

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

MARIJA CINDRIĆ

RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA U
ZAŠTITI OD KRIVOTVORENJA

DIPLOMSKI RAD

ZAGREB, 2016.



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

MARIJA CINDRIĆ

RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA U ZAŠTITI OD KRIVOTVORENJA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Igor Zjakić

Student:

Marija Cindrić

ZAGREB, 2016.

Rješenje o odobrenju teme diplomskog rada

SAŽETAK

Diplomski rad je proveden u svrhu istraživanja mogućnosti korištenja Ramanove spektroskopije kao nedestruktivne tehnike analiziranja krivotvorenih novčanica. Glavni cilj istraživanja je testiranjem uzoraka Ramanovom spektroskopijom i analiziranjem rezultata ustanoviti je li Ramanova spektroskopija odgovarajuća metoda za usporedbu različitih boja (cijan, magenta, žuta i karbon), različitih proizvođača (u ovom radu koristilo se šest različitih proizvođača ofsetnih boja) na različitim podlogama (papir i staklo). Ne samo u Republici Hrvatskoj već općenito u svijetu, ova metoda je u velikoj mjeri zanemarena što se tiče analiziranja krivotvorina. Uzorci otisnuti ofsetnim bojama različitih proizvođača na istoj papirnoj podlozi su testirani Ramanovom mikro-spektroskopijom koristeći Argon laser, valne duljine 514.5 nm. Jednostavnom usporedbom i kombinacijom podloga, boja i proizvođača možemo doći do zaključka da svaka boja, svaka podloga i svaki proizvođač ima jedinstveni Ramanov spektar. Rezultati pokazuju da se Ramanova spektroskopija može koristiti kao metoda analiziranja otisnutih uzoraka (krivotvorina) kao što su novčanice i dokumenti u svrhu dokazivanja originalnosti i izvora, te da je Ramanova spektroskopija tehnika analiziranja koja je brza, nedestruktivna, daje snažne i neosporne rezultate.

Ključne riječi: Ramanova spektroskopija, nedestruktivna analiza, krivotvorenje, novčanice, ofsetni tisak

ABSTRACT

Graduate work was carried out in order to research the possibility of using Raman spectroscopy as a non-destructive analysis of counterfeit banknotes. The main objective of the research is testing samples with Raman spectroscopy and analyzing the results in order to determine whether the Raman spectroscopy is suitable method to compare different colors (cyan, magenta, yellow, and carbon), various manufacturers (in this research we used six different manufacturers of offset colors) on different surfaces (paper and glass). Not only in Croatia but also general in the world, this method is largely ignored when it comes to analyzing forgery. Samples printed with offset colors from different manufacturers on the same backing paper were tested by Raman micro-spectroscopy using Argon laser, with the wavelength of 514.5 nm. By simply comparing the results of different background, color and manufacturers we can come to the conclusion that every color, every background and every manufacturer has a unique Raman spectrum. The results show that Raman spectroscopy can be used as a method of analyzing the printed patterns (forgery) such as banknotes and documents in order to prove the originality and origin, and that the Raman spectroscopy technique of analysis is rapid, non-destructive method which gives strong and indisputable results.

Key words: Raman spectroscopy, non-destructive analysis, counterfeiting, banknotes, offset

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Plošni tisak.....	2
2.2. Zaštita i krivotvorenje novca	6
2.3. Ramanova spektroskopija	11
2.3.1. Uvod u Ramana	12
2.3.2. Osnovna teorija	17
2.3.3. Ramanov stroj i njegovi dijelovi	29
2.3.4. Raman mikroskopija.....	37
2.3.5. Rezonancija Ramanovog raspršenja	43
2.3.6. Primjena Ramanove spektroskopije.....	48
2.3.7. Naprednije tehnike Ramanove spektroskopije.....	50
3. PRAKTIČNI DIO	53
3.1. Cilj istraživanja.....	53
3.2. Plan rada i metoda istraživanja	54
3.3. Korišteni strojevi	55
3.4. Korišteni materijali	59
3.5. Rezultati	61
3.6. Rasprava.....	68
4. ZAKLJUČCI.....	73
5. LITERATURA.....	74

1. UVOD

Raman i Krishnan su 1928. objavili istraživanje o novoj vrsti sekundarne radijacije u časopisu *Nature*. Kasnije će ta vrsta radijacije biti nazivana Ramanovo raspršenje. Dugi niz godina Ramanovu spektroskopiju su koristili samo stručnjaci u specijalnim laboratorijima. Korišteni instrumenti bili su veliki i komplicirani, a sama metodologija bila je jako teška za shvatiti. Dvije velike promjene su omogućile probijanje Ramanove spektroskopije u svijetu analiziranja. Prva je bila u 60-tima, razvoj duplog monokromatora, lasera i elektronskih metoda signaliziranja. Druga (i trenutna) promjena je započela prije 15 godina. Napretkom i razvojem filtera, korištenje FT-Raman spektroskopije i korištenje CCD kao detektora. Napretkom i modernizacijom tehnologije, Ramanovi spektrometri postali su mali, prijenosni uređaji koji su jako jednostavni za koristiti, ne samo stručnjacima već bilo kome tko posjeduje barem temeljna znanja o spektroskopiji. Počelo se postavljati pitanje: “Što još možemo postići korištenjem Ramanove spektroskopije?”

Primjenom teorije Ramanove spektroskopije, moguće je dobivanje jedinstvenih informacija za limitiran broj analitičkih problema. Ramanova spektroskopija se temelji na rasipanju monokromatske laserske svjetlosti u UV, vidljivom ili IR području. U interakciji s molekularnim vibracijama pobuđeni fotoni stvaraju promjene energije. Izmjene energije nam daju informaciju o vibracijskim modovima u sustavu. Sve vibracijske informacije su specifične za kemijske veze i simetriju molekula. Korištenjem ovog sustava dobivanja informacija veliki broj istraživanja je temeljen na Ramanovoj spektroskopiji. Primjenjuje se za karakteriziranje materijala, mjerenje temperatura i otkrivanje kristalografske orijentacije uzorka.

U ovom radu se nastojalo spojiti dva različita područja, grafičku tehnologiju s Ramanovom spektroskopijom. Korištenjem ofsetnih otisaka koji su poslužili kao primjer za krivotvorene i analiziranjem tih otisaka Ramanovom spektroskopijom, pokušat će se odgovoriti na pitanje: “Da li je moguće koristiti Ramanovu spektroskopiju u zaštiti od krivotvorenja?”

2. TEORIJSKI DIO

2.1. *Plošni tisak*

Povijest

Revoluciju u tiskarstvu započeo je Johann Gutenberg kada je konstruirao prvu tiskarsku prešu, 1444. godine. Možemo reći da tada započinje razdoblje razvoja suvremenog tiskarstva. Preduvjeti za razvoj ofsetnog stroja stvoreni su 1796. godine, kada je Alois Senefelder uočio zakonitost nemiješanja masnog bojila i vode i time otkrio prvi način plošnog otiskivanja. Vrsta takve tiskarske tehnike je nazvana litografija. Jednostavnost tiskovne forme, kvalitetne tiskovne podloge, posebna ofsetna bojila i najmoderniji ofsetni strojevi omogućili su ofsetnom tisku da danas bude najvažnija tiskarska tehnika u procesu umnažanja.

Plošni tisak ili ofsetni tisak je indirektna tehnika tiska i danas je u hrvatskoj grafičkoj industriji najzastupljenija tiskarska tehnika. Materijali na koje se tiska su papir, polukarton i karton svih debljina. Prvi ofset stroj konstruirao je Ira Washington Rubel, 1903. godine. Grafički proizvodi koji se tiskaju danas su monografije, višebojni časopisi, brošure, plakati, leci, poštanske marke, diplome, ambalaže, omoti i slično. [1]

Proces otiskivanja

Tiskovna forma za ofsetni tisak (slika 1.) se pravi na tankoj ploči od aluminijske (tzv. monometalna aluminijska ploča) debljine od 0,15 do 0,3 mm. Monometalna aluminijska ploča ima tiskovne elemente i slobodne površine u gotovo istoj ravnini (razlika je nekoliko milimetara). Osnovni princip baziran je na fizikalnoj pojavi močenja. Ploča je prevučena tankim fotosjetljivim diazo slojem i njenim osvjetljavanjem definiranim svjetlosnim izvorima, a kasnijim razvijanjem se dobiva tiskovna forma. TF se montira na temeljni cilindar i tijekom cijelog tiska je u direktnom dodiru s uređajem za vlaženje i obojenje, kao što je prikazano na slici 2. Ovisno o količini naklade ovise i materijali za ploču. Temelj tiska je vlaženje slobodnih površina TF vodom, a TP bojilom. Važno je naglasiti hidrofilno i oleofobno svojstvo TF, što znači da posjeduje svojstvo primanja vode i odbijanja bojila, dok je TP hidrofobna i oleofilna, znači posjeduje svojstvo odbijanja vode i primanja bojila.

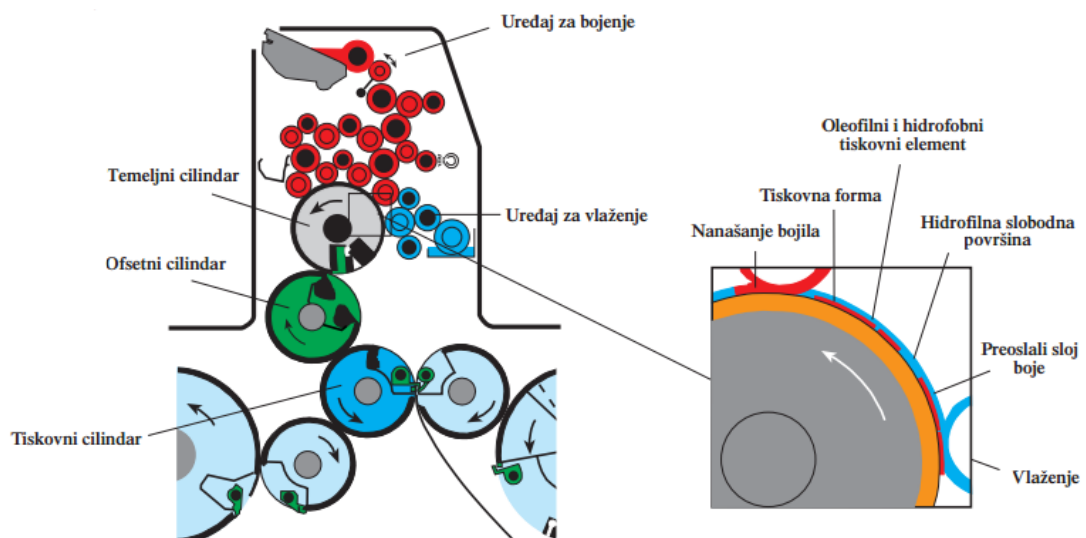
Nakon nanošenja tekućina, otisak se prenosi s tiskovne forme na gumenu navlaku, te se preko tiskovnog cilindra prenosi na tiskovnu podlogu. [2][3][4]



Slika 1. Tiskovna forma za plošni tisak

Izvor:

https://commons.wikimedia.org/wiki/User:Raboe001/Drucktechnik_Druckplatte#/media/File:Druckplatte_offset_positiv_01.jpg



Slika 2. Princip rada plošnog tiska

Izvor: http://tisak.grf.unizg.hr/media/download_gallery/MR%20rad%20Igor%20Majnaric.pdf

Kod tekućine za vlaženje najveći udio je voda, kojoj tvrdoća nije veća od 8-12 dH. Obogaćena je puferima za stabilizaciju pH vrijednosti, sredstvima za smanjenje površinske napetosti, sredstvima za sprečavanje stvaranja mikroorganizama i dodacima za sprečavanje stvaranja mulja. [4]

Stroj

Ovisno o vrsti tiskovne forme, strojevi za ofsetni tisak podijeljeni su na strojeve za tisak iz arka i strojeve za tisak iz role. Stroj može biti jednobojan, dvobojan, (...), desetobojan, ovisno o količini boja koje se tiskaju u jednom prolazu. Prema formatu, strojeve za tisak iz arka dijelimo na strojeve malog, srednjeg i velikog formata. Strojevi velikog formata mogu tiskati na arak veći od formata B1.

Kod strojeva na role imamo podjelu na rotacijske za tisak revija i za tisak novina.

Glavni dijelovi stroja su aparat za ulaganje araka, tiskovna jedinica, uređaj za vlaženje tiskovne forme, uređaj za bojenje tiskovne forme, aparat za ulaganje araka i aparat za izlaganje araka. [3]

Aparat za ulaganje ima zadatak precizno i neprekidno ulagati TP u tiskovnu jedinicu. Jedinica se sastoji od tri cilindra: temeljnog, ofsetnog i tiskovnog. Na ofsetnom cilindru se nalazi gumena navlaka čiji je zadatak prenijeti otisak s ofsetne ploče na tiskovnu podlogu. Slobodne površine tiskovne forme vlažimo s tekućinom za vlaženje u tankom jednolikom sloju pomoću uređaja za vlaženje, dok uređaj za bojenje nanosi bojilo na TF. Uređaj za bojenje sastoji se od većeg broja valjaka. Njegova je funkcija razribavanje i jednolično prenošenje tankog sloja bojila na tiskovnu formu. Međusobnim kontaktom tiskovne forme i ofsetnog cilindra dolazi do prijenosa bojila s tiskovnih elemenata na gumenu ofsetnu navlaku, s koje se bojilo prenosi na tiskovnu podlogu. Otisak dobiven je obično 0,5 – 1,5 μm , nakon čega slijedi sušenje. Provodi se oksipolimerizacijom površinskog sloja, hlapljenjem i penetracijom tekućih komponenti bojila u tiskovnu podlogu. Kada je cijeli proces završen, arak papira preuzima aparat za izlaganje s tiskovnog cilindra i odlaže na izlagači stroj. [5]

Boje

Bojilo za ofsetni tisak se sastoji od veziva, pigmenta, otapala i dodataka. Dodavanjem katalizatora za sušenje i voskova mogu se poboljšati svojstva bojila. Bojila su guste paste dinamičkog koeficijenta viskoznosti $\eta = 40-80 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Pigmenti su jako sitne čestice koje određuju obojenje. Udio im se kreće između 10-30%. Veziva imaju zadatak međusobno povezivati čestice pigmentata i tako stvaraju jednoličnu kompaktnu masu. Po svom kemijskom sastavu najčešće mogu biti kolofonske smole, alkidne smole, biljna ulja i mineralna ulja. Dodacima za ofsetne boje poboljšavaju se tiskovna svojstva bojila. Glavni dodatci su katalizatori sušenja (kobalt i mangan), voskovi za povećanje otpornosti bojila na habanje i agensi za sprečavanje preranog sušenja bojila.

U ofsetnom tisku velika količina nanesenog bojila na tiskovnu podlogu rezultira problemom otežanog sušenja. To znači da se vrijeme sušenja produžuje i često dolazi do pojave preslikavanja. S druge strane, ukoliko nam se dogodi da je nanesena nedovoljna količina bojila na TF, dobivamo vizualno nekontrastan i loše producirani otisak. Optimalna količina nanesenog ofsetnog bojila na papirnim tiskovnim podlogama je između 0,7 i 1,1 μm . [6]

Materijali

U grafičkoj industriji najčešće korištena tiskovna podloga je papir. Papir je tanka plošna tvorevina dobivena ispreplitanjem celuloznih vlaknaca, kojima su dodana punila, keljiva i boje. Najčešće sirovine od kojih se proizvode celulozna vlaknaca su drvo, jednogodišnje biljke, krpe i stari papir.

Najveće prednosti ofsetnog tiska su jednostavan pripremni proces, visoka kvaliteta, brza i laka izrada forme, dug životni vijek tiskovne forme i mali troškovi tiska. Nedostaci su oksidiranje TF i fiksni troškovi pripreme. [2]

2.2. Zaštita i krivotvorenje novca

Povijest novca

U doba kad su prve zajednice (plemena) počele živjeti na otvorenom, nije bilo klasičnog novca, već su ljudi trgovali razmjenom dobara. Ovakva vrsta razmjene naziva se trampom. Na temelju tih podataka možemo reći da su prvi novci bila dobra nekog plemena (krzno, ovce, sjekire) i stoga taj novac možemo nazvati robni novac. U to vrijeme na područjima današnje Hrvatske glavni robni novac bila je stoka. Osim stokom trgovalo se kožom, kunama, vinom, pšenicom, lukom, obućom i kruhom.

Prvi kovani novac izrađivao se ručno. Kovač je posjedovao nakovanj s kalupom u koji se stavljala okrugla pločica metala. Udaranjem po kalupu, kovač bi ostavljao otisak na okrugloj pločici. Zato što su kovani novci bili različitih veličina i masa, kovanice su se vagale. Takav sistem je bio nepraktičan, i ubrzo je uveden zakon kojim je svaka kovanica morala imati otisnute tri informacije; masu, finoću metala i oznaku kovačnice.

Kako je kovani novac bio težak, u srednjem vijeku ljudi su čuvali svoje kovanice na mjestima za čuvanje kovanica. Ljudi bi donosili novac na čuvanje u preteče današnjih banaka, gdje im se izdavala banknota, potvrda. Zbog jednostavnosti, ljudi su postupno počeli plaćati robu tako izdanim potvrdama i tako je nastao prvi papirnati novac.

U posljednjih 150 do 200 godina svaka država u potpunosti određuje tehničku i pravnu stranu novčanog sustava. Uvođenjem državnog novca nastaje valuta. Novac u ime cijele države izrađuje narodna banka, sa središtem u glavnom gradu te države. Danas u svijetu postoji oko 240 različitih valuta. [7]

Povijest hrvatskog novca

Hrvati koji su živjeli na teritoriju današnje Hrvatske nisu kovali svoj novac sve do kraja 12. stoljeća, već su koristili bizantski novac. Najstarijim hrvatskim novcem smatra se novac Bijelih Hrvata. Oni su živjeli na području današnje Češke. Reprezentativni primjer novca bio je banski denar (banovac), koji je bio cijenjen zbog svojeg sastava i finoće izrade. Dubrovačka Republika imala je svoj novac izuzetne numizmatičke vrijednosti, kovan od 1294. – 1803. Godine 1778., na otoku Pagu pojavio se prvi hrvatski papirnati novac, paški assignat.

Novčanice i kovanice iz doba Bana Josipa Jelačića smatraju se izvornim hrvatskim novcem. To je bilo nestabilno financijsko vrijeme i nedostajalo je sitnog novca za svakodnevna plaćanja. Tada je bansko vijeće u Zagrebu u vlastitoj kovnici počelo kovati bakreni križar i srebrni forint.

Hrvatski dinar pušten je u opticaj 23. prosinca 1991. godine. Zamjena jugoslavenskog dinara za hrvatski dinar u omjeru 1:1 trajala je od 23. do 31. prosinca. Tečaj hrvatskog dinara prema stranim valutama utvrdila je Narodna banka Hrvatske (1 njemačka marka vrijedila je tada 55 hrvatskih dinara). Dana 30. srpnja 1994. godine, na Dan državnosti, uvedena je kuna kao novčana jedinica Republike Hrvatske s podjelom na 100 lipa. Zamijenila je hrvatski dinar u omjeru 1:1000. [8]

Izrada novčanica i njihova obilježja

U načelu se novčanice izrađuju miješanjem desetak tiskarskih tehnika. Glavni motiv je da se spriječi i oteža mogućnost krivotvorenja, a da se pritom ne napuste provjerene sigurnosne metode. Uvođenjem novih metoda razvojem tehnologije obećava se sve veći sigurnosni aspekt. Time se proširuju dizajnerske postavke i principi prema novom i unaprjeđenom načinu oblikovanja. To možemo primijetiti uspoređivanjem novih izdanja novčanica u cijelom svijetu. Hrvatske novčanice se tiskaju u Njemačkoj (Giesecke & Devrient) ili Austriji (Oebs). Glavni razlog tiskanja hrvatskog novca van države je da tehnologija koja je potrebna za proizvodnju zaštićenog tiska nije dostupna u Hrvatskoj.

Novčanice su tiskane na višetonskom papiru od 100%-tnog pamučnog vlakna. Takav papir je visoko otporan prema vlazi, nema fluorescenciju i sadrži otpornost prema bakterijama i gljivicama. Kroz papri prolaze nevidljive fluorescentne niti (ugrađene su u papir) koje pod UV svjetlom svijetle određenim bojama. Svaki apoen kunske novčanice ima ugrađen karakteristični pozicionirani vodeni znak. Taj vodeni znak ima bezbojni otisak identičan portretu na novčanici. Osim fluorescentnih niti, kroz papir je ugrađena i kovna zaštitna nit, otisnuta u negativu. Ona na vidljivim mjestima fluorescira pod UV svjetlom. Sve kunske novčanice su tiskane obostrano simultanim plošnim tiskom, a lica su tiskana reljefnim tiskom s duginim efektom. Sve kunske novčanice

imaju s lica u središnjem dijelu tiskan kvadrat s grbom Republike Hrvatske, a uz njegov desni rub reljefnim je miskropismom tiskan tekst himne Republike Hrvatske.

Unutar kvadrata tiskanog u negativu otisnut je manji kvadrat, a uzduž njegovih stranica je tiskana brojkom nominalna vrijednost novčanice i naziv novčane jedinice. Na mjestu kvadrata papir je novčanice tanji i to ga čini prozirnijim. Tako gledanjem prema svijetlu, odgovarajući elementi čine slovo H.

Serijski broj novčanice je tiskan dva puta, jednom u gornjem lijevom kutu i jednom u donjem desnom kutu na licu novčanice. Serijski broj je tiskan crnom bojom, a pod UV svijetlom fluorescira u zelenoj boji.

Tehnika reljefnog tiska je korištena kod teksta za slijepe osobe, a nalazi se u lijevom donjem kutu bijele površine lica novčanice.

Na naličju novčanice, u desnom gornjem kutu, tiskan je u dva retka datum na novčanici i faksimil potpisa Guvernera. [9]

Krivotvorenje novca

Krivotvorenje novca datira iz doba poslovanja robnim novcem. U vrijeme babilonskog vladara Hamurabija IV. u 17. stoljeću prije Krista, zabilježeno je prvo krivotvorenje novca. U prijašnjim stoljećima u pojedinim zemljama krivotvorenje novca se kažnjavalo smrtnom kaznom ili doživotnim zatvorom. Kako tehnologija napreduje tako i krivotvoritelji imaju više mogućnosti za proizvodnjom što većeg broja novčanica. Krivotvoritelji nisu samo sitni kriminalci, već je u povijesti zabilježeno krivotvorenje od strane država, vlada, političkih skupina i policije. Često je bio slučaj da su novčanice određenih vrijednosti trebale biti povučene s tržišta zbog nemogućnosti borbe sa krivotvorenima novčanicama. Krivotvoreni primjerci valute u opticaju umanjuju vrijednost i narušavaju integritet prave valute, a u velikoj količini mogu uzrokovati povećanje cijena zbog neovlaštenog umjetnog povećanja novčane ponude.

Tehnike vještačenja krivotvorina

Uređaje za instrumentalno vještačenje krivotvorina možemo podijeliti na uređaje dostupne široj javnosti, uređaje za financijske institucije i profesionalne uređaje.

Za utvrđivanje autentičnosti novčanica potrebni su profesionalni uređaji. Oni imaju cijeli niz mogućnosti za provjeru nerazornim forenzičkim analizama: vidljivo, UV i IR zračenje, kružno osvjetljavanje i bočno svjetlo. S obzirom na ovisnost krivotvorenja o dostupnim informacijama, postavlja se pitanja potrebe komentiranja zaštitnih elemenata u javnosti. Upravo zbog toga dio informacija se dijeli sa javnošću te postoje upute i brošure kako prepoznati krivotvoreni novac, s tim da uvijek dio informacija ostaje u tajnosti. Osim brošura, zaposlenici u određenim sektorima polažu tečajeve prepoznavanja krivotvorenog novca. [10]

Sustav za prevenciju krivotvorenja u RH

Prema Zakonu o Hrvatskoj narodnoj banci (NN 75/08) HNB je nadležno tijelo za analizu sumnjivih primjeraka novčanica i kovanog novca. Također su nadležni za poduzimanje i provođenje mjera za suzbijanje krivotvorenja novčanica i kovanog novca. To sve obavlja se u suradnji s nadležnim nacionalnim tijelima i institucijama u zemlji i inozemstvu.

Nacionalni centar za borbu protiv krivotvorenja je nadležan za prikupljanje svih statističkih i tehničkih informacija o krivotvorinama. Također odgovorni su za vođenje sustava baze podataka, objavu statističkih podataka, te komunikaciju s ovlaštenim institucijama u zemlji i inozemstvu u području sprječavanja krivotvorenje novca. Jedan od osnovnih zadataka je i priprema već spomenute obuke za zaposlenike banaka i financijskih institucija. Nacionalni centar za analizu novčanica nadležan je i za analizu svih sumnjivih primjeraka novčanica, klasifikaciju krivotvorenih novčanica, izradu izvješća te pohranu svih primjeraka registriranih krivotvorenih novčanica.

Hrvatska narodna banka do 2009. godine provodi *Nacionalni program za postupak provjere autentičnosti novčanica i kovanog novca*. Obuka ima preventivni karakter i cilj obuke je spriječiti distribuciju i opticaj krivotvorenog novca. Prva razina obuke predviđena je za zaposlenike na blagajnama trgovačkog sektora, zaposlenike na naplati cestarina, na blagajnama kockarnica i učenike završenih trgovačkih i srodnih škola. Druga razina obuke je predviđena za zaposlenike na blagajnama i trezorima banaka, financijskih institucija i drugih ovlaštenih pružatelja platnog prometa. Instruktori koji su prošli drugu razinu obuke periodično se pozivaju i na treću razinu obuke, gdje je riječ o

specijalističkoj obuci od četiri sata i služi za nadopunjavanje znanja stečenog na drugoj razini obuke. Četvrta razina predviđena je isključivo za zaposlenike policije koji rade na poslovima suzbijanja krivotvorenja novca.

Sumnjivi primjerci gotovog novca se dostavljaju u HNB uz zahtjev za vještačenje, bez obzira na valutu i vrstu gotovog novca. Svi podaci o krivotvorenom novcu otkrivenom na području RH obrađuju se i unose u aplikaciju SEK koja je dizajnirana za potrebe skupljanja informacija o krivotvorenom novcu. Krivotvorene novčanice se klasificiraju u pet kategorija: loša, osrednja, dobra, vrlo dobra i opasna. [11]

U prvih šest mjeseci ove godine (2016.) u Hrvatskoj je otkriveno ukupno 635 krivotvorenih novčanica svih valuta. Više od polovice tog broja odnosi se na krivotvorine novčanica kune, dok trećina otpada na krivotvorine eura. U odnosu na isto razdoblje prošle godine, porast krivotvorina je čak 64,2%. Najčešće krivotvoreni apoen je bila novčanica od 200 kuna s 301 registriranom krivotvorinom.

2.3. Ramanova spektroskopija

Glavni spektroskopi zaduženi za detekciju vibracije u molekulama su temeljeni na procesima infracrvene apsorpcije i raspršenja Ramana. Koriste se da se dobiju informacije o kemijskoj strukturi i fizikalnih svojstava, da se mogu identificirati tvari s karakterističnim spektralnim uzorkom i da se može kvantitativno utvrditi količina te tvari u uzorku. Uzorci mogu biti testirani u bilo kojem agregatnom stanju; krutom, tekućem i plinovitom. Također nije bitna temperatura, kao ni ostala fizikalna svojstva.

Ramanovo raspršenje nije toliko korišteno kao infracrvena apsorpcija, uglavnom zbog problema razgradnje uzorka i fluorescencije. Međutim, napredak u tehnologiji u posljednjih nekoliko godina je doveo do pojednostavljanja opreme i instrumenata, te drastičnog smanjenja navedenih problema. Navedeni napredak doveo nas je do masivnog rasta u korištenju i primjeni ovih tehnika analize. Ramanovo raspršenje ima jako veliku ulogu upravo zbog svoje mogućnosti da može testirati vodene otopine, uzorke unutar staklenih ambalaža i spremnika i uzorke bez ikakvih priprema.

U praksi, moderna Ramanova spektroskopija je jednostavna. Samo je nekoliko promjenjivih parametara instrumenata, manipulacija spektra je minimalna i čitanje rezultata uzoraka je uspješno i jednostavno. Ipak, Ramanovo raspršenje je tehnika koja je još u razvoju i pruža nam mogućnost otkrivanja puno više informacija. [12]

Povijest

Fenomen neelastičnog raspršenja svjetlosti prvi je pretpostavio Adolf Smekal, 1923. godine. Prvo eksperimentalno promatranje napravili su Raman i Krishnan 1928. godine. Od tog eksperimenta, fenomen se naziva "Ramanova spektroskopija". U originalnom eksperimentu sunčeva svjetlost je usmjerena pomoću teleskopa na uzorak (tada su koristili ili pročišćenu tekućinu ili paru bez prašine). Druga leća je bila smještena kod uzorka da "sakupi" raspršenu radijaciju. Sistem optičkih filtera je bio korišten da se dokaže postojanje raspršene radijacije pomoću mijenjanja frekvencije upadne svjetlosti. [13]

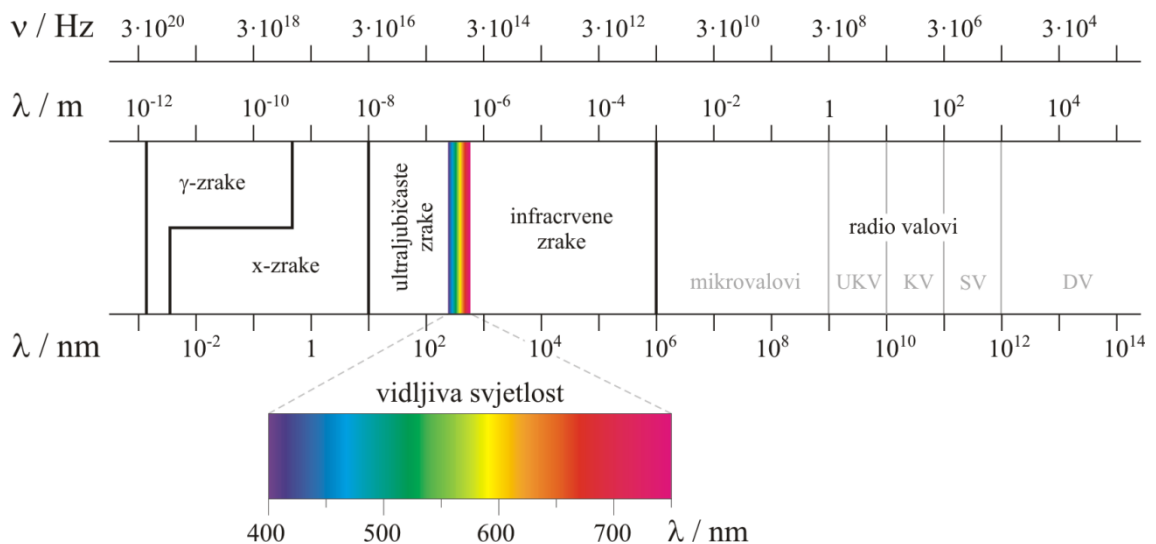
Tijekom svojih putovanja Raman je promatrao nebo i Mediteransko more, te je eksperimentalno dokazao Rayleighovu teoriju zašto je nebo plavo. Još 1922. godine je

objavio rad u kojem je objavio svoja zapažanja i ideje. Nastavio je raditi na svojim teorijama te je 1927. došao do zaključka da je svjetlost optički analog Comptonovo raspršenja elektrona. [14]

2.3.1. Uvod u Ramana

Kada svjetlost reagira s materijom, svjetlosni fotoni mogu biti apsorbirani, raspršeni ili uopće ne reagirati s materijom već samo proći kroz nju. Ako energija rada fotona odgovara energetskej praznini između osnovnog i pobuđenog stanja molekule, foton može biti apsorbiran i molekula ide na više energetske stanje. Ova promjena se mjeri spektroskopijom. Ako dođe do reakcije fotona s molekulom i raspršenja fotona, onda nije potrebno da foton ima energiju koja se poklapa s razlikom stanja molekule. Raspršeni foton se može promatrati skupljanjem svijetla pod kutem upadajuće zrake svjetlosti i tada imamo veću učinkovitost eksperimenta.

Raspršenje je svakodnevna pojava i često se koristi za mjerenje čestica manjih od 1 μm . Ipak, glavna tehnika raspršenja kod identifikacije molekula je Ramanovo raspršenje. Proces apsorpcije je korišten u velikom rasponu spektroskopskih tehnika (od akustične spektroskopije do apsorpcije x-zraka spektroskopije). Raspon elektrovalova vidimo na slici 3. [12]



Slika 3. Elektromagnetski spektar valnih duljina

Izvor: <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=spektar+elektromagnetskog+zra%C4%8Denja>

Radijacija je inače karakterizirana valnom duljinom (λ). Međutim u spektroskopiji se gleda interakcija radijacije sa stanjima molekule koja se promatra. U tom slučaju pričamo o energiji i logičnije je koristi mjerne jedinice frekvencije (ν) ili valnog broja (σ).

Odnos između je pokazan preko formula 1.1-1.3.

$$\lambda = c / \nu \quad (1.1)$$

$$\nu = \Delta E / h \quad (1.2)$$

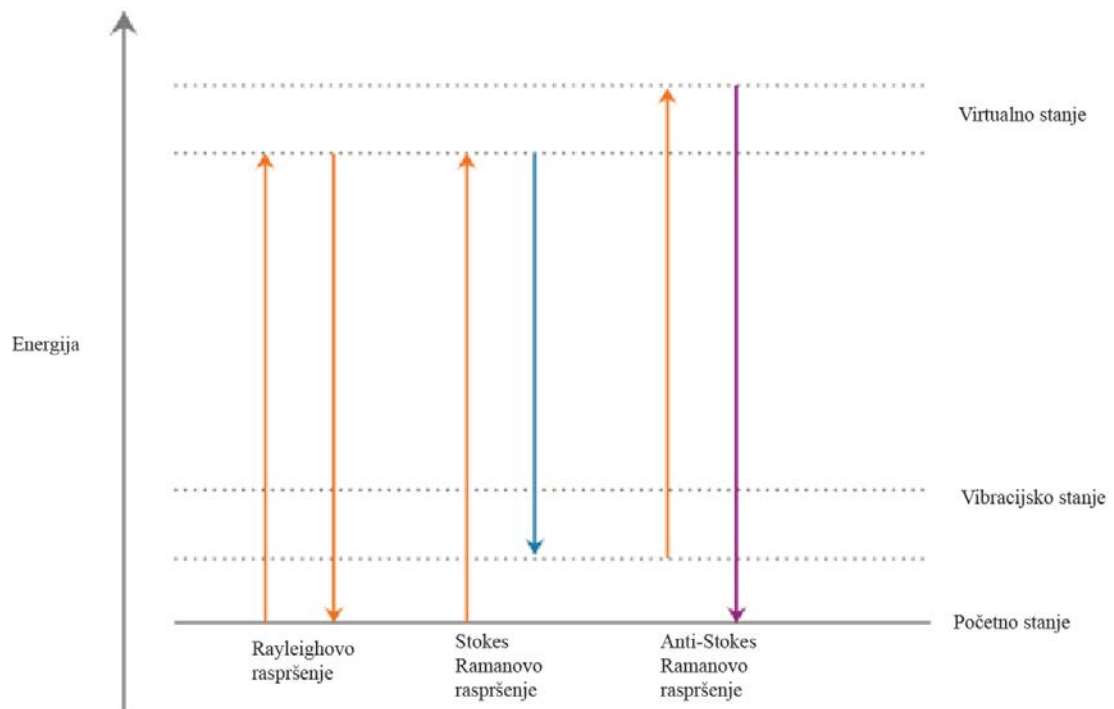
$$\sigma = \nu / c = 1 / \lambda \quad (1.3)$$

Pomoću formula 1.1-1.3 možemo vidjeti da je energija proporcionalna recipročnoj vrijednosti valne duljine. [12]

Radijacija ima različita značenja kad pričamo o infracrvenoj i Ramanovoj spektroskopiji. Kod infracrvene spektroskopije, infracrvena energija pokriva opseg frekvencija koje su direktno povezane sa uzorkom. Apsorpcija se događa gdje se frekvencija događaja radijacije poklapa sa vibracijama prelaska molekule u pobuđeno stanje. Ono što mjerimo je gubitak frekvencije radijacije zrake nakon što prođe kroz uzorak. Kod Ramanove spektroskopije koristimo jednu frekvenciju za radijaciju da potaknemo uzorak. Ono što mjerimo kod Ramanove spektroskopije je radijacija raspršenja od molekule (vibracijska jedinica energije različita od upadne zrake). Ramanovo raspršenje, za razliku od infracrvene apsorpcije, ne zahtjeva poklapanje radijacije događaja s razlikom energija između osnovnog i pobuđenog stanja. Kod Ramanovog raspršenja, svjetlost reagira s molekulom i polarizira oblak elektrona oko jezgre i tako tvori kratkoročno stanje koje se naziva „virtualno stanje“. Virtualno stanje nije stabilno i foton se jako brzo vrati u svoje početno stanje. [14]

Razlike energije koje detektiramo u vibracijskoj spektroskopiji su one koje su potrebne da uzrokuju nuklearni pokret. Pošto su elektroni komparativno lagani, fotoni su raspršeni u jako malim razlikama frekvencije. Ovaj proces raspršenja je posljedica elastičnog raspršenja i zbog toga je dominantni proces i kod molekula ga nazivamo Rayleighovo raspršenje. Ako je nuklearni pokret izazvan tijekom procesa raspršenja,

energija će biti prenesena ili iz odgovarajućeg fotona do molekule ili iz molekule do raspršenog fotona. U slučaju da je proces neelastičan i energija raspršenja fotona je različita od odgovarajućeg fotona točno za jednu vibracijsku jedinicu. Takvo raspršivanje je Ramanovo raspršenje. U pravilu je ovo težak proces pošto samo jedan od 10^6 - 10^8 fotona koji su raspršeni bude raspršen pomoću Ramanovog raspršenja. [14]



Slika 4. Dijagram Rayleighovog i Ramanovog procesa raspršenja

Izvor: Smith E., Dent G., Modern Raman spectroscopy, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., stranica 4.

Na slici 4. možemo vidjeti osnovne procese koji se događaju kod jedne vibracije. Najniže vibracijsko stanje energije je osnovno stanje. Strelice prema gore predstavljaju nisku energiju, dok strelice prema dolje predstavljaju energiju raspršenja. I niska i energija raspršenja su puno veće od energije vibracije. Na sobnoj temperaturi većina molekula (ali ne sve) su na najnižem energetskom vibracijskom stanju. Pošto virtualna stanja nisu realna stanja molekule, već se događaju kada laser reagira s elektronom i uzrokuje polarizaciju, energija ovog stanja je određena frekvencijom izvora svjetlosti koji koristimo. Rayleighov proces će biti najintenzivniji proces jer većina fotona će se raspršiti na taj način. To ne uključuje promjene energije i posljedično tome svjetlo se vrati na isto energetsko stanje. Ramanovo raspršenje od početnog stanja vodi do

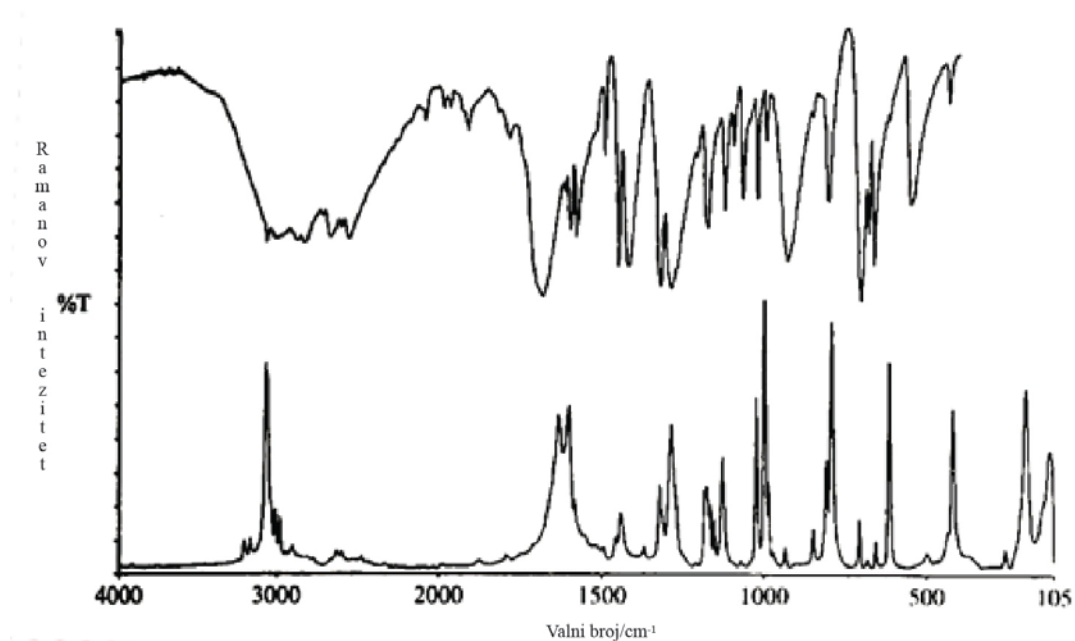
apsorpcije energije od strane molekula i vodi na više stanje energije pobuđenog vibracijskog stanja. To pojavu nazivamo Stoksovo raspršenje. Zbog termalne energije, neke molekule mogu imati više energije kod pobuđenih stanja. Raspršenje iz ovih stanja prema početnom osnovnom stanju se naziva anti-Stoksovo raspršenje i uključuje prienos energije do raspršenih fotona. Relativnost intenziteta ovih procesa ovisi od populacije drugačijih stanja molekule. Populacija može biti izračunata iz Boltzmannove jednadžbe. [12]

Ako usporedimo Stoksovo raspršenje s anti-Stoksovim raspršenjem, anti-Stoksovo raspršenje će biti slabije i postajat će slabije kako se frekvencija vibracija povećava. To je posljedica povećanja populacije uzbuđenih vibracijskih stanja. Anti-Stoksovo raspršenje će rasti kako temperatura raste. Razlika u intenzitetu Ramana kod Stoksovog i anti-Stoksovog raspršenja može biti korištenja za mjerenje temperature. [12]

Na slici 4. možemo vidjeti ključnu razliku kod infracrvene apsorpcije i Ramanovog raspršenja. Kod infracrvene apsorpcije razlika energetske stanja molekule iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje je točno energetska razlika fotona koji reagira s molekulom. Kod Ramana možemo vidjeti da je energija radijacije puno veća. Intenzivno Ramanovo raspršenje se događa zbog vibracije koja uzrokuje promjenu u polarizaciji elektronskog oblaka oko molekule. Simetrične vibracije uzrokuju najveće promjene i daju najjače raspršenje. To se kosi sa infracrvenim raspršenjem gdje su najjače apsorpcije uzrokovane promjenama u dipolarnosti što znači da su vibracije asimetrične. [12]

Na slici 5. vidimo usporedbu infracrvenog i Ramanovog spektra za benzojevu kiselinu. Natrijev benzoat se upotrebljava pri konzerviranju hrane, jer u malo kiseloj sredini nastaje benzojeva kiselina koja ima baktericidno djelovanje. X os su valni brojevi, za što je mjerna jedinica cm^{-1} . Korištenje valnih brojeva nije preporučena SI jedinica, ali praksa je u spektroskopiji da se to koristi kao službena mjerna jedinica. Kod infracrvene apsorpcije svaki vrh grafa predstavlja energiju radijacije apsorbiranu od strane molekule. Y os nam daje informaciju o količini svjetla i obično se prikazuje kao maksimalna apsorpcija. Ramanovo raspršenje je prikazano samo kao Stokeov spektar i prikazuje promjenu u energiji od energije laserske zrake. Tu informaciju smo dobili oduzimajući raspršenu energiju od energije lasera. Na taj način smo dobili razliku energija između osnovnog i pobuđenog vibracijskog stanja (slika 4.). Raspršenje je

mjereno kao svjetlost detektirana spektrometrom i maksimalna količina svjetla detektirana je kao najveća točka na liniji grafa. Gornja linija predstavlja infracrvenu apsorpciju danu u % prijenosa (%T) tako da niža vrijednost prijenosa znači veću vrijednosti apsorpcije. Donja linija je Ramanovo raspršenje i što je veća krivulja to je veće raspršenje. [15]



Slika 5. Infracrveni i Ramanov spektar benzojeve kiseline

Izvor: Smith E., Dent G., *Modern Raman spectroscopy*, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., stranica 7.

Strogo govoreći, Ramanovo raspršenje treba biti prikazano kao promjena u energiji iz pobuđene radijacije i treba biti prikazana u Δcm^{-1} . Unatoč tome, često se prikazuje jednostavno kao cm^{-1} . Najčešće nas zanimaju rezultati od $3600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (2.8 – 12 mikrona) u infracrvenoj i do 200 cm^{-1} u Ramanovoj spektropiji. U tom rangu je prikazana većina modova koji su karakteristični za molekulu. Kod nekih specifičnih i posebnih mjerenja puno veći (ili manji) opseg promjene energije je potreban, a zahvaljujući današnjim napretkom kod Ramanovog instrumenta, to je i moguće. Specifičnost koja je velika prednost kod Ramanovog raspršenja je da promjena laserske linije za 50 cm^{-1} ili niže može vrlo jednostavno biti zabilježena. Mnogi moderni strojevi zbog troškova i jednostavnosti nisu konfigurirani da bilježe promjene ispod $100\text{ - }200\text{ cm}^{-1}$. [12]

2.3.2. Osnovna teorija

Iz Ramanovog spektra moguće je očitati više tipova analiza, a sve to uz jako slabo poznavanje potpune teorije efekta. Naravno, bolje poznavanje teorije nam otvara više mogućnosti i ima svoje prednosti. Puno više informacija o molekulama možemo saznati, rezultati će biti bolje potkrijepljeni i greške će biti puno lakše prepoznati i izbjeći. U ovom poglavlju će se pokušati objasniti i predstaviti osnovne točke teorije potrebne za dublje razumijevanje cijelog procesa.

Ramanovo raspršavanje je u literaturi do sada objašnjavano i preko klasične i preko kvantne teorije. Starije, klasične teorije su se temeljile na valnoj teoriji svjetlosti, te nisu uzimali u obzir prirodu vibracije molekula.

2.3.2.1. Apsorpcija i raspršenje

Kada svjetlost djeluje na materiju, ona može biti apsorbirana ili raspršena. Da dođe do procesa apsorpcije potrebna je da energija upadnog fotona odgovara energetske šupljini između osnovnog i pobuđenog stanja molekule. To je osnovni proces korišten u širokom opsegu spektroskopskih tehnika. Za razliku od toga, raspršenje se može dogoditi čak i ukoliko nema odgovarajućeg energetskog para da apsorbira radijaciju. [16]

Kada val svjetlosti prođe kroz molekulu, može reagirati i utjecati na elektronski oblak koji okružuje jezgru. Energija uzrokovana tim događajem je otpuštena u obliku radijacije raspršenja. U vidljivom spektru, valne duljine svjetlosti su između 400 i 700 nm, gdje je veličina male molekule (kao što je ugljikov tetraklorid) oko 0.3 nm. To znači da je oscilacijski dipol puno veći od molekule. Ako reagira sa molekulom pri prolasku, uzrokuje polarizaciju elektrona i povećanje energetskog stanja. Energija prisutna u svjetlosnom valu je prenesena na molekulu. Zbog interakcije dolazi do formiranja kratkotrajne cjeline između energije svjetlosti i elektrona u molekuli. Molekula sada posjeduje veliku količinu energije, ali zbog kratkog vijeka, samo energija elektrona se mijenja, dok energija jezgre ostaje skoro nepromijenjena. Ova cjelina je kratkog vijeka i nije stabilna, te se često naziva virtualnim stanjem molekule. Svjetlost se otpušta kao raspršena radijacija. Zbog drugačije geometrije elektrona u virtualnom i osnovnom stanju, te zbog činjenice da jezgra nema dovoljno vremena da

reagira i postigne odgovarajuću geometrijsku strukturu, nijedno elektronsko stanje molekule neće opisati raspored elektrona. Daljnji izgled i raspored elektrona će ovisi o količini energije koja je prenesena do molekule, tj. do same frekvencije lasera. Upravo zato laser je glavni faktor koji definira energiju virtualno stanja i razmještaja elektrona. Ovo virtualno stanje je pravo stanje novonastalog kompleksa. [14]

Proces raspršivanja i apsorpcije se razlikuju u više polja. Kod raspršivanja dodatna energija ne potiče elektron da pređe u pobuđeno stanje molekule, kao što je slučaj kod apsorpcije. Energija virtualnog stanja ovisi o energiji lasera kojeg koristimo, a količina razmještaja elektrona ovisi o elektronskim osobnostima molekule i o energiji lasera. Osim toga, vijek pobuđenog stanja je puno kraći nego kod apsorpcijskih procesa. Radijacija se ne gubi zbog prijenosa energije.

Dva tipa raspršivanja su do sada otkrivena. Najčešći oblik je Rayleighovo raspršivanje i do njega dolazi kada se oblak elektrona opušta bez nuklearnog pokreta. Ovo je u pravilu elastični proces i nema razmjene u energiji. Ramanovo raspršivanje s druge strane je puno rjeđe. Samo jedan na 10^6 - 10^8 fotona koji su raspršeni bude raspršen pomoću Ramanovog raspršenja. Do njega dolazi kada svjetlost i elektroni reagiraju i jezgra se počne micati u isto vrijeme. Pošto je jezgra puno teža od elektrona, dolazi do razlike u energiji molekule. Da li će to biti viša ili niža energijska promjena ovisi o tome da li je u trenutku raspršivanja molekula bila u osnovnom ili pobuđenom stanju (slika 4., Stokes ili anti-Stokes raspršenje). Bez obzira govorimo li o Rayleighovu ili Ramanovu raspršenju, energija virtualnog stanja je definirana energijom upadajućeg lasera. Većina molekula na sobnoj temperaturu će biti u stanju mirovanja, stoga je većina Ramanovih raspršenja Stoksova raspršenja. Odnos broja molekula koje će se raspršiti Stoksovim i anti-Stoksovim raspršenjem ovisi o broju molekula osnovnom i pobuđenom stanju. To možemo izračunati pomoću Boltzmannove jednadžbe 2.1. [17]

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp \left[\frac{-(E_n - E_m)}{kT} \right]$$

(2.1)

N_n je broj molekula u pobuđenom stanju

N_m je broj molekula u osnovnom stanju

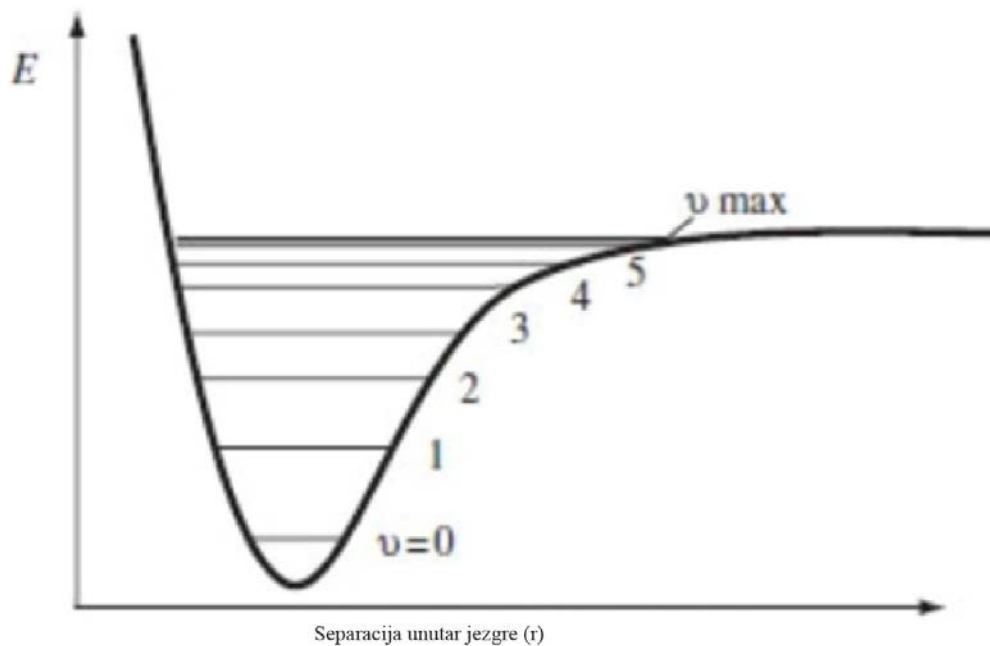
g je degeneracija razine n i m razina

$E_n - E_m$ je razlika energija između vibracijskih stanja

k je Boltzmannova konstanta ($1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)

2.3.2.2. Hookeov zakon

Svaka molekula sadrži niz elektronskih stanja od kojih svaki sadrži veliki broj vibracijskih i rotacijskih stanja. Na slici 6. vidimo skicu tipičnih osnovnih elektronskih stanja molekule.



Slika 6. Tipična Morseova krivulja za elektronsko stanje. Pokazuje vibracijske razine kao horizontalne linije

Izvor: Smith E., Dent G., Modern Raman spectroscopy, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., stranica 74.

Os Y predstavlja energiju sistema, a X os unutar nuklearno odvajanje. Krivulja predstavlja elektronsko stanje. Atomi su slobodni, te kako se udaljenost smanjuje tako se približavaju više jedno drugome i čine vezu. Ako se previše približe, nuklearne sile uzrokuju odbijanje i energija molekule postepeno raste. Stanje koje je prikazano odnosi

se na jednu vibraciju. Prva razina ($v=0$) je osnovno stanje gdje molekula ne vibrira. Drugo stanje ($v=1$) je stanje u kojem jedan kvant energije je apsorbiran i molekula vibrira. Kod Ramanovog raspršenja ovo se događa samo u posebnim slučajevima. Kod većine Ramanovih spektrova ova reakcija je jako slaba ili uopće ne postoji. Prikaz elektronskih stanja je puno kompliciraniji i zahtijevao bi prikaz svih stanja svih molekula koje se raspršuju. Uz vibracijske levele trebalo bih se dodati i rotacijske levele. Ali kako utjecaj svakog stanja nije specifičan, jednostavniji prikazi (slika 6.) mogu poslužiti da se opiše proces. Također, vrijeme reakcije nije dovoljno dugo da se vide promjene na x osi. Upravo iz tih razloga promjene u energiji molekule se prikazuju kako vertikalne linije, dok su stanja na horizontalnim linijama zanemarena. Kao što je prikazano na slici 4., do promjene energije dolazi kad radijacija reagira s molekulom i tvori virtualno stanje i raspršivanje koje slijedi. Ono što mjerimo kod Ramanovog raspršivanja je raspršivanje radijacije. Razlika energije pobuđenosti i energije raspršivanja odgovara energiji vibracije molekule. [12]

Koristeći ovaj pristup, Hookeov zakon (2.2) nam daje odnos između frekvencije, mase atoma i snage veze.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2.2)$$

c je brzina svjetlosti

K je sila konstantnosti veze A i B atoma

μ je masa atoma A i B umanjena za masu M_A i M_B

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (2.3)$$

Hookeov zakon nam omogućuje jednostavnije shvaćanje približnog reda vibracijskih energija. Što je lakši atom, to će veća biti frekvencija, i obrnuto. Konstanta sile je mjera za snagu veze. Što je veza jača, to je veća frekvencija.

Harmonijski pristup predviđa da su stanja molekula jednako udaljenja, ako gledamo energetska stanja. Ali u stvarnosti kako rastu energetska stanja, tako će se i razmak između energetskih razina smanjivati. To možemo primijetiti i na slici 6. Povećavanjem

razine razmak između linija koje predstavljaju energetska stanja se smanjuje. U idealnom harmonijskom pristupu, taj razmak bi ostao isti. [12]

2.3.2.3. *Priroda polarizacije*

Kada je radijacija emitirana iz izvora, veliki broj fotona je emitiran i svaki foton posjeduje oscilirajućeg dipola. Ovisno o kutu pod kojim promatramo upadnu zraku, ona može izgledati kao val ili kao ravna linija. Ako pustimo zraku kroz neki optički element (npr. Polaroid film ili Nicol prizma), dobijemo pojavu linearne polarizirane radijacije, odnosno, sve su linije usmjerene u istom smjeru. Laseri koje koristimo kod Ramanovog raspršenja su obično barem djelomično polarizirani. Kod Ramanovih spektrometara obično su uključeni polarizatori, tako da možemo biti sigurni da je svjetlost linearno polarizirana i njime određujemo kut upadne radijacije.

Kada linearno polarizirana svjetlost reagira sa molekulom, elektronski oblak se deformira u toj količini koju definiramo pomoću mogućnosti elektrona da se polariziraju (α), i onda djeluje na cijeli elektronski oblak, ali u svim smjerovima. Ova pojava može biti opisana kao promjena dipola unutar molekule u svakom od tri Cartesianove koordinate, x , y , z . Da opišemo efekt linearno polarizirane radijacije na polariziranu molekulu, moramo uzeti u obzir sve tri dipole. Jednostavna jednačba je da dipol μ je stvoren u molekuli pod utjecajem polja upadnog fotona E . [18]

$$\mu = \alpha E \quad (2.4)$$

Zbog lakšeg označavanja i razumijevanja, obično označavamo polarizirane molekule kao α_{xx} . Prvi x stoji za smjer polariziranja molekule, dok drugi x stoji za polarizaciju upadajućeg svjetla. Možemo raspisati punu formulu, koja glasi

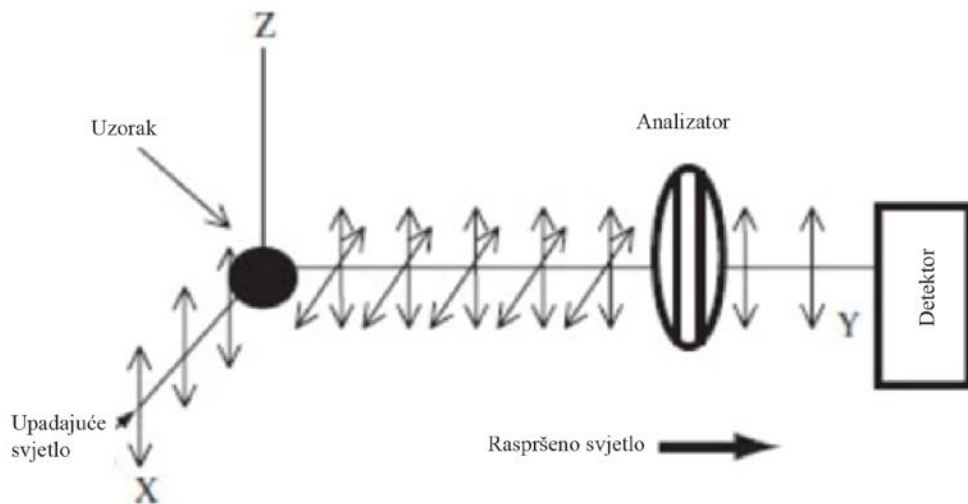
$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (2.5)$$

Slična jednačba je i za μ_y i μ_z . Polarizabilnost molekule tenzor.¹

¹ Tenzor je poopćenje skalara i vektora, te se, poput vektora, sastoji od više skalarnih vrijednosti. Broj indeksa potrebnih da se jednoznačno odredi na koju skalarnu vrijednost se misli, može biti različit od jedan, kao što je slučaj kod vektora.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Osim polarizatora imamo i analizator, koji analizira polarizaciju raspršene zrake. Radi na način da propušta polariziranu svjetlost da prođe u jednoj točki.



Slika 7. Praćenje polarizacije kod Ramanovog raspršenja.

Izvor: Smith E., Dent G., Modern Raman spectroscopy, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., stranica 78.

Strelice na slici 7. ukazuju na smjer širenja raspršenog svijetla. Analizator je napravljen da dopusti prolaz samo paralelnih raspršenja. Ako rotiramo analizator za 90° onda će propuštati samo okomita raspršenja. Ovisno o agregatnom stanju uzorka koji testiramo, postavljamo polarizator. U slučaju plinova i tekućih uzoraka, ne postoji red u osima molekula za smjer polarizacije. Ono što u praksi mjerimo je omjer depolarizacije gdje je intenzitet mjeren poljem polarizacije paralelan (ili okomit) na raspršenu zraku. U ovim slučajevima iskazujemo prosječnu polarizaciju (izotropno ili neizotropno raspršenje). Ako je analizator paralelan na polje onda imamo izotropno raspršenje, dok za okomiti analizator imamo neizotropno raspršenje. Omjer ova dva raspršenja je ono što zapravo mjerimo i to nazivamo depolarizacijski omjer (ρ). [19]

Omjer paralelnog i okomitog raspršivanja može se izračunati preko jednadžbe 2.7.

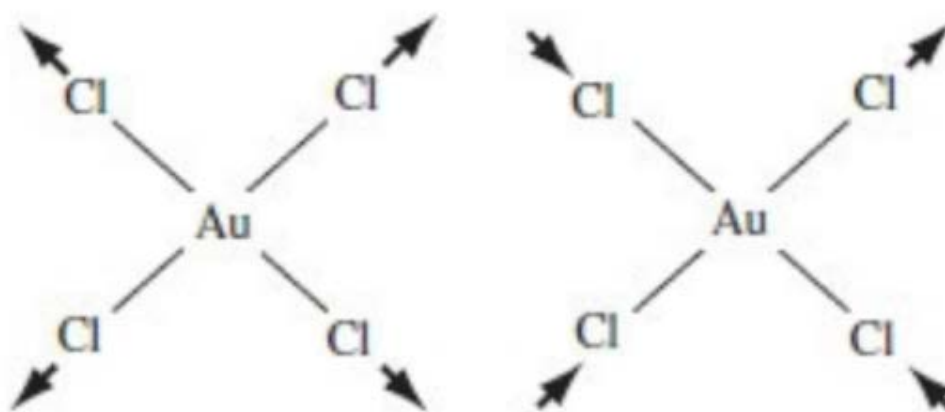
$$\rho = \frac{\bar{\alpha}_{\perp}^2}{\bar{\alpha}_{\parallel}^2} = \frac{3\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2} \quad (2.7)$$

2.3.2.4. Vibracije molekula

Osnovno selekcijsko pravilo u Ramanovom raspršenju dolazi iz promjene u polarizaciji molekule. To znači da će simetrične vibracije dati najintenzivnije raspršenje, što je u potpunosti različito od infracrvene apsorpcije (gdje asimetrične vibracije povećavaju intenzitet).

Energija svake molekule može biti podijeljena na prijenosnu, vibracijsku i rotacijsku energiju. Prijenosnu energiju opisujemo preko tri vektora koja su međusobno pod kutem od 90° i zato kažemo da ima tri stupnja slobode. Rotacijska energija također se opisuje za većinu molekula preko tri stupnja slobode (ako je molekula linearna kažemo da ima dva stupnja slobode za rotaciju). Uzmemo li u obzir da se molekula može kretati oko osi i na osi, sve ostali stupnjevi slobode su vibracijski i svaki je ekvivalentan jednoj vibraciji. Broj vibracija molekule koja ima N atoma je $3N-6$, a za linearne $3N-5$. Preko ovih jednostavnih formula je moguće izračunati broj vibracija. [18]

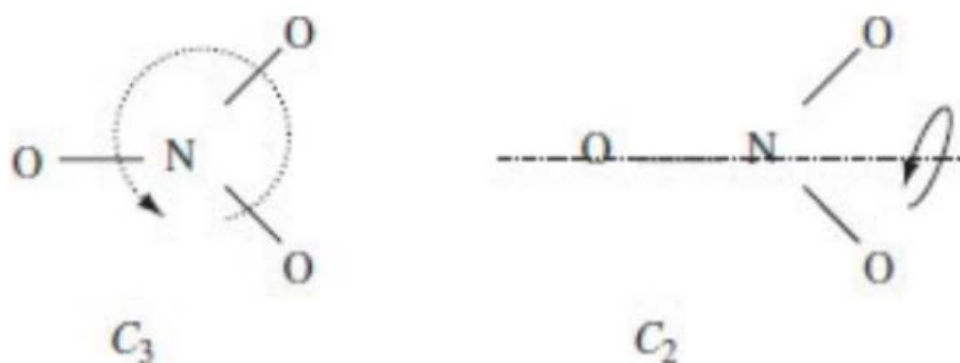
Primjer za поблише objašnjenje vibracija molekula će biti kvadratna molekula AuCl_4^- . Na slici 8. možemo vidjeti vibracije molekule u smjeru strelica. Ova molekula je odabrana kao primjer jer ima centar simetrije. Primjer molekule koja ne posjeduje centralnu simetriju je NO_3^- (slika 9.).



Slika 8. Ilustracija dviju vibracija u centrosimetričnom ionu AuCl_4^-

Izvor: Smith E., Dent G., Modern Raman spectroscopy, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., stranica 81.

Logični način da objasnimo vibraciju molekula je da koristimo koordinate osi x , y , z . Objasnijavanjem kako se svaki od atom giba po svakoj od osi i mijenja koordinate dobili bismo komplicirane rezultate, koje bi bilo teško interpretirati. Zato koristimo „prirodne“ osi molekule, koje su smjerovi veza između atoma. To su stvarne koordinate kroz koje molekula vibrira (vibracija svih molekula se događa u isto vrijeme i prolazi kroz centar molekule). Kada je molekula posjeduje centar simetrije, dolazi do dvije vrste vibracije. Prvi primjer vibracije na slici 8. i predstavlja jednake vibracije koje označavamo sa g . Drugi primjer su nejednake vibracije i označavamo ih sa u . [18]



Slika 9. C_3 i C_2 osi kod iona NO_3^-

Izvor: Smith E., Dent G., Modern Raman spectroscopy, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., stranica 83.

Nakon što rasporedimo molekule po elementima simetrije, možemo ih svrstati u grupe koje objedinjuju molekule s istim elementima. To nam pomaže u predviđanju koje će molekule biti aktivne u infracrvenom, a koje u Ramanovom raspršivanju. Da bismo razumjeli simetriju molekule moramo znati prepoznati sljedeće elemente:

E – element identifikacija. Vraća molekulu u početnu točku (nakon svake rotacije za 360°)

C_n – os simetrije na kojoj se molekula rotira. Broj n nam govori koliko se molekula puta trebala rotirati da bi se vratila u početni položaj. Kod jedne molekule možemo imati više rotacijskih osi (primjer kod molekule NO_3^- na slici 9.). Ona os koja ima najveću n vrijednost je takozvana osnovna os molekule.

σ_h – polje simetrije u kojem je polje okomito na osnovnu os molekule

σ_v - polje simetrije u kojem je polje paralelno na osnovnu os molekule

i – centar inverzije. Svaka točka invertirana kroz centar pada točno na identičnu točku, samo na drugoj strani

S_n – os koja kombinira rotaciju s inverzijom

Ovi elementi definiraju tip molekule. Ukoliko molekule imaju iste elemente, onda kažemo da spadaju u istu grupu. Prateći usporedbe elemenata i niz pravila, svrstavamo ih u kubičnu, oktaedarsku i tetrahedralnu skupinu. Glavna prednost ovog računanja i svrstavanja molekula u grupe je dobivanje informacije koje će nam omogućiti da radimo s uzorkom, bez obzira hoće li vibracija molekule biti dozvoljena simetrijom molekule ili ne. Korištenjem niza pravila i matematičkih funkcija, možemo za infracrveno i za Ramanovo raspršenje utjecati na parametre i omogućiti raspršivanje. [18]

Najvažnije pravilo koje možemo dobiti iz ove analize je da bez obzira na simetriju, samo centralno simetrične molekule koje vibriraju sa g vibracijama mogu biti aktivne u Ramanu, dok one koje vibriraju u vibracijama su aktivne u infracrvenom raspršenju. Vibracije možemo množiti i konačni rezultat mora biti simetričan, što znači g vibracije moraju biti rezultat.

Pravila su sljedeća:

$$g \times g = g$$

$$u \times u = g$$

$$g \times u = g$$

Molekule koje vibriraju g vibracijama neće biti aktivne u infracrvenom, a one koje vibriraju u vibracijama neće biti aktivne u Ramanu. Ovo pravilo je poznato kao pravilo uzajamnog isključenja i kaže da bilo koja vibracija u molekuli koja sadrži centralnu simetriju može biti ili Raman ili infracrveno aktivna, ali ne oboje. Kod molekula koje nemaju centralnu simetriju, ovo pravilo ne vrijedi. [12]

2.3.2.5. *Kramer Heisenberg Dirac izraz*

Intenzitet Ramanovog raspršenja je definiran jednažbom 2.8.

$$I = Kl\alpha^2\omega^2 \quad (2.8)$$

K je konstanta

l je snaga lasera

ω je frekvencija događaja radijacije

α je polarizacija elektrona u molekuli

Dva parametra na koja možemo utjecati prilikom spektroskopije su snaga lasera l i frekvencija upadne svjetlosti ω .

Jednažba 2.9 nam opisuje polarizaciju u molekuli i nazivamo je Kramer Heisenberg Dirac (KHD) jednažba. [1 a]

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{GF} = k \sum_I \left(\frac{\langle F|r_\rho|I\rangle\langle I|r_\sigma|G\rangle}{\omega_{GI} - \omega_L - i\Gamma_I} + \frac{\langle I|r_\rho|G\rangle\langle F|r_\sigma|I\rangle}{\omega_{GI} + \omega_L - i\Gamma_I} \right) \quad (2.9)$$

α je molekularna polarizacija, ρ i σ su smjerovi polarizacije. \sum predstavlja zbroj svih vibracijskih stanja molekule. G je osnovno vibracijsko stanje, I je vibracijsko stanje pobuđene molekule i F je konačno vibracijsko stanje osnovnog stanja.

Rješavajući integral $\langle I|r_\sigma|G\rangle$ možemo izračunati proces koji vodi do uzbuđenog stanja molekule. Prvi integral miješa osnovno i uzbuđeno stanje, a drugi uzbuđeno i konačno stanje.

Prethodno se u radu govorilo o virtualnom stanju molekule kao o pravom stanju i navedeno je kako jezgra nema vremena doseći ravnotežu, tako to stanje nije uključeno u formulu. Kada koristimo KHD jednažbu proces deformacije molekule je opisan pomoću vibracijskog, uzbuđenog i osnovnog stanja. Sva ta stanja skupa opisuju elektronsko stanje molekule koje postoji samo u trenutku kada je uhvaćena svjetlost.

Energija člana iI_l je mala usporedimo li je s energijama ω_{GI} i ω_L . Ipak, igra značajnu ulogu. Ukoliko imamo istu frekvenciju upadajućeg lasera s frekvencijom transmisije elektrona, bez energije iI_l te dvije energije se poništavaju i rezultat cijele jednadžbe ide u beskonačnost. Član iI_l se odnosi na životni vijek uzbuđenog stanja i utječe na prirodnu širinu Ramanovih linija.

Da bismo razumjeli selekcijska pravila u Ramanovom raspršenju, moramo razdvojiti stanja molekule na elektronske i vibracijske dijelove, koristeći Born Oppenheimer pristup. Funkciju vala razdvajamo na elektronske (θ), vibracijske (Φ) i rotacijske (r) komponente. [12]

$$\Psi = \theta \cdot \Phi \cdot r \quad (2.10)$$

Koristeći ovaj pristup u mogućnosti smo riješiti veliki broj spektroskopskih problema. Born Oppenheimer pristup je koristan zbog razlika u vremenskom okviru ovih triju prijelaza. Lagani elektroni će proći iz osnovnog u uzbuđeno stanje u vrlo kratkom periodu i tada neće biti većih pomaka jezgre (10^{-13} sekunde ili manje). To je razlog zašto su elektronske promjene u dijagramima prikazane vertikalno (slika 4.). Vibracijske promjene se događaju u periodu od oko 10^{-19} sekunde i brže su od rotacijskih promjena (koje ćemo u velikoj većini ovdje zanemariti). Upravo zbog vremenske razlike, elektronske i vibracijske komponente možemo razdvojiti. Član θ ovisi o jezgrinoj i elektronskoj koordinati (R i r), dok član Φ ovisi samo o jezgrinoj. Upravo mogućnost razdvajanja ovih dviju promjena, otvara nam mogućnost da razdvojim i integrale iz KHD jednadžbe 2.11. [12]

$$\langle I|r_\sigma|G\rangle = \langle \theta_I \cdot \Phi_I |r_\sigma| \theta_G \Phi_G \rangle = \langle \theta_I |r_\sigma| \theta_G \rangle \langle \cdot \Phi_I | \Phi_G \rangle \quad (2.11)$$

U ovako rastavljenom jednadžbi možemo promatrati odvojeno uloge elektronskih i jezgrinih dijelova. Ramanov proces je jako brz proces, i bez obzira na činjenicu da se energija prenosi prema i od jezgre, ni jedan značajni pokret ne može se dogoditi tijekom vremena potrebnog za raspršivanje. To znači da elektronski dio valne funkcije može biti približno onome što se dogodi dok jezgra miruje. Prikazano formulom (jednadžba 2.12) to znači;

$$\langle \theta_I | r_\sigma | \theta_G \rangle = M_{IG}(R) \quad (2.12)$$

Ova kretnja je opisana preko Tylorove serije s vrijednosti u stanju mirovanja preko najvećeg člana $M_{IG}(R_0)$, gdje R_0 predstavlja koordinate u ravnotežnoj poziciji. Gibanje po koordinati je prikazano kao R_ϵ i čak je i tada relativno malo. Prema tim pravilima, svi osim početnog i zadnjeg člana mogu biti zanemareni. Zbog jednostavnosti prvi i zadnji članovi su pisani kao M i M' (jednadžba 2.13). [20]

$$M_{IG}(R) = M_{IG}(R_0) + \left[\frac{\delta M_{IG}}{\delta R_\epsilon} \right]_{R_0} R_\epsilon + \text{članovi višeg stupnja} \quad (2.13)$$

Daljnijim raščlanjivanjem jednadžbe 2.13 dolazimo do komplicirane jednadžbe 2.14.

$$\begin{aligned} & (\alpha_{\rho\sigma})_{GF} \\ &= kM_{IG}^2(RO) \sum_I \left[\frac{\langle \Phi_{RF} | \Phi_{RI} \rangle \langle \Phi_{RI} | \Phi_{RG} \rangle}{\omega_{GI} - \omega_L - i\Gamma_I} \right] \\ &+ kM_{IG}(RO)M'_{IG}(RO) \sum_I \left[\frac{\langle \Phi_{RF} | R_\epsilon | \Phi_{RI} \rangle \langle \Phi_{RI} | \Phi_{RG} \rangle + \langle \Phi_{RF} | \Phi_{RI} \rangle \langle \Phi_{RI} | \Phi_\epsilon | \Phi_{RG} \rangle}{\omega_{GI} - \omega_L - i\Gamma_I} \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

Cijelu jednadžbu možemo podijeliti na dva dijela, dio A i dio B. Ispred integrala u oba dijela možemo vidjeti članove M i M' koji se odnose na elektronske komponente Ramanovog raspršenja. Zbog činjenice da je član M puno veća veličina nego M' , prvi dio jednadžbe, dio A je puno veći od dijela B. Ali kako smo prije utvrdili, što je uzbuđeno stanje bliže frekvenciji lasera, manji je iznos prvog dijela jednadžbe. [20]

U A dijelu imamo jednostavno množenje svih mogućih vibracijskih valova. Preko teorema koji je kaže da ako sva vibracijska stanja međusobno pomnožimo, rezultat treba biti jednak nuli. Iz toga proizlazi da neće biti raspršivanja iz A dijela formule. Zato što u B dijelu imamo član R_ϵ , operacija opisuje efekt kretanja po molekularnoj osi tijekom vibracije. Jedno od svojstava ova jednadžbe je da će integral imati konačni rezultat

samo ako je razlika između početnog i konačnog stanja točno jedan kvant energije. To znači da će samo one vibracije koje sadrže jedan kvant energije dati Ramanovo raspršenje. Preko ove formule je dokazano i selekcijsko pravilo simetričnih vibracija za Ramanovo raspršenje (množenjem dviju istih integrala dobivamo g vibracije). [12]

Sveukupno gledajući formule korištene za Ramanovo raspršenje, možemo primijetiti da su jako komplicirane. Ali to ne čudi s obzirom na to da je riječ o jednadžbama koje moraju objasniti molekule u pobuđenom stanju u trenutku reakcije radijacije lasera i molekule. Ali analizom tih formula možemo potkrijepiti teoriju za Ramanovo raspršivanje.

2.3.3. Ramanov stroj i njegovi dijelovi

Instrumentacija potrebna za Ramanovu spektroskopiju

U pravilu, instrumentacija koja je potreba je jako jednostavna.

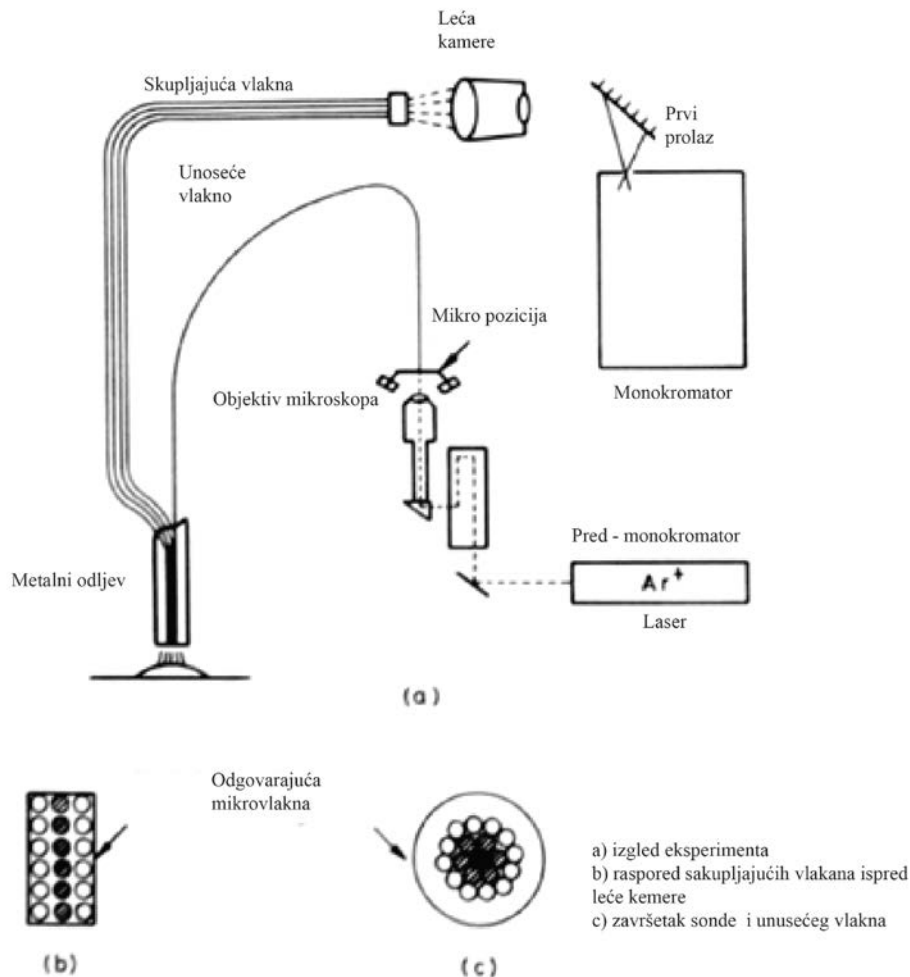
- a) Stakalce ili epruveta u koju ćemo smjestiti uzorak
- b) Izvor svjetlosti (laser)
- c) Optički sabirač da sakupimo raspršene fotone
- d) Monokromat da odvoji Ramanov signal od konstitutivnih valnih duljina
- e) Detektor koji će detektirati fotone na različitim valjnim duljinama
- f) Računalni program koji će prikazati rezultat u obliku spektra [21]

Priprema uzorka

Problem kod pripreme uzorka najčešće je sama veličina uzorka. Proizvođači nisu davali puno pozornosti tom dijelu, stoga se problemi mogu javljati ako je uzorak premalen ili s druge strane prevelik.

Zbog mogućnosti lasera da penetrira i debelo staklo, Ramanova spektroskopija ima prednost pred drugim tehnikama analize. To nam otvara mogućnost mjerenja pod visokim temperaturama i velikim pritiskom. Tako možemo analizirati i burne kemijske reakcije. Sve što moramo paziti prilikom takvih testiranja je da površina mjerenja spektrometra bude dovoljno velika da obuhvati tako velike uzorke. Druga prednost je korištenje optičkih vlakana. Izvor lasera je usmjeren na jedan kraj optičkog vlakna, dok je drugi kraj svjetlovoda usmjeren na uzorak. To otvara mogućnost smještanja uzorka

dalje od lasera. Obično koristimo lasere iz vidljivog spektra i stoga je skupljanje raspršenih fotona s uzorka jednostavno. Možemo to učiniti smještanjem i nekoliko svjetlovoda oko uzorka koji su povezani sa spektrometrom. Na slici 10. je prikazan jednostavni dijagram Ramanovog spektroskopa i svjetlovoda.



Slika 10. Dijagram svjetlovodne sonde za Ramanovu spektroskopiju

Izvor: Gardiner D.J., Graves P.R., Practical Raman spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1989., stranica 56.

Ovakvo korištenje Ramanovog spektroskopa nam otvara veliki broj mogućnosti u analizama koje do sada nisu bili moguće kako ni s Ramanom, tako ni s drugim tehnikama analize. Osim visokih temperatura i velikih pritisaka, ovaj način rada nam otvara mogućnost testiranja zadržalnih, eksplozivnih, otrovnih i radioaktivnih materijala.

Osim početnog i konačnog uzorka reakcije, mjerenja mogu biti napravljena tijekom cijele reakcije. [22]

Izvor svjetlosti

Laser je i nakon toliko godina napretka i rada na tehnologiji i unapređivanju iste, ostao jedini logični izvor svjetlosti i pomoću njega dobivamo najbolje rezultate. Vrste lasera dijele se u dvije kategorije, oni s kontinuiranim valom i oni s pulsirajućim valom.

Kontinuirani val

Kao što samo ime indicira, kontinuirani val u laseru daje kontinuirani izvor fotona i takvi laseri su najčešće korišteni kod Ramanove spektroskopije. Helij/neon laser je najvažniji iz ove skupine upravo zato što je pomoću njega došlo do najviše otkrića i pomaka u tehnologiji. Njegova valna duljina je 632.8 nm. Unatoč svim svojim prednostima, napretkom tehnologije sve više je zamijenjen argon ion i kripton ion laserima. Argon laser koristimo u plavom i zelenom, dok kripton u crvenom i žutom dijelu spektra, ako želimo dobiti što bolje rezultate. Naravno, o samom uzorku ovisi koji ćemo laser koristiti, jer svaki laser ima prednosti i nedostatke. Kod nabave lasera najvažnije je da uzimamo laser s maksimalnom snagom dostupnom. Jedan od mnogih razloga je taj da nakon samo četiri godine korištenja snaga lasera zbog cijevi može biti upola slabija. [23]

Pulsirajući val

Upravo zbog jačine lasera s pulsirajućim valom, ova vrsta lasera je korištena u Raman spektroskopiji, ali većinom kod nelinearnih studija. S napretkom tehnologije uočeno je da ova vrsta lasera može donijeti puno više kod spektroskopije nego što se mislilo. Jako su lako podesivi i mogu raditi na duljinama od 190 nm do 4 μm .²

Najveći nedostatak ovih valova je duljina pulsa (traje samo 10 ns). To znači da je detektor izložen signalu maksimalno 3 μs svake sekunde. Upravo taj nedostatak je najveća prednost kod rada s fluorescencijom, pošto je zraka lasera puno brža od vremena reakcije fluorescencije. Ipak to je samo teorija koja se još uvijek razrađuje.

² Ovo svojstvo nam otvara mogućnost proširenog rada s rezonantnim Ramanom i SERS-om (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), jer možemo raditi na puno širem području spojeva nego što je to moguće sa CW laserima.

Nadalje, jako je opasno rukovati s ovim laserima i upravo zbog jačine zrake koju ne možemo promatrati golim okom. Trenutno su u upotrebi samo ukoliko istraživanje zahtjeva korištenje takvih lasera i to u kvalitetno opremljenim laboratorijima, rukovani od strane stručnjaka.

Najveća primjena lasera s pulsirajućim valom je kod rezonantnih istraživanja.

Razlog što Ramanova spektroskopija nije vodeća tehnika spektroskopijske analize je problem s fluorescencijom. Razvojem Fourierove Transformacije Ramanove Spektroskopije (FTRS) otvara nam se veliki broj mogućnosti napretka u tom polju tehnologije. Postignut napredak s CW YAG³ laserima u infracrvenom polju (NIR i mid-IR) na 647.1 μm i 1.064 μm , ali više o napretku ove tehnologije ćemo reći nešto kasnije. [24]

Optika

Prilikom odabira lasera moramo paziti i na odabir odgovarajuće vanjske optike povezane sa spektrometrom. To uključuje odabir odgovarajućeg sistema za filtriranje CW lasera i optike za sabiranje fotona. Zbog načina rada lasera, na rezultatima spektroskopije može doći do pojave neželjenih linija. Prvi način da spriječimo tu pojavu je korištenje konvencionalnog filtera koji će transimirati određenu valnu duljinu lasera, samo pri manjem intenzitetu (intenzitet je smanjen za 50%). Drugi način je korištenje skupljeg, ali korisnijeg pre-monokromatora. On raspršuje svjetlost (zadržavajući valne duljine) pomoću niza plazmi.

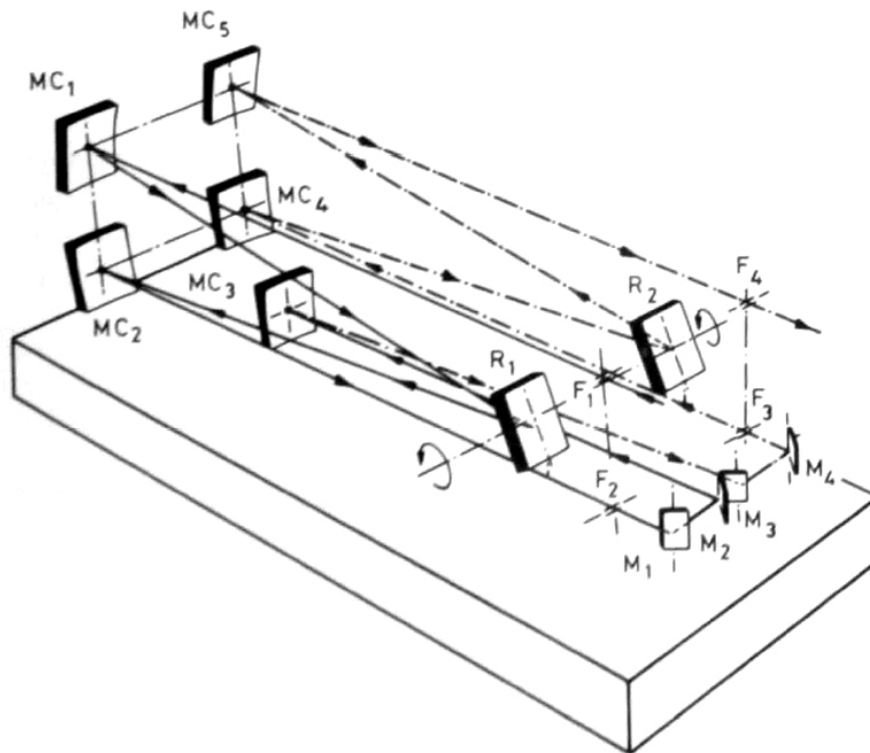
Kao sabirne leće najčešće se koriste leće fotoaparata i Cassegrainovo zrcalo. [25] [26]

Spektrometar

Rešetka spektrometra raspršuje svjetlost koja je prošla monokromator. Ta svjetlost onda prolazi kroz jedan ili više uskih prolaza tako da tu svjetlost koja prolazi kroz detektor u svakom trenutku možemo smatrati monokromatskom. Cijeli spektar dobivamo rotacijom rešetke, tj. mijenjanjem valnih duljina zraka koje padaju na detektor. Kod spektrografa imamo puno šire prolaze koji tvore slabiju disperziju. Oba stroja imaju svoje prednosti i mane, ovisno o istraživanju i rezultatima koje želimo dobiti.

³ YAG laseri – eng. Yttrium aluminium garnet laseri

Najčešće korišten spektrometar je s duplim monokromom (slika 11.). Primjenjiv spektrometar sa fotomultiplikačkom cijevi kao detektor, može raditi na velikoj blizini s linijom, daje dobru rezoluciju i prolaz svjetlosti je dovoljan da uključi cijeli spektar. Najnapredniji verzija trenutno na tržištu je kombinacija duplog monokromatora (spektrometra) sa spektrografom. Time dobivamo najbolje od oba; rezoluciju, propusnost i široki spektar. [21]



Slika 11. Dijagram duplog monokromatora. F_1 je ulazni prolaz, F_4 izlazni prolaz, MC_n su konkavna zrcala, M_n su obična zrcala i R_n su rešetke.

Izvor: Gardiner D.J., Graves P.R., Practical Raman spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1989., stranica 66.

Detektori i rešetke

Ovisno od detektora koji ćemo koristiti, biramo rešetke. Rešetke biraju rezoluciju spektrometra. Više žljebova po mm je bolje za disperziju, što znači bolja rezolucija, ali limitiraniji dio spektra se promatra. 1200 žljebova/mm kod rešetaka je dobar izbor za 1 m žarišne duljine monokromatora. Kombinacijom s rešetkom 1800 žljebova/mm dobivamo cijeli vidljivi spektar s jako dobrom rezolucijom.

Najčešći detektor su fotomultiplikacijske (PM) cijevi zbog niske cijene, visoke osjetljivosti i pouzdanosti. Danas dolaze i u skupljim verzijama, gdje možemo pokriti cijeli vidljivi spektar i nešto UV dijela samo s jednom cijevi. Najbolje rezultate daju u kombinaciji s duplim monokromatorom, iako se mogu koristiti s bilo kojim spektrometrom. Nakon sabiranja svjetlosti, prolaskom kroz detektor, dobivamo rezultate na zaslonu računala. Glavni nedostatak PM cijevi i duplog monokromatora je vrijeme potrebno da se zabilježe rezultati za cijeli spektar.

Osim PM cijevi, možemo koristiti i pojačani niz dioda (IDA)⁴. Najčešće se koriste s višekanalnim detektorima, i ovisno o vrsti istraživanja, mogu imati puno više prednosti od PM cijevi. Sastoje se od 1024 pojedinačnih dioda, pozicioniranih na izlazu fokusne leće, tako da svaka od tih dioda hvata drugu valnu duljinu. O broju dioda, ovisi i opseg valnih duljina. Najveća prednost pred PM cijevima je brzina bilježenja rezultata.

Kombiniranjem trostrukog monokromata (dvostruki monokromat i spektrograf) s diodnim i PM cijevima kao detektorima nam daje najbolju opciju Ramanovog spektroskopa.

Napretkom tehnologije sklop s prijenosom naboja (CCD⁵) u potpunosti zamjenjuje IDA detektore. Za razliku od IDA detektora koje rade na principu bipolarne tehnologije, CCD radi na MOS⁶ tehnologiji. Mogućnost detektiranja signala je dosta veća, dok opseg rada za valne duljine ostaje sličan. [21]

Holografski filteri i spektrografi

Predstavljanje holografskih filtera za supresiju zrake svjetlosti i Rayleighove linije su najvažnija inovativnost predstavljena u Ramanovoj instrumentaciji. Ovaj izum je omogućio korištenje Ramanove instrumentacije svim ljudima kojima je ova metoda analize potrebna, a nemaju vremena da postanu stručnjaci za Ramanovu spektroskopiju. Filteri su danas dostupni za većinu valnih duljina. Nakon izuma filtera, više nije bilo potrebe za dvostrukim ili trostrukim monokromatima, i samim time se veličina stroj drastično smanjila. Osim promjene u spektrometru, došlo je do promjena na lećama. Za žarišnu duljinu spektrografa nije potrebno da bude veća od 0.5 m, što znači da

⁴ IDA – eng. Intensified Diode Array

⁵ CCD – eng. Charged-Coupled Device

⁶ MOS – eng. Metal – Oxide - Semiconductor

spektrograf sa samo 0.25 m žarišnom duljinom može dati rezultate o 1 cm^{-1} na $25 \text{ }\mu\text{m}$ pikselu u crvenom dijelu spektra. [14]

Računalo

Upotreba računala kod rada sa spektroskopom je očita. Služi nam za skupljanje podataka i bilo koje računalo s minimalnim mogućnostima može poslužiti.

Parametre kod lasera ručno kontroliramo, dok parametre monokromatora i detektora mijenjamo putem računala. Naravno, postoji opcija da se ti parametri ručno kontroliraju, stoga nam upotreba računala u ovom dijelu uopće nije potrebna. Moderni spektrometri su obično opremljeni računalom i softverom za upravljanje spektrometrom.

Prije same upotreba stroja za istraživanje potrebno je ukloniti pozadinsku fluorescenciju i kalibrirati stroj. Osim programa za uklanjanje pozadinske fluorescencije, poželjno je da ima mogućnost spektralnog oduzimanja. To znači da mjerenjem uzorka možemo imati i druge sustave koji su izmjereni, i mogućnost oduzimanja spektra nam dopušta da maknemo valne duljine nepoželjnih sustava s naših uzoraka. To je poželjna karakteristika softvera prilikom mjerenja kemijskih reakcija, gdje želimo promatrati spektroskopiju samo jednoga spoja. [21]

Fourier transform Raman spektroskopija (FTRS)

Još 1964. godine Chantry je pretpostavio upotrebu infracrvene radijacije u Ramanovoj spektroskopiji da se izbjegne fluorescencija. Unatoč brojnim pokušajima, nije uspio dobiti kvalitetni spektar, stoga ta tehnika nije napredovala sve do razvoja tehnologije. Prvi FTRS stroj je napravljen 1984. kada je Weber mjerio Ramanov spektar plinova, koristeći Aragon laser. Prvi FTRS strojevi su koristili kripton i Yag lasere na valjnim duljinama 647.1 i $1.064 \text{ }\mu\text{m}$. Najveći interes je bio u razvoju analize za organske materijale. Drugi veliki napredak u instrumentaciji je bio u potpunosti razvijen softver, koji je bio puno napredniji od Ramanovog softvera za spektroskopiju. Može se kombinirati sa Ramanovim spektrom i koristiti čak i bez ostatka instrumentacije za FTRS.

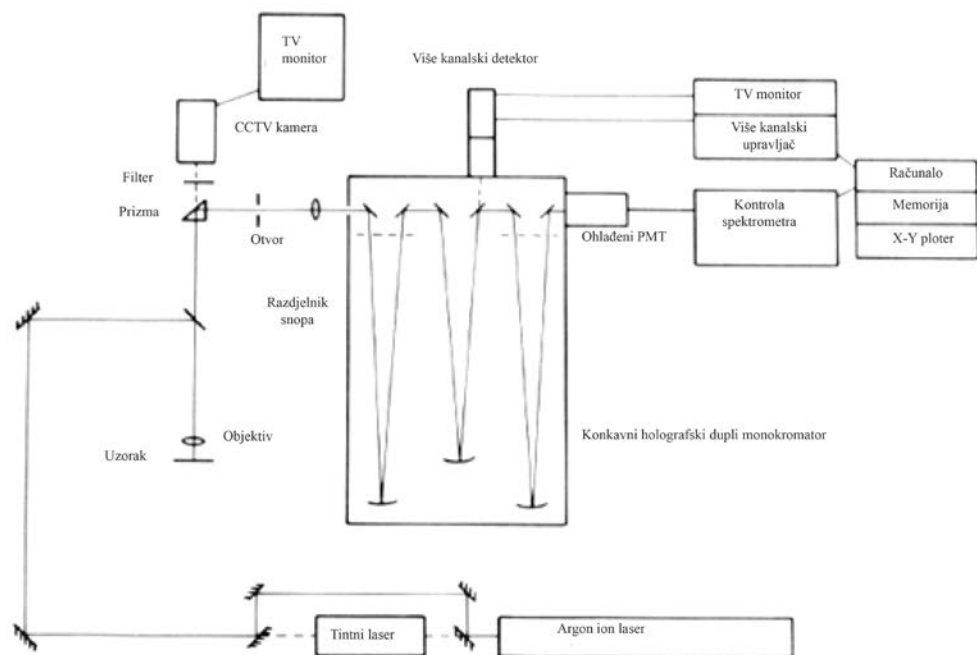
Prednosti FTRS stroja su izbjegavanje fluorescencije (posebno za organske uzorke) putem velikih valnih duljina, rezonancija, uvjeti interferometra (skuplja signal svih valnih duljina u isto vrijeme), količina signala detektirana nije određena udaljenošću uzorka od kolektora i preciznost valnih duljina je jako dobra zbog korištenja HeNe lasera.

Nedostaci s druge strane su čest gubitak signala, nemogućnost izbjegavanja pozadinske buke (jer se cijeli spektar detektira u isto vrijeme) i apsorpcija Ramanovog svjetla.

Iako je doživio napredak, očekuje se još od ovog područja spektroskopije. [14]

2.3.4. Raman mikroskopija

Prvi rezultati o praktičkoj upotrebi Ramanove mikroskopije bili su prijavljeni kao istraživački radovi na IVth International Conference on Raman Spectroscopy, 1974. Prvi tim je bio iz National Bureau of Standards iz SAD-a i pokušali su napraviti mjerenje uzorka kada je fokus laserske zrake manji od $1\mu\text{m}$. To su napravili smještanjem zrcala i mikroskopa po određenim kutom. Sistem je bio dobar za demonstriranje mogućnosti Ramana, ali je imao ograničenja u primjeni, posebno zbog montiranja uzorka i poravnjanja. Drugi tim je bio s Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, iz Francuske i oni su micro-Raman spektrometar bazirali oko tijela mikroskopa i stvorili potpuno novi stroj. Jednostavna konfiguracija stroja temeljila se na konvencionalnom svjetlu mikroskopa, duplom monokromatoru s konkavnim holografskim rešetkama s dva detektora (monokanalnski i višekanalnski). Ovaj je stroj imao mogućnost Raman snimanja i mapiranja i nazvan je MOLE⁷. [21]



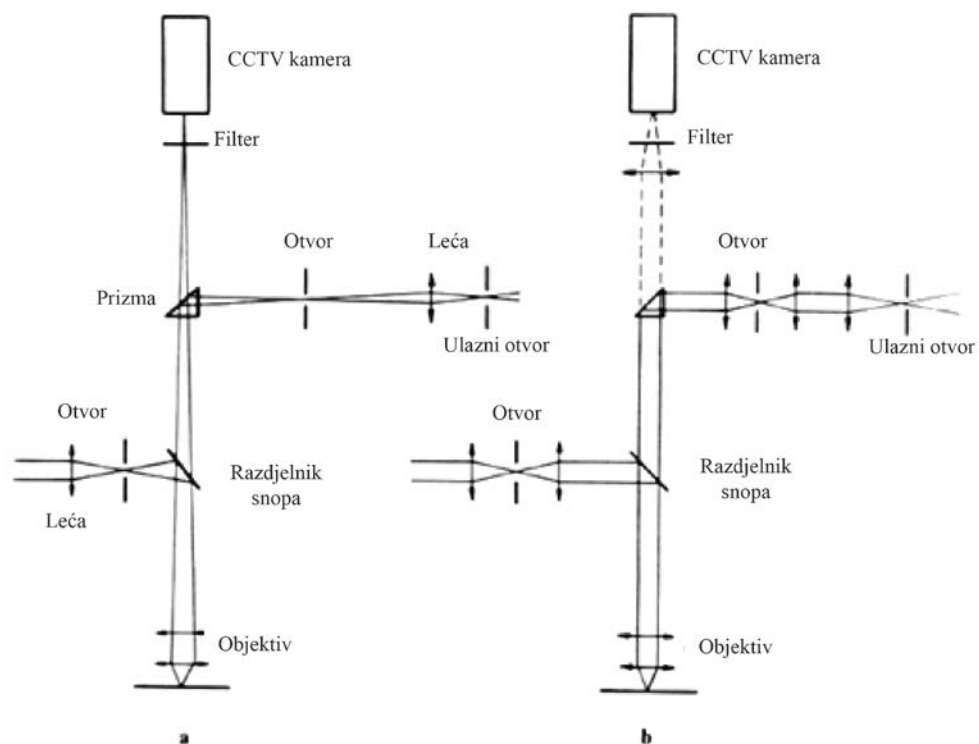
Slika 12. Prikaz mikroprobnog sistema

Izvor: Gardiner D.J., Graves P.R., Practical Raman spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1989., stranica 120.

⁷ MOLE – eng. Molecular Optical Laser Examiner

Tipični izgled Ramanovog mikroskopa je prikazan na slici 12. Uzorak koji se ispituje se stavi na mikroskopsko stakalce i gleda se pomoću bijelog transparentnog svjetla. Zraka iz lasera (argon ili kripton) je usmjerena na reflektirajuće zrcalo (koje razdvaja zraku). Dio zrake je reflektiran, a dio transmitiran. Reflektirana zraka prolazi kroz mikroskopsku leću, pomoću koje fokusiramo lasersku zraku na uzorak da sakupi raspršenu radijaciju. Radijacija je transmitirana putem zrcala i može se vidjeti na monitoru ili biti usmjerena na monokromator. Ramanov signal je tada detektiran pomoću PM cijevi i zabilježen.

2.3.4.1. Optički dizajn Ramanove microprobe



Slika 13. Prikaz jednostavnog (a) i „beskonačnog“ (b) mikroprobnog sistema

Izvor: Gardiner D.J., Graves P.R., Practical Raman spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1989., stranica 122.

Na slici 13. vidimo dva dizajna za Ramanovu mikroskopiju temeljena na dva različita mikroskopska sistema. Kod odabira mikroskopa moramo paziti da onaj mikroskop koji odaberemo najviše odgovara našim budućim istraživanjima.

Optički mikroskop je opremljen zrcalom koji razdvaja zraku (eng. beamsplitter), sa svojstvom 50/50 refleksije/transmisije upadajućeg nepolariziranog svijetla. Omjer refleksije i transmisije je promjenjiv, ukoliko laser to zahtjeva.

Izbor leća ovisi od uzorka koji testiramo. Ako uzorak sadrži mikročestice submikronske veličine tada se treba koristiti jače povećalo i leću koja može postići maksimalni otvor.

Izbor koji imamo kod sistema za gledanje uzorka je ili projektor ili ekran (CCTV). [21]

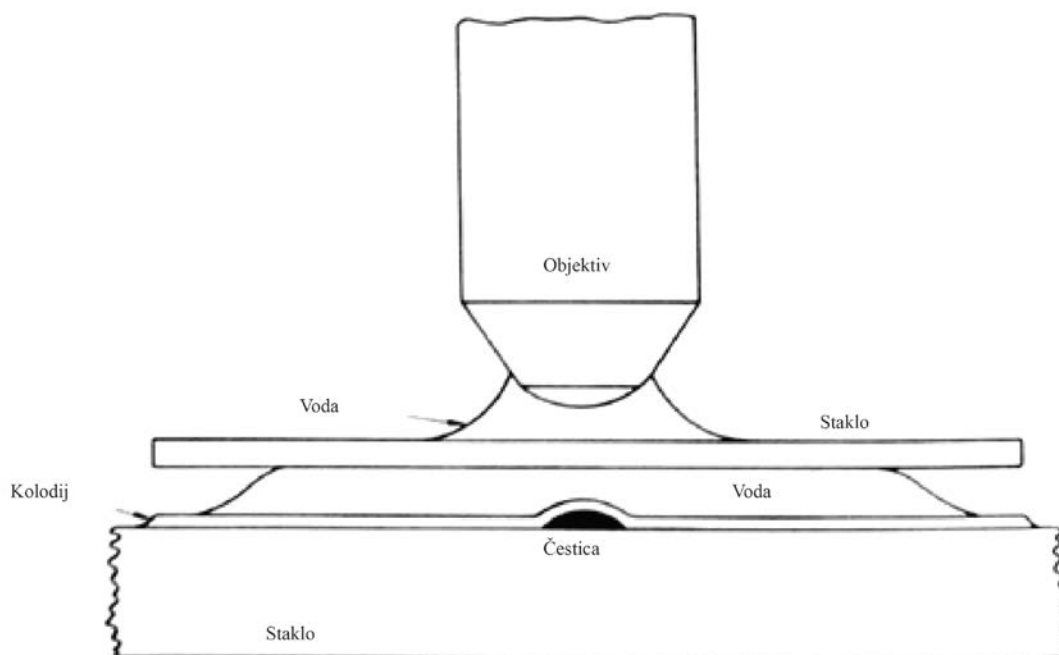
2.3.4.2. Priprema uzoraka

Najprikladnija pohrana i priprema uzorka je mikroskopsko stakalce. Osim svoje jednostavne primjene, staklo ne utječe na Ramanov spektar. Uzorak se jednostavno stavi na staklo, i spektar se zabilježi. Spektar anorganskih i organskih uzoraka je jednostavno mjeriti na Ramanovoj mikroprobi. Anorganski uzorci mogu biti testirani s vrlo jakim laserima (od 5 do 20 mW) bez da se ošteti uzorak. Kod organskih uzoraka koristimo slabije lasere (od 0.5 do 2 mW). Otopine testiramo u epruvetama s laserima male jačine.

Kod Ramanove mikroskopije laserska zraka je fokusirana na uzorak koji je smješten 1 mikron bočno, s dubinom fokusa između 3 i 10 mikrona. Obično dolazi do zračenja i do 10^6 Wm^{-2} . Zbog radijacije koja je posljedica, može doći do raspadanja uzorka, posebno ako je vrijeme izlaganja laserskoj zraci dugo. Jedan od načina da se riješi ovaj problem je defokusiranje laserske zrake tako da se smanji intenzitet snage. Obično se kod takvih uzoraka koriste slabiji laseri kao što su kripton i tintni laser.

Druga tehnika je zaranjanje uzorka u odgovarajući medij da djeluje ako toplinski izolator. Obično je voda jako dobar primjer pošto ima slab spektar i dobra termalna svojstva. Princip je prikazan na slici 14.

Za što bolje rezultate dobro je napomenuti korištenje prostornog filtera između mikroskopa i monokromatora. S njime ograničavamo polje fokusa i vidno polje, te smanjujemo fluorescenciju, raspršivanje i emisiju izvan fokusa lasera. Koristimo ga kada ne možemo fizički izolirati uzorak koji mjerimo od podloge i okoline na kojoj se nalazi. [21]

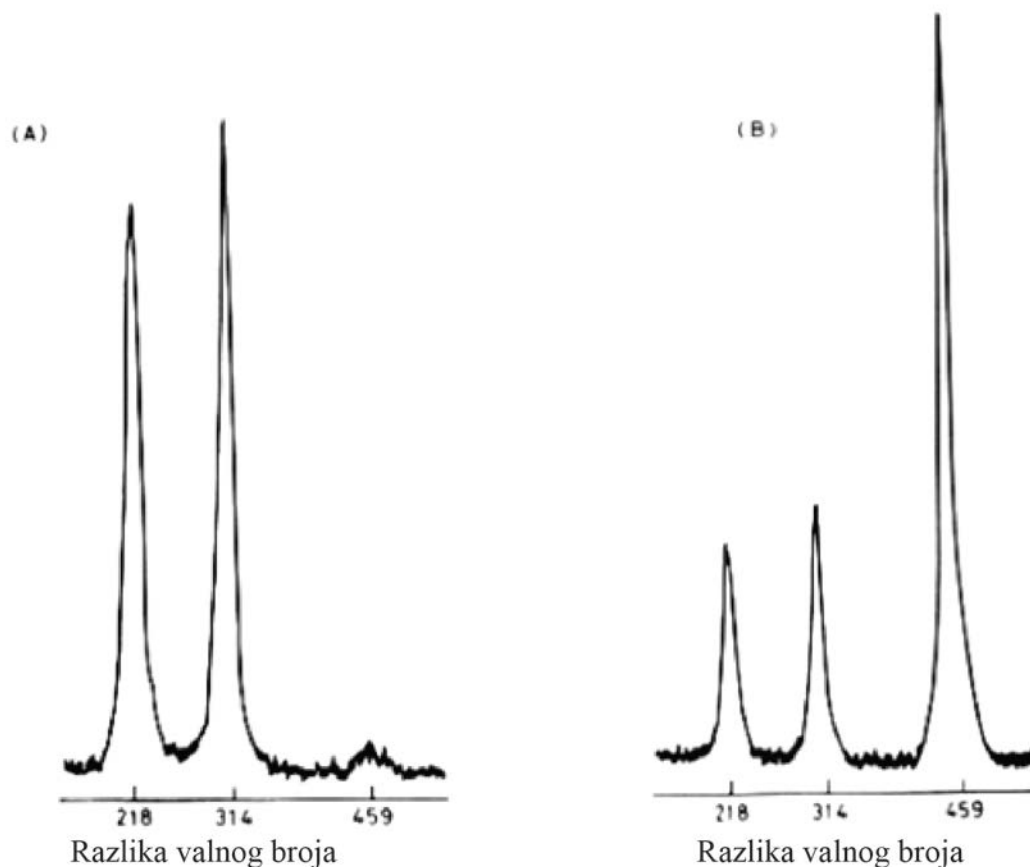


Slika 14. Prikaz pripremljenog uzorka osjetljivog na temperature

Izvor: Gardiner D.J., Graves P.R., Practical Raman spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1989., stranica 128.

2.3.4.3. *Omjeri polarizacije*

Kao što se već spominjalo, informacije o simetriji molekule i njezinim vibracijama mogu se računati preko svojstava polarizacije. Iako bi Ramanova mikroproba bila idealan stroj za dobivanje takvih informacija o polarizaciji iz malih kristala, polimera i sličnih spojeva, zbog optičkog dizajna mikrospektrometra to nije moguće. Odstupanja koja su u pravilu zanemariva zbog velikog broja kutova i velikih povećanja, u slučaju mjerenja nanočestica postaju veliki problem. Napredak tehnologije je omogućio prva uspješna mjerenja polarizacije, ali još postoji veliki broj grešaka koje je potrebno ispraviti. [28]



Slika 15. Ramanov spektar polarizacije tetraklorogljika a) Z(XY)Z; b)Z(YY)Z

Izvor: Gardiner D.J., Graves P.R., Practical Raman spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1989., stranica 143.

2.3.4.4. Ramanovo snimanje i mapiranje

Jedinstvena sposobnost originalnog MOLE stroja je bila mogućnost dobivanja mikroskopske slike uzorka. Princip je bio da je uzorak smješten na mikroskopsko stakalce i laserska zraka osvjetli cijelo polje vidljivo mikroskopom. Ovo je postignuto rotiranjem laserske zrake tako da tvori kružnu zraku svjetlosti koja je usmjerena direktno na kondenzator u tamnom polju mikroskopa. Tako je uzorak bio jednolično osvjetljen s monokromatskom radijacijom. Onda mikroskop šalje sliku uzorka monokromatoru koji bira željenu valjnu duljinu kojom će prikazati rezultat na ekranu zaslona. Površinska rezolucija sistema je bila 1 mikron. Sistem je dobro radio za uzorke koji su bili dobri raspršivači, jer one koji se nisu dobro raspršili nije mogao razlikovati od pozadinske fluorescencije. Prednost ovakvog sustava je bila snimanje cijelog polja u isto vrijeme. [21]

Razvojem tehnologije došlo se i do snimanja i mapiranja na računalo. Ovakva snimanja su naprednija i u boljim rezolucijama, te same rezultate imamo pri većim brzinama, što znači da imamo više primjera. Također možemo programirati računalo da snima rezultate u točno određenim trenucima, ili nakon točno određenog vremena. Kod ovakvih procesa, uzorak je taj koji se rotira, a laser miruje na mjestu.

Još jedan pristup koji je moguć je da je i laserska zraka i uzorak stacionirana, a kamera je ta koja se rotira i snima spektar iz različitih kuteva. Ova metoda je moguća uz novu vrstu pomičnih leća smještenih između mikroskopa i spektrometra. [29]

2.3.4.5. Polje primjene

Ramanova mikroskopija je danas jako napredna tehnika analize pomoću napretka tehnologije možemo je danas koristiti u raznim područjima. Industrijska istraživanja, biologija i patologija, minerologija i geologija, ekološke studije i studije korozije su samo neki koji koriste za svoja istraživanja Ramanovu mikroskopiju.

2.3.5. Rezonancija Ramanovog raspršenja

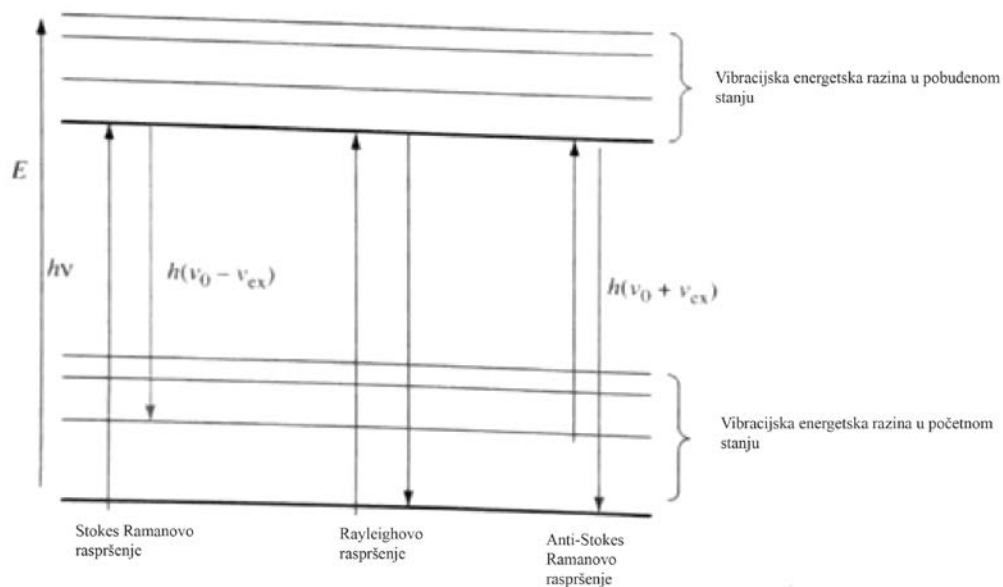
2.3.5.1. Uvod

U prošlosti se izbjegavalo raditi s obojenim spojevima. Ako se snažna zraka vidljive radijacije koristi da uzbuđi molekule koje su obojene, moguće je da se svjetlo apsorbira u uzorku. Dolazi do pojave fluorescencije i to sprječava Ramanovu detekciju. Osim toga dolazi do opasnosti od raspadanja uzorka. Ako koristimo frekvenciju laserske zraka koja je blizu frekvencije transmisije elektrona, dolazi do poboljšanja raspršenja. to znači da je Ramanova spektroskopija postala puno osjetljivija tehnika i korištenjem kromofora dobivamo puno bolje raspršenje. Kada dođe do pojave rezonancije moguće je dobiti elektronske i vibracijske informacije iz uzorka. Najveća prednost ove tehnike je da je molekula u ovim uvjetima podložnija raspršenju nego fluorescenciji. To uključuje molekule porfirina koje su prisutne kod enzima, pigmenta i ostalih molekula. Za ove vrste molekula rezonantno Ramanovo raspršenje može dati jako vrijedne informacije preko *in situ*⁸ analiza. [12]

2.3.5.2. Teorija

Da postignemo rezonantno Ramanovo raspršenje biramo laser s pobuđenom frekvencijom koja je blizu frekvencije transmisije elektrona. Idealno bi bilo koristiti podesivi laser kojem biramo istu frekvenciju koja je razlika energija između osnovnog vibracijskog stanja i prvog ili drugo vibracijskog stanja uzbuđenja molekule. Vidimo stanja i prelaze molekule i energije na slici 16. [12]

⁸ In situ – lat. Na mjestu nastanka



Slika 16. Diagram osnovnog procesa rezonancije Ramanovog raspršenja

Izvor: Smith E., Dent G., Modern Raman spectroscopy, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., stranica 94.

Za promatranja procesa i dobivanje informacija, nije potrebno da postignemo maksimalno rezonantno raspršenje. Upravo zato se koristi laser koji imamo u laboratoriju s najbližom frekvencijom transmisije. Za sada ostaje najveći problem apsorpcije. Na dijagramu slike 16. ne možemo vidjeti, ali proces rezonantnog raspršenja i apsorpcije su dvije pojave koje su odvojene vremenom. Upravo zato, ako koristimo frekvenciju koja je potrebna da dobijemo rezonanciju, imati ćemo i apsorpciju i raspršenje. Omjer ove dvije pojave ovisi isključivo o molekuli i ne možemo ga predvidjeti. Sama fluorescencija limitira broj molekula koje će biti podložne ispitivanju Ramanovom spektroskopijom. [12]

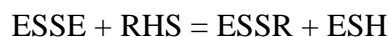
Povećanje intenziteta kod rezonancije može bit shvaćeno iz KHD jednadžbe (jednadžba 2.9). Ali ovdje će se nastojati izbjeći objašnjavanje teorije putem matematičkih izraza. Rezonantno stanje je kada razlika energija između najnižeg vibracijskog osnovnog stanja elektrona G i rezonantnog vibracijskog stanja I je ista energija kako kod pobuđenog svjetla. Za razliku od Ramanovog raspršenja, član iI_I je prisutan u rezonanciji. Upravo zbog odnosa vremena potrebnog za apsorpciju i raspršenje, moramo uzeti u obzir ovaj član.

Druga velika razlika između rezonantnog Ramanovog raspršenja i Ramanovog raspršenja je da kod rezonancije sve interakcije su u istom stanju, i član Σ možemo ispustiti. Kod jednadžbe 2.9, ispustili smo cijeli prvi dio jednadžbe zbog poništavanja integrala. Ovdje to ne možemo učiniti zbog novih članova i dobivamo dvije različite rezonancije, A i B. B raspršenje dozvoljava transmisiju samo ako je točno jedna vibracijska jedinica razlike između osnovnog i pobuđenog stanja. Za razliku od člana A gdje možemo dopustiti pojavu dodatnog zračenja. Daljnjim istraživanjima se došlo do zaključka da se slabija dodatna zračenja mogu dopustiti čak i u B članu, te da ne utječu na rezultate.

Interakcije pobuđene radijacije s pobuđenim elektronskim stanjima molekula kod člana A i člana B su različite. Kod A člana pobuđenost koja uzrokuje raspršenje samo veže osnovno i pobuđeno stanja, kao što je opisano ranije. Ovaj tip raspršenja nazivamo Franck Condon raspršenje. Očekuje se da će raspršenje člana A dati puno intenzivniji spektar od raspršenja člana B. Ako želimo dobiti što intenzivnije raspršenje također moramo paziti na gustoću elektronskog oblaka, ne samo u osnovnom stanju, već i kod vrhunca pobuđenog stanja. Jači intenzitet se dobije i ako postoji razlika u geometriji jezgre između osnovnog i pobuđenog stanja. Rezonancija B člana se naziva Herberg Teller pojačanje. Dok je B pojačanje snažno samo od nultog do prvog vibracijskog stanja, kod A pojačanja ne postoji ograničenje. [12]

2.3.5.3. Elektronske informacije

Kod rezonancije Ramanovog raspršenja uzimamo jedno određeno vibracijsko uzbuđeno stanje koje nam daje informacije o raspršenju. Kao rezultat, o tom stanju ovisi priroda raspršenja. Kod A raspršenja rezonantno pojačanje se neće dogoditi osim ako se ne dogodi promjena u jezgrinoj udaljenosti kod osnovnog i uzbuđenog stanja. To znači da male molekule imaju bolja rezonantna pojačanja. Da shvatimo pomak jezgre, trebamo uzeti vremenski period u obzir. Vibracijska gibanja imaju duži vremenski period od Ramanovog raspršenja. Kao rezultat molekula se može naći bilo gdje na vibracijskoj koordinati tijekom uzbuđivanja i raspršenja. Jako je važno da dodatno zračenje bude prisutno tijekom cijelog vibracijskog ciklusa. Standardni reagens koji koristimo u elektronskoj apsorpciji spektroskopije za mjerenje tiola u molekuli je Ellmanov reagens ESSE. To je spoj koji je prvi koristio Ellman u reakcijama i po njemu je dobio ime.



PH 7.4



Originalna ESSE molekula ima apsorpciju pri 325 nm. Obojeni ion ES^- formiran na neutralnom pH ima apsorpcijski pojas pri 410nm. To je uvelike pomoglo pri eksperimentiranju s rezonancijom i dokazivanju selektivnosti kod rezonantnog Ramanovog raspršivanja kao i kod dobivanja elektronskih informacija.

Druga bitna razlika Ramanovog raspršivanja i rezonantnog raspršivanja je da kod oba raspršivanja intenzitet ovisi o četvrtoj snazi frekvencije, ali kod rezonancije je dokazano da intenzitet ovisi i o sličnosti frekvencija uzbuđenog stanja i transmisije. U KDH jednadžbi možemo vidjeti da je rezonantni dominator jako male vrijednosti. Rastom razlike frekvencije lasera i transmisije, rezonantno pojačanje će drastično padati.

Treba zapamtiti da će bilo koji broj procesa vibracija koje su blizu, ali nisu u rezonantnom polju, pridonijeti promjeni frekvencija/intenzitet odnosu. Što je veća razlika frekvencije lasera s frekvencijom rezonantnog pobuđenog stanja to će biti jači doprinos ostalih vibracijskih stanja sve do trenutka kada je razlika u frekvencijama toliko velika da se rezonancija izgubila i imamo normalno Ramanovo raspršenje. [12]

Tablica 2.1. Glavne razlike između Ramanovog raspršenja i rezonantnog Ramanovog raspršenja

Izvor: Smith E., Dent G., Modern Raman spectroscopy, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., stranica 101.

Ramanovo raspršenje	Rezonantno Ramanovo raspršenje
B raspršenje	A i B raspršenje
Nema dodatnog zračenja	Dodatno zračenje prisutno
Više modova promatrano u spektru	Određeni modovi namjerno pojačani
Nemamo elektronske informacije	Elektronske informacije
Slabo raspršenje	Jako raspršenje

2.3.5.4. *Praktična primjena*

Biranjem odgovarajuće frekvencije lasera koja je što bliža transmisiji, moguće je da dođe do apsorpcije koja će uzrokovati raspadanje uzorka i fluorescenciju. Stoga je zadatak spektroskopista pronaći strategiju koja će minimalizirati te efekte. Potrebno je promatrati uzorak prije i posije izlaganja laserskom zraci. Vrlo često kod rezonantnog Ramanovog raspršenja dolazi do promjene u boji ili pojave crnih točaka na uzorku.

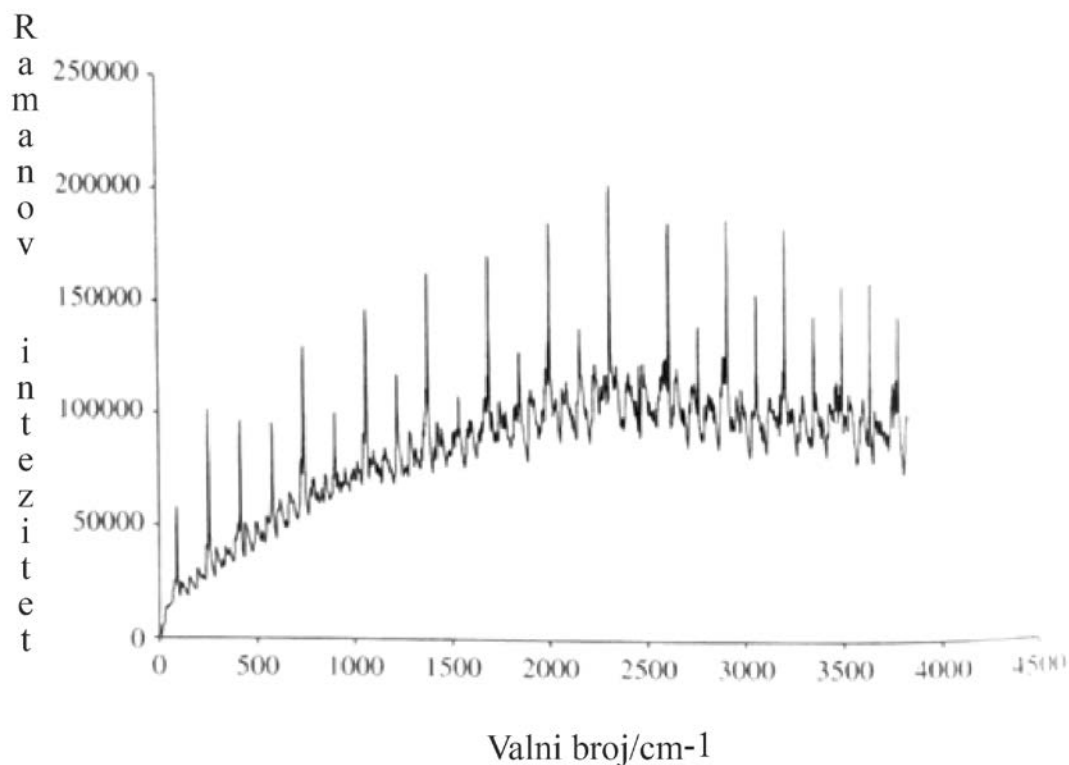
Jedan od načina da se spriječi fizikalna promjena uzorka je da se koristi metoda analize uzorka kod koje se uzorak giba, tako da niti jedna točka uzorka nije duže vrijeme izložena radijaciji. Tada dobivamo više različitih spektrova koji se zbrajaju u konačni rezultat.

Drugi način je mijenjanje frekvencije lasera (približavanje i odmicanje od rezonantne frekvencije). Na taj način izbjegavamo izlaganje uzorka rezonantnoj frekvenciji u dužem periodu.

Metoda rezonantnog Ramanovog raspršenja ovisi o obojenju uzorka, agregatnom stanju, podložnosti raspadanja, mogućnosti „samo-apsorpcije“ laserske zrake, veličini uzorka, i mnogo drugih faktora. Na svako od ovih svojstava moramo paziti, kao i na odabir lasera i pozicioniranja uzorka. [12]

2.3.5.5. *Primjeri upotrebe rezonantnog Ramanovog raspršenja*

Testiranje uzorka joda je klasični primjerak upotrebe rezonantnog Ramanovog raspršenja kod malih molekula. Pomoću ovih eksperimenata i dobivenih grafova saznalo se dosta toga o prirodi joda, puno više nego što bismo postigli klasičnim Ramanovim raspršenjem. Na slici 17. vidimo spektar čvrstog joda zabilježen iz jodovog kristala koristeći Ramanov mikroskop i laser na valnoj duljini 514.55 nm. Skoro jednako udaljeni pojasevi su prisutni zbog osnovnih i dodatnih zračenja kod jedne vibracije. Neka dodatna zračenja su jača od onih osnovnih, što dokazuje da je riječ o A raspršivanju. Dodatna zračenja nisu jednako razmaknuta (po energetskim razinama), već kako smo spominjali, razmak se smanjuje što je energetsko stanje više. Ovo je samo jedan od primjera dobivanja elektronskih informacija putem rezonantnog Ramanovog raspršivanja. [12]



Slika 17. Rezonantni Ramanov spektar čvrstog joda, 514,5 nm

Izvor: Smith E., Dent G., *Modern Raman spectroscopy*, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., stranica 104.

Najveći napredak kod istraživanja velikih molekula je vezan za hemoproteine.⁹

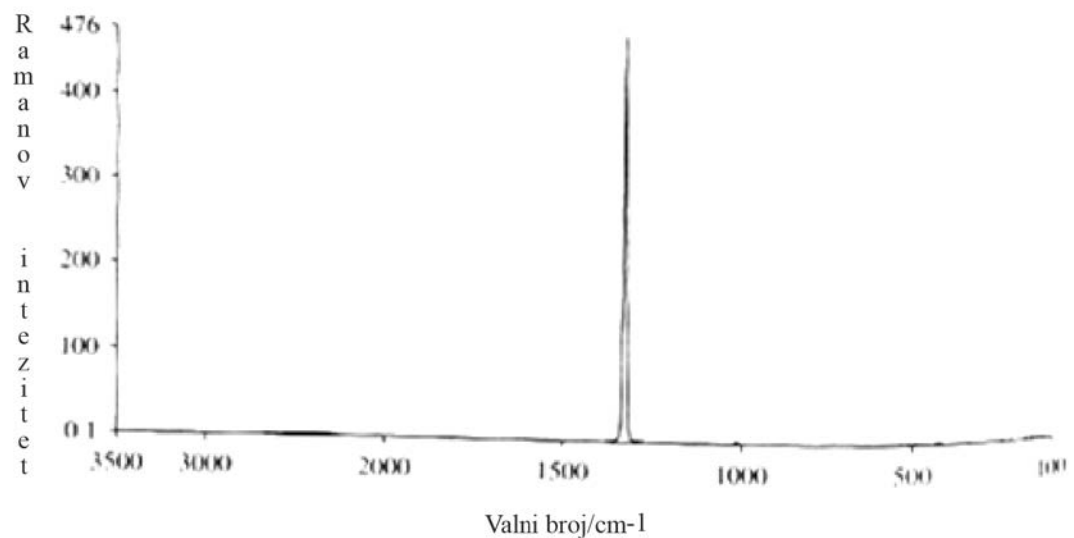
2.3.6. *Primjena Ramanove spektroskopije*

Prve primjene, zbog ograničenosti istraživanja i opreme, bile su uglavnom na anorganskim spojevima. Poboľšanjem uvjeta, primjena se proširila na analize polimera. U skorije vrijeme dogodio se rast eksperimentiranja Ramanove spektroskopije u farmaceutskom polju. Osim farmacije, istraživanja su se proširila kod istraživanja obojenja, poluvodiča, umjetnina, arheologije, biotehnike i forenzike. Ono što Ramanovu spektroskopiju stavlja visoko na ljestvicu ispred drugih tehnika analiza je mogućnost testiranja uzoraka unutar vode, stakla, te *in situ* okolnostima.

⁹ Hem je prostetička grupa koja se sastoji od atoma željeza smještenog u centru velikog heterocikličnog organskog prstena porfirina. Iako postoje porfirini bez željeza, najveći dio metaloproteina koji sadrže porfirine ima hem kao prostetičku grupu. Oni su poznati kao hemoproteini.

Anorganski spojevi

Ramanova spektroskopija je jedna od rijetkih tehnika analize koja može pozitivno identificirati i karakterizirati i elemente uzorka i molekule. Tako možemo dobiti rezultate za čistoću i fizičku formu molekula kao što su ugljik i silikon. Samo Ramanovom spektroskopijom možemo identificirati i karakterizirati elementarni ugljik putem oblika i pozicija vrpca u spektru. Na slici 18. možemo vidjeti spektar dijamanta dobiven NIR FT Raman raspršivanjem. Valjna duljina lasera je 1064 nm. [29]



Slika 18. NIR FT Raman spektar dijamanta

Izvor: Smith E., Dent G., *Modern Raman spectroscopy*, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005., stranica 136.

Prilikom analiziranja anorganskih tvari Ramanovom spektroskopijom treba paziti na promjene koje se mogu dogoditi zbog oblika ili orijentacije kristala u zruci. Anorganske tvari imaju više kristalnu strukturu nego organske zbog toga su podložniji ovim promjenama. Samo jedan od mnogo komercijalnih upotreba Ramana je provjera čvrstoće dijamanta. [12]

Umjetnost i arheologija

Zbog velike vrijednosti materijala i uzoraka koje treba testirati u ovim područjima, Ramanova spektroskopija ima veliku prednost. Ova vrsta analize nije destruktivna prema svojim testnim uzorcima. Još jedna od prednosti je mogućnost analize slojeva koji nisu na samoj površini, bez da se umjetnina na bilo koji način ošteti. Pomoću

Ramanove spektroskopije, ne samo da možemo identificirati vrstu anorganskog materijala korištenog za smjesu boje, već i njegovu fizikalnu formu. Upotreba boje, pigmenta i smole se može poredati kronološki u rezultatima. Ovim postupkom možemo dokazati da li je umjetnina original i iz kojeg godine. [30]

Boje

Ramanova spektroskopija je posebno osjetljiva na boje. Kombinacijom već spominjane SERS tehnike (pojačanje osjetljivosti za 10^6) i rezonantne Raman tehnike (pojačanje osjetljivosti za 10^4) većina problema koji nastaju zbog obojenja uzoraka se može riješiti. Najviše se obećava u području DNK analize, gdje se predlaže obojenje kromoforom, i izbacivanje obojenja fluoroforom u svrhu označavanja. Koristeći SERRS tehniku i obojenja DNK sa kromoforom, rezultati su već ostvareni.

Druga velika prednost je *in situ* analiza boja, jer nam omogućava analiziranje pigmenta i boja u okolinama za koje su proizvedene (analiziranje boje unutar samog papira/vlakna, uloška za kemijsku olovku, odjeće, ruža, itd.). [31]

Ostala područja

Raman je našao svoju primjenu u elektronici, biologiji, farmaciji, forenzici, kontroli biljaka, plinovima i mnogim drugim poljima. Cjelokupnu literaturu je moguće naći u knjizi *Handbook of Raman Spectroscopy*, iz 2001. godine, autora Ian R. Lewisa, gdje je svako poglavlje podijeljeno na jedno polje, sa primjerima i pripremanjima uzoraka za Ramanovu spektroskopiju. Ovdje je prikazan samo mali dio širokog opsega primjene Ramana, koji svakim danom raste. Podešavanjem jednostavne instrumentacije našim potrebama, otvara nam se niz mogućnosti. Svakodnevnim napredovanjem guramo granice za Ramanovu spektroskopiju i istražujemo nova polja. [12]

2.3.7. Naprednije tehnike Ramanove spektroskopije

Napredak tehnologije i razvoj optike nam otvara mogućnosti novih primjena Ramanove spektroskopije. Ramanovo raspršivanje je poboljšano izumom prenosivih spektroskopa, faze snimanja i mapiranja su ubrzana i poboljšana izumom novih naprava za skupljanje podataka za uzorke nanoveličina. Razvoj instituta i laboratorija je unaprijedio tehnike metoda vezane za vremenski period reakcija, optičke aktivnosti i UV Ramanova raspršenja. Trenutno se provode nova istraživanja kao što su hiper Ramanovo

raspršenje, inverzno Ramanovo raspršenje, te ostale forme stimuliranih Ramanovih raspršenja. [32]

Fleksibilna instrumentacija

Korišten razvoja optike iz modernog života uspješno je povećana primjena Ramana kao napredne i moderne tehnike. Male laserske diode sa rastućim dometom kod frekvencija i produženim rokom trajanja, bolja tehnologija optičkih vlakana, bolji filteri (*notch* filteri), holografske rešetke i mikro-pozicioniranje kod snimanja i mapiranja samo su neki od moderniziranih dijelova strojeva. Ovi dijelovi spektroskopa su još uvijek skupi da ih posjeduje svaki institut ili laboratorij, ali zato dobivaju na vrijednosti, te instituti koji ih posjeduju jako su traženi za istraživanja i analiziranja. [12]

Modernizirana optička vlakna se mogu postaviti na takav način da se glava sonde može odvojiti od spektrometra, a korištenje *notch* filtera umjesto monokromatora je uklonilo Rayleighovo raspršenje, te umanjilo samu veličinu stroja. Jeftini CCD detektori su omogućili korištenje video kamera i značajno smanjili cijenu stroja.

Na slici 19. vidimo sistem dizajniran da skupi Ramanovo raspršenje, toliko malen da stane na dlan ruke. Ovaj spektrometar koristi filter da ukloni Rayleighovo raspršenje i faktor refleksije, te optičko vlakno da poveže sondu sa monokromatorom. Naravno, koristi i CCD kao detektor. I jednostavniji sistemi mogu biti dizajnirani ukoliko nam je cilj samo postići raspršenje, bez Ramanovog spektra. U tom slučaju ćemo koristiti samo laser diode, filter i detektor. [31]

Napredak u tehnologiji instrumentacije, doveo je do kombiniranja sa drugim tehnikama koje koriste optička vlakna ili mikroskope.



Slika 19. Mali spektrometar, proizvađač Ocean optics

Izvor: <http://www.spectrecology.com/>

Moderni spektroskopisti posjeduju alat koji nije uključen u samu opremu stroja. Sa raznim alatima u mogućnosti su konstruirati instrumente ili nadograditi spektroskope koji će im pomoću pri posebnim analizama. Mogućnost konstantne nadogradnje je možda i najveća prednost korištenja ove tehnike analize.

Osim najčešće korištenih CW lasera, sve više u primjenu dolaze podešavajući laseri, laseri sa duplom frekvencijom i pulsirajući laseri. Iako nisu primjenjivi u svim aspektima spektroskopije, kao što je prethodno u radu objašnjeno, njihove mogućnosti rastu svakim danom sve više. Tako se javljaju posebne analize u kojima je poželjnije koristiti pulsirajući laser, za razliku od CW lasera.

Danas imamo mogućnost korištenja portabilnog Raman spektroskopa van laboratorija i Ramanove detektore koje možemo kombinirati sa drugim strojevima. Prije nego se odlučimo za stroj i dijelove, prvo se moramo suočiti sa teorijom, analizom uzorka i koje rezultate želimo postići. [12]

3. PRAKTIČNI DIO

3.1. *Cilj istraživanja*

Metode koje se najčešće koriste kod postupka uspoređivanja i razlikovanja krivotvorenih vrijednosnica od originala su vizualne metode analize i uspoređivanja. Iako se smatra da su vizualne metode dovoljne u većini slučajeva za dokazivanje autentičnosti vrijednosnice, korištenjem Ramanove spektroskopije mogla bi se dobiti analiza koja je temeljena na znanstvenim postupcima. Time bi imali analizu kojom se može potvrditi stručno mišljenje vještaka i koja govori o svojstvima tonera, tinte ili tiskarske boje. Veliku prednost kod korištenja Ramanove spektroskopije u krivotvorenju imamo upravo zato što je ova analiza metode nedestruktivna za uzorak koji se mjeri.

Cilj istraživanja je ispitati mogućnost primjene Ramanove mikroskopije kao neinvazivne analize različitih tiskovnih boja. Pokušat će se otkriti koliko je ova metoda korisna u procesu razlikovanja originala od krivotvorina. Boje prisutne na vrijednosnicama su mješavina pigmentata i upravo zato je za analizu odabrana kompleksna Ramanova spektroskopija. Kod interakcije s molekularnim vibracijama pobuđeni fotoni će imati promjene energije. Izmjene energije će dati informacije o vibracijskim modovima u sustavu. Vibracijske i molekularne informacije koje će biti prikazane kao rezultat na Ramanovu spektru su specifične za kemijske veze i simetriju molekula. Rezultat je jedinstveni uzorak po kojem se molekula identificira. Ramanova spektroskopija se primjenjuje za karakteriziranje materijala, mjerenje temperature i otkrivanje kristalografske orijentacije uzorka, a svi podaci će pomoći u određivanju i analiziranju mjerenih tiskarskih boja.

Istraživanje je provedeno kao dio Erasmus+ programa, u Republici Češkoj. Sudjelovanjem u međunarodnoj razmjeni studenata omogućena mi je prilika da radim istraživanje na Kemijsko-tehničkom fakultetu u Pardubicama (Fakulta Chemicko-technologická, Pardubice). Omogućen mi je pristup knjižnici i laboratoriju, dopušteno mi je korištenje materijala i njihovih strojeva, sve pod vodstvom vanjskog mentora prof. Ing. Petr Němeca, Ph.D. Pomoć pri odabiru boja i strojeva, te asistenciju u laboratoriju je pružena od strane Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.

3.2. *Plan rada i metoda istraživanja*

Prvi dio istraživanja je dokazivanje da li je Ramanova spektroskopija odgovarajuća metoda za analizu krivotvorenih vrijednosnica. Kako je objašnjeno u teorijskom dijelu, Ramanova spektroskopija je već korištena u sličnim istraživanjima i pokazala je jako dobre rezultate. Koristeći isti stroj za tisak, rezultati istraživanja bi trebali pokazati razlike kod istih boja, različitog proizvođača, na istoj papirnoj podlozi. Na temelju analize same tiskarske boje, pokušat će se pokazati koliko je Ramanova spektroskopija pouzdana metoda kod dokazivanja povezanosti različitih krivotvorina. Analizirat će se pojedinačno na svakom uzorku informacije o reproduciranju plavozelene, purpurne i žute.

Prvi korak kod istraživanja je bila priprema i tisak uzoraka koji će se kasnije testirati Ramanovom mikro-spektroskopijom. Napravljeno je 115 otisaka, koristeći osnovne boje (cijan, magenta, žuta i karbon) različitih proizvođača. Ukupno 110 otisaka je napravljeno na papirnoj podlozi, a ostalih 5 je napravljeno na staklenoj podlozi.

Svaka boja je otisnuta u pet primjeraka s različitim debljinama nanosa, jer je ideja bila da se od pet otisaka odabere onaj s najboljim LAB rezultatima.

Nakon odabira 8 uzoraka s papirnom podlogom i 5 uzoraka sa staklenom podlogom (ukupno 13 uzoraka), rezultati su odneseni na mjerenje. Napominjem da je originalna ideja bila testiranje više uzoraka, ali zbog nemogućnosti nije bila ostvarena. Također, bio mi je onemogućen pristup Ramanovom laboratoriju, stoga su uzorci samo odabrani i dostavljeni od moje strane. Kasnije su mi rezultate poslali putem elektronske pošte u obliku tablica. Interakcija s vanjskim mentorom je bila minimalna, iako mi je omogućeno korištenje velikog broja strojeva, nisam imala slobodu kod najvažnijeg dijela istraživanja. Smatram da bi istraživanje bilo detaljnije i opširnije napravljeno, s puno boljim rezultatima, iako su i ovi rezultati poslužili da se hipoteza cilja istraživanja potvrdi.

3.3. *Korišteni strojevi*

Stroj IGT C1 je korišten za tisak uzoraka. Stroj je jednostavan, ali uspješan za prikaz ofsetnog tiska na uzorcima. Korištene su trakice papira širine 35 mm, dužine 250 mm. Stroj je posebno dizajniran za kompjuterska mjerenja i uštedu novca pri otisku uzoraka.

Vrijeme otiskivanja: 15 sekundi

Brzina otiskivanja: 0,3 m/s

Sistem od tri valjka (kao gumeni valjak je korišten IGT valjak 402.083 za normalne ofset boje i UV Rubber 65 shore A – IGT 402.084 za UV ofset boje)

Površina tiska: 700 cm²

Pritisna sila može varirati od 100 do 1000 N, a za potrebe istraživanja korištena je sila od 400 N.

Maksimalna debljina nanosa: 4 mm



Slika 20. IGT C1 stroj za otiskivanje uzoraka



Slika 21. Sustav valjaka na IGT C1 stroju



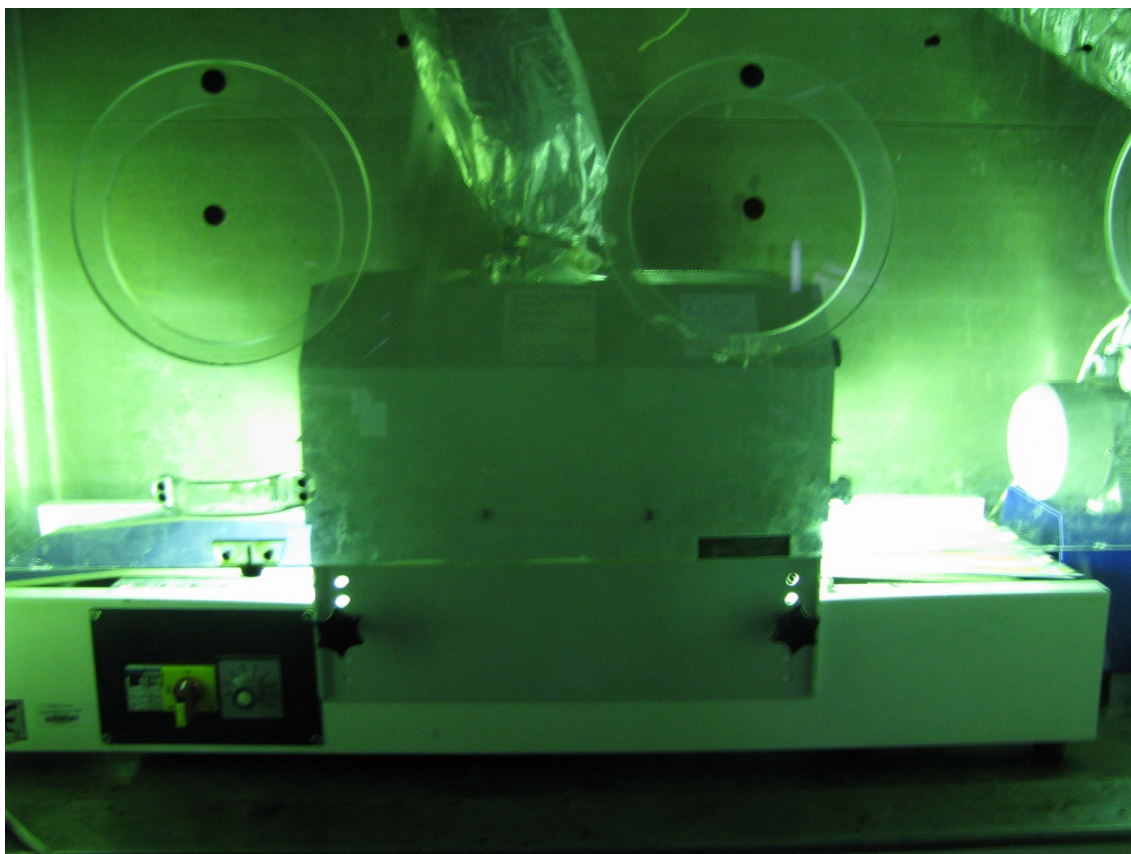
Slika 22. Valjci korišteni za ofset i UV ofset boje

Prije i nakon otiskivanja svakog uzorka odrađeno je vaganje gumenog valjka. Vaganje je izvršeno u cilju računanja količine nanosa na otisku, koje će poslužiti za odabir najpogodnijeg uzorka, ali kao što je već spomenuto, to nije odrađeno zbog uvjeta u laboratoriji.



Slika 23. Vaganje gumenog valjka

Kod otiskivanja običnih boja proces sušenja je bio klasično sušenje na zraku. Kako je pristup laboratoriju bio omogućen dva puta tjedno, tako su uzorci imali dovoljno vremena da se osuše. Kod UV boja nije bilo moguće koristiti taj pristup, stoga su uzorci bili stavljeni u posebni stroj za sušenje UV boja. Stroj UV tehnik s UV mini term 220 tunelom radi na 500 mJ/cm^2 . Lampa korištena kod sušenja je bila živina lampa (mercury medium pressure UV lamp) s gustoćom snage 120 w/cm . Uzorci su stavljeni na karton, te su svaki po dva puta pušteni kroz tunel. UV intergrator je radio na 250-380 nm. Ovaj proces je ubrzao sušenje boje, i omogućio sigurnu pohranu uzoraka bez mogućnosti sljepljivanja.



Slika 24. UV Technik stroj za UV sušenje

Za LAB mjerenja korišten je X-Rite spektrodensitometar.



Slika 25. Instrumenti korišteni pri LAB mjerenjima

Nakon što su uzorci otisnuti, osušeni, izmjereni i odabrani (nasumičnim odabirom 13 uzoraka) poslani su na analizu u Ramanov laboratorij.

Informacije koje sam dobila o stroju i korištenim instrumentima su da je korišten Argon ion laser s neutralnim filterima. To je bio slučaj zbog širokog polja bolja. Valna duljina lasera je 514,5 nm. Stroj radi na principu monokromatora, snage lasera 3 mW.



Slika 26. Ramanov stroj za mikro-spektrofiju

Izvor: <http://chem.uiowa.edu/grassian-research-group/raman-microspectroscopy>

3.4. Korišteni materijali

Korištene su ofsetne boje koje su bile dostupne u laboratoriju fakulteta u Pardubicama. To su Bestac (CMYK), Krypto (CMYK), Nova Coat (CMYK), Toyo (CMYK), Supra Hybrid UV (YC) i UV temp Skala (CMYK).

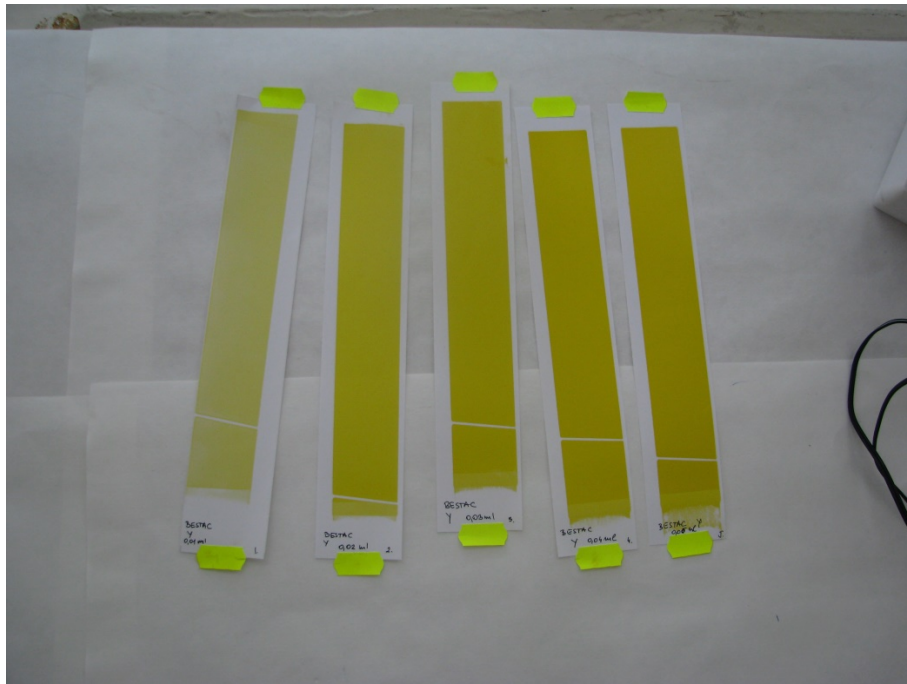
UV I HIBRIDNE BOJE:

1. UV ink – TOYO (HUV) – visoko reaktivna UV boja (Japanese) (C+M+Y+K)
2. Hybrid – Janecke & Schneemann (Supra UV hibrid) (C+Y)
3. UV – Michael Huber (UV temp skala) (C+M+Y+K)

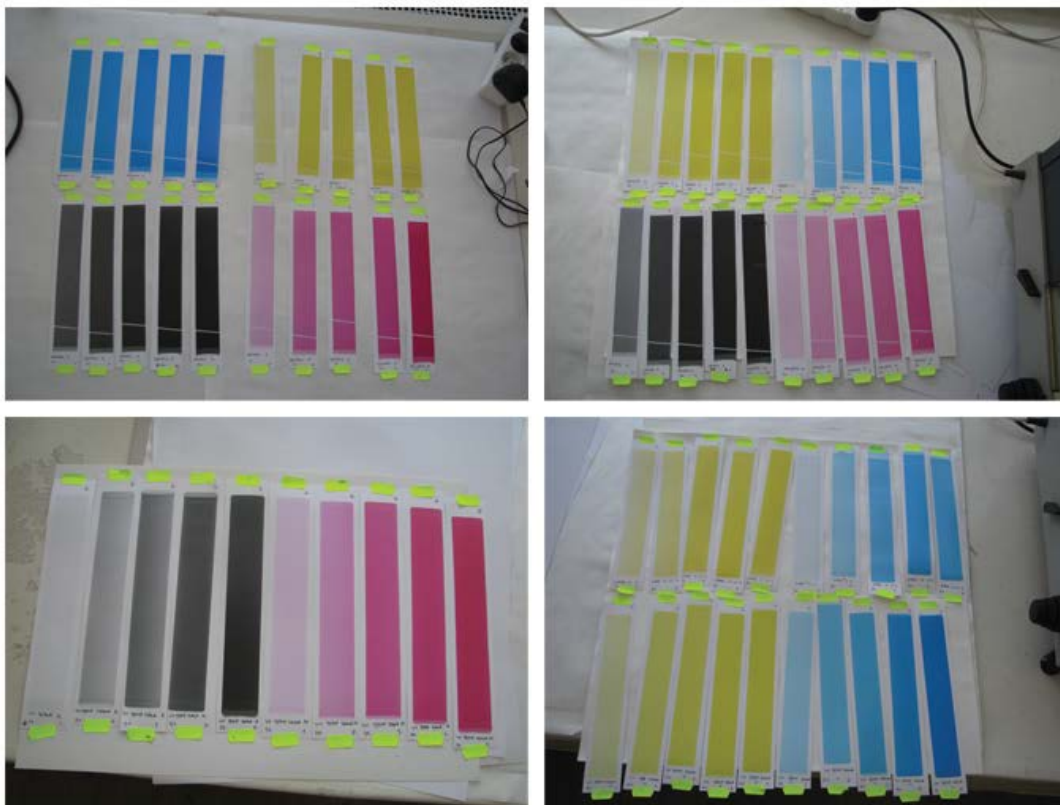
OKSIPOLIMERIZACIJSKE:

1. K+E – Nova Coat bio (C+M+Y+K)
2. T&K Toka – Bestac process (Japanese) (C+M+Y+K)
3. Braneher – Krypto process (C+M+Y+K)

Papir korišten je proizveden u Core Paper Company (USA), matiran i premazan, gramature 130 g/m².



Slika 27. Primjer sušenja otisaka Bestac Yellow



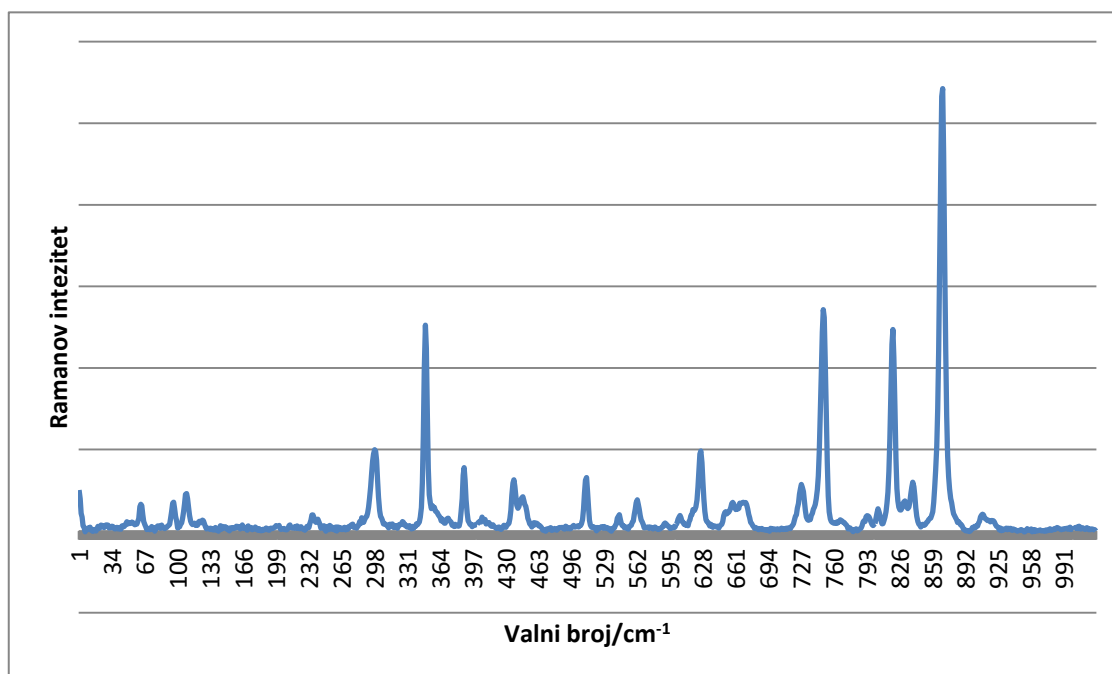
Slika 28. Primjer sušenja različitih otisaka na papirnoj podlozi



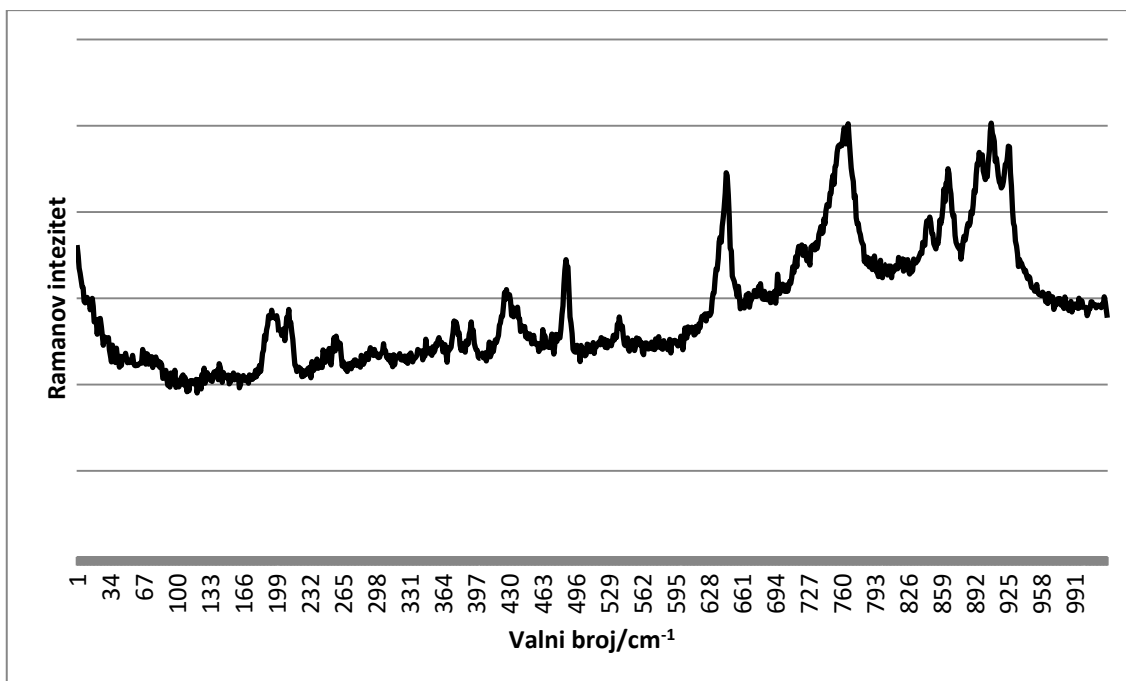
Slika 28. Primjer sušenja različitih otisaka staklenoj podlozi

3.5. Rezultati

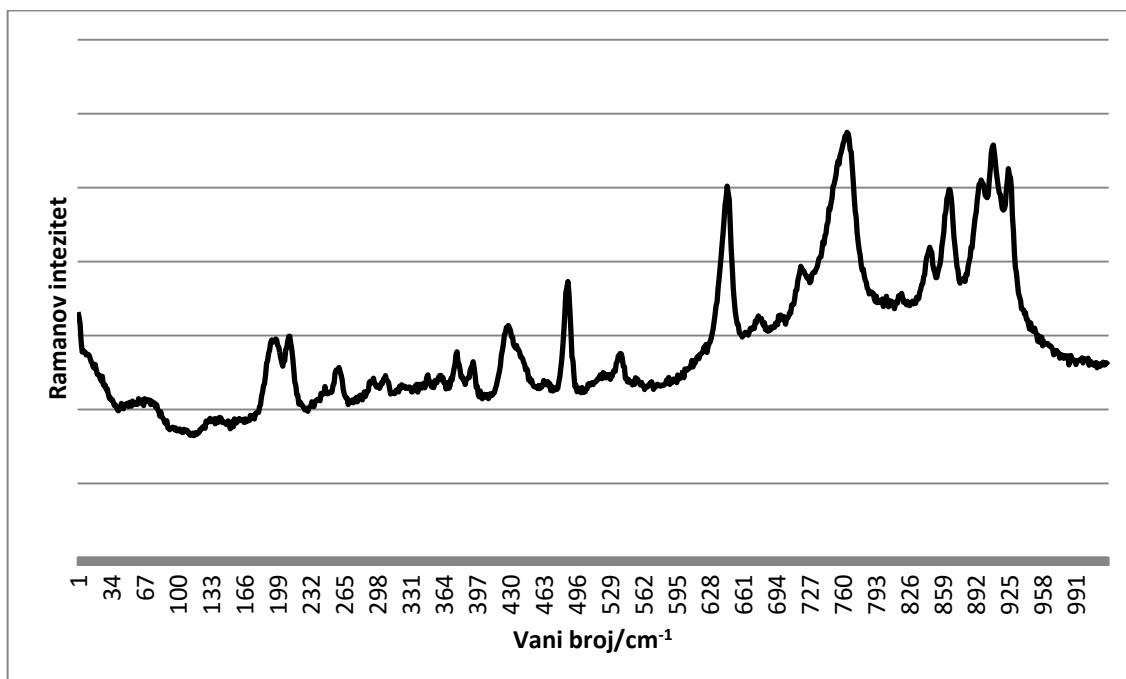
U nastavku istraživanja su prikazani grafovi kao rezultati mjerenja uzoraka. Analizi Ramanove mikro-spektroskopije je podvrgnuto 13 uzoraka, od kojih je 8 uzoraka na papirnoj podlozi, a 5 uzoraka na staklenoj podlozi.



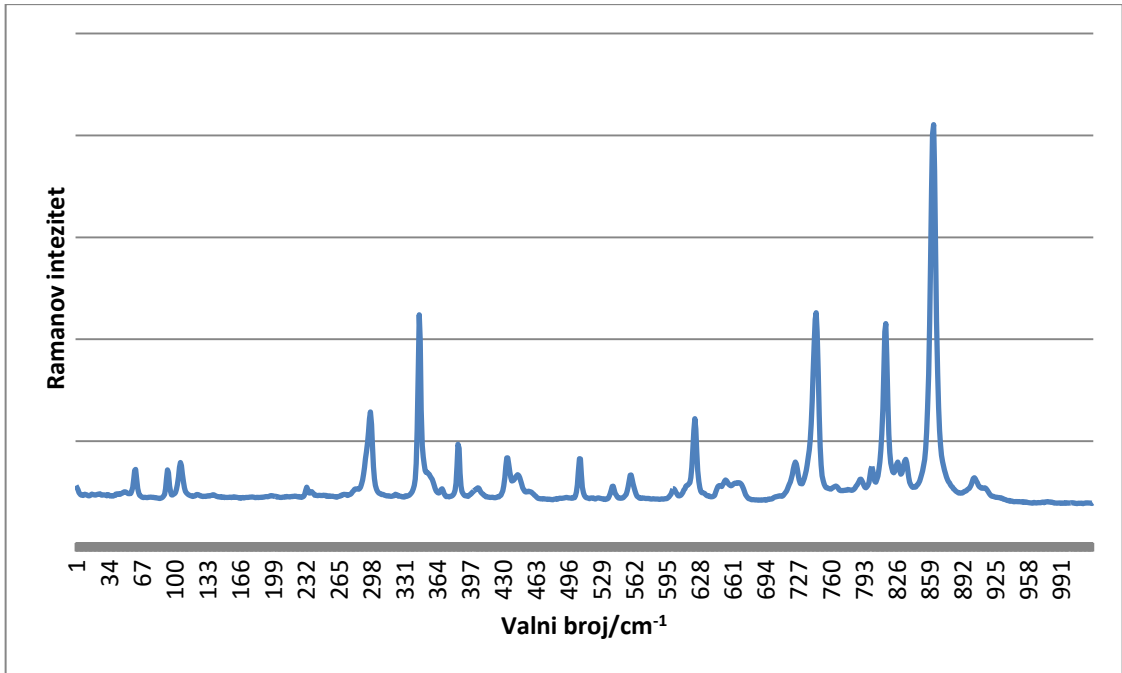
Graf 1. Ramanov spektar, boja BESTAC C, podloga papir



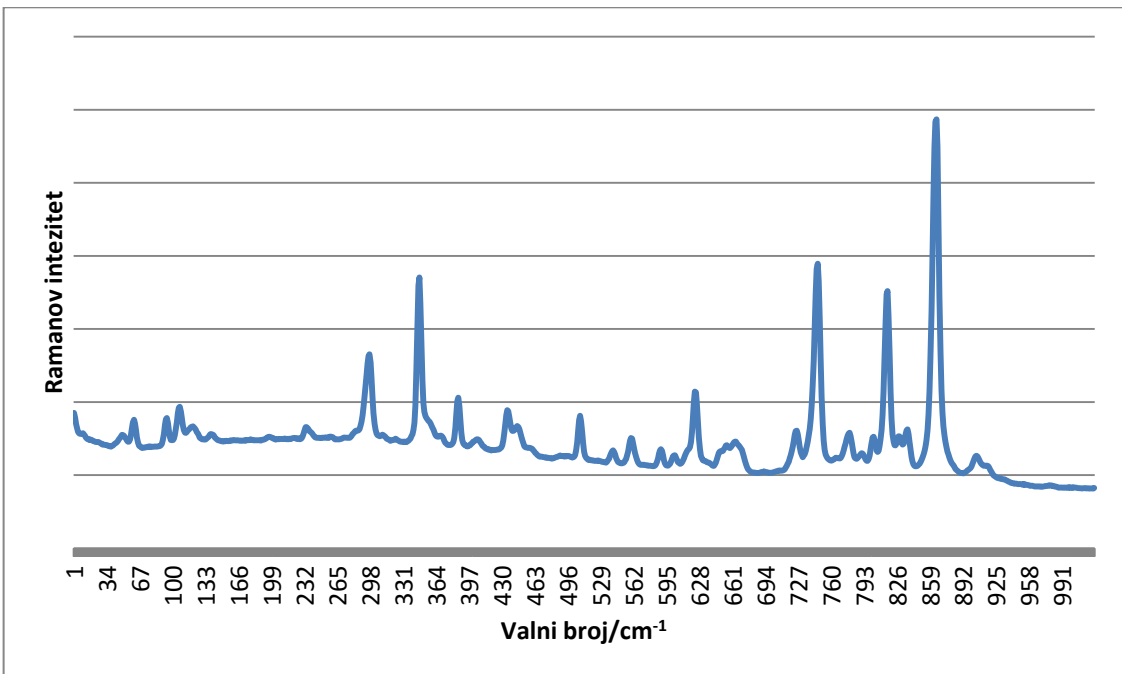
Graf 2. Ramanov spektar, boja BESTAC K, podloga staklo



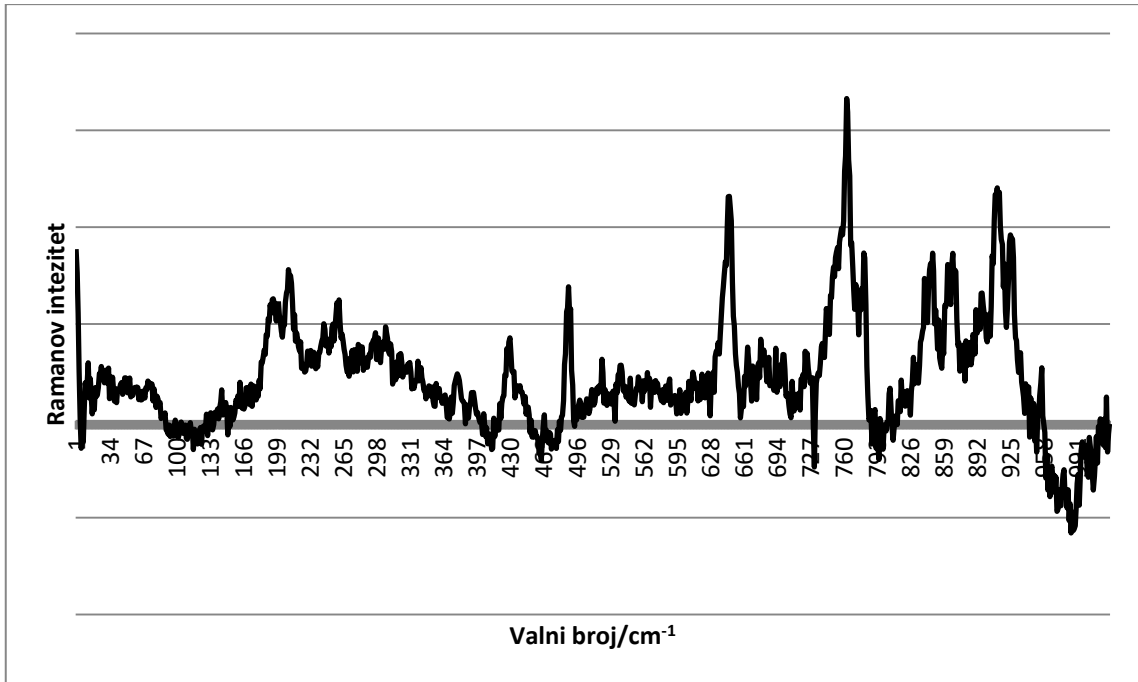
Graf 3. Ramanov spektar, boja BESTAC K, podloga papir



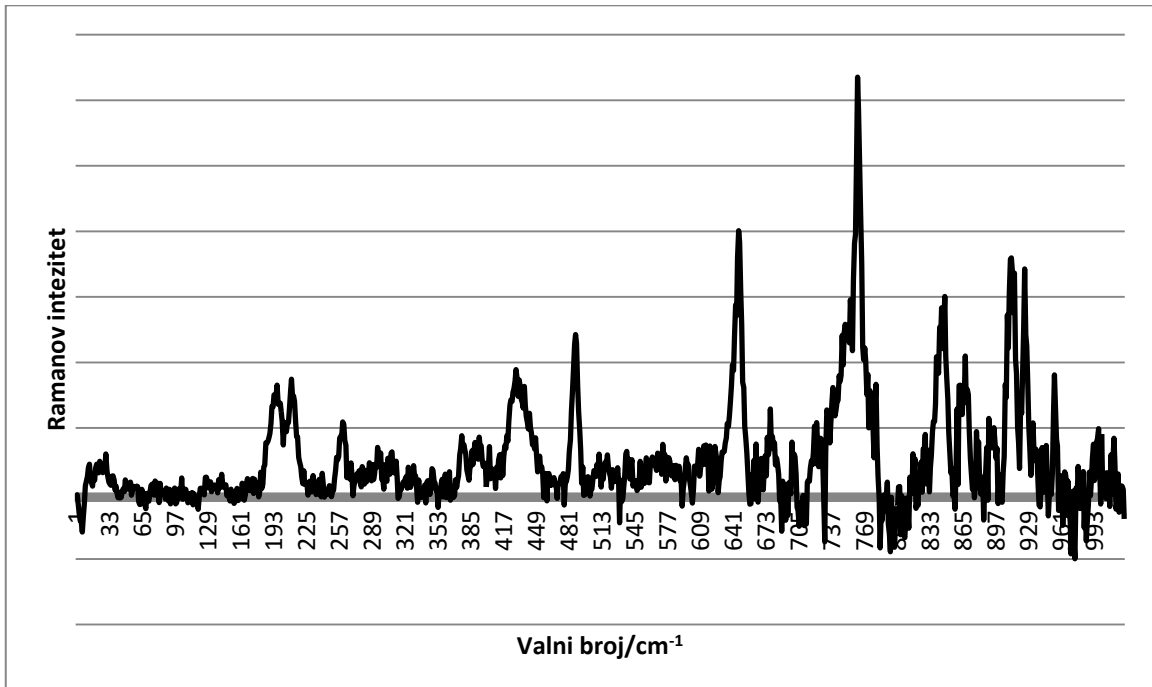
Graf 4. Ramanov spektar, boja KRYPTO C, podloga stalko



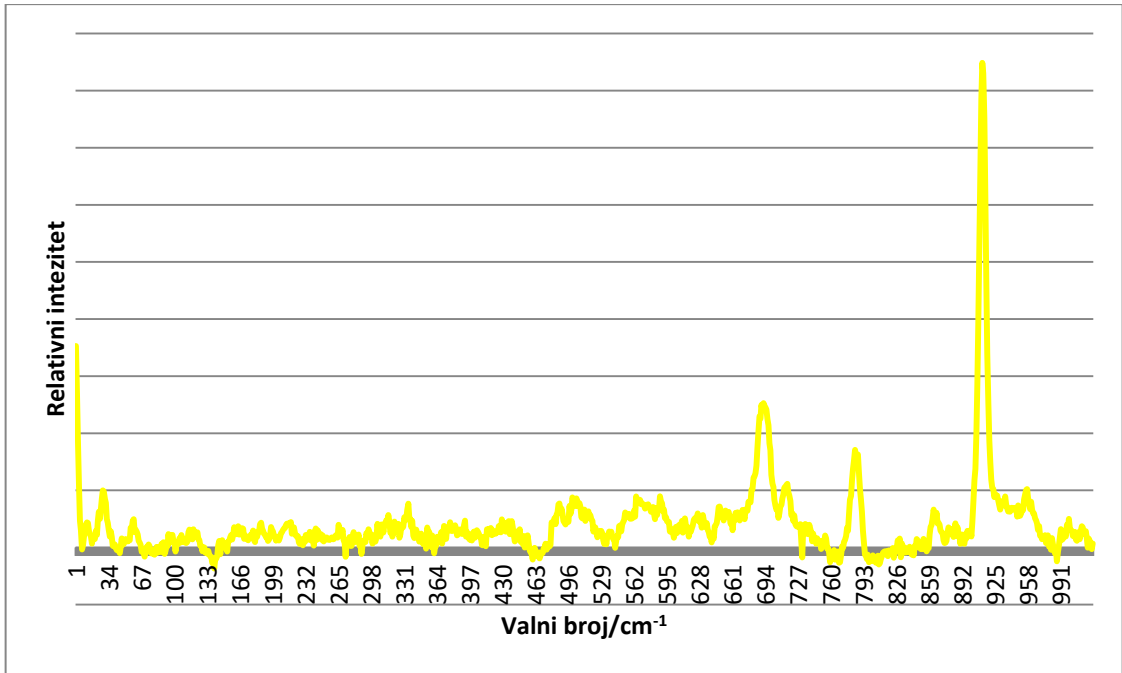
Graf 5. Ramanov spektar, boja KRYPTO C, podloga papir



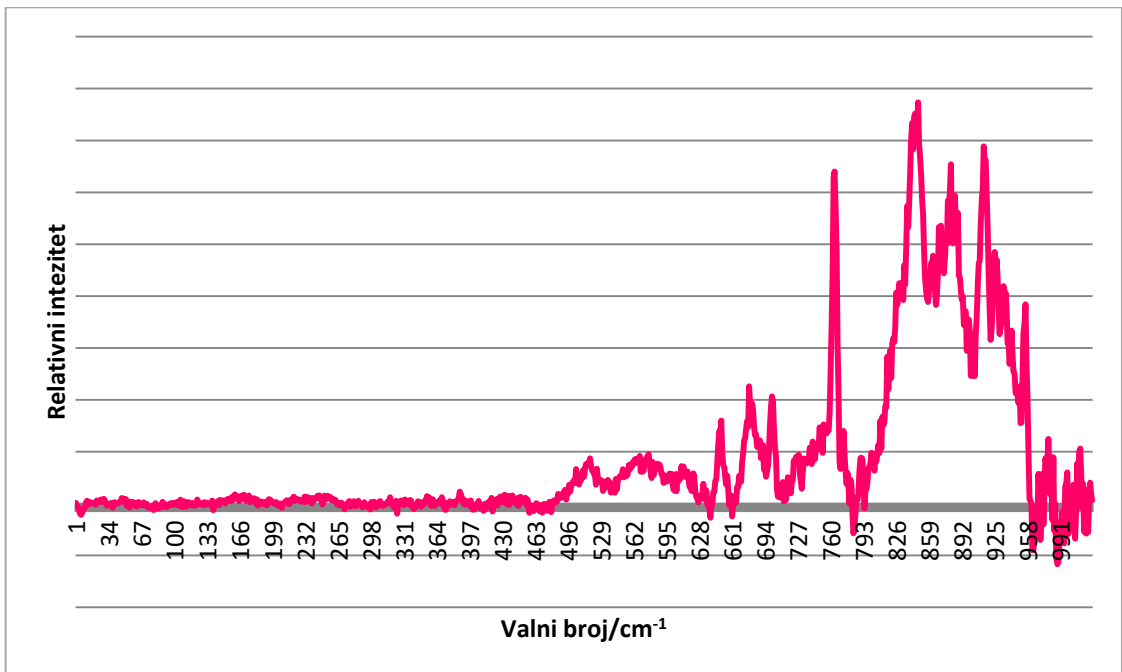
Graf 6. Ramanov spektar, boja KRYPTO K, podloga staklo



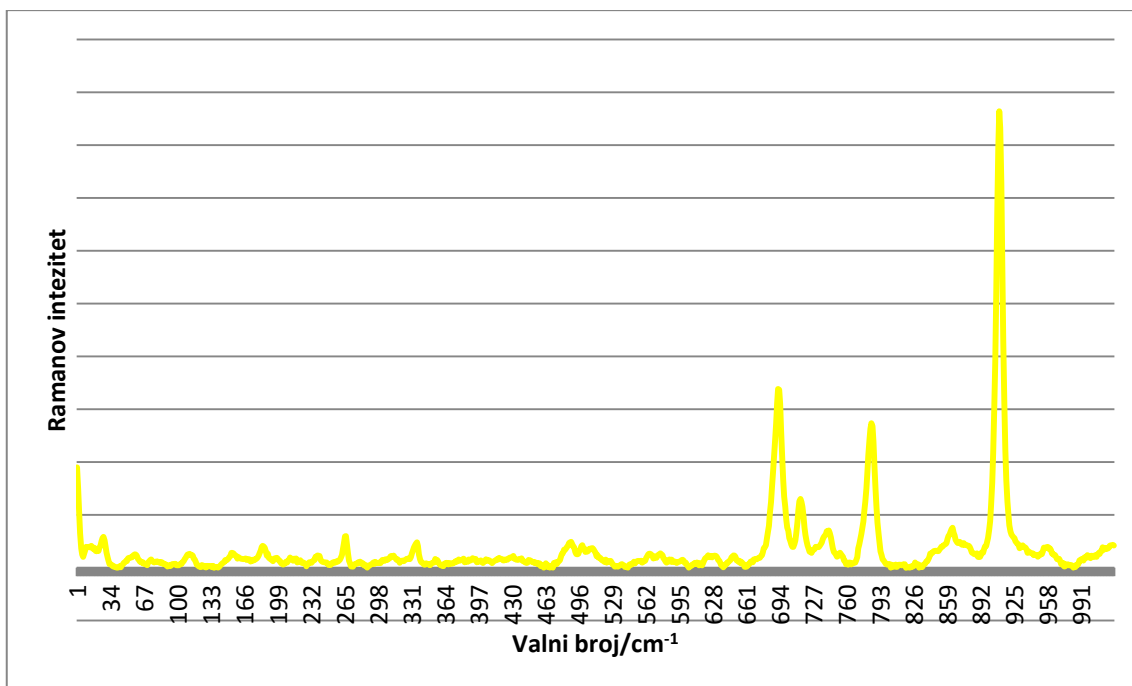
Graf 7. Ramanov spektar, boja KRYPTO K, podloga papir



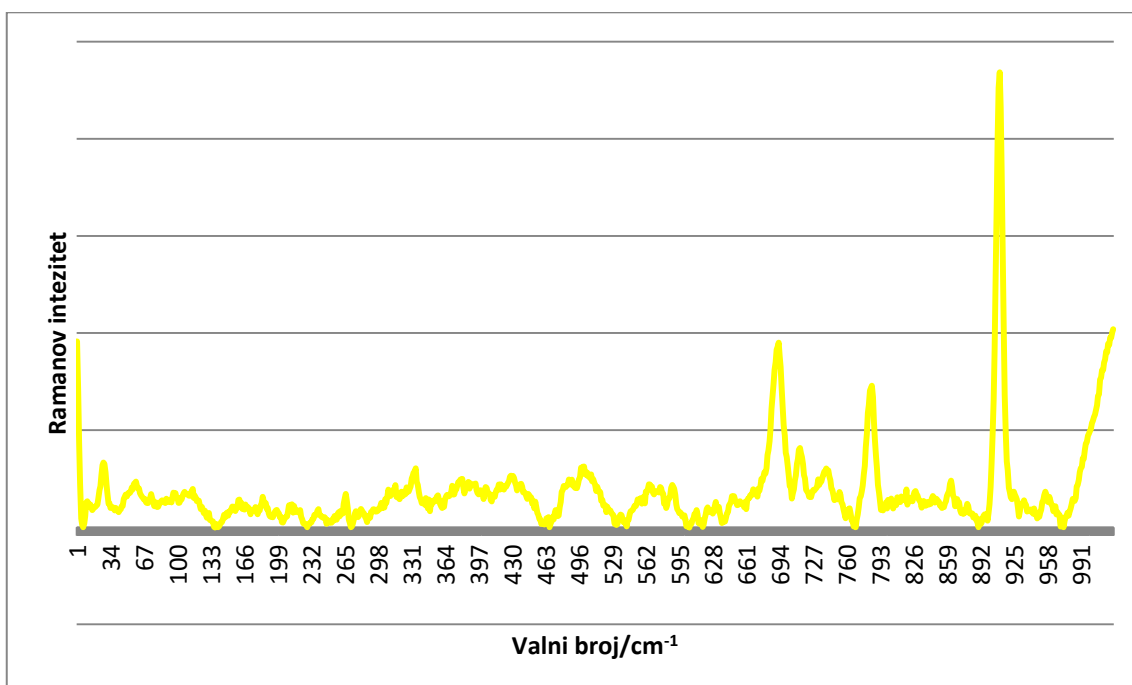
Graf 8. Ramanov spektar, boja NOVA COAT Y, podloga papir



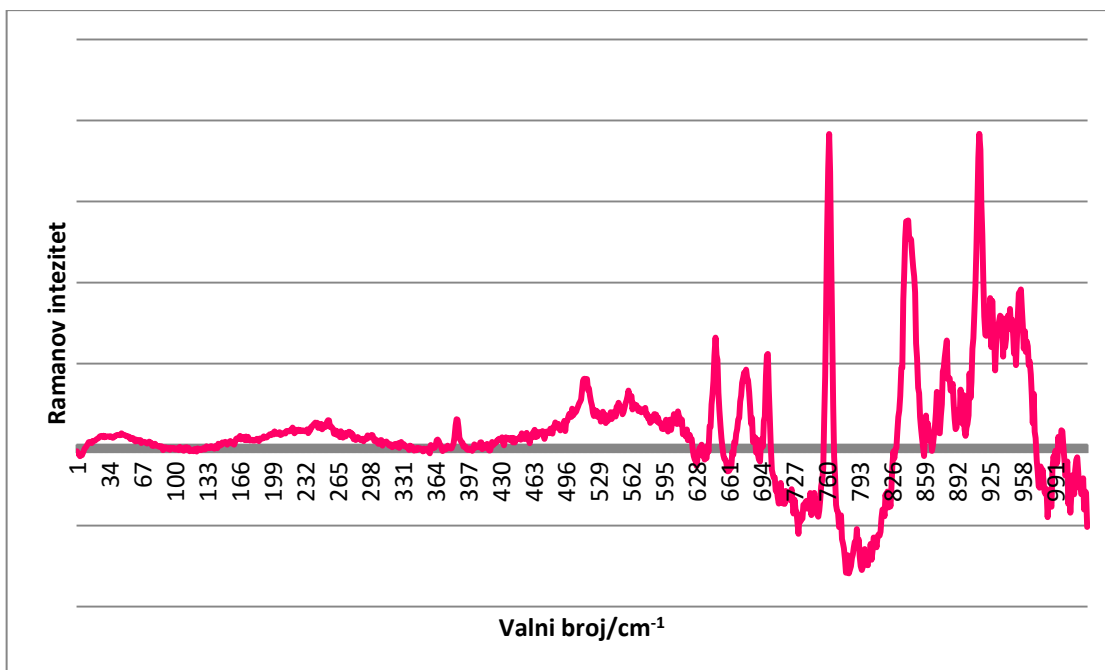
Graf 9. Ramanov spektar, boja TOYO HUV M, podloga papir



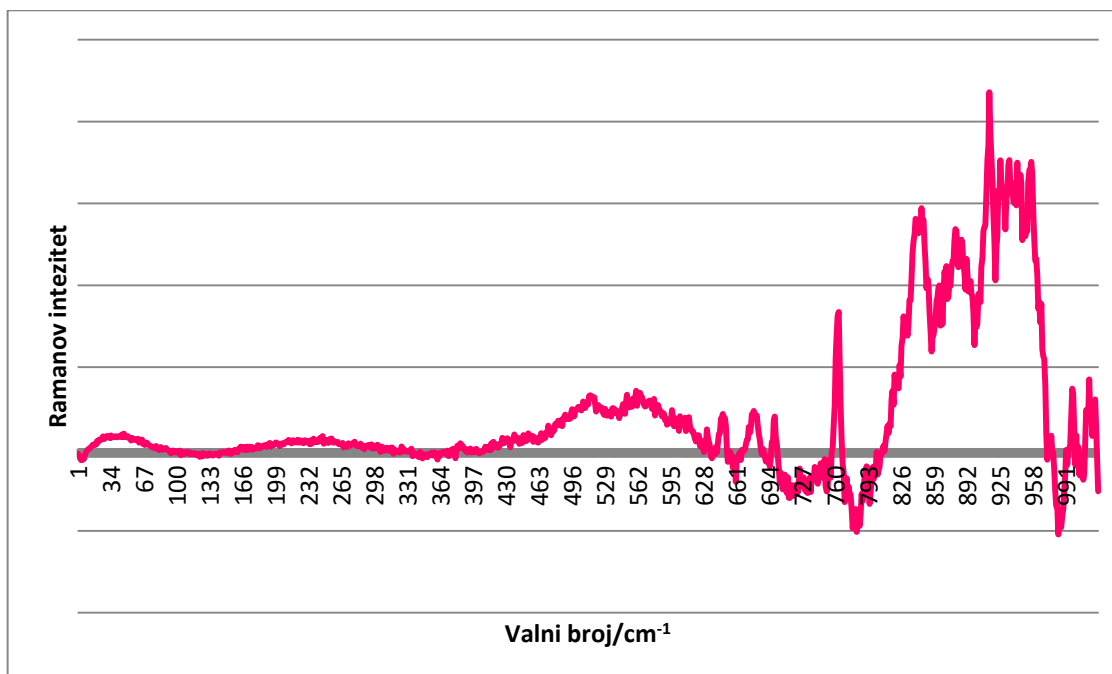
Graf 10. Ramanov spektar, boja TOYO HUV Y, podloga staklo



Graf 11. Ramanov spektar, boja TOYO HUV Y, podloga papir



Graf 12. Ramanov spektar, boja UV TEMP SKALA M, podloga staklo



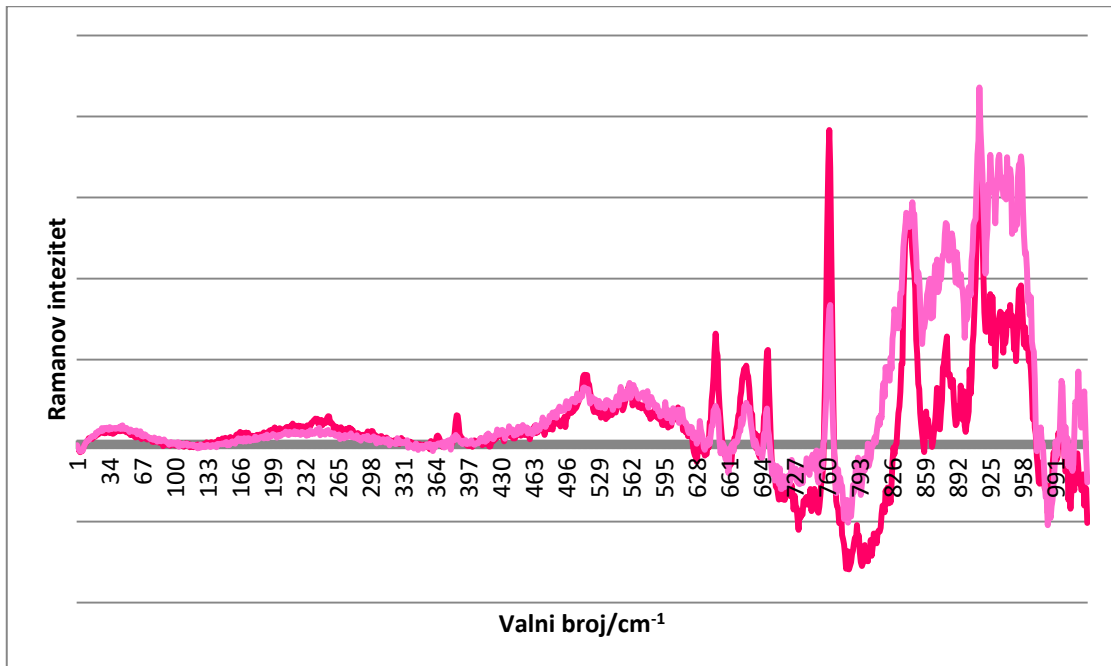
Graf 13. Ramanov spektar, boja UV TEMP SKALA M, podloga papir

3.6. Rasprava

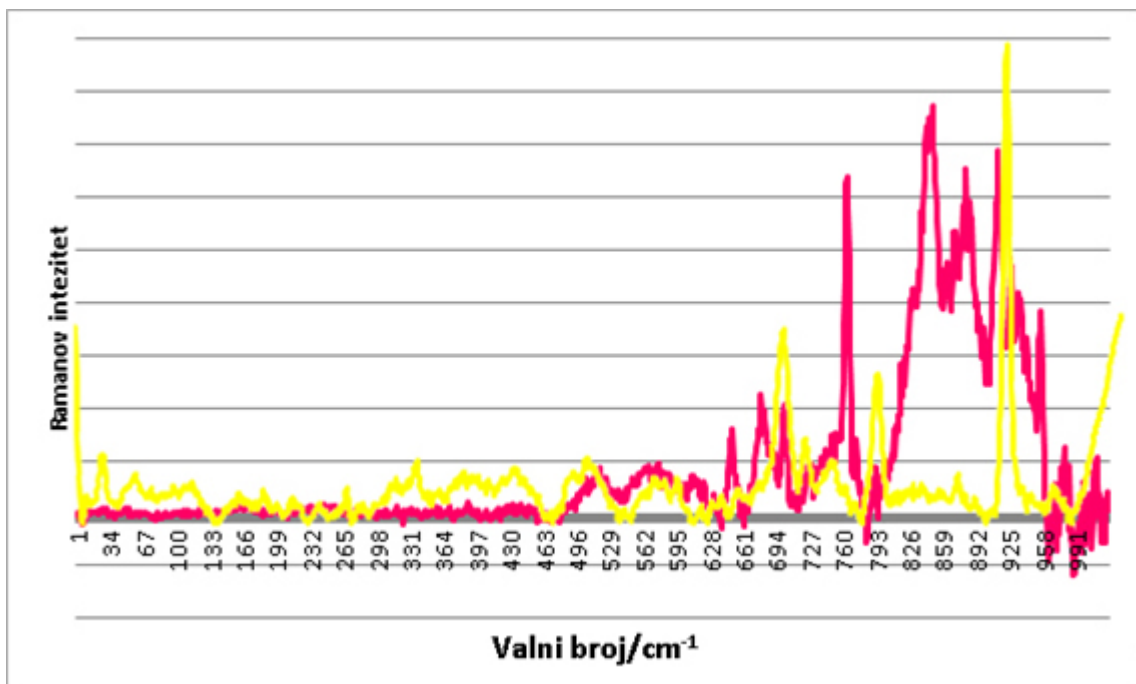
Ideja za istraživanjem je nastala proučavanjem problema krivotvorenja novčanica, te analize krivotvorina. Da bi se provela neka metoda analize, potrebno je osigurati kontakt uzorka i onoga sredstva koje će u uzorku pobuditi karakterističan odgovor. U slučaju kromatografije to su određene kemikalije, a u slučaju fizikalnih instrumentalnih analiza, to su UV zrake, vidljiva svjetlost ili IR zrake. Invazivne metode znače da je potrebno odvojiti uzorak određene veličine krivotvorine u svrhu pripreme za analizu. Invazivnu metodu potom dijelimo na destruktivnu i nedestruktivnu, ovisno da li se dio uzorka uništava prilikom analiziranja. Problem kod analiziranja novčanica je nedostatak nedestruktivnih analiza koje su nam u mogućnosti dati kemijske informacije o molekulama korištenih materijala kod krivotvorenja (boje i podloge). Većina tehnika koje se danas koriste kod analiziranja takvih novčanica u Republici Hrvatskoj su temeljene na vizualnoj procijeni ili destruktivnim analizama. Navedene metode se koriste za utvrđivanje tehnika reprodukcije i za analizu imitacija pojedinih zaštitnih obilježja, te utvrđivanje sličnosti između različitih primjeraka krivotvorina. Napretkom u tehnologiji danas imamo mogućnost korištenja Ramanove spektroskopije kao jednu od tehnika analiza. Nažalost u RH ta metoda se još ne koristi i jako je slabo istražena. Uvođenjem ove metode imali bi metodu analize koja će biti temeljena na znanstvenim postupcima kojima bi se moglo potvrditi stručno mišljenje vještaka.

Korištenjem uzoraka napravljenih u laboratoriju Kemijsko-tehničkog fakulteta u Pardubicama koji su služili kao imitacija krivotvorenih novčanica, napravilo se istraživanje na Ramanovom mikro-spektroskopu. Analiziranjem rezultata (grafova) došlo se do zaključka da svaka boja posjeduje svoj jedinstveni spektar, koji se razlikuje od istih boja različitog proizvođača. To znači da analiziranjem grafova svake boje na krivotvorini dobiti ćemo informacije o kemijskoj i elektronskoj strukturi kako boje tako i podloge na kojoj se tiskalo. Pohranom tih rezultata moguće je napraviti bazu podataka korištenih materijala u krivotvorenju, te povezivanja izvora krivotvorenih novčanica. Ideja je kada se pronade nova krivotvorina, rezultati Ramanove spektroskopije se unesu u bazu podataka i usporede se s prethodnim rezultatima. Ako dođe do poklapanja grafova, vrlo je vjerojatno da su te dvije novčanice došle iz istog izvora.

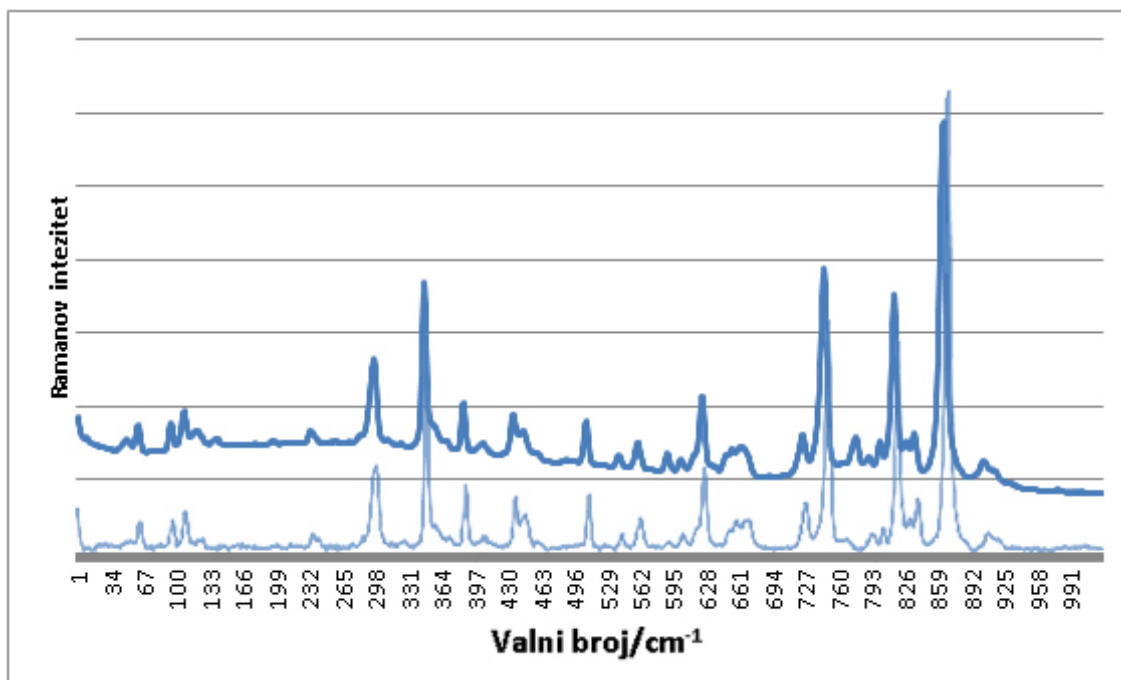
Tako možemo reći da svaki materijal korišten u krivotvorenju ima svoj otisak prsta koji može služiti kao identifikacija izvora krivotvorenja.



Graf 14. Usporedba istih boja, istih proizvođača, različitih podloga (UV Temp Skala M na papiru i na staklu)



Graf 15. Usporedba različitih boja, istih proizvođača, istih podloga (Toyo UV M i Toyo UV Y, podloga papir)



Graf 15. Usporedba istih boja, različitih proizvođača, istih podloga (Bestac C i Krypto C, podloga papir)

Jednostavnom usporedbom i kombinacijom podloga, boja i proizvođača možemo doći do zaključka da svaka boja, svaka podloga i svaki proizvođač ima jedinstveni Ramanov spektar. Ukoliko bi se daljnjom analizom boja, podloga i proizvođača napravila kompletna baza podataka, u bilo kojem trenutku imali bismo pristup informacijama i mogućnost usporedbe široke palete podataka. Smatram da je najveći nedostatak ovog rada bila nemogućnost daljnjeg mjerenja i većeg broja analiza, prilikom kojih bi se mogao napraviti širi osvrt na dobivene informacije. Rezultati istraživanja pokazuju da se Ramanova spektroskopija može koristiti kao metoda za analizu tiskovina (krivotvorina) reproduciranih ofsetnim tiskarskim bojama (a samim time i drugih tonera ili tinti) izrađenih na papirnim podlogama. Unatoč ovim podacima, mogućnost i kvaliteta analize ovisi o tehnici reprodukcije uzorka i o valnoj duljini pobudnog laserskog snopa. Nažalost, zbog pruženih okolnosti to nije bilo moguće izvesti, stoga je pretpostavka, da daljnjom analizom i podešavanjima valne duljine pobudnog laserskog snopa točno određenoj boji, rezultati ispitivanja bi bili još kvalitetniji. Za sada je istraživanje potvrdilo mogućnost usporedbe, odnosno utvrđivanja istovjetnosti ili različitosti informacija reproduciranih na otisku (krivotvorinama).

Ne samo u Republici Hrvatskoj već općenito u svijetu, ova metoda je u velikoj mjeri zanemarena što se tiče analiziranja krivotvorina. Kod mnogih drugih tehnologija i područja jako je zastupljeno korištenje Ramanove spektroskopije (kao što je prikazano u teorijskom dijelu rada), ali kod analiziranja krivotvorenih novčanica, ne postoje podaci o službenoj upotrebi Ramanove spektroskopije kako u grafičkoj industriji, tako i u analiziranju krivotvorenih novčanica. Jedno od prvih istraživanja je provedeno 2002. godine, u Amsterdamu. Daljnjim istraživanjima u svijetu je potvrđeno da dva tonera iz različitog spremnika istog proizvođača imaju isti Ramanov spektar. Za sada jedino istraživanje u Hrvatskoj provedeno je od strane Martine Skenderović Božičević, uz asistenciju Andreje Gajović i Igora Zjakića. Istraživanje je provedeno na Institutu Ruđera Boškovića i također je potvrdilo mogućnost korištenja Ramanove spektroskopije kao nedestruktivne metode pri analiziranju krivotvorenih novčanica. Osim navedenog istraživanja, jedini napredak u primjeni ove tehnologije je ostvaren u lipnju, 2016., u Ljubljani, gdje je održana radionica za analizu sigurnosnih boja na novčanicama. Petnaest sudionika iz deset europskih zemalja je kroz niz prezentacija imalo priliku dobiti važne informacije o najnovijim dostignućima u analizi sigurnosnih boja (uključujući tehniku Ramanove spektroskopije). Na radionici su sudjelovali vještaci za kemijsko-fizikalna vještačenja na području Republike Hrvatske.

Kao najveće prednosti ove vrste analiziranja treba istaknuti jednostavnu pripremu uzorka, nedestruktivnu vrstu analize, mogućnost pohrane kemijskih i elektronskih informacija dobivenih analiziranjem, jednostavno analiziranje rezultata i široku primjenu na sve vrste materijala. Primjenom ove analize moguće je osposobljavanje baze podataka koja bi radila na principu “otiska prsta”, koja bi omogućila veliko unapređenje u području borbe protiv krivotvorenja. Mogućnost povezivanja same krivotvorene novčanice s prethodnim testiranim krivotvorinama značila bi potencijalno otkrivanje izvora same krivotvorine. Baze podataka velikog broja organskih i anorganskih spojeva i njihovih Ramanovih spektara su dostupne u velikom broju različitih područja, kao što su arheologija i farmacija. Sve se Ramanove spektroskopske metode primjenjuju u analiziranju baštine.

Nedostaci su međutim jako skupa oprema i nemogućnost korištenja te opreme i same metode u svojim najvećim potencijalima ako je teorija stručnjaka o Ramanovom

raspršenju nepotpuna. Potrebne su godine analiziranja i proučavanja same tehnike Ramanove spektroskopije da se shvate njezini potencijali i mogućnosti. Prilikom prethodnih istraživanja u svijetu došlo se do zaključka da Ramanova spektroskopija kod magente izaziva visoku iluminaciju i treba biti tehnički ispravljena prije analize rezultata, za razliku od cijane i žute koji daju jako dobre spektre.

Svi navedeni nedostaci predstavljali su prepreku u ostvarivanju kompletnog istraživanja Ramanove spektroskopije u zaštiti od krivotvorenja. Zbog loših uvjeta u laboratoriju i jako kratkog vremenskog perioda nije ostvaren puni potencijal istraživanja kako je bilo očekivano. Mogućnosti koje se zaobiđene su korištenje različitih valjnih duljina lasera tako da svaka valna duljina lasera odgovara točno određenom spektru boje koju analiziramo, testiranje papira kao podloge Ramanovom spektroskopijom koja bi nam omogućila uspoređivanje rezultata grafova boje na papiru i same boje (to je približno postignuto testiranjem na staklu, ali moramo biti svjesni da i samo staklo ima svoj spektar), i testiranje različitih nanosa iste boje, istog proizvođača na istoj podlozi, koje bi nam otkrilo da li nanos boje utječe na rezultate same spektroskopije. Također mogućnost daljnjeg ispitivanja leži u samom miješanju boja te analiziranju kako to utječe na pojedine spektre. U teoriji postoji mogućnost čitanja rezultata pomoću određenih pigmenata koji su korišteni u sastavu boja. Sve ove opcije ostaju kao mogućnost daljnjeg napredovanja u području korištenja Ramanove spektroskopije u zaštiti od krivotvorenja.

Unatoč brojim publikacijama koje opisuju korištenje Ramanove spektroskopije kao metode za dobivanje rezultata i informacija, još uvijek ne postoje istraživanja koja koriste Ramanovu spektroskopiju kao rutinsku analizu u borbi protiv krivotvorenja.

Analizom dobivenih rezultata dokazano je da je Ramanova spektroskopija tehnika analiziranja koja je brza, nedestruktivna, daje snažne i neosporive rezultate. Postavlja se pitanje mogućnosti koje su nam dostupne u skoroj budućnosti. Napretkom tehnologije moguće je upotrebljavanje ove tehnike *in situ*, koristeći prijenosni Ramanov spektroskop. Naravno teško je zamisliti korištenje tako naprednih tehnika u budućnosti, ako ni u sadašnjosti ne iskorištavamo brojne pogodnosti koje nam ova tehnika analiziranja pruža.

4. ZAKLJUČCI

U načelu se novčanice izrađuju miješanjem desetak tiskarskih tehnika. Glavni motiv je da se spriječi i oteža mogućnost krivotvorenja, a da se pritom ne napuste provjerene sigurnosne metode. Jedna od korištenih vrsta tiska kod krivotvorenja novčanica je plošni tisak. Plošni tisak ili ofsetni tisak je indirektna tehnika tiska i danas je u hrvatskoj grafičkoj industriji najzastupljenija tiskarska tehnika. Krivotvorenje novca datira u doba poslovanja robnim novcem. Kako tehnologija napreduje tako i krivotvoritelji imaju više mogućnosti za proizvodnjom što većeg broja novčanica.

Trenutno kod postupka uspoređivanja i razlikovanja krivotvorenih vrijednosnica od originala, metode koje se najčešće koriste su vizualne metode analize i uspoređivanja. Iako se smatra da su vizualne metode dovoljne u većini slučajeva za dokazivanje autentičnosti vrijednosnice, korištenjem Ramanove spektroskopije mogla bi se dobiti analiza koja je temeljena na znanstvenim postupcima. Time bi imali analizu koju može potvrditi stručno mišljenje vještaka i koja govori o svojstvima tonera, tinte ili tiskarske boje. Veliku prednost kod korištenja Ramanove spektroskopije u krivotvorenju imamo upravo zato što je ova analiza metode nedestruktivna za uzorak koji se mjeri.

Ne samo u Republici Hrvatskoj već općenito u svijetu, ova metoda je u velikoj mjeri zanemarena što se tiče analiziranja krivotvorina. Kod mnogih drugih tehnologija i područja jako je zastupljeno korištenje Ramanove spektroskopije, ali kod analiziranja krivotvorenih novčanica, ne postoje podaci o službenoj upotrebi Ramanove spektroskopije kako u grafičkoj industriji, tako i u analiziranju krivotvorenih novčanica.

U radu se zaključilo da Ramanova mikroskopija može biti primijenjena tehnika analiziranja otisnutih boja na novčanicama (originalnim ili krivotvorenim, bez obzira na materijal) u svrhu dobivanja jedinstvenog spektra svake boje. Analiziranjem više boja moguće je stvoriti bazu podataka koja će pomoći u identifikaciji podrijetla krivotvorina.

U budućnosti se očekuje još veća upotreba Ramanove spektroskopije kao metode analiziranja, te napredak tehnologije u samoj instrumentaciji.

5. LITERATURA

1. D. Veselinović, G. Bauer, Priručnik za tisak, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1993.
2. S. Bolanča, Glavne tehnike tiska, Acta grafica, Zagreb, 1997.
3. S. Bolanča, Suvremeni ofset, Školska Knjiga, Zagreb, 1991.
4. M. Gojo, S. Mahović Poljaček, Osnove tiskovnih formi, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2013.
5. I. Zjakić, Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, HSN, Zagreb, 2007.
6. M. Gojo, Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstva otopina za vlaženje, Acta Graphica, Zagreb, 1999.
7. D. Brozović, Kune i lipe, novac Republike Hrvatske, Narodna banka Hrvatske, Zagreb, 1994.
8. A. K. Kovačević, Lj. Domanc, V. Mileta, Novčarstvo, udžbenik za drugi razred ekonomske škole, Školska knjiga, Zagreb, 2007.
9. HNB, Kuna - papirnati novac Republike Hrvatske, dostupno na : <http://old.hnb.hr/novcan/hobljnov.htm>, 15.05.2016.
10. H. Kipphan, Handbook of Print Media, Springer, Berlin, 2001.
11. HNB, Nacionalni program za obuku zaposleniki banaka i fincijskih institucija za postupak provjere autentičnosti novčanica i kovanog novca, dostupno na: <http://old.hnb.hr/novcan/ncbk/h-prilog-1-nacionalni-program-2-2012.pdf>, 15.5.2016.
12. E. Smith, G. Dent, Modern Raman spectroscopy, Wiley, Chichester, West Sussex, 2005.
13. A. Amekal, Naturwissenschaften, Springer-Verlag, Berlin, 1923.
14. I.R. Lewis, Handbook of Raman Spectroscopy, Marcel Dekker Inc., New York, 2001.
15. C.V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation, Nature, 1928., 501-502.
16. D. Long, The Raman Effect: a Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules, John Wiley & Sons, New York, 1977.
17. J.R. Ferraro, K. Nakamoto, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, San Diego, 1994.

18. F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley Interscience, New York, 1990.
19. L.P. Lebedev, Michael J. Cloud, *Tensor Analysis*, World Scientific, Singapur, 2003.
20. D.L. Rousseau, J.M. Friedman, P.F. Williams, *Topics in current Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
21. D.J. Gardiner, P.R. Graves, *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
22. R.L. McCreery, M. Fleischmann, P. Hendra, *Fibre Optic probe for Remote Raman Spectroscopy*, *Anal. Chem.*, 1983.
23. H.J. Bowley, D.L. Gerrard, *The use of diode array detectors in conjunction with continuous wave gas lasers for anti-Stokes Raman spectroscopy*, *Optics and Laser Technology*, 1986.
24. S.A. Asher, C.R. Johnson, J. Murtaugh, *Rev. Sci. Instrum.*, 1983
25. J. Loader, *Basic Laser Raman Spectroscopy*, Heydon, London, 1970.
26. S.A. Asher, C.R. Johnson, *Science*, 1984.
27. G.J. Rosasco, E.S. Etz, W.A. Cassatt WA, *Applied Spectroscopy*, 1975.
28. P. Dhamelincourt, *Microbeam Analysis*, Institute of Psysics Publishing, Bristol, 1982.
29. J. Zuo, C. Xu, C. Wang, Z. Yushi, *Raman Spectroscopy*, 1999.
30. M. Yoshikawa, N. Nagai, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley&Sons, New York, 2001.
31. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M.A. Pimenta, P.C. Eklund, *Analytical applications of Raman Spectroscopy*, Blackwell Science, Oxford, 1999.
32. J.R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, San Diego, 1994.