

ICONIS MUS XI



VAKUUMIST

ČASOPIS ZA VAKUUMSKO ZNANOST, TEHNIKO IN TEHNOLOGIJE, VAKUUMSKO
METALURGIJO, TANKE PLASTI, POVRŠINE IN FIZIKO PLAZME

58 let

LJUBLJANA, AVGUST 2017

ISSN 0351-9716

LETNIK 37, ŠT. 1

UDK 533.5.62:539.2:669-982

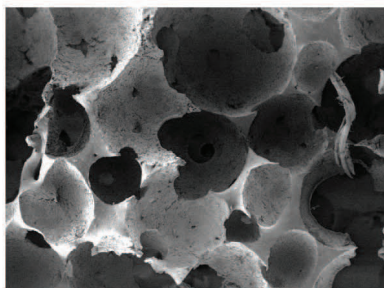


JSM-IT500

SMART FLEXIBLE POWERFUL



Intuitive graphic user interface



Sample: Natural rubber foam
Acc. Voltage: 1 kV

In TouchScope™ JSM-IT500

- Zeromag - Unique feature

Optical and SEM imaging interconnection
Montage

- Live EDS analysis - Unique feature

Seamless SEM & EDS

- One click one picture

Sophisticated AutoFunctions

- Premium chamber

- Integrated data management software

VSEBINA

ČLANKI

Teorija upogiba palice in upogibni preizkus

M. Ambrožič 4

Ramanska spektroskopija in površinsko ojačana ramanska spektroskopija

S. Bošnjak, M. Finšgar 10

IR-spektroskopija za površine in trdne snovi: ATR-IR in bližnja-IR odbojna spektroskopija

S. Bošnjak, M. Finšgar 19

DRUŠTVENE NOVICE

81. tematska delavnica IUUSTA o obdelavi bioloških materialov s plazemsko obdelanimi tekočinami

12.–16. 3. 2017, Rogla, Slovenija

M. Mozetič 24

Društvo je organiziralo 125. sestanek izvršnega odbora mednarodne vakuumske zveze IUUSTA

M. Mozetič 27

Sporočilo za javnost

Pfeiffer Vacuum predstavlja rešitve za preizkušanje netesnosti za različne aplikacije na sejnih *Interpack* in

Control 29

VAKUUMIST

Časopis za vakuumsko znanost, tehniko in tehnologije, vakuumsko metalurgijo, tanke plasti, površine in fiziko plazme

Izid publikacije je finančno podprla Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije iz naslova razpisa za sofinanciranje domačih znanstvenih periodičnih publikacij

Glavni in odgovorni urednik: doc. dr. Miha Čekada

Uredniški odbor: dr. Matjaž Finšgar, dr. Jože Gasperič, prof. dr. Monika Jenko, dr. Stanislav Južnič, prof. dr. Marta Klanjšek Gunde, doc. dr. Janez Kovač, prof. dr. Urška Lavrenčič Štangar, dr. Peter Panjan, mag. Andrej Pregelj, dr. Drago Resnik, doc. dr. Alenka Vesel, prof. dr. Franc Zupanič

Tehnični urednik: Miro Pečar

Lektor: dr. Jože Gasperič

Korektor: dr. Matjaž Finšgar

Oblikovanje naslovnice: Ignac Kofol

Tisk: NONPAREL, d. o. o., Barletova 4z, 1215 Medvode

Naklada: 300 izvodov

Vakuumist on-line: <http://www.dvts.si/arhiv>

Letna naročnina: 30 EUR, za upokoence in študente 25 EUR

ISSN 0351-9716

UDK 533.5.62:539.2:669-982

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Teslova 30

1000 Ljubljana

Tel. (01) 477 66 00

E-pošta: info@dvts.si

Domača stran društva: <http://www.dvts.si>

Številka transakcijskega računa pri NLB: 02083-0014712647

Uredništvo Vakuumista

doc. dr. Miha Čekada

glavni in odgovorni urednik Vakuumista

Institut »Jožef Stefan«

Jamova 39

1000 Ljubljana

e-pošta: miha.cekada@ijs.si

tel.: (01) 477 38 29

faks.: (01) 251 93 85

TEORIJA UPOGIBA PALICE IN UPOGIBNI PREIZKUS

Milan Ambrožič

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Koroška 160, 2000 Maribor

POVZETEK

Odpornost strukturnih materialov proti mehanskim napetostim najlažje merimo s štiritočkovnim upogibnim preizkusom. Pri krhkih materialih moramo biti pri tem pozorni tudi na kakovost površine vzorcev. Enak preizkus pa lahko uporabimo tudi pri merjenju Youngovega modula. Pri kovinah je to precej lahko, saj lahko izdelamo dovolj dolge in tanke kovinske palice, tako da brez težav izmerimo upogib palice na njeni sredini. Pri keramičnih materialih, kjer lahko navadno naredimo le majhne vzorce, pa je merjenje Youngovega modula na takšen način težje izvedljivo. Enačbe pri upogibu palice in napetosti v njej so izpeljane v okviru linearne elastične teorije deformacije telesa.

Ključne besede: upogibni preizkus, mehanska napetost, upogibna trdnost, Youngov modul

The theory of the bending of the stick and the bending test

ABSTRACT

Resistance of structural materials to mechanical stress is most easily measured with the four-point bending test. In the case of brittle materials we must also pay attention to the quality of the surface of test samples. The same test can also be used to measure the material Young's modulus. This is quite easy in the case of metals since sufficiently long and thin sticks can be made, so that the bending of the middle part of the stick can be easily observed. This is not the case for ceramic materials, where only small samples can usually be fabricated, thus the measurement of Young's modulus in this way is more difficult. The equations in regard to bending of the stick and internal stresses are derived in the frame of the linear elastic theory of the deformation of the body.

Keywords: bending test, mechanical stress, bend strength, Young's modulus

1 UVOD

Pri merjenju upogibne trdnosti krhkih materialov uporabljamo tri- ali štiritočkovni upogibni preizkus (na kratko 3T- ali 4T-preizkus), vzorci, ki jih pri tem zlomimo, pa so največkrat palčke s pravokotnim ali okroglim prerezom [1–5]. Značilne upogibne trdnosti tehničnih keramičnih materialov so več sto megapascalov [6, 7]. Za krhke materiale je značilno, da je plastično območje (to je območje mehanskih napetosti, ki povzročijo trajno – neprožno deformacijo, čeprav še ne pride do zloma) praktično zanemarljivo in lahko uporabimo linearno elastično teorijo deformacije telesa vse do zloma [8]. To je ugodno, kar lahko iz geometrije 3T- ali 4T-preizkusa in iz zlomne sile izračunamo napetosti po prostornini vzorca tik pred zlomom z relativno preprostimi enačbami.

Upogibni preizkus se uporablja tudi v serijski proizvodnji za redno kontrolo kakovosti izdelkov. Pri tem so preizkusni vzorci dostikrat kar izdelki sami, ki navadno nimajo preprostih geometrijskih oblik in je

zato izračun napetosti v njih pri obremenitvi neprimeren težji. Razen tega gre pogosto za kompozitne materiale, zaradi česar so manj krhki, to je, plastično območje napetosti se lahko znatno razširi. Kot primer omenimo redno preizkušanje vlaknocementnih valovitih strešnih plošč v podjetju Esal v Anhovem [9]. Ko se plošča pri 3T-preizkusu zlomi, zlomna sila v strogem pomenu ni natančno definirana, ker po zlomu oba kosa plošče še vedno ostaneta skupaj, tudi zaradi vlaken. Razen tega se zlom ne zgodi v trenutku, temveč traja neki kratek čas. Zato morajo imeti merilne naprave natančno programirane in za prikaz ustrezne nominalne zlomne sile.

Upogibni preizkus pa lahko uporabimo tudi za merjenje Youngovega modula snovi. Ustrezne enačbe namreč povezujejo upogibne sile, Youngov modul in dimenzije vzorca z njegovim upogibom na sredini [10]. Ta upogib je zelo odvisen od dolžine vzorca (natančneje, od razmikov med silami na **sliki 3**), zato je merjenje Youngovega modula natančnejše, če lahko izdelamo daljše preizkusne palice, kar je pri kovinah veliko lažje kot pri keramiki.

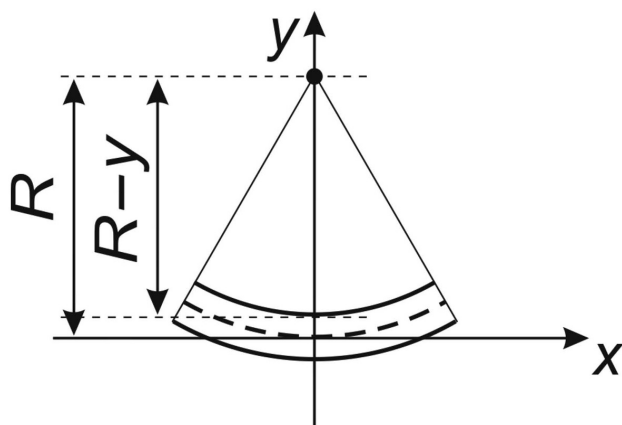
Čeprav je končna enačba za upogibno trdnost, posebno pri vzorcih s pravokotnim ali okroglim prerezom, preprostejša kot enačba za Youngov modul, pa so izmerjene vrednosti trdnosti veliko bolj občutljive za podrobnosti poskusa, kamor spada tudi kakovost površine vzorca na natezni strani med preizkusom. Na primer, ni vseeno, ali je ta površina brušena in polirana ali ne.

2 MATEMATIČNI MODEL

Obravnavamo upogib tanke palice v ravnini (x, y) . Namesto tridimenzionalnega (3D) prikaza geometrije se bomo zaradi jasnosti slik zadovoljili z dvodimenzionalnim (2D) prerezom. Naj bo palica na začetku na osi x in ravna. Njen odmik od osi x označimo z u , ustrezne odvode funkcije $u(x)$ pa s črticami, npr. $u' = du/dx$. Značilni parameter upogiba je krivinski polmer palice $R(x)$, ki se vzdolž palice lahko spreminja:

$$R = \frac{(1 + (u')^2)^{3/2}}{u''} \approx \frac{1}{u''} \quad (1)$$

V preizkusnih razmerah je upogib zelo majhen, zato je majhen tudi odvod: $u' < 1$. Tako lahko enačbo (1) vedno poenostavimo in R izrazimo le z drugim odvodom: $R = 1/u''$. Krivinski polmer izbranega



Slika 1: Upogib odseka palice; s piko je označeno skupno središče krožnih lokov.

kratkega odseka palice pa lahko povežemo tudi z deformacijskim tenzorjem na način, kot prikazuje **slika 1**.

Privzemimo, da je obravnavani dolžinski odsek palice dovolj kratek, da ga lahko po sredini aproksimiramo s krožnim lokom z enotnim krivinskim polmerom R . To je srednja črtkana (nevtralna) črta palice na sliki (dejansko gre za 3D nevtralno ploskev). Ta črta se pri deformaciji palice samo ukrivi in se nič ne podaljša, torej označimo njegovo dolžino kar z l , kolikor je bil dolg ravni odsek tudi na začetku. Drugi loki po debelini palice pa so določeni s koordinato y , kje sekajo os y tudi po deformaciji. Njihovi polmeri $R(y) = R - y$ so večji ali manjši od krivinskega polmera R , odvisno od predznaka y , podobno pa velja tudi za njihove dolžine: $l(y) = l + \Delta l(y)$. Privzamemo, da imajo vsi ti loki enak središčni kot glede na skupno središče, prikazano s piko na sliki. Potem so enaka tudi razmerja dolžin in polmerov lokov: $l(y)/l = R(y)/R$. Zato velja:

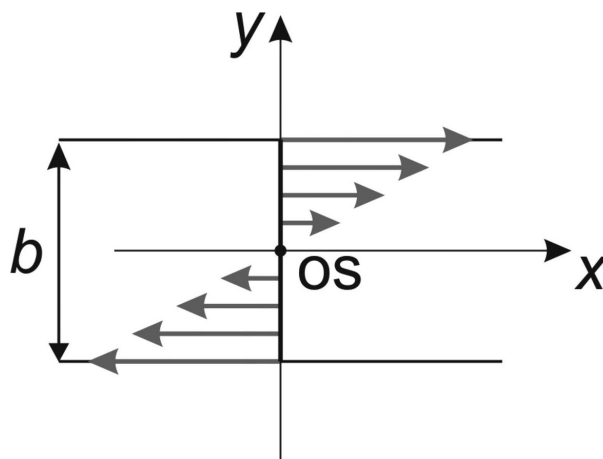
$$e_{xx} = \frac{\Delta l(y)}{l} = -\frac{y}{R} \quad (2)$$

Ker se palica v resnici ne upogne tako močno proč od osi x , kot smo zaradi nazornosti narisali, si mislimo, da gre pretežno samo za raztezke in skrčke palice v smeri osi x , ki pa so odvisni od koordinate y . Zato smo izračunani relativni raztezek označili kot komponento e_{xx} deformacijskega tenzorja [10, 11]. Ustrezno komponento napetostnega tenzorja dobimo po Hookovemu zakonu:

$$\sigma_{xx} = -\frac{E y}{R} \quad (3)$$

Približek, da lahko vse druge komponente napetostnega tenzorja zanemarimo, pri ne prevelikem upogibu palice odlično velja.

Povežimo zdaj upogib palice z zunanji silami in navori. Le-ti so vzrok tudi za notranje napetosti, sile in



Slika 2: Sile na izbrani prerezu palice zaradi upogiba; s piko je označena os s koordinato $y = 0$ pri računu skupnega navora teh sil.

navore. Palica naj ima pravokotni presek s širino a (v smeri osi z , pravokotno na **slika 1**) in debelino b (v smeri osi y). Pri upogibnem preizkusu se krivinski polmer palice spreminja po njeni dolžini, to je, v smeri osi x . Tu pa spet vzemimo le zelo kratek odsek palice pri nekem izbranem x , za katerega lahko privzamemo, da ima en sam krivinski polmer. Obravnavajmo porazdelitev sil na izbrani prerezu palice (**slika 2**).

Čeprav je palica nekoliko ukrivljena, lahko prikažemo njen odsek kot raven, ker so premiki palice v smeri osi y zares majhni. Kot presek mislimo seveda ustrezen pravokotnik s stranicama a in b , ki ga nam na tej 2D-sliki predoči samo odebeljena navpična daljica na osi y . V spodnji polovici palice so napetosti natezne, v zgornji polovici pa tlačne. Glede na simetrijo in na enačbo (3) so delne sile na tanke prečne »trakove« dimenzij a in dy linearno odvisne od koordinate y in so shematsko prikazane s puščicami ustreznih dolžin. Slika prikazuje sile levega dela palice na desni del in zaradi simetrije so te sile očitno v ravnovesju. Niso pa v ravnovesju njihovi navori. Skupni navor (glede na os pri $y = 0$) notranjih sil v palici mora zato uravnovešati zunanji navor M , zato velja enačba:

$$M = \int_{-b/2}^{b/2} y \cdot dF = \int_{-b/2}^{b/2} y \cdot \sigma_{xx} dS \quad (4)$$

Upoštevajmo enačbo (3) za σ_{xx} brez predznaka, integrirajmo po prerezu palice in nazadnje dobimo:

$$M = \frac{E \cdot I}{R} \quad (5)$$

kjer vpeljemo ploščinski vztrajnostni moment palice v splošnem:

$$I = \int y^2 \cdot dS \quad (6)$$

Pri tem moramo meriti koordinato y glede na težišče ploskve. Pri palici s pravokotnim prerezem s stranicama a in b je ploščinski vztrajnostni moment enak:

$$I_p = \frac{ab^3}{12} \quad (7a)$$

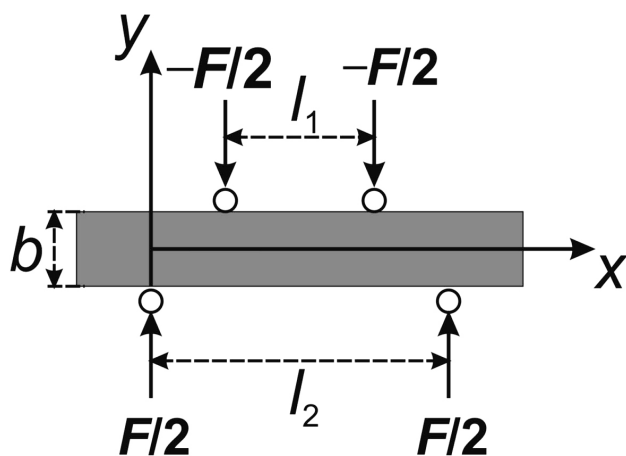
Takoj omenimo, da čeprav smo zaradi nazornosti vzeli pravokotni prerez palice, veljajo vse izpeljane enačbe, razen seveda (7a), tudi za druge oblike prereza, le ustrezni moment I moramo vstaviti vanje. Iz enačbe (6) lahko izpeljemo tudi I za okrogli prerez preizkusne palice, če je polmer kroga r :

$$I_k = \frac{\pi}{4} r^4 \quad (7b)$$

Pri upogibnih preizkusih uporabljajo tako pravokotne kot okrogle palice ali palčke.

Naslednji korak je povezava navora M_x z navpičnimi silami pri upogibnem preizkusu na **sliki 3**, tako da se vzorec na sredini upogne navzdol. Dovolj je obravnavati le 4T-preizkus, saj je 3T-preizkus le njegov poseben primer, ko postane razdalja med prijemališčema notranjih dveh sil po $F/2$ enaka nič, ti dve sili se torej združita pri 3T-preizkusu v eno samo silo F , ki deluje na sredini palice. Prijemališči »notranjega« zornega para sil sta oddaljeni za l_1 , pri »zunanjem« spodnjem paru pa za $l_2 > l_1$. Dolžina palice je navadno precej večja od l_2 , ker zaradi robnih nepravilnosti v porazdelitvi napetosti prijemališči zunanjega para sil ne smeta biti preblizu koncev palice. Sicer pa podatek o dolžini palice za poskus ni pomemben.

Izberimo referenčno točko v vmesnem območju med notranjima silama, $(l_2 - l_1)/2 < x < (l_1 + l_2)/2$. Pri upogibnem navoru M v zvezi z enačbo (5) upoštevamo



Slika 3: Sile na palico pri 4T-preizkusu. Koordinato x pri računu merimo od levega konca palice. Kljub imenu preizkusa sile v resnici ne prijemajo točkovo, temveč linijsko, saj delujejo na vzorec prek valjčkov v prečni smeri (beli krogi).

samo navora obeh sil desno od izbrane točke. Njuna navora kažeta v nasprotnih smereh, zato je skupni navor glede na točko pri izbranem x enak:

$$M = \frac{F}{2} \cdot (l_2 - x) - \frac{F}{2} \cdot \left(\frac{l_1 + l_2}{2} - x \right) = \frac{F(l_2 - l_1)}{4} \quad (8a)$$

Koordinato x merimo od mesta, kjer prijemlje najbolj leva sila. Zanimivo pri enačbi (8a) je, da je v omenjenem območju navor povsod enak. Podobno izračunamo navora za levi del palice, torej nekje med najbolj levima silama, $x < (l_2 - l_1)/2$. Zdaj desno od izbrane točke delujejo tri sile namesto dveh, tako da je ustrezen izraz:

$$M = \frac{F}{2} \cdot (l_2 - x) - \frac{F}{2} \cdot \left(\frac{l_1 + l_2}{2} - x \right) - \frac{F}{2} \cdot \left(\frac{l_2 - l_1}{2} - x \right) = \frac{Fx}{2} \quad (8b)$$

Zaradi simetrije ni treba zapisati še navora za desni del palice. Upogibni preizkus na paličastem vzorcu lahko izvedemo za dva poglobitna namena: 1) merjenje trdnosti materiala, 2) merjenje Youngovega modula E .

Obravnavajmo najprej merjenje (upogibne) trdnosti vzorca, ker so končne enačbe enostavnejše. Tu niti ne potrebujemo enačbe (8b). Če kombiniramo med seboj enačbe (3), (5) in (8a), dobimo izraz za porazdelitev mehanskih napetosti pri 4T-preizkusu za notranji del palice (v zgoraj omenjenem intervalu za koordinato x):

$$\sigma_{xx}(y) = -\frac{F(l_2 - l_1)y}{4I} \quad (9)$$

Ugodno je, da se v enačbi (7) ne pojavi odvisnost od koordinate x . Prav tako ne potrebujemo podatka za Youngov modul in tudi ne izraza za odmike vzorca od osi x .

Privzemimo, da se zlom vzorca začne tam, kjer je natezna (pozitivna) napetost (9) največja: pri pravokotnem prerezu je to pri koordinati $y = -b/2$, pri okroglem pa pri $y = -r$. Pri pravokotnem prerezu upoštevamo še enačbo (7a) pa dobimo zelo znano enačbo za upogibno trdnost:

$$\sigma_u = \frac{3}{2} \cdot \frac{F(l_2 - l_1)}{ab^2} \quad (10a)$$

Za vzorce z okroglim prerezum pa velja:

$$\sigma_u = \frac{F(l_2 - l_1)}{\pi r^2} \quad (10b)$$

Namesto maksimalne napetosti σ_{xx} na levi strani enačbe smo zapisali kar upogibno trdnost vzorca σ_u . Merilna naprava namreč postopoma povečuje silo F , dokler se vzorec ne zlomi. Zato je sila F v enačbah

(10) zlomna sila. Ker pa predpostavljamo, da je upogibna trdnost povsod v vzorcu enaka, je ta upogibna trdnost ravno enaka največji napetosti σ_{xx} spodaj tik pred zlomom.

Opišimo še upogib kot način merjenja Youngovega modula E . Povežemo ga z odmiki palice $u(x)$ v smeri osi y . Torej moramo obliko upognjene palice povezati s silo F . Krivinski polmer R se za dolgo palico v splošnem spreminja s koordinato x . Iz enačb $R = 1/u''$ in $M_x = EI/R$ odpravimo R in dobimo preprosto diferencialno enačbo za u :

$$u'' = \frac{M_x}{EI} \quad (11)$$

Odmike u izračunamo z dvakratnim integriranjem u'' po x , če poznamo odvisnost $M_x(x)$, kot smo navedli v enačbah (8). Samo integriranje enačb je preprosto: za levi del palice je odmik $u(x)$ polinom tretje stopnje, za srednji del pa polinom druge stopnje. Štiri dodatne integracijske konstante pa izračunamo z naslednjimi pogoji:

- $u(0) = 0$
- $u'(l_2/2) = 0$, ker je tam ekstrem
- zveznost u in odvoda u' pri $x = (l_2 - l_1)/2$, kjer se stikata rešitvi za levi in srednji del palice.

Tu nas ne zanima toliko končni izraz za obliko palice, temveč predvsem odmik sredine palice, ker je največji in ga zato najlažje merimo:

$$u(l_2/2) = \frac{F(l_2 - l_1)(2l_2^2 + 2l_1l_2 - l_1^2)}{96EI} \quad (12)$$

Iz te enačbe lahko izračunamo E , potem ko smo izmerili $u(l_2/2)$. Pri merjenju upogibne trdnosti je 4T-preizkus primernejši od 3T-preizkusa, saj so pri 4T-preizkusu napetosti v sredini vzorca, kjer se skoraj vedno zlomi, napetosti bolj homogene kot pri 3T-preizkusu. Pri merjenju E pa raje uporabimo kar 3T-preizkus, $l_1 = 0$, ker je tedaj absolutna vrednost odmika (12) največja:

$$\left|u(l_2/2)\right| = \frac{Fl_2^3}{4Eab^3} \quad (13)$$

Zapisan je le izraz za pravokotno palico, kjer uporabimo še enačbo (7a) za I . Ker je u glede na zgoraj opisano geometrijo negativen, raje zapišemo njegovo absolutno vrednost.

3 PREDNOSTI IN SLABOSTI UPOGIBNEGA PREIZKUSA

Štiritočkovni upogibni preizkus je praktičen in eleganten način merjenja trdnosti, posebno pri krhkih strukturnih keramičnih materialih. Tudi izvesti ga je neprimerno lažje kot npr. direktni natezni preskus z vlečenjem vzorcev. Tudi za merjenje Youngovega

modula kovin je ta način zelo uporaben, saj lahko naredimo dovolj dolge in tanke palice, da pri sili, ki je še v linearnem elastičnem območju, z lahkoto izmerimo odmik sredine palice. Drugače je s keramičnimi vzorci, ki so zaradi tehnologije izdelave omejeni na majhne velikosti. Zanimivo je primerjati enačbo (13) z enačbo (10a) za upogibno trdnost, kjer tudi vzamemo $l_1 = 0$ za 3T-preizkus. S primerjavo enačb lahko odpravimo silo in s tem ocenimo, za koliko se lahko vzorec največ upogne, preden se zlomi (če vnaprej poznamo vsaj približni vrednosti Youngovega modula in upogibne trdnosti). Ustrezna enačba je:

$$\left|u(l_2/2)\right| = \frac{\sigma_u l_2^3}{6Eb} \quad (14)$$

Zelo dobro izdelana tehnična keramika ZrO_2 ima upogibno trdnost največ 1 GPa, Youngov modul pa je okrog 200 GPa. Značilna dolžina, ki jo lahko dosežemo pri keramičnih preizkusnih palčkah, je npr. 5 cm. Razmik med spodnjima valjema mora biti manjši, vzemimo torej $l = 4$ cm. Vzorec ne sme biti pretanek, ker so sicer težave s procesiranjem, npr. s homogenim ulivanjem v kalup. Recimo, da dosežemo kakovostne vzorce z debelino $b = 2$ mm. Pri teh podatkih izračunamo iz (14) odmik 2/3 mm. Vendar ta podatek ne pove vsega. Recimo, da zaradi varnega območja vzamemo pol manjšo silo od lomne sile. Torej je ustrezen odmik 1/3 mm, če je $E = 200$ GPa.

Vendar je stvar v tem, da natančne vrednosti E ne poznamo, merili pa bi ga radi na 5 % natančno (glede na referenčno vrednost 200 GPa). Zaradi obratne sorazmernosti med u in E v (14) so ustrezne razlike odmika u glede na referenčno vrednost 1/3 mm tudi 5 %, absolutne razlike odmikov torej 1/60 mm. To pa ni več tako preprosto in moramo imeti optično pripravo. Pri tem pa smo izbrali optimalne podatke za ZrO_2 . Keramika Al_2O_3 ima navadno pol manjšo trdnost od ZrO_2 , hkrati pa približno dvakrat večji Youngov modul, kar zahteva štirikrat večjo natančnost meritve u .

Torej, upogibni preizkus je zelo uporaben za merjenje trdnosti keramičnih materialov, medtem ko se za merjenje Youngovega modula raje uporabljajo druge tehnike. Ena od njih je z merjenjem hitrosti ultrazvoka v vzorcu, iz tega podatka in iz gostote materiala pa preprosto izračunamo E . Vendar za to potrebujemo ultrazvočni izvir in ustrezno elektronsko opremo. Razen tega pa defekti, npr. pore v zelo porozni keramiki, lahko pomenijo preveliko motnjo za širjenje ultrazvoka skozi vzorec.

Raziskovalci predlagajo tudi različne načine merjenja lomne žilavosti K_c krhkih materialov na osnovi upogibnega preizkusa [12]. Ta količina povezuje trdnost snovi z velikostjo največjih defektov v njej, zato je njena interpretacija bolj zapletena. Gre

za značilne defekte mikroskopskih razsežnosti, ki se jim pri izdelavi materiala ne moremo nikoli povsem izogniti: pore, meje med različnimi kristalnimi fazami, celo majhne razpoke (mikrorazpoke) itd. Zaradi defektov je resnična trdnost σ materiala veliko manjša, navadno za en velikostni red, od teoretične trdnosti σ_t . Le-to ocenjujejo kot $\sigma_t \approx E/15$, saj je Youngov modul E direktno povezan s silami medatomskih vezi. Tu ne bomo poudarjali, ali gre za upogibno trdnost ali kako drugače izmerjeno trdnost, saj bi morale biti vrednosti trdnosti, izmerjenih na različne načine, vsaj v osnovi precej podobne. Torej, čim večja je velikost a največjih defektov v vzorcu, tem manjša je trdnost, groba ocena zanj pa je:

$$\sigma = Y \cdot \frac{K_c}{\sqrt{a}} \quad (15)$$

Enačba (15) izhaja iz Griffithove teorije loma krhkih materialov. Primerna fizikalna enota za K_c je MPa $\cdot$ m^{1/2}. Brezdimenzijska konstanta Y velikostnega reda 1 v enačbi je odvisna od geometrije in vrste defektov.

Najpreprostejši način merjenja K_c je z Vickersovo metodo, hkrati z merjenjem trdote. Pri tej metodi pritisnemo na polirano ravno površino vzorca z znano silo in v pravokotni smeri diamantno 4-strano piramido. Iz velikosti odtisa v površino izračunamo trdoto, če pa iz oglišč 2D prereza na sliki optičnega mikroskopa izhajajo dobro razvidne površinske razpoke, lahko iz njihovih dolžin izračunamo še K_c .

Pri upogibnem preizkusu kot alternativni metodi najprej na tisti strani vzorcev, ki je med preizkusom izpostavljena nateznim napetostim, naredijo zelo ozko podolgovato zarezo, pravokotno na smer nateznih sil. Pri postopnem povečevanju sile pri 4T upogibnem preizkusu se iz dna zareze začne širiti razpoka kot njen podaljšek, njena dolžina pri dani sili in geometrijskih parametrih preizkusa pa je merilo za K_c . Vendar pa je, prvič, izdelava takšne zareze z dobro definiranimi dimenzijami precej zahtevna, pa tudi teoretična interpretacija poskusa je neprimerno kompleksnejša od izpeljave upogibne trdnosti.

V splošnem sta lahko vsaj pri keramiki upogibna trdnost in z njo povezana lomna žilavost v nasprotju z Youngovim modulom pri merjenju z upogibnim preizkusom precej odvisni tudi od površine vzorca, vsaj njegove spodnje strani, ki je izpostavljena nateznim mehanskim napetostim. To je zato, ker pri zlomu razen defektov, porazdeljenih po prostornini vzorca, sodelujejo tudi površinski defekti. Zato se tudi raziskovalci kar naprej sprašujejo o najprimernejših standardih za pripravo vzorcev pred upogibnim preizkusom. Na primer, vprašanje je, ali naj se spodnja površina vzorca polira ali ne. Tudi ostri robovi, na primer pri vzorcih s pravokotnim prereзом, lahko

vplivajo na koncentracijo napetosti v njihovi bližini in s tem učinkovito znižajo upogibno trdnost. Zato so v tem smislu vzorci z okroglim prereзом boljši, po drugi strani pa je njihova slabost v tem, da je največjim nateznim napetostim na spodnji strani vzorca izpostavljena učinkovito manjša prostornina vzorca kot pri vzorcih s pravokotnim prereзом.

Nekateri raziskovalci pri vzorcih s pravokotnim prereзом malo pobrusijo spodnja roba (pozor: ne spodnje površine!), da bi se ognili težavi s koncentracijo napetosti ob robovih. Vendar pa se pojavi vprašanje, ali morebiti s tem v vzorec ne vnesejo še škodljivejših napak, ki nastanejo zaradi brušenja samega. Če odbrusimo znaten del spodnjih dveh robov, npr. pod kotom 45°, moramo upoštevati tudi to, da se v enačbi (8) nekoliko spremeni ploskovni vztrajnostni moment I v primerjavi z vrednostjo (6a). Vpliv obdelave površine vzorcev na njihove mehanske lastnosti je povezan tudi s praktično uporabo, npr. pri dentalni keramiki [13, 14].

Nazadnje omenimo, da ponavljajoči (periodični) upogibni preizkus z veliko ponovitvami (npr. milijon) in z merilno napravo, katere elektronika omogoča sinusno časovno odvisnost sil na vzorec, veliko uporabljajo tudi pri študiju utrujanja materiala [15]. Sicer pa je shema poskusa takšna kot pri navadnem upogibnem preizkusu, kot jo prikazuje **slika 3**. Amplitude teh sil morajo biti tedaj precej manjše od zlomne sile (za kontrolno skupino vzorcev), a navadno istega velikostnega reda. Zato vsaka sinusna perioda prispeva k zelo majhni dodatni poškodbi vzorca, čeprav ga ne zlomi. Takšnemu obremenjevanju vzorcev rečemo periodično utrujanje. Največkrat gre pri meritvi za to, da primerjajo upogibno trdnost vzorcev po končanem periodičnem utrujanju (seveda jih na koncu zares zlomijo, in to kar z isto merilno napravo) z upogibno trdnostjo kontrolnih vzorcev, ki jih pred zlomom ne utrujajo. Končna zlomna sila in izračunana upogibna trdnost se s številom sinusnih period utrujanja zmanjšuje. Mnogo vzorcev pa postane tako poškodovanih, da se zlomijo že med utrujanjem.

4 SKLEP

Tri- ali štiritočkovni upogibni preizkus lahko uporabimo za merjenje več fizikalnih količin, ki podajajo mehanske lastnosti strukturnih materialov. V splošnem je najprimernejši za merjenje (upogibne) trdnosti, saj je bolj praktičen in enostavnejši od drugih metod. V osnovi lahko z njim izmerimo tudi Youngov modul snovi, vendar pa moramo poskrbeti za zanesljivo in natančno meritev upogiba vzorca. Upogibni preizkus pa lahko uporabimo tudi v druge namene, npr. za merjenje lomne žilavosti in za študij

utrujanja materiala s sinusno časovno odvisnostjo mehanskih napetosti v njem.

LITERATURA

- [1] R. Morrell, Handbook of properties of technical & engineering ceramics, Parts 1 and 2, National Physical Laboratory, London, 1989
- [2] C.-H. Hsueh, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 12, 9652–9656
- [3] M. Ambrožič, T. Kosmač, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2007) 5, 1545–1550
- [4] M. Ambrožič, *Vakuumist*, 33 (2013) 2, 4–9
- [5] M. Ambrožič, T. Kosmač, T. Savarin, *Vakuumist*, 35 (2015) 2, 4–9
- [6] K. Tsukuma, K. Ueda, M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) 1, C-4–C-5
- [7] J. D. French, H. M. Chan, M. P. Harmer, G. A. Miller, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 2, 418–423
- [8] D. Kolar, M. Gec, Tehnična keramika, ZRSŠŠ, Ljubljana, 1993
- [9] M. Ambrožič, K. Vidović, *Materiali in tehnologije*, 41 (2007) 4, 179–184
- [10] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Course of Theoretical Physics, 7, Theory of Elasticity, (1958)
- [11] R. Podgornik, Mehanika kontinuov, (2002), dostopno na: www-fl.ijs.si/~rudi/lectures/mk-1.9.pdf
- [12] D. Wan, Y. Bao, J. Peng, Y. Zhou, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (2009), 763–771
- [13] T. Kosmač, Č. Oblak, P. Jevnikar, N. Funduk, L. Marion, *Dental materials*, 15 (1999), 426–433
- [14] T. Kosmač, Č. Oblak, P. Jevnikar, N. Funduk, L. Marion, *Journal of biomedical materials research*, 53 (2000) 4, 304–313
- [15] T. Kosmač, Č. Oblak, P. Jevnikar, *Materiali in tehnologije*, 41 (2007) 5, 237–241

RAMANSKA SPEKTROSKOPIJA IN POVRŠINSKO OJAČANA RAMANSKA SPEKTROSKOPIJA

Selena Bošnjak¹, Matjaž Finšgar²

STROKOVNI ČLANEK

¹Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva ulica 12, 1000 Ljubljana

²Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

POVZETEK

Ramanska spektroskopija je med najpomembnejšimi metodami od 60. let naprej, ko so laserji postali komercialno dostopni. Pri tej metodi vzorec obsevamo z močnim laserskim izvirom vidnega ali bližnjega IR-območja monokromatske svetlobe. Pri tem nastane sipanja žarka, kar izmerimo s spektrometrom. Instrumentacija za sodobno ramansko spektroskopijo je sestavljena iz laserskega izvira, sistema za postavitev vzorca in ustreznim spektrometrom. Ramanska intenziteta je navadno direktno sorazmerna s koncentracijo najbolj aktivne vrste za ramansko sipanje. Površinsko ojačana ramanska spektroskopija (SERS) pa je bila odkrita leta 1977 in od takrat naprej se je njena uporaba eksponentno povečala. SERS je metoda, s katero bistveno ojačamo šibek signal ramanskega sipanja. Prevladujoč dejavnik za večino SERS-procesov je mehanizem elektromagnetne ojačitve, poznamo pa tudi kemijsko ojačitev, ki lahko pripomore k celotni ojačitvi signala. SERS-eksperiment zahteva skrbno izbiro vzorca in optične nastavitve za zagotavljanje največje ojačitve. Metoda je nedestruktivna in uporabna za določanje kemijske identitete in strukturnih informacij iz majhnega števila molekul. Učinkovitost SERS-metode je zelo odvisna od interakcije med adsorbiranimi molekulami in površinsko plazmonskimi nanostrukturami. Pogosto se kot klasična SERS-podlaga uporabljajo zlato, srebro ali baker. SERS-metoda omogoča identifikacijo kemijskih zvrsti in pridobitev strukturnih informacij na mnogih področjih, kot so na primer polimeri, različni materiali na področjih biokemije, katalize in elektrokemije.

Ključne besede: ramanska spektroskopija, SERS, površinska analiza

Raman spectroscopy and surface enhanced Raman spectroscopy

ABSTRACT

Raman spectroscopy has been one of the most important methods since 1960, when lasers become commercially available. In this method, a sample is irradiated with strong laser sources of visible or near-infrared monochromatic light. Laser light is scattered, which is measured by a spectrometer. Instrumentation for modern Raman spectroscopy consists of a laser source, system to illuminate the sample and a suitable spectrometer. Raman intensity is usually directly proportional to the concentration of the most active types of Raman scattering. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) was discovered in 1977 and since then its use has increased significantly. SERS is a method which significantly increases the weak signal of Raman scattering. The main factor for most SERS process is the mechanism of electromagnetic enhancement, but there is also chemical enhancement which can contribute to the overall enhancement of the signal. SERS experiment requires careful assessment of the sample and the optical settings to ensure maximum enhancement. The method is nondestructive and useful for determining the chemical identity and structural information from a small number of molecules. Efficiency of the method is very dependent on the interaction between the adsorbed molecules and the surface plasmonic nanostructures. Often as a classic SERS substrate gold, silver or copper is used. SERS method allows identification of chemical species and obtaining structural information on many areas including polymers, different materials, biochemistry, catalysis and electrochemistry.

Keywords: Raman spectroscopy, SERS, surface analysis

1 UVOD

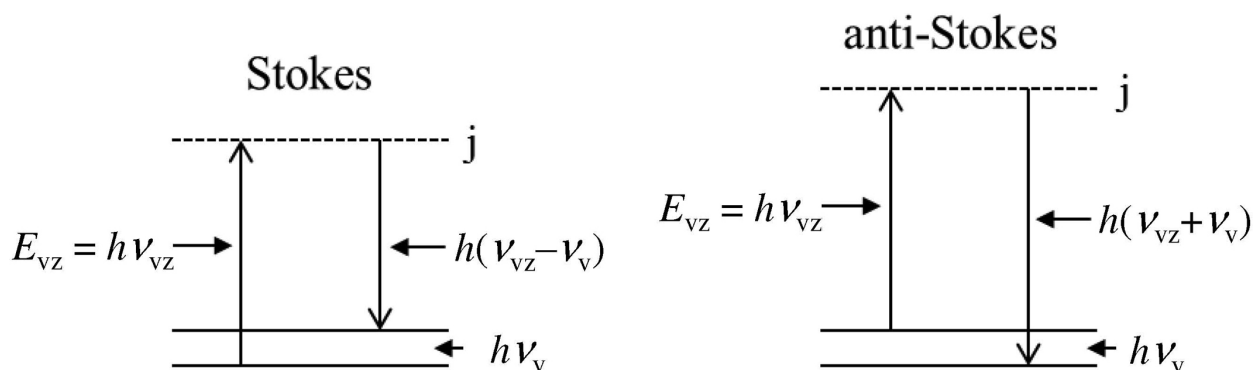
Ramanski fenomen sta odkrila leta 1928 indijska fizika sir Chandrasekhara Venkata Raman in Kariamanickam Srinivasa Krishnan. Leta 1931 je Raman prejel tudi Nobelovo nagrado za fiziko [1, 2]. Neodvisno od tega dela, sta o fenomenu poročala tudi Grigory Landsberg in Leonid Mandelstam [3]. Po drugi strani so fenomen teoretično predvidevali tudi že mnogo prej z uporabo klasičnih, računskih modelov [4].

Čeprav obstajajo velike podobnosti med ramanskim in IR-spektrom, pa obstaja dovolj razlik v funkcionalnih skupinah, ki so IR- ali ramansko aktivne, da si metodi ne konkurirata, ampak dopolnjujeta. Pomembna prednost ramanske spektroskopije pred IR-spektroskopijo je pri uporabi vode kot topila (razloženo spodaj). Po navadi se meritve izvajajo v vidnem ali bližnjem IR-območju, zato se lahko uporabljajo stekleni nosilci ali nosilci iz kremenca. S tem se izognemo delu z natrijevim kloridom ali drugimi, v zračni atmosferi nestabilnimi materiali za nosilce (na primer KBr, ki se uporablja pri IR). Kljub tem prednostim pa ramanska spektroskopija ni bila v intenzivni uporabi, dokler niso postali laserji dostopni v 60. letih, kar je omogočilo precej lažjo pridobitev spektrov. V zadnjih letih je ramanska spektroskopija postala rutinsko orodje zaradi razvoja laserjev, detektorja z diodnim nizom in zaradi razpoložljivosti komercialne instrumentacije ob zmernih stroških [5].

Že leta 1974 [6] pa so posneli tudi prvi ramanski spekter piridina na srebru. Kasneje, leta 1977 [7], se je izkazalo, da gre za metodo površinsko ojačane ramanske spektroskopije (SERS, angl. *surface enhanced Raman spectroscopy*), ki je spodaj podrobneje predstavljena. SERS-metoda deluje na način, da se bistveno poveča signal nizke jakosti tehnike ramanskega sipanja. Je zelo uporabna tehnika za karakterizacijo majhnega števila molekul, vezanih na ali v bližino plazmonskih površin.

2 RAMANSKA SPEKTROSKOPIJA

Ramanski spektri so izmerjeni z obsevanjem vzorca z močnim laserskim izvirom vidnega ali bližnje-IR monokromatskega sevanja. Med obsevanjem je spekter razpršenega sevanja merjen pri določenem kotu (pogosto 90°) z ustreznim spektrometrom. V najboljšem primeru je intenziteta ramanske črte



Slika 1: Primer Stokesovega in anti-Stokesovega pojava

0,001 % intenzitete izvira. Zato se morda zdi težje odkriti in izmeriti ramanske pasove kot pa IR vibracijske pasove [5]. Vendar pa je ramansko razpršeno sevanje v vidnem območju ali v področju bližnjega-IR, za katera so na voljo bolj občutljivi detektorji, podobno enostavno kot merjenje IR-spektrov [5].

2.1 Vzbujanje ramanskih spektrov

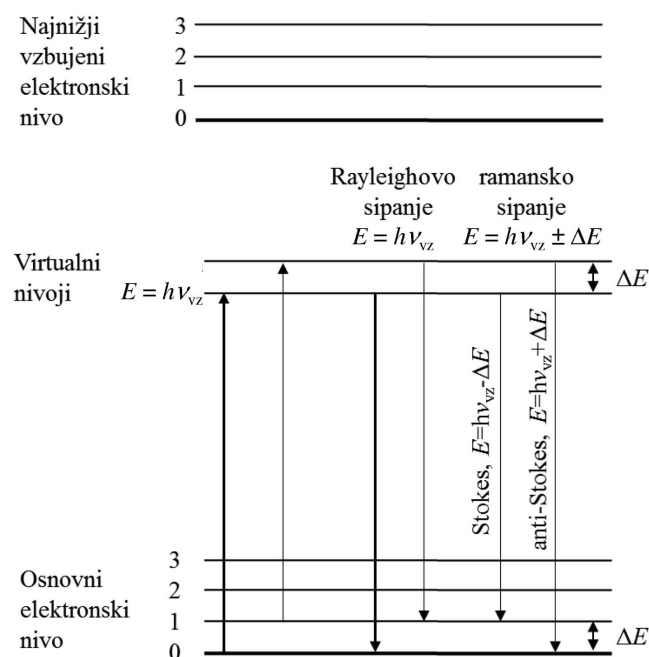
Na **sliki 1** je prikazan primer vzbujanja vzorca z obsevanjem z monokromatsko svetlobo energije $h\nu_{vz}$. Ker je valovna dolžina izvira daleč od absorpcijskega pasu, vzbujanje vsebuje tako imenovano »virtualno stanje« energijskega nivoja j (prekinjena črta na **sliki 1**). Molekula v osnovnem vibracijskem nivoju lahko absorbira foton energije $h\nu_{vz}$ in emitira foton energije $h(\nu_{vz} - \nu_v)$, kot je prikazano na **sliki 1**. Ko ima razpršeno sevanje nižjo frekvenco kot sevanje vzbujanja, govorimo o Stokesovem premiku (Stokesovo sipanje). Molekule v prvem vzbujenem vibracijskem stanju lahko absorbirajo svetlobo in se vzbudijo do virtualnega stanja ter pri relaksaciji proizvedejo ramanski signal energije $h(\nu_{vz} + \nu_v)$. Razpršeno sevanje z višjo frekvenco od izvira sevanja se imenuje anti-Stokesovo sipanje. Elastično sipanje se lahko pojavi tudi z emisijo fotona z enako energijo, kot jo ima vzbujeni foton $h\nu_{vz}$. Razpršeno sevanje z enako frekvenco kot izvir se imenuje Rayleighovo sipanje. Premiki frekvenc neelastičnega razpršenega sevanja $(\nu_{vz} + \nu_v) - \nu_{vz} = \nu_v$ in $(\nu_{vz} - \nu_v) - \nu_{vz} = -\nu_v$ ustrezajo vibracijski frekvenci ν_v [5].

2.2 Mehanizem ramanskega in Rayleighovega sipanja

V ramanski spektroskopiji spektralno vzbujanje navadno izvajamo s sevanjem valovne dolžine, ki je daleč od vseh absorpcijskih pasov analita. Diagram energijskih nivojev, ki je prikazan na **sliki 1**, je razširjen na spodnji **sliki 2** in podaja kvalitativno sliko virov ramanskega in Rayleighovega sipanja [5].

Debelejša puščica na **sliki 2** skrajno levo prikazuje spremembo energije v molekuli, ko pride do interakcije s fotonom izvira. Povečanje energije je enako energiji fotona $h\nu_{vz}$. Prikazan proces na sliki ni kvantiziran, v odvisnosti od frekvence sevanja izvira, je energija molekule lahko katera koli številčna vrednost ali »virtualni nivo« med osnovnim nivojem in najnižjim (prvim) elektronsko vzbujenim stanjem, kot je prikazano na **sliki 2**. Druga, ožja puščica na levi prikazuje vrsto spremembe, ki se pojavi, če je molekula v prvem vibracijskem nivoju osnovnega elektronskega stanja. Pri sobni temperaturi je delež teh molekul majhen. Tako, kot je tudi nakazano s širino puščic na **sliki 2**, je verjetnost za nastanek tega procesa precej majhna.

Srednji set puščic na **sliki 2** prikazuje spremembe, ki jih povzroči Rayleighovo sipanje. Tudi tukaj verjetnost spremembe prikazuje širina puščice. Pri



Slika 2: Razširjen diagram energijskih nivojev

Rayleighovem sipanju se energija ne izgubi zaradi elastičnih trkov med fotoni in molekulo.

Energijske spremembe, ki jih povzročita Stokesove in anti-Stokesove emisije, so prikazane na desni strani na **sliki 2**. Ti dve se razlikujeta od Rayleighovega sevanja s frekvencami, ki ustrezajo $\pm \Delta E$ (razlika energije prvega vibracijskega nivoja in osnovnega stanja $h\nu_v$). Če je vez IR aktivna je energija absorpcije tudi ΔE . Tako sta ramanska frekvenca premika in IR absorpcijska frekvenca enaki.

Stokesova emisija je bolj verjetna kot anti-Stokesova. Zraven tega ima Rayleighovo sipanje bistveno večjo verjetnost za pojav kot ramansko sipanje, ker je najbolj verjeten dogodek prenos energije na molekule v osnovnem stanju in emitiranje svetlobe z vrnitvijo molekule v osnovno stanje. Razmerje med anti-Stokesovo intenziteto in Stokesovo intenziteto se povečuje s temperaturo, ker je pri povišani temperaturi večji del molekul v prvem vibracijsko vzbujenem nivoju [5].

2.3 Valovni model ramanskega in Rayleighovega sipanja

Predvidimo, da ima žarek sevanja izvira frekvenco ν_{vz} in potuje skozi raztopino analita. Električno polje E tega sevanja lahko opišemo z enačbo (1):

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{vz}t) \quad (1)$$

E_0 je amplituda valovanja. Ko električno polje sevanja interagira z elektronskim oblakom vezi analita, se ustvari dipolni moment m po enačbi (2):

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{vz}t) \quad (2)$$

Polarizabilnost vezi je α in pomeni meritev deformacije vezi v električnem polju. Polarizabilnost α se spreminja v odvisnosti od razdalje med jedri po enačbi (3):

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_r) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (3)$$

Kjer je α_0 polarizabilnost vezi v ravnotežni medjederni razdalji r_r in r je medjederna ločitev v določenem trenutku. Sprememba v medjederni ločitvi variira z vibracijsko frekvenco ν_v , kot je podano v enačbi (4):

$$r - r_r = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (4)$$

Največja medjederna ločitev relativno na ravnotežno pozicijo je r_m .

Če vstavimo enačbo (4) v enačbo (3) dobimo:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (5)$$

Nato lahko izrazimo inducirani dipolni moment m z vstavljanjem enačbe (5) v enačbo (2):

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{vz}t) + E_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_{vz}t) \quad (6)$$

Če uporabimo enačbo za razčlenjevanje kotnih funkcij $\cos x \cos y = (\cos(x+y) + \cos(x-y)) / 2$, dobimo naslednjo enačbo:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{vz}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi(\nu_{vz} - \nu_v)t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi(\nu_{vz} + \nu_v)t) \quad (7)$$

Prvi člen v enačbi (7) pomeni Rayleighovo sipanje, ki se zgodi pri frekvenci svetlobe izvira ν_{vz} . Drugi in tretji člen v enačbi (7) pa odgovarjata Stokesovi in anti-Stokesovi frekvenci $\nu_{vz} - \nu_v$ in $\nu_{vz} + \nu_v$. Tukaj je frekvenca svetlobe izvira modulirana z vibracijsko frekvenco vezi. Za ramansko sipanje je potrebna sprememba polarizabilnosti med vibracijo, torej, da je člen $\partial \alpha / \partial r$ večji od nič [5].

Energija premika pri ramanskem eksperimentu je enaka energiji IR absorpcijskih pasovom, vendar pa spektri niso enaki. Lahko pride tudi do tega, da se določeni vrhovi pojavijo na enem spektru, medtem ko se na drugem ne.

Razlike med ramanskimi spektri in IR-spektri niso presenetljive, če upoštevamo, da osnovni mehanizmi, čeprav so odvisni od enakih vibracijskih nivojev, izhajajo iz različnih mehaničnih procesov. IR-absorpcija zahteva, da pride do sprememb v dipolnem momentu ali v porazdelitvi naboja med vibracijami. Šele potem lahko sevanje iste frekvence vpliva na molekulo in jo vzbudi v vzbujeno vibracijsko stanje. Po drugi strani pa sipanje (pri ramanski spektroskopiji) vključuje trenutno deformacijo porazdeljenih elektronov okoli vezi v molekuli, čemur sledi emisija sevanja, ko se vez vrne v osnovno stanje. V svoji deformirani obliki je molekula začasno polarizirana, kar pomeni, da razvije trenutni inducirani dipol, ki izgine z relaksacijo in emisijo svetlobe. Zaradi te temeljne razlike v mehanizmu, se lahko ramanska aktivnost vibracijskega stanja bistveno razlikuje od IR-aktivnosti. Na primer, eno-jedrne molekule dušika, klora ali vodika nimajo dipolnega momenta niti v ravnotežnem položaju niti, ko se raztezajo in vibracije povzročijo spremembo razdalje med jedroma. Tako ne more priti do absorpcije IR-sevanja. Po drugi strani pa se polarizabilnost vezi med dvema atomoma teh molekul spreminja periodično z razteznimi vibracijami, pri čemer dosežejo svoj maksimum polarizabilnosti, ko sta jedri najbolj oddaljeni in minimum, ko sta najbolj skupaj. Ramanski premik ustreza frekvenci teh

vibracijskih načinov. V ramanskem spektru so prekrivanja pasov redka [5].

2.4 Intenziteta normalnih ramanskih pasov

Intenziteta navadnih ramanskih vrhov je odvisna od polarizabilnosti molekule, intenzitete izvira in koncentracije funkcionalne skupine, kot tudi od drugih dejavnikov. V odsotnosti absorpcije moč ramanske emisije narašča s četrto potenco frekvence izvira. Vendar pa se ta prednost le redkokdaj uporabi, saj lahko ultravijolično obsevanje povzroči fotorazpad analita [5].

Ramanska intenziteta je navadno neposredno sorazmerna s koncentracijo najbolj aktivne vrste. V tem pogledu je ramanska spektroskopija bolj podobna fluorescenci kot absorpciji (slednja ima logaritemsko zvezo med koncentracijo in intenziteto prepuščene svetlobe) [5].

3 INSTRUMENT

Instrumentacija za sodobno ramansko spektroskopijo je sestavljena iz laserskega izvira, celice za vzorec in ustreznega spektrometra, kot je prikazano na **sliki 3** [5].

Lasersko sevanje je usmerjeno v celico za vzorec. Separator valovne dolžine se uporablja za izolacijo zelenega spektralnega področja. Detektor fotonov pretvori ramanski signal v sorazmerni električni signal, ki ga nato obdelata računalniški sistem [5].

3.1 Izviri

Izviri, uporabljeni v sodobni ramanski spektroskopiji, so skoraj vedno laserji, saj je njihova visoka intenziteta potrebna za ramansko sipanje zadostne intenzitete, ki ima nizko razmerje signal/šum. Pet najpogostejših laserjev, ki se uporabljajo za ramansko spektroskopijo, so navedeni v **tabeli 1** [5].

Tabela 1: Najpogostejše vrste laserjev [5]

Vrsta laserja	Valovna dolžina [nm]
Ar-ionski	488,0 ali 514,5
Kr-ionski	530,9 ali 647,1
He-Ne	632,8
Diodni	785 ali 830
Nd-YAG	1064

Zato ker intenziteta ramanskega sipanja variira kot četrta potenca frekvence svetlobe izvira (prikazano spodaj na poenostavljeni Albrecht-Hutleyjevi enačbi), imata Ar- in Kr-ionski laser prednost pred drugimi v tabeli, saj emitirata v modrem in zelenem področju vidne svetlobe. Vendar pa izviri tako kratkih valovnih dolžin proizvajajo znatno fluorescenco vzorca in lahko povzročijo fotorazpad vzorca.

$$I_R \propto \frac{(\nu_L - \nu_{\text{vib}})^4}{\nu_e^4} \text{ velja za } \nu_L < \nu_e$$

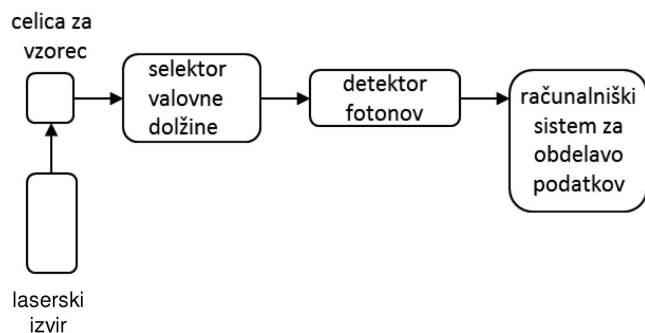
kjer je I_R intenziteta ramanskega sipanja, ν_L frekvenca laserja, ν_{vib} vibracijska frekvenca in ν_e frekvenca prenosa elektrona. [8]

Zadnja dva izvira, navedena v **tabeli 1**, polprevodniški oz. diodni in Nd-YAG laserja, emitirata v bližnje-IR sevanje, zato se vedno bolj pogosto uporabljata kot vir vzbujanja. Bližnji-IR izviri imajo dve veliki prednosti pred laserji kratkih valovnih dolžin. Prva je, da jih je mogoče upravljati pri precej višji moči (do 50 W) brez povzročanja fotorazpada vzorca. Druga je, da nimajo dovolj energije za proizvodnjo velikega števila fluorescenčno vzbujenih elektronskih energijskih stanj v večini molekul. Zato je s temi laserji fluorescenca na splošno veliko manj intenzivna ali pa je sploh ni. Nd-YAG-laser, ki se uporablja pri ramanskih spektrometrih s Fourierovo transformacijo, je zlasti učinkovit pri odpravljanju fluorescence. Tudi diodni oz. polprevodniški laser z dvema črtama pri 785 nm in 830 nm občutno zmanjša fluorescenco v večini primerov.

Tako je treba v ramanski spektroskopiji skrbno izbrati valovno dolžino, s katero bomo vzorec vzbudili. Problema nista le fotorazpad in fluorescenca, ampak tudi absorpcija razpršene ramanske svetlobe zaradi komponent vzorca in nekaterih topil, tako da je potreba po več laserskih izvirih svetlobe z različnimi valovnimi dolžinami [5].

3.2 Celica za vzorec

Ravnanje z vzorci za meritve ramanske spektroskopije je enostavnejše kot z vzorci za meritve IR-spektroskopije, saj se steklo lahko uporablja za okna, leče in druge optične komponente in ni potrebe po uporabi bolj krhkih in manj stabilnih kristaliničnih halogenidov. Zraven tega je laserski vir enostavno



Slika 3: Shema ramanskega spektrometra

koncentriran na majhno površino vzorca in emisije sevanja so učinkovito koncentrirane na vhod spektrometra. Rezultat tega je mogoča analiza zelo majhnih vzorcev [5].

Plinasti vzorci. V steklene cevke premera 1–2 cm in debeline približno 1 mm po navadi uvedemo vzorce v plinastem agregatnem stanju. Lahko jih tudi stisnemo v majhne kapilarne cevke [5].

Tekoči vzorci. Tekočine se lahko shranijo v ampule, steklene cevke ali kapilare. S kapilarno celico je mogoče dobiti spektre tudi z nanolitri vzorca.

Bistvena prednost ravnanja z vzorcem za ramansko spektroskopijo v primerjavi z IR spektroskopije je ta, da je voda šibek razpršilec za ramanski signal, toda močan absorber za IR-sevanje. Tako lahko vodne raztopine preučujemo z ramansko spektroskopijo, z IR spektroskopijo pa v določenih primerih le s težavo. Ta prednost je še posebej pomembna pri bioloških in anorganskih sistemih ter v raziskavah, ki se ukvarjajo z onesnaževanjem vode [5].

Trdni vzorci. Ramanske spektre trdnih vzorcev pogosto dobimo tako, da z vzorcem, zmletim v prah, napolnimo kapilaro. Vzorce polimerov lahko navadno preučimo neposredno brez predobdelave vzorca [5].

Vzorčenje z optičnimi vlakni. Ena izmed pomembnih prednosti ramanske spektroskopije je ta, da je osnova na vidnem ali bližnjem-IR sevanju, ki se lahko prenaša na precejšnje razdalje (100 m ali več) po optičnih vlaknih. **Slika 4** prikazuje razporeditev tipičnega ramanskega instrumenta, ki uporablja sondooptična vlakna. Tukaj je leča objektiva mikroskopa uporabljena za fokus laserskega žarka na enem koncu vlaken. Ta vlakna prinašajo sevanje izvira do vzorca. Vlakna lahko tudi potopimo v tekoče vzorce in jih uporabljamo za osvetljevanje trdnih snovi. S temi sondami je na voljo več komercialnih instrumentov [5].

Optične sonde so se izkazale zelo koristne za pridobivanje ramanskih spektrov na lokacijah daleč stran od mesta vzorca. Primeri vključujejo okolja, kot so

nevarni reaktorji, biološki vzorci, kot so tkiva in arterijske stene ter vzorci iz okolja, kot so podzemne in morske vode [5].

Ramanski mikroskop. Priljubljen pripomoček za ramanski spektrometer je ramanski mikroskop. Prvi razvoji v ramanski mikroskopiji so se začeli v 70. letih. Danes večina izdelovalcev instrumentov ponujajo mikroskope kot dodatek. Pri teh vzorec postavimo na mikroskop, kjer je osvetljen z vidno svetlobo. Po izbiri območja, ki bi si ga radi ogledali, in prilagoditvi ostrine osvetlitveno žarnico ugasimo in vzbujen laserski žarek usmerimo na vzorec. S sodobno optiko lahko z ramanskim mikroskopom pridobimo visoko kakovostne ramanske spektre brez priprave vzorca na piktoграмskih količinah in s 1 μm prostorsko ločljivostjo [5].

3.3 Ramanski spektrometri

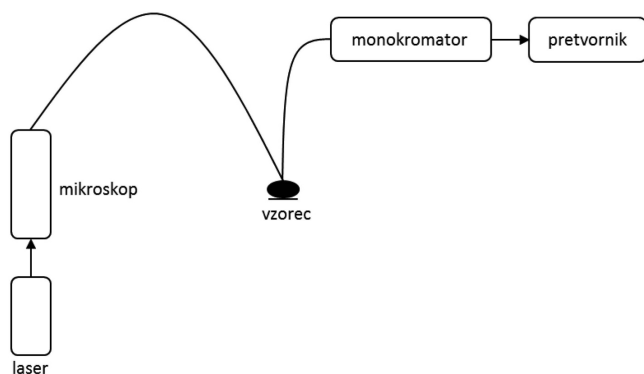
Do začetka 80. let so bili ramanski spektrometri podobno zasnovani in uporabljale so se enake komponente kot pri klasičnih UV-VIS disperznih instrumentih. Večina spektrometrov je imela sisteme z dvojno uklonsko mrežico, da se minimizira vpliv nezaželene svetlobe, ki doseže detektor (fotopomnoževalko). Danes pa se večinoma uporabljajo ramanski spektrometri s Fourierjevo transformacijo z uporabo interferometra in CCD-detektorja (angl. *charge-coupled detector*) [5].

Valovnodisperzni instrumenti. V ramanski spektroskopiji je potrebna visoko kakovostna naprava za separacijo valovne dolžine, da loči relativno šibke ramanske signale od intenzivnega Rayleighovega razpršenega sevanja. Tradicionalni disperzni ramanski spektrometri uporabljajo monokromatorje z dvema ali celo tremi uklonskimi mrežicami v ta namen. Danes se večinoma uporabljajo monokromatorji z holografskimi uklonskimi mrežicami v kombinacijami s filtri.

Instrumenti z monokromatorjem vedno uporabljajo fotopomnoževalke za meritve šibkih intenzitet svetlobe. Novejši ramanski instrumenti so zamenjali monokromatorje z spektrografom in detektorjem na niz diod [5].

Ramanski spektrometri s Fourierjevo transformacijo. Ramanski instrument s Fourierjevo transformacijo (FT-Raman) uporablja Michelsonov interferometer in laser Nd-YAG. Uporaba izvira z valovno dolžino 1064 nm praktično eliminira fluorescenco in fotorazpad vzorcev. Zato so raziskave z instrumentom FT-Raman prikladne za preiskovanje barvil in drugih fluorescenčnih spojin.

Slabost FT-Raman spektrometra je, da se voda absorbira v področju 1000 nm, kar odpove prednost ramanske spektrometrije za vodne raztopine.



Slika 4: Ramanski instrument z uporabo sondooptičnih vlaken

Instrument vsebuje tudi filter za odstranitev valovnih dolžin svetlobe iz laserskega izvira, ki za analizo niso potrebne. Črta Rayleighove razpršenosti je po navadi za šest redov velikosti bolj intenzivna od ramanske črte, zato mora biti intenziteta Rayleighove razpršenosti minimizirana, preden pride po detektorja. Za ta namen se uporabljajo posebni filtri. Ker lahko ramansko sipanje od Nd-YAG-laserja pride pri dolgih valovnih dolžinah, kot so 1700 nm, se fotopomnoževalke in veliko detektorjev z diodnim nizom več ne uporablja. Večina FT-Raman instrumentov raje, kot detektorje, uporablja InGaAs, Ge in druge fotoinduktivne naprave. Te naprave po navadi delujejo pri nizkih temperaturah [5].

4 POVRŠINSKO OJAČANA RAMANSKA SPEKTROSKOPIJA

Izjemne optične lastnosti kovinskih nanodelcev so bile uporabljene za umetniška dela in barvano steklo že v poznoantičnem času brez podrobnega razumevanja objektov v nanometrskem območju. Eden najpomembnejših primerov je rimska čaša Lyncurgus, ki z notranjo osvetlitvijo sveti rdeče [9, 10]. Ta pojav je opisal Michael Faraday, ki je našel povezavo med jakostjo sevanja rdeče-vijolične svetlobe sveže pripravljenih nanodelcev zlata in njihovo velikostjo delcev [11, 12].

Prvi ramanski spektri piridina so bili izmerjeni na srebru leta 1974 [6]. Vendar pa v tem času avtorji niso prepoznali, da so ti spektri posledica nenavadnih, izboljšanih ali novih pojavov. Od njenega odkritja v letu 1977 [2] se je zanimanje in uporaba površinsko ojačane ramanske spektroskopije (SERS, angl. *surface enhanced Raman spectroscopy*) zelo povečala. Področje SERS je močno napredovalo od prvotno opaženega izboljšanja na srebrovi elektrodi do trenutnih aplikacij detekcije nekaj molekul in razširitve na ultravisoki vakuum [13–16]. Na osnovni ravni je SERS-metoda način, da se bistveno poveča signal iz šibke, toda strukturno bogate tehnike ramanskega sipanja. Raziskovalci so poskušali z več metodami ojačati signal ramanskega sipanja, vendar je najpomembnejša ojačitev ramanskega signala s SERS-metodo [17–20]. SERS je izjemna tehnika za karakterizacijo majhnega števila molekul, vezanih na ali v bližino plazmonske površine (razloženo spodaj) [21].

4.1 Ozadje in mehanizem

Po desetletjih razprav je danes splošno sprejeto, da je prevladujoč dejavnik za večino SERS-procesov mehanizem elektromagnetne ojačitve. Rezultat ojačitve je lokalizirana površinska plazmonska resonanca (LSPR, angl. *localized surface plasmon resonance*).

Ta koncentrirana svetloba najraje prodre v vrzeli ali razpoke, ali v plazmonske materiale, ki so po navadi plemenite in kovne kovine (na primer srebro, zlato in baker) z nanoznačilnostmi. Za SERS so najbolj zaželeni ponovljivi in robustni strukture, ki močno ojačajo elektromagnetno polje (razloženo spodaj). Odvisno od strukture nosilnega plazmonskega materiala se elektromagnetna ojačitev za SERS teoretično izračuna za dosego faktorjev $\approx 10^{10}$ – 10^{11} [22]. V večini primerov se faktor ojačitve lahko dobro aproksimira z magnitudo lokaliziranega elektromagnetnega polja do četrte potence [20].

Drugi mehanizem, ki sodeluje pri ojačitvi signala, je kemijska ojačitev, ki prvenstveno vključuje mehanizem za prenos naboja, kjer pride do prenosa naboja med molekulo in kovinskim delom [23]. Teoretično so bili faktorji kemijske ojačitve do 10^3 izračunani z uporabo funkcionalne teorije časa v odvisnosti od gostote za *para*- in *meta*-substituiranega piridina v stiku s srebrom. Avtorji so ugotovili, da so magnitude ojačitve s prenosom naboja specifične za vsako posamezno molekulo [23, 24].

Skupen faktor ojačitve pri SERS-metodi je seštevek mehanizmov elektromagnetne in kemijske ojačitve. Za zelo optimizirane površine, se lahko doseže faktor ojačitve 10^{10} – 10^{11} [25]. Razvoj SERS-podlag z visokim faktorjem ojačitve je še vedno aktivno področje za raziskave tehnike SERS [21].

4.2 SERS-eksperiment

Čeprav izvajanje SERS-eksperimenta zahteva skrbno izbiro vzorca in optične nastavitve za zagotavljanje največje intenzitete signalov in ojačitve, je metoda nedestruktivna in uporabna za določanje kemijske spojine in strukturnih informacij iz majhnega števila molekul.

Prvi parameter, ki ga je treba upoštevati, je izbira primerne podlage za ojačitev. Podlage se strukturno gibljejo od nanopalčk do tridimenzionalnih koloidnih raztopin z nastavljivo plazmotsko resonanco in vrsto dejavnikov za ojačitev. Poleg tega se največja SERS ojačitvena regija niža zelo hitro z razdaljo (r^{-10} za sfere) [20], največja ojačitev pa je nekaj nanometrov do površine podlage.

Naslednji parameter je primeren izvir, ki bo omogočil vzbujanje plazmonske resonance. Poenostavljene teorije SERS predvidevajo največjo ojačitev, ko je laser naravnano na vrh plazmonske resonance. Največji faktorji ojačitve dobimo tudi s premikom (zmanjšanjem) valovne dolžine laserja na plazmotski resonanci; idealen je premik za eno polovico ramanske vibracijske frekvence [26]. Ta najbolj učinkovita ojačitev vodi v najvišji SERS-signal oz. vrh. Tako je maksimalni signal izmerjen, ko je plazmonska

frekvenca naravnana tako, da je rahlo večja od laserske valovne dolžine.

Po vzbujanju plazmsonski resonanci in ustvarjanju SERS-signalov je proces detekcije identičen normalnemu ramanskemu eksperimentu. Uporabljajo se razni filtri, da absorbirajo ali odbijejo Rayleighovo sipanje, medtem ko omogočajo prepustnost za ramanski signal, spektrogram in detektor sta uporabljena za merjenje ramanskega spektra čez celotno spektralno območje. Tako je ramanski sistem enostavno prilagoditi za potrebe SERS [21].

4.3 Plazmsonski materiali

Učinkovitost SERS-metode je zelo odvisna od interakcije med adsorbiranimi molekulami in površino plazmsonskih nanostruktur, pogosto se kot klasični SERS-podlaga uporabljajo zlato, srebro ali baker. Na splošno se zlato in srebro uporabljata pogosteje kot baker zaradi svoje inertnosti v zračni atmosferi. Vse tri kovine imajo LSPR, ki pokriva večino vidnega in bližnjega IR-območja, kjer se tudi izvaja večina ramanskih meritev. V zadnjih 30. letih se raziskovalci trudijo optimizirati strukturo in konfiguracijo podlage za povečanje faktorjev ojačitve. Pred kratkim so si raziskovalci prizadevali tudi za opredelitev novih plazmsonskih materialov [27–29] in različne oblike, ki omogočajo večjo ojačitev SERS.

Napredek je bil dosežen pri razvoju SERS-podlag [30], to vključuje Ag- in Au-nanodelce z različnimi oblikami in s premazi [31], Au delce v SiO₂ ovitku [32], 2D Au nanonize v obliki gob [33], polihedralne mezopore Ag [34], Si-rezine z Ag- ali Au-prevlekami [35], z nanosom atomske plasti (ALD, angl. *atomic layer deposition*), obložene plazmsonske nanodelce [17] in ovoje preko nanosfere (FON, angl. *films over nanosphere*) [26]. Z ALD premazani nanodelci so zanimivi, saj omogočajo določanje odvisnosti daljave za SERS, ščitijo površino nanodelcev, zagotavljajo stabilno temperaturo, omogočajo funkcionalizacijo na nanodelcih in izboljšujejo stabilnost površine za uporabo s femtosekundnimi impulzi [18, 37].

Zraven Ag in Au so bile za plazmsonsko podlago raziskane tudi druge kovine, vključno z alkalijskimi kovinami (Li, Na, K, Rb in Cs), Al, Ga, V, Pt, Rh in kovinskimi zlitinami [29]. Nekateri od teh materialov so zelo reaktivni v zračni atmosferi, zaradi česar je njihova uporaba otežena, vendar pa se z razvojem metodologije, ki bo odpravila to težavo, odpirajo nove možnosti za razvoj kovinskih SERS-podlag.

Poročali so tudi že o novih materialih, kot so grafen [38, 39], polprevodniki, kot na primer TiO₂ [40], in o kvantnih vrhovih [41–43], čeprav ne ustrezajo tradicionalni opredelitvi SERS-podlag. Veliko faktorjev je treba upoštevati pri opredeljevanju materiala za SERS

kot zanesljiv material, ki omogoča veliko ojačitev. Kot prvo je treba zagotoviti, da se plazmsonski resonančni spekter pridobi ločeno od prenosa naboja in absorpcijskih spektrov, ker plazmsonski materiali podpirajo elektromagnetno ojačitev SERS-a, medtem ko vzbujanje preko mehanizma kemijske ojačitve ali prenosa naboja sama po sebi ne povzročita SERS-spektra. Material mora imeti negativno realno komponento dielektrične konstante ϵ' in majhne pozitivne vrednosti imaginarne komponente ϵ'' , da se lahko opiše kot plazmsonski material.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$$

kjer je ϵ' realni del in ϵ'' imaginarni del dielektrične konstante.

Skupine raziskovalcev [38–43] so raziskovale polprevodnike, kvantne pike in grafen kot SERS-podlago. Ugotovili so, da te podlage-vključujejo le kemijsko ojačitev, zahvaljujoč prenosu naboja, resonanco in π - π -interakcije. Ker ni bilo dokazov o elektromagnetni ojačitvi, take podlage lahko dosežejo ojačitev le do faktorja 10³. Napredek so dosegli pri uporabi grafena kot plazmsonskega materiala v IR [44], kar prinaša nove možnosti uporabe grafena v SERS-metodi.

4.4 Uporaba

SERS-metoda omogoča identifikacijo kemijskih zvrsti in pridobitev strukturnih informacij na mnogih področjih vključno s polimeri in znanostjo o materialih, biokemiji [45–47], katalizi in elektrokemiji [48, 49].

UV-SERS. SERS-vzbujanje v ultravijoličnem frekvenčnem območju je relativno neznano območje, vendar je zelo zaželeno, saj bi omogočilo resonančno detekcijo številnih bioloških molekul, vključno s proteini in DNA-bazami. Za večino kovin, vključno s tipičnimi SERS-podlagami, kot sta Ag in Au, najmočnejšo ojačitev najdemo v vidnem ali bližnjem IR-območju. Nekaj skupin raziskovalcev je poskušalo pridobiti spekter UV-SERS [50, 51], toda po navadi z veliko težavami, saj je doseganje ojačitev v UV-območju velik izziv. Vendar pa raziskovalci menijo, da bi imeli potencialno korist od doseganja SERS v »globoki« UV (DUV, angl. *deep UV*). DUV-SERS-tehnika bi bila zelo koristna za preiskovanje bioloških molekul, ki imajo elektronske resonance v tem območju valovnih dolžin [21].

Prvi izziv je najti plazmsonske materiale, ki omogočajo UV površinsko ojačitev. Raziskovalci so obravnavali različne kovine, kot plazmsonske materiale, vključno s Pd/Pt [50, 52], Ru [53, 54], Rh [50, 53, 54], Co [53, 55] in Al [51]. Faktorji ojačitve za te prehodne kovine so reda velikosti $\approx 10^2$, kar je

bistveno manj od faktorjev ojačitve za srebro in zlato v vidnem območju [37, 53].

Dva poskusa sta bila narejena s SERS v DUV, in sicer vzbujanje pri 244 nm na Al–podlagi [51] in na 266 nm na Al, prevlečen s Si [56], pri čemer ima slednji faktor ojačitve ≈ 210 .

Zraven iskanja ustreznih podlag za SERS so tudi drugi izzivi dela v UV, ki vključujejo izogibanje fotorazgradnji vzorca in povečanje učinkovitosti optičnih elementov [21].

5 SKLEP

Ramanska spektroskopija je metoda, ki ima zaradi svoje preprostosti širok spekter uporabe. Vzorci ne potrebujejo nobene posebne predpriprave. Prednost metode je tudi ta, da je voda šibek ramanski sipalec, zato je metoda uporabna tako za preiskave trdnih snovi v vodnih raztopinah kakor tudi za tekočine in vodne raztopine. V primerjavi z IR-spektroskopijo, ki se prav tako uporablja za identifikacijo kemijskih vezi, so ramanske spektralne črte ožje. Toda ramanski spektri so po navadi zelo šibki in le malo energijsko ločeni, zato je največja težava ločevanje elastično in neelastično sipane svetlobe. To je botrovalo pri razvoju bolj naprednih ramanskih metod, med drugim tudi površinsko ojačane ramanske spektroskopije, ki je tudi najpomembnejša metoda za ojačitev ramanskega signala. SERS je izjemna tehnika za karakterizacijo majhnega števila molekul, vezanih na ali v bližino plazmnskih površin.

6 LITERATURA

- [1] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature*, 121 (1928), 501–502
- [2] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, *Intruductory Raman Spectroscopy*, 2. izdaja, *Academic Press*, San Diego, 2003
- [3] G. Landsberg, L. Mandelstam, *Naturwiss.*, 16 (1928), 557–558
- [4] A. Smekal, K. W. F. Kohlrusch, *Naturwiss.*, 16 (1923), 873
- [5] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6. izdaja, *Thomson*, Belmont, 2007
- [6] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, 26 (1974) 2, 163
- [7] D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, 84 (1977) 1, 1
- [8] A. C. Albrecht, M. C. Hutley, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 9, 4438
- [9] S. Becht, S. Ernst, R. Bappert, C. Feldmann, *Chemie Unserer Zeit*, 44 (2010) 1, 14–23
- [10] S. A. Love, B. J. Marquis, C. L. Haynes, *Appl. Spectrosc.*, 62 (2008) 12, 346A–362A
- [11] P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 29, 5480–5486
- [12] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 147 (1857), 145–181
- [13] W. E. Doering, S. M. Nie, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 2, 311–317
- [14] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 40, 6079–6089
- [15] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 10, 2957–2976
- [16] M. Moskovits, *J. Raman Spectrosc.*, 36 (2005) 6–7, 485–496
- [17] A. Campion, P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.*, 27 (1998) 4, 241–250
- [18] J. A. Dieringer, A. D. McFarland, N. C. Shah, D. A. Stuart, A. V. Whitney, C. R. Yonzon, M. A. Young, X. Zhang, R. P. Van Duyne, *Faraday Discuss.*, 132 (2006), 9–26
- [19] C. L. Haynes, A. D. McFarland, R. P. Van Duyne, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 17, 338A–346A
- [20] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shan, R. P. Van Duyne, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 1 (2008), 601–626
- [21] B. Sharma, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, R. P. Van Duyne, *Materials today*, 15 (2012) 1–2, 16–25
- [22] J. P. Camden, J. A. Dieringer, Y. Wang, D. J. Masiello, L. D. Marks, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 38, 12616–12617
- [23] L. Jensen, C. M. Aikens, G. C. Schatz, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 5, 1061–1073
- [24] S. M. Morton, L. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 11, 4090–4098
- [25] R. E. C. Le, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007), 13794–13803
- [26] A. D. McFarland, M. A. Young, J. A. Dieringer, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22, 11279–11285
- [27] A. Boltasseva, H. A. Atwater, *Science*, 331 (2011) 6015, 290–291
- [28] K. M. Kosuda, J. M. Bingham, K. L. Wustholz, R. P. Van Duyne, *Nanostructures and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, *Academic Press*, Oxford, 2011
- [29] R. P. Van Duyne R. P., J. C. Hulteen, D. A. Treichel, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 3, 2101–2115
- [30] M. Fan, G. F. Andrade, A. G. Brolo, *Anal. Chim. Acta*, 693 (2011) 1–2, 7–25
- [31] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang W., Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang; Z. Q. Tian, *Nature*, 464 (2010), 392–395
- [32] K. L. Wustholz, A. I. Henry, J. M. McMahon, R. G. Freeman, N. Valley, M. E. Piotti, M. J. Natan, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 31, 10903–10910
- [33] M. Naya, T. Tani, Y. Tomaru, J. Li, N. Murakami, *Proc. SPIE*, 7032 (2008), 70321Q/1
- [34] J. Fang, S. Liu, Z. Li, *Biomaterials*, 32 (2011) 21, 4877–4884
- [35] U. S. Dinis, F. C. Yaw, A. Agarwal, M. Olivo, *Biosens. Bioelectron.*, 26 (2011) 5, 1987–1992
- [36] K. B. Biggs, J. P. Camden, J. N. Anker, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 16, 4581–4586
- [37] H. Kim, K. M. Kosuda, R. P. Van Duyne, P. C. Stair, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 12, 4820–4844
- [38] X. Ling, L. Xie, Y. Fang, H. Xu, H. Zhang, J. Kong, M. S. Dresselhaus, J. Zhang, Z. Liu, *Nano Lett.*, 10 (2010) 2, 553–561
- [39] C. Qiu, H. Zhou, H. Yang, M. Chen, Y. Guo, L. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 20, 10019–10025
- [40] A. Musumeci, D. Gosztola, T. Schiller, N. M. Dimitrijevic, V. Mujica, D. Martin, T. Rajh, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 17, 6040–6041
- [41] R. Livingstone, X. C. Zhou, M. C. Tamargo, J. R. Lombardi, L. C. Quagliano, F. Jean-Mary, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 41, 17460–17464
- [42] L. G. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 23, 7393–7398
- [43] Y. Wang, J. Zhang, H. Jia, M. Li, J. Zeng, B. Yang, B. Zhao, W. X. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 4, 996–1000
- [44] Z. Fei, G. O. Andreev, W. Bao, L. M. Zhang, A. S. McLeod, C. Wang, M. K. Stewart, Z. Zhao, G. Dominguez, M. Thiemens, M. M. Fogler, M. J. Tauber, A. H. Castro-Neto, C. N. Lau, F. Keilmann, D. N. Basov, *Nano Lett.*, 11 (2011) 11, 4701–4705
- [45] A. El-Ansary, L. M. Faddah, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 3 (2010), 65–76.
- [46] S. D. Hudson, G. Chumanov, *Anal. Bioanal. Chem.*, 394 (2009) 3, 679–686
- [47] R. A. Tripp, R. A. Dluhy, Y. Zhao, *Nano Today*, 3 (2008) 3–4, 31–37
- [48] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, J. R. Heath, *Science*, 306 (2004) 5704, 2055–2056
- [49] M. A. Olson, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.*, 82 (2010) 8, 1569–1574
- [50] L. Cui, D.-Y. Wu, A. Wang, B. Ren, Z.-Q. Tian, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 39, 16588–16595
- [51] T. Dörfer, M. Schmitt, J. Popp, *J. Raman Spectrosc.*, 38 (2007) 11, 1379–1382

- [52] L. Cui, S. Mahajan, R. M. Cole, B. Soares, P.N. Bartlett, J.J. Baumberg, I. P. Hayward, B. Ren, A. E. Russell, Z. Q. Tian, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009), 1023–1026
- [53] X.-F. Lin, B. Ren, Z.-L. Yang, G.-K. Liu, Z. Q. Tian, *J. Raman Spectrosc.*, 36 (2005) 6–7, 606–612
- [54] B. Ren, X.-F. Lin, Z.-L. Yang, G.-K. Liu, R. F. Aroca, B.-W. Mao, Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 32, 9598–9599
- [55] Z.-Q. Tian, Z.-L. Yang, B. Ren, D.-Y. Wu, *Top. Appl. Phys.*, 103 (2006), 125–146
- [56] A. Taguchi, N. Hayazawa, K. Furusawa, H. Ishitobi, S. Kawata, *J. Raman Spectrosc.*, 40 (2009) 9, 1324–1330

IR-SPEKTROSKOPIJA ZA POVRŠINE IN TRDNE SNOVI: ATR-IR IN BLIŽNJA-IR ODOBJNA SPEKTROSKOPIJA

¹Selena Bošnjak, ²Matjaž Finšgar

STROKOVNI ČLANEK

¹Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva ulica 12, 1000 Ljubljana

²Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

POVZETEK

Pogosto imamo opravka z vzorci, ki niso tekoči oz. niso vodna raztopina, zato moramo uporabiti tudi tehnike, primerne vzorcem v drugačnem agregatnem stanju. V tem delu je predstavljena tehnika infrardeče spektroskopije na oslavljen totalni odboj (angl. *attenuated total reflectance*, ATR) in njena uporaba. Spada v srednje področje infrardeče odbojne spektroskopije in je primerna za delo z vzorci, kot so trdne snovi omejene topnosti, in ima zato širok spekter uporabe. Druga primerna tehnika za analizo trdnih vzorcev je bližnja-IR (NIR) odbojna spektroskopija, ki je med najpomembnejšimi orodji za rutinsko kvantitativno določanje komponent v fino mletih trdnih snoveh. Območje spektra se začne pri približno 770 nm in sega vse do 2500 nm. NIR spektralni pasovi so navadno široki in se pogosto prekrivajo, zato le-ti ne omogočajo enostavne povezave s koncentracijo analita. Namesto tega se uporabljajo multivariantne tehnike kalibracije. Velika prednost NIR odbojne metode je hitrost in enostavnost priprave vzorca. Po razvoju metode je analiza trdnih vzorcev za več vrst lahko končana v nekaj minutah.

Ključne besede: trdne snovi, površine, ATR-spektroskopija, bližnja-IR odbojna spektroskopija

IR spectroscopy for surfaces and solids: ATR-IR and NEAR-IR reflectance spectroscopy

ABSTRACT

Often we are dealing with samples that are not aqueous solutions, so we have to use different techniques suitable for a different physical state. Attenuated total reflectance (ATR) spectroscopic technique belongs to the field of medium-infrared reflectance spectroscopy, which is suitable for working with samples such as solids with limited solubility, films, threads, pastes, adhesives, and powders. It has a wide range of applications. Another suitable technique for solid sample analysis is near-infrared (NIR) reflectance spectroscopy, which is one of the most important tools for the routine determination of the components of finely ground solids. The wavelength range of the spectrum is between 770 nm and 2500 nm. NIR spectral bands are usually broad and often overlap, and therefore they do not allow easy correlation with the analyte concentration. Therefore we have to use multivariate calibration technique. The great advantage of the NIR reflectance methods is the speed and simplicity of the sample preparation. After the development of the method, the analysis of solid samples of several types may be completed in a few minutes.

Keywords: solids, surfaces, ATR spectroscopy, near-IR reflectance spectroscopy

1 UVOD

Infrardeče sevanje je pojem, ki označuje elektromagnetno valovanje z valovnimi dolžinami, daljšimi od valovnih dolžin vidne svetlobe. Okoli 500 nm je valovna dolžina, za katero je človeško oko najbolj občutljivo, tj. zelena svetloba. Z večanjem valovne dolžine se odziv manjša do približno 750 nm, ko sevanja s prostim očesom ne zaznamo več. Ta meja je opredeljena kot spodnji rob infrardečega spektra.

IR-spekter lahko razdelimo na več podpodročij, in sicer bližnje IR-področje (NIR, področje 0,75–1,4 μm), kratkovalovno IR-področje (angl. *short wave infrared*, SWIR, področje 1,4–3,0 μm), srednje IR-področje (MidIR, področje 3–8 μm), dolgovalovno IR-področje (angl. *long wavelength infrared*, LWIR, 8–15 μm) in daljno IR-področje (angl. *far infrared*, FIR, področje 15–1000 μm) [1].

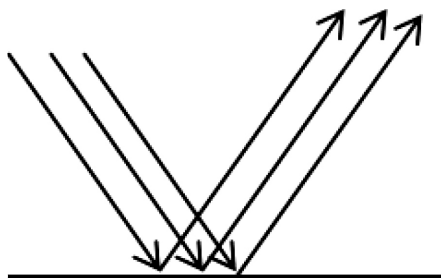
Poznamo dve vrsti tehnik snemanja IR-spektrov. Prve so prepustne tehnike, ki temeljijo na absorpciji IR-sevanja, kjer žarek prehaja skozi vzorec in se pri tem lahko absorbira. Druge vrste tehnik pa so odbojne, ki temeljijo na odboju IR-sevanja, pri čemer se lahko en del sevanja absorbira. Odbojna infrardeča spektroskopija je primerna metoda za številne aplikacije, zlasti za delo s trdnimi vzorci, ki jih je težko analizirati, na primer polimerne tanke plasti in vlakna, živila, gume in kmetijski proizvodi [2–4]. Čeprav odbojni spektri srednjega infrardečega območja niso enaki ustreznim absorpcijskim spektrom, imajo podobnosti v splošnem videzu in posredujejo enake informacije kot absorpcijski spektri. Spektri odbojne IR-spektroskopije se uporabljajo tako za kvalitativno kot tudi za kvantitativno analizo.

Večina proizvajalcev instrumentov ponujajo vmesnike, ki se prilegajo celicam absorpcijskih IR-instrumentov in omogočajo takojšnjo pridobitev odbojnega spektra [5]. Primer odbojne infrardeče spektroskopske tehnike je tehnika oslavljenega totalnega odboja (angl. *attenuated total reflectance*, ATR). Poleg odbojnih tehnik srednjega infrardečega območja pa poznamo tudi odbojne tehnike v bližnjem infrardečem območju. V to spada bližnja-IR odbojna spektroskopija. Splošno je najpomembnejša uporaba NIR-spektroskopije za rutinsko kvantitativno analizo vzorcev, kot so voda, proteini, ogljikovodiki z nizko molekulsko maso in maščobe iz proizvodov kmetijstva, hrane, nafte in kemične industrije.

V tem delu sta predstavljeni tehnika ATR-IR in odbojna tehnika NIR (angl. (angl. *near-IR reflectance spectroscopy*)), ki omogočata analizo trdnih snovi.

2 VRSTE ODOBJA

V IR-spektroskopiji uporabljamo štiri vrste odboja svetlobe: zrcalni odboj (angl. *specular reflectance*), difuzni odboj (angl. *diffuse reflection*), notranji odboj



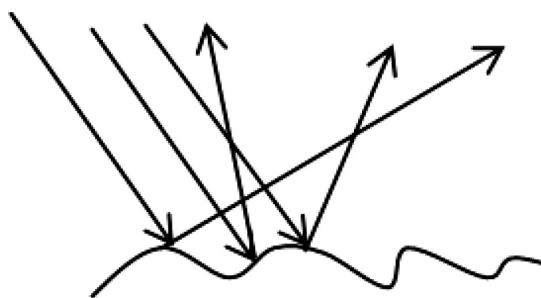
Slika 1: Zrcalni odboj

(angl. *internal reflection*) in oslavljeni totalni odboj (angl. *attenuated total reflectance*, ATR).

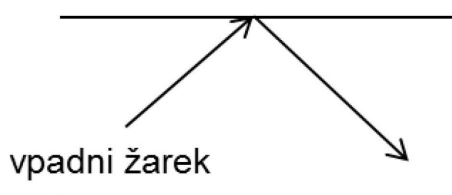
Zrcalni odboj se pojavi, ko je odbojni medij gladka polirana površina – prikazano na **sliki 1**. Tukaj je kót odboja enak vpadnemu kotu svetlobe. Če je površina sestavljena iz IR-absorberja, je relativna intenziteta odboja manjša pri valovnih dolžinah, ki se absorbirajo, kot pa pri tistih, ki se ne absorbirajo. Spektri zrcalnega odboja so uporabni za pregled in karakterizacijo gladkih površin trdnih snovi in trdnih snovi s prevlekami, vendar niso tako pogosto uporabljeni kot spektri difuznega odboja ali ATR [5].

Difuzni odboj se pojavi, ko površina ni popolnoma gladka, tako da se vpadni žarki odbijajo v različne smeri – prikazano na **sliki 2**. Difuzni odboj je zelo primeren za spektre kristaliničnih materialov ali materialov v prahu v srednjem ali bližnjem IR-območju.

Notranji odboj je tisti, pri katerem žarek zadane medij pod večjim kotom, kot je neki kritični kót, ki je normalen za površino. Z večanjem kota vpadnega žarka, se večja delež odbitega žarka do kota, ki se imenuje kritični kót, kjer žarek ne more prehajati in je popolnoma odbit. Kritični kót je tisti, nad katerim se



Slika 2: Difuzni odboj



Slika 3: Notranji odboj

zgodí popoln notranji odboj žarka. Notranji odboj je prikazan na **sliki 3** [5].

3 ATR-SPEKTROSKOPIJA

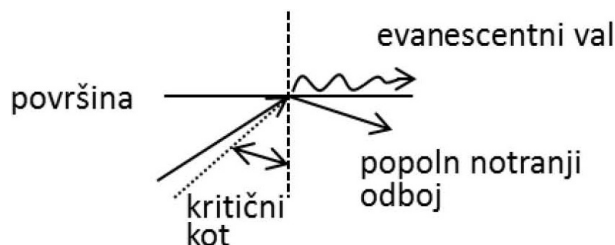
Tehnika ATR je prikladna za pridobitev IR-spektrov zahtevnih vzorcev, kot so trdne snovi omejene topnosti, tanke plasti, niti, paste, lepila in praški [2–5].

3.1 Princip delovanja tehnike ATR

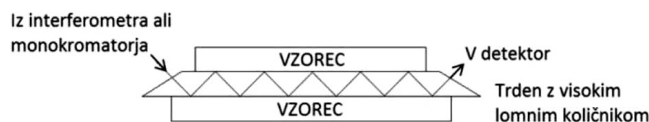
Ko žarek svetlobe preide iz optično gostejšega medija (kristal) v optično redkejši medij (vzorec), nastane odboj. Pri vpadnih kotih, večjih od kritičnega kota, nastane celo popoln odboj. Dokazano je, tako teoretično kot tudi eksperimentalno, da preden se žarek odbije, prodre za del valovne dolžine globoko v vzorec, ki selektivno absorbira IR-sevanje. Globina penetracije žarka je odvisna od valovne dolžine, lomnega količnika dveh materialov in kota žarka glede na podlago. Del žarka, ki prodre, imenujemo evanescentni val, ki je prikazan na **sliki 4**. Pri valovnih dolžinah, kjer redkejši medij absorbira evanescentno svetlobo, se pojavi oslavljenost žarka, kar poznamo kot oslavljeni totalni odboj ali ATR. Nastali ATR-spekter je podoben navadnemu absorpcijskemu IR-spektru z nekaterimi razlikami [5].

3.2 Instrument

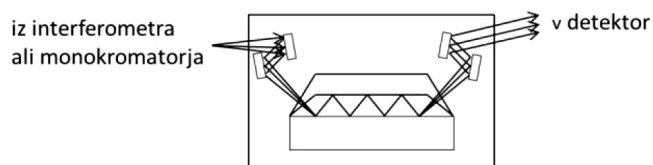
Slika 5 prikazuje napravo za meritev ATR. Kot je razvidno s slike, se vzorec (v tem primeru trden) namesti na nasprotni strani prozornega kristalnega materiala z visokim lomnim količnikom, za kar se uporabljajo kristali KRS-5 (talijev bromojodid), AgCl, germanij, silicij in diamant. Z ustrezno prilagoditvijo vpadnega kota se svetloba večkrat odbije (v tem primeru) pred prehodom iz kristala na detektor. Absorpcija in atenuacija (oslavljenost) potekata pri vsakem od teh odbojev svetlobe. Pri ATR-tehniki je



Slika 4: Shematski prikaz ATR-odboja



Slika 5: Naprava za meritev ATR [5]



Slika 6: Optični diagram adapterja [5]

pomembno, da se svetloba od vzorca odbije vsaj enkrat. Število odbojev se lahko regulira s kotom vpadne svetlobe.

Slika 6 prikazuje optični diagram adapterja, ki ustreza celicam večine IR-spektrofotometrov in omogoča meritve ATR. Na voljo pa so tudi celice za tekoče vzorce.

3.3 ATR-spektri

ATR-spektri so podobni, vendar ne enaki, kot navadni absorpcijski IR-spektri. Na splošno se relativna intenziteta za enak material razlikuje, čeprav je opaziti enaka področja vrhov.

Pri ATR-spektru je absorbanca, čeprav je odvisna od vpadnega kota, neodvisna od debeline vzorca, saj svetloba prehaja le nekaj mikrometrov ali manj v vzorec. Učinkovita globina penetracije d_p je odvisna od valovne dolžine žarka, lomnega količnika kristala in vzorca ter od kota žarka. Globino penetracije lahko izračunamo po naslednji enačbi:

$$d_p = \frac{\lambda_{\text{kristal}}}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{\eta_{\text{vzorec}}}{\eta_{\text{kristal}}} \right)^2}}$$

V enačbi λ_{kristal} označuje valovno dolžino v kristalu $\lambda/\eta_{\text{kristal}}$, θ vpadni kot ter η_{vzorec} in η_{kristal} lomni količnik kristala in vzorca.

Pozorni moramo biti, da se dejanska globina penetracije lahko spremeni s spremembo uporabljenega kristala, vpadnega kota ali obojega hkrati. Mogoče je tudi, da s tehniko ATR-spektroskopije pridobimo globinski profil površine. V praksi lahko z multireflekcijskim kristalom pod kotom 45° analiziramo večino rutinskih vzorcev [5].

Med glavnimi prednostmi ATR-spektroskopije je ta, da zlahka izmerimo absorpcijske spektre na različnih tipih vzorcev z minimalno predpripravo. Niti, preje, tkanine in vlakna se lahko raziščejo s pritiskom vzorca na gost kristal. Enako je mogoče ravnati s pastami, praški in suspenzijami. ATR-spektroskopijo lahko uporabimo za številne snovi, kot so tudi polimeri, gume in druge trdne snovi.

Spektri, izmerjeni z metodo ATR, se lahko razlikujejo od absorpcijskih IR-spektrov zaradi izkriv-

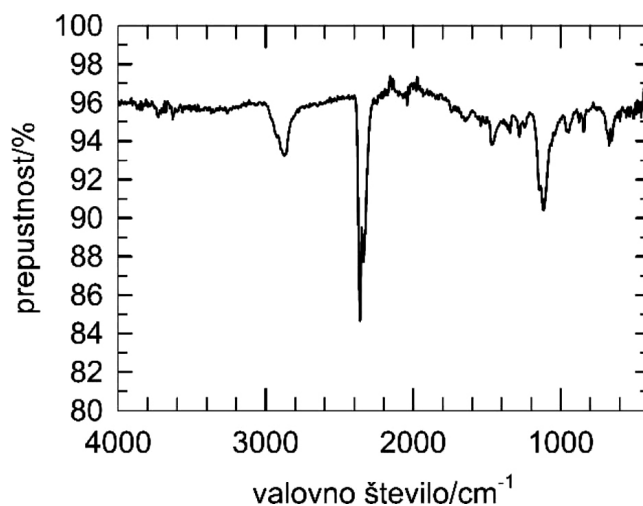
ljanja, ki se pojavlja ob močnih absorpcijskih območjih, kjer se lomni količnik v vzorcu hitro spreminja. Prav tako lahko tudi orientacija vzorca glede na ATR-kristal vpliva na obliko pasov v spektru in intenziteto oz. višino vrha. Navadno je intenziteta oz. višina vrha v ATR proporcionalna koncentraciji, tako da se lahko pridobijo kvantitativne informacije analita [5].

3.4 Primeri uporabe ATR-FTIR

Tehnika ATR-FTIR (FTIR – angl. *Fourier transform infrared spectroscopy*) je zelo primerna za analizo površin vzorcev, katerih predpriprava ni potrebna, in analizo kompleksnih trdnih snovi. Je nedestruktivna metoda in se izkaže za uporabno tudi pri vzorcih, ki premočno absorbirajo ali pa so predebili za analizo s prepustno IR-tehniko.

Na primer, Ivanovski s sod. [6] je preiskoval več vzorcev ploščatega natrij-kalcijevega silikatnega stekla s tehniko FTIR-ATR. Raziskovalci so opravili raziskave in dobili spektre zrcalnega odboja, rezultate analize disperzije in odbojne spektre. Vsi ti dobljeni rezultati so kazali na izotropnost vzorcev. Po drugi strani pa je spekter, pridobljen s tehniko FTIR-ATR, kazal na anizotropno strukturo na površini vzorca, kar priča o pomembnosti ATR-spektrov.

Kamatchia s sod. [7] je ATR-FTIR spektroskopijo uporabil za analizo človeškega lasu. Namesto analiziranja krvi za ugotavljanje diabetesa so uporabili las, ki so ga analizirali s FTIR-ATR-tehniko. Najpomembnejše sestavine las so vlaknaste beljakovine (keratini), melanin, glikogen in maščobe. Lasni mešički se nahajajo 3–4 mm pod površino kože in so obdani z bogatim sistemom krvnih kapilar. V tej študiji so raziskovalci ocenili učinkovitost metformin-hidroklorida za zdravljenje diabetesa z uporabo FTIR-ATR spektroskopije tako, da so bolnikom odvzeli vzorec las



Slika 7: ATR-FTIR-spekter toliltriazola na Cu

pred zdravljenjem z zdravilom metforminom in po njem. Spektri vzorcev las bolnikov z diabetesom so bili izmerjeni v srednjem IR-območju, 2,5–22 μm oz. od 4000–450 cm^{-1} . Ugotovili so, da se vrednosti absorpcije nekaterih biomolekul, kot so proteini, maščobe in glukoza, razlikujejo pred zdravljenjem in po njem [7].

Kot zadnji primer je na **sliki 7** prikazan ATR-FTIR spekter čistega bakra, ki je bil potopljen v raztopino 1 mM toliltriazola in 3 % NaCl (izmerjen v Laboratoriju za analizo kemijo in industrijsko analizo, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru). Ta komponenta se je adsorbirala na površino bakra.

4 NIR ODOBJNA SPEKTROSKOPIJA

NIR območje spektra se začne pri zgornjem koncu valovnih dolžin vidnega območja pri približno 770 nm in sega vse do 2500 nm (od valovnih števil 13.000 cm^{-1} do 4000 cm^{-1}) [8]. Absorpcijski trakovi v tem območju so višji harmonični toni (angl. *overtone*s) ali kombinacije temeljnih razteznih vibracij, ki se pojavljajo v območju od 3000 cm^{-1} do 1700 cm^{-1} . Vezi, ki so navadno analizirane, so C–H, N–H in O–H. Ker so v območjih višji harmonični toni ali kombinacije, so njihove molarne absorptivnosti nizke in meje zaznavnosti okoli 0,1 %.

Najpomembnejša uporaba NIR-svetlobe v spektroskopiji je rutinska kvantitativna analiza vzorcev. Spodaj je predstavljena bližnja-IR odbojna spektroskopska tehnika (angl. *near-IR reflectance spectroscopy*), ki je primerna za analizo trdnih snovi [6].

NIR odbojna spektroskopija je postala med najpomembnejšimi orodji za rutinsko kvantitativno določanje komponent v fino mletih trdnih snoveh. Najbolj razširjena uporaba te tehnike je za določanje proteinov, vlage, škroba, olja, lipidov in celuloze v kmetijskih pridelkih, kot so žita in oljna semena. Na primer, leta 1984 je bilo ocenjeno, da je 80–90 % vsega kanadskega žita analiziranega z NIR odbojno spektroskopijo. V primeru uporabe katere druge analizne tehnike, bi bili stroški mnogo višji [9].

V NIR odbojni spektroskopiji se fino zmlet trden vzorec obseva z enim ali več ozkimi trakovi svetlobe v območju valovnih dolžin od 1 μm do 2,5 μm ali valovnih števil od 10.000 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Nastane difuzni odboj, pri čemer svetloba penetrira v površinsko plast delcev in vzbuja vibracije molekule analita, kar povzroči razpršitev žarka v vse smeri. Tako pridobimo spekter odbojnosti, ki je odvisen od sestave vzorca [5]. V nekatere instrumente vgrajujejo tudi interferenčne filtre, ki zagotavljajo ozke trakove svetlobe. Drugi so opremljeni z monokromatorji na

uklonsko mrežico. Navadno se meritve odbojnosti merijo pri dveh ali več valovnih dolžinah za analit.

Velika prednost NIR odbojne metode je hitrost in enostavnost priprave vzorca. Po razvoju metode je analiza trdnih vzorcev za več vrst lahko končana v nekaj minutah. Slabosti NIR odbojne metode pa so nerobustnost in kompleksnost postavitve modela [10].

4.1 Obdelava podatkov v NIR-spektroskopiji

NIR spektralni trakovi so navadno široki in se pogosto prekrivajo. Le redko obstajajo čisti spektralni trakovi, ki omogočajo enostavno korelacijo s koncentracijo analita. Namesto tega se uporabljajo multivariatne tehnike kalibracije [11, 12]. Najpogostejše se uporabljajo metoda najmanjših kvadratov, regresija glavnih osi (PCR) in umetne nevronske mreže. Takšna kalibracija vključuje razvoj kalibracijskega modela s pridobitvijo rezultatov o »nizu usposabljanja«, ki vključuje čim več mogočih pogojev, ki vplivajo na vzorce [13, 14].

Proizvajalci NIR-instrumentov vključujejo programske pakete za razvoj kalibracije modelov. Poleg tega je tudi na voljo programska oprema za multivariatne kalibracije.

4.2 Primer uporabe NIR odbojne spektroskopije

NIR odbojna spektroskopija je nedestruktivna in hitra tehnika, ki se uporablja predvsem na področju analize kvalitete živil.

Na primer raziskovalci so razvili posebno kalibracijo z NIR odbojno spektroskopijo. Posneli so spektre fekalij za oceno ravni koncentrata dopolnil na osnovi žit, ki so jih dajali kravam molznicam med laktacijo na planinskih pašnikih v poletnih mesecih. Vzorce fekalij so uporabili kot analizne matrice, saj je odvzem enostaven in ne invaziven do živali. Skupno 153 posameznih fekalnih vzorcev so zbrali na 28 planinskih kmetijah, ki so v italijanskih gorah. Ugotovljena je bila povprečna količina koncentrata, zagotovljenega kravam v obdobju laktacije na vsaki kmetiji in primerjana z zakonsko določeno. Na posušenem in zmletem blatu krav so naredili kemijsko analizo in blato izmerili z NIR odbojno spektroskopijo v območju med 1 μm in 2,5 μm . To kalibracijo so predlagali kot hitro in rutinsko orodje za oceno ravni koncentrata dopolnil na osnovi žita [15].

NIR odbojno spektroskopijo so med drugim uporabili tudi za merjenje in merilni nadzor kvalitete prehranske rastline pelin. Ugotovili so, da NIR odbojna spektroskopija daje hitro in neinvazivno orodje za določanje kvalitete prehranskega pelina [16].

5 SKLEP

Tako tehnika ATR kot tudi NIR odbojna spektroskopija sta uporabni za analizo površin in trdnih snovi. Obe tehniki imata prednost enostavne priprave vzorcev. Pri ATR je navadno intenziteta sorazmerna koncentraciji in s tem pridobimo kvantitativne informacije o vzorcu, medtem ko pri uporabi NIR svetlobe dobimo široke in prekrivajoče spektralne trake, ki ne omogočajo enostavne korelacije s koncentracijo analita, ampak moramo uporabiti multivariatne tehnike kalibracije.

6 LITERATURA

- [1] J. Byrnes, *Unexploded Ordnance Detection and Mitigation*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Springer Netherlands, 2009
- [2] F. M. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, New York, Wiley, 1998
- [3] G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy*, New York, Springer, 1969
- [4] N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, New York: Wiley, 1967
- [5] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6. izdaja, Belmont, Thomson, 2007
- [6] V. Ivanovski, T. G. Mayerhofer, A. Kriltz, J. Popp, *Spectrochim. Acta A*, 173 (2017), 608–617
- [7] S. Kamatchia, S. Gunasekaranb, E. Sailathaa, R. M. Pavithra, *J. Pharmaceut. Biomed.*, 136 (2017), 10–13
- [8] D. A. Burns, E. W. Ciurczak, *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 2. izdaja, New York, Marcel Dekker, 2001
- [9] S. A. Borman, *Anal. Chem.*, 56 (1984), 933A–934A
- [10] A. Ferlan, *Vrednotenje vpliva izbranih procesnih parametrov na sproščanje modelne učinkovine iz hidrofilnih ogrodnih tablet*, magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, 2008
- [11] K. R. Beebe, R. J. Pell, M. B. Seasholtz, *Chemometrics: A practical Guide*, 5. poglavje, New York, Wiley, 1998
- [12] T. Naes, *Multivariate Calibration*, New York, Wiley, 1989
- [13] M. A. Arnold, J. J. Burmeister, G. W. Small, *Anal. Chem.*, 70 (1998), 1773–1781
- [14] L. Zhang, G. W. Small, M.–A. Arnold, *Anal. Chem.*, 75 (2003), 5905–5915
- [15] M. Ottavian, E. Franceschin, E. Signorin, S. Segato, P. Berzaghi, B. Contiero, G. Cozzi, *Anim. Feed Sci. Tech.*, 202 (2015), 100–105
- [16] P. J. Olsoy, T. C. Griggs, A. C. Ulappa, K. Gehlken, L. A. Shipley, G. E. Shewmaker, J. Sorensen Forbey, *J. Arid Environ.*, 134 (2016), 125–131

DRUŠTVENE NOVICE

81. TEMATSKA DELAVNICA IUUSTA O OBDELAVI BIOLOŠKIH MATERIALOV S PLAZEMSKO OBDELANIMI TEKOČINAMI

12.–16. 3. 2017, Rogla, Slovenija

Med pomembnejše aktivnosti mednarodne vakuumske zveze IUUSTA, katere polnopravni član je tudi Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, spada organizacija tematskih delavnic. Gre za znanstvena srečanja, katerih namen je razsvetlitev sodobnih usmeritev na nekaterih ožjih znanstvenih področjih, ki jih obsega mednarodna zveza. V vsakem triletnem obdobju zveza organizira okoli deset tematskih delavnic v različnih državah. V preteklih dveh letih je zveza organizirala naslednje delavnice:

- »Ultra low emittance light source vacuum systems«, Hsinchu, Tajvan, 24.–28. 10. 2016
- »Surface processes, gas dynamic and vacuum technology of cryogenic vacuum systems«, Fukuoka, Japonska, 17.–21. 8. 2016
- »Structure of ultra thin films of oxides on metal surfaces«, Ávila, Španija, 27. 6.–1. 7. 2016
- »New horizons in oxynitride thin films: from synthesis to applications«, Braga, Portugalska, 5.–9. 10. 2015
- »Sheath phenomena in plasma processing of advanced materials«, Cerklje na Gorenjskem, Slovenija, 19.–23. 1. 2015

Namen tovrstnih srečanj je predvsem razprava o sodobnih usmeritvah v znanstvenih nišah, ki obetajo pomembne prebojne rezultate v bodočnosti. Srečanja značilno potekajo v odročnem hotelu, kar omogoča optimalen izkoristek časa za razprave. Organizacijski odbor na srečanje povabi 10–20 izbranih vodilnih znanstvenikov na določenem znanstvenem področju. Program vsebuje klasična predavanja, na katerih vabljeni predavatelji predstavijo še neobjavljene rezultate svojih raziskav, okrogle mize, ki so namenjene formalnim razpravam o usmeritvah na specifičnih znanstvenih področjih, in neformalne razprave, ki potekajo značilno ob večerih. Srečanj se lahko udeležijo tudi drugi zainteresirani raziskovalci in študentje, ki lahko predstavijo svoje rezultate v obliki kratkih govornih predstavitev ali posterjev. Za našo tematsko delavnico je založba Springer prispevala dve nagradi za najboljši predstavitvi mlajših raziskovalcev po mnenju znanstvenega odbora konference.

Srečanje na Rogli z angleškim nazivom »IUUSTA workshop on response of biological materials to plasma treated medium« smo organizirali s ciljem razsvetlitve nekaterih vidikov uporabe plazemsko

obdelanih tekočih medijev v biologiji, medicini in kmetijstvu. Gre za atraktivna novejša področja uporabe plinske plazme, ki imajo velik potencial za obdelavo bioloških materialov od posameznih celic do tkiv, organov, semen in rastlin. Na srečanje smo povabili štiri plenarne predavatelje z različnih kontinentov, ki so predstavili naslednje tematike:

- Masaru Hori, Nagoya University, Japonska: »Diagnostics and control of interaction of plasma with culture medium toward a future medical treatment«
- David Ruzic, University of Illinois, ZDA: »Effect of microwave-plasma activated medium on commercial corn and soybean germination«
- Deborah O'Connell, York University, Velika Britanija: »Plasma-liquid interactions: the origin of species and influence of organic molecules«
- Anton Stampfl, ANSTO, Sydney, Avstralija: »Creating living nano-bio hybrids via synchrotron white-beam radiolysis«

Za vabljenе predavatelje smo izbrali raziskovalce, ki so značilno vodje večjih raziskovalnih skupin. Vabljeni predavatelji so prišli iz desetih različnih držav: Timo Gans (Velika Britanija), Vojko Flis (Slovenija), Makoto Sekine (Japonska), Janez Kovač (Slovenija), Eva Kovačević (Francija), Jaeho Kim (Japonska), Boban Mugoša (Črna gora), Slobodan Milošević (Hrvaška), Petr Špatenka (Češka), Tomislava Vukušić (Hrvaška), Kinga Kutasi (Madžarska), Holger Kersten (Nemčija), James Walsh (Velika Britanija), Martina Modic (Slovenija), Zoran Petrović (Srbija), Thomas Elschner (Nemčija), Zoran Vratnica (Črna gora).

Poleg predavanj in posterjev smo organizirali tudi vodene razprave o naslednjih sodobnih vidikih uporabe plinske plazme:

- Obdelava rakastih tkiv s plazemsko aktiviranimi tekočinami
- Obdelava semen, čebulic in strokov za boljše kaljenje
- Plazemska obdelava tekočin za izdelavo gnojil
- Plazemske tehnologije za kardiovaskularne vsadke

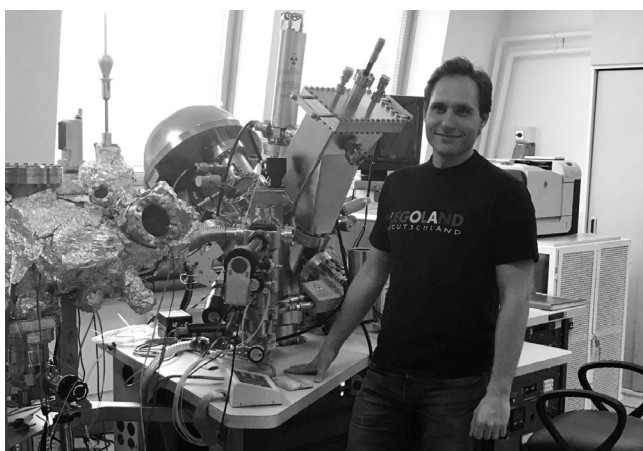
Tematska delavnica je potekala v delovnem, a sproščenem ozračju. Udeleženci so živahno razpravljali o predstavljenih rezultatih, dotaknili pa so se tudi

nekaterih dilem in paradoksov, kot na primer neskladnost rezultatov podobnih raziskav, ki so bile opravljene v različnih laboratorijih, ovir pri vpeljavi plazemskih tehnologij v medicinsko prakso in konservativni miselnosti potencialnih kmetijskih uporabnikov. Znanstveno organizacijo tematske delavnice je prevzel podpredsednik DVTS, prof. dr. Miran Mozetič, za organizacijo pa je zgledno skrbel mlajši član DVTS dr. Gregor Primc.

Prof. dr. Miran Mozetič



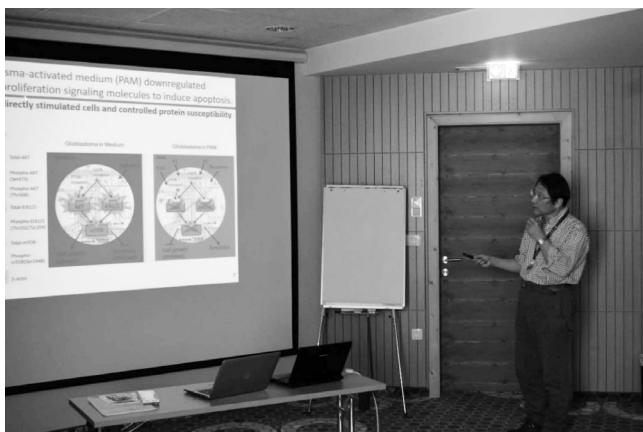
Slika 3: Med plenarnimi predavatelji je bila tudi Deborah O'Connell, ki je predavala o interakciji plazemsko ustvarjenih delcev z organskimi komponentami tekočin.



Slika 1: Gregor Primc je predsedoval organizacijskemu odboru 81. tematske delavnice IUVESTA.



Slika 4: Znanstveni direktor IUVESTA, David Ruzic, je predstavil rezultate rasti koroze in soje, katerih semena je predhodno izpostavil delovanju plazemsko obdelane vode.



Slika 2: Uvodni plenarni predavatelj, Masaru Hori z Univerze v Nagoyi na Japonskem, je predstavil najsodobnejša dognanja na področju zdravljenja rakastih bolezni s plazemsko obdelanimi tekočinami.



Slika 5: Anton Stampfl je predstavil zanimivo predavanje o vplivu sevanja na nekatere vrste bioloških celic.



Slika 6: Podpredsednik DVTS razpravlja o učinkih plazemsko aktiviranega medija na modelne biološke celice, ki jih je predstavil Makoto Sekine.



Slika 9: Petr Špatenka razpravlja o povečanem hektarskem donosu ječmena, katerega semena je predhodno obdelal z nizkotlačno kisikovo plazmo.



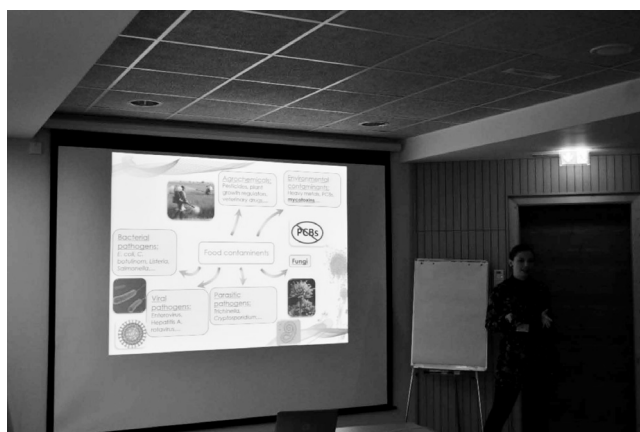
Slika 7: Med vabljenimi predavatelji je bil tudi predsednik DVTS, doc. dr. Janez Kovač, ki je predstavil rezultate plazemske obdelave materialov za oskrbo ran.



Slika 10: Tudi predstavitev Holgerja Kerstena je spodbudila živahno razpravo.



Slika 8: Mlajši član DVTS, Matej Holc, je predstavil rezultate plazemske obdelave strokov česna.



Slika 11: Mlajša članica DVTS, Nataša Hojnik, je predstavila plazemsko tehnologijo za dekontaminacijo tekočin.

DRUŠTVO JE ORGANIZIRALO 125. SESTANEK IZVRŠNEGA ODBORA MEDNARODNE VAKUUMSKE ZVEZE IUVSTA

Delegati Mednarodne vakuumske zveze IUVSTA se sestajajo dvakrat letno na sestankih izvršnega odbora. Ta odbor sestavlja vodstvo zveze, kamor spadajo predsednik, bivši predsednik, bodoči predsednik, generalni sekretar, znanstveni sekretar, zapisnikar, blagajnik in direktor direktorata za znanost. Sestankov se redno udeležujejo tudi predsedniki komitejev za nagrade in štipendiranje, komunikacije, načrtovanje kongresov, izobraževanje, nove članice, dolgoročno načrtovanje in statutarne zadeve. Poleg teh funkcionarjev so na sestanke izvršnega odbora vabljeni predsedniki znanstvenih odborov za vakuumsko znanost in tehnologije, znanost o površinah, uporabno znanost o površinah, inženirstvo površin, elektronske

materiale, nanometrskе strukture, tanke plasti, biološke materiale in plazemsko znanost. Prvo srečanje izvršnega odbora v letu 2017 je organiziralo Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije na Rogli med 10. in 12. marcem 2017.

Na srečanju smo razpravljali o aktualnih in bodočih aktivnostih mednarodne zveze. Predsedniki komitejev so podali poročila o aktivnostih v zadnjem polletnem obdobju, predsedniki znanstvenih odborov pa o izvedbi znanstvenih srečanj in tekočih zadevah v zvezi z načrtovanjem bodočih tematskih delavnic, konferenc in kongresov. Prihodnje srečanje bo septembra 2017 v Sofiji v Bolgariji.

Prof. dr. Miran Mozetič



Slika 1: Udeleženci 125. sestanka izvršnega odbora mednarodne vakuumske zveze.



Slika 2: Vodstvo zveze IUVSTA. Od leve proti desni so: blagajnik François Reniers (Belgija), zapisničarka Deborah O'Connell (Velika Britanija), generalni sekretar Christoph Eisenmenger-Sittner (Avstrija), predsednik Lars Montelius (Švedska), bivši predsednik Mariano Anderle (Italija), bodoča predsednica Anouk Galatiers (Francija), direktor direktorata za znanost David Ruzic (ZDA) in znanstveni sekretar Andrej Vincze (Slovaška).



Slika 3: Predstavnik švedskega društva, Pär Omling, predstavlja priprave na 21. mednarodni vakuumski kongres, ki bo julija 2019 v mestu Malmö na Švedskem.



Slika 4: Predsedujoča znanstvenega odbora za plazemsko znanost in tehnologije, Deborah O'Connell, predstavlja pobudo za organizacijo tematske delavnice IUVSTA o plazemskih procesih na nivoju atomskih plasti, ki jo bo organiziral član japonskega društva Satoshi Hamaguchi decembra 2017 na Okinawi.



Slika 5: Predsednik Lars Montelius in bivši predsednik Mariano Anderle



Slika 7: Slovensko društvo sta zastopala doc. dr. Janez Kovač, predsednik DVTS (desno), in predsednik komiteja IUUSTA za izobraževanje prof. dr. Miran Mozetič.



Slika 6: Bodoča predsednica Anouk Galatiers in direktor direktorata za znanost David Ruzic



Slika 8: Predsednik DVTS doc. dr. Janez Kovač izroča simbolično darilo predsedniku IUUSTA, Larsu Monteliusu.

SPOROČILO ZA JAVNOST

Pfeiffer Vacuum predstavlja rešitve za preizkušanje netesnosti za različne aplikacije na sejmi *Interpack* in *Control*

Maj 2017. Iskanje netesnosti igra pomembno vlogo pri kontroli kakovosti v širokem obsegu aplikacij. Zanesljiva netesnost primarne embalaže je ključnega pomena v farmacevtski industriji, saj mora zagotavljati sterilnost in zaščito učinkovin pred kakršnimi koli mikrobiološkimi substancami, kisikom in vlago, ki lahko vstopijo v izdelek. V avtomobilski industriji preizkušanje netesnosti zagotavlja nemoteno delovanje različnih komponent vključno z deli, ki dovajajo gorivo. Pfeiffer Vacuum je med vodilnimi dobavitelji vakuumske tehnologije in celostnih rešitev za preizkušanje netesnosti. Prednost podjetja je več kot 50 let izkušenj na področju preizkušanja netesnosti. Na sejmi *Interpack* in *Control* je Pfeiffer Vacuum predstavil tehnologije, ki zadoščajo različnim zahtevam pri merjenju netesnosti: preizkušanje netesnosti z zrakom, s slednim plinom ter z optično emisijsko spektroskopijo.

Preizkušanje netesnosti z zrakom

Na obeh sejmi je Pfeiffer Vacuum predstavil izdelke, ki jih proizvaja novo hčerinsko podjetje Test Concepts, Inc. (ATC) iz Indianapolisa, ZDA. Razstavljeni izdelki delujejo na osnovi vodilne tehnologije preizkušanja netesnosti z uporabo zraka, tako da ne potrebuje nobenih slednih plinov.



Slika 1: Preizkušanje netesnosti s patentirano tehnologijo *Micro-Flow*: E-PDQ

Naprave delujejo na podlagi patentirane tehnologije *Micro-Flow* (mikropretok). Sestavlja jo integriran mikrosenzor, ki deluje na pospešen pretok. Tako dosežemo občutljivost do $5 \cdot 10^{-4}$ mbar L/s. Ta tehnologija se uporablja v avtomobilski industriji, npr. za preizkušanje pogonskih sklopov in ohišij menjalnikov.

Posebna izvedba uporabe senzorja *Micro-Flow* je tehnika *Mass Extraction* (masna ekstrakcija), ki deluje po principu zmanjšane plinskega pretoka. Preizkušanje poteka v vakuumskih razmerah, da dosežemo čim večjo natančnost. Takšen način preizkušanja je še posebej primeren za embalažo ali zaprte objekte, kot je farmacevtska embalaža in elektronske komponente, ki jih je treba preizkusiti na neprepustnost za vodo. S to metodo lahko dosežemo občutljivost do $5 \cdot 10^{-6}$ mbar L/s.

Tehniki *Micro-Flow* in *Mass Extraction* omogočata vrsto prednosti pred drugimi metodami iskanja netesnosti, ki delajo z zrakom. Pomembna prispevka sta hitrost preizkušanja in njihova majhna občutljivost za spremembe okolja. Prav tako se odlikujeta po visoki občutljivosti in natančnosti ter ne zahtevata vsakodnevne kalibracije.

Preizkušanje netesnosti s slednim plinom

Detektor netesnosti ASI 35 ima odlične lastnosti, tako v metodah integralnega kot lokalnega preizkušanja, kakor tudi v kombinaciji obeh. Kot sledni plin se lahko uporablja helij ali vodik. Naprava se odlikuje po veliki produktivnosti, zanesljivosti in ponovljivosti z izjemno kratkimi cikli. Ta detektor netesnosti je bil razvit za zahtevne okoliščine preizkušanja ob minimalnem signalu ozadja, kar omogoča



Slika 2: Modularni detektor netesnosti Pfeiffer Vacuum ASI 35

kratke cikle. Robustna žarilna nitka iz iridija zagotavlja dolgo obstojnost. Naprava je še posebej primerna za avtomobilsko industrijo, pa tudi na področju elektronskih in mehanskih komponent, pri hladilnih sistemih in klimatskih napravah.

Optična emisijska spektroskopija

Za embalažo je pomembno, da ohranja vsebino v stabilnem stanju. To še posebej velja za farmacevtske preparate, občutljive za vlago, kot so razni prahovi za inhalacijo. Istočasno mora tudi preprečiti biološkim substancam, da bi pronicale v zdravila za parenteralno uporabo. Vse to zahteva uporabo visoko občutljivega preizkušanja netesnosti. Metoda, ki jo uporablja naprava AMI, meri netesnost z uporabo patentiranega procesa, ki ne potrebuje slednega plina. Namesto tega uporablja obstoječo plinsko mešanico v porah v embalaži, da izvede visoko občutljivo preizkušanje na širokem merilnem območju. Postopek zagotavlja veliko fleksibilnost: tako lahko preizkušamo različne tipe embalaže, kot so pretisni omoti, vrečke, viala, plastične steklenice in zatesnjeni kosi, npr. ohišja baterij.

Velika prednost naprave AMI je v širokem merilnem razponu, kar omogoča večjo občutljivost od konvencionalnih preizkusov. Tako lahko AMI opravlja helijev preizkus netesnosti in grobi preizkus netesnosti

v le eni napravi. Procedura nam daje deterministične rezultate preizkusa z visoko ponovljivostjo ne glede na uporabnika, zanesljivost in natančnost, ki ustrezajo standardu USP 1207.1.



Slika 3: Preizkušanje visoko občutljive medicinske embalaže in zatesnjenih visoko sofisticiranih kosov z uporabo Pfeiffer Vacuum AMI



Scientific / Metrology Instruments
Cryo Electron Microscope

CRYO ARM™ 200

Ultimate instrument
for Protein/Virus
structure study



Cold FEG
Omega energy filter
Phase plate
Single Particle Analysis

www.jeol.com



SCAN d.o.o., Preddvor
Nazorjeva 3 · SI-4000 Kranj · Phone +386-4-2750200
www.scan.si · info@scan.si



VACUUM SOLUTIONS FROM A SINGLE SOURCE

Pfeiffer Vacuum stands for innovative and custom vacuum solutions worldwide, technological perfection, competent advice and reliable service. We are the only supplier of vacuum technology that provides a complete product portfolio:

- Pumps for vacuum generation up to 10^{-13} hPa
- Vacuum measurement and analysis equipment
- Leak detectors and integrity test systems
- System technology and contamination management solutions
- Chambers and components

Are you looking for a perfect leak detection solution? Please contact us:

SCAN d.o.o. Preddvor · T +386 4 2750200 · F +386 4 2750240 · info@scan.si

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH · T +43 1 8941704 · F +43 1 8941707 · office@pfeiffer-vacuum.at

www.pfeiffer-vacuum.com

