIKA.....	45
7.2	LIMITY CCD DETEKTOROV.....	46
7.3	PREHEAD CCD DETEKTOROV NA TRHU	47
8	POUŽITIE NA ŠPECIFICKÉ ÚČELY	49
8.1	MOBILNÉ ZARIADENIA.....	49
8.1.1	Thermo Fisher Scientific.....	49
8.1.2	Enwave Optronics, Inc.	50
8.1.3	Renishaw	51
8.1.4	Enhanced Spectrometry Inc.....	52
8.1.5	Photon System MiniPL/Raman.....	52
8.2	LABORATÓRNE ZARIADENIA.....	53
8.3	OSTATNÉ ZARIADENIA.....	57
8.3.1	Cobalt	57
8.3.2	Enwave Optronics, Inc.	58
8.4	KONŠTRUKCIA LABORATÓRNYCH A PRENOSNÝCH PRÍSTROJOV	59
	ZÁVER	60
	CONCLUSION	61
	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	62
	ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....	70
	ZOZNAM OBRÁZKOV	71
	ZOZNAM TABULIEK	73
	ZOZNAM PRÍLOH.....	74

ÚVOD

Poznáme vo všeobecnosti veľké množstvo spektroskopických techník, ktoré sú k dispozícii napríklad pre analýzu materiálov a chemikálií. Medzi ne patrí aj Ramanova spektroskopia. Je založená na Ramanovom rozptyle, teda neelastickom rozptyle svetla na molekulách materiálu. Vďaka tomuto rozptylu dochádza k posunom vo vlnových dĺžkach. Následok toho je nepružný rozptyl, respektíve posuny vo vlnovej dĺžke rozptýlených fotónov. Tieto údaje potom môžu byť použité k odvodeniu informácie o štruktúre materiálu. Vlastnosti jednotlivých materiálov môžu byť stanovené na základe analýzy spektra alebo sa dajú porovnávať s knižnicou známych spektier. Príkladom sú voľne dostupné databázy na internete pre identifikáciu danej látky.

Ramanova spektroskopia je technika vyvinutá z niečoho, čo bývalo v minulosti považované za zaujímavý výskum a jav (cenný analytický nástroj). Spôsobujúci ľahkú interakciu s molekulami, ktoré majú meniace sa polarizability často v dôsledku vibrácií. To vlastne tvorí základ Ramanovej spektroskopie. Ako napríklad doplnková technika Fourier Transform Infra-Red ponúka výhody, ktoré zahŕňajú minimálnu prípravu neznámej vzorky, možnosť skúmania prostredníctvom nádoby, nedeštruktívnu analýzu, jednoduchú analýzu anorganických látok a minimálne rušenie od vody. Moderná Fourier Transform Ramanova a Disperzná Ramanova spektroskopia sú tiež triviálne použiteľné. Oslobodzujú analytických chemikov od potreby, aby sa stali odborníkmi na prístroje a techniku. No mohli sa zamerať na výsledky ich práce pomocou týchto Ramanových prístrojov. Zlepšenie v konštrukcii nástrojov (najmä kalibrácie prístrojov a reprodukovateľnosti meraní) činí Ramanovu spektroskopiu jednoducho použiteľnou pre identifikáciu spomínaných vzoriek.

Ramanova spektroskopia sa používa aj kvantitatívne (pri kontrole kvality), vo forenzných vedách pri analýze kultúrnych artefaktov, drahokamov v gemológii, výskume materiálov, liečiv a stále sa rozširujúcu škálu aplikácií v rôznych priemyselných odvetviach.

K výberu oblasti takejto časovo náročnej a obsiahlej práce ma viedlo hneď niekoľko dôvodov. V prvom rade dostupnosť metódy na fakulte ktorú navštevujem. Určite tiež jej výhody, ako sú nedeštruktívnosť a malá časová náročnosť merania. Zásluhou toho nie je potreba vytvárať stále nové vzorky a stačí nám len tá pôvodná. V druhom rade pretože ma baví tvoriť veci, ktoré sú užitočné a prospešné druhým. Môj výber umocnila navyše oblasť fyziky, ktorá mi nikdy nebola cudzia. Naskytla sa mi tak skvelá príležitosť túto moju záľubu využiť pri spracovaní síce rozpätím náročnej, ale zato veľmi poučnej rešerše.

I. TEORETICKÁ ČASŤ

1 RAMANOVA SPEKTROSKOPIA

Kým Ramanova spektroskopia je už dlhodobejšie považovaná za cennú výskumnú techniku, samotný jav bol prvýkrát pozorovaný Dr. C. V. Ramanom v roku 1928. Pôvodne bol skonštruovaný a navrhnutý tak, aby vyhovoval iba vysoko špecializovaným a vyškoleným odborníkom. Avšak tie najlepšie z dnešných Ramanových nástrojov sú plne integrované prístroje. Dodávané so vstavaným systémom inteligencie, ktorá umožňuje užívateľovi sústrediť sa na výsledky. [1],[2]



Obrázok 1 Pamätná známka s Ramanom, vydaná nár. bankou v Indii 1972 [3]

Vzhľadom k svojej citlivosti, vysokému informačnému obsahu a nelikvidačnej povahe je Raman použitý v mnohých aplikáciách oblasti chémie, biológie, geológie, farmakológie, forenzej vedy, liečiv, vedy o materiáloch. Existuje veľké množstvo spektrálnych knižníc v rádoch tisícov, ktoré sú k dispozícii pre priamu identifikáciu zlúčenín. [4]

1.1 Ramanov rozptyl

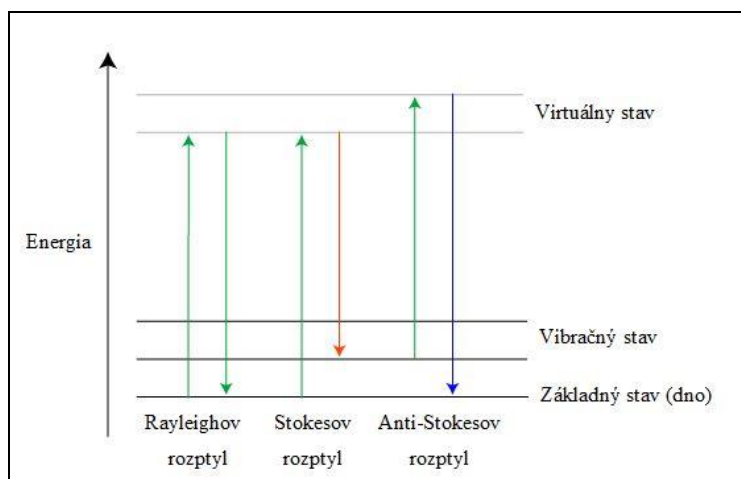
Niekedy nazývaný aj Ramanov efekt. Je pomenovaný po indickom fyzikovi Sirovi Chandrashekhara Venkata Ramanovi, ktorý ho objavil už v spomenutom v roku 1928. Pre pozorovanie tohto významného efektu získal Raman v roku 1930 Nobelovu cenu za fyziku. Bola to a stále aj je najkratšia doba od objavu k udeleniu samotnej ceny. V skutočnosti si bol Raman tak istý, že dostane túto cenu a zariadil si cestu do Štokholmu niekoľko mesiacov pred tým, ako sa konalo samotné vyhlásenie cien. Táto sebaistota bola asi celkom oprávnená vzhľadom k tomu, že počas roka a pol bolo k jeho objavu vydaných viac ako 150 rôznych druhov prác. Od tej doby na základe Ramanovho rozptylu vzniklo mnoho dôležitých technológií a predovšetkým z nich je dôležitá Ramanova spektroskopia. [3],[5]

Väčšinu svetla prechádzajúceho priehľadnými látkami definuje Rayleighov rozptyl. Jedná sa o pružný účinok. Čo znamená, že svetlo nie je schopné získať alebo stratiť energiu v

rozptyle. Z tohto dôvodu zostáva na rovnakej vlnovej dĺžke. Množstvo rozptylu je silne závislé na vlnovej dĺžke. Tá je úmerná λ^{-4} . Napríklad na modrej oblohe, jeho kratšia vlnová dĺžka modrej zložky v slnečnom svetle sú Rayleighove lúče rozptýlené v atmosfére oveľa viac, než dlhšie vlnové dĺžky. Modré svetlo je tým pádom vidieť z celého neba. Rozptyl modrého svetla z priamej cesty od Slnka tiež spôsobuje, že Slnko samotné sa javí žlté. [6]

V Rayleighovom rozptyle fotón interaguje s molekulou, polarizuje elektrónový oblak a zvýši sa do „virtuálneho“ energetického stavu. Stane sa to v extrémne krátkom časovom slede (v rozmedzí 10-14 sekúnd) a molekula čoskoro klesne späť na jej základný stav. Uvoľňuje sa fotón. Ten môže byť uvoľnený v ľubovoľnom smere, čo vedie k rozptylu. Pretože však molekula klesá späť do rovnakého stavu, je nutné aby uvoľnená energia fotónu bola rovnaká ako energia z pôvodného fotónu. Preto má rozptýlené svetlo rovnakú vlnovú dĺžku. [7],[8]

Ramanov rozptyl je odlišný v tom, že je nepružný. Svetelné fotóny môžu stratiť alebo získať energiu pri procese rozptylu. Teda zvýšiť alebo znížiť vlnovú dĺžku. Ak je molekula uvedená zo základného stavu (dna) na virtuálny stav a potom klesá späť dole (vyššie energie) do vibračného stavu. Následne rozptýlený fotón má menej energie ako dopadajúci fotón. Zároveň aj väčšiu vlnovú dĺžku. Práve toto nazývame Stokesov rozptyl. Ak však molekula začína vo vibračnom stave a po rozptýlení je v základnom stave, má rozptýlený fotón viac energie a tým aj kratšiu vlnovú dĺžku. Voláme to anti-Stokesov rozptyl. [2],[9]



Obrázok 2 Odlišné formy rozptylu [10]

Asi iba 1 z 10^7 fotónov prechádza Stokesovým Ramanovým rozptylom (preto je to zvýraznené) a rozhodne ďaleko výraznejšie je to vidieť v Rayleighovom rozptyle. Množstvo anti-Stokesových rozptylov je ešte menšie, než je tento. [7]

Rozdiel v intenzite Stokesových a anti-Stokesových zložiek je vzhľadom k rôznym počtom molekúl v každom počiatočnom stave. Populácia nasleduje Boltzmannovu distribúciu:

$$N \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right) \quad (1) \quad , \text{ kde}$$

N - počet molekúl v systéme,

E - energetický level mikrostavu,

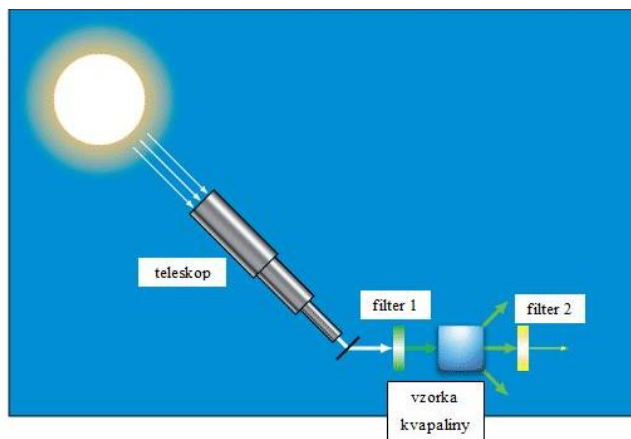
k_b - Boltzmannova konštanta,

T - rovnovážna teplota systému.

Preto je tu exponenciálne menej molekúl, ktoré začínajú vo vyššom stave energie vibrácií. Vzhľadom k tomu, že vedú k anti-Stokesovmu rozptylu je to oveľa menej intenzívne. Rozdiel závisí od vzdialenosti hladín. Takže pre menej široko rozložené rotačné hladiny, Stokesove a anti-Stokesove rozptyly sú podobného rozsahu. U vibračných hladín, ktoré sú ďalej od seba, je anti-Stokesov podstatne slabší ako Stokesov signál. Veľké rozdiely sa znižujú so zvyšujúcou teplotou. Tento rozdiel môže byť použitý ako meradlo teploty. [14]

Posun vzhľadom k Ramanovmu efektu je daný vzdialenosťou medzi vibračnými stavmi a základnými stavmi. Stokesove a anti-Stokesove rozptýlené svetlo sa posunie o rovnakú vzdialenosť na protiahlých stranách Rayleighovho rozptylu svetla. Z tohto dôvodu je symetrické spektrum vlnovej dĺžky použitého svetla. Na rozdiel od zmeny v intenzite. Za normálnych okolností v Ramanovej spektroskopii je iba polovica Stokesovho spektra, vzhľadom k svojej väčšej intenzite. [15],[19]

V jednom z experimentov Raman dokazujúc nepružný rozptyl použil svetlo z ohniska Slnka. Pomocou ďalekohľadu (teleskopu v Obrázku 2) získal vysokú intenzitu svetla. Potom bolo svetlo prefiltrované cez monochromatický filter (filter 1 v Obrázku 2) a prostredníctvom rôznych vzoriek kvapalín (viď nižšie v Obrázku 1), kde prebehol rozptyl svetla. Po prechode týmito súčasťami si to poznamenal pomocou kríženého filtra (filter 2 v Obrázku 2). Práve ten blokoval monochromatické svetlo. Niektoré časti svetla je totižto vidieť pri priechode týmto filtrom. Dokázal jeho zmenenú vlnovú dĺžku. [5],[11],[12]



Obrázok 3 Schéma Ramanovho dôkazu nepružného rozptylu [12],[13]

1.2 Porovnanie vybraných typov spektroskopie

Spektroskopických metód existuje celá rada. My sa zameriame na dve z nich. Ak si mienime porovnať proces Ramanovho rozptylu s niektorými ďalšími typmi spektroskopických techník, tak relatívne veľmi známe infračervené svetlo pôsobí určitou vibračnou frekvenciou molekúl v bežne používanej infračervenej absorpčnej spektroskopii (IČS). Svetlo je nimi tým pádom pohltené a nie znova uvoľnené (emitované). Vznikne absorpčné spektrum s charakteristickými pásmi, respektíve pruhmi na vlnočetoch. Vlnočet je bežne používaný v spektroskopii a je inverzný k vlnovej dĺžke

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2) \quad , \text{ kde}$$

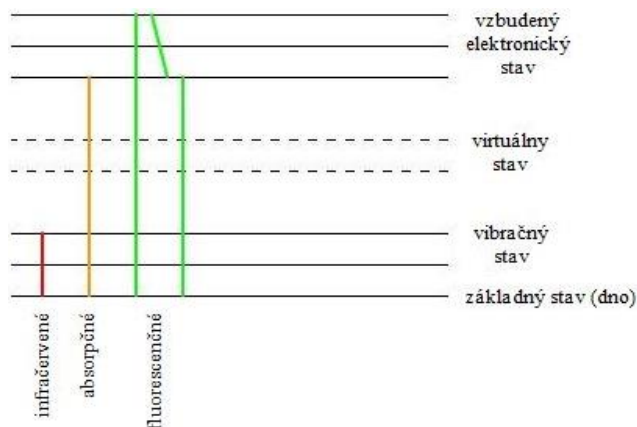
$\tilde{\nu}$ - vlnočet,

λ - vlnová dĺžka.

V SI sústave je definovaná základná jednotka m^{-1} , bežnejšie sa však udáva v cm^{-1} . Ostatné absorpčné techniky používajú vyššie energetické žiarenie (napr. ultrafialové) a navrhujú potom elektróny do excitovaného stavu. [7],[10]

Fluorescencia nastane ak svetlo (veľmi často UV) dopadá na molekuly a povýši elektrón do excitovaného stavu. Táto molekula je samozrejme tiež vibrujúca. Najskôr sa uvoľní zo svojho vibračného stavu, odvádza túto energiu (zvyčajne vo forme tepla). Potom keď klesne späť do základného stavu, fotón uvoľní menej energie ako fotón dopadajúci. Zväčšená vlnová dĺžka často znamená, že svetlo je vo viditeľnej oblasti. Práve takto funguje fluorescencia. Jednak aj ionizáciou ortuti na výrobu UV žiarenia, ktoré je potom

absorbované fluorescenčnou vrstvou a vyžarované naspäť ako viditeľné svetlo. Čo je však hlavne dôležité a zaujímavé s ohľadom na teóriu k tejto bakalárskej práci je, že fluorescencia môže byť použitá aj pre spektroskopiu. [8],[9],[10]



Obrázok 4 Zobrazenie rôznych vzájomných pôsobení svetla s molekulou [16]

Z obrázku 4 vidíme, že v IČS je žiarenie absorbované materiálom, vzbudzujú sa do vibračného stavu. Vyššie energetické vyžarovanie môže byť zachytávané, teda pohltené a spôsobiť elektronické nabudenie. Pri fluorescencií zase dopadajúce žiarenie (zvyčajne sa jedná o ultrafialové) spôsobí vzbudenie. Vibračná energia sa potom rozptýli vo forme tepla. Následne sú fotóny dlhšej vlnovej dĺžky emitované ako molekula vracajúca sa naspäť do svojho základného stavu. [1],[2],[4]

1.3 Aktívne režimy

Ramanov posun závisí na energii pri rozmiestnení jednotlivých druhov molekúl. Nie všetky režimy sú „Ramanovski“ aktívne. Pretože všetky sa neobjavujú v Ramanovom spektre. V aktívnom režime musí byť spojený so zmenami v polarizabilite molekuly, t.j.:

$$\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_e \neq 0 \quad (3) \quad , \text{kde}$$

q - normálová súradnica,

e - označenie rovnovážnej polohy,

α - polarizabilita (vzťahuje sa k dipólu v elektrickom poli).

Známejší je však pojem „spektroskopický výber“. Niektoré vibračné režimy (fonóny - kvantá kmitov atómovej mriežky) môžu spôsobiť práve tento výber. Tie sú z pravidla

najdôležitejšie. Aj keď elektronické systémy môžu mať vplyv a teda rotačné režimy môžu byť tým pádom pozorované i v plynoch pri nízkom tlaku. [6]

Spektroskopické pravidlo výberu pri IČS hovorí o prechodoch, ktoré možno pozorovať pretože spôsobujú zmenu dipólu. Týka sa to odlišných vibračných prechodov než v RS. Preto máme dve komplementárne navzájom sa dopĺňajúce metódy. V skutočnosti sú však pre stredo symetrické molekuly Ramanovho aktívneho režimu IČS neaktívne a naopak. Nazývame to pravidlo vzájomného vylúčenia. [14]

Štruktúra 3-D je stredo symetrická, ak priamka prechádzajúca stredom kryštálu spája zodpovedajúce plochy, atómy atď. Stred súmernosti je bod v priestore. Úkon inverzie bodom (tzv. bodová inverzia) znamená navrhnuť každý bod objektu, aby bol bodom na trase a stal sa tak centrom symetrie. V rovnakej vzdialenosti trasy na opačnú stranu od stredu. Každý bod x, y, z potom zodpovedá bodom s označením napríklad x', y', z' . [11]

Príklad stredo symetrickej molekuly acetylénu (riadiacej sa pravidlom vzájomného vylúčenia) sa nachádza v prílohe 1.

1.4 Disperzná Ramanova spektroskopia

Raman používal svetlo zo Slnka a snažil sa ďalekohľadom dosiahnuť dostatočne vysokú intenzitu svetla v jeho disperznej (niekedy nazývanej aj rozptyľnej) vzorke. Moderné spektrometre používajú oba vylepšené zdroje a ešte aj ďalšie citlivé detektory na dosiahnutie lepších výsledkov. Čoskoro budú spektrometre už aj oficiálne používať staré ortuťové lampy ako zdroj svetla. V súčasnosti sa bežne používajú lasery vďaka ich vysokej intenzite, jednotnej vlnovej dĺžke a koherentnému vyžarovaniu paprskov. [6],[13]

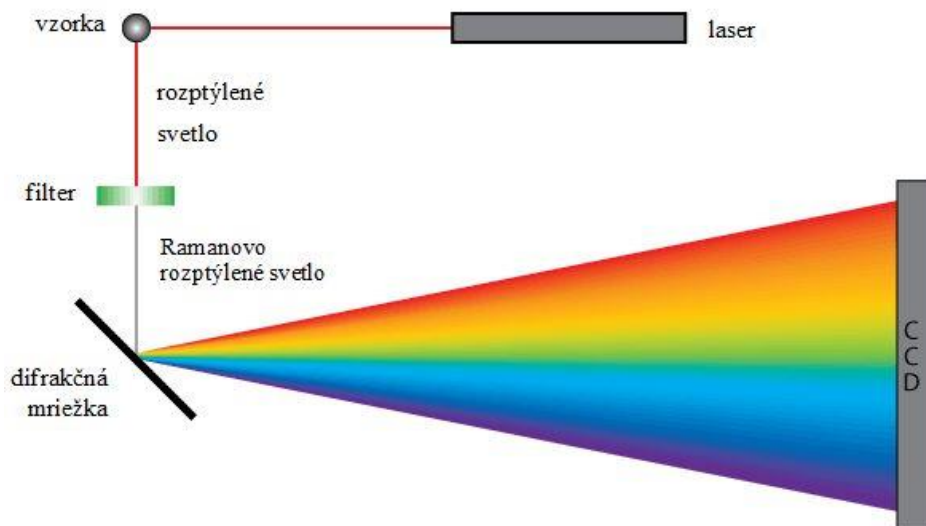


Obrázok 5 Príklad prenosného Ramanovho spektroskopu [22]

Staršie spektrometre používali na detekciu svetla fotografické dosky. Príchod citlivejších fotonásobičov viedol k ich širokému využívaniu. Vznikali elektronicky zhromažďované a

manipulované údaje. Mali však nevýhodu, že mohli v danom čase zaznamenať len jednu vlnovú dĺžku. Moderné spektrometre využívajú CCD (charge-coupled devices). Čo predstavuje (znamená) nábojovo viazanú súčiastku, ktorá spája výhody predchádzajúcich techník. Teda je vysoko citlivá, elektronická a je schopná zmerať celé spektrum naraz. [19]

Hlavný problém v RS je zabránenie prekryvaniu Ramanovho signálu rozptýleného svetla z oveľa intenzívnejšieho Rayleighovho rozptylu. Interferenčné notch filtre (s vrubom) sa bežne používajú na odfiltrovanie do cca 100 cm^{-1} vlnovej dĺžky z laseru. Avšak pre štúdium Ramanových posunov sú samozrejme k ničomu. Pretože to nepostačuje a táto hodnota je nízka (napr. pre tie, ktoré vyrobili z nízkofrekvenčných fonónov) v tejto oblasti. Zlepšenie znamená v tomto prípade použiť viac fáz pre rozptýlenie. Buď pomocou zdvojených alebo strojených spektrometrov. S dôsledkom holografických difrakčných mriežok môže byť použité aj tzv. „náhodne zablúdené“ svetlo. Pretože tieto mriežky ho jednoducho usmernia. Ruled mriežky sú vyrobené leptaním plochy mechanicky vyrezanou s rezacou špičkou, ktorá je obyčajne z diamantu. Holografické difrakčné mriežky sú tvorené zavedením interferenčného obrazca na vrstvu fotosenzitívneho materiálu. Materiál je ďalej spracovávaný s chemickými látkami, ktoré sa rozpúšťajú iba tam, kde sa potom nedostáva svetlo. [2],[5],[15]



Obrázok 6 Zjednodušená schéma RS v prevádzke [12]

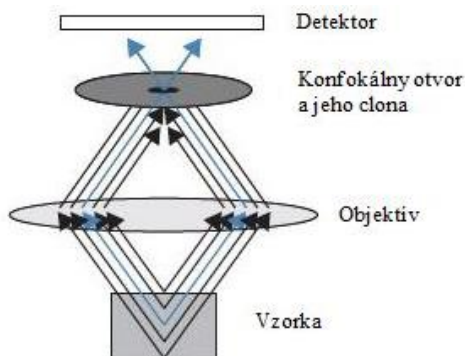
Dôležitým hľadiskom pri Ramanovej spektroskopii je spektrálne rozloženie (rozlíšenie). Schopnosť riešiť charakteristiky (vlastnosti) v rámci spektra. Existujú dva spôsoby ako zvýšiť spektrálne rozlíšenie. Buď zvyšujeme ohniskovú vzdialenosť alebo k rozptýleniu spektra využijeme zmenu na mriežke. Zdvojenie ohniskovej vzdialenosti približne

zdvojnásobí spektrálne rozlíšenie. Podobne zdvojenie hustoty čiar (drážok) na mriežke má za následok dvojnásobnú disperziu a aj dvojnásobné spektrálne rozlíšenie. Avšak vyššia hustota mriežky obmedzuje pracovné rozsahy. Napríklad mriežka s 2000 drážkami na mm, nemôže byť použitá pri infračervenom spracovaní. [18]

Voľba použitej vlnovej dĺžky je dôležitá a môže byť v rozsahu od infračerveného až po ultrafialové žiarenie. Ako už bolo spomenuté predtým, môže byť obmedzená hustotou difrakčnej mriežky. Navyše pre materiály vykazujúce fluorescenciu je dôležité vybrať si dlhšiu vlnovú dĺžku, ktorá ju bude minimalizovať. Pretože inak by to bol slabý dosah Ramanovho efektu. No naproti tomu vyššie energetické ultrafialové lasery môžu byť užitočné k prenikaniu niektorých vzoriek, kde fluorescencia nie je problém. Ďalším aspektom je, že s viditeľnými laserami sa dá všeobecne jednoduchšie pracovať. Tieto aj rôzne iné faktory prispievajú k tomu, že veľa spektrometrov má rad laserov. Ktoré je potom možné prepínať navzájom podľa potreby a danej situácie. Samozrejme rôzne lasery vyžadujú rôzne filtre, aby mohli odstrániť najmä Rayleighove rozptýlené svetlo. [8],[16]

1.5 Ramanova mikroskopia

Disperzná Ramanova mikroskopia (RMS) je ideálna na analýzu veľmi malých vzoriek. Vzhľadom k priestorovému rozlíšeniu je difrakcia obmedzená. Krátke budiace laserové vlnové dĺžky používané v disperznej RMS sú optimálne práve pre analýzu nevelkých vzoriek. S 532 nm budením moderného Ramanovho mikroskopu možno dosiahnuť mikrónového priestorového rozlíšenia. Typickým použitím je analýza malých závad v polymérnych vrstvách použitého displeja z tekutých kryštálov. Dôležité je, aby bol Ramanov mikroskop optimálne vyladený (nastavený). Máme totižto cieľ zamerať a analyzovať mikrónovú veľkosť častice cesty viditeľného svetla nabudenia laserového lúča a Ramanovho rozptylu lúča od vzorky na spektrografický detektor. Keďže všetky nástroje budú vychýlené o mikróny, ktoré sú výsledkom vystavenia tepelným zmenám a ďalším zmenám životného prostredia. Jednoducho prístroj musí mať triviálny dizajn uľahčujúci užívateľovi vykonávať presné merania na rutinnej báze za účelom zaistenia jeho optimálneho výkonu. Dostatočne malý otvor nachádzajúci sa v ohniskovej rovine mikroskopu umožňuje vykonať konfokálnu mikroskopiú. Svetelné lúče z okolia vzorky sú blokované otvorom, respektíve jeho clonou ktorú sám vytvára. Len lúče z optického ohniska prejdú cez tento otvor práve k detektoru. [1],[7],[8],[10]

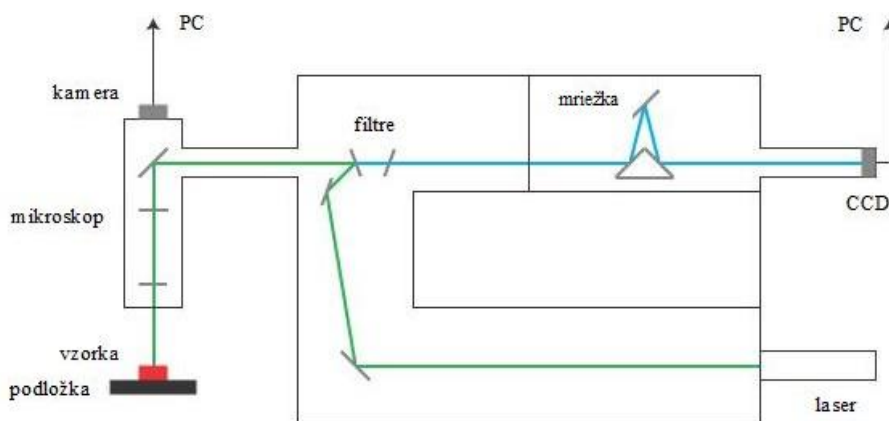


Obrázok 7 Zostava Ramanovej sústavy pri mikroskopií [25]

1.6 Ramanova mikro-spektroskopia

RS môže byť použitá aj pre mikroskopickú analýzu a spracovanie obrazu. Existujú dve hlavné metódy. Priame a hyperspektrálne zobrazovanie (niekedy nazývané aj chemické zobrazovanie). Priame zobrazovanie zahŕňa skúmanie celej vzorky pre charakteristický posun (napr. jednej zlúčeniny). To vytvára obraz znázorňujúci rozloženie tejto zlúčeniny. V hyperspektrálnom zobrazovaní Ramanovho spektra sú skúmané miesta po celej vzorke, aby bolo možné rozdeliť a identifikovať viac zlúčenín. Nevýhodou je spektrum potrebné pre každý pixel a to vyžaduje veľa výpočtového výkonu. [6],[20]

Prístroj používaný na Fakulte aplikovanej informatiky UTB v Zlíne je od firmy Renishaw (konkrétne InVia Basis). Takže sa na chvíľu zameriame na typický mikro-spektrometer vyrobený touto spoločnosťou. Kreslený obrázok uvedený nižšie ukazuje komponenty (viď nižšie ich popis). Zároveň je na obrázku vidieť cestu, ktorú musí svetlo vykonať prostredníctvom tohto spektrometra. Komentár k tomuto priebehu postupu svetla je uvedený taktiež pod obrázkom hneď za popisom jednotlivých komponentov prístroja.



Obrázok 8 Typický mikro-spektrometer od spoločnosti Renishaw [5],[9]

- **laser** – Výborný zdroj monochromatického svetla. Výber vlnovej dĺžky môže byť dôležitý, preto určitý počet vymeniteľných laserov býva spojený so spektrometrom.
- **vzorka** – Môže byť pevného, kvapalného, ale samozrejme aj plynného skupenstva.
- **mikroskop** – V zásade štandardný mikroskop s pridružením pre prichádzajúce laserové svetlo a odchádzajúce rozptýlené svetlo.
- **kamera** – Použitá na optické skúmanie vzorky, aby sme našli presne tú oblasť vo vzorku na ktorú sa chceme zamerať.
- **filtre** - Odstraňujú rušivé svetlo, ktoré bolo Rayleighovo rozptýlené.
- **mriežka** – Rozdeľuje rozptýlené svetlo do spektra. Hustota mriežky ovplyvňuje spektrálne rozlíšenie a rozsah. Spektrometer môže mať viac mriežok, ktoré môžu byť zapínané alebo prepínané podľa potreby.
- **CCD** – Charge-coupled device zaznamenáva a konvertuje spektrum na elektrický signál. Ochladzuje sa kvôli zníženiu tepelného šumu.
- **PC** – Počítač zaznamenáva a následne zobrazuje dáta. Ramanovo spektrum môže byť analyzované a to porovnaním v niektorej knižnici (databáze) známych spektier.

Svetlo z lasera je zaostrené na vzorku. Vzorka rozptyľuje svetlo, ktoré dopadá naspäť do objektívu mikroskopu. A to tak, že väčšina tohto rozptylu je Rayleighov rozptyl. Tým pádom má rovnakú vlnovú dĺžku. Malé množstvo podlieha Ramanovmu rozptylu meniacemu sa vo vlnovej dĺžke. Filter (zvolený v závislosti na vlnovej dĺžke) odstraňuje Rayleighovo rozptýlené svetlo. Čo sa dostane cez tento filter zodpovedá už iba Ramanovmu rozptylu. Svetlo ďalej dopadá na mriežku a pomocou nej sa rozdeľuje. Môže sa meniť za účelom navolenia inej vlnovej dĺžky. CCD vytvára elektrický signál v závislosti práve na intenzite svetla. Ten je nakoniec spracovaný počítačom do formy Ramanovho spektra. Čo je závislosť rozdielu vlnových dĺžok laseru a rozptýleného svetla. A takto je teda pripravený pre ďalšiu analýzu, ktorú má užívateľ v úmysle vykonávať.

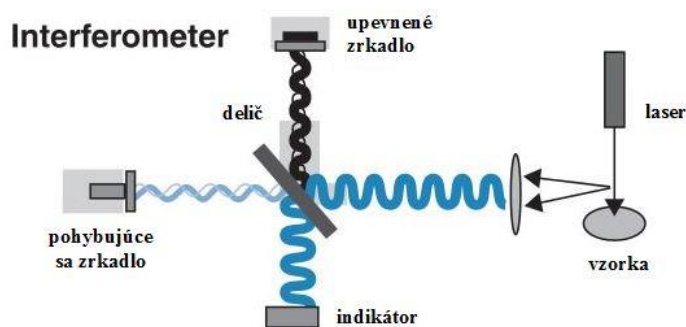
[1],[4],[15],[16]

1.7 Alternatívne varianty

1.7.1 Fourierova transformácia Ramana

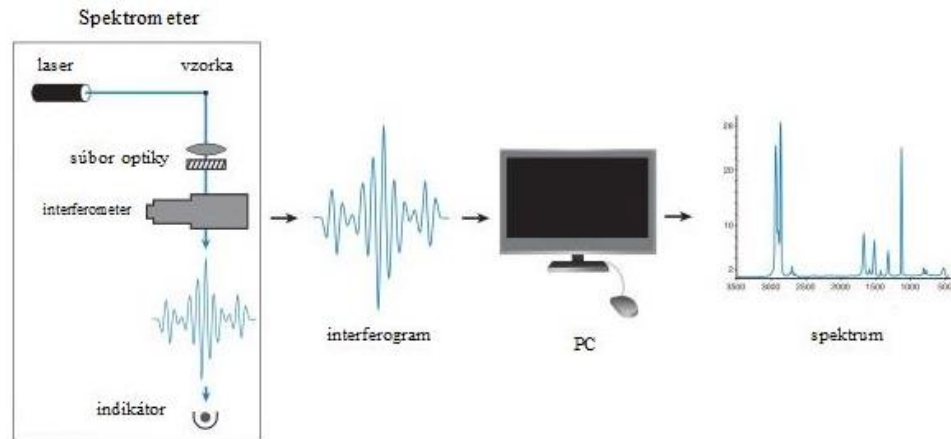
Na rozdiel od disperznej Ramanovej spektroskopie (získava spektrum difrakciou rôznych vlnových dĺžok) Fourierova Ramanovská transformácia (FTRS) vytvára interferenčný obrazec. Ten môže byť analyzovaný pre obnovu spektra. Je to rýchlejšie v porovnaní s disperznou technikou. Avšak obmedzuje nás rozlíšenie a výber vlnovej dĺžky lasera. [27]

Čo sa týka viditeľných budiacich laserov, FTRS spektrometer používa laser v blízkosti infra-červeného (IČ) svetla – obvykle 1064 nm. Na tejto vlnovej dĺžke sa skoro vôbec nevyskytuje fluorescencia. No vzhľadom k vzťahu ($1/\lambda^4$) medzi intenzitou Ramanovho rozptylu a vlnovou dĺžkou je Ramanov signál pomerne slabý. Ešte k tomu CCD snímač na kremíkovej báze tejto spektrálnej hladiny nemožno použiť. FTRS používa citlivé jednoprvkové detektory blízke infračerveným. Ako sú napríklad indium, gálium, arzenid. Popríklad v tekutom dusíku chladené germániové detektory. Interferometer prevádza Ramanov signál na interferogram a umožňuje tak detektoru súčasne zaznamenať celé Ramanovo spektrum. Pretože pri nízkych úrovniach signálu je spektrálny šum prevažne tzv. tmavý šum, ktorý je nezávislý na intenzite Ramanovho signálu. Poskytuje celé spektrum naraz a na detektore výrazne zlepšuje SNR (signal to noise ratio) – pomer veľkosti signálu a šumu. Použitie algoritmu Fourierovej transformácie v interferograme prevádza výsledky na úroveň obvyklého Ramanovho spektra. [9],[11],[21]



Obrázok 9 Schéma konštrukcie Interferometra [12]

Okrem zbavenia sa rušenia fluorescenciou je výhodou FTRS aj výnimočne dobrá presnosť na osi x (posun vlnočetu). V dôsledku internej kalibrácie interferometru dodávaného so zabudovaným hélium – neónovým laserom. Oba z týchto atribútov predurčujú FTRS ako ideálnu techniku na zber spektra pre príručné (referenčné) knižnice. [4],[25]

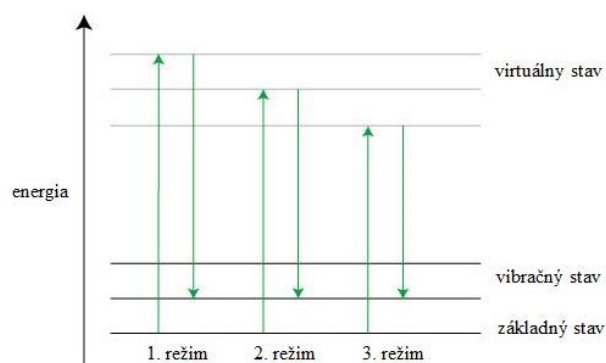


Obrázok 10 Vyobrazenie sústavy FTRS [25]

FTRS je vhodná najmä pre hromadné analýzy vzorky a môže byť nakonfigurovaná na príjem vzoriek vo väčšine bežných formátov. Máme na mysli fľaštičky, kyvety a rôzne iné skúmavky, rúrky, plastové tašky, fľaše, prášky, fólie a aj pevné látky. Zaujímavým počínom je napríklad Thermo Scientific NXR FTRS MicroStage, umožňujúci užívateľovi pripojiť vzorky horizontálne (pre ľahšiu manipuláciu). Je vybavený integrovanou videokamerou. Vďaka minimálnej veľkosti laserového lúča $50\ \mu\text{m}$, je tento prístroj schopný analyzovať veľa rôznych (heterogénnych) vzoriek. [14],[21]

1.7.2 Stimulated Raman

Nazývaný aj navodený (vyvolaný) Ramanov rozptyl je vlastne nelineárny jav. Má za následok oveľa väčší Ramanov rozptyl signálu než je štandardný. Myslí sa tým o 4 až 5 rádov vyšší. Môže byť vyvolaný silným laserovým pulzom. Iba najsilnejší aktívny Ramanov režim môže byť nabudený ako prvý. No rozptyl od neho môže byť schopný na nabudenie aj druhého režimu. Popríklad aj tretieho a tak ďalej v kaskádovom efekte. [19]



Obrázok 11 Zobrazenie stimulovaného Ramana [10]

1.7.3 Rezonančný Raman

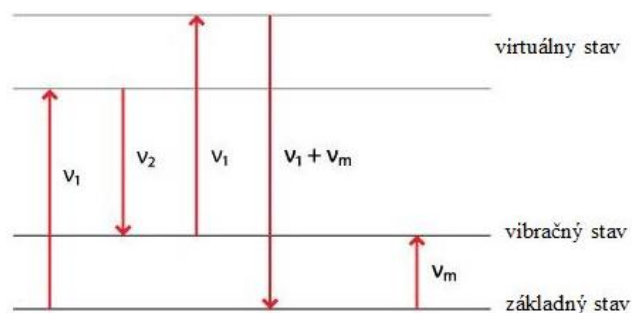
Ďalší efekt výrazne zvyšujúci veľkosť rozptylu je tzv. Rezonančný Raman (RR). Dochádza k nemu, keď má energia dopadajúceho žiarenia blízko k elektronickej budiacej energii (t.j. zakázané pásmo). Zabezpečíme to laditeľnými lasermi. Ramanov rozptyl vo vibračných režimoch okolo tohto excitovaného stavu je výrazne posilnený rezonančným efektom. [14]

1.7.4 Surface-Enhanced Raman spectroscopy

Alebo aj povrchovo zosilnená Ramanova spektroskopia (PZRS). Jedná sa o jav zosilneného Ramanovho signálu, kedy sú molekuly v blízkosti niektorej kovovej nano štruktúry. PZRS kombinuje modernú laserovú spektroskopiu s optickými vlastnosťami kovových nano štruktúr. Následkom čoho je obrovské zvýšenie Ramanovho efektu. Jedná sa o kombináciu chemického zvýšenia polarizability tvoreného medzi vzorkou a plochou elektromagnetickej rezonancie na malých zlatých alebo strieborných časticiach. Tento efekt kombinujeme s PZRS, čo má za následok veľmi silno rozšírené signály. A to približne až do 1000 krát silnejších intenzít ako pri klasickom Ramanovom rozptyle. [18],[26]

1.7.5 Coherent Anti-Stokes Raman spectroscopy

Alebo aj súvislá anti-Stokesova Ramanova spektroskopia (SARS). Táto technika zahŕňa v sebe dva lasery. Jedným z nich je laser pevnej frekvencie ν_1 a druhým je laditeľný laser na nižšiu frekvenciu ν_2 . Ak ich skombinujeme dostaneme koherentné žiarenie s frekvenciou $\nu' = 2\nu_1 - \nu_2$ spolu s radom ďalších frekvencií. V prípade, že máme aktívny režim Ramana s charakteristickou frekvenciou ν_m je druhý laser naladený na $\nu_2 = \nu_1 - \nu_m$. Potom sa koherentné emisie zobrazia v prostredí s vysokou intenzitou v podobe úzkeho lúča s frekvenciou $\nu' = 2\nu_1 - (\nu_1 - \nu_m) = \nu_1 + \nu_m$. Vlastne sa tu pojednáva o Anti-Stokesovej frekvencii a odtiaľ preto ten názov. [17],[25]



Obrázok 12 Koherentná Anti-Stokesova RS [6]

2 VYUŽITIE RAMANOVEJ SPEKTROSKOPIE

RS ponúka výrazné výhody v porovnaní s inými analytickými technikami. Nie sú potrebné nejakým spôsobom vákuovo balené alebo sušené vzorky ktoré chceme použiť k testovaniu (meraniu). Plastové obaly, sklo, ale aj voda majú slabé Ramanovo spektrum. To znamená, že táto technika je v ich prípade ešte jednoduchšia na použitie. Pretože všetky vzorky môžu byť zvyčajne analyzované priamo vo vnútri sklenenej fľaše alebo plastového vrečka. Bez toho aby sme museli otvoriť určitý balíček a vzniklo tak pre nás riziko kontaminácie. Keďže neexistuje žiadne interferenčné rušenie od okolitej vlhkosti, nie je potrebné ani očistenie prístroja. Žiadne dve molekuly nemajú presne rovnaké Ramanovo spektrum a intenzita rozptýleného svetla je priamo úmerná množstvu materiálu. Jednoducho Raman poskytuje kvalitatívne aj kvantitatívne informácie o vzorke. Umožňuje tak spektrálnu interpretáciu vyhľadávať v rôznych knižniciach (databázach), ako aj ďalšiu manipuláciu s dátami a používania chemometrických metód. [1],[7],[11],[18]

RS je nedeštruktívna. Nie je potrebné rozpúšťať pevné látky. Robiť kompresiu vzorky alebo inak meniť jej fyzikálne alebo poprípade chemické štruktúry. Tým pádom je RS použiteľná pre skúmanie fyzikálnych vlastností. Sú to napríklad kryštalizácia, fázové prechody a polymorfizmus. Skoro neexistujúca príprava vzoriek tiež minimalizuje čistenie a z toho vyplývajúcu možnosť kontaminácie sa vzoriek navzájom jedna od druhej. RS má aj rad ďalších výhod. Na rozdiel od iných vibračných techník je jej prevádzkový rozsah vlnových dĺžok zvyčajne nezávislý na vibračných režimoch študovaných vzoriek. Vzhľadom na to, že RS meria posun vo frekvencii od už spomínaného budiaceho laseru, môže byť vykonaná pri použití akéhokoľvek prevádzkového rozsahu. Máme na mysli od UV žiarenia až po NIR (Near Infra-Red). Prístup k vibračnej informácii v danom režime je zvyčajne spojený s vlnovými dĺžkami v rozsahu od 2 do 200 μm . Hodiace sa pre Ramanovo štúdium anorganických materiálov, ktoré majú vibračné frekvencie vo FIR (Far Infra-Red) oblasti. Nakoľko tam sú inak ťažko dosiahnuteľné. Disperzná Ramanova mikroskopia pomocou viditeľných vlnových dĺžok prináša budenie o veľkosti priestorového rozlíšenia 1 μm . Je široko používaná pre analýzu mikrónovej úrovne nečistôt vo vzorke. V práci už bolo spomenuté, že RS je založená na jednom z dvoch hlavných princípov (disperznej RS a FTRS). Zaiste v práci už bolo aj vysvetlené, že každá z týchto techník má svoje jedinečné výhody a každá z nich je v ideálnom prípade vhodná pre iné určité typy analýz. [2],[12],[13],[17]

2.1 Výhody a nevýhody

Zosumarizujme si rad výhod, ktoré má RS oproti iným analytickým metódam:

- Môže byť použitá pri pevnej látke, kvapaline alebo plyne.
- Nie je potrebná žiadna špeciálna príprava vzorky.
- Vyššie teploty pri štúdií možných vzoriek nie sú problémom.
- Ľahko dokážeme preskúmať nízke vlnové hladiny od 100 cm^{-1} .
- Nepotrebuje žiadne vákuum (finančne nákladné), na rozdiel od niektorých techník.
- Nedeštruktívna analýza, teda rovnaká vzorka môže byť použitá v ďalších analýzach.
- Nekontaktný spôsob merania, ktorý umožňuje štúdium viac labilných súčastí vzoriek, ako napríklad kryštálovej štruktúry.
- Malá časová náročnosť. Ramanovo spektrum možno získať v rádoch sekúnd.
- Minimálne rušenie od vody. Pracujeme s vodnými roztokmi (IČS má problémy s vodnými roztokmi, pretože voda silne rušivo zasahuje pri použitej vlnovej dĺžke).
- Analýza cez transparentné obaly. Sklenené fľaštičky môžu byť tiež často použité (na rozdiel od IČS, kde je sklo spôsobujúce rušenie).
- Pre diaľkový odber vzoriek možno použiť aj káble z optických vlákien.
- Bez interferencií taktiež od atmosférického CO_2 .

Nesporne ako pri každej technike, aj tu sa vyskytujú nevýhody:

- Nedá sa použiť pre testovanie kovov alebo zliatin (Ramanov efekt je pri nich veľmi slabý, čo vedie k nízkej citlivosti. Je ťažké merať nízke koncentrácie látky. Dá sa tomu zabrániť pomocou niektorej alternatívnej techniky (viď RR).
- Problémom je fluorescencia pri niektorých materiáloch.

2.2 Použitie v praxi

Meranie (mapovanie) tlaku – Ramanovu spektroskopiu je možné použiť pre meranie tlaku a vypätia v materiáli. Ťahové vypätie zvyšuje dĺžku väzieb a napnutosť v nich pomocou zmeny frekvencie fonónu. Preto spôsobuje posun v pozorovaných Ramanových pásoch smerom k nižším vlnovým číslam. [5],[15]

Forezná veda (detekcia výbušnín a drog) – pokroky v technológii viedli k oveľa menším spektrometrom. Pohybujú sa od laboratórnych zariadení až po ručné zariadenia, ktoré môžu byť použité pre analýzu práve v tejto oblasti. Využívajú rôzne databázy spektier a používajú ich colníci na detekciu výbušnín, liekov a iných chemikálií. Užitočné sú tak isto pre rýchle identifikovanie možných nebezpečných látok po ich úniku pri nehode. Na obrázku 13 je Ramanov integrovaný laditeľný senzor (RAMITS), vyvinutý americkou vládou. Má sondu potiahnutú nanočasticami striebra. Tie umožňujú PZRS a posilňujú teda signál. Prístroj je samozrejme ručne prenosný a napájaný batériou. [5],[7],[23]



Obrázok 13 Snímka prístroja s integrovaným laditeľným snímačom [22]

Monitorovanie procesov – ako nedeštruktívny proces môže byť RS použitá na sledovanie výrobných procesov. Rýchlosť analýzy znamená, že sa dá vykonávať takmer v reálnom čase. Monitorované svetlo môže byť posielané pomocou optických káblov. Zariadenie s ktorým chceme vykonávať meranie tak môže byť umiestnené v určitej vzdialenosti od skutočného miesta spracovania údajov. [8],[17]

Zistenie pravosti umeleckého diela – RS sa používa aj k odhaleniu tajomstva starovekých artefaktov. Vedci skúmajú slávny priestor rezidencie arcibiskupa. Dúfajú, že určia zloženia a pôvod farieb, poprípade aspoň použitých pigmentov pri reliéfe. [9],[10],[24]



Obrázok 14 Fotka z kaplnky rezidencie arcibiskupa v Bratislave [24]

Existencia organizmov mimo našej planéty – RS by tiež mohla byť použitá na hľadanie života na inej planéte. Moderná technológia Ramana bola minimalizovaná až do takej miery, že malé spektroskopy by sa dali použiť na budúcu misiu mimo našej planéty.

Prístroj bude slúžiť na hľadanie rôznych dôkazov o existencii života. Respektíve na hľadanie podmienok podporujúcich život. Jednak v prítomnosti, no teoreticky aj v dávnej minulosti. Rovnako tak aj na všeobecnejšiu analýzu povrchu inej skúmanej planéty. [31]

Uhlíkové nanotrubicice – môžu rezonovať so svetlom (kvôli ich štruktúre). Buď dopadajúcou vlnovou dĺžkou alebo v Ramanovski rozptýlených vlnových dĺžkach. Rezonancia môže nastať v niekoľkých odlišných režimoch. Najdôležitejšie sú tzv. lúčovité dýchacie režimy, režimy poruchy a vysoko energetické režimy. Ich sledovanie môže byť použité pre stanovenie dôležitých vlastností nanorúrok. Ako napr. ich priemer a vypätie. RS je jedna z najjednoduchších možností merania týchto veľmi dôležitých vlastností. [19]

Ďalšie využitie – identifikácia rakoviny (ústnej, kože, prsníka, krčka maternice, hrubého čreva), štúdia kostí (zloženie a stav choroby), zubné tkanivo a zuby, intravaskulárna ateroskleróza, štúdium oka (šošovka), nástroj pre vývoj katalyzátorov, sledovanie korózie rôznych materiálov, petrochemický priemysel, pri charakterizácii polovodičov. [23],[31]

2.3 Porovnanie Ramanovej a Infračervenej spektroskopie

V mnohých laboratóriách sa IČS a RS používajú ako navzájom doplnujúce techniky. Pretože každá metóda sa zameriava na rôzne aspekty danej vzorky. Kým IČS je citlivá na funkčné skupiny a vysoko polárne väzby, Raman je citlivejší na samotnú štruktúru a symetrické väzby. Použitie oboch techník zaručuje dvojnásobok informácie vibračnej štruktúry. Oproti použitiu buď jednej alebo druhej samostatne. [13],[28]

Porovnanie týchto dopĺňajúcich sa spektroskopických techník je umiestnené v prílohe 2.

2.4 Porovnanie disperznej a Fourierovej Ramanovej spektroskopie

Výsledná spektrálna informácia je v podstate rovnaká pre obidvoje techniky. Všeobecne však platí, že hlavnou výhodou FTRS je neprítomnosť rušenia fluorescenciou počas merania. Okrem toho ak používateľ už vlastní FTIČ spektrometer, je vo väčšine prípadov výhodné a ekonomické pridať k tejto jednotke FTRS spektrometer. S ohľadom na disperzného Ramana (pracuje na viditeľných vlnových dĺžkach) je signál oveľa silnejší. Táto technika je oveľa citlivejšia a prináša vyššie priestorové rozlíšenie. Preto je disperzná varianta uváženia hodnou voľbou pre malé častice a malú časť analýzy. [15],[21],[29]

Použitie FTRS – v situáciách, kedy vzorky fluoreskujú (svetielkujú) alebo môžu obsahovať iba drobné fluoreskujúce nečistoty. Aj preto je FTRS široko používaná vo forenznej analýze. Schopnosť testovania dôkazov cez nádoby alebo rôzne vrecká udržuje integritu vzorky. Bežné využitie je na analýzu nelegálnych drogových látok, výbušnín a nespočetného množstva vlákien. Vzorky pouličných drog z ilegálnych laboratórií sú často kontaminované materiálmi, ktoré fluoreskujú pri viditeľnom budiacom lasery. [8],[18],[33]

FTRS má často prednosť pred disperznou. Pretože farmaceutické zlúčeniny majú tendenciu silne fluoreskovať pri viditeľných vlnových dĺžkach. Čisté polyméry typicky nefluoreskujú. No nepatrné prísady a zmäkčovadlá sa často vybudia s viditeľnými lasermi. [7],[17],[25]

Použitie disperznej RS – táto metóda je ideálna pre malé časti a poškodené vzorky. Taktiež je široko používaná i vo vedách o živej prírode. Zvýšený dôraz na monokryštalnú štúdiu najlepšie korešponduje práve s disperznou RS. Je to vynikajúca technika pre anorganickú analýzu a identifikáciu vzorky v geológii a gemológii. Pretože táto metóda sa vyhne oxidácií kovu, ktorý môže spôsobovať fluorescenciu (čo sa stáva pri FTRS). Konfokálna analýza je vynikajúci spôsob ako skúmať inklúziu v drahokamoch a polodrahokamoch. Takáto informácia môže byť niekedy použitá na identifikáciu miesta pôvodu týchto vzoriek. Polymérne lamináty, vrstvené farby a ďalšie vzorky, pri ktorých nás zaujíma prierezová informácia do hĺbky. [9],[13],[16]

2.5 Voľba nástrojov

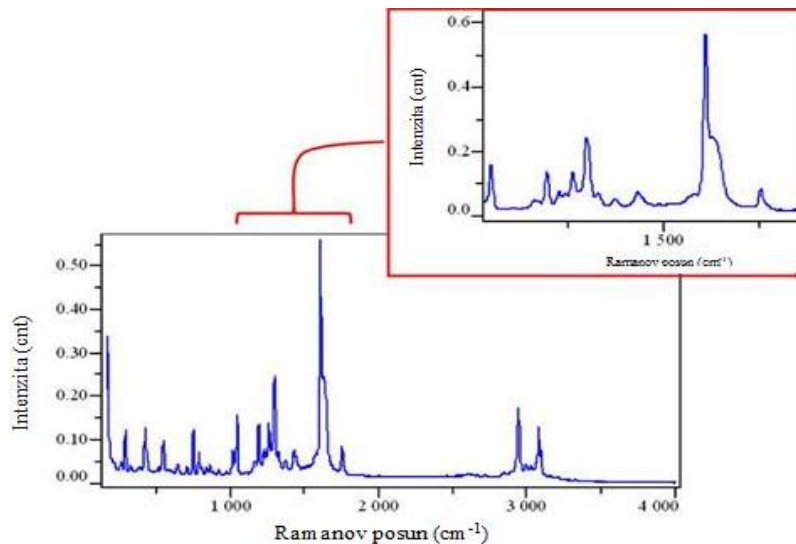
Väčšina moderných Ramanových nástrojov je nakupovaná pre použitie vo forme analytického prístroja. Práve preto sú prístroje zamerané na to, aby boli jednoducho použiteľné. Nevynímajúc bez obmedzenia výkonu. Dobre navrhnutý prístroj umožňuje jeho užívateľské zameranie na výsledky. [32],[36]

Najdôležitejšie z vecí, ktoré od svojho budúceho prístroja bežný užívateľ očakáva a nemal by ich zanedbať si môžete prečítať v prílohe 3.

2.6 Ramanovo spektrum

Ramanovo spektrálne zobrazenie poskytuje chemickú a štruktúrnu informáciu o vzorke. Predstavuje závislosť intenzity Ramanovho rozptylu (signála) na Ramanovom posuve. To znamená závislosť rozdielu vlnových dĺžok laseru a rozptýleného svetla. Na ose x zobrazujeme

Ramanov posun v cm^{-1} a na ose y zasa intenzitu jednotlivých peakov. Každý vrchol zodpovedá špecifickej molekulárnej väzbe vibrácií. Vrátane jednotlivých väzieb, tak ako je C-C, C=C, N-O, C-H a podobne. Skupiny väzieb, ako sú benzén, reťazce polymérov. [72]

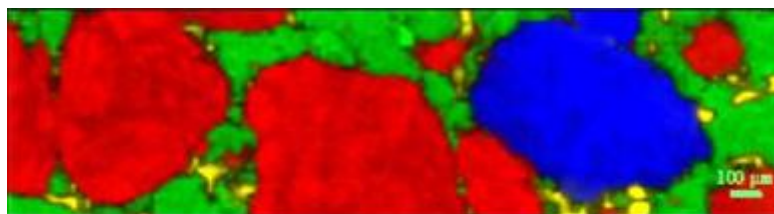


Obrázok 15 Typický detail Ramanovho spektra Aspirínu získaný za 1s [72]

Doba snímania závisí od viacerých faktorov. Ako napríklad od vzorkovania, požadovanej spektrálnej kvality alebo aký sme použili Ramanov spektrometer. Avšak, typický moderný RS získa kvalitné Ramanove spektrum v priebehu niekoľkých sekúnd. Raman mapovanie a zobrazovanie experimentov, ktoré získavajú mnoho tisíc spektier trvá dlhšie. [27],[34],[72]

Obrázok Ramanovho spektra obsahuje kompletne Ramanovo spektrum v každom pixely obrazu. (stovky, tisíce alebo dokonca milióny spektier) sa používajú pre generovanie farebných obrazov založených na materiálovom zložení a štruktúre. [28],[35],[72]

Štrukturálna informácia o vzorke by nemala byť sledovaná pomocou tradičnej svetelnej (light) mikroskopie. Najmä nemôže byť použitá na objasnenie rozloženia komponentov, jadier vlákien (veľkosti častíc), zmeny kryštalickosti a fázovosti naprieč vzorkou, veľkosti a tvaru kontaminovaných častí, miešania zložiek na hraniciach jednotlivých fáz, rozloženie napätia (tlaku) naprieč vzorkou. [27],[28],[36],[72]



Obrázok 16 Ramanov spektrálny obraz Aspirínu [72]

II. PRAKTICKÁ ČASŤ

3 FAKTORY OVPLYVNŮJÚCE SPEKTRÁLNE ROZLIŠENIE

Spektrálne rozlíšenie je v disperznej RS určené štyrmi hlavnými faktormi. V odstavcoch nižšie, bude rozobraný vplyv jednotlivých faktorov. Avšak za predpokladu, že všetky ostatné faktory ostávajú bezo zmeny. V reálnom živote môžu všetky tieto faktory existovať obmenené. Práve to činí ťažším porovnanie výkonu systému a jeho schopností. [2],[4],[16]

Ohnisková vzdialenosť spektrometra - Dlhšia ohnisková vzdialenosť (napr. vzdialenosť medzi disperznou mriežkou a detektorom) spektrometra zvyšuje spektrálne rozlíšenie. Rádové RS majú ohniskovú vzdialenosť v rozmedzí od 200 mm (pre nízke / stredné rozlíšenie), až po 800 mm a viac (pre vysoké rozlíšenie). Dlhá ohnisková vzdialenosť spektrometra nie je obmedzená na prácu iba s vysokým rozlíšením. S vhodným výberom mriežky (pozri nižšie), môže byť spektrometer s vysokým rozlíšením spustený v režime aj s nízkym rozlíšením. [2],[6],[12],[38]

Difrakčná mriežka - Čím vyššia je hustota drážok na mriežke (zvyčajne sa meria ako počet drážok na milimeter, t.j. značka dr/mm), tým je vyššie spektrálne rozlíšenie. Bežne používané mriežky sa líšia približne v 300 dr/mm (pri nízkom rozlíšení) až 1800 dr/mm (pri vysokom rozlíšení). Používame tiež viac špecializované mriežky (vrátane 2400 dr/mm a 3600 dr/mm), ale tie majú určité obmedzenia. Nemali by sa používať pre všeobecné využitie. Aplikácia takýchto mriežok nie je nekonečná. Nedokážu donekonečna zvyšovať spektrálne rozlíšenie, pretože potom nastanú ich praktické a fyzické limity spojené so spektrometrom ako takým. [9],[14],[21],[39]

Vlnová dĺžka laseru - Veľkosť schopnosti sily disperzného rozptylenia mriežky alebo spektrometra môžeme, čo sa týka vlnovej dĺžky bežne považovať za konštantnú. Avšak Ramanovo spektrum používané pre energiu prislúchajúcej jednotky (Ramanov posun, vlnčet alebo cm^{-1}) znamená, že spektrálne rozlíšenie znižuje nabudenie lasera z IČ na viditeľnú ultrafialovú vlnovú dĺžku. Napríklad keď 600 dr/mm mriežka bude použitá s IČ laserom, potom 1200 dr/mm alebo 1800 dr/mm mriežku musíme nabudiť so zeleným laserom. Aby sme vo výsledku dostali kvázi podobné spektrálne rozlíšenie. [8],[13],[30]

Detektor- Väčšina systémov má jediný detektor. Prakticky tak užívateľ nemá kontrolu nad takýmto faktorom. Napriek tomu je potrebné poznamenať, že rôzne detektory môžu byť konfigurované s rôznymi pixelovými veľkosťami. Čím menšia veľkosť v pixeloch, tým je pre nás reálne vyššie dosiahnuteľné spektrálne rozlíšenie. [5],[20],[37]

4 LASERY A RAMANOVA SPEKTROSKOPIA

4.1 Výber lasera

Dobrý zdroj svetla (v ohľade na RS) by mal byť monochromatický, o väčšej intenzite a stabilite. Najbežnejšie používané zdroje, ktoré spĺňajú tieto požiadavky sú diódové lasery. Nie všetky diódové lasery sú rovnaké, najmä v súvislosti so stabilitou. Dôležitá je teplotou regulovaná dutina zosilnená v optickom pásme. Okrem toho musí mať laser ochranu proti spätnému rozptylu. Svetlo nabudené z dutiny lasera sa nesmie odraziť späť do dutiny. Ďalšie zvýšenie stability sa dá docieľiť začlenením laserového bandpass filtra vnútri dutiny zosilnenej v optickom pásme a odstrániť tak širokopásmové emisie. Zabezpečíme teda monochromatickosť. Frekvenciu lasera použijeme v závislosti od aplikácie. Účinnosť Ramanovho rozptylu je úmerná štvrtéj mocnine frekvencie. Viditeľné lasery majú lepšiu účinnosť ako infračervené lasery. Ak však vzorka vykazuje fluorescenciu, tá sa viac zvýrazní použitím viditeľného a nie infračerveného lasera. Typicky používaná laserová vlnová dĺžka v RS je 532 nm (zelená) pre nefluorescenčné vzorky. Výsledkom dosiahneme aj vynikajúcu citlivosť. Pre fluorescenčné vzorky sa bežne používajú 1000 nm a 1064 nm lasery. Pre väčšinu aplikácií sú tak 785 nm lasery prijateľný kompromis. [4],[5],[8],[21]

Tabuľka 1 Príklady použitia vlnových dĺžok laserov v RS

Ultrafialové lasery [nm]	Viditeľné lasery [nm]	NIR lasery [nm]
244, 257, 325, 364	457, 473, 488, 514, 532, 633, 660	785, 830, 980, 1064
biologický materiál, katalyzátory	polovodiče, polyméry, minerály, pri korózií	všeobecné účely - polyméry, biologické materiály

4.2 Dostupnosť laserov

V tejto časti je prehľad všetkých mnou nájdených laserov a ich dostupných významných špecifikácií na trhu. Niektoré parametre daný výrobcovia vždy neuvádzajú. Zoznam týchto produktov nie je nejako bližšie usporiadaný, čo sa týka vybraného určitého parametru.

4.2.1 Argónové laserové systémy

Výstupný výkon: 10 mW – 1000 mW

Vlnové dĺžky: 457 nm – 514.5 nm

Doba zahrievania: 5 minút

Rozmery: 33 x 19 x 13 cm

Hmotnosť: 6,4 kg



Obrázok 17 Modu-Laser Stellar Pro-Select 150 [40]

„All-in-one Stellar“ séria argónových laserov od spoločnosti Modu-Laser ponúka svojimi menšími rozmermi a malou veľkosťou efektívne riešenie pre širokú škálu aplikácií.

4.2.2 Hélium-Kadmiové lasery

Výstupný výkon: 2 mW, 50 mW, 14 mW, 180 mW

Vlnové dĺžky: 325 nm, 442 nm



Obrázok 18 Kimmon Koha He-Cd lasery rôznych veľkostí [41]

Hélium-kadmiové (HeCd) lasery sú možnou voľbou pre vlnovú dĺžku Ramanovho a fotoluminiscenčného nabudenia pri 325 nm a 442 nm. Kimmon si sama buduje, vyrába, montujeme a spracováva takmer všetko, čo im umožňuje kontrolovať celý výrobný proces. Jednou z jedinečných možností výrobného systému je schopnosť spracovať surový kryštál z vlastných kremeňov a produkovať tak laserové trubice.

4.2.3 Near-infrared Diódové lasery

Výstupný výkon: 300 ± 30 mW

Vlnové dĺžky: (785 nm, 830 nm) $\pm 0,25$ nm

Teplota okolia: 5 až 40 °C

Doba zahrievania: 30 minút

Frekvencia: 50 až 60 Hz

Hmotnosť: 1,6 kg



Obrázok 19 Renishaw NIR 785 nm, prípadne 830 nm laser [42]

Renishaw kompaktné NIR lasery sa používajú pre Ramanovu spektroskopiu a fotoluminiscenčnú štúdiu. Najmä pre analýzu vzoriek, ako sú farby a pigmenty. Ktoré silne fluoreskujú pri viditeľných vlnových dĺžkach. Majú malú hmotnosť i vzduchom chladenú konštrukciu pre ľahké prenášanie. Frekvenčnú stabilizáciu, možnosť použitia spektrometrov a optických sond. Akustické varovanie pri laserovom žiarení pre vyššiu bezpečnosť. Ako aj variant so zabudovaným potlačením postranného pásma.

4.2.4 Frekvenčne stabilizované lasery

Výstupný výkon: 150 mW – 200 mW, 300 mW – 400mW

Vlnové dĺžky: 670 nm, 785 nm, 830 nm

Šírka produkovaného laseru: 0,5 – 1 cm



Obrázok 20 Enwave Optronics samostatný frekvenčne stabilizovaný laser [43]

Tento frekvenčne stabilizovaný systém diódového laseru je spoľahlivý a kompaktný pre rutinné vykonávanie RS. Okrem samostatného lasera (produkt je ihneď pripravený na použitie) existuje aj kompaktná OEM (Original Equipment Manufacturer) verzia, ktorá je tiež veľmi jednoduchá čo sa týka obsluhy a zaobchádzania s prístrojom.

4.2.5 Hélium-Neónové lasery

Výstupný výkon: 17 mW

Vlnová dĺžka: 632,816 nm

Teplota okolia: 5 až 40 °C

Doba zahrievania: 10 minút

Rozmery: 75 x 14 x 11 cm

Hmotnosť: 7,5 kg



Obrázok 21 Renishaw 633 nm He-Ne laser [44]

Tento He-Ne laser je chladený vzduchom. Využívaný pre Ramanovu a fotoluminiscenčnú štúdiu (má vysokú stabilitu a úzku spektrálnu šírku čiary). Voliteľný plazmový filter zabraňuje úniku nežiadúcich emisných línií. Spriahnuté vlákna a odnímateľný plazmový filter pre použitie s diaľkovou optickou sondou.

4.2.6 Lasery s extra nízkym šumom

Výstupný výkon: až do 2000 mW

Vlnové dĺžky: 355 nm, 532 nm, 561 nm, 660 nm, 1064 nm

Šum: menší ako 0,10 % efektívnej hodnoty RMS



Obrázok 22 Cobolt 05-01 CW DPSS Series laser [45]

Tento laser má trvalé netlmené vlny CW (continuous wave) v DPSS stave (diode-pumped solid-state). Produkujú sa UV, viditeľné a aj NIR lasery o vysokej stabilite. Veľmi nízkom

šume, úzkom spektrálnom pásme a perfektnej kvalite lúča. V širokom rozsahu prevádzkových teplôt. Lasery sú založené na patentovanej technológii (označenie PPKTP), ktorá poskytuje lepšiu energetickú účinnosť. Väčšiu flexibilitu vlnovej dĺžky a možnosť vyžarovania vo viacerých radoch vedľa seba. Ďalšími špecifickými rysmi sú hermeticky uzavreté puzdrá a odolnosť voči optickej spätnej väzbe.

Existuje aj verzia, ktorá sa vyskytuje s trocha väčšou hodnotou šumu. Tá pri výstupnom výkone do 300 mW poskytuje vlnové dĺžky 457 nm, 473 nm, 491 nm, 515 nm, 532 nm, 561 nm a 594 nm. Čo sa teda týka už zmieneneho šumu, je pri nej stredná kvadratická hodnota (RMS) menšia ako 0,25 % tejto efektívnej hodnoty. Inak pre túto sériu označenú 04-01 CW DPSS platí v zásade to isté čo na spomenutú predošlú verziu 05-01 CW DPSS.

4.2.7 Laserové diódy pre Ramanovu spektroskopiu

Výstupný výkon: 28 mW – 490 mW

Vlnové dĺžky: 375 nm – 1570 nm

Veľkosť lúča: 3 – 4 mm (alebo voliteľný 1–2 mm)



Obrázok 23 Micro Laser Systems Lepton IV OEM Series [46]

Tieto lasery sú navrhnuté tak, aby difrakcia obmedzila výstup s úzkou šírkou čiary lúča a vysokou stabilitou. Vzhľadom k tomu, že sú difrakčne obmedzené môžu sa zamerať na miesta o veľkosti jedného mikrónu. Na rozdiel od dosť výkonnejších laserov, ktoré sa v najlepšom prípade môžu zamerať na veľkosť asi 100 mikrónovej siete. Tieto lasery tak ponúkajú veľmi dostupnú alternatívu k vysoko výkonným laserom pre RS.

Pre systémy OEM má laser veľmi malé telo s bohatou montážou otvorov. Väčšina Ramanových laserov má oveľa väčšie telo a vyššie nároky na napájanie. Výstup je asi 2 mm kruhový Gaussov lúč s možnosťou 4 mm alebo 6 mm pre Ramanovu konfokálnu mikroskopiu. Sú taktiež oveľa dlhšie, pracujú na nižší výkon a môžu byť impulzné pre

určité aplikácie. Eventuálne tieto lasery dokážu urobiť vynikajúci zdroj aj pre skenovanie, optické pinzety, oftalmometry, tkanivové analýzy a ďalšie.

4.2.8 Impulzné Hlboké UV lasery

Výstupný výkon: cez 100 mW

Vlnové dĺžky: 224,3 nm a 248,6 nm

Doba zahrievania: menej ako 20 μ s



Obrázok 24 Photon Systems Pulsed Deep UV Laser [47]

Skupina DUV laserov ponúka skoro všetky atribúty veľkého lasera s väčšou hmotnosťou a spotrebou energie na úrovni He-Ne lasera. Samozrejme však s výstupom v hlbokom UV. Sebestačný a integrovaný laserový ovládač umožňuje ovládanie vzdialeného počítača pre jednoduchú obsluhu a flexibilný zber dát pomocou softvéru s názvom LabView od zmienenej firmy. Príkonom sa vylučuje menej než 10 W. Teda nie je potrebné chladenie vodou alebo ďalšími spôsobmi zapríčinených tepelnými dôvodmi.

Lasery dosiahnu plného výkonu za menej ako 20 mikrosekúnd od studeného štartu z akejkoľvek okolitej teploty od -200 až po 100 °C. Bez akéhokoľvek predhrievania či inej regulácie teploty. So spomínaným výkonom nad 100 mW a šírkou lúča menšou než 3 GHz (alebo 0,0005 nm) sú veľmi vhodným zdrojom pre dosť veľkú škálu aplikácií.

5 DRUHY FILTROV

V RS slúži intenzívny laserový lúč k nabudeniu vzorky. Ramanové spektrometre používajú dva hlavné typy optických filtrov. Používajú sa, aby sa zabránilo nežiaducemu svetlu dosahujúcemu spektrometer a strácajúcemu Raman signálu. Tieto optické komponenty sú umiestnené presne v mieste cesty Ramanovho lúča. Využívajú sa pre selektívne blokovanie laserového lúča (Rayleighovho rozptylu). Zároveň umožňujú Ramanovmu rozptýlenému svetlu dostať sa až do spektrometra a detektora. Každý laser určitej vlnovej dĺžky vyžaduje individuálny filter. Z ktorých oba môžu byť použité bez zásahu užívateľa, či optimalizácie.

5.1 Edge filtre

Edge filter s dlhým priechodom je optický filter, ktorý pohlcuje všetky vlnové dĺžky až do určitého bodu. Následne vysiela s vysokou účinnosťou všetky vlnové dĺžky nad týmto bodom. Napríklad 532 nm edge filter absorbuje všetko svetlo až do 534 nm (prípadne aj viac), vrátane laserovej emisie. Nad 534 nm bude prepúšťať svetlo, čo umožňuje detekciu Ramanovho spektra. Edge filtre majú veľmi strmé hrany medzi absorbovanou a prenášanou spektrálnou oblasťou. Ponúkajú vynikajúce blokovanie laseru. Výhodou edge filtrov je to, že z hľadiska životného prostredia sú stabilné (s takmer nekonečnou životnosťou).

5.2 Holographic notch

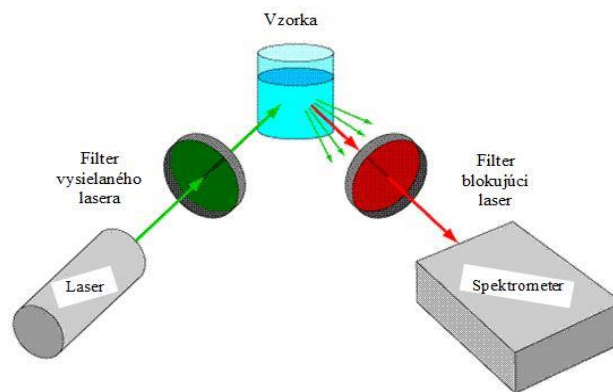
V preklade Holografický vrub, niekedy aj zárez alebo zádrž. Tento typ filtra má ostrý zárez pre diskretnú absorpciu, ktorá súhlasí s určitou vlnovou dĺžkou lasera. Typická absorpcia bude niekoľko nanometrov (zodpovedajúca vlnočetom stovkám cm^{-1}). Laserový lúč bude absorbovaný, no Ramanove spektrum nad túto hodnotu sa preniesie. Na rozdiel od edge filtra, notch má obmedzenú životnosť (znižuje sa s časom). Výhodou notch filtra však je umožnenie vykonávania merania Stokesovho a aj anti-Stokesovho Ramanovho rozptylu.

5.3 Dostupnosť filtrov na trhu

5.3.1 IDEX Corporation Semrock, Inc.

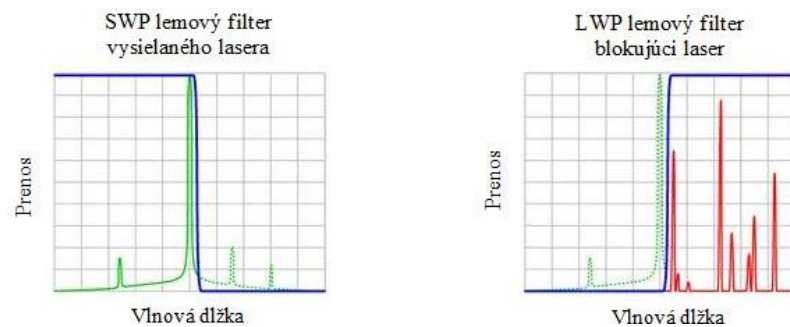
Pre výber ponúka táto spoločnosť štyri základné typy filtrov. Dlhý vlnový priechod (LWP - a long wave pass) edge filter, krátky vlnový priechod (SWP - a short wave pass) edge filter, notch filter (pásmová zádrž) a filter laserovej čiary (a laser line filter).

Filter laserovej čiary prepúšťa len laser a blokuje všetko ostatné svetlo. Zatiaľ čo notch filter blokuje laserový lúč iba pri prechode oboch, dlhých a kratších vlnových dĺžok. Pomocou týchto filtrov môžeme naraz merať Stokesov a Anti-Stokesov Ramanov rozptyl. Edge filter môže poskytnúť zase vynikajúcu alternatívu. Pretože ponúka veľmi presný prechod, kde vidieť Ramanov signál veľmi blízko pri danom laserovom lúči.

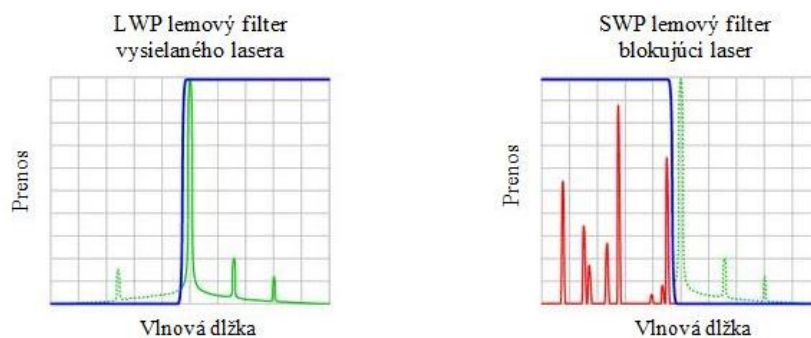


Obrázok 25 Ukážka cesty lasera cez vzorku a dva filtre [73]

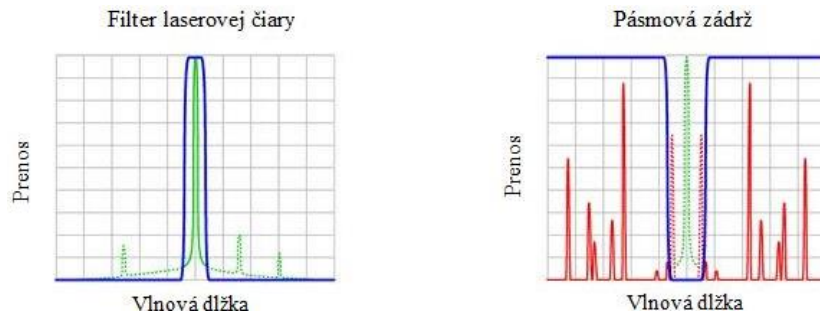
Nasledujúce uvedené príklady ukazujú, ako možno použiť rôzne typy filtrov v Ramanovom systéme. Modrá čiara predstavuje filter prenosného spektra. Zelené čiary predstavujú laserové spektrum a červené čiary predstavujú Ramanov signál.



Obrázok 26 Filtre iba pre Stokesove merania [73]



Obrázok 27 Filtre iba pre Anti-Stokesove merania [73]



Obrázok 28 Filtre pre súbežné Stokesove a Anti-Stokesove meranie [73]

5.3.2 Kaiser Optical Systems, Inc.

Holographic notch sú filtre vyrobené podľa zaznamenatej zákonitosti interferencie. Vznikajúcej medzi dvoma vzájomne koherentnými laserovými lúčmi (na rozdiel od konvenčných interferenčných filtrov, vyrobených technikami vákuového odparovania).



Obrázok 29 Holographic notch filter od spoločnosti Kaiser [74]

Kľúčovými vlastnosťami sú spektrálna šírka pásma (Spectral Bandwidth) do 700 cm^{-1} a šírka vrubu (Edgewidth) do 300 cm^{-1} , dosiahnuteľné rozsahy vlnovej dĺžky 350-1400 nm a žiadne pozorovateľné zmeny výkonu po vypnutí a zapnutí medzi $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+80 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Holographic Laser Bandpass predstavuje významný technický prielom v optickom filtrovaní nechcených plazmatických čiar z laserových zdrojov. Použitím neexpandovaného laserového lúča kombinujú vysokú priechodnosť lasera s úzkou spektrálnou šírkou pásma.



Obrázok 30 Holographic Laser Bandpass filter od spoločnosti Kaiser [75]

Kľúčovými vlastnosťami sú priepustnosť lasera väčšia ako 90 % S-polarizovaného laserového lúča, Spectral Bandwidth (spektrálna šírka pásma) menšia ako 2 nm, dosiahnuteľné rozsahy vlnovej dĺžky 442-1064 nm, rozmery nástroja sú 24,2 x 24,2 x 20 mm a nemá žiadne pozorovateľné zmeny výkonu po vypnutí a zapnutí pri -50 až $+80 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

6 DIFRAKČNÉ MRIEŽKY

6.1 Výber mriežky

Výber štandardnej mriežky (napr. od Optometrics Corporation) vyžaduje zváženie celého radu aspektov súvisiacich s konkrétnym určením použitia mriežky. Najznámejšie dve sú Reflective Ruled Diffraction a Holographic Reflective. Ďalej poznáme aj Echelle, UV Transmission, Visible Transmission a NIR Transmission mriežky.

Účinnosť a efektívnosť

Vo všeobecnosti majú tzv. ovládateľné (ruled) mriežky vyššiu účinnosť ako také holografické mriežky. Aplikácie akými sú fluorescenčné nabudenie a ďalšie reakcie navodzujúce žiarenie môžu vyžadovať práve ruled mriežku.

Dosah vlnovej dĺžky

Kvôli pílovitému profilu drážky majú ruled mriežky pomerne ostrý vrchol okolo ich dosahu vlnovej dĺžky. Zatiaľ čo niektoré holografické mriežky majú plochejšie spektrálne odozvy. Aplikácia sústredená okolo úzkeho rozsahu vlnových dĺžok by mohla ťažiť z ruled mriežok v dosahu na tej istej vlnovej dĺžke.

Rozsah vlnovej dĺžky

Spektrálny rozsah týkajúci sa mriežky je závislý na vzdialenosti drážky. Tá je rovnaká pre ruled aj holografické mriežky s rovnakou konštantou rozostupu na mriežke. Maximálna vlnová dĺžka, kedy je mriežka ešte schopná difrakcie sa rovná dvojnásobku mriežkovej periódy. Dosiahli by sme to, ak by dopadajúce a difrakčné svetlo bolo na deväťdesiatich stupňoch (v pravom uhle) od mriežkového normálu.

Rozptýlené svetlo

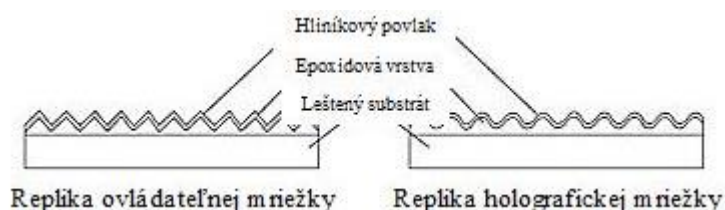
Pre aplikáciu akou je napríklad RS, kde je kritický odstup signál-šum (SNR) sa stáva výhodou vlastné nízke rušivé svetlo z holografickej mriežky.

Rozlišovacia schopnosť

Nie je žiadny rozdiel v rozlišovacej schopnosti pre holografické a ruled mriežky s rovnakým rozostupom drážok. Holografické mriežky sú však k dispozícii až do 3600 dr/mm, pričom firma Optometrics normálne nepoužíva mriežky s viac ako 1200 dr/mm.

6.2 Proces replikácie

V 50-tych rokoch minulého storočia bol vyvinutý postup pre presnú replikáciu (napodobenie). Čím sa mohlo mnoho mriežkových „replík“ vyrobiť u jedného majiteľa. A to bez rozdielu jednako ruled, ale aj holografické mriežky. Je to postup, ktorý vedie k prevodu trojrozmernej topografie hlavnej mriežky do iného substrátu. Ten umožňuje reprodukciu hlavnej mriežky veľmi blízko malej tolerancie. Tento proces viedol ku komercializácii mriežok. Následkom je rozšírenie používania mriežok v spektrometroch.



Obrázok 31 Grafické vyjadrenie zobrazenia procesu replikácie

6.3 Typické špecifikácie

Tabuľka 2 Typické údaje vlastností na mriežkach

Tolerancia	Rozmeru	+/- 0,5 mm
	Hrúbky	+/- 0,5 mm
Účinnosť	Ovládateľná (Ruled)	60 – 80 % dosah na X
	Holografická	45 – 65 % vrchol v K
	Clona (štrbina)	90 %
	Drážka paralelná k hrane	+/- 0,5

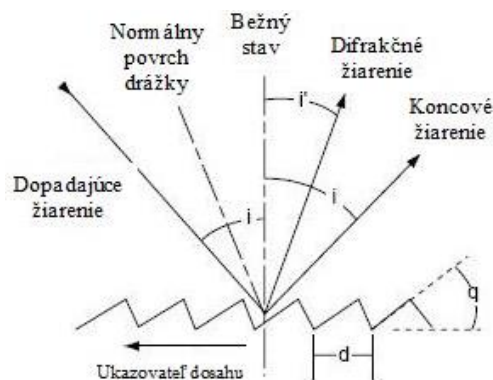
6.4 Zloženie mriežky

Difrakčná mriežka sa skladá z radu rovnomerne rozložených paralelných drážok. Tvorených reflexnou vrstvou a umiestnených na vhodnom podklade. Vzďialenosť medzi susednými drážkami a uhlom drážky zodpovedá vplyvu substrátu disperzií a účinnosti mriežky. Difrakcia sa nekoná, ak je vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia oveľa väčšia než je rozostup drážok. Tak isto aj opačne, ak by bola vlnová dĺžka oveľa menšia ako je rozostup drážok, budú aspekty drážky pôsobiť ako také zrkadlo. Spôsob akým sú vytvorené drážky mriežok rozdelujeme do dvoch základných typov. Ako už boli spomínané holografické a ruled mriežky. Fyzicky tvorí drážky do odrazovej plochy s diamantom vsadený „ovládaci

pohon“ - produkujúci ruled mriežky. Mriežky vyrobené laserovou interferenciou a fotolitografickým procesom sú známe ako interferenčné alebo holografické mriežky.

Optometrics je jednou z mála spoločností, ktorá vyrába oba takéto typy mriežok a má všetky replikačné zariadenia. Ruled a holografické mriežky sa líšia v ich optických vlastnostiach a každá z nich má iné svoje výhody pre určité aplikácie (viď nižšie).

6.5 Porovnanie mriežok



Obrázok 32 Porovnanie odrazov na mriežke pri daných uhloch

Všeobecná rovnica opisujúca dej na mriežke je zapísaná ako:

$$n \cdot \lambda = d \cdot [\sin(i) + \sin(i')] \quad (4),$$

kde n je koncová difrakcia, λ je difrakčná vlnová dĺžka, d je konštanta mriežky (vzdialenosť medzi po sebe idúcimi drážkami), i je uhol dopadu meraný od bežného stavu a i' je uhol ohybu (meraný tiež od bežného stavu). Pre konkrétnu koncovú difrakciu (n) a uhol dopadu (i), majú rôzne vlnové dĺžky (λ) nezhodné difrakčné uhly (i'). Oddeľujúce polychromatické žiarenia dopadajúce na mriežku a na jej podstatnú vlnovú dĺžku.

6.6 Parametre mriežok na trhu

6.6.1 Thorlabs, Inc.

GR25-0303 Reflective Ruled Diffraction má hustotu drážok 300 dr/mm; Blaze uhol žiarenia je $2^\circ 34'$; rozptyl 3,33 nm/mrad; rozmery 25 x 25 mm; hliníková reflexná vrstva; vyrobené z ruled originálu za cenu 88 €. Všeobecne táto firma ponúka takéto mriežky vo Blaze vlnových dĺžkach od 300 nm do 10,6 μm ; mriežky dokážu efektívne rozložiť svetlo až do 12 μm ; Soda Lime sklenený substrát s 75-1800 dr/mm; vyrábané v cenách 55-160 €.

GH13-06U UV Holographic Reflective má hustotu drážok 600 dr/mm; rozptyl 0,6 nm/mrad; rozmery 12,7 x 12,7 mm; 45-65 % nárast efektívnosti vo vrchole (peak) vlnovej dĺžky; nezávislé od uhla dopadu za cenu 69 €. Všeobecne táto firma ponúka takéto mriežky vo verzií optimalizovanej pre UV a viditeľné oblasti spektra; o rozmeroch 12,7 x 12,7 x 6,0 mm, 25 x 25 x 6,0 mm a 50 x 50 x 9,5 mm; vyrábané v cenových reláciách 70-255 €.

GE2550-0363 Echelle má hustotu drážok 31,6 dr/mm; Blaze uhol žiarenia je 63°; rozmery 25 x 50 x 9,5 mm; za cenu 177 €. Všeobecne táto firma ponúka takéto mriežky s typickým rozlíšením na úrovni 80 až 90 % z teoretického rozlíšenia; holú hliníkovú reflexnú vrstvu; podklad Float sklo alebo Pyrex (varné sklo, odolné proti náhlym zmenám teploty); ideálne pre High Resolution spektroskopiu; vyrábané v cenovom rozmedzí 100-200 €.

6.6.2 Edmund Optics, Inc.

UV Transmission má hustotu drážok 300 dr/mm; dostupné vlnové dĺžky 250-500 nm; uhol rozptylu 8,6°; rozmery 12,7 x 12,7 mm; hrúbku 2 mm; tolerancia rozmerov $\pm 0,5$ mm; tolerancia hrúbky $\pm 0,2$ mm; podklad UV Grade kremenné sklo; možnosť viac difrakčných uhlov; ideálne pre fixed grating aplikácie; za cenu 90-262 €.

Visible Transmission má hustotu drážok 300 dr/mm; uhol rozptylu 17,5°; rozmery 25 x 25 mm; hrúbku 3 mm; tolerancia rozmerov $\pm 0,5$ mm; tolerancia hrúbky $\pm 0,5$ mm; podklad B270 (Ultra-White Optical Glass); nízka citlivosť polarizácie; optimálny výkon vo viditeľnom spektre; vyžiadanim vyrobia vlastné rozmery; pri cenových hladinách 80-185 €.

NIR Transmission má hustotu drážok 300 dr/mm; uhol rozptylu 24,8° a 31,7°; rozmery 25 x 25 mm; hrúbku 3 mm; tolerancia rozmerov $\pm 0,5$ mm; tolerancia hrúbky $\pm 0,5$ mm; podklad B270; 15 až 20 % nárast účinnosti vďaka hliníku (0,7-1,1 mikrónov); navrhnuté pre optimálny výkon v NIR; ideálne pre fixed grating aplikácie; vynikajúca voľba pre aplikácie, ako sú optické kompresie impulzu a spektroskopické zostavy používajúce kremíkové detektory; vyrábané približne v cenách 114-137 €.

6.6.3 Kaiser Optical Systems, Inc.

Kaiser poskytuje návrh a výrobu vlastných mriežok. Čo sa týka oficiálnej ponuky mriežok od spoločnosti Kaiser Optical Systems, tá je uvedená vo forme tabuľky v prílohe 4.

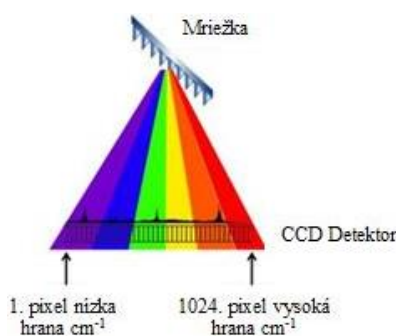
7 CCD DETEKTORY

7.1 Základná charakteristika

CCD (Charge Coupled Device) je na báze kremíka viackanálovo usporiadaný detektor buď UV, viditeľného alebo NIR svetla. Používajú sa pre RS pretože sú veľmi citlivé na svetlo (a teda vhodné na analýzu aj najslabších Ramanových signálov). Umožnenie viackanálovej prevádzky znamená, že celé Ramanovo spektrum môže byť namerané pri jednom zbere dát. CCD sú používané v neposlednom rade aj u snímačov v digitálnych fotoaparátach. Avšak verzia pre vedeckú spektroskopiu sa nachádza v podstatne vyššej platovej triede.

CCD snímače sú klasicky jednorozmerné (lineárne) alebo dvojrozmerné (viackanálové) polia miliónov alebo jednotlivých prvkov detektora (tiež známych ako pixelov). Každý prvok vzájomne pôsobí so svetlom, aby vybudoval dávku jasnejšieho svetla alebo dlhšiu interakciu. Vždy registrujeme viac takýchto dávok. Na konci merania vyberie elektronika dávku z prvkov na ktorom mieste sa sníma každá jednotlivá dávka merania.

V disperznom RS je Ramanovo svetlo rozptýlené difrakčnou mriežkou. Rozptýlené svetlo sa potom premieta do pozdĺžnej osi poľa CCD. Prvý element zistí svetlo z nízkeho cm^{-1} okraja spektra. Druhý element zistí svetlo z ďalšej spektrálnej polohy a tak ďalej podobne aj ďalšie elementy. Posledný prvok bude zisťovať svetlo z vysokého cm^{-1} okraja spektra.



Obrázok 33 Grafické znázornenie princípu CCD snímača

CCD vždy vyžadujú určitý stupeň chladenia, aby boli vhodné pre vysoko kvalitnú spektroskopiu. Obvykle to docielime využitím tzv. Peltierového chladenia (vhodného pre teploty až do $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$) alebo kryogénnym chladením (pomocou tekutého dusíka). Väčšina Ramanových systémov používa Peltierovo chladené detektory. Na trhu existujú mnohé CCD snímače poskytujúce najlepšiu možnú citlivosť, jednotnosť a charakteristiky šumu. No jeden z najbežnejších formátov senzorov v spektroskopii je 1024 x 256 pixelov poľa.

7.2 Limity CCD detektorov

Čítací šum - podstatné je koľko fotónov generovaných elektrónov potrebujeme na dosiahnutie takej úrovne signálu, ktorá bude väčšia ako čítací šum. Ramanove systémy vyžadujú nárast čítacieho šumu na druhú odmocninu z počtu nezlúčiteľných pixelov.

Dark Charge Rate (tmavý nabíjaci prúd) - ako dlho sa dá integrovať pred nezlúčiteľnou vygenerovanou dávkou CCD pixelov pri zodpovedajúcom čítacom šume. V čase integrácie táto tmavá dávka signálu prispieva k šumu buď výstrelom šumu alebo jednotnou reakciou (musia byť potom navzájom odpočítané).

Najlepšia teplota CCD - v prevádzke je určená spomínaným Dark Charge Rate ukazovateľom. Požiadavky na prevádzku detektora sú v blízkosti hranice limitu ~1050 nm. Práve nízke teploty znižujú CCD Dark Charge Rate. Táto dávka klesá približne o 50 % za každých 6-9 stupňov zníženia prevádzkovej teploty.

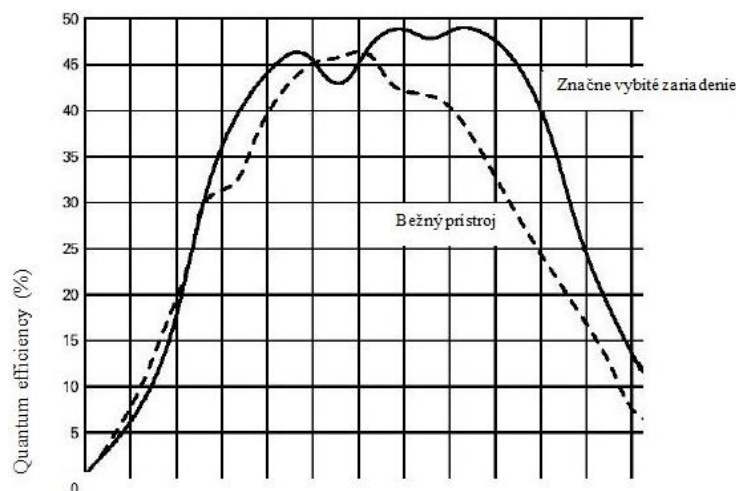
$$\frac{Q_d}{Q_{do}} = 122 \cdot T^3 \cdot e^{\frac{-6400}{T}} \quad (5), \quad kde$$

Q_d - Dark Charge Rate,

T - prevádzková teplota,

Q_{do} - Dark Charge Rate na referenčnej teplote (typicky 23 až 25 °C).

Typické CCD odozvy - krivky vrcholov QE (quantum efficiency) zodpovedajú asi 50 %. Ale jednotná odpoveď je o rád lepšia ako keby bola s vyššou hodnotou QE CCD čipov.



Obrázok 34 Zobrazenie typických odoziev CCD senzorov od firmy Renishaw

7.3 Prehľad CCD detektorov na trhu

V nasledujúcej sekcii som vykonal prehľad vybraných trhových CCD detektorov. Neboli volené na základe nejakých špeciálnych parametrov. Skôr išlo o to dokázať, že medzi nimi nejstávajú markantné rozdiely a sú si vlastne veľmi podobné čo do funkčnosti. Dokazuje to napríklad zobrazenie typickej spektrálnej odozvy jednotlivých zariadení (sú si dosť podobné), ale aj ostatné kľúčové parametre vybraných detektorov. Práve preto budú teraz spomenuté bližšie špecifikácie a zvyšné vlastnosti senzora len od firmy PerkinElmer. Ďalšie informácie a ostatné vlastnosti vybraných zariadení sú tak zaznamenané v prílohe 5.



Obrázok 35 RA1133J PerkinElmer, Inc. Full Frame CCD Image Sensor [52]

Bližšie špecifikácie:

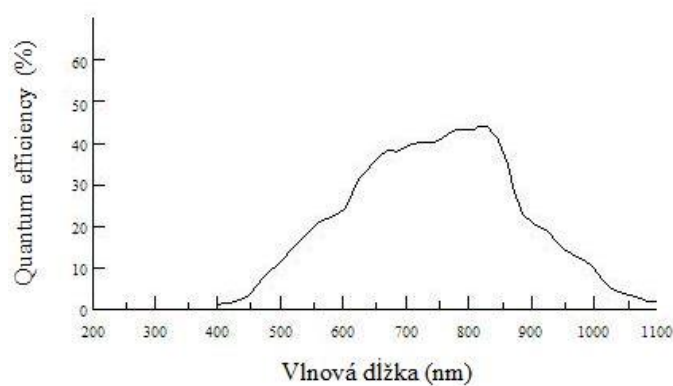
CCD formát: 1024 x 255

Pixelová veľkosť: 26 x 26 μm

Oblasť obrázku: 26,6 x 6,7 mm

Možnosť chladenia: -70 °C (prípadne -50 až -90 °C podľa verzie vid' nižšie)

Typická spektrálna odozva:

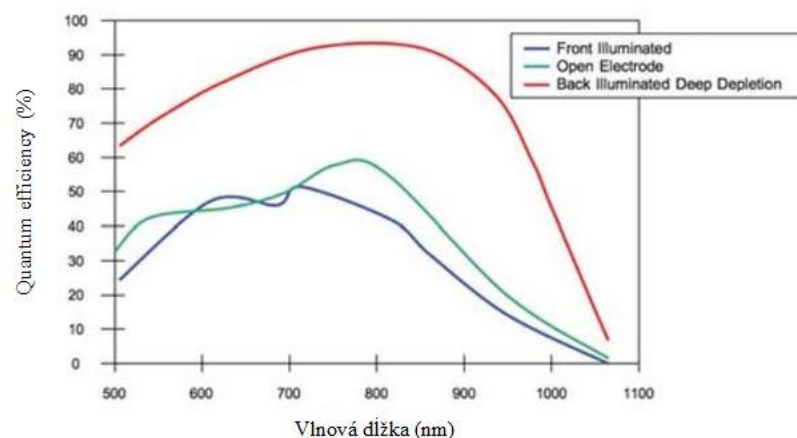


Obrázok 36 Relatívna optická účinnosť produktu PerkinElmer RA1133J [52]

Ďalšími vlastnosťami sú:

- Dvojfázovo zaliaty postupový kanál signálu.
- Zosilňovač na čipe pre nízku hlučnosť a vysokú rýchlosť čítania.
- Dynamický rozsah väčší než 25000:1.
- Senzor teploty priamo na čipe.
- Dvojstupňový TE chladič integrovaný v tomto celku.
- Hermeticky uzavretý systém.
- Rýchlosť prenosu dát 10 MHz.

V praxi máme k dispozícii pre RS celý produktový rad CCD detektorov od spoločnosti PerkinElmer®. Zvyčajne používaný CCD detektor je označovaný ako Front_Illuminated CCD. Pre jeho optimálny výkon je chladený vzduchom a pracuje pri teplote $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avšak existujú aj iné citlivejšie varianty. Open_Electrode CCD je podobný Front_Illuminated CCD, ale je ešte viac citlivý. Dosiahne sa to zmenou štruktúry elektródy na povrchu CCD. Cieľom je umožniť detekovať čo najviac fotónov. Open_Electrode CCD sú chladené vzduchom a pracujú pri teplote $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Back_Illuminated Deep Depletion CCD je tiež podobné Front_Illuminated CCD, ale čip je namontovaný obrátene. Výhodou toho je, že zadná strana CCD nemá elektródy. Povrch je tým pádom bez prekážok a citlivejší. Pre dosiahnutie optimálneho výkonu sú Back_Illuminated Deep Depletion CCD chladené už na $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vyžaduje to použitie uzavretej kvapaliny v termickom obehovom čerpadle.



Obrázok 37 Relatívna optická účinnosť produktov CCD PerkinElmer [52]

Front_Illuminated sú používané štandardne asi vo 200 sériách Ramanových nástrojov. Open_Electrode v približne 400 a Back_Illuminated Deep Depletion sú k dispozícii ako voliteľná nadstavba pri viac ako 400 sériách nástrojov RS ak hovoríme o danej spoločnosti.

8 POUŽITIE NA ŠPECIFICKÉ ÚČELY

V nadchádzajúcej kapitole som sa zameril na špecifické účeli použitia Ramanových prístrojov v praxi. Rozdelil som ich na tri kategórie (skupiny). Zameril som sa na účely a typy látok, ktoré môžeme pomocou nich testovať. Následne som sa pozrel i na konštrukčné rozdiely a s tým súvisiace odlišné kľúčové parametre jednotlivých druhov prístrojov z týchto troch kategórií. S ohľadom na dôležité informácie pre získavanie experimentálnych údajov.

8.1 Mobilné zariadenia

8.1.1 Thermo Fisher Scientific

Je celkom optický Raman systém určený pre použitie v teréne. Vnútroštátnu bezpečnosť, vojenský, policajný a súdny personál zameriavajúci sa na rôzne chemické odvetia. Rýchlo identifikuje neznáme pevné a kvapalné chemikálie, vrátane výbušnín, toxických priemyselných chemikálií, chemických bojových látok, narkotík, prekursorov, či práškov.



Obrázok 38 FirstDefender RM od firmy Thermo Scientific [61]

Kľúčové vlastnosti:

- Prístroj váži 800 g, hlavne kôli jeho jednoduchej preprave.
- Certifikácia MIL-STD 810G normy pre odolnosť a ochranu životného prostredia.
- IP67 ochranný štandard proti prachu a vode až na vzdialenosť jedného metra.
- Žiadne plánovanie údržby alebo kalibrácie.
- Napájanie pomocou dobíjacej batérie, zásuvky alebo jednorázových batérií.
- Plná funkčnosť v rozpätí teplôt (-20 °C až +40 °C).
- Integrované NIOSH a CAMEO databázy poskytujú detailné údaje o nebezpečnosti.

8.1.2 Enwave Optronics, Inc.

EZRaman-I Series sú plne integrované kompletne Ramanove systémy. Ľahko použiteľné a spoľahlivé jednak v teréne, tak aj ako laboratórne rutinné Ramanove spektroskopy.



Obrázok 39 EZRaman-I od spoločnosti Enwave Optronics [62]

Kľúčové vlastnosti:

- Zabudovaný prenosný počítač s dostatočnou LCD obrazovkou vysokého rozlíšenia.
- Vysoká citlivosť CCD spektrometra, TE chladenie až do $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Integrovaná dobíjacia lítiová batéria pre prenositeľnosť v teréne.

EZRaman-H Series je ručný Ramanov analyzátor používaný pre overenie farmaceutických surovín, vedeckú, výskumnú a činnosť priemyselných laboratórií. Je tiež ľahký, presný a spoľahlivý ako prvá línia obrany pre identifikáciu látok a ich overovanie.



Obrázok 40 EZRaman-H od spoločnosti Enwave Optronics [63]

ProRaman-I Series analyzátory vhodné pre priemyselné on-line pracujúce aplikácie. Majú 785 nm frekvenčne stabilizovaný laser a vysoko výkonnú sondu na optickom vlákne. Systém má 7 cm^{-1} spektrálne rozlíšenie so spektrálnym pokrytím od 250 do 2350 cm^{-1} .



Obrázok 41 ProRaman-I od spoločnosti Enwave Optronics [64]

Kľúčové vlastnosti:

- Vysoký výkon, NIR, frekvenčne stabilizovaný, úzka šírka čiary zdroju budenia.
- Vysoká citlivosť spektrografu, CCD TE chladený detektor až na $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Ponorná optická sonda vonkajšieho priemeru > 8 .

Existuje aj **ProRaman-W Series** systém, ktorý má 10 cm^{-1} spektrálne rozlíšenie (voliteľne aj 6 cm^{-1}) a spektrálne pokrytie od 250 do 3200 cm^{-1} .



Obrázok 42 GasRaman-NOCH od spoločnosti Enwave Optronics [66]

GasRaman-NOCH analyzátory ponúkajú viacnásobnú analýzu plynov v jednom. Sú schopné detekovať až $0,02\%$ H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , NO_2 a aj ďalšie plyny z atmosférického tlaku. Využívajú sa i pre laboratórne a on-line aplikácie, ktoré si vyžadujú plynnú fázu RS.

8.1.3 Renishaw

Renishaw RA100 Raman Analyser umožňuje vykonávať lokálnu Raman analýzu v laboratóriu, skúšobnej prevádzke alebo na výrobní linke. Používa sa pri výrobe pevných diskov. Pri kontrole kvality povlakov DLC (diamond-like carbon).



Obrázok 43 RA100 Raman od spoločnosti Renishaw [65]

Kľúčové vlastnosti:

- Niekoľko staníc pre odber vzoriek. Pretože riadiaca jednotka je vybavená až štyrmi stanicami pre odber vzoriek.
- Diaľkový odber vzoriek. Každá stanica pre odber vzoriek môže byť vzdialená od riadiacej jednotky až 100 m (použitím voliteľných predlžovacích optických vlákien).
- Vnútorý kalibračný zdroj urýchľuje a zjednodušuje kalibráciu systému, a zabezpečuje integritu dát bez časovo náročných dlhých kalibračných cyklov.

8.1.4 Enhanced Spectrometry Inc.

EnSpectr R532® v sebe spája výhody prenosného snímacieho systému s výkonom vysoko špecializovaného laboratórneho prístroja. Je voľbou pre analýzu kde je dôležitá kvalita dát.



Obrázok 44 EnSpectr R532 od spoločnosti Enhanced Spectrometry [67]

Kľúčové vlastnosti:

- Analýza veľmi nízkych koncentrácií na základe patentovanej technológie SERS.
- Rýchle a dôveryhodné výsledky sa zobrazia v priebehu niekoľkých sekúnd.
- Dáta sú získavané vzdialene cez USB port.

8.1.5 Photon System MiniPL/Raman



Obrázok 45 MiniPL/Raman Spectrometer od firmy Photon Systems [71]

Kľúčové vlastnosti:

- 5,5 eV (224nm) alebo 5,0 eV (248,6nm) laserové nabudenie.
- Meranie nabudenia a emisie energie pre priame QE meranie.
- Ľahko prenosné s rozmermi 15 × 18 × 36 cm a váhou do 8 kg.
- Vysoké rozlíšenie 0,2 nm (zahŕňa viacnásobnú štrbinu).
- 1200 dr/mm rozlíšenie mriežky (300 nm peak).
- 3600 dr/mm pre High Res PL (fotoluminiscenčnú) alebo voliteľný 250 nm peak.
- Menej ako 20 Watts (90-240VAC) na vstupe.
- Meriame až do veľkosti vzorky o priemere 50 mm.

8.2 Laboratórne zariadenia



Obrázok 46 Renishaw zariadenie inVia Raman microscope [54]

Renishaw inVia Raman mikroskop sa používa ako Ramanov spektrometer pre skúmanie v priemysle. Jediný nástroj poskytuje vysoko špecifické diskkrétne analýzy a na informácie bohaté chemické obrazy najširšieho spektra typov materiálov.

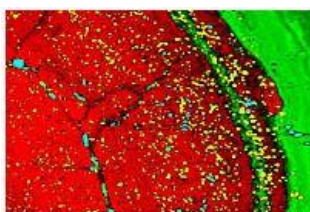
Hlavné znaky inVia Raman:

- Približne 1 cm^{-1} spektrálne rozlíšenie.
- $0,05 \text{ cm}^{-1}$ opakovateľnosť.
- $1\text{--}2 \text{ }\mu\text{m}$ priestorové rozlíšenie (vlnová dĺžka a skutočná závislosť).
- StreamLine Raman vysokorýchlostné zobrazovacie schopnosti s 250 nm priestorovým rozlíšením (StreamLine HR Raman Imaging).
- Schopnosť pridať viacnásobok nabitia vlnovej dĺžky.
- Kombinované analytické techniky, ako je Raman-SEM a Raman-AFM.

inVia „Reflex“ systém je vlastnosťami vybavený pre plnú automatizáciu a jednoduché použitie v multi-užívateľskom prostredí. Vrátane motorizovaných zrkadiel na riadenie lúčov a dierkami pre autonómnou samovyrovnávaciu údržbu. Štrbinami pre auto-konfokálny režim prevádzky a optiku spektrometra pre viac budiacich vlnových dĺžok. inVia Reflex Ramanov mikro-spektrometer je samo potvrdzovací so vstavaným kalibračným zdrojom. Môže byť ovládaný pre podporu i na diaľku. inVia tiež podporuje ochranu súborov heslom, protokoly a nástroje krycích zámok vhodných pre forenznú vedu. Farmaceutické účely zabezpečenia a štandardných operačných postupov. Systém je k dispozícii pre zariadenia triedy I (one) laserového zabezpečenia. Úplne uzavreté laserové cesty pre viac laserov a plne prepojený s funkciou blokovania samého seba (self-test) svojich súčastí. Renishaw je certifikovaná spoločnosťou normou ISO 9001:2008. Ich spektrometer inVia je celosvetovo uznávaný ako líder v jednoduchosti použitia, citlivosti, funkcie a flexibility.

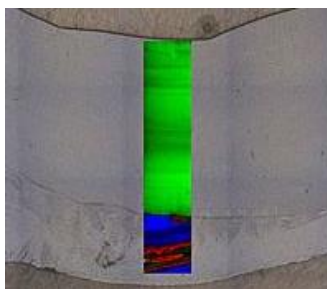
StreamLine HR Raman Imaging

S inVia a Renishaw HSES (High Speed Encoded Stage) XYZ fázy (100 nm krok) a ergonomickým trackballom môžeme vykonávať meranie bodov na vzorke v rozsahu veľkom 112 mm × 76 mm. Avšak skutočná sila inVia Renishaw Ramanovho mikroskopu a jeho Windows-based Raman Environment (WiRE) je pri použití jeho automatického mapovania a zobrazovacích schopností. Radšej ako prezerat' diskrétné spektrum môžeme vytvorit' mapy bohaté na informácie a obrázky plne ilustrujúce aj tie najzložitejšie vzorky.



Obrázok 47 Ukážka StreamLine HR Raman imaging [57]

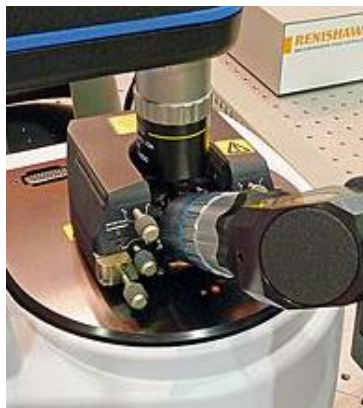
StreamLine Plus je inVia super rýchla zobrazovacia metóda. Priestorový ekvivalent patentovanej Renishaw SynchroScan metódy pre kontinuálne dlhšie skenovanie. Je možné prezrieť si obraz vzorky a definovať na ňom región analyzovania. Ako sériu bodov, línií, prípadne obdĺžnika. Oblasť je navrstvená do bieleho svetla obrazu s odberových miest označeného poľa mriežky.



Obrázok 48 Ukážka definovanej oblasti analyzovania [57]

Použitím Renishaw HSES môžeme vytvorit' biele svetlo medzi každou oblasťou v rozsahu XYZ na obrázku. Nie sme obmedzení ani zorným poľom objektívu. StreamLine plynulý rýchly dátový tok a Ramanove obrázky o neuveriteľných detailoch s plným spektrálnym obsahom pre každý bod. Rozšírenie StreamLine Plus high resolution (StreamLine HR) rýchlo generuje Ramanove mapy s veľkosťou pixelov nízkych, ako pri vlnovej dĺžke 250 nm. To umožňuje použiť analytickú silu Ramanovej spektroskopie pre mnoho náročných nanotechnologických štruktúr.

Raman-AFM - Renishaw identifikoval a propaguje kombináciu Atomic Force Microscopy (AFM) s Ramanovho rozptylu na jednej platforme. RS ponúka perfektný doplnok pre meranie AFM. Pretože poskytuje podrobné chemické informácie o vzorke a teda niečo, čo chýba z poľa zobrazovacích režimov u AFM. Efektivita a stabilita jadra mikroskopu inVia Raman pri vnútornej flexibilitate, ktorú ponúka z neho robí ideálnu platformu pre začlenenie. To umožňuje výskumníkom používať sebou preferované AFM voľby snímaču skúmaných nanoštruktúr. Pri získaní živých súčastí materiálu a vykonávaní tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS). S priestorovým rozlíšením blížiacim sa k 10 nm.



Obrázok 49 Ukážka Renishaw AFM-Raman systému [55]

Renishaw inVia Ramanov spektrometer podporuje širokú škálu komerčných AFM výrobcov, vrátane firiem Park, Bruker, Nanonics, NT-MDT a JPK.

Raman-SEM - Renishaw SEM-SCA (Scanning Electron Microscope – Structural and Chemical Analyser) umožňuje mikroskopické elektrónové snímanie ako prospech z chemickej, štruktúrálnej a elektronickej informácie dostupnej z optickej spektroskopie.



Obrázok 50 Ukážka Renishaw Raman-SEM mikroskopu [56]

Pri pozorovaní vzorky pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu alebo využitím analyzovania pomocou energie rozptylnej spektroskopie (energy dispersive spectroscopy -

EDS). SCA možno pripojiť na hociktorý z inVia Raman Renishaw a FL (fotoluminiscenčný) spektrometer. SEM-SCA systém je unikátnou kombináciou dvoch vyspelých technológií. Má za následok sadu technických nástrojov, ktoré nanovo definujú pohodlie, efektivitu a produktivitu. Na základe hodiaceho sa SEM s EDS, štrukturálny a chemický analyzátor poskytuje prostriedky na charakterizovanie vzorky takto:

- Morfológia zo SEM sekundárneho elektrónového obrazu.
- Informácie o zložení zo SEM (myslí sa tým atómové číslo od spätne odrazeného elektrónového zobrazenia).
- Elementárne zloženie z EDS.
- Chemické zloženie a identifikácia z Ramanovej spektroskopie.
- Elektronická štruktúra z KL (katódoluminiscenčnej) a FL spektroskopie.
- Fyzickú štruktúru a vlastnosti (kryštalografické a mechanické dáta) z RS, KL a FL.

Raman-FTIR - Renishaw inVia Ramanov spektrometer môže byť kombinovaný so Smith Detection IlluminatIR II FTIR doplnkom umožňujúcim získať IR (FTIR) a Ramanovo spektra z toho istého miesta na vzorke. IlluminatIR možno ľahko namontovať pod okuláre, Leica DM2500M nástroj inVia mikroskop Renishaw Raman. To umožňuje užívateľom zachovať plné využitie rozsahu optických dostupných techník tohto nástroja.



Obrázok 51 Ukážka Renishaw RS a doplnku IlluminatIR II [58]

IlluminatIR sa bežne používa s ATR (Attenuated Total Reflectance) alebo difúznym cieľom reflektancie. Takto môže byť vzorka zobrazovaná a Ramanovo spektrum zhromažďované. Buď prostredníctvom týchto zámerov alebo prostredníctvom vysokých cieľov kvality častí mikroskopu dodaných s mikroskopom inVia Raman. Jednoduché prepínanie medzi zobrazením videa, IR a Raman obstarávacím zobrazením umožňuje postupné získanie IR a Ramanovho spektra z rovnakého miesta na vzorke.

8.3 Ostatné zariadenia

8.3.1 Cobalt

Rapid Analysis System - vysoko výkonné zariadenie, ktoré bolo navrhnuté špeciálne pre nedeštruktívne a neinvazívne hromadné stanovenie obsahu liekových foriem (kapsule, tablety, gély, roztoky alebo prášky bez prípravy vzorky). Je schopné analyzovať veľké množstvo (zvyčajne viac ako 100) kapsúl alebo dražé. Táto technológia zjednodušuje celkový systém funkčnosti a vývoj pre rutinnú kontrolu kvality.



Obrázok 52 TRS100 RAS Transmission Raman od firmy Cobalt [68]

Akonáhle je model postavený užívateľ jednoducho použije vymeniteľný zásobník a vloží ho do prístroja. Analýza je automatizovaná s viac variáciami a vyzumievacími nástrojmi.

Liquid Explosives Detection System - stolové zariadenie pre použitie na bezpečnostné kontroly. Vo vládných budovách, na letiskách a iných osobných strediskách. Tento systém otestuje tekutiny, prášky alebo gély v uzavretých nádobách (sklenené alebo plastové fľaše, krabičky a iné bežné nádoby). Detekčná schopnosť je veľmi vysoká. Falošných poplachov bolo zaznamenaných menej ako 0,5 %. Otestovať jednu fľašu trvá menej ako 5 sekúnd.



Obrázok 53 INSIGHT100 Type B Standard 2 od spoločnosti Cobalt [69]

Môžeme testovať nepriehľadné, číre a farebné nádoby. Sklenené, plastové či kovové veci, kozmetiku, malé vreckové položky, vlastne všetko do výšky 35 cm alebo objemu 3 litrov.

8.3.2 Enwave Optronics, Inc.

μSense-N – mikroskop s fixnou vlnovou dĺžkou je ľahko ovládateľný a spoľahlivý systém pre rôzne rutinné Ramanove akademické, výskumné a priemyselné laboratórne aplikácie.



Obrázok 54 Enwave Optronics μSense-N Low-Cost Raman Microscope [59]

Kľúčové vlastnosti:

- Možnosť multi-mode (vyššia citlivosť) a single-mode (vyššie priestorové rozlíšenie) NIR lasera.
- Vysoké rozlíšenie/citlivosť TE-Cooled CCD spektrometra pre stabilnú prevádzku.
- Ľahko odnímateľný Raman adaptér.
- Dvojaké použitie:
 - Ramanov mikroskop.
 - Prenosný Ramanov analyzátor.
- Priamy export do Excelu pre ďalšie spracovanie a modelovanie.

μSense-I/L – nekonfokálny Ramanov mikroskop s NIR budením na úrovni 785 nm.



Obrázok 55 Enwave μSense-I/L High performance Raman Microscope [60]

Kľúčové vlastnosti sú obdobné ako u predchádzajúcej verzie μSense-N. Táto verzia je vhodná taktiež najmä pri meraniach s nízko fluorescenčnými rušeniami. Od tejto spoločnosti existuje aj verzia predávaná pod označením μSense-Lab. Je to verzia dodávaná bez ďalšieho príslušenstva umiestneného v originálnom kufríku verzie I/L. Predpokladá sa skôr jej laboratórne mikroskopické použitie ako prenosného Ramanovho analyzátoru.

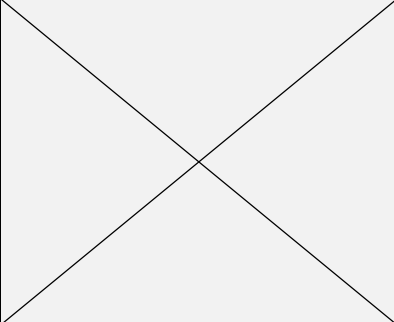


8.4 Konštrukcia laboratórných a prenosných prístrojov

Prenosné zariadenia sa na rozdiel od laboratórných môžu pohybovať od naozaj vreckových jednoúčelových nástrojov (často na batérie) až po kufrovité veľké systémy. Tie už majú potom porovnateľné schopnosti ako samotné stolné varianty. Pokroky v miniaturizácii prístrojov znamenajú, že dnešné mobilné testovacie zariadenia minimalizujú kompromisy medzi prenositeľnosťou, citlivosťou a spektrálnym rozlíšením.

Výber správneho prenosného zariadenia vychádza z požadovaných skúšobných metód daného premyselného alebo výskumného odvetvia. Tieto prístroje môžu merať pH, zákal, CO₂, rozpustený kyslík, vodivosť alebo aj ich kombináciu pomocou rôznych senzorov. Rozhodujúca je napr. podmienka pripravenosti na použitie od studeného štartu (do 5 min. u najvýkonnejších zariadení). Zaujímavá je taktiež možnosť bezdrôtovej komunikácie.

Parametre mobilných a laboratórných zariadení sú v zásade veľmi podobné, čo sa týka daného typu. Markantnejšie rozdiely sa vyskytujú pri prenosných zariadeniach. V závislosti hlavne na účele použitia. Pre porovnanie uvediem špecifikáciu dvoch takýchto zariadení bežne dostupných na trhu. Nájdené zariadenia ostatných výrobcov, najmä ručných zariadení (tam sú totiž rozdiely viac závislé od cenovej relácie) sú umiestnené v prílohe 6.

Tabuľka 3 Porovnanie laboratórneho (PharmaID) a stolného zariadenia (DRX)

		
	Obrázok 56 PharmaID od spoločnosti SciAps [77]	Obrázok 57 DRX Raman Thermo Scientific [78]
Spektrálny rozsah (rozlíšenie)	300 – 2500 cm ⁻¹ (8 – 10 cm ⁻¹)	50 – 3500 cm ⁻¹ (2 – 31 cm ⁻¹)
Cena	16 000 €	48 000 €
Laser	785 nm	532, 633, 780 nm
Výdrž batérie	najviac do 6 hodín	nepotrebuje batériu
Napájanie	100–240 V AC, 50–60 Hz	100–250 V AC, 48–63 Hz
Rozmery	15,24 x 7,62 x 4,44 cm	97 x 69 x 61 cm
Prevádzková teplota	od – 40 °C do 70 °C	bežná izbová 16 – 27 °C
Váha	0,397 kg	56,7 kg

ZÁVER

Na záver mojej práce by som veľmi rád vyslovil spokojnosť s výberom témy a danej problematiky. Na začiatku prvej časti práce som mal celkom ujasnené akým smerom sa budú moje kroky uberať. Potreboval som sa zoznámiť so základmi Ramanovej spektroskopie a samotným princípom merania na Ramanových spektrometroch. Nakoľko moja predošlá skúsenosť s prístrojom bola prakticky nulová. Po tomto dosť dlhom časovom horizonte som mohol pristúpiť k vytvoreniu a následnému naplneniu teoretickej časti mojej práce. Tá obsahuje jednoduché vysvetlenie prečo je nám vlastne Ramanova spektroskopie užitočná a potom popis teórie tzv. Ramanovho efektu. Po ňom je na mieste diskusia o dôležitosti Ramanovej spektroskopie a jej komplementárnosti s inými vibračnými technikami. V práci sú rozobrané výhody a nevýhody Ramanovej spektroskopie, prípadne vo stručnosti aj pre kľúčové aplikácie. Zahŕňajúce príklady využitia v praxi. V závere prvej časti som ukázal a vysvetlil podstatu Ramanovho spektra.

V druhej časti práce som sa venoval faktorom ovplyvňujúcim spektrálne rozlíšenie. Rozobral som postupne vybrané súčasti prístroja. V chronologickom slede zvolené lasery, filtre, difrakčné mriežky a detektory. O každom z týchto nástrojov, nasledovnom zoznamom žiaducich vlastností moderného nástroja z praxe. Zisťoval som trhovú dostupnosť jednotlivých súčastí Ramanových spektrometrov so zameraním na dôležité parametre týchto konštrukčných prvkov. Tu nastal asi môj najväčší zádrhel pri tvorbe práce. Pretože nebol problém sa zamerať na dostupnosť jednotlivých súčastí Ramanových spektrometrov, vrátane sledovania dôležitých parametrov týchto konštrukčných prvkov. Avšak práve tu sa mi niektoré zaujímavé parametre od niektorých výrobcov jednoducho nepodarilo zistiť. Nastúpil totižto biznis a v ňom neexistuje žiadna norma, aké údaje by mali výrobcovia a hlavne predávajúci pri svojich výrobkoch uvádzať. Asi najväčší problém bol dopátrať sa po cenu jednotlivých produktov. Venoval som sa aj riešeniu hlavne konštrukcie mobilných a samozrejme laboratórnych prístrojov. Na konci druhej časti som zhodnotil možnosť skonštruovania tohto spektrometru na špecifické účely. Zameril som sa na mnou zvolené tri kategórie výrobkov s ohľadom na rozdiely v ich fyzickej konštrukcii.

Prínos práce vidím uberajúci sa viacerými smermi. Či už pre ľudí, ktorí sa chcú zoznámiť s danou problematikou alebo samotným prístrojom. Tak isto by mohla poslúžiť v priemyselnej výrobe, kde sa Raman čoraz viav dostáva do popredia. A v neposlednom rade aj na akademickej pôde, pre veľké množstvo užívateľov zaoberajúcich sa výskumom.

CONCLUSION

At the end of my work I would like to express satisfaction with the choice of topic and the issue. At the beginning of the first part I was quite sure about what direction my steps will take. I needed to be familiar with the basics of Raman spectroscopy and chiefly principle of measuring the Raman spectrometer. Since my previous experience with the device has been practically nil. After this rather long term I can proceed to create a subsequent of the theoretical part of my work. This has a simple explanation why we are actually useful at Raman spectroscopy and description of the so-called theory Raman effect. Then it is in place discussion of the importance about Raman spectroscopy and its complementarity with other vibratory equipment. The paper discussed the advantages and disadvantages of Raman spectroscopy, or in short for critical applications. Involving the use of practical examples. At the end of the first part I showed and explained the nature of Raman spectra.

In the second part of the thesis I dealt about factors affecting spectral resolution. I analyzed sequentially selected parts of the instrument. In chronological sequence selected lasers, filters, diffraction gratings and detectors. For each of these tools followed by a list of desirable features of a modern instrument of practice. I found the market availability of components Raman spectrometers with a focus on the important parameters of these structural elements. Therein was probably my biggest pullback in the development of my work. Because there was no problem to focus on the availability about individual components of Raman spectrometers including monitoring of important parameters of these structural elements. However, currently there are some interesting parameters from some manufacturers simply could not find myself. He joined the business in a matter of fact there is no standard which data should mainly manufacturers and sellers to state of their products. Probably the biggest problem was to get cost from all of the products. I have devoted to the solution of particular structures and of course mobile laboratory equipment at the end of the second part in my work. Afterwards I appreciated the opportunity about construct spectrometer for the specific purposes. I focused on my chosen three product categories with regard to the differences in their physical structures.

The contribution of my labor I see destined for a several directions. None the less for people who want to become familiar with this topic or the unit itself. The paper also could be used in manufacturing where the Raman increasingly coming to the foreground. And last but not least on campus for a large number of users engaged in research.

ZOZNAM POUŽITÉJ LITERATURY

- [1] COLTHUP, B. Norman, DALY, H. Lawrence a Stephen E. WIBERLEY. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 3rd ed. Boston: Academic Press, © 1990, 547 s. ISBN 01-218-2554-X.
- [2] MCCREERY, R.L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. Winefordner: John Wiley & Sons, Inc., © 2000, 420 s. ISBN 9780471252870.
- [3] STOCK Photo. Sir C. V. Raman stamp [online]. 2009 [cit.2013-06-04]. Dostupné z: http://www.123rf.com/photo_7230825_sir-cv-raman-stamp.html.
- [4] MATĚJKA, P. Ramanova Spektrometrie: Úvod – princip Ramanovy spektrometrie. Výukové materiály VŠCHT : Ústav analytické chemie VŠCHT Praha [online]. 2002, [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>.
- [5] CLARKE, R.H., LONDHE, S., PREMASSIRI, W.R. a M.E. WOMBLE. Low-resolution Raman spectroscopy: Instrumentation and applications in chemical analysis. Journal of Raman Spectroscopy [online]. 1999, vol. 30, s. 827-832 [cit. 2013-06-04]. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199909)30:9<827::AID-JRS454>3.0.CO;2-S. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/%28SICI%2910974555%28199909%2930:9%3C827::AID-JRS454%3E3.0.CO;2-S/pdf>.
- [6] FERRARO, John. Introductory Raman Spectroscopy. Hardbound: Academic Press, November 2002, 434 s. ISBN 978-0-12-254105-6.
- [7] SINGH, R. C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. Oldenburg: Birkhäuser Verlag, December 2012, vol. 4, no. 4, s. 399–420. ISSN 1422-6944.
- [8] SALZER, R. a H. SIESLER. Infrared and Raman spectroscopic imaging. Weinheim: Wiley-VCH, © 2009, 510 s. ISBN 35-273-1993-X.
- [9] Lao. Lasery a Optika: Základní princip laseru a jejich dělení [online]. 2002 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.lao.cz/aktualne.htm>.
- [10] PRINCETON INSTRUMENTS. Raman Spectroscopy Basics [online]. 2011 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://content.piacton.com/Uploads/Library/UpdatedLibrary/Raman_Spectroscopy_Basics.pdf.

- [11] Molecular Expressions Microscopy Primer. Introduction to Fluorescence. [online]. © 1998-2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/jablonski/lightandcolor/index.html>.
- [12] SCHWARTZ Daniel T. Raman Spectroscopy: Introductory Tutorial [online]. 2010 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://depts.washington.edu/ntuf/facility/docs/NTUF-Raman-Tutorial.pdf>.
- [13] JORIO, A., DRESSELHAUS, S.M., SAITO, R. a G. DRESSELHAUS, et al. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, February 2011, 355 s. ISBN 978-3527408115.
- [14] TURRELL, G. a J. CORSET. Raman Microscopy: Developments and Applications. Bristol: Academic Press, June 1996, 463 s. ISBN 9780121896904.
- [15] PITT, G.D., BATCHELDER, D.N., BENNET, R. a R.W. BORMETT, et al. Engineering aspects and applications of the new Raman instrumentation. IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology, November 2005, vol. 152, no. 6, s. 241-318. ISSN 1350-2344.
- [16] HOLLAS, J. Modern spectroscopy. 4th ed. Chichester: John Wiley, 2004, 452 s. ISBN 04-708-4416-7.
- [17] LARKIN, Peter. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. Hardbound: Elsevier, May 2011, 230 s. ISBN 978-0-12-386984-5.
- [18] GARDINER, J. Practical Raman Spectroscopy: Introduction to Raman Scattering. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 1989, s. 1-12. ISBN 978-3-540-50254-8.
- [19] HAYAZAWA, Norihiko, TARUN, Alvarado, TAGUCHI, Atsushi a Kentaro FURUSAWA. Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization: Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2012, s. 445-476. ISBN 978-3-642-20619-1.
- [20] CARSTEN, G., QIAN H., NOVOTNY L. a A. HARTSCHUH, et al. Raman Imaging: Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy of Carbon Nanotubes. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2012, s. 301-315. ISBN 978-3-642-28251-5.
- [21] SMITH, Ewen a Geoffrey DENT. Modern Raman spectroscopy: A practical approach. Chichester: John Wiley, 2005, 210 s. ISBN 04-714-9794-0.

- [22] RMI. Mobilní spektrometry [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/mobilni-spektrometry>.
- [23] OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. Preparing for the Threats [online]. 2012 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.ornl.gov/info/ornlreview/v39_1_06/article09.shtml.
- [24] Bratislavské noviny. Kaplnka v paláci stojí na pôvodnom mieste [online]. 2003 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.bratislavskenoviny.sk/najnovsie-spravy-z-bratislavy/pamatnici-historie/kaplnka-v-palaci-stoji-na-povodnom-mieste.html?page_id=7575.
- [25] Life Technologies. Fluorescence Tutorials: Introduction to Fluorescence [online]. © 2012 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://probes.invitrogen.com/resources/education/tutorials/1Intro/player.html>.
- [26] ETCHEGOIN Pablo a Eric LERU. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Related plasmonic effects. Cagliari: Elsevier Science, November 2008, 688 s. ISBN 9780080931555.
- [27] Thermo Scientific. MicroStage FT-Raman Microscope [online]. © 2007 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.thermoscientific.de/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_56906.PDF.
- [28] BLONSHINE, Todd. In: Youtube [online]. 02.01.2012 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.youtube.com/watch?v=Ban3_O_X198. Kanál užívateľa Mustard Tree Instruments.
- [29] ANDOR Technology. Raman Spectroscopy: An introduction to Raman Spectroscopy [online]. 2012 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/mobilni-spektrometry>.
- [30] HORIBA Scientific. Raman Spectrometers [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-spectrometers/>.
- [31] Welldog. Reservoir Raman Spectroscopy [online]. 2011 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.welldog.com/reservoir-raman-spectroscopy/>.

- [32] Renishaw. Raman spectroscopy [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.renishaw.com/en/ramanspectroscopy--6150>.
- [33] STRAUCH, Bohuslav, VLČKOVÁ, Blanka a Ivan NĚMEC. Infračervená a Ramanova spektroskopie [online]. 2010 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_12_1210-1219.pdf.
- [34] FERNANDO, Rull Pérez a Jesus MARTINEZ-FRIAS. Raman spectroscopy goes to Mars [online]. 2006 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://tierra.rediris.es/publipapers/Raman_Spectroscopy_Europe.pdf.
- [35] UNIVSUL. Classical Theory of the Raman Effect: Molecular Polarizability [online]. 2008 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.univsul.org/Dosekan_Wanekan_D/Spectroscopy%20%28Part-2%29%20%28Raman%20Spectroscopy%29.pdf.
- [36] MOGILEVSKY Gregory, BORLAND Laura, BRICKHOUSE Mark a Augustus W. FOUNTAIN. Raman Spectroscopy for Homeland Security Applications [online]. 2012 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/ijs/2012/808079/>.
- [37] ZHANG Yin, HONG Hao a CAI Weibo. Imaging with Raman Spectroscopy [online]. 2010 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2917525/>.
- [38] ACALBFI. PinPointer Handheld Raman System [online]. 2012 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.acalbfi.com/uk/Photonics/Spectroscopy/Spectrometer/p/0000001W9Q>
- [39] Bergen Geoanalytical Facility. Raman Spectroscopy: Theory [online]. 2011 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.geo.uib.no/bgf/index.php/raman/ramantech>.
- [40] Modu-Laser. Argon Laser: Stellar-Pro Select 150 [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.modu-laser.com/argon-laser-products/all-in-one-argon-laser-systems/stellar-pro-select-150>.
- [41] Kimmon Koha. Helium Cadmium Laser Systems [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.kimmon.com/index.php/current-products/he-cd-lasers>.

- [42] Renishaw. High power 785 nm and 830 nm lasers [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://resources.renishaw.com/download.aspx?data=412&lang=&showForm=true>.
- [43] Enwave Optronics, Inc. High Performance Frequency-Stabilized Laser [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.enwaveopt.com/Laser.htm>.
- [44] Renishaw. 633 nm HeNe laser [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://resources.renishaw.com/download.aspx?data=446&lang=&showForm=true>.
- [45] Cobolt. 05-01 Series DPSS lasers [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.cobolt.se/dpsslasers05-01series.html>.
- [46] Micro Laser Systems. Diffraction Limited Diode Lasers [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.microlaser.com/LeptonIV/LeptonIV-OEM.html>.
- [47] Photon Systems. Deep UV Lasers [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.photonsystems.com/products/duv_sources/duv_lasers.
- [48] HORIBA Scientific. Synapse® 1024 × 256 Open-Electrode CCD Detector [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/OSD/OSD0057256FIOP.pdf>.
- [49] ANDOR Technology. Newton CCD [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.andor.com/pdfs/specifications/Andor_Newton_CCD_Specifications.pdf.
- [50] BaySpec. Nunavut™ CCD [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.bayspec.com/spectroscopy/ccd/>.
- [51] Hamamatsu. CCD area image sensor [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/s11500-1007_kmpd1125e05.pdf.
- [52] PerkinElmer. Full Frame CCD Image Sensor [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.perkinelmer.com/optodatasheet-pdf/pdf/14933/PERKINELMER/RA1133JAS.html>.
- [53] Sciencetech. CCD Multi-Channel Detector - Front Illuminated [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.sciencetech-inc.com/en/catalog/66/detectors/CCD-LIN-FR58>.

- [54] Renishaw. inVia Raman microscope [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.renishaw.com/en/invia-raman-microscope--6260>.
- [55] Renishaw. Raman-AFM system [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.renishaw.com/en/raman-afm-system--6638>.
- [56] Renishaw. SEM-Raman system [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.renishaw.com/en/sem-raman-system--6639>.
- [57] Renishaw. StreamLine™ Plus Raman imaging [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.renishaw.com/en/streamline-plus-raman-imaging--9449>.
- [58] Renishaw. StreamLine Raman chemical imaging just got faster [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://resources.renishaw.com/en/download/streamline-plus-raman-imaging--24778>.
- [59] Enwave Optronics, Inc. μ Sense-N Low Cost Raman Microscope [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.enwaveopt.com/Microsense-N.htm>.
- [60] Enwave Optronics, Inc. μ Sense-I/L High performance Microscope [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.enwaveopt.com/Microsense-I-L.htm>.
- [61] Thermo Scientific. Raman Technology [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.ahurascientific.com/product-technologies/raman/>.
- [62] Enwave Optronics, Inc. EZRaman-I Series High Sensitivity Portable Raman Analyzers [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.enwaveopt.com/EZRaman-ISeries.html>.
- [63] Enwave Optronics, Inc. EZRaman-H Handheld Raman Analyzer [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.enwaveopt.com/EZRaman-H.html>.
- [64] Enwave Optronics, Inc. ProRaman-I Series High Performance Industrial Process Raman Analyzers [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.enwaveopt.com/ProRaman-ISeries.htm>.
- [65] Renishaw. RA100 Raman analyser [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.renishaw.com/en/ra100-raman-analyser--6643>.

- [66] Enwave Optronics, Inc. GasRaman NOCH-1 High Performance Process GasRaman Analyzer [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.enwaveopt.com/GasRaman_NOCH-1.html.
- [67] Enhanced Spectrometry, Inc. Raman and Luminescence Analyser [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.enspectr.com/EnSpectr-R532.html>.
- [68] Cobalt. TRS100 Rapid Analysis System [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.coballight.com/products/trs100>.
- [69] Cobalt. Insight100 ECAC Liquid Explosive Detection System [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.coballight.com/products/insight100>.
- [70] Cobalt. RapID [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.coballight.com/products/rapid>.
- [71] Photon Systems. Deep UV MiniPL / Raman [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.photonsystems.com/products/sensors_and_instruments/duv_pl_raman_spectrometers/duv_pl_raman_110.
- [72] HORIBA Scientific. A typical Raman spectrum [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.horiba.com/index.php?eID=tx_cms-showpic&file=uploads%2Fpics%2Framan-spectrum_01.html.
- [73] Semrock. Filter Types for Raman Spectroscopy Applications [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.semrock.com/filter-types-for-raman-spectroscopy-applications.aspx>.
- [74] Kaiser Optical Systems, Inc. Holographic Filters [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.kosi.com/Holographic_Filters/standard.php.
- [75] Kaiser Optical Systems, Inc. Holographic Laser Bandpass Filters [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.kosi.com/Holographic_Filters/laserbandpassfilters.php.
- [76] Kaiser Optical Systems, Inc. Raman Gratings [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://www.kosi.com/Raman_Spectroscopy/holoSpecf18.php?ss=600#gratings.

- [77] SciAps. PharmaID [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: http://sciaps.com/wp-content/uploads/2013/04/PharmaID_SciAps_R3.pdf.
- [78] Thermo Scientific. DXR Raman Microscope [online]. 2013 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <https://static.thermoscientific.com/images/D10769~.pdf>.
- [79] National Florida Forensic Science Technology Center. New Evaluation Report: Comparison of Four Raman Spectrometers [online]. 2011 [cit. 2013-06-04]. Dostupné z: <http://www.nfstc.org/new-evaluation-report-comparison-of-four-raman-spectrometers/>.

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

tzv.	Takzvaný.
RS	Ramanov spektroskop / spektroskopia.
nár.	Národný.
t.j.	To jest.
IČS	Infračervená spektroskopia.
IČ	Infračervený.
FT	Fourierova transformácia.
FTRS	FT - Ramanova spektroskopia.
FTIČ	FT - Infračervená spektroskopia.
napr.	Napríklad.
RMS	Ramanova mikro-spektroskopia.
CCD	Charge-coupled devices.
SNR	Signal to noise ratio (odstup signál-šum).
RR	Rezonančný Raman.
PZRS	Povrchovo zosilnená Ramanova spektroskopia.
SARS	Súvislá Anti-Stokesova Ramanova spektroskopia.
NIR	Near Infra-Red.
FIR	Far Infra-Red.
č.	Číslo.
dr/mm	Počet drážok na milimeter.
cm ⁻¹	Reverzná hodnota vlnočetu.
c	Rýchlosť svetla.
λ	Vlnová dĺžka.
$\bar{\nu}$	Vlnočet (prevrátená hodnota vlnovej dĺžky).

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1 Pamätná známka s Ramanom, vydaná nár. bankou v Indii 1972 [3]	11
Obrázok 2 Odlišné formy rozptylu [10].....	12
Obrázok 3 Schéma Ramanovho dôkazu nepružného rozptylu [12],[13].....	14
Obrázok 4 Zobrazenie rôznych vzájomných pôsobení svetla s molekulou [16]	15
Obrázok 5 Príklad prenosného Ramanovho spektroskopu [22]	16
Obrázok 6 Zjednodušená schéma RS v prevádzke [12]	17
Obrázok 7 Zostava Ramanovej sústavy pri mikroskopii [25]	19
Obrázok 8 Typický mikro-spektrometer od spoločnosti Renishaw [5],[9]	19
Obrázok 9 Schéma konštrukcie Interferometra [12].....	21
Obrázok 10 Vyobrazenie sústavy FTRS [25]	22
Obrázok 11 Zobrazenie stimulovaného Ramana [10]	22
Obrázok 12 Koherentná Anti-Stokesova RS [6].....	23
Obrázok 13 Snímka prístroja s integrovaným laditeľným snímačom [22].....	26
Obrázok 14 Fotka z kaplnky rezidencie arcibiskupa v Bratislave [24]	26
Obrázok 15 Typický detail Ramanovho spektra Aspirínu získaný za 1s [72].....	29
Obrázok 16 Ramanov spektrálny obraz Aspirínu [72]	29
Obrázok 17 Modu-Laser Stellar Pro-Select 150 [40]	33
Obrázok 18 Kimmon Koha He-Cd lasery rôznych veľkostí [41]	33
Obrázok 19 Renishaw NIR 785 nm, prípadne 830 nm laser [42].....	34
Obrázok 20 Enwave Optronics samostatný frekvenčne stabilizovaný laser [43]	34
Obrázok 21 Renishaw 633 nm He-Ne laser [44]	35
Obrázok 22 Cobolt 05-01 CW DPSS Series laser [45]	35
Obrázok 23 Micro Laser Systems Lepton IV OEM Series [46]	36
Obrázok 24 Photon Systems Pulsed Deep UV Laser [47].....	37
Obrázok 25 Ukážka cesty laseru cez vzorku a dva filtre [73]	39
Obrázok 26 Filtre iba pre Stokesove merania [73]	39
Obrázok 27 Filtre iba pre Anti-Stokesove merania [73].....	39
Obrázok 28 Filtre pre súbežné Stokesove a Anti-Stokesove meranie [73]	40
Obrázok 29 Holographic notch filter od spoločnosti Kaiser [74].....	40
Obrázok 30 Holographic Laser Bandpass filter od spoločnosti Kaiser [75].....	40
Obrázok 31 Grafické vyjadrenie zobrazenia procesu replikácie.....	42
Obrázok 32 Porovnanie odrazov na mriežke pri daných uhloch	43

Obrázok 33 Grafické znázornenie princípu CCD snímača.....	45
Obrázok 34 Zobrazenie typických odoziev CCD senzorov od firmy Renishaw	46
Obrázok 35 RA1133J PerkinElmer,Inc. Full Frame CCD Image Sensor [52].....	47
Obrázok 36 Relatívna optická účinnosť produktu PerkinElmer RA1133J [52].....	47
Obrázok 37 Relatívna optická účinnosť produktov CCD PerkinElmer [52].....	48
Obrázok 38 FirstDefender RM od firmy Thermo Scientific [61].....	49
Obrázok 39 EZRaman-I od spoločnosti Enwave Optronics [62]	50
Obrázok 40 EZRaman-H od spoločnosti Enwave Optronics [63].....	50
Obrázok 41 ProRaman-I od spoločnosti Enwave Optronics [64].....	50
Obrázok 42 GasRaman-NOCH od spoločnosti Enwave Optronics [66].....	51
Obrázok 43 RA100 Raman od spoločnosti Renishaw [65]	51
Obrázok 44 EnSpectr R532 od spoločnosti Enhanced Spectrometry [67]	52
Obrázok 45 MiniPL/Raman Spectrometer od firmy Photon Systems [71]	52
Obrázok 46 Renishaw zariadenie inVia Raman microscope [54]	53
Obrázok 47 Ukážka StreamLine HR Raman imaging [57]	54
Obrázok 48 Ukážka definovanej oblasti analyzovania [57]	54
Obrázok 49 Ukážka Renishaw AFM-Raman systému [55].....	55
Obrázok 50 Ukážka Renishaw Raman-SEM mikroskopu [56].....	55
Obrázok 51 Ukážka Renishaw RS a doplnku IlluminatIR II [58]	56
Obrázok 52 TRS100 RAS Transmission Raman od firmy Cobalt [68]	57
Obrázok 53 INSIGHT100 Type B Standard 2 od spoločnosti Cobalt [69]	57
Obrázok 54 Enwave Optronics μ Sense-N Low-Cost Raman Microscope [59]	58
Obrázok 55 Enwave μ Sense-I/L High performance Raman Microscope [60]	58
Obrázok 56 PharmaID od spoločnosti SciAps [77]	59
Obrázok 57 DRX Raman Thermo Scientific [78]	59
Obrázok 58 Príklad stredo symetrickej molekuly acetylénu. [26].....	75
Obrázok 59 Hamamatsu Photonics S11500-1007 IR CCD detector [51].....	80
Obrázok 60 Relatívna optická účinnosť Hamamatsu generácie a druhov [51]	80
Obrázok 61 Horiba Scientific Synapse Open-Electrode CCD Detector [48].....	81
Obrázok 62 Relatívna optická účinnosť produktu Horiba Synapse CCD [48].....	81
Obrázok 63 BaySpec Inc. Nunavut CCD detector [50]	82
Obrázok 64 Relatívna optická účinnosť produktu BaySpec Nunavut CCD [50]	83
Obrázok 65 Andor Newton Technology 970 CCD Detector [49]	83

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1 Príklady použitia vlnových dĺžok laserov v RS	32
Tabuľka 2 Typické údaje vlastností na mriežkach	42
Tabuľka 3 Porovnanie laboratórneho (PharmaID) a stolného zariadenia (DRX).....	59
Tabuľka 4 Porovnanie dvoch vybraných spektroskopických techník [13],[30],[39].....	76
Tabuľka 5 Mriežky od spoločnosti Kaiser Optical Systems [76]	79
Tabuľka 6 Bližšie špecifikácie vybraných prístrojov od rôznych výrobcov [79]	86

ZOZNAM PRÍLOH

Príloha P I: Príklad stredo symetrickej molekuly acetylénu.

Príloha P II: Porovnanie Ramanovej a Infračervenej spektroskopie.

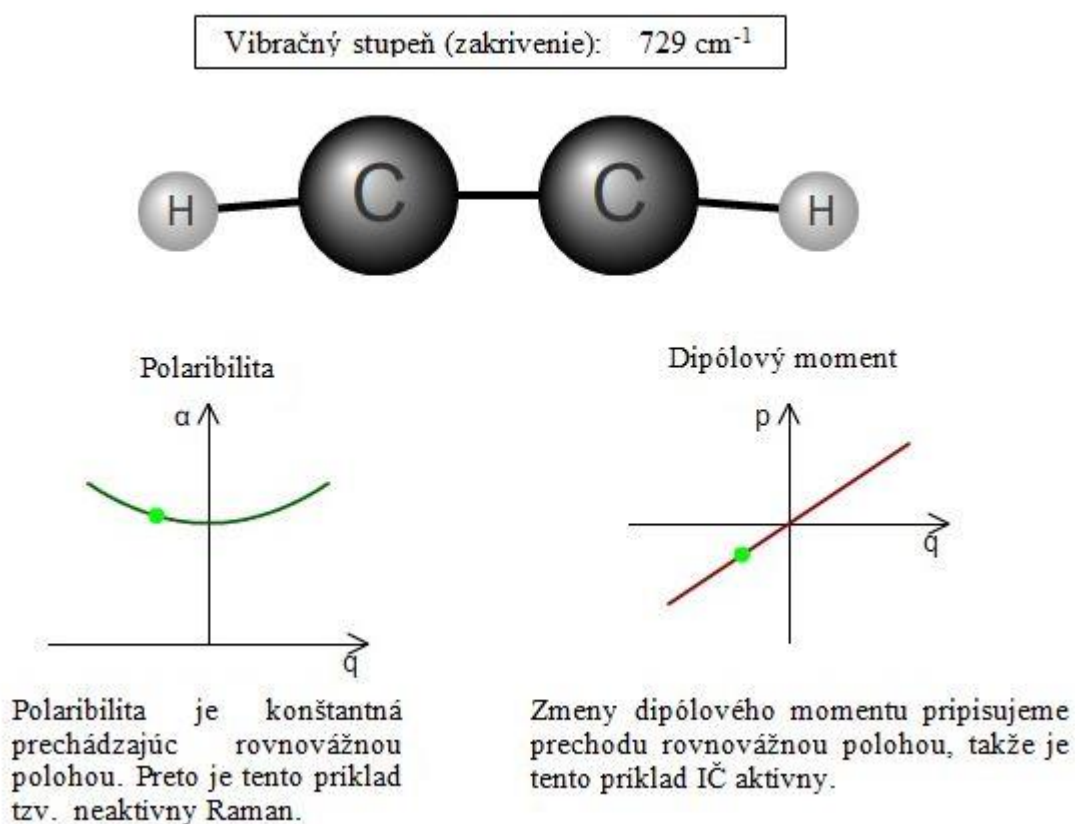
Príloha P III: Voľba nástrojov pri kúpe nového Ramanovho zariadenia.

Príloha P IV: Ponuka mriežok od spoločnosti Kaiser Optical Systems, Inc.

Príloha P V: Prehľad vlastností a parametrov vybraných dostupných CCD detektorov.

Príloha P VI: Porovnanie špecifikácií nájdených prenosných zariadení odlišných výrobcov.

PRÍLOHA P I: STREDO SYMETRICKÁ MOLEKULA ACETYLÉNU



Obrázok 58 Príklad stredo symetrickej molekuly acetylénu. [26]

PRÍLOHA P II: POROVNANIE RAMANOVEJ A INFRAČERVENEJ SPEKTROSKOPIE

Tabuľka 4 Porovnanie dvoch vybraných spektroskopických techník [13],[30],[39]

RS	IČS
Podľa rozptylu svetla sa jedná o tzv. vibračné molekuly.	Je to výsledok absorpcie svetla vibračných molekúl.
Vibrácia je Ramanovski aktívna, ak dôjde k zmene polaribility.	Vibrácia je IČ aktívna, ak dôjde k zmene v dipóle počas vibrácií.
Molekula nemusí mať trvalý dipólový moment.	Zainterosované vibrácie by mali mať zmenu dipólu kvôli príslušnej vibrácií.
Voda môže byť použitá ako rozpúšťadlo.	Vodu nemožno použiť vzhľadom na jej intenzívnu absorpciu.
Príprava vzorky nie je veľmi komplikovaná. Vzorka môže byť takmer v akomkoľvek stave a množstve.	Príprava vzorky je prepracovaná. Plynné vzorky môžu byť použité len zriedka (skoro vôbec).
Dáva informáciu o kovalentnom charaktere v molekule.	Dáva informáciu o iónovej povahe v molekule.
Náklady na prístroj a techniku sú veľmi vysoké na tuzemské pomery.	Pomerne lacná záležitosť.

PRÍLOHA P III: VOĽBA NÁSTROJOV PRI KÚPE NOVÉHO RAMANOVHO ZARIADENIA

Jednoduché používanie - funkcie ako sú automatická expozícia, inteligentné pozadie a automatické zaostrovanie. Spoliehame sa na inteligentné nástroje a softvér k optimalizácii parametrov zozbieraných dát. Dalo by sa to prirovnať k odborným znalostiam potrebných na dosiahnutie profesionálnej úrovne fotografovania, ktoré bolo potrebné nejakým spôsobom vložiť (integrovať) do digitálnych fotoaparátov. [12],[22]

Komponenty ako lasery, mriežky, Rayleighove filtre a všetko príslušenstvo k odberu vzoriek by mali byť ľahko vymeniteľné. Buď prostredníctvom automatizácie (kliknutím myši) alebo využitím tzv. „SmartLock“ technológií pre zabezpečenie opakovaných výsledkov. Inteligentné komponenty ľahko spoznáme pomocou systémového softvéru. Ich identita je zaznamenaná pre zabezpečenie úplnej sledovateľnosti užívateľom. Berieme do úvahy fakt, ak sú komponenty vzájomne nezlučiteľné. [6],[13],[38]

Šetriace k laseru - prístroje musia zamedziť i zabezpečiť aby užívateľ nebol vystavený priamemu laserovému lúču. Sú klasifikované ako trieda I a možno ich použiť v bežných (verejných) laboratóriách. Existuje aj napr. trieda IIIb určená na použitie v obmedzenom prostredí. Nakoľko sa musí zabrániť neúmyselnému vystaveniu laserovým lúčom. Sú teda oveľa menej vhodné pre bežné použitie. [9],[20],[34]

Vysoké priestorové rozlíšenie je jeden z hlavných dôvodov pre kúpu disperzného Ramanovho mikroskopu. Možnosť využiť jeho mikrónovej úrovne priestorového rozlíšenia. Za účelom trvalého dosiahnutia tohto výkonu musí byť prístroj dizajnovane jednoduchý. Aby sa ľahko udržiaval v optimálne nastavenom (zarovnanom) stave. Tepelno-vedecké Ramanove spektrometrické mikroskopy využívajú rýchly patentovaný softvér riadený metódou, ktorá by mala začleniť zarovnanie nástrojov do rutinného laboratórneho úkonu údržby. [2],[6],[14]

Plný spektrálny rozsah pomáha plne využiť zdroje a obsah informácií RS. Spektrometre by mali pokrývať celý spektrálny rozsah. Teda od 50 cm^{-1} až po 3500 cm^{-1} hornú hranicu spektra. [19],[26]

Vysoký výkon - budiace výkony laserov sa môžu značne líšiť od jedného lasera po iný. Tak isto od jedného prístroja po ďalší prístroj. Začlenenie regulátoru laseru umožňuje

užívateľovi určiť a hlavne regulovať výkon laseru. Na skúmanej vzorke eliminuje nereprodukovateľnú intenzitu Ramanovho rozptylu. [13],[29]

Automatická korekcia intenzity kompenzuje závislosť na vlnovej dĺžke reakcie kremíkového CCD detektoru. Výsledkom sú reprodukovateľné špičkové intenzity a to bez ohľadu na budiace vlnové dĺžky. [5],[30]

Nereprodukovateľnosť na X-ovej osi je výsledkom nedostatočného spektrografu a laserovej kalibrácie. Automatizovaný programom riadený viacbodový laser a aj kalibrovateľný spektrograf sú nevyhnutné súčasti pre spoľahlivé porovnanie prístrojov. Obzvlášť dôležité je to pre úspešnú identifikáciu vzorky pomocou voľne dostupných knižníc na vyhľadávanie. [31],[33]

Heterogénne vzorky (napr. tabletky alebo prášky) majú nereprodukovateľné výsledky ak budiaca stopa žiarenia laseru je menšia ako heterogénne zložky. Vzorkovacie zariadenia pre tieto aplikácie by mali byť navrhnuté s ohľadom na rastrový povrch vzorky. Tak aby sa budiace lúče a Ramanov rozptyl zhromaždili na reprezentatívnej (použiteľnej) časti povrchu vzorky. Tepelno-vedecké „SmartRaman“ technológie využívajú tzv. „Variable Dynamic Point Sampling“ (premenlivé dynamické bodové vzorkovanie) pre automatizáciu systému. [32],[35],[37]

PRÍLOHA P IV: PONUKA MRIEŽOK OD SPOLOČNOSTI KAISER OPTICAL SYSTEMS, INC.

Tabuľka 5 Mriežky od spoločnosti Kaiser Optical Systems [76]

Excitation Wavelength	Stokes/Anti-Stokes Grating	Low-Frequency Stokes Grating	High-Frequency Stokes Grating
514.5	HSG-514.5-SA -1054 to 1577 cm^{-1} 2.7 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-514.5-LF -204 to 2317 cm^{-1} 2.6 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-514.5-HF 2290 to 4491 cm^{-1} 2.2 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$
532	HSG-532-SA -980 to 1559 cm^{-1} 2.6 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-532-LF -29 to 2388 cm^{-1} 2.4 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-532-HF 2265 to 4387 cm^{-1} 2.1 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$
632.8	HSG-632.8-SA -1150 to 1026 cm^{-1} 2.2 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-632.8-LF -2 to 2027 cm^{-1} 2.1 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-632.8-HF 1958 to 3735 cm^{-1} 1.8 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$
647	HSG-647-SA -983 to 1127 cm^{-1} 2.1 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-647-LF -33 to 1955 cm^{-1} 2.0 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-647-HF 1877 to 3620 cm^{-1} 1.8 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$
752	HSG-752-SA -984 to 1173 cm^{-1} 2.2 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-752-LF -34 to 1979 cm^{-1} 2.0 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-752-HF 1901 to 3622 cm^{-1} 1.7 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$
785	HSG-785-SA -1000 to 1072 cm^{-1} 2.1 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-785-LF -34 to 1894 cm^{-1} 2.0 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-785-HF 1901 to 3622 cm^{-1} 1.7 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$
830	HSG-830-SA -980 to 987 cm^{-1} 2.0 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-830-LF 14 to 1831 cm^{-1} 1.8 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$	HSG-830-HF 1752 to 3306 cm^{-1} 1.6 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$

PRÍLOHA P V: PREHĽAD VLASTNOSTÍ A PARAMETROV VYBRANÝCH DOSTUPNÝCH CCD DETEKTOROV



Obrázok 59 Hamamatsu Photonics S11500-1007 IR CCD detector [51]

S11500-1007 môže byť použitý ako snímač obrazu s veľkou aktívnou oblasťou v oblasti výšky senzoru. Takže je vhodný pre detektory Ramanovej spektroskopie.

Bližšie špecifikácie:

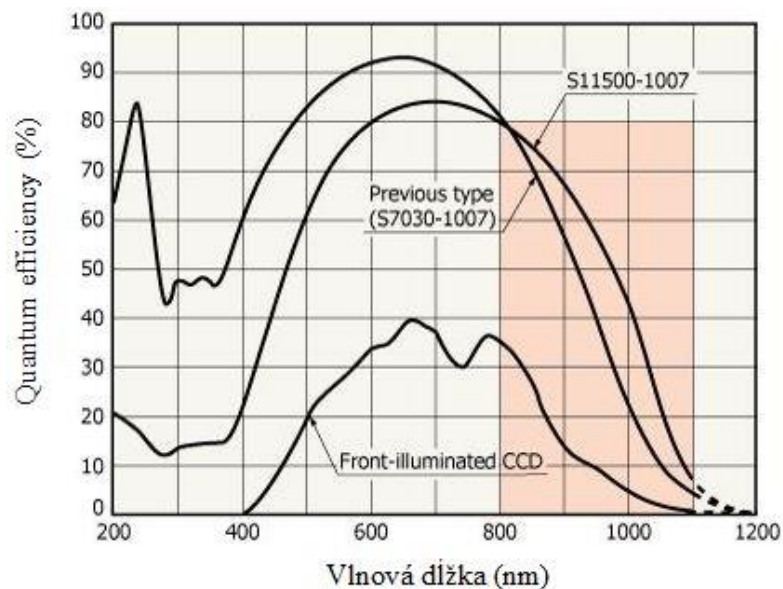
CCD formát: 1024 x 122

Pixelová veľkosť: 24 x 24 μm

Oblasť obrázku: 24,576 x 2,928 mm

Možnosť chladenia: až do $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Typická spektrálna odozva:



Obrázok 60 Relatívna optická účinnosť Hamamatsu generácie a druhov [51]

Ďalšími vlastnosťami sú:

- líniový pixel binning (viď odstavec nižšie).

- FFT-CCD senzor pre fotometrické aplikácie, ktorý ponúka zvýšenú citlivosť v NIR oblasti na vlnovej dĺžke dlhšej ako 800 nm. Teda enhanced (zosilnená) NIR senzitivita QE je na úrovni 40 % ($\lambda=800$ nm).

Toto CCD ponúka širokú spektrálnu odozvu v rozsahoch 200-1100 nm. Binning umožňuje prevádzku lineárnych snímačov obrazu. Zaisťuje ešte vyšší odstup signálu od šumu (Signal to Noise Ratio) a rýchlejšie spracovanie signálu. V porovnaní s metódami, ktoré používajú externý obvod pridávajúci signály digitálne. S11500-1007 sa dodáva v 24-pin keramickom DIP balení s preskleným kremenným okienkom. Môže byť použitý v spojení s Hamamatsu C7040A viackanálovým detektorom (ten sa však predáva samostatne).



Obrázok 61 Horiba Scientific Synapse Open-Electrode CCD Detector [48]

Tento kompaktný CCD detektor je určený pre rozhranie so všetkými spektrometrami Jobin Yvon od spoločnosti Horiba. Poskytuje vysoko citlivú detekciu pre každý experiment.

Bližšie špecifikácie:

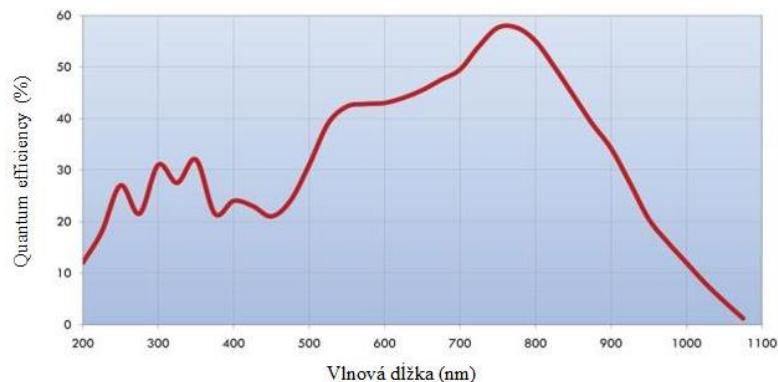
CCD formát: 1024 x 256

Pixelová veľkosť: 26 x 26 μm

Oblasť obrázku: 26,6 x 6,7 mm

Nelineárnosť: menej ako 0,4 % pri 20 kHz a menej ako 1 % pri 1 MHz

Typická spektrálna odozva:



Obrázok 62 Relatívna optická účinnosť produktu Horiba Synapse CCD [48]

Ďalšími vlastnosťami sú:

- **Linearita signálu** – signál má vynikajúcu linearitu v celom dynamickom rozsahu. To umožňuje presnejšie údaje a lepšie výsledky pri najrôznejších úrovniach signálu.
- **Termoelektrické chladenie** – zníženie prúdu je primárny dôvod pre chladenie CCD detektoru. Synapse využíva termoelektrické chladenie do -70 °C , aby sme nemuseli používať kvapalnú dusík. CCD snímač je umiestnený v hermeticky uzavretom, jednokomorovom vákuovom okne pre jeho bezúdržbovú prevádzku.
- **Pomocný vstupný signál** - má zvlášť vstup pre napätie alebo prúd. Tento dodatočný vstup je možné použiť ako automatický referenčný snímač pre korekciu referenčného zdroja napájania. Alebo rozšírenie rozsahu vlnových dĺžok spektrometra pomocou germániovej fotodiódy.
- **Rozhranie USB 2.0** - umožňuje jednoduché a rýchle pripojenie k počítaču. Používa sa so Software Development Kitom (SDK) a LabVIEW® VIs.
- **Flexibilné Spúšťanie** - používa na spustenie akvizície, zatiaľ čo výstup je nastaviteľný ako expozícia alebo čítací monitor.



Obrázok 63 BaySpec Inc. Nunavut CCD detector [50]

Nunavut™ CCD zariadenia kompaktných rozmerov s optimalizovanou spotrebou energie.

Bližšie špecifikácie:

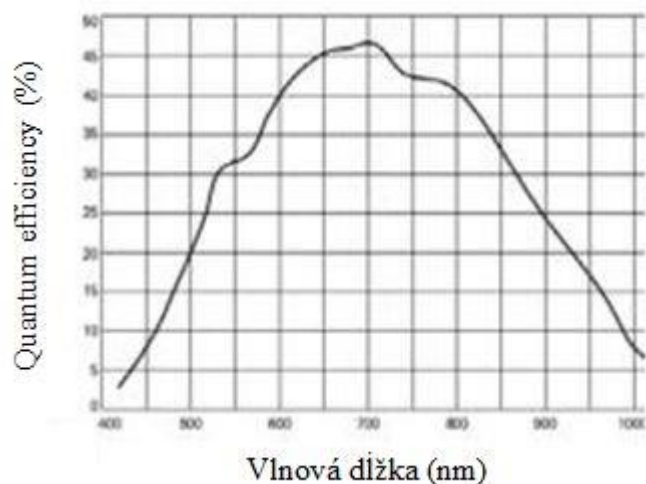
CCD formát: 1024 x 256

Pixelová veľkosť: 26 x 26 μm

Oblasť obrázku: 26,9 x 6,8 mm

Možnosť chladenia: až do -60 °C

Typická spektrálna odozva:



Obrázok 64 Relatívna optická účinnosť produktu BaySpec Nunavut CCD [50]

Ďalšími vlastnosťami sú:

- Rozsah vlnových dĺžok 200 až 1100 nm.
- Real-time zber dát.
- Hermetické tesnenie zaisťujúce spoľahlivú prevádzku v náročných podmienkach.
- Vodné chladenie voliteľné až do -100 °C.
- Oddelené 5 V napájanie.



Obrázok 65 Andor Newton Technology 970 CCD Detector [49]

Andor Newton sú konvenčné CCD systémy spektroskopických detektorov.

Bližšie špecifikácie:

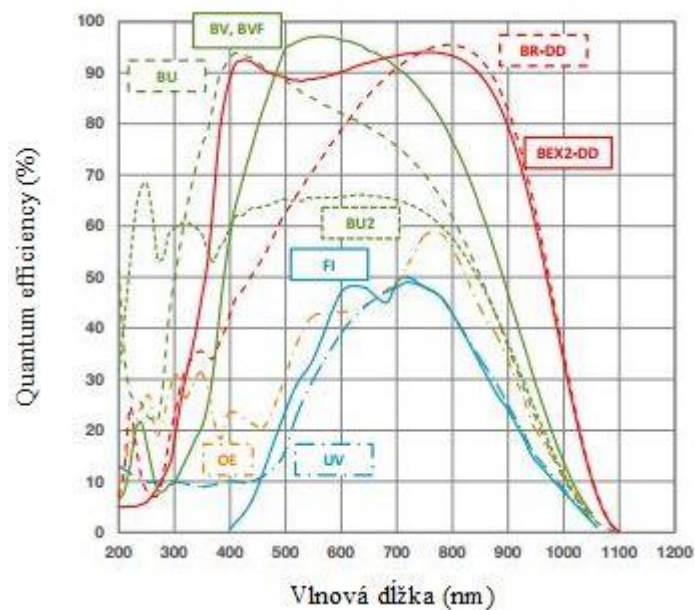
CCD formát: 2048 x 512

Pixelová veľkosť: 13,5 x 13,5 μm

Oblasť obrázku: 27,6 x 6,9 mm

Možnosť chladenia: až do -100 °C

Typická spektrálna odozva:



Obrázok 66 Relatívna optická účinnosť produktov Andor Newton CCD [49]

Ďalšími vlastnosťami sú:

- **Peak QE až do 95 %** – modely visible „BV/BVF“, infra-red „BR-DD“ a širokopásmový UV-NIR „BEX2-DD“ model.
- **Technológia potlačenia okrajov** – strapce výrazne znížené (Deep-Depletion) alebo minimalizované (Back-Thinned BVF).
- **Rozšírený rozsah** – dual-AR Superior voľba UV-NIR pre širokopásmové QE.
- **Ultravac™** – kritické pre udržateľnosť vákuovej integrity a chladenia s QE výkonom počas sledu veľa rokov po sebe.
- **Multi-Megahertz Readout** – vysoká reprodukcia opakovania dosiahnuteľná s nízkym šumom elektroniky.
- **Crop Mode Operation** – až 1600 spektier za sekundu.
- **Single UV-grade silica window** – najlepšia UV-NIR priepustnosť.
- **Software-selectable pre-amplifier gain** – voľba najlepšieho výkonu SNR alebo dynamického rozsahu pomocou stlačenia tlačidla.
- **Pripojenie USB 2.0** – ideálne použitie pre laptop prevádzku.
- **Solis software for spectroscopy** – komplexné a užívateľsky prívetivé rozhranie pre simultánne ovládanie detektora a spektrografu.
- **Software Development Kit (SDK)** – jednoduché ovládanie a integrácia zložitých zostáv z Matlabu, Labviewu, Visual Basicu alebo C / C ++.



Obrázok 67 Sciencetech Inc. FR58 Multi-Channel Front_Illuminated CCD [53]

Bližšie špecifikácie:

CCD formát: 1024 x 58

Pixelová veľkosť: 24 x 24 μm

Oblasť obrázku: 22,3 x 4,6 mm

Možnosť chladenia: až do $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Cena zariadenia: 11379 \$

Snímač je možné montovať na výstupnom porte akéhokoľvek spektrografu. Škálovanie vstupného napätia a chladenia možno tiež nastaviť pomocou softvéru. Voliteľná uzávierka (Optional Shutter) Sciencetech je mechanická modulárna súčasť, ktorá pokrýva priamo prednú časť hlavice snímača. Môže tiež byť umiestnená vo vnútri spektrografu, ak usporiadanie ohniskovej roviny neumožňuje namontovanie na prednej časti snímača.

Ďalšími vlastnosťami sú:

- Široká spektrálna odozva (Peak Sensitivity Wavelength na úrovni 700 nm).
- 16-bitový výstup.
- TE chladič pre nízke detekcie svetla.
- Dostupný je aj back-thinned typ CCD snímača s dobrou citlivosťou UV.
- Oneskorenie 10 ms.
- Čas vychladnutia 5 min.
- Stratový výkon chladiča je 7 W.
- Taktovacia frekvencia (kmitočet hodinových impulzov) 1000 Hz.
- Vstupné napätie až 15 V.
- Analógový výstupný signál teoreticky od 0,01 až po 10 V.
- Digitálny výstup signálu (škálovateľných 16-bit) 2V, 5V, 10V.

PRÍLOHA P VI: POROVNANIE ŠPECIFIKÁCIÍ NÁJDENÝCH PRENOSNÝCH ZARIADENÍ ODLIŠNÝCH VÝROBCOV

Tabuľka 6 Bližšie špecifikácie vybraných prístrojov od rôznych výrobcov [79]



ICx Fido[®] Technologies Verdict™,
Model #FV-01-A
Serial #07000113A
Serial # 07000113



DeltaNu[®] Reporter™
Model #2.11
Serial #701-009



Thermo Scientific[®] FirstDefender RM™
Software 3.3.0
Serial # RM2245



Smiths Detection Responder™ RCI
Model #014-1001
Serial #501501108E, and 50151106A

	ICx Fido Verdict (point-and-shoot mode)	DeltaNu Reporter (point-and-shoot mode)	Thermo Scientific FirstDefender RM (vial mode)	Smiths Detection Responder RCI (vial mode)
Price	\$17,485 MSRP, \$15,982 GSA	\$15,000 USLP plus shipping	~\$50,000 MSRP, \$48,500 GSA	\$30,000 (+for library upgrades) \$2,625 communication upgrade (Bluetooth®)
Price includes	<ul style="list-style-type: none"> • Hardware • Standard and right angle sampling heads • Polystyrene reference standard • Laser safety goggles with lens cloth • micro SD card • Hex Key 0.050 • USB cable • Enabler™ Software CD • Operator's Manual • USB Wall Charger 	<ul style="list-style-type: none"> • Hardware • Three sampling tips • Polystyrene reference standard • Laser safety goggles • NuSpec™ Software • Chargers • USB cable • Libraries • 250 sample vials 	<ul style="list-style-type: none"> • Hardware • Pelican case • Polystyrene standard • Chargers • Rechargeable 3.7 V lithium ion battery and disposable OTS Surefire® batteries • Lithium battery charger • Power supply cord with multiple plug adapters • A memory card and reader • Sample vials 	<ul style="list-style-type: none"> • Hardware • Pelican case • (Internal standard) • Laser safety goggles • Sealed data compartment including power port • Battery Charger • USB storage device • Flexible keyboard(USB) • 1 year Standard Warranty • Regional training class for up to 3 people • 100 sample vials, spatula and pipettes
Size (L x D x W)	19 cm x 4.1 cm x 8.6 cm (7½" x 1 5⁄8" x 3 3⁄8") (includes external sampling tip)	13 cm x 3.8 cm x 6.3 cm 5.25" x 1.5" x 2.5"	19 cm x 4 cm x 11 cm 7.6" x 1.75" x 4.2" (includes external sampling tip)	22 cm x 9.9 cm x 19 cm 8.75" x 3.88" x 7.5" (does not include external sampling port)
Weight	430 g (0.95 lb)	397 g (0.88 lb)	816 grams (~1.8 lbs)	3.1 kg (6.9 lbs)
Library size	Not listed	~315 (standard law enforcement)	~8,550	~9,400
Sampling Method	External	External	External & Internal	External & Internal
Software	Enabler (external)	NuSpec (external)	Internal	Internal
Data format	dnu (in evaluation); .spc, .prn (listed in manual)	.dnu, .spc, .prn	.jpg, .spc, .txt, .arb, .lrd	.rar
File Identification	Chronological	Chronological	Chronological by "session" (user-named); results list numerical identifier	Incident, file name, comments
On-instrument data review	No	Yes, by date	Yes, by session	Yes, by incident and file name
Spectral resolution	12 cm ⁻¹	~ 12 to 15 cm ⁻¹	7 to 10.5 cm ⁻¹	12 cm ⁻¹
Spectral range	300 to 2000 cm ⁻¹	300 to 2000 cm ⁻¹	250 to 2875 cm ⁻¹	225 to 2400 cm ⁻¹
Operating temp. range	-20 to 40°C	-20 to 40°C	-20 to 40°C	7 to 50°C
Storage temp. range	not listed	-30 to 60°C	-30 to 60°C	-20 to 80°C