

*Спектроскопия комбинационного рассеяния света
как метод для изучения материалов*

(д.ф.-м.н. Илья Иосифович Тартаковский)

и

*"in-situ" исследования токообразующих реакций в
композиционных электродах ТОТЭ*

(к.ф.-м.н. Дмитрий Александрович Агарков)

Спектроскопия комбинационного рассеяния света

КРС (Рамановская спектроскопия РС)

как метод для анализа и изучения материалов

- 1. Явление комбинационного рассеяния света (эффект Рамана) – основные представления. Правила отбора для процессов неупругого рассеяния света.*
- 2. Примеры спектроскопии комбинационного рассеяния света – КРС (Рамановской спектроскопии – РС):*
 - проведение анализа химического и фазового состояния различных объектов;*
 - с высоким пространственным разрешением;*
 - в условиях резонансного возбуждения.*
- 3. Методы спектроскопии КРС (РС) :*
 - а) возбуждение КР света –*
 - лазерные источники*
 - лазеры с перестраиваемой частотой излучения*
 - б) оптическая многоканальная регистрация; Рамановские спектрометры;*
 - с) микро – Раман.*

Рассеяние света

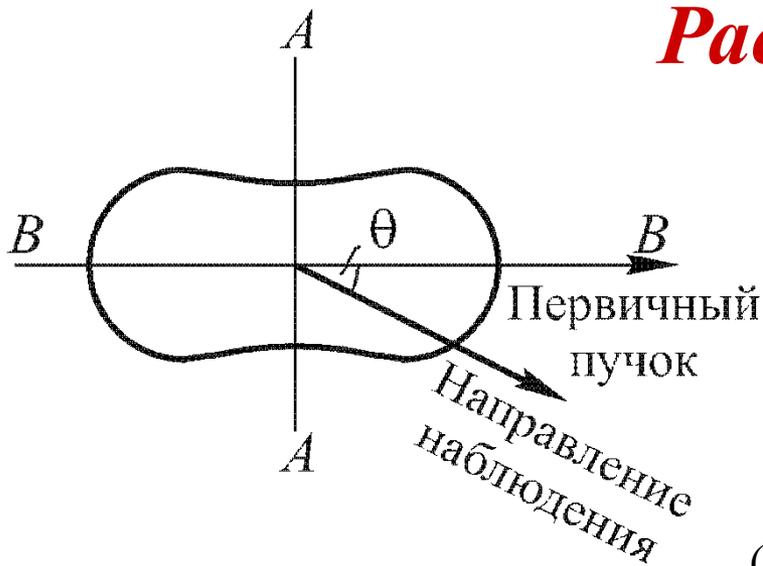
Упругое (Рэлеевское) рассеяние света

(без изменения частоты $\omega_S = \omega_0$)

Данный вид рассеяния возникает как при динамических (например, флуктуации плотности жидкости или газа), так и при статических неоднородностях (например, в неоднородных твердых телах).

Аналогичное явление наблюдается для взвешенных частиц в жидкостях и газах и называется рассеянием Тундаля.

Рассеяние света



Индикатриса рассеяния частицами, малыми по сравнению с $\lambda \gg d$

$$I_S \sim 1/\lambda^4 \sim \omega^4 \quad \text{— закон Рэлея}$$

(Голубое небо, красное солнце при восходе и закате)

Молекулярное рассеяние света в чистом веществе

$$I_S = I_0 \frac{\pi^2}{2\lambda^4 L^2} V^* V \overline{(\Delta\varepsilon)^2} (1 + \cos^2 \theta)$$

V^* — объем флуктуации, малый по сравнению с длиной волны света, но содержащий много молекул.

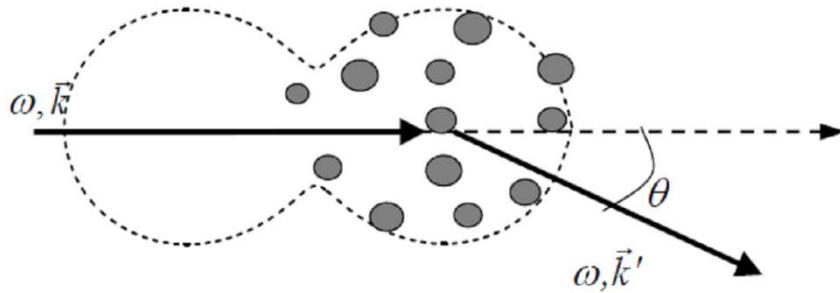
$$I_S = I_0 \frac{\pi^2 V}{2\lambda^4 L^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \beta_T kT (1 + \cos^2 \theta) \quad \text{ф-ла Эйнштейна}$$

ρ — плотность среды, T — абсолютная температура,

β_T — изотермическая сжимаемость, V — рассеивающий объем,

L — расстояние от рассеивающего объема до точки наблюдения

Рассеяние света



Рассеяние света мутной средой (Тиндалевское рассеяние).

Формула Рэлея (рассеяние на сферических частицах $d \ll \lambda$)

$$I = I_0 \frac{9\pi^2 \varepsilon_0^2 N (V')^2}{2\lambda^4 L^2} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

N — число частиц в рассеивающем объеме, V' и ε — объем и диэлектрическая проницаемость частицы, ε_0 — диэлектрическая проницаемость среды, в которой взвешены частицы, θ — угол рассеяния, I_0 — интенсивность падающего света, L — расстояние от рассеивающего объема до точки наблюдения

$$I_S \sim 1/\lambda^4 \sim \omega^4 \quad \text{— закон Рэлея}$$

(желтые противотуманные фары)

$(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 / (\varepsilon + \varepsilon_0)^2$ — мера оптической неоднородности

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \quad \longrightarrow \quad I_S = 0$$

Рассеяние Ми

Рассеяние Ми наблюдается в случае, когда размеры оптических неоднородностей d сопоставимы с длиной волны света

$$d \sim \lambda$$

Для рассеяния Ми характерна более слабая частотная зависимость:

$$I(\theta) \sim \lambda^{-\beta} \sim \omega^{\beta}, \text{ где } \beta < 4$$

Диаграмма направленности имеет сложный вид и характеризуется наличием многочисленных экстремумов, интенсивность и угловое положение которых зависит от отношения λ/d . С ростом d увеличивается рассеяние назад.

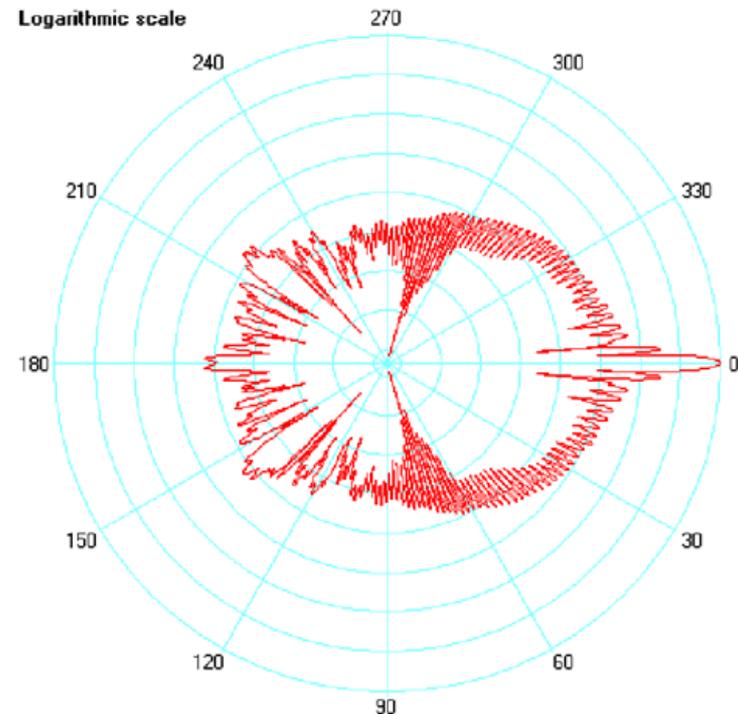
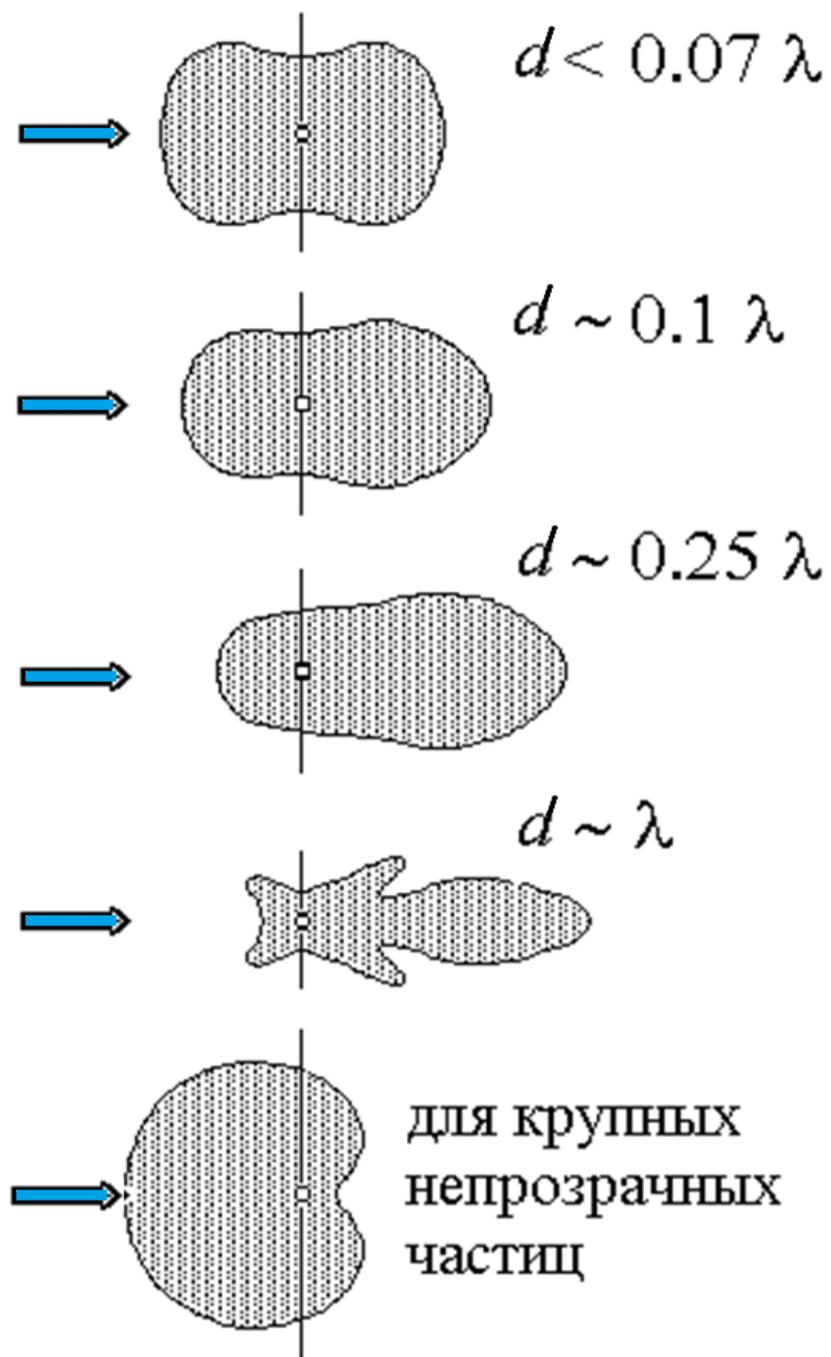


Диаграмма рассеяния красного света (0.65 мкм) на частицах воды радиусом 10 мкм.

Рассеяние Ми $d \sim \lambda$

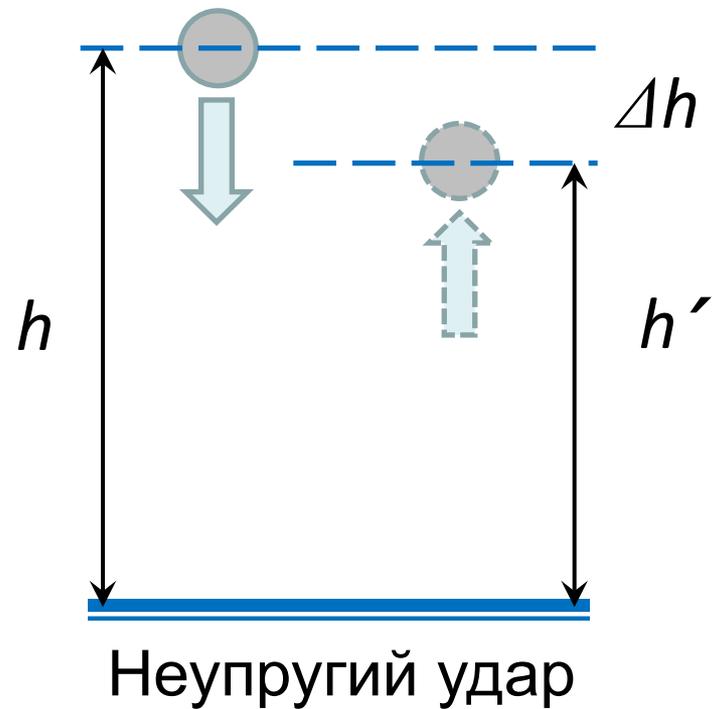
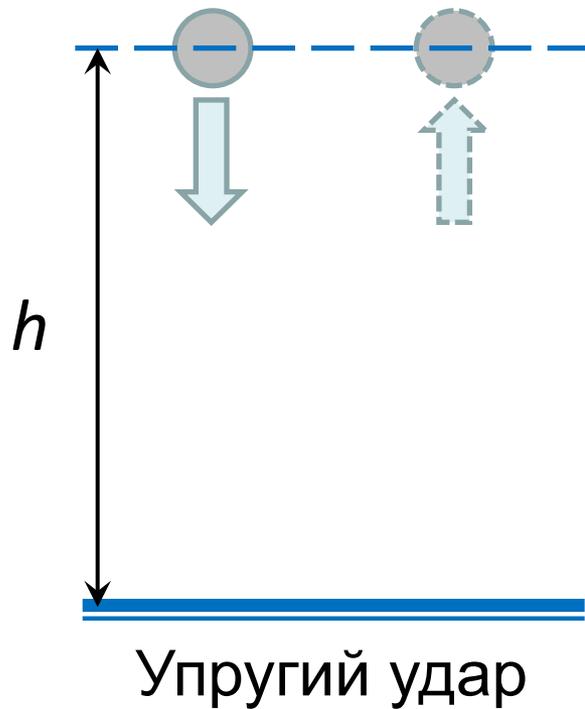
Диаграмма направленности при различных размерах d частиц.

С ростом d увеличивается рассеяние назад.



Неупругое рассеяние света

Комбинационное (КРС), Раман (RS)



$$\Delta E = mgh' - mgh$$

Комбинационное рассеяние света (RAMAN)

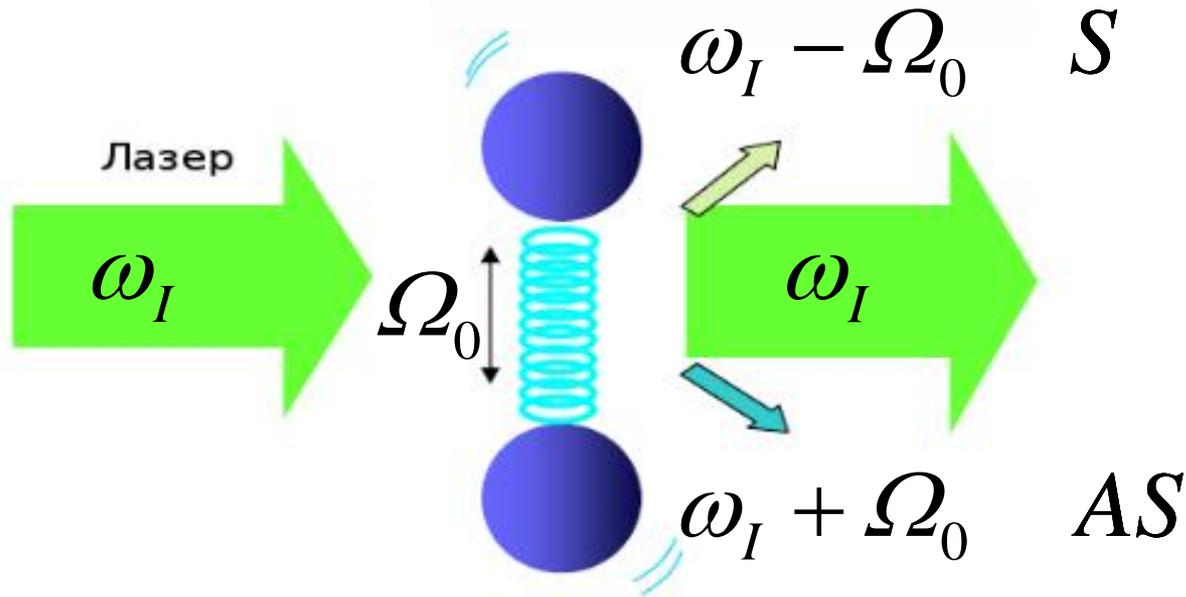
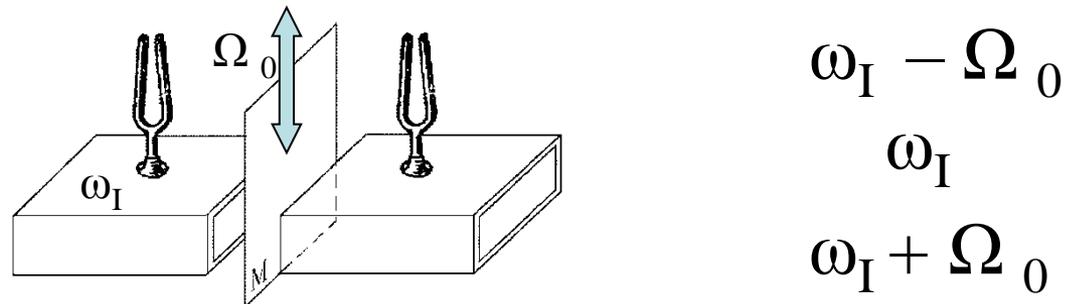


Схема переходов для процессов неупругого (S - Стоксового и AS - анти-Стоксового) и Рэлеевского рассеяния света

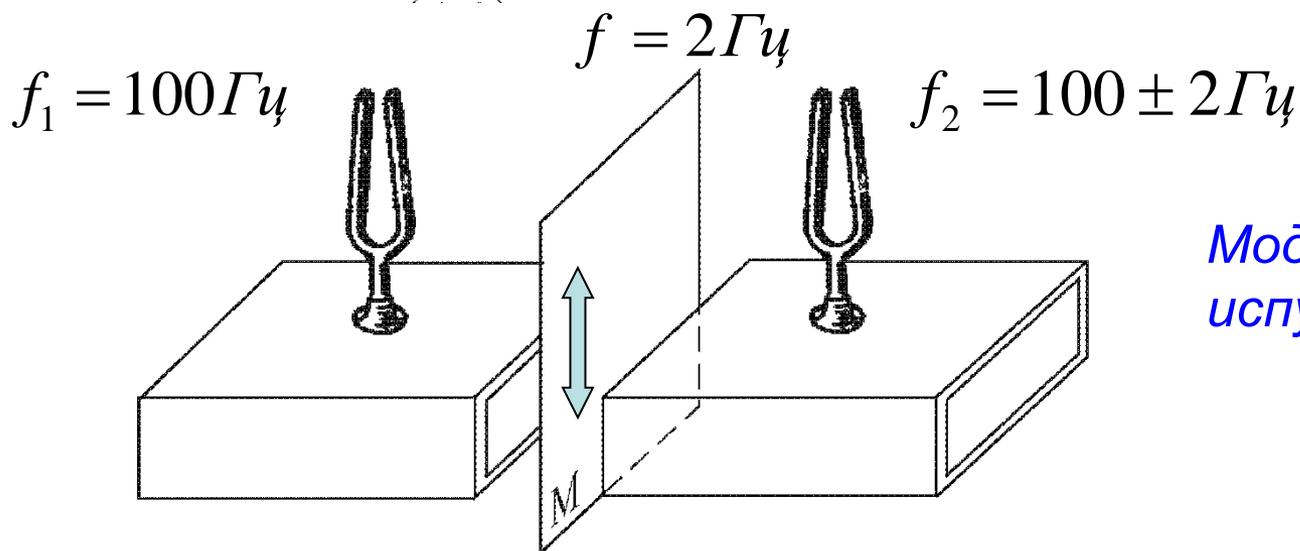


Волновые процессы

$$s = a \cos(2\pi n t - k x) \quad (a) = A(1 + \cos 2\pi m t)$$

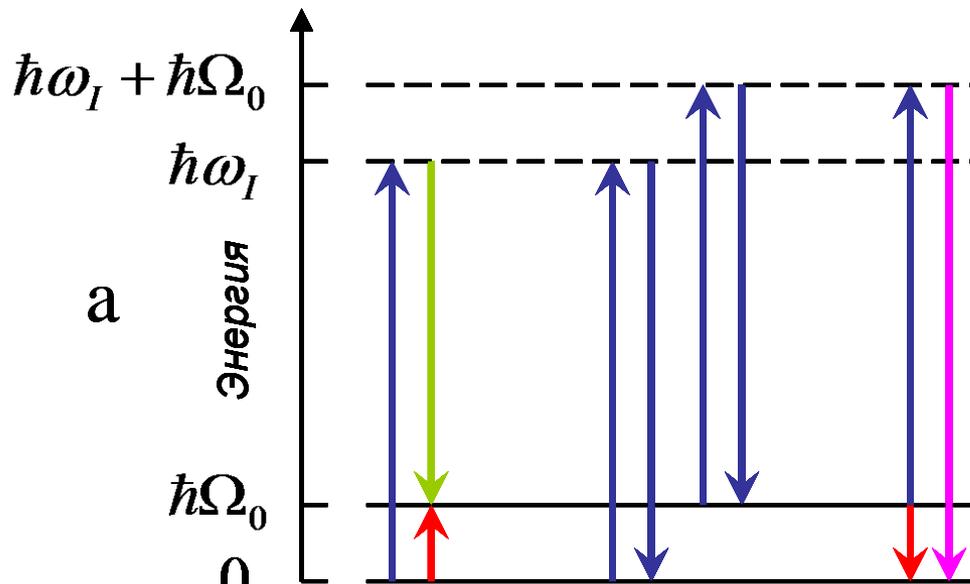
$$s = A(1 + \cos(2\pi m t)) \cos(2\pi n t - kx) = A \cos(2\pi n t - kx) + \\ + A \cos(2\pi m t) \cos(2\pi n t - kx) = \underline{A \cos(2\pi n t - kx)} + \\ + \underline{\frac{1}{2} A \cos[2\pi(n + m)t - kx]} + \underline{\frac{1}{2} A \cos[2\pi(n - m)t - kx]}$$

Таким образом, наша волна есть не что иное, как совокупность трех строго монохроматических волн с амплитудами A , $\frac{1}{2}A$ и $\frac{1}{2}A$ и с частотами n , $n + m$ и $n - m$. Совокупность этих трех монохроматических волн и составляет заданную немонахроматическую волну



Модуляция волны,
испускаемой камертоном

Комбинационное рассеяние света (RAMAN)

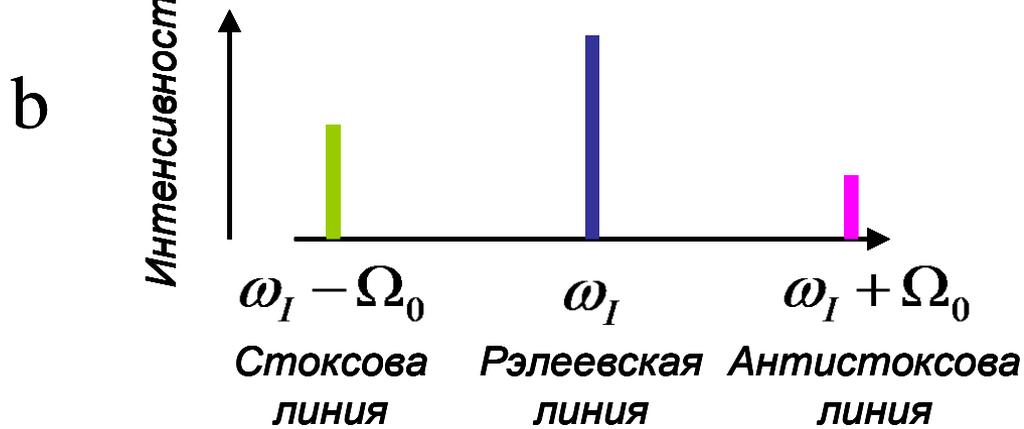


$$\hbar\omega_S = \hbar\omega_I - \hbar\Omega_0$$

Стоксова компонента

$$\hbar\omega_{AS} = \hbar\omega_I + \hbar\Omega_0$$

Анти-Стоксова компонента



$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{kT}\right)$$

Схема уровней энергии и переходов, отвечающих процессам неупругого (S и AS) и Рэлеевского рассеяния света (a), и соответствующий спектр (b).

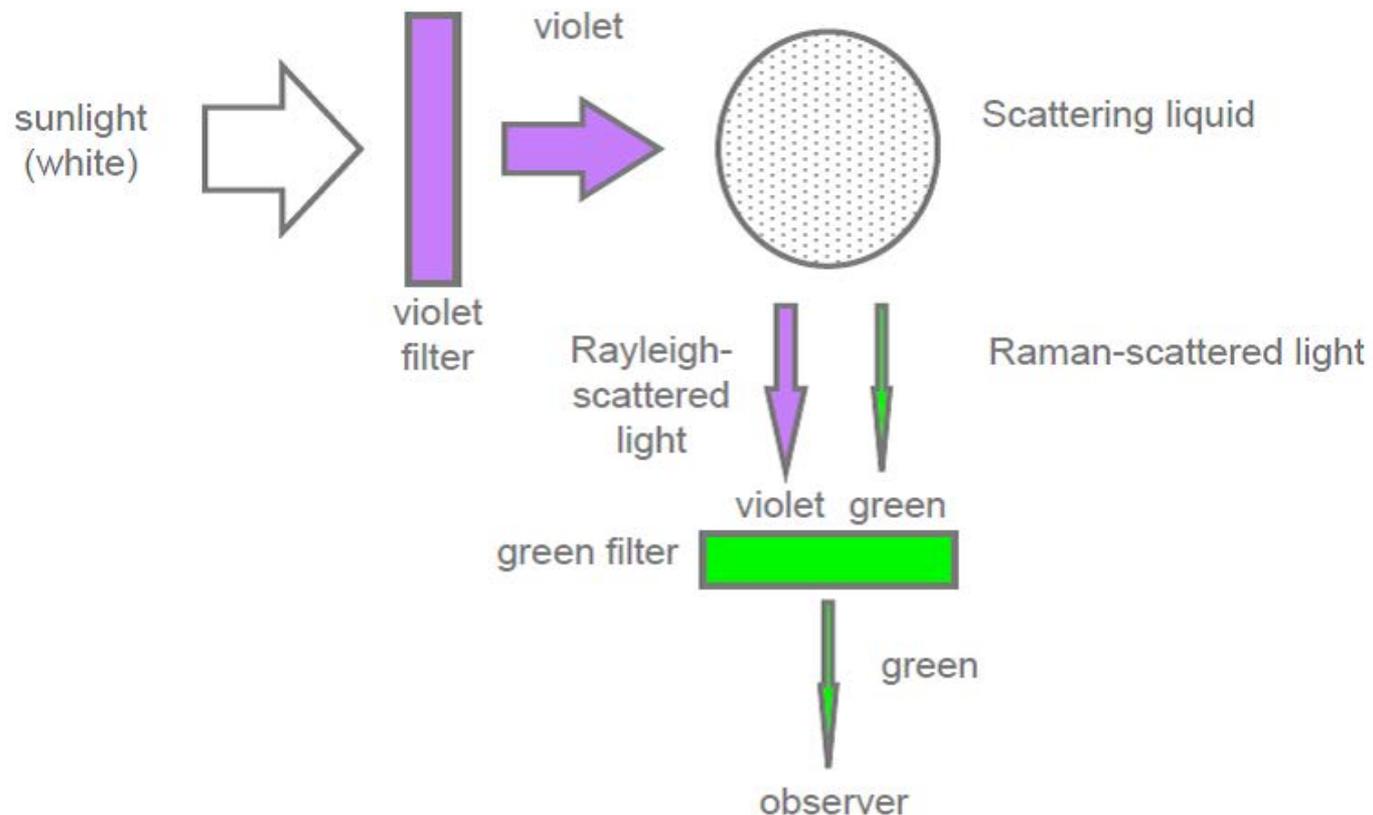


C.V.Raman

1888-1970

Discovered the inelastic scattering phenomenon in 1928

Was awarded the Nobel Prize for Physics in 1930



Новый тип вторичного излучения

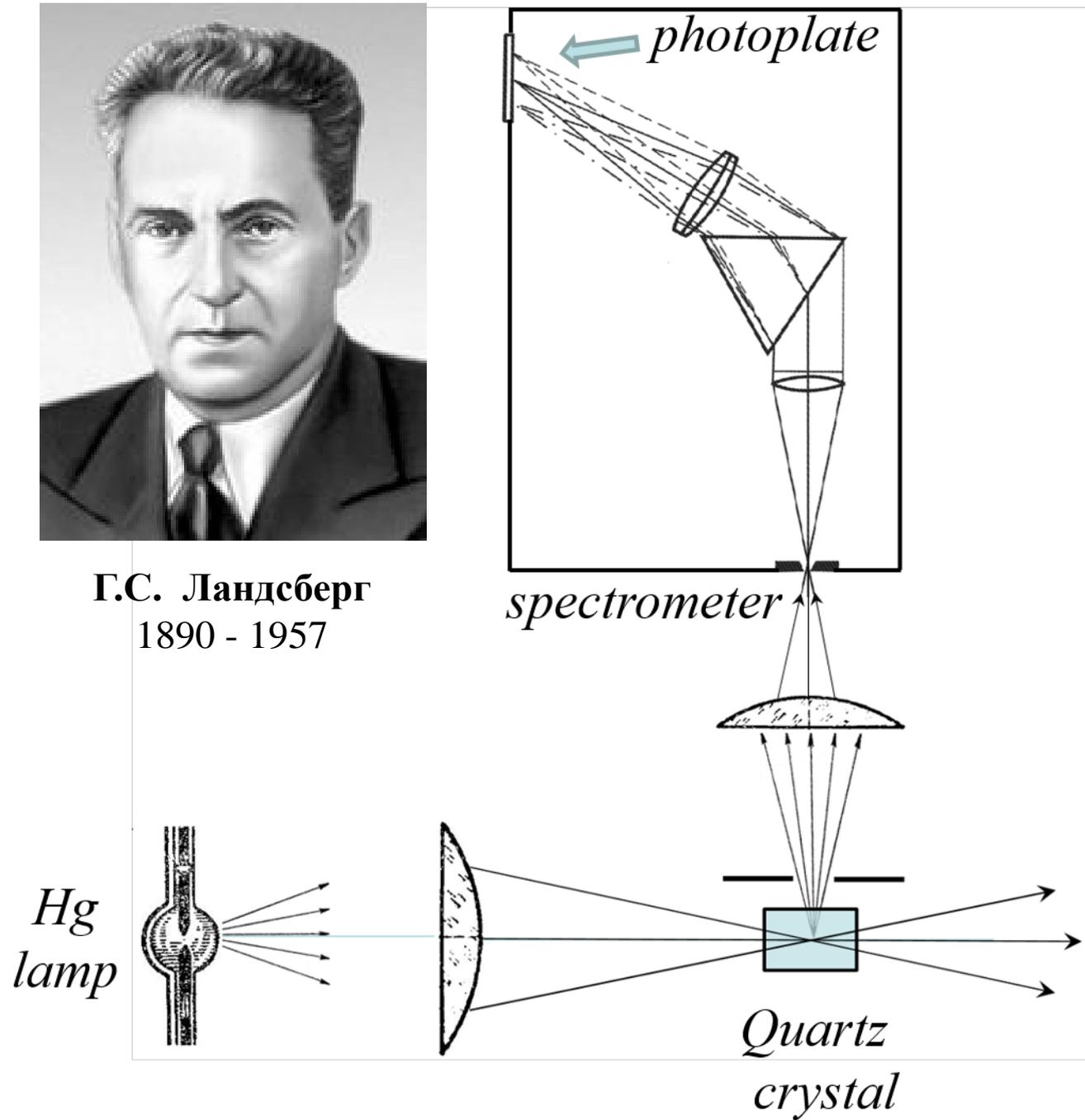
*Диффузное излучение обычного типа, имеющее такую же длину волны, сопровождается **модифицированным рассеянным излучением** с меньшей частотой – аналог эффекта **Комптона***

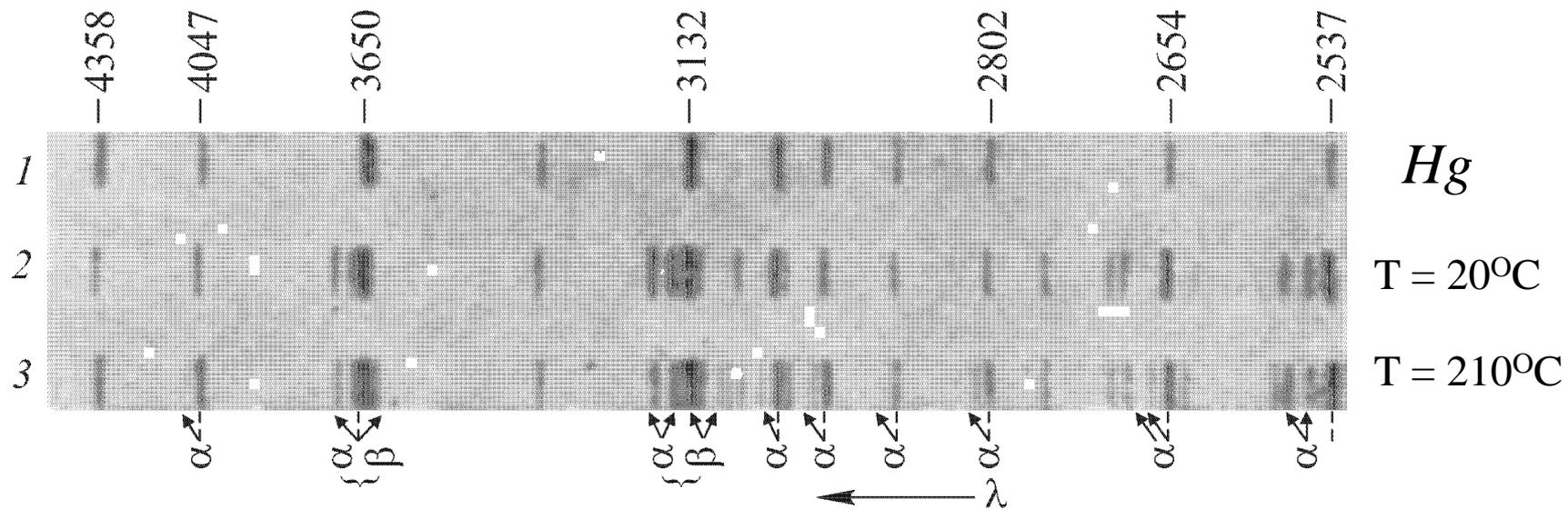


Л.И. Мандельштам
1879 - 1944

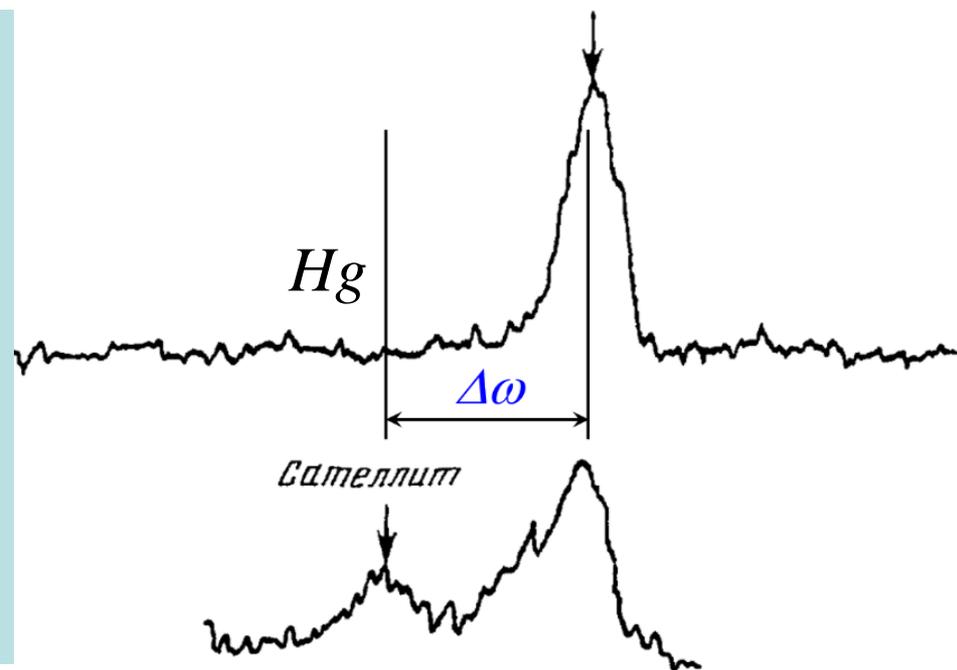


Г.С. Ландсберг
1890 - 1957

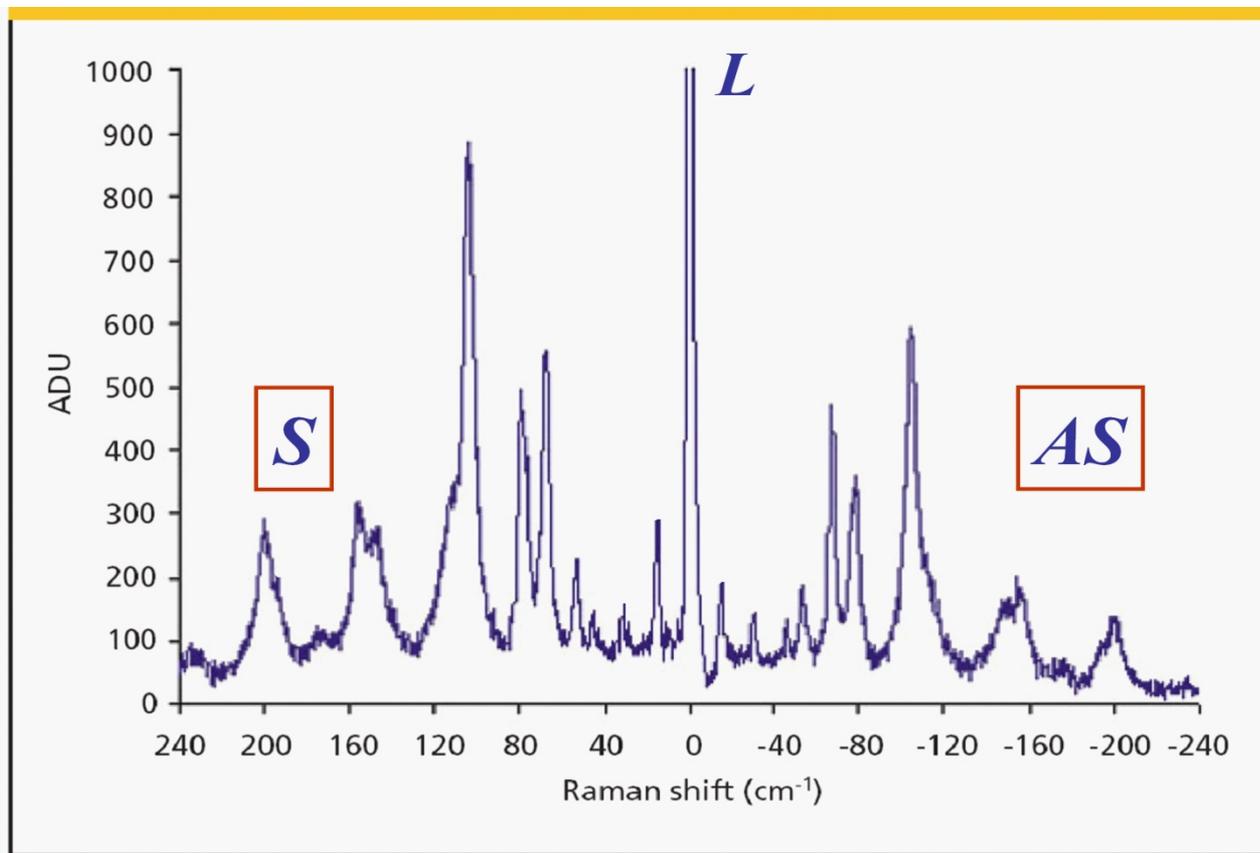




Аналогия с **комптоновским** смещением (в красную сторону) бросается в глаза. Но механизм изменения длины волны должен быть, по всей вероятности, **иной**. При рассеянии света могут возбуждаться **собственные инфракрасные колебания кварца** за счет энергии рассеиваемого кванта ... и частота рассеиваемого кванта должна **уменьшаться** на **величину собственным колебаниям кристалла**.



Комбинационное рассеяние света (КРС или RAMAN)



Рамановский спектр соединения *L-Cystine*

В Рамановском спектре за «ноль» принимают частоту Рэлеевского рассеяния (то есть частоту источника излучения – лазера *L*), а частоту линии (**Raman shift**) в спектре вычисляют вычитанием частоты Стоксовой (анти-Стоксовой) линии из частоты Рэлеевского излучения.

$$E = \hbar\omega = 2\pi \cdot \hbar c / \lambda$$

$$E [\text{эВ}] = 1239.842 / \lambda [\text{нм}]$$

$$\lambda [\text{нм}] = 1239.842 / E [\text{эВ}]$$

$$c = 2.997925 \cdot 10^{10} \text{ см/сек} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ м/сек}$$

$$\hbar = 1.0545 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек} = 1.0545 \cdot 10^{-34} \text{ дж} \cdot \text{сек}$$

$$1 \text{ эВ} = 1.6011 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 1.6011 \cdot 10^{-19} \text{ дж}$$

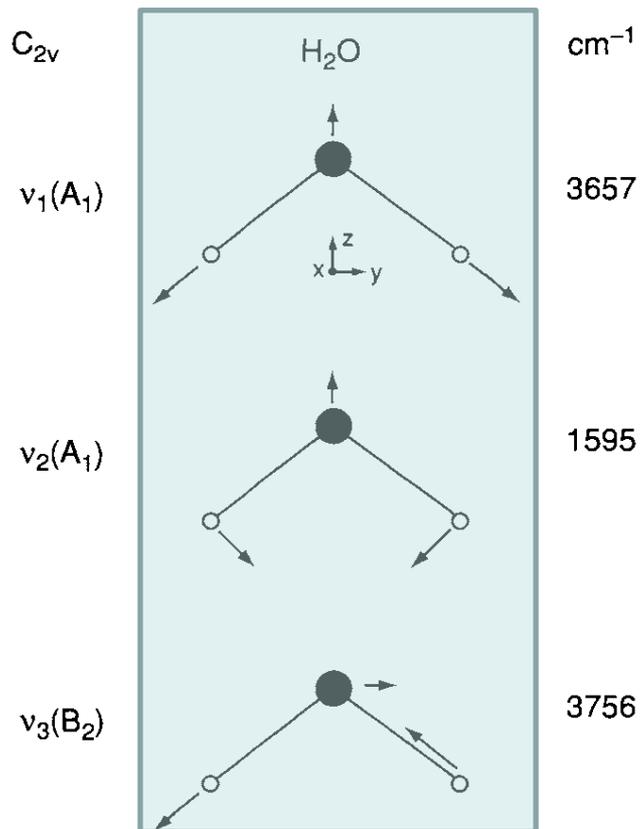
$$1 \text{ эВ} = 8065.54 \text{ см}^{-1} = 11606 \text{ К}$$

$$E[\text{см}^{-1}] = \frac{1}{\lambda} = 10^7 / \lambda[\text{нм}] \Rightarrow$$

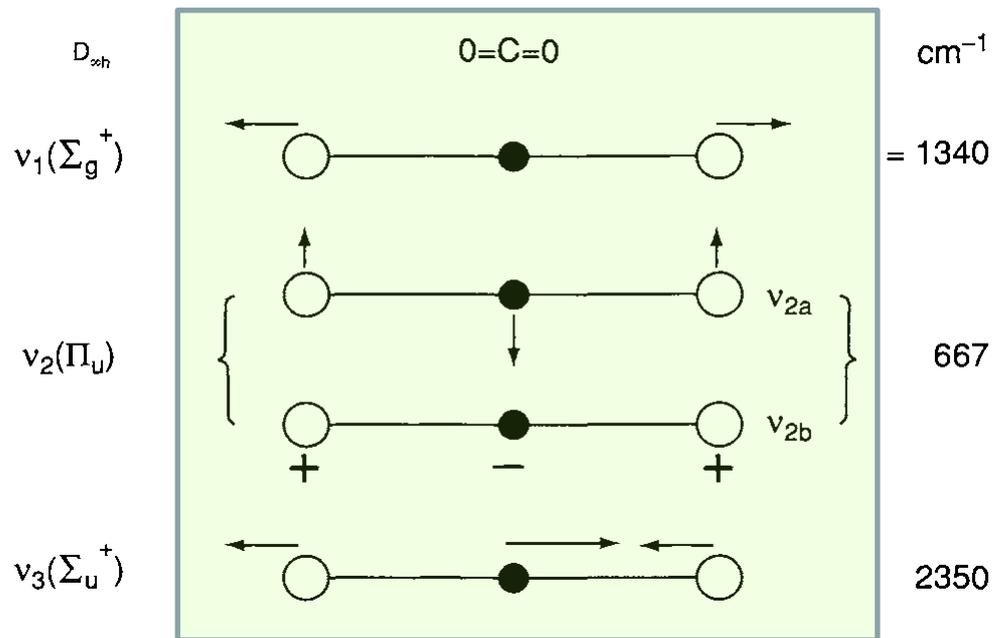
$$\text{Raman shift}[\text{см}^{-1}] = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda}$$

$$1 \text{ мэВ} = 8.066 \text{ см}^{-1} = 11.606 \text{ К}$$

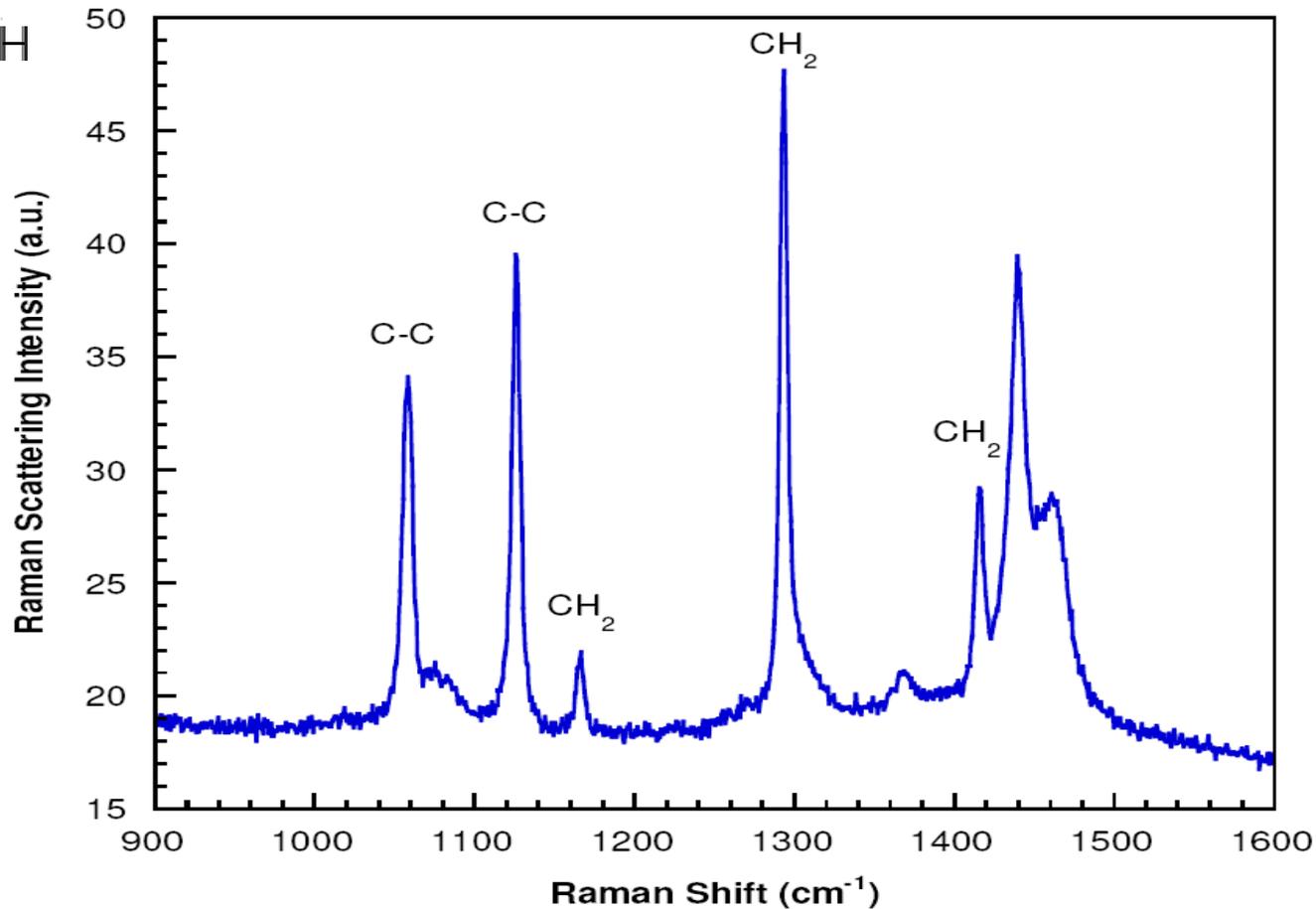
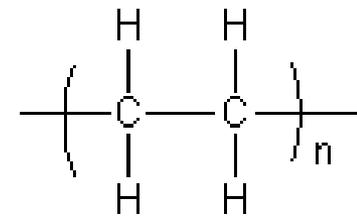
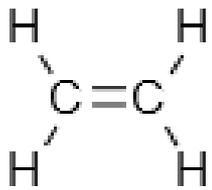
$$1 \text{ К} = 0.69497 \text{ см}^{-1} = 0.0862 \text{ мэВ}$$



Normal modes of vibrations in H_2O



Normal modes of vibration in CO_2 (+ and — denote vibrations going upward and downward, respectively, in direction perpendicular to the paper plane).



Рамановский спектр полиэтилена с ультравысоким молекулярным весом.

На рисунке указаны различные колебательные моды

Спектры КРС **очень чувствительны к природе химических связей** – как в органических молекулах и полимерных материалах, так и в неорганических кристаллических решетках и кластерах. По этой причине каждое определенное вещество, каждый материал обладает своим собственным, индивидуальным КР спектром, который является для него аналогом

finger–print «отпечатка пальцев».

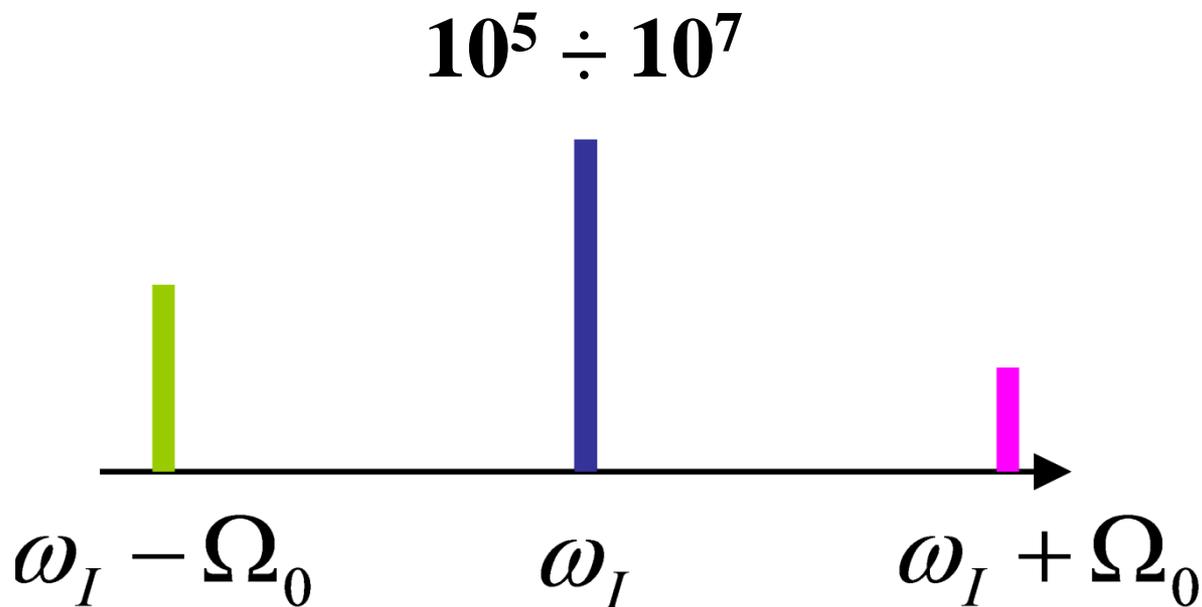
• **Рамановская спектроскопия** является одним из наиболее мощных аналитических методов, применяемых:

- *при проведении анализа химического и фазового состояния различных объектов и их структуры;*
- *для неразрушающего (?!) контроля разнообразных процессов в режиме on-line;*
- *при исследовании и разработке новых полупроводниковых материалов, композитов, сверхпроводников;*
- *при характеристике и проведении исследований сложных систем с пониженной (0D, 1D, 2D) размерностью и различных нанообъектов.*

Основные преимущества метода КР:

- *неразрушающий (?!);*
- *бесконтактный;*
- *не требующий подготовки пробы;*
- *анализ твердых материалов и жидкостей, в определенных случаях – также газов;*
- *возможность удаленного бесконтактного анализа (для систем с оптическим волокном; Лидары);*
- *возможность контроля температуры/давления/влажности в ячейках, криостатах;*
- *возможность картографирования образцов с **высоким латеральным разрешением до 1 мкм** (в Рамановских спектрометрах с конфокальным микроскопом);*
- *возможность сканирования по **глубине** образца, прозрачного в выбранном диапазоне, с проникновением вглубь **от 0.1 до 100 мкм** (в зависимости от частоты источника излучения).*

В связи со слабым сигналом исследования КРС продолжительное время могли проводиться **только** в хорошо оснащенных спектральных лабораториях.



Типичные сечения неупругого рассеяния света
(КРС, Raman):

$10^{-30} - 10^{-25}$ см²/молек - **ОЧЕНЬ МАЛЫ!!!**

Для сравнения – сечение процесса флуоресценции
 $\approx 10^{-17}$ см²/молек

К настоящему времени:

1. Созданы дешевые, миниатюрные и чувствительные ССД-детекторы (матрицы)
2. Созданы дешевые, миниатюрные твердотельные лазеры
3. Созданы интерференционные *рамановские* фильтры высокого качества

+

- *голографические решетки, асферические линзы, смартфоны и планшеты;*
- *большая база спектров RS;*
- *световоды,*

Продукты ИнСпектр

ИнСпектр R532: КР анализатор

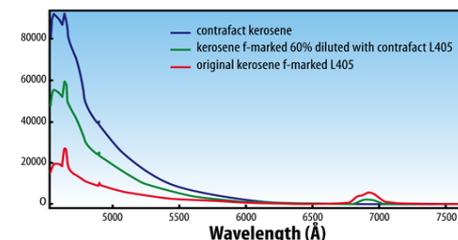


- ☐ Лазер 532 нм
- ☐ Время анализа менее 1 секунды

ИнСпектр L405: Люминесцентный анализатор



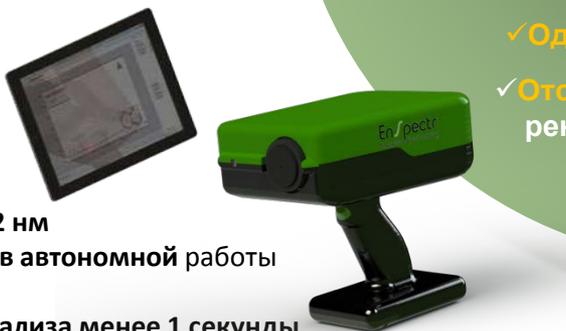
- ☐ Лазер 405 нм



ИнСпектр

- ✓ **Бесконтактное** определение в режиме **реального времени**
- ✓ **Быстрые и надежные** результаты
- ✓ Анализ ультрамалого количества вещества на основе **SERS** технологий
- ✓ Высокие **чувствительность и разрешение**
- ✓ Компактность и **портативность**
- ✓ Не требует **пробоподготовки**
- ✓ **Однокнопочный** интерфейс
- ✓ **Отсутствие радиоактивных и рентгеновских источников**

РаПорт: ручной Раман Анализатор



- ☐ Лазер 532 нм
- ☐ До 6 часов автономной работы
- ☐ Вес 2,5 кг
- ☐ Время анализа менее 1 секунды
- ☐ Передача данных по **Bluetooth** на планшет или ноутбук

ИнСпектр Файбер



- ☐ Анализ **труднодоступных участков** образцов
- ☐ **In Vivo анализ в медицинских приложениях**

Судебная экспертиза

Идентификация неразрушающим методом

- волокон, тканей, пигментов;
- наркотиков;
- взрывчатых веществ

Искусство и археология

Анализ:

- органических и неорганических составляющих в старых картинах;
- внешних воздействий, таких как коррозия, окисление и старение картин;
- пигментов в археологических находках

Гемология

- Идентификация и проверка драгоценных камней неразрушающим методом.
- Анализ происхождения драгоценного камня
- Контроль подделок, например, выявление «алмазов», выполненных из циркония.

Геология и минералогия

- Идентификация геологических материалов.
- Оценка включений в минералах.

Биологическая и медицинская диагностика

- Обнаружение скрытых изменений в молекулах, в том числе химическое взаимодействие препаратов, восстановление тканей
- Межклеточная SERS локализация и взаимодействие, анализ влияния препаратов на клетки, анализ взаимодействия клеток.
- Выявление раковых заболеваний на молекулярном уровне.

Фармацевтика

- Анализ таблеток, растворов и гелей.
- Контроль состояния лекарств: чистота и качество.
- Проверка сырья: 100% идентификация и проверка входных материалов.

Мониторинг окружающей среды

Полупроводниковая и энергетическая промышленность

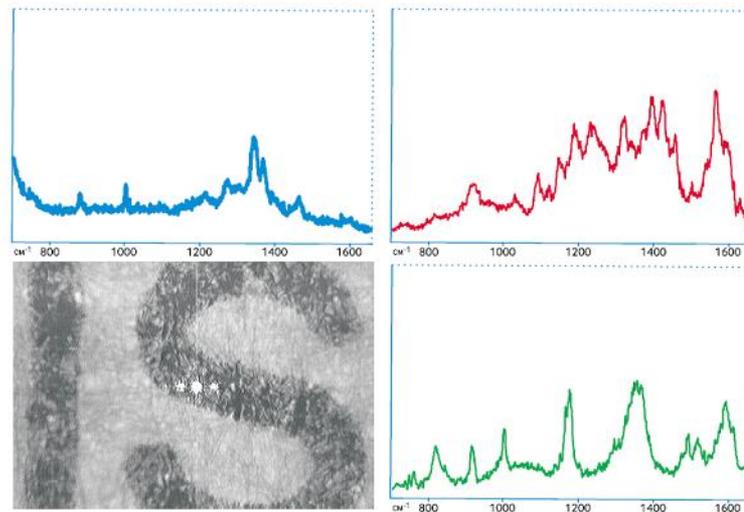
- Характеристика кристаллизации кремния: контроль методом КРС изменений в кристаллах от аморфной до поликристаллической структуры.
- Анализ микрочастиц для получения информации о потенциальном загрязнении.
- Контроль механической нагрузки в полупроводниках.

Судебная экспертиза

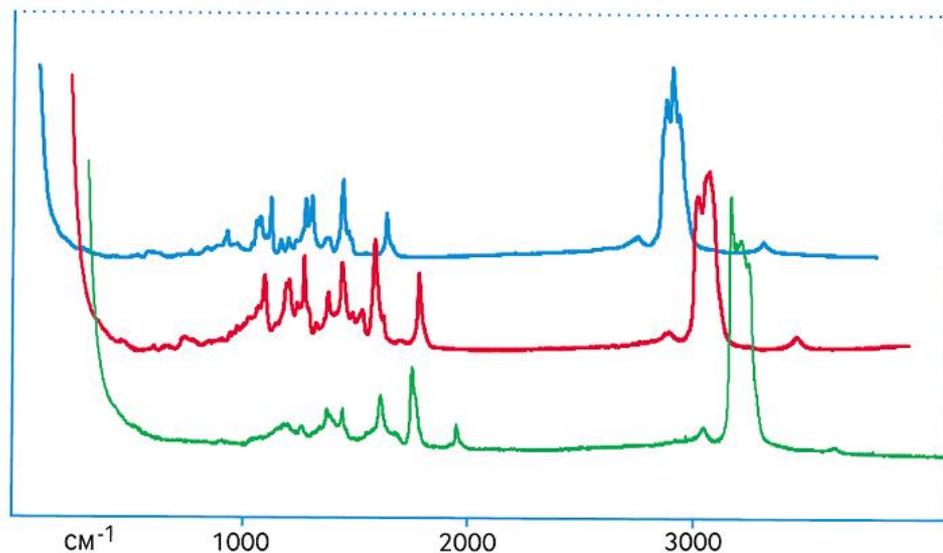
Рамановская спектроскопия может применяться для идентификации:

- красок, чернил (авария автомобилей, идентификация рисунка)
- взрывчатых, наркотических, отравляющих веществ;
- состава взрывчатых смесей, порохов.
- полимерных пленок, различных волокон, твердых включений стекол

идентификация различных типов черных красящих составов - фотокопира, струйного принтера, лазерного принтера

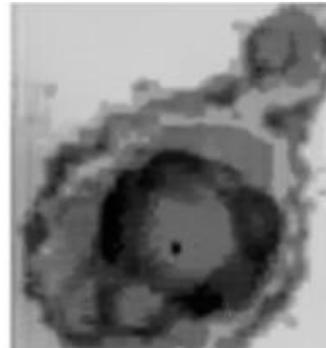
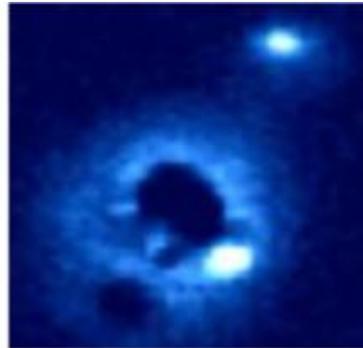
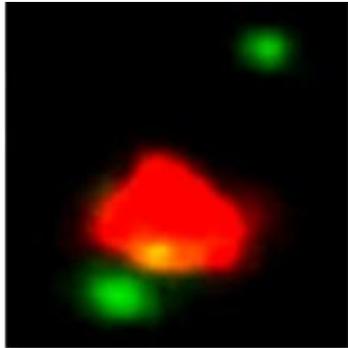


Анализ нейлонов различных марок - нейлон 6, нейлон 66, нейлон 610

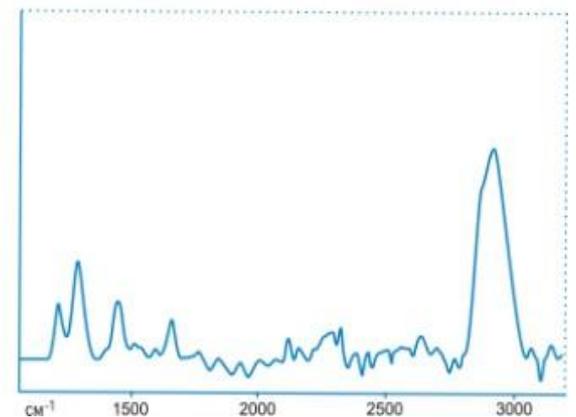
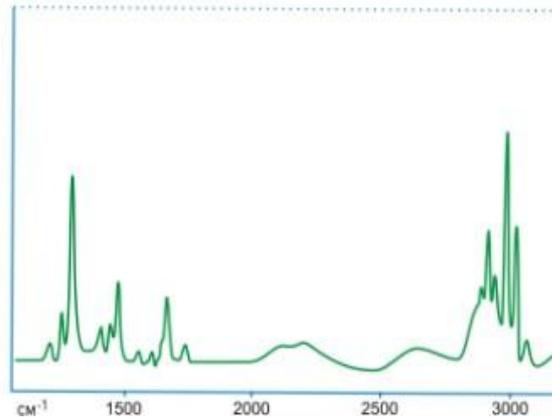
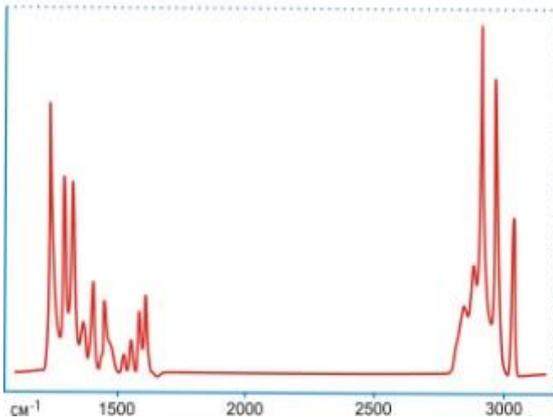


Судебная экспертиза

Идентификация состава взрывчатых смесей, порохов.



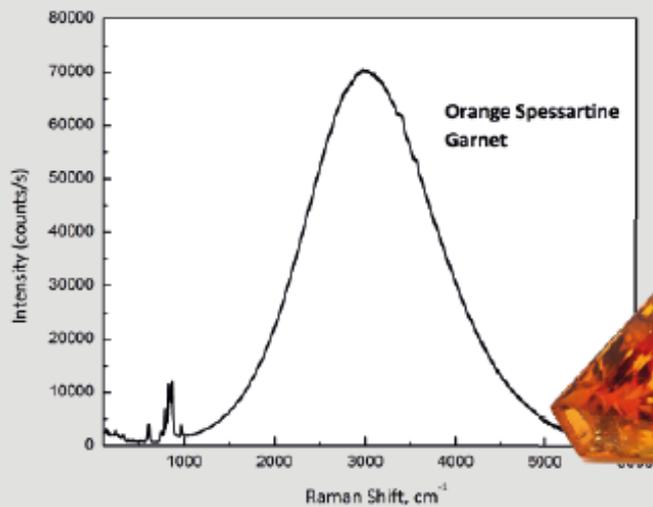
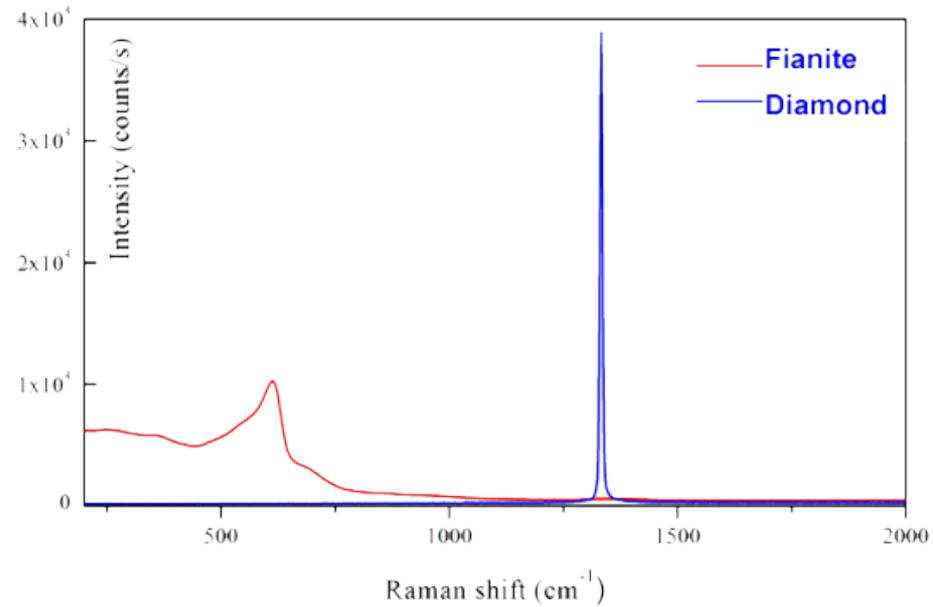
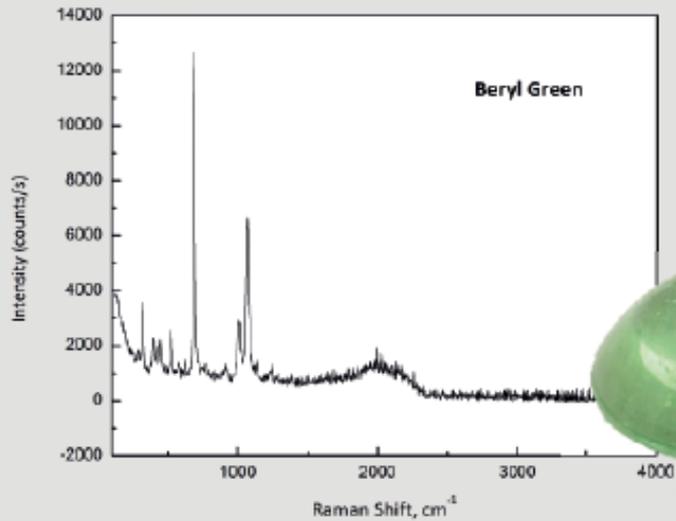
Пример применения XploRA для идентификации взрывчатых веществ. Справа налево: оптическое изображение исследуемого участка, Рамановское изображение инертного связывающего компонента (синим), Рамановское изображение включений гексогена (красным) и ТЭНа (зеленым). Ниже приведены соответствующие компонентам спектры КР.



Гексоген
взрывчатое вещество

ТЭН (тетранитропентаэритрит),
высокобризантное взрывчатое
вещество,

Гемология

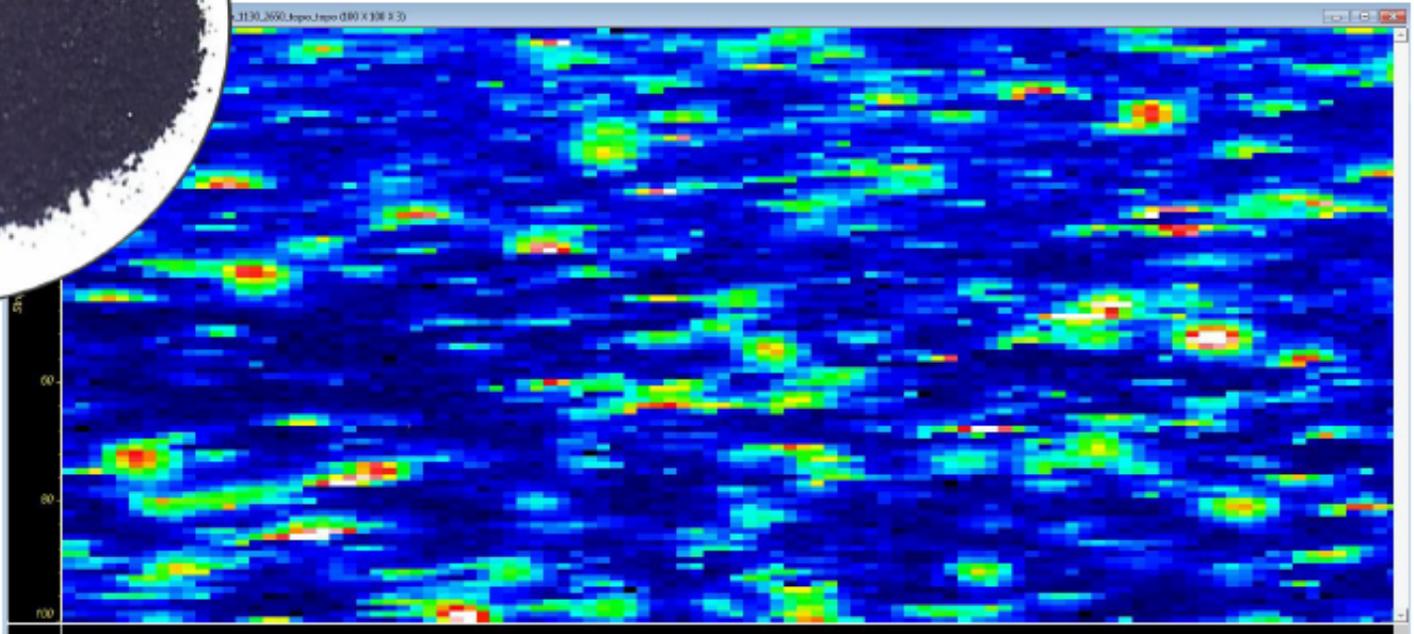
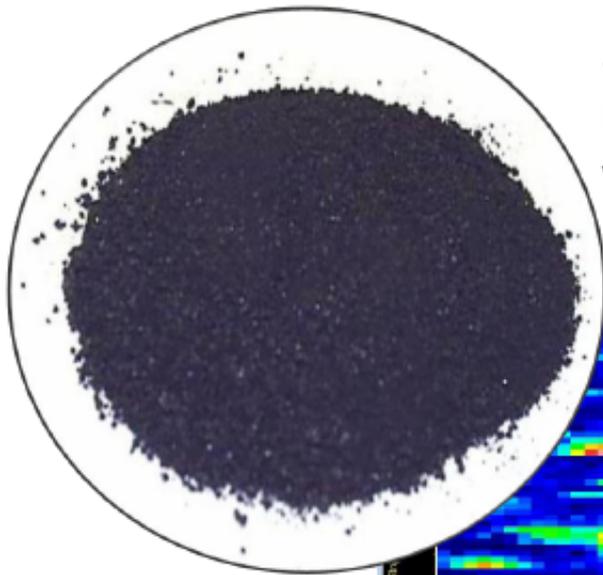


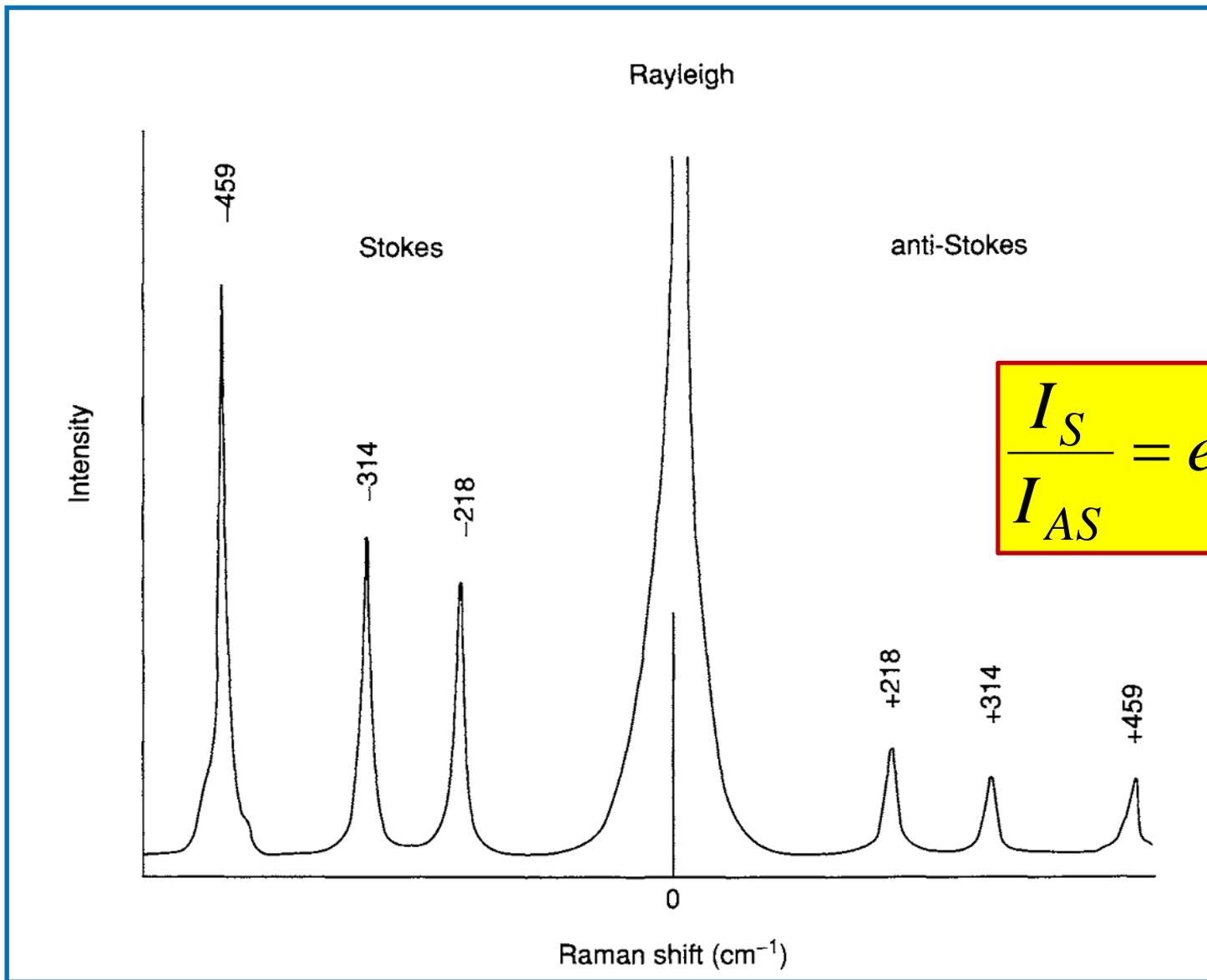
Идентификация и проверка драгоценных камней неразрушающим методом.

Синтетические алмазы

Исследования в области синтеза искусственных алмазов не могут обойтись без Рамановских исследований. Рамановское картографирование позволяет определить, насколько богатой алмазной крошкой получилась смесь мелкодисперсных углеродных образований (метод взрыва).

2D Раман-карта поверхности на первый взгляд гомогенного углеродного порошка позволяет установить наличие в нем синтетических алмазов.

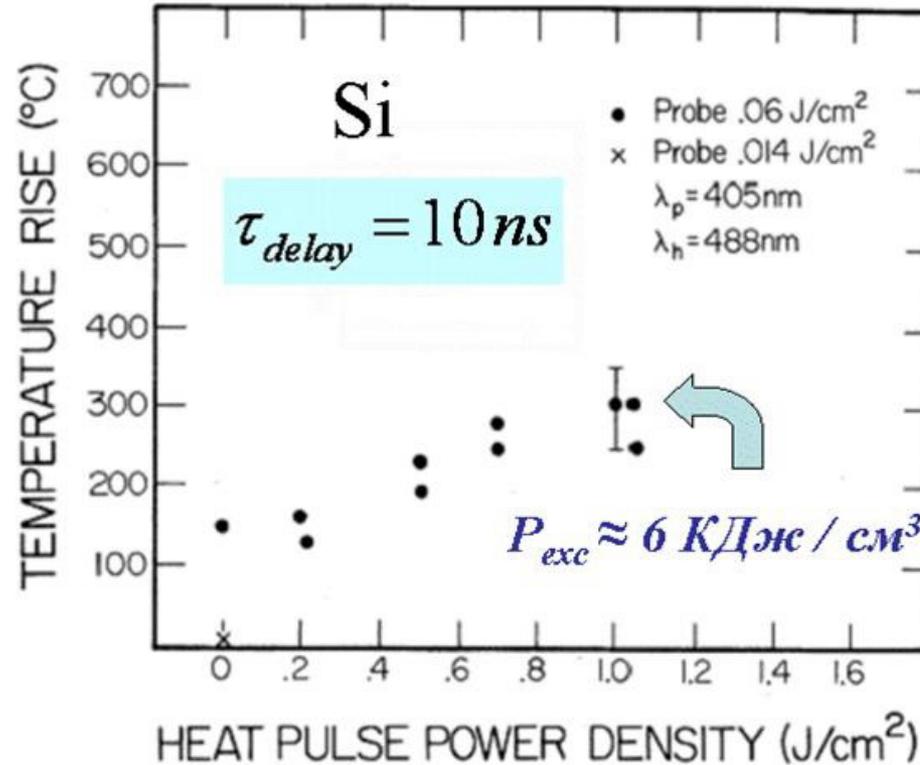




$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{kT}\right)$$

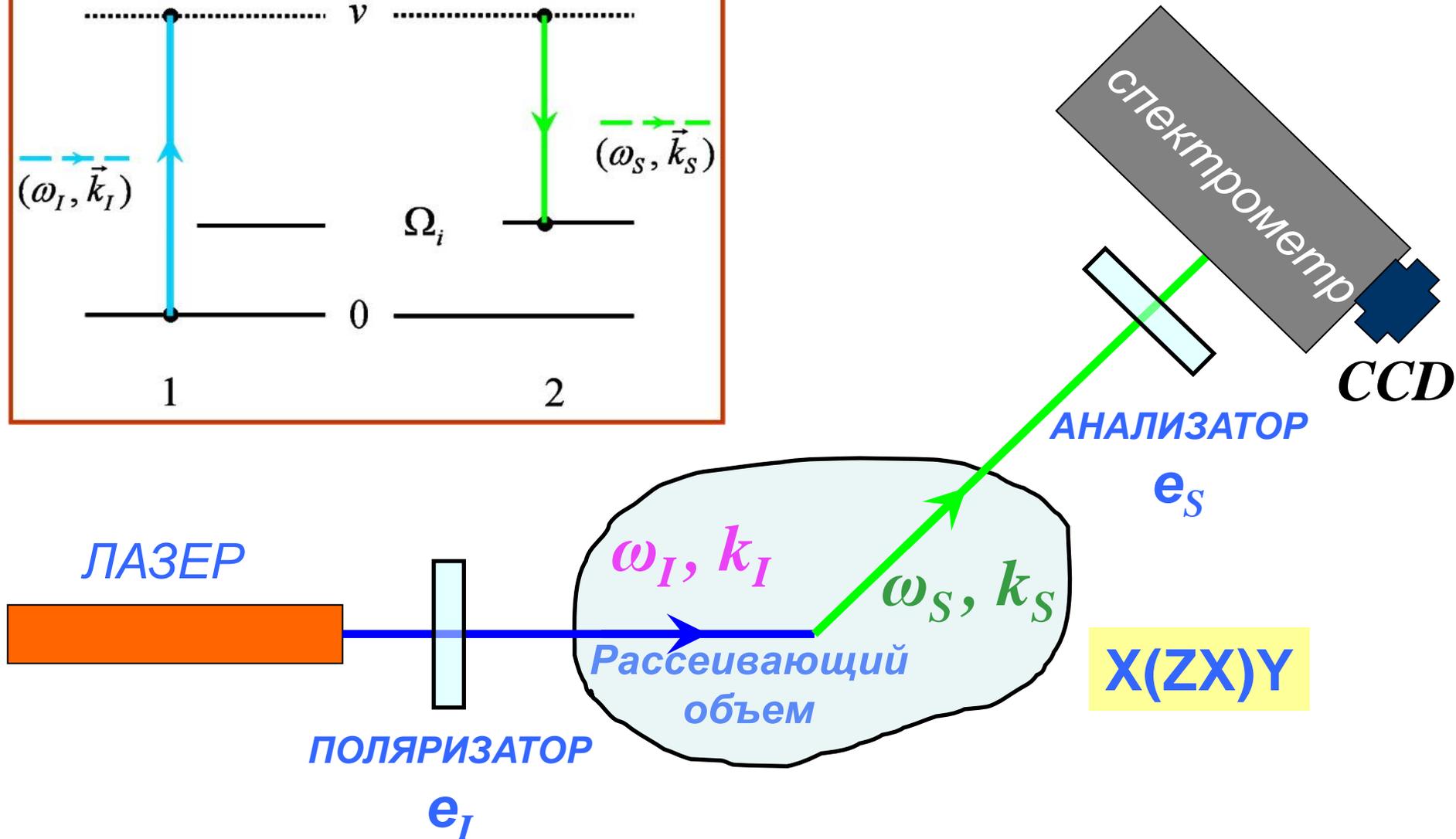
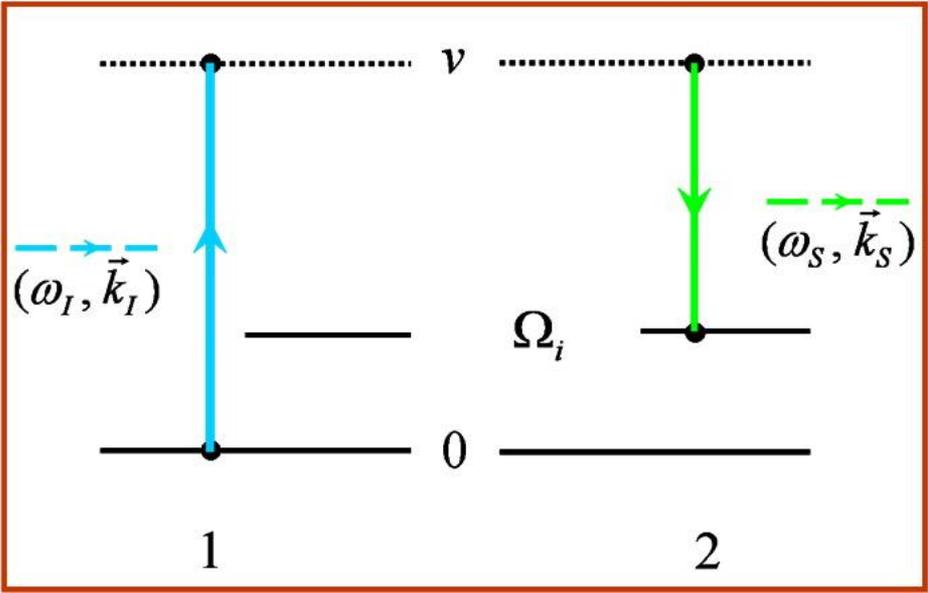
Raman spectrum of CCl₄

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \exp\left(\frac{\hbar\Omega_0}{kT}\right)$$



Определение температуры решетки Si при импульсном лазерном возбуждении (отжиге)

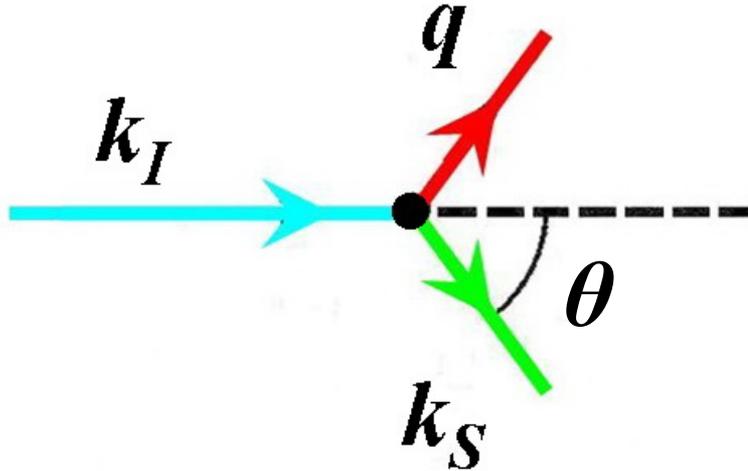
Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана)



Геометрия и обозначения величин при неупругом рассеянии света

Кинематика неупругого рассеяния света (стоксов процесс) в случае среды с *трансляционной* симметрией

$$\hbar\omega_S = \hbar\omega_I - \hbar\Omega_0,$$
$$\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_I - \mathbf{q}$$



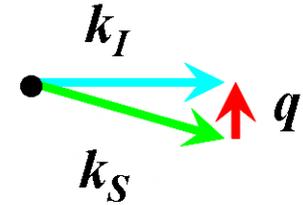
Определение угла рассеяния θ

$$0 \leq q \leq 10^5 \text{ см}^{-1}$$

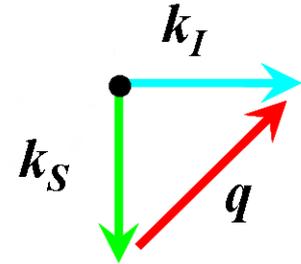
Возбуждение в центре зоны Бриллюэна

$$q_B \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$$

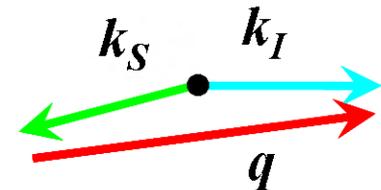
$$\theta \approx 0^\circ$$



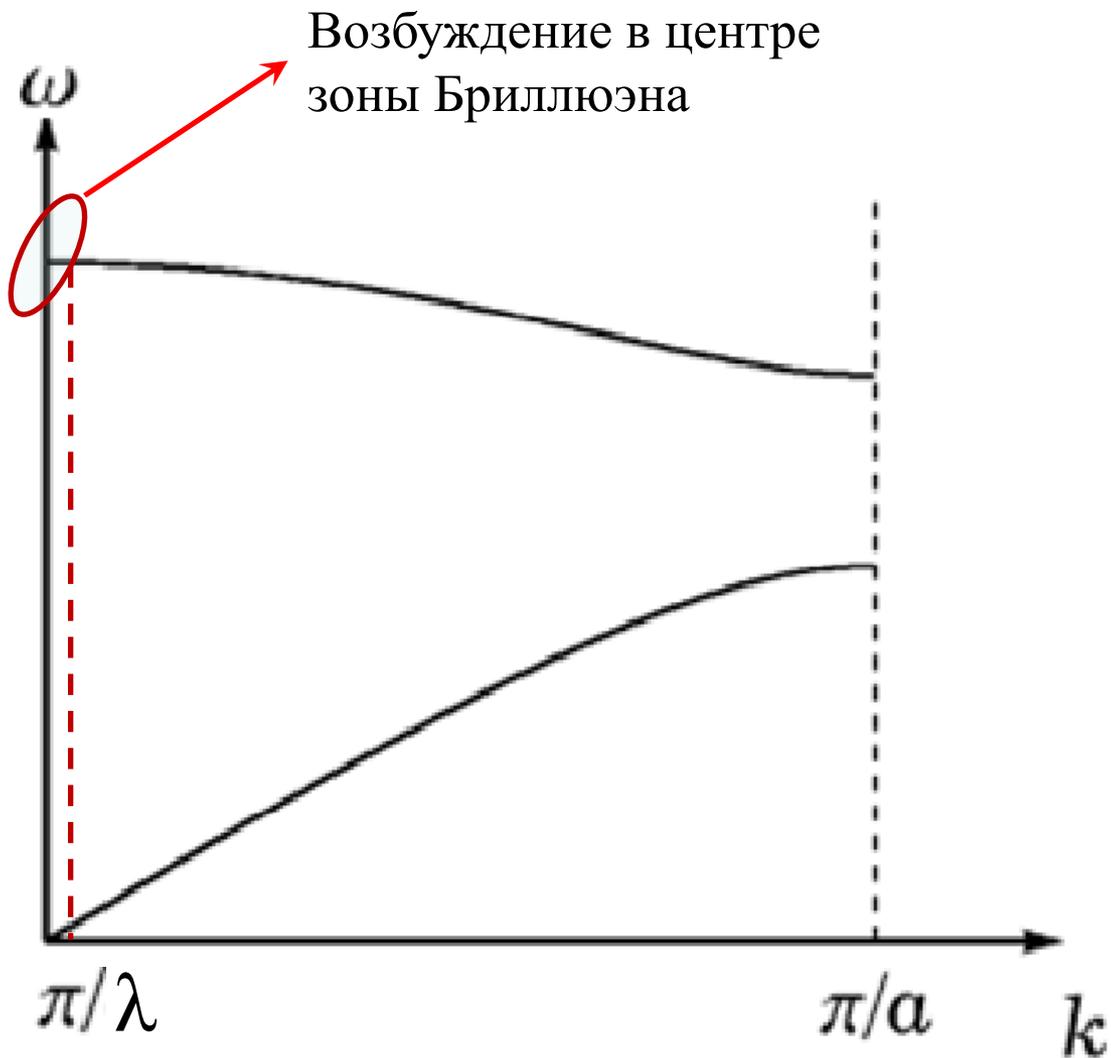
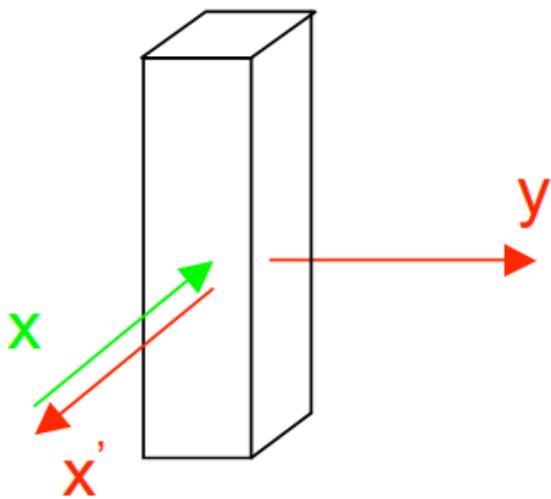
$$\theta = 90^\circ$$



$$\theta \approx 180^\circ$$



Определение величины q для
рассеяния вперед, под углом
 90° и назад



Закон сохранения волнового вектора

$$k_S = k_I \mp q \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Стоксово} \\ \text{Антистоксово} \end{array} \right. \text{ рассеяние}$$

может не выполняться в следующих случаях:

Рассеивающая среда не обладает трансляционной симметрией.

Отсутствие трансляционной симметрии приводит к рассеянию колебаниями с $q_j \neq q$. Это имеет место в кристаллах с дефектами, в твердых растворах и аморфных материалах.

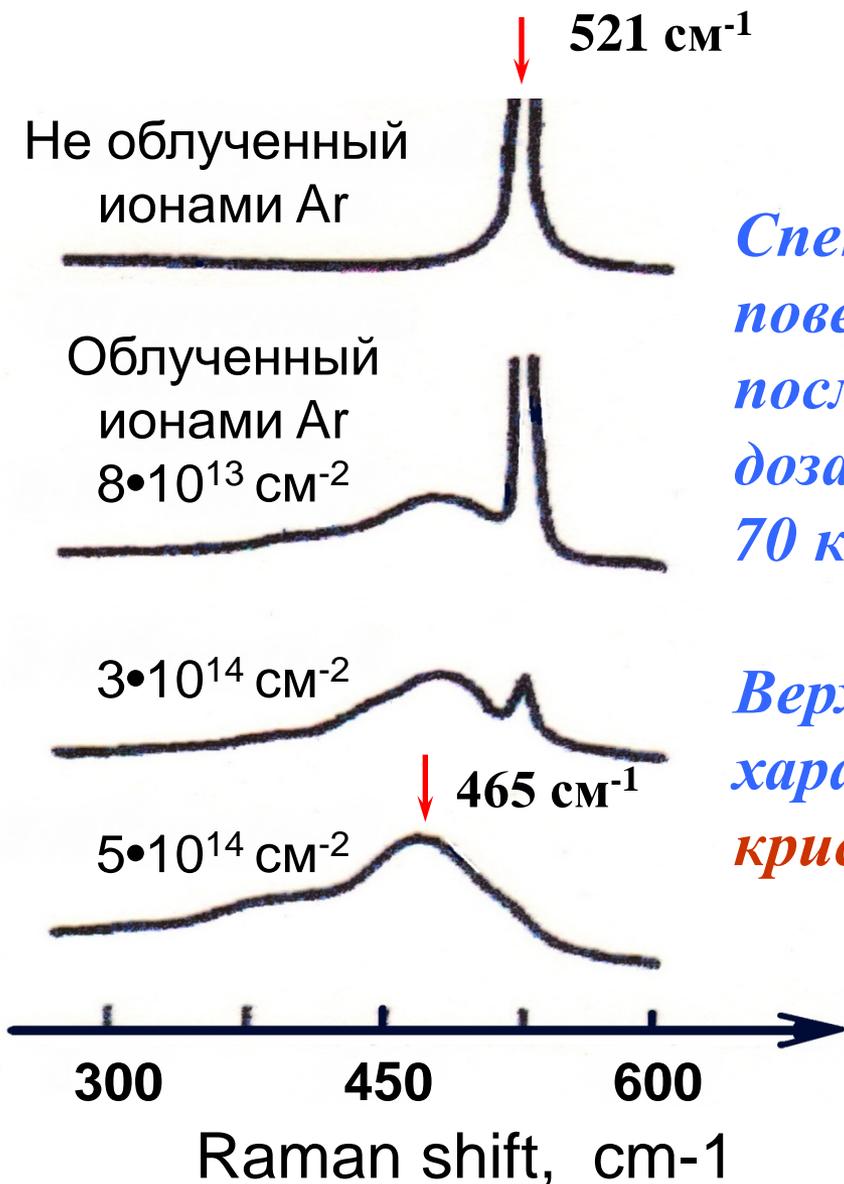
Рассеивающий объем мал.

В этом случае рассеяние света обусловлено возбуждениями, волновые векторы которых находятся в диапазоне $\Delta q \sim 2\pi/d$ (где d — характеристическая длина рассеивающего объема).

Падающие и рассеянные волны затухают внутри рассеивающего объема.

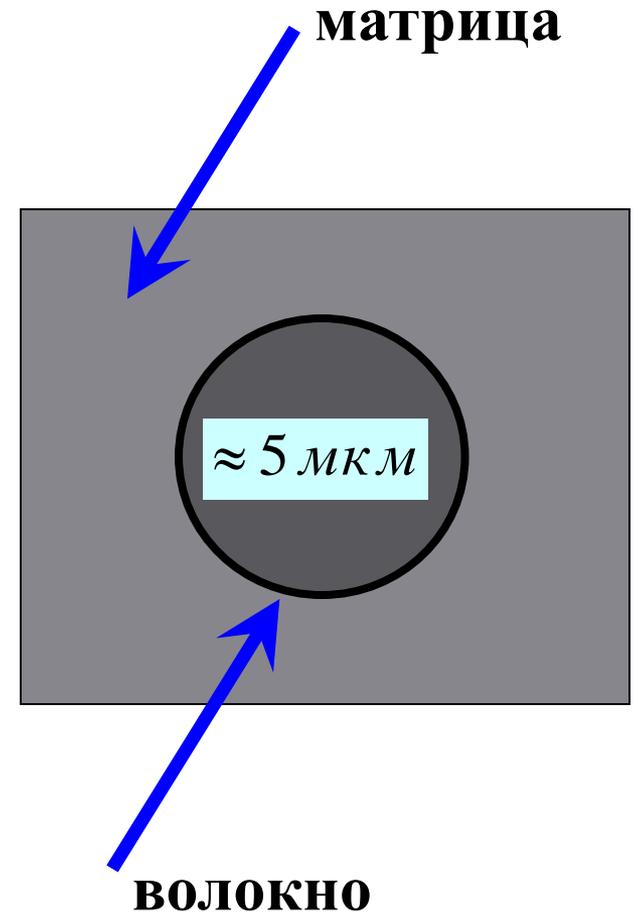
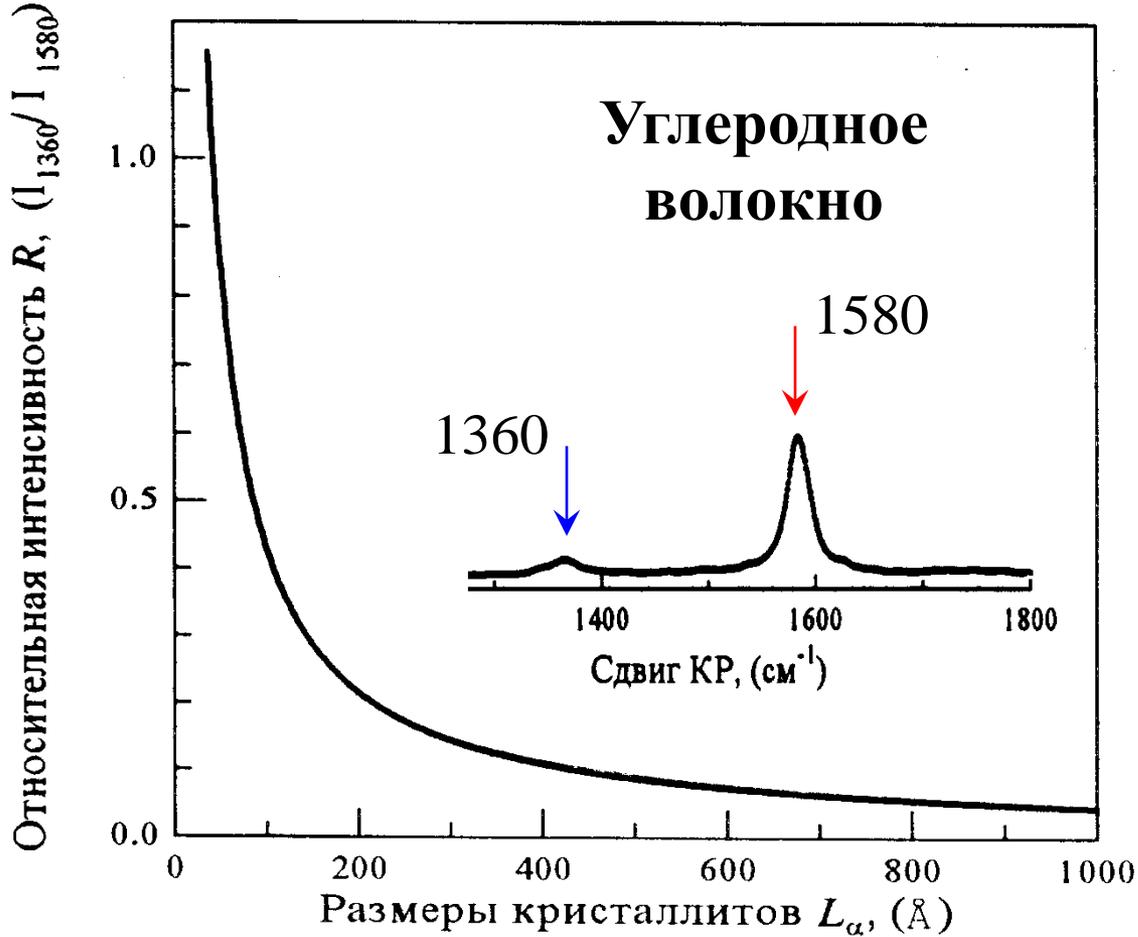
При этих условиях, которые имеют место в металлах и полупроводниках с малой шириной запрещенной зоны, непрозрачных для света, k_I и k_S — комплексные величины. Неупругое рассеяние света в данном случае обусловлено возбуждениями, волновые векторы которых находятся в диапазоне $\Delta q = \text{Im} \{ k_I \} + \text{Im} \{ k_S \}$ относительно $q = \text{Re} \{ k_I - k_S \}$.

Изменения приповерхностного слоя монокристалла Si при облучении ионами Ar

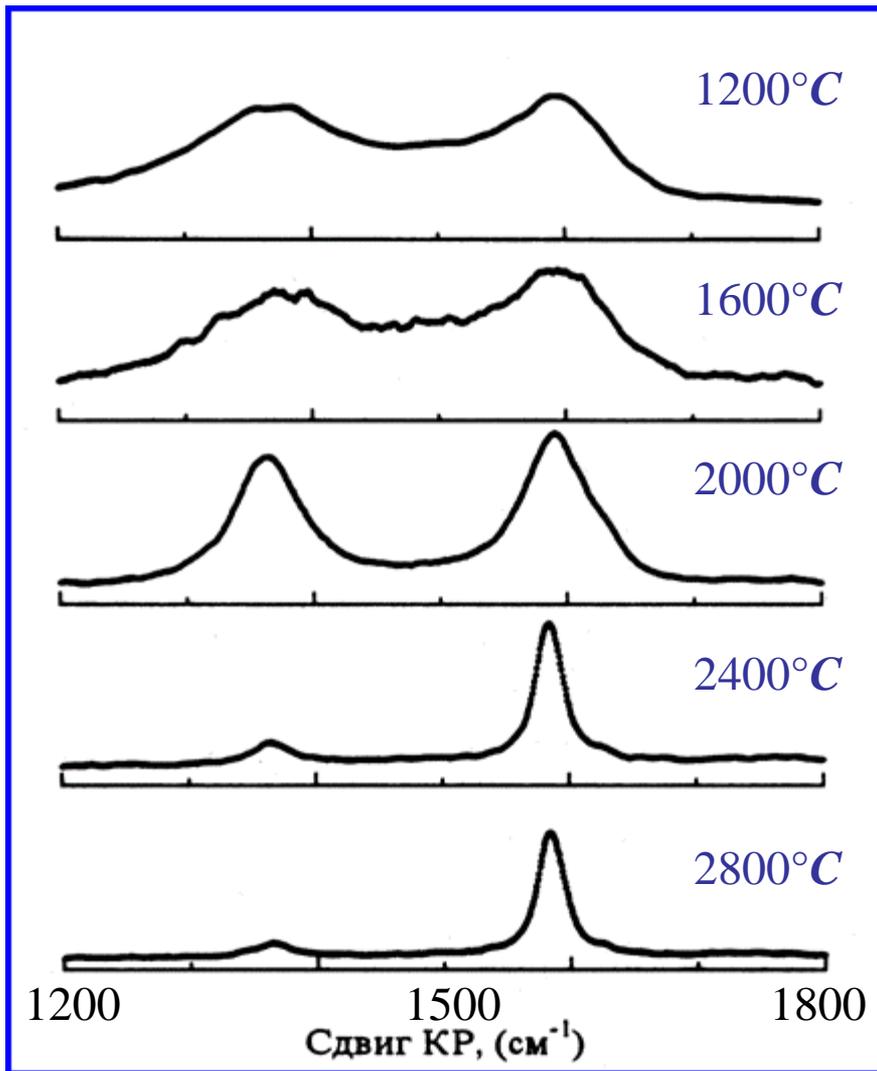


Спектры КР, полученные с поверхности монокристалла Si до и после облучения возрастающими дозами облучения ионами Ar энергии 70 кэВ.

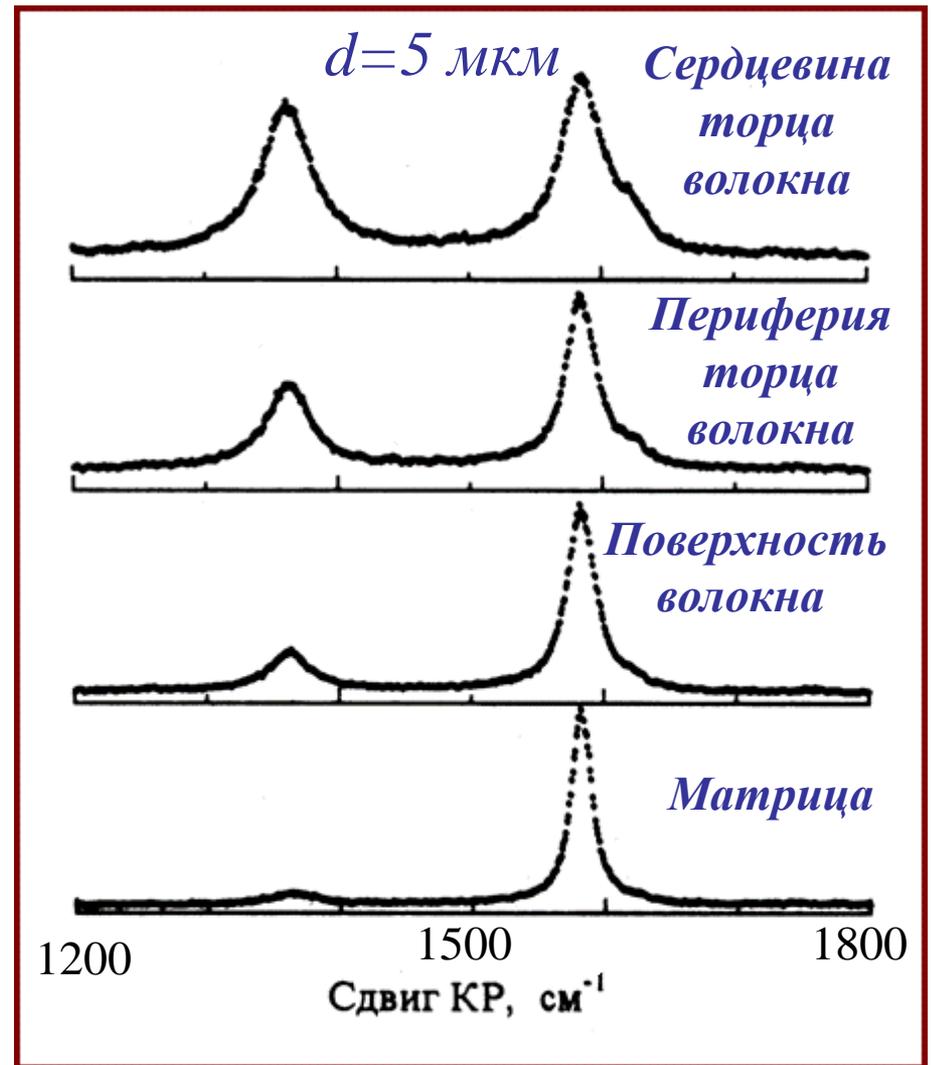
Верхний и нижний спектры характеризуют соответственно кристаллическую и аморфную фазу



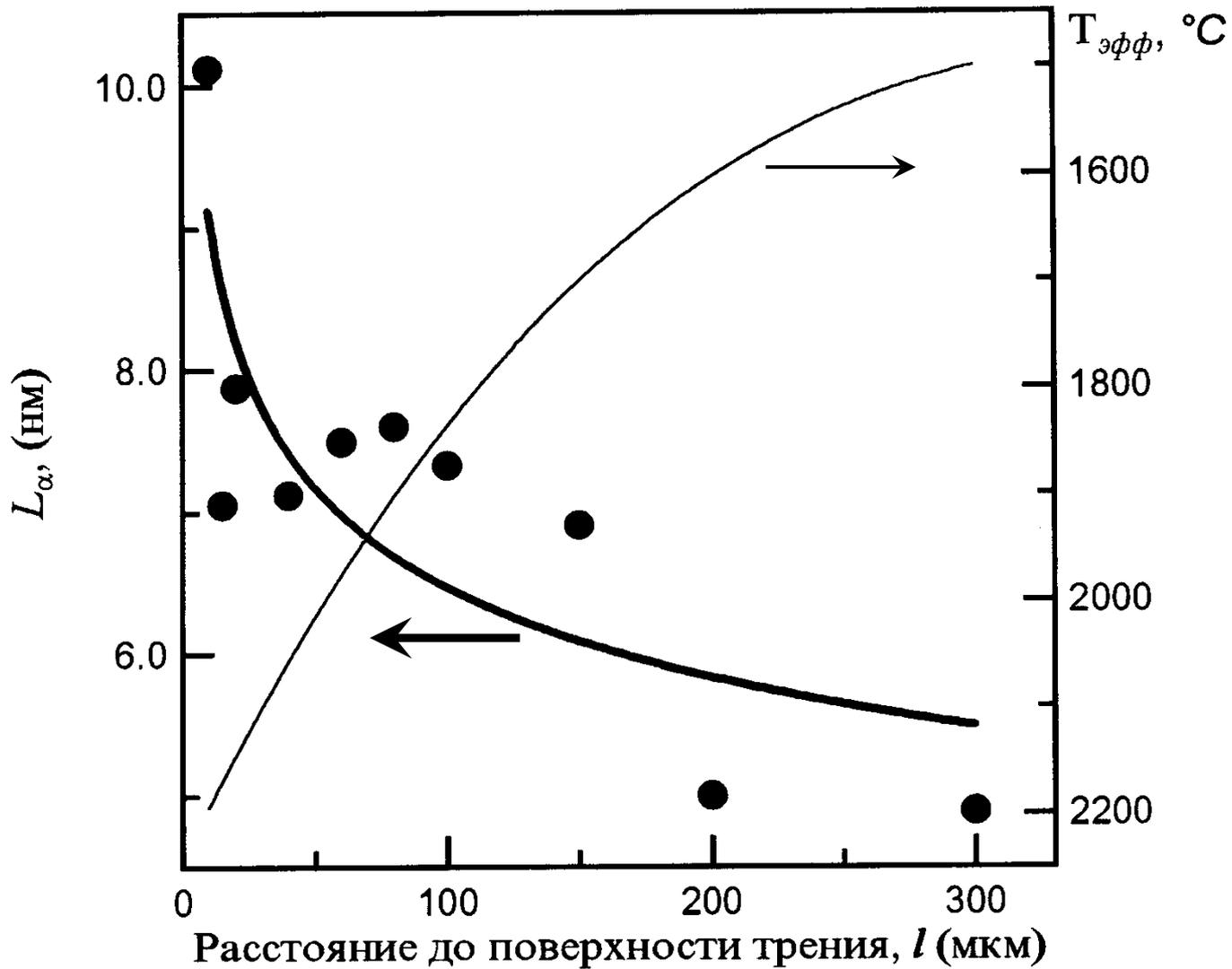
Зависимость отношения интенсивностей запрещенной полосы КР с частотой 1360 см^{-1} к разрешенной 1580 см^{-1} от размеров кристаллитов L_α



Спектры КР углеродных волокон, полученных при различных температурах.



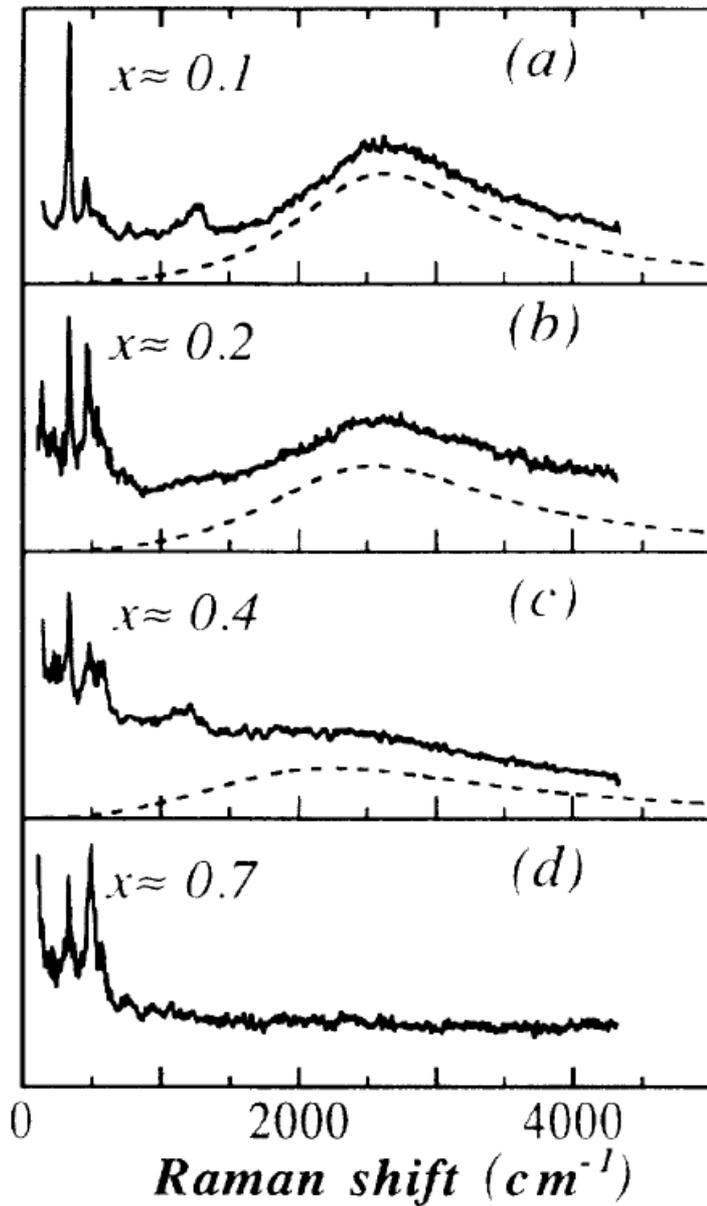
Спектры КР, полученные с различных участков при высоком пространственном разрешении < 1 мкм.



Определение размеров кристаллитов и оценка рабочих температур в образце после фрикционных испытаний

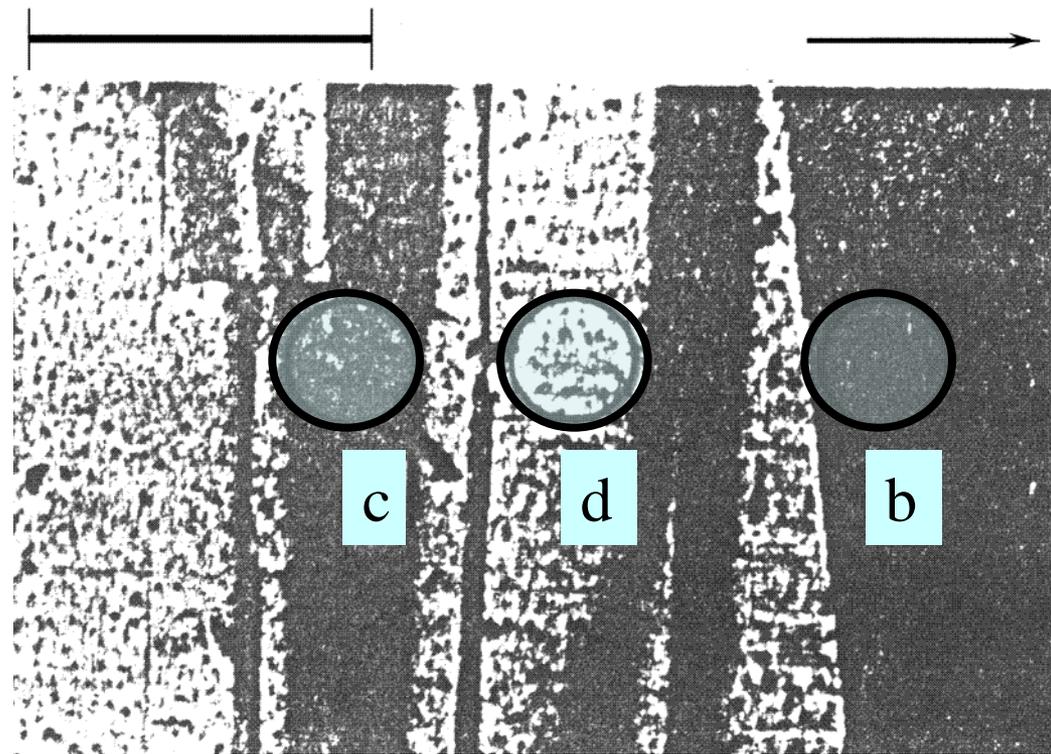
$E_{exc} \perp c$ $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

Intensity (arb. units)

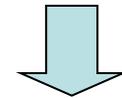


0.1 mm

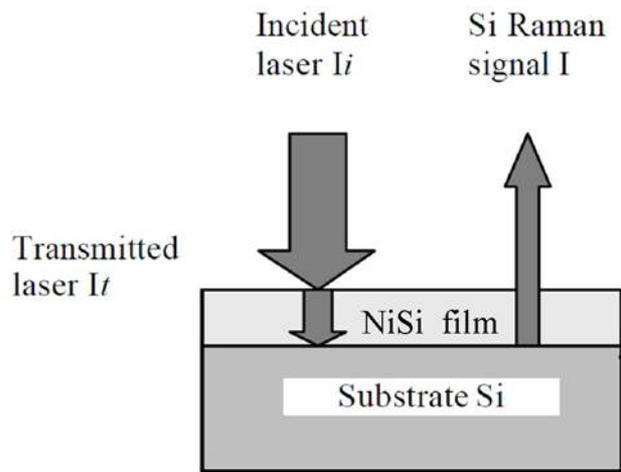
c



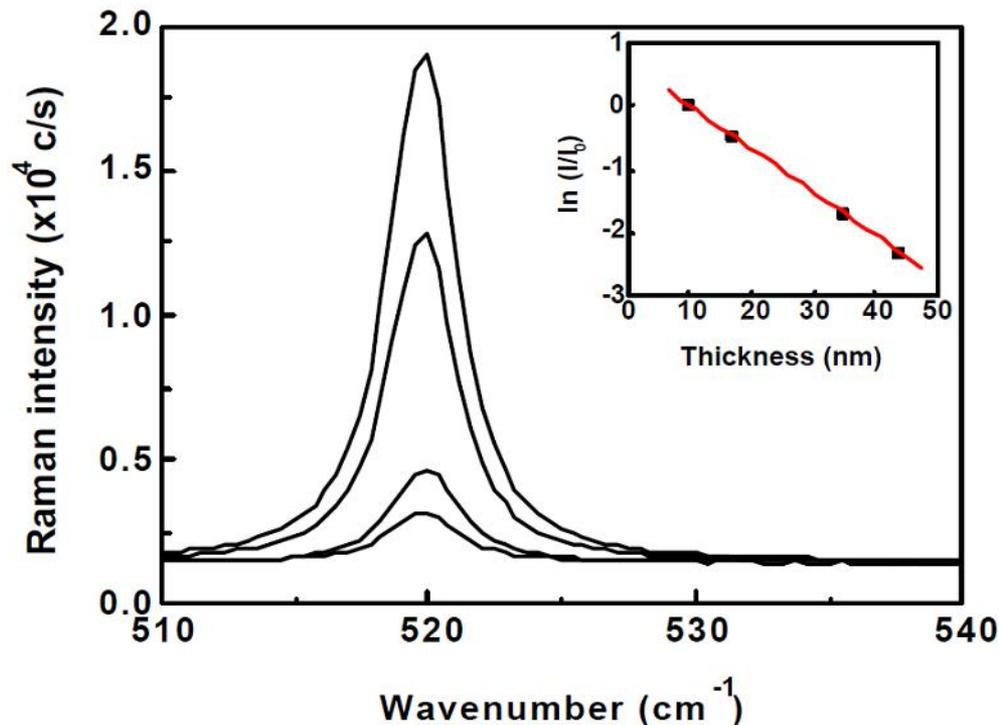
*Сосуществование ВТСП
и антиферромагнетизма*



*Неоднородность образцов с
 $x = 0.1 \div 0.7$ в разных областях*

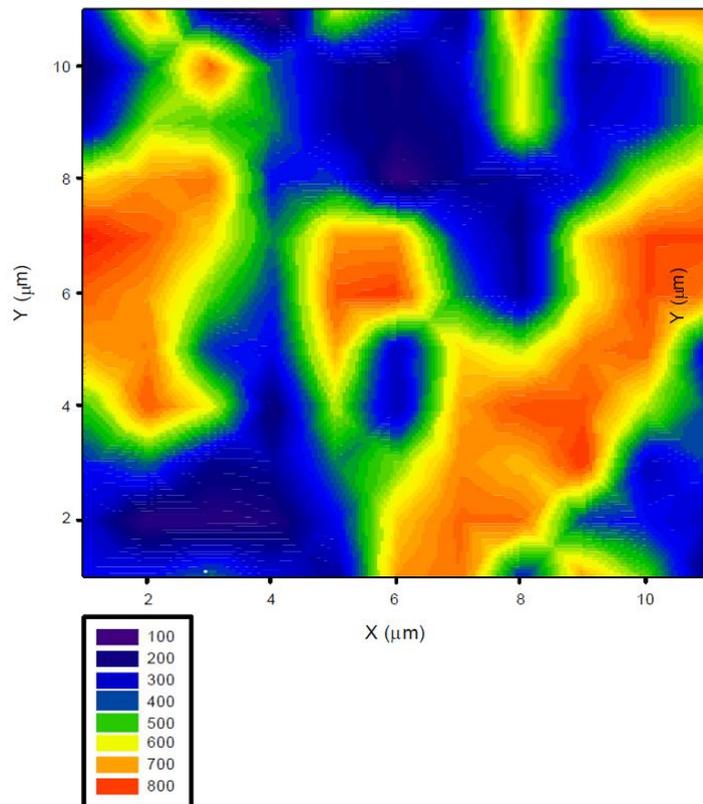


*Схема, иллюстрирующая измерения толщины пленки с помощью методики микро-Раман. Лазерное излучение и Рамановское рассеяние экспоненциально ослабляются тонкой пленкой **силицида никеля***

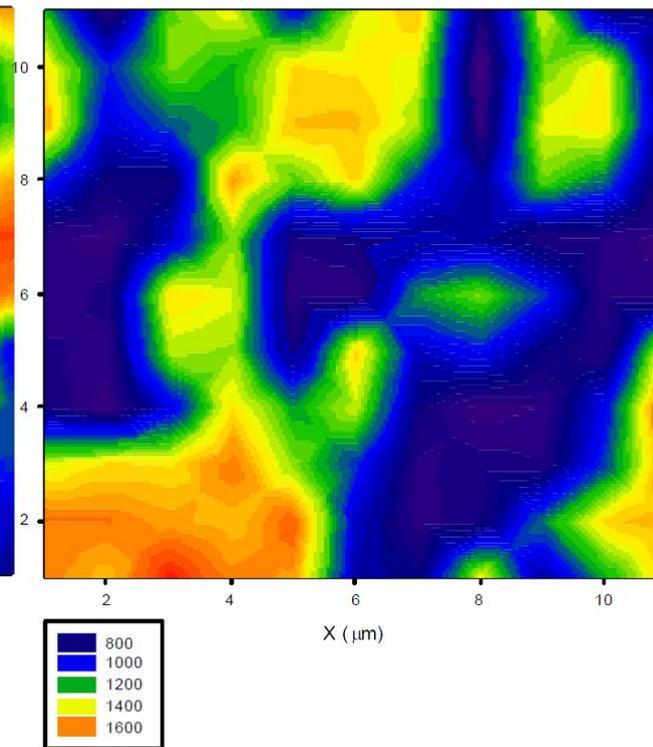


Рамановский пик Si на частоте 520 см⁻¹, ослабленный при прохождении NiSi пленки. На вставке представлена вычисленная толщина пленки

09NiSi_214_Intensity

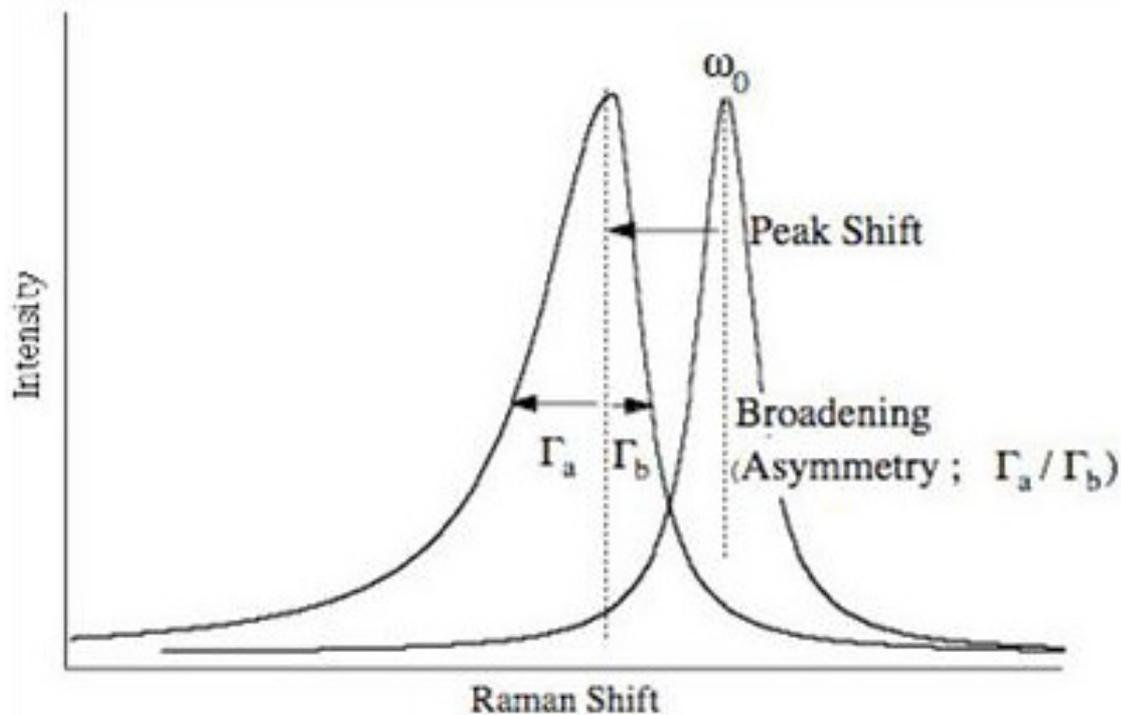


09Si_Intensity

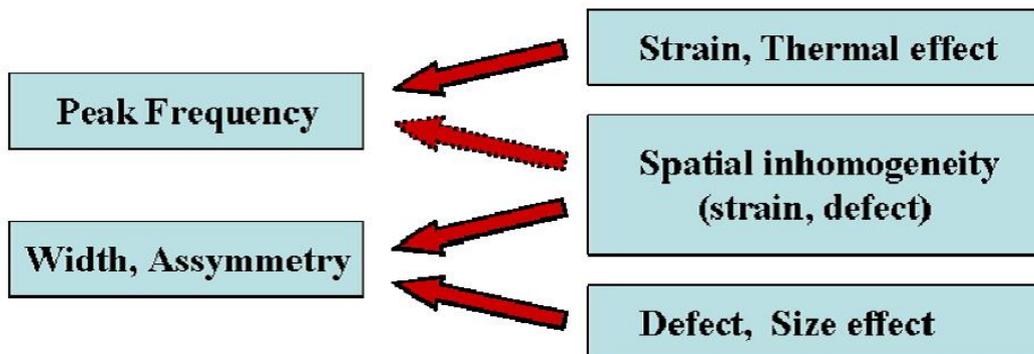


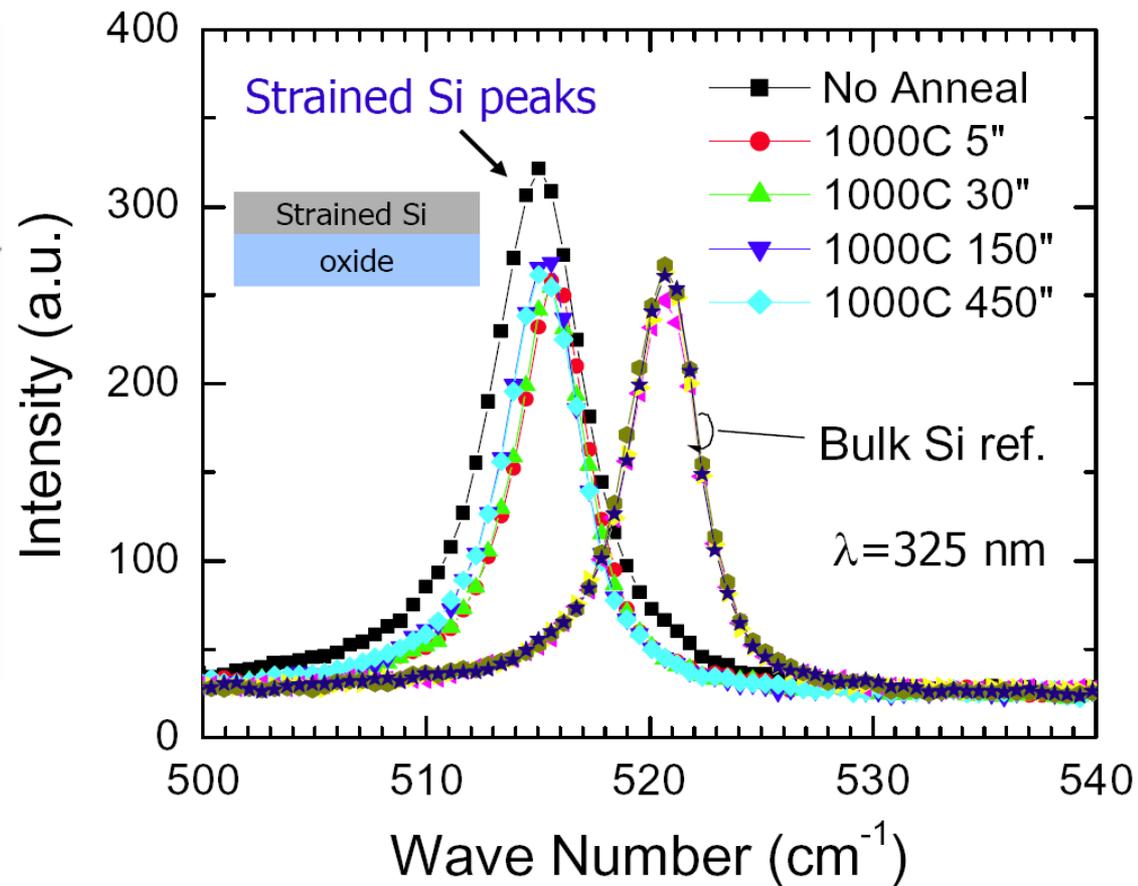
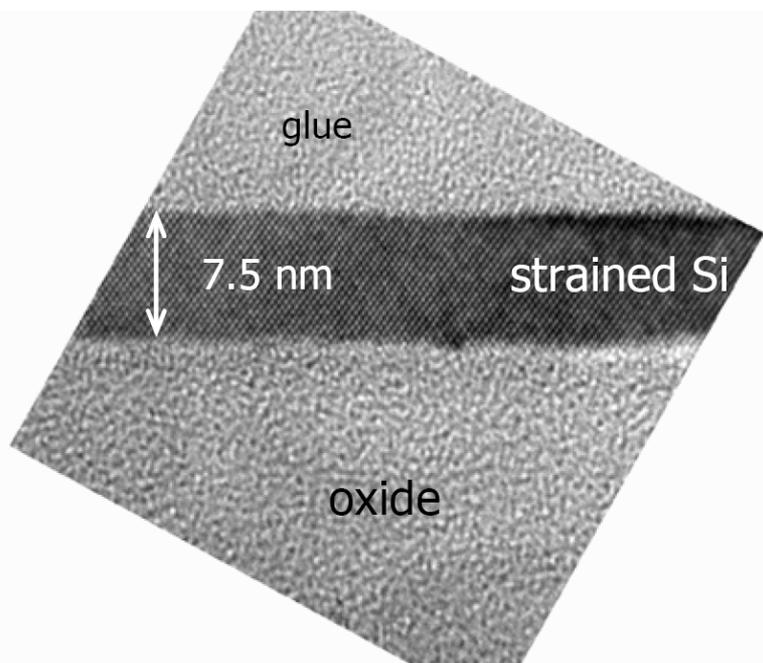
Рамановские картинки, полученные в результате сканирования интерфейса NiSi / Si на частоте Рамановского пика Si 520 см^{-1} (справа) и Рамановского пика NiSi 214 см^{-1} (слева)

Как следует из рисунка, вследствие экспоненциального ослабления Рамановского пика Si на частоте 520 см^{-1} , небольшие изменения в толщине NiSi пленки приводят к существенным изменениям в интенсивности Рамановского пика Si. Как видно, наблюдается хорошая корреляция обеих картинок



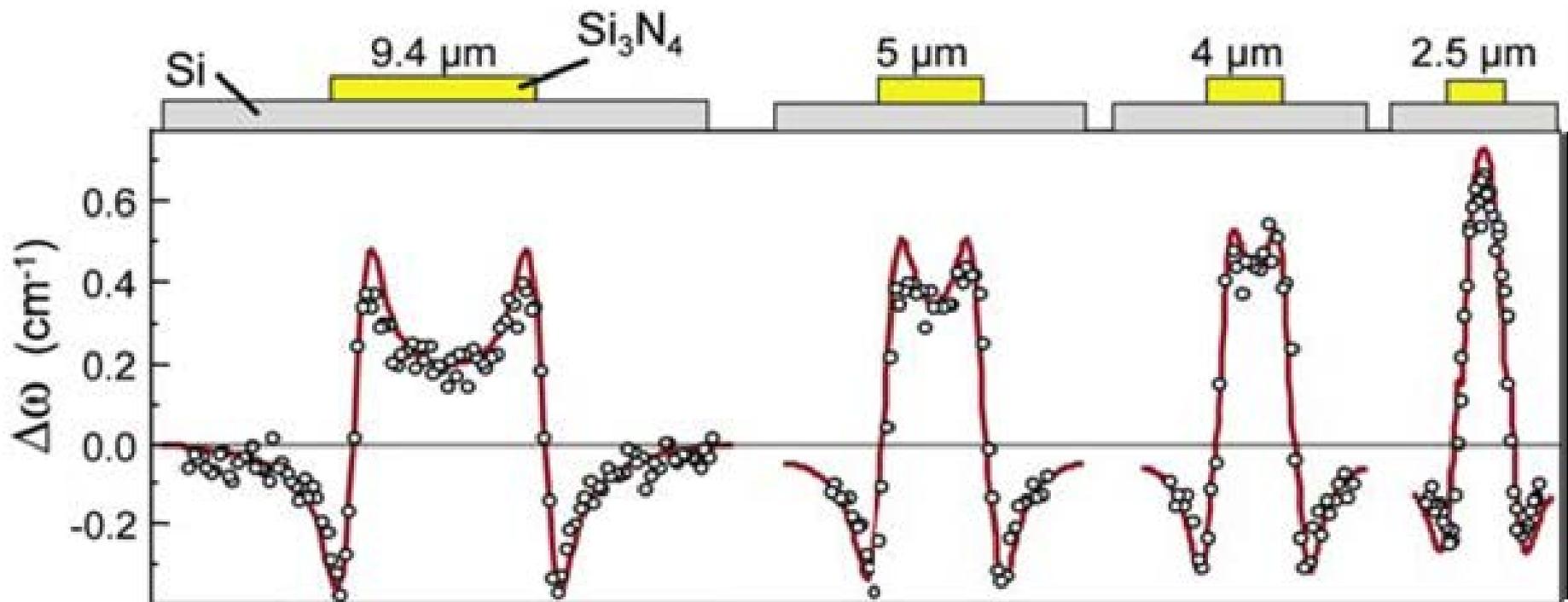
Рамановский пик с частотой ω_0 в совершенном кристалле Si сдвигается по частоте и ассиметрично уширяется под воздействием различных факторов.



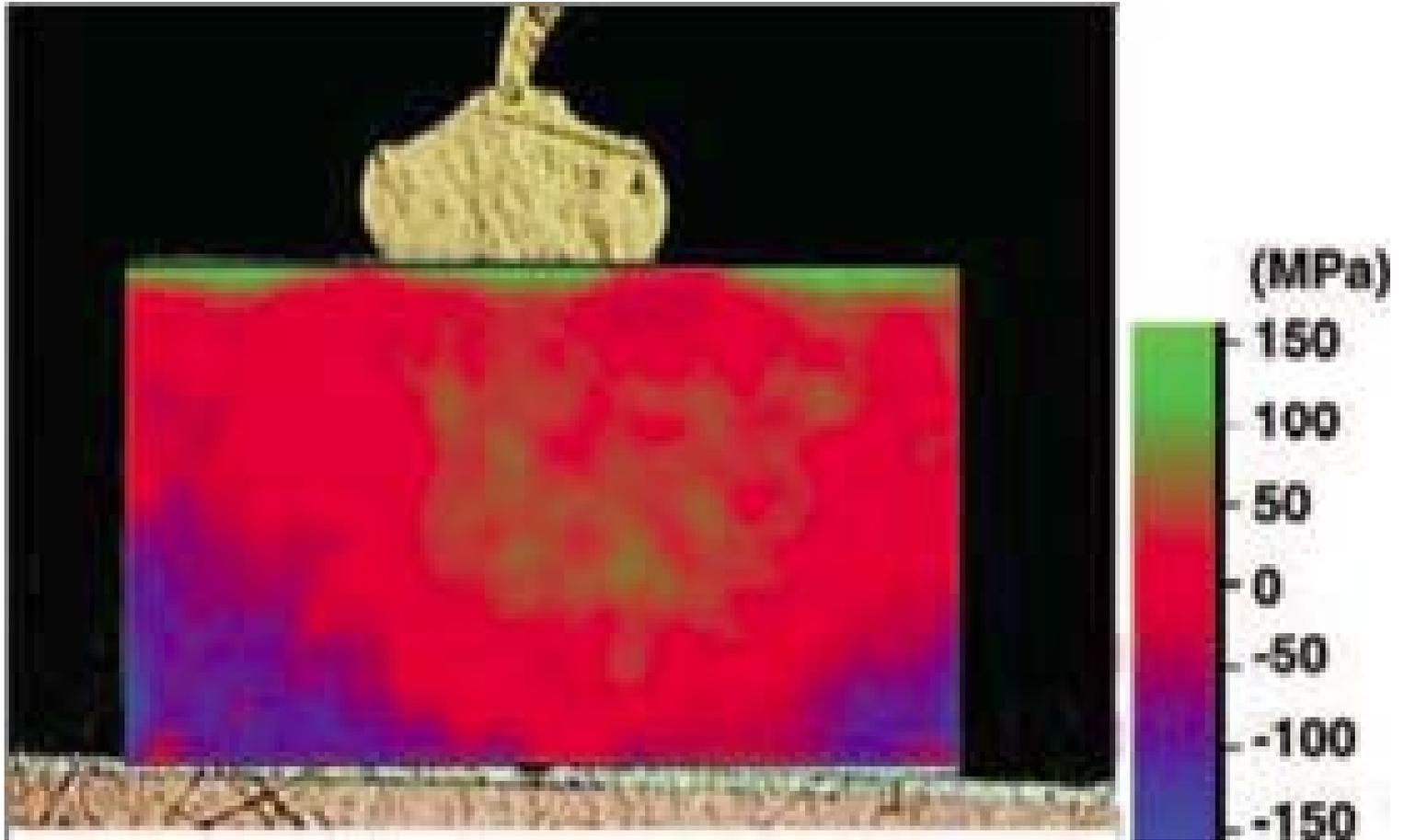


микро – Раман

$$\Delta\omega = 0.2 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow -90 \text{ MPa}$$

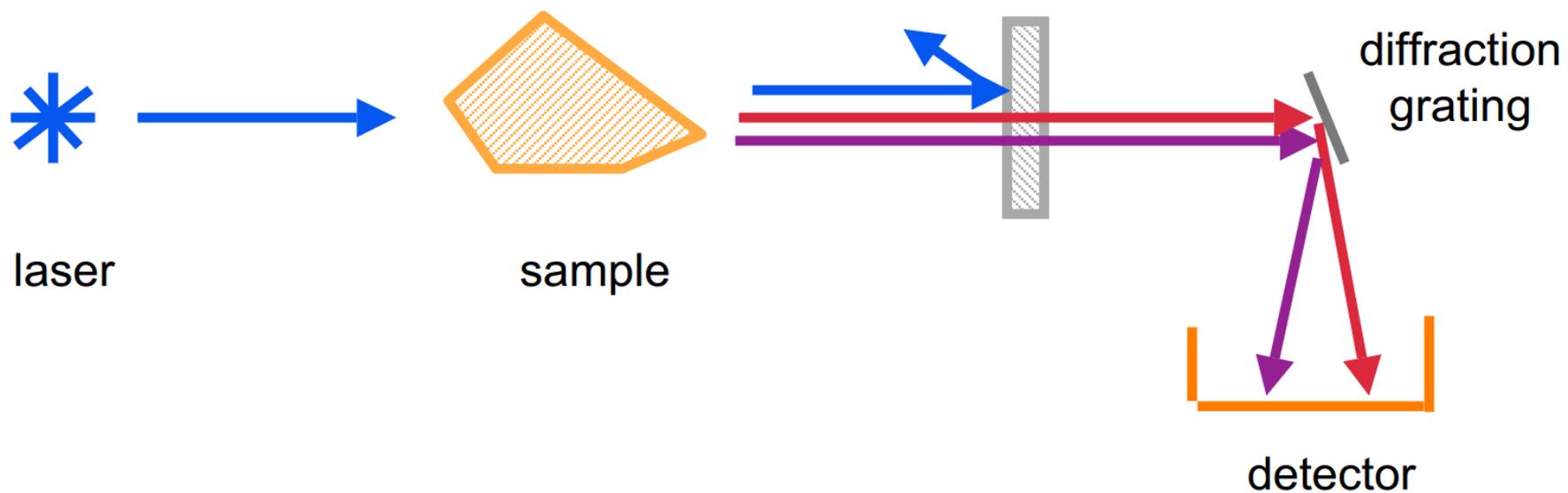


Изменение сдвига $\Delta\omega$ полосы КР Si 521 cm^{-1} из-за напряжений под нитридными полосками при различной ширине кремниевой подложки.



Stress in a Si chip bonded to a Cu substrate.

Методы спектроскопии КРС (РС)



Методы спектроскопии КРС (РС) :

а) возбуждение КР света –

- лазерные источники*
- лазеры с перестраиваемой частотой излучения*

ЛАЗЕРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ КР СВЕТА

СW – лазеры. $P = 1 \text{ mW} \div 20 \text{ W}$.

Газовые лазеры: Ar^+ , Kr^+ , He-Ne, He-Cd.

Твердотельные лазеры: Nd:YAG – лазеры с диодной накачкой
 $\lambda = 1064, 532 (355, 266, 213) \text{ нм}$

Лазеры с перестраиваемой длиной волны излучения позволяют получать **резонансное КР света**. В условиях **резонансного** возбуждения:

(i) возрастает сечение неупругого рассеяния света до $10^3 \div 10^5$ раз, что необходимо для увеличения сигнала КР света при характеристике и проведении исследований низкоразмерных систем с малыми размерами рассеивающих областей;

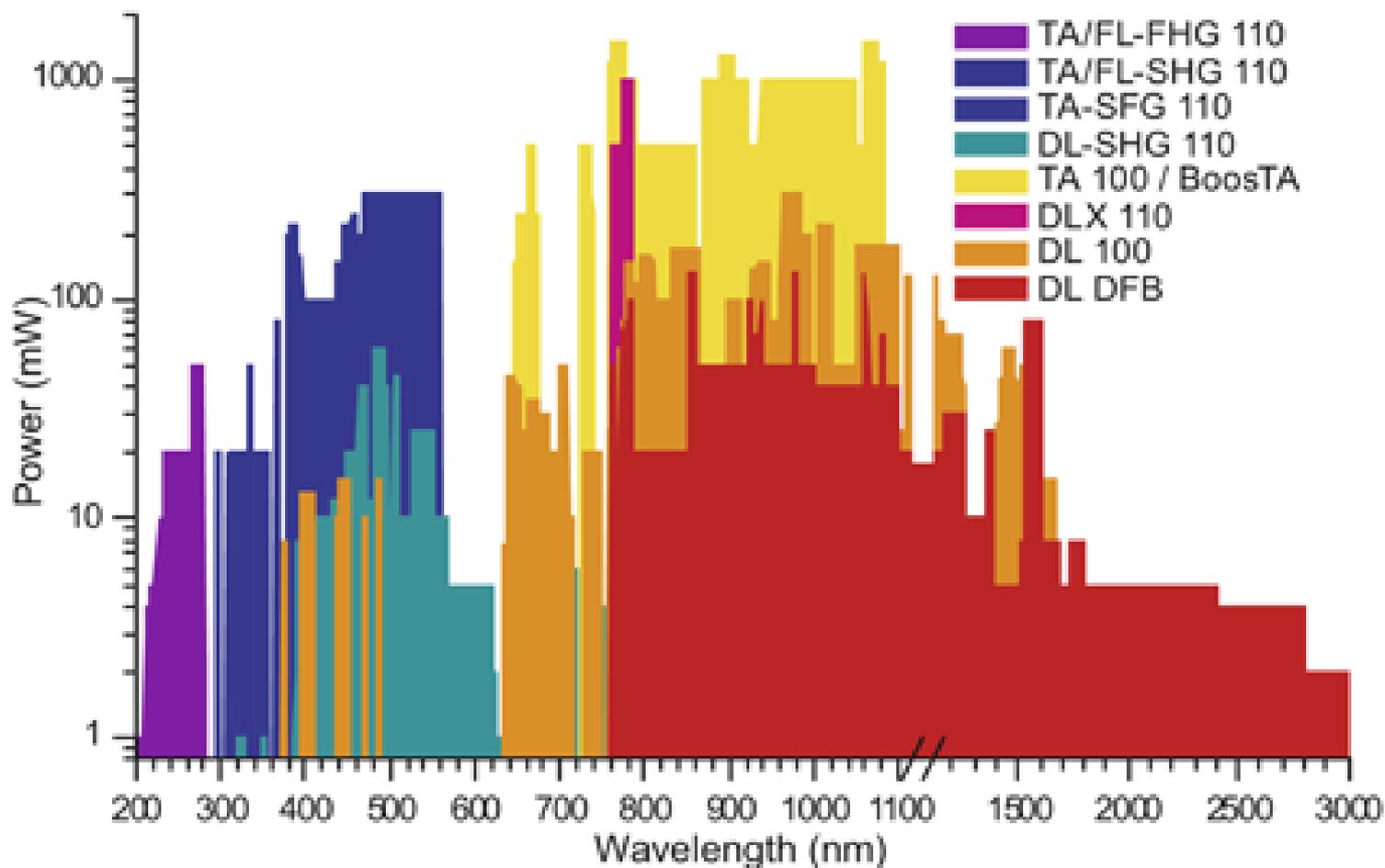
(ii) возможно **селективное** возбуждение конкретных компонент (соединений) в сложных системах

Конструктивно такие лазеры делятся на несколько типов:

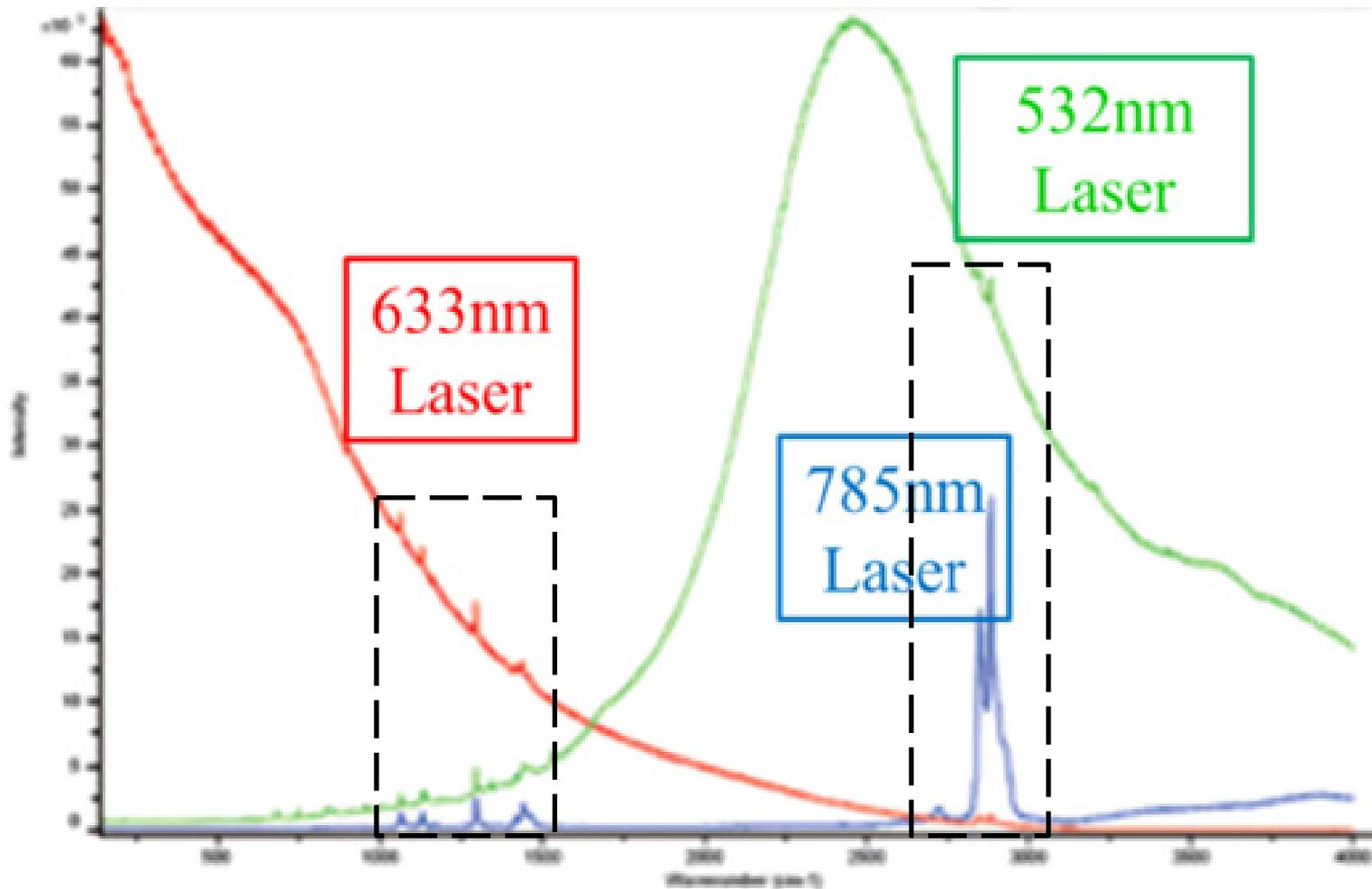
твердотельные – лазеры с перестраиваемой частотой на Ti-Sp ($\lambda = 780 \div 1100 \text{ нм}$) + удвоение частоты генерации;

лазеры на красителях – перестройка осуществляется с помощью призмы или диффракционной решетки ($\lambda = 350 \div 1000 \text{ нм}$);

диодные лазеры – перестройка осуществляется в пределах полосы излучения лазерного диода.



Spectral Coverage of Scientific Diode Lasers



Сравнение рамановского спектра при разных длинах волн источника возбуждения для демонстрации влияния флуоресценции

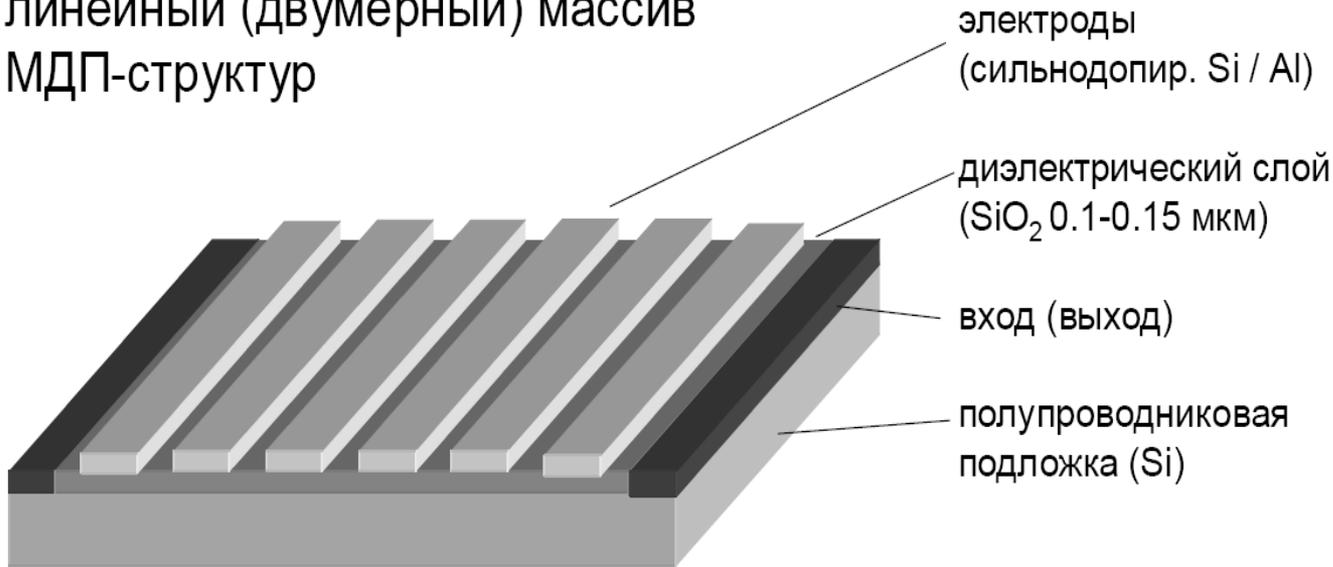
Методы спектроскопии КРС (РС) :

- b)** *оптическая многоканальная регистрация;*
Рамановские спектрометры;

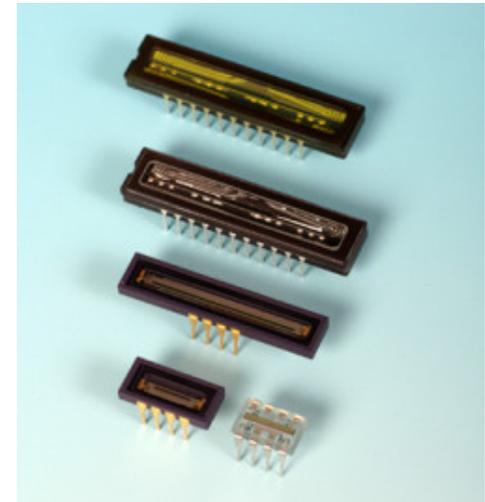
ССD-детекторы \Rightarrow

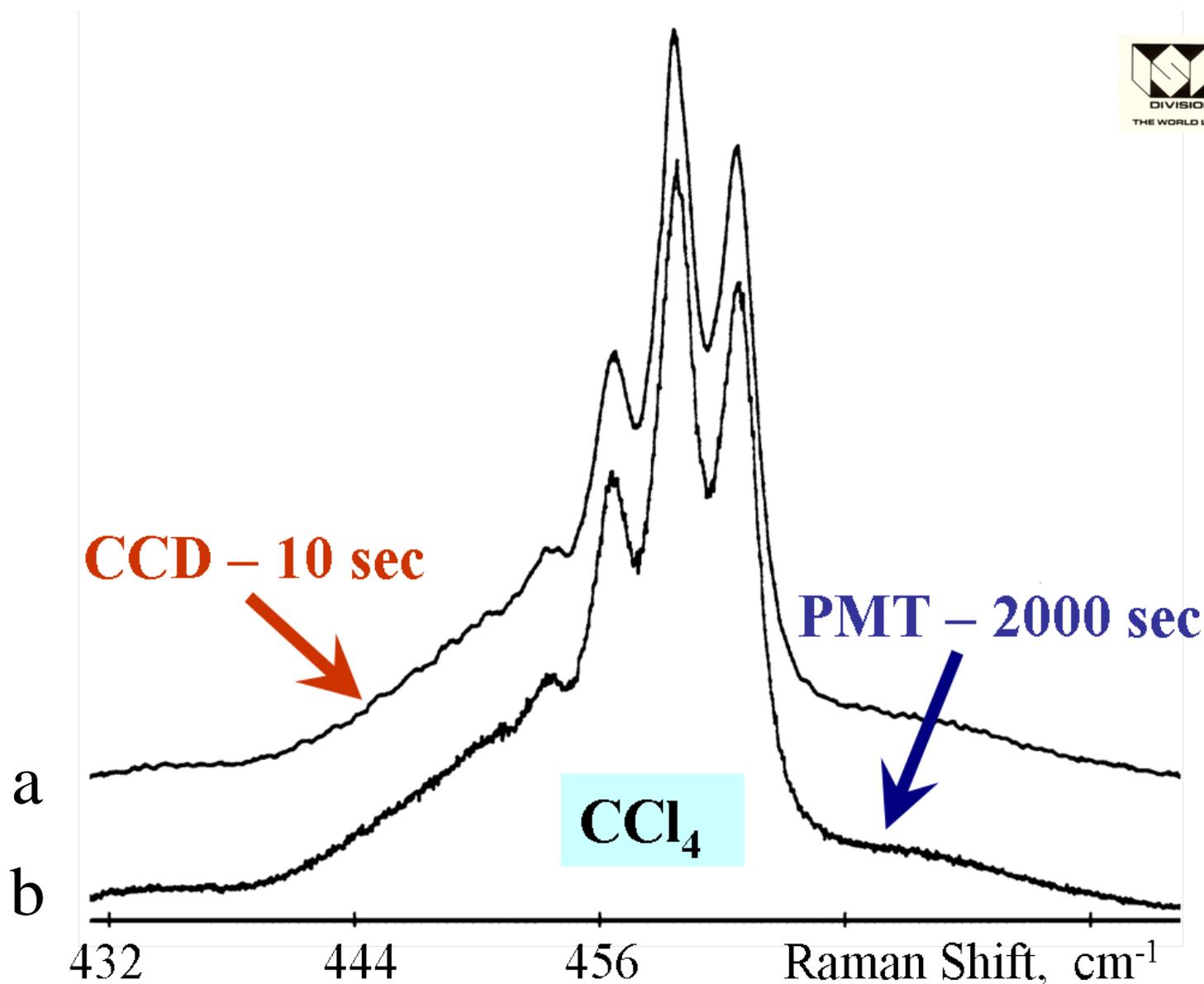
*Многоканальная
регистрация спектров
КР света*

Прибор с зарядовой связью
(ПЗС, charge-coupled device) -
линейный (двумерный) массив
МДП-структур



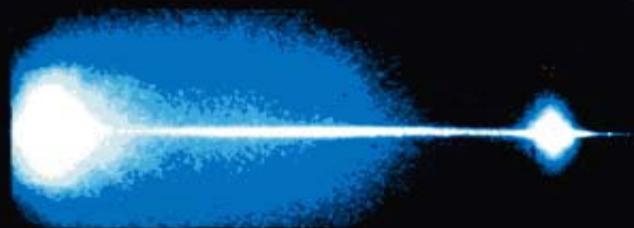
Число МДП-элементов $\sim 10^6$





Сравнение качества спектров КР при многоканальной регистрации с помощью CCD (a), и одноканальной – с помощью фотоумножителя (b).

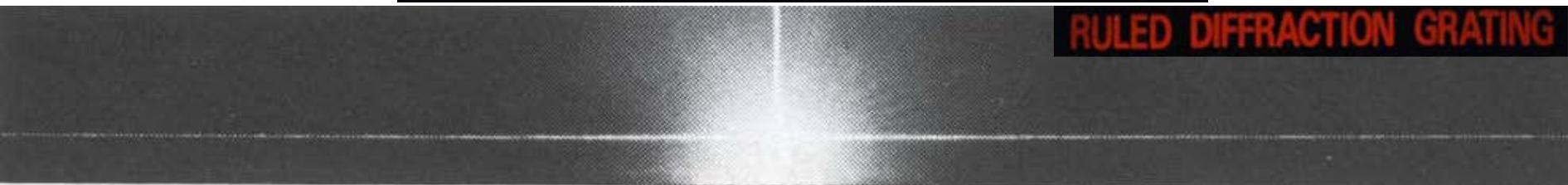
RULED DIFFRACTION GRATING



HOLOGRAPHIC DIFFRACTION GRATING



RULED DIFFRACTION GRATING

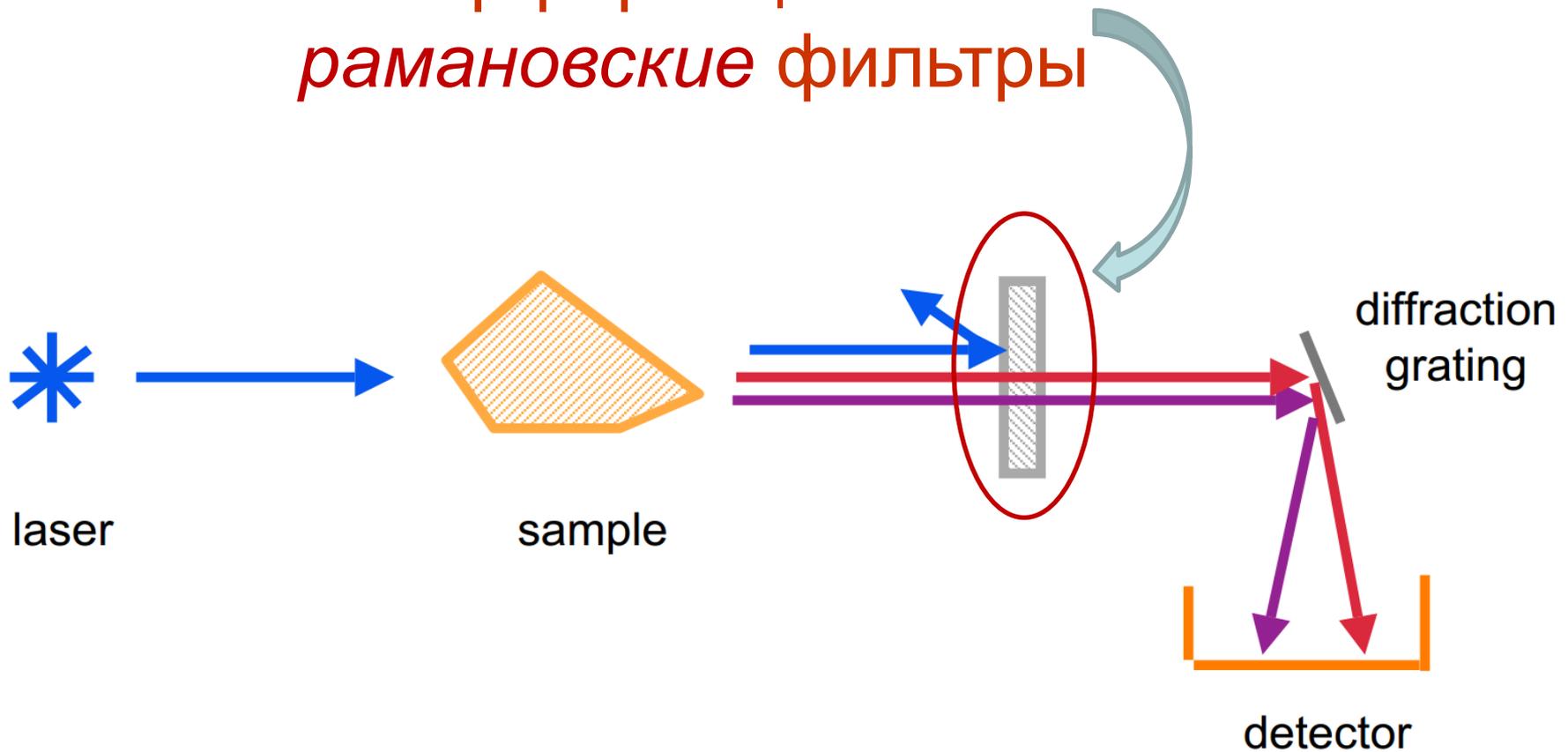


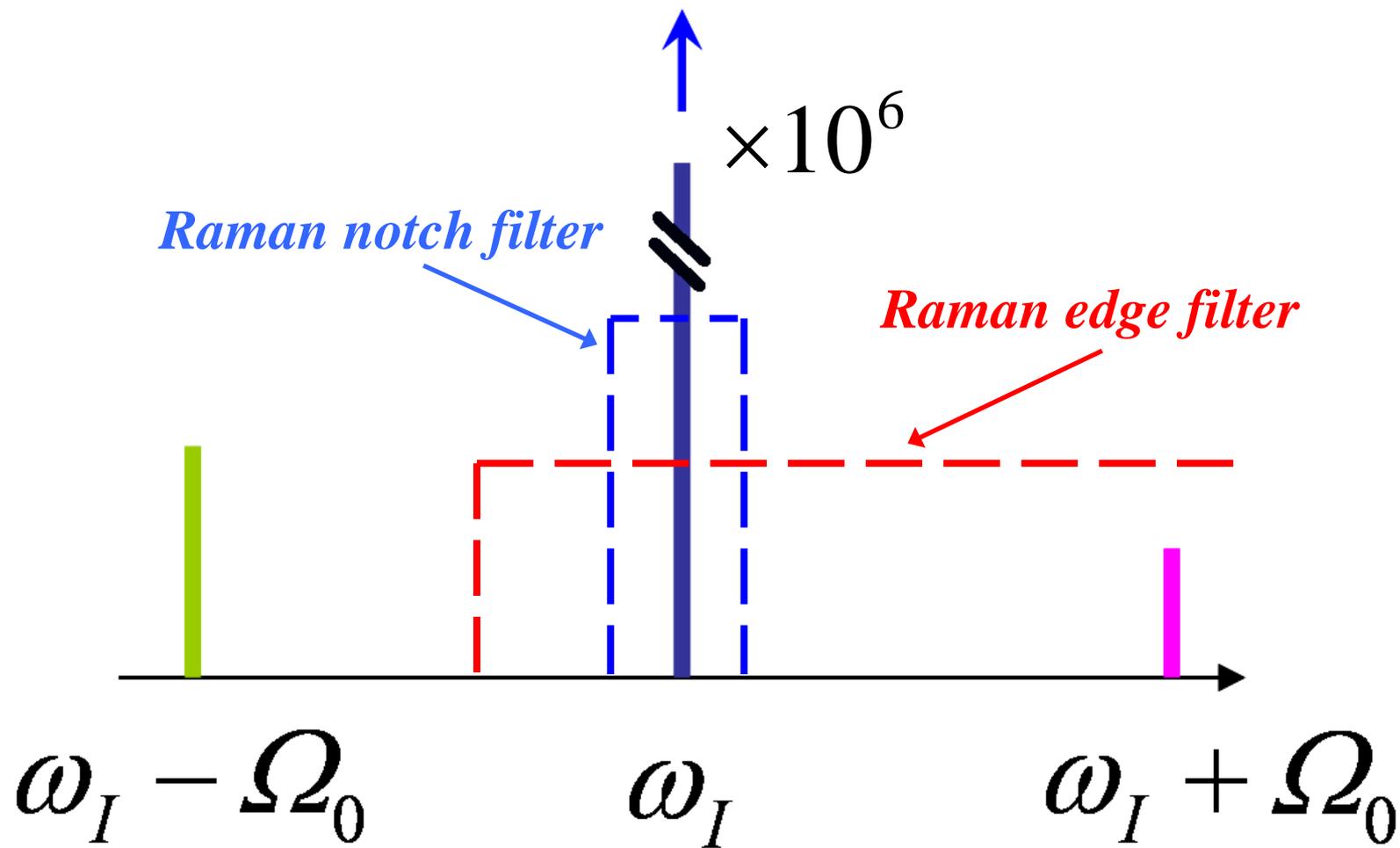
HOLOGRAPHIC DIFFRACTION GRATING



Методы спектроскопии КРС (РС) :

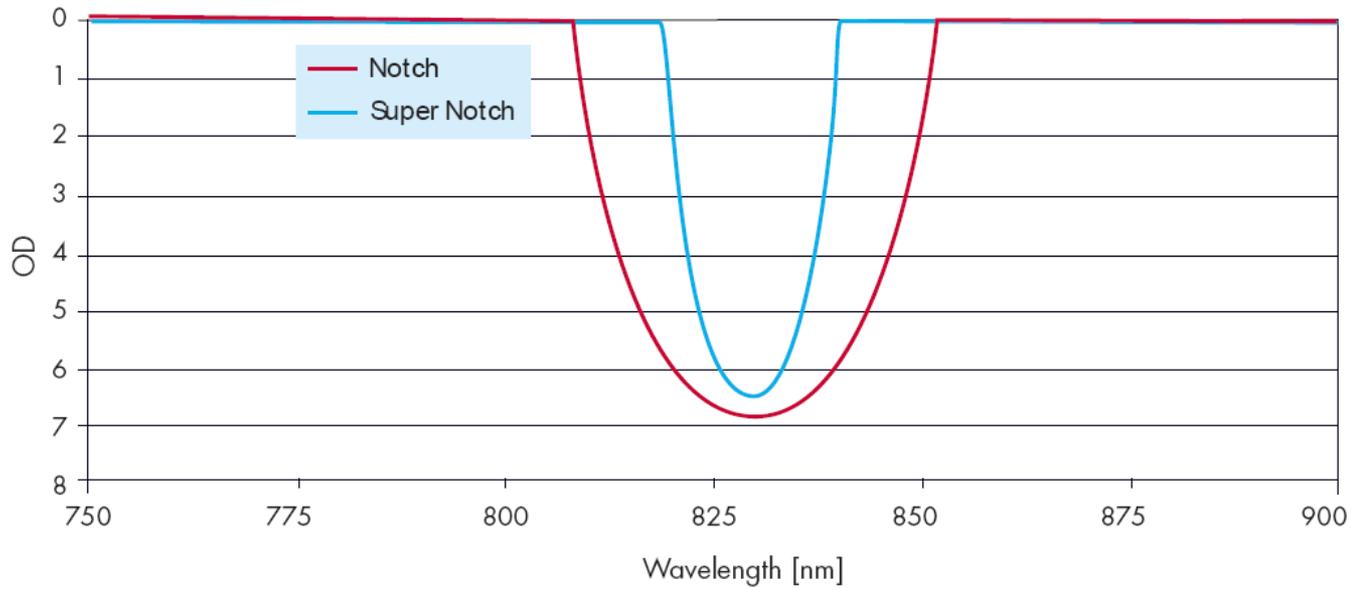
Интерференционные рамановские фильтры



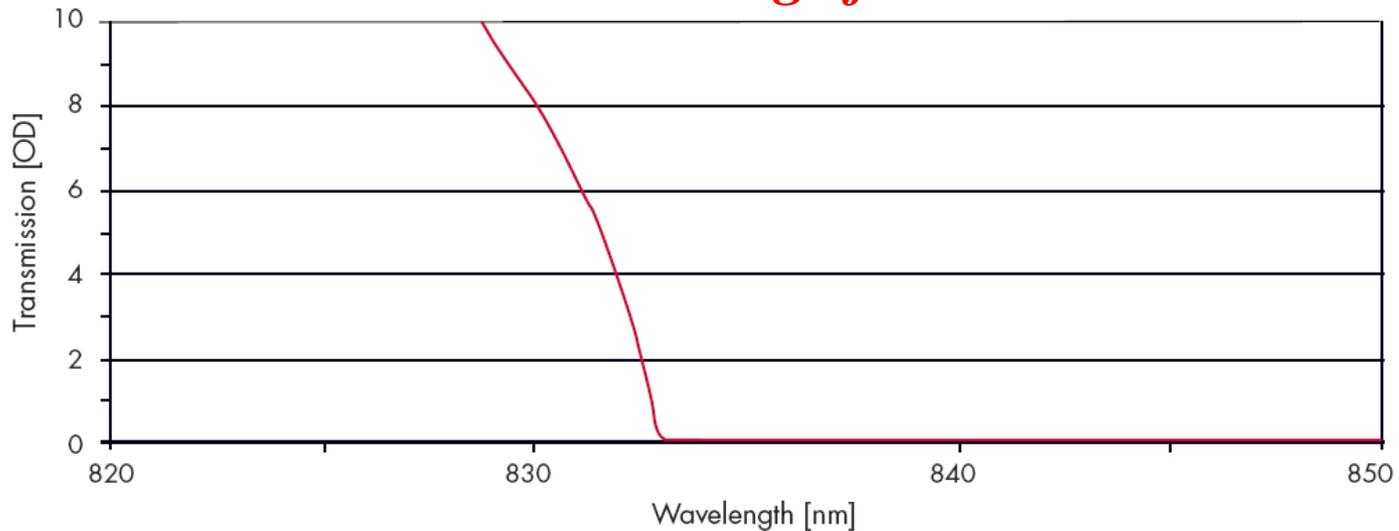


Фильтры для РС

Raman notch filter

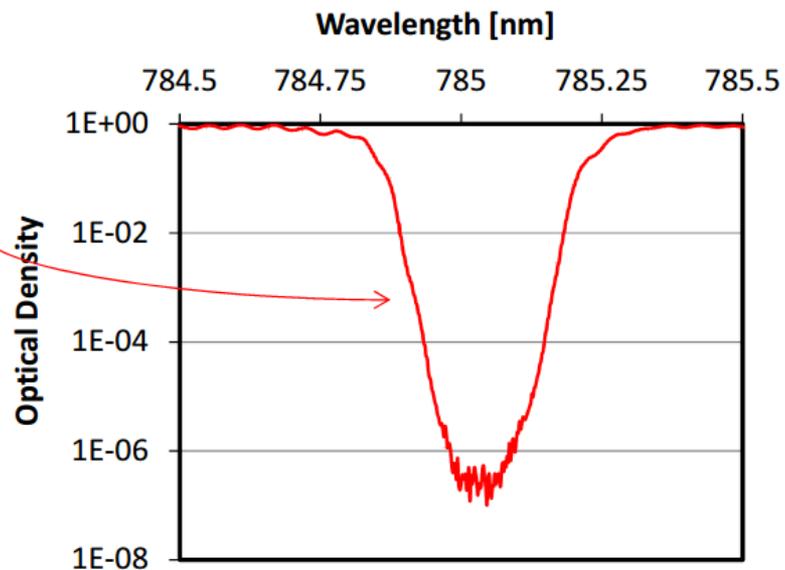
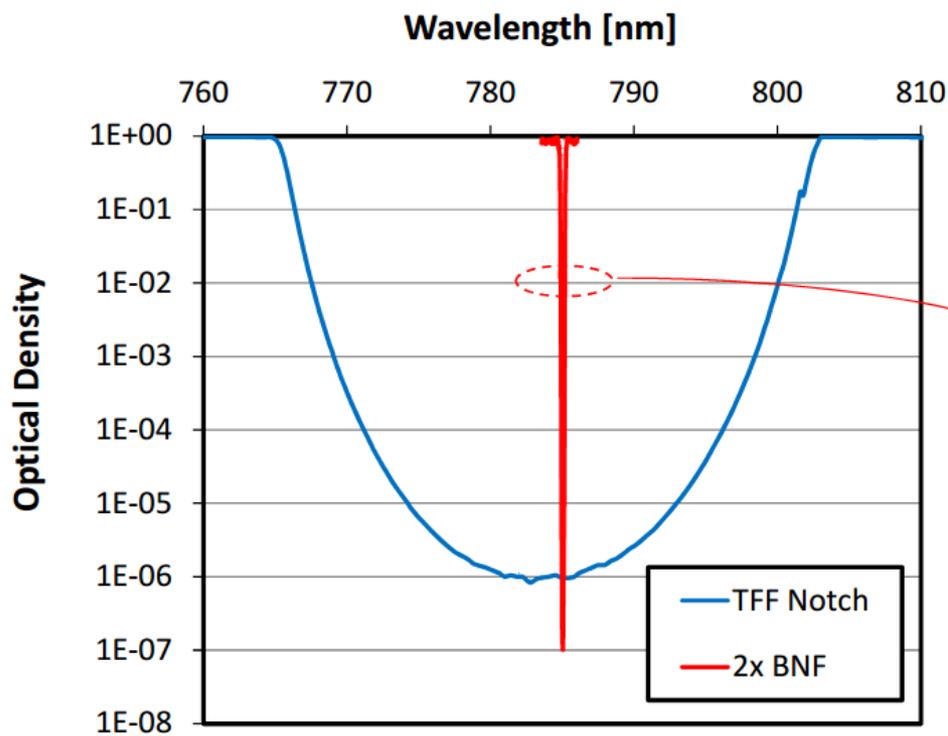
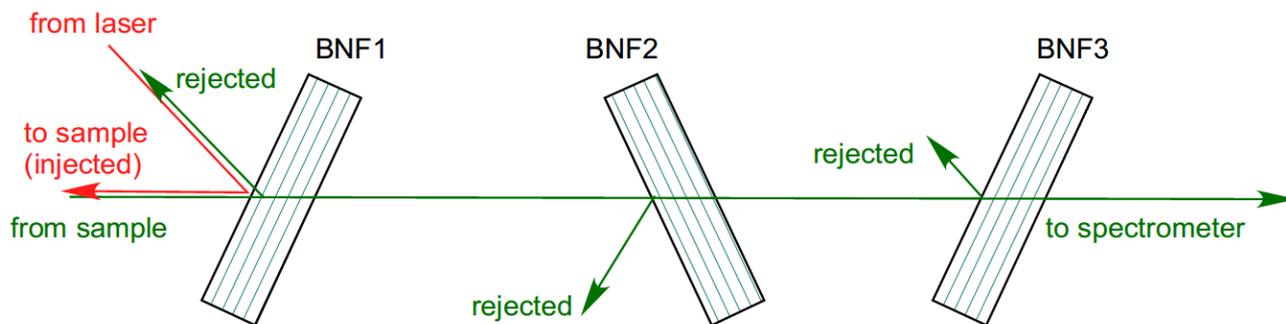


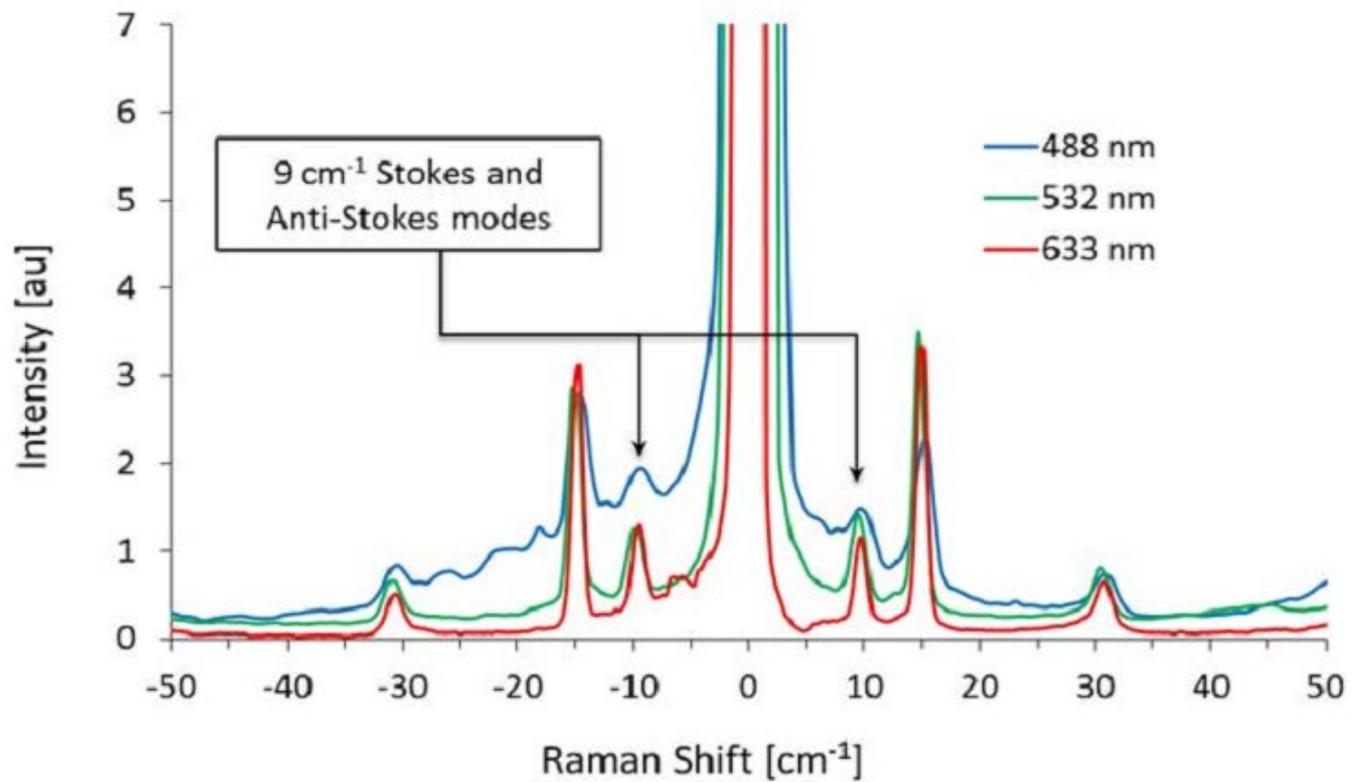
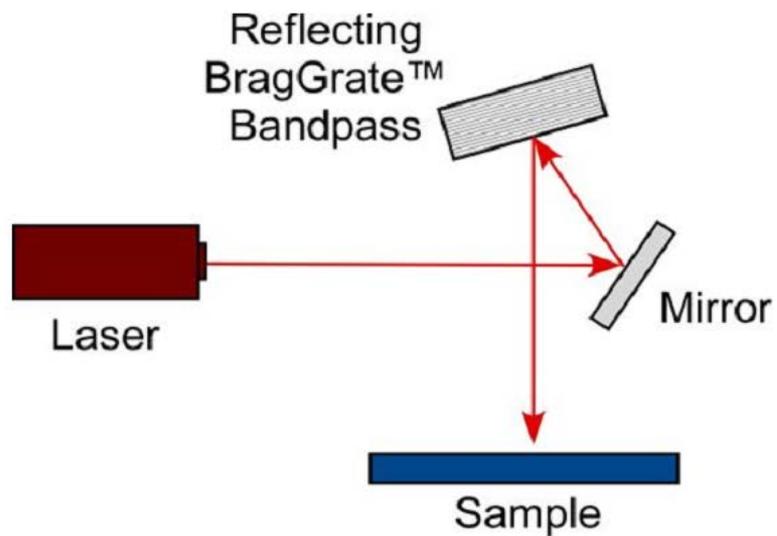
Raman edge filter



Фильтры для РС

VOLUME BRAGG GRATINGS

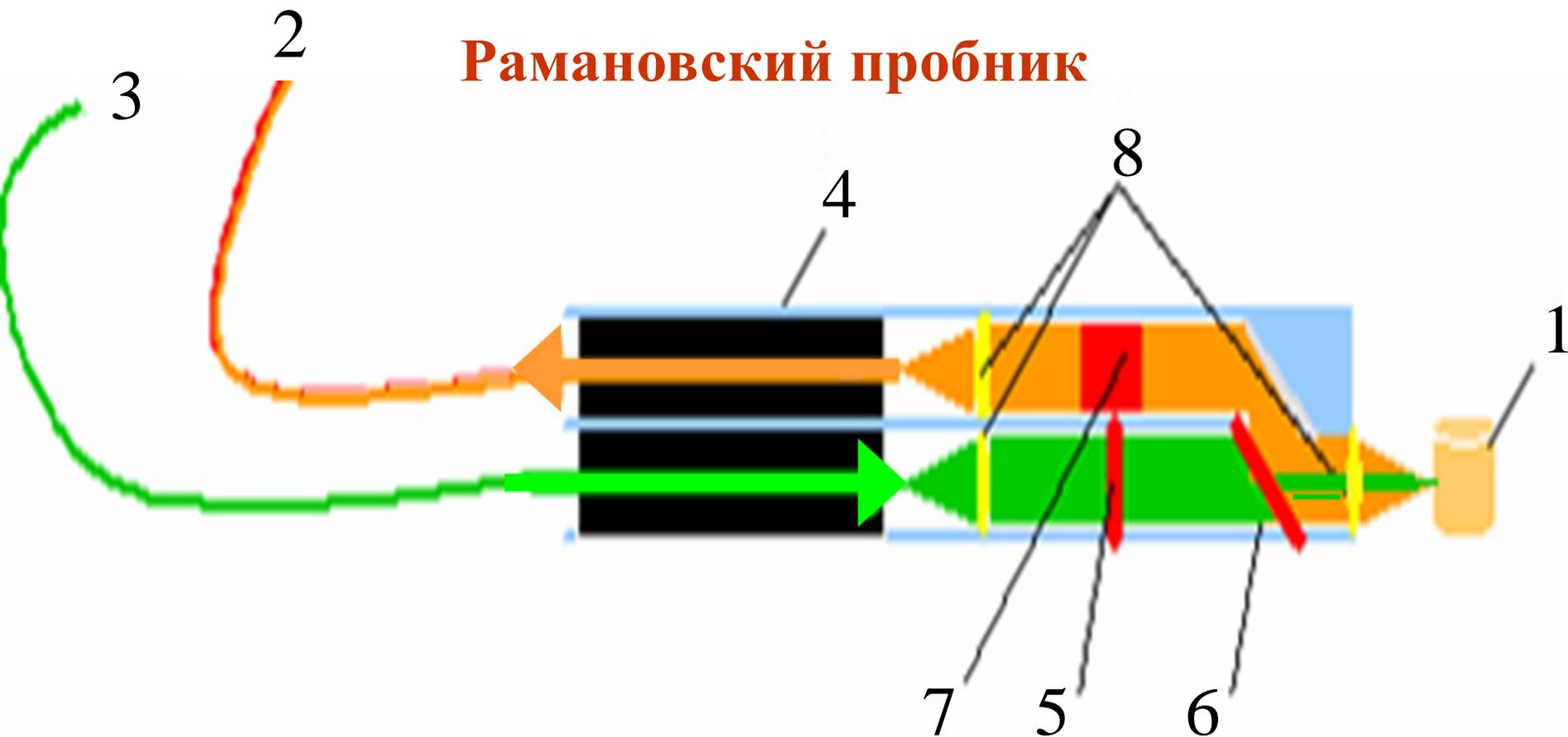




Методы спектроскопии КРС (РС) :

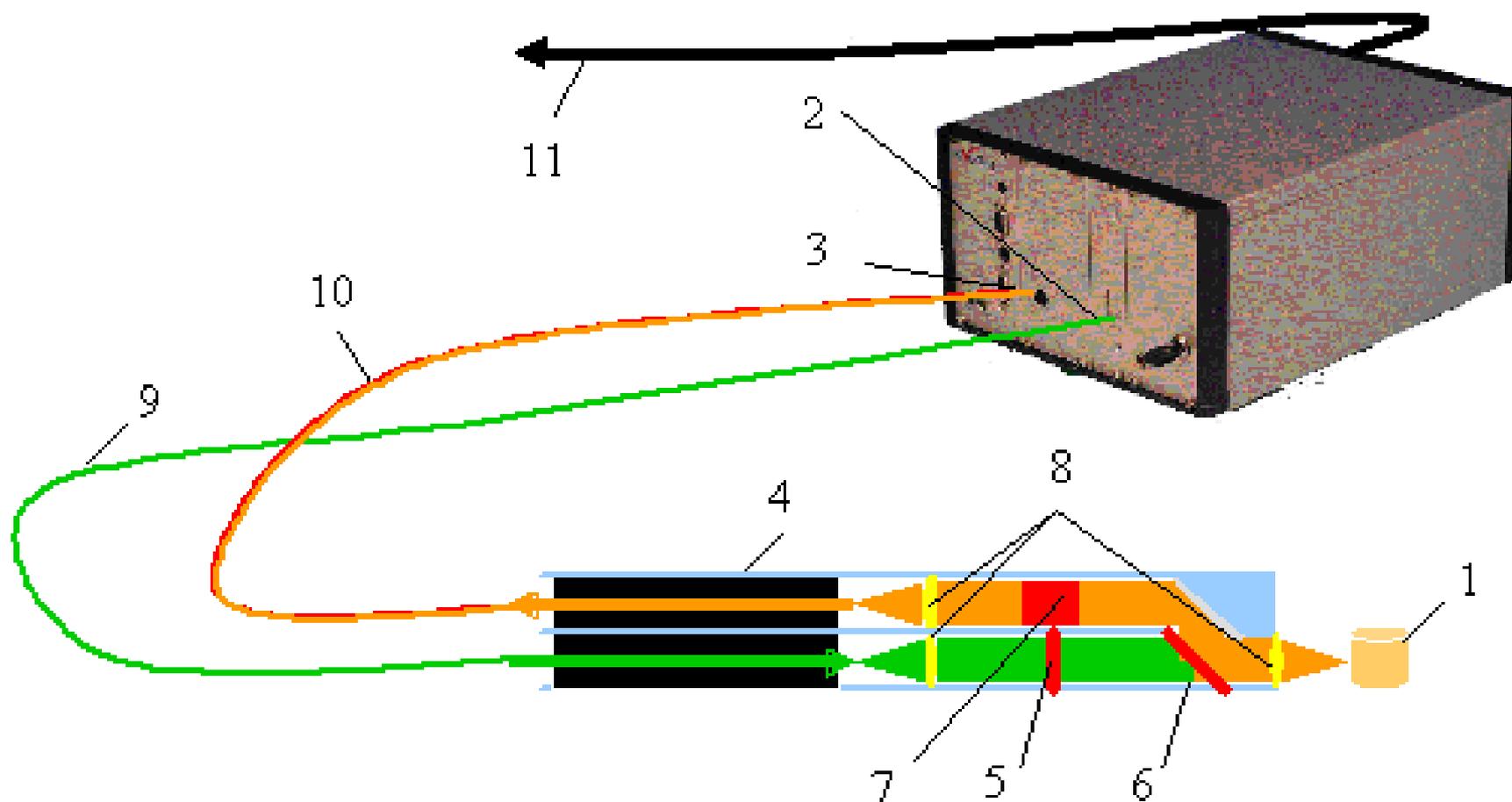
b) Рамановские спектрометры

Рамановский пробник



1 – исследуемый образец; 2 – оптоволоконный кабель к спектрометру; 3 – лазерный источник оптического возбуждения; 4 – рамановский пробник, содержащий широкополосный фильтр (5), дихроичное зеркало (6), узкополосный notch-фильтр (7) и систему согласующих коллимационных линз (8)

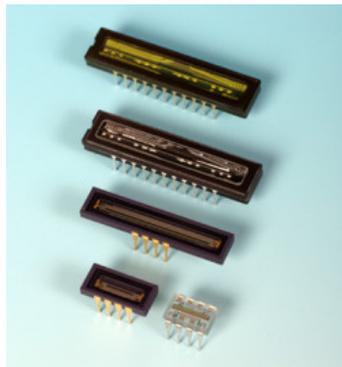
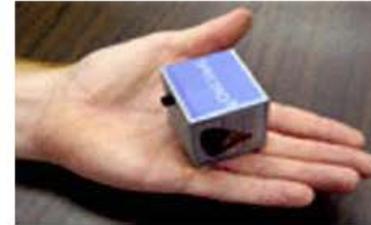
оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048FT-2-TEC



AVANTES BV (NETHERLANDS)

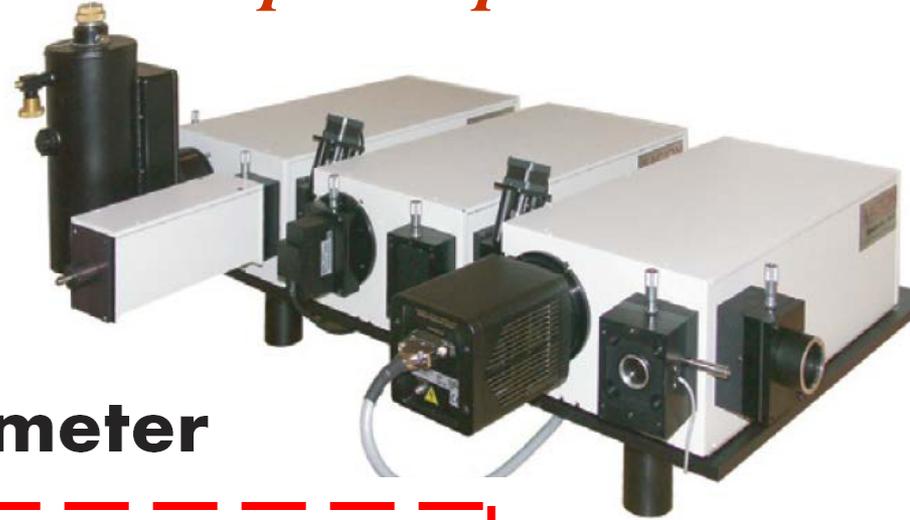
DIFFERENT TYPES OF GRATING SPECTROMETERS

More examples and applications can be found at
<http://www.oceanoptics.com/>
<http://www.jobinyvon.com/>

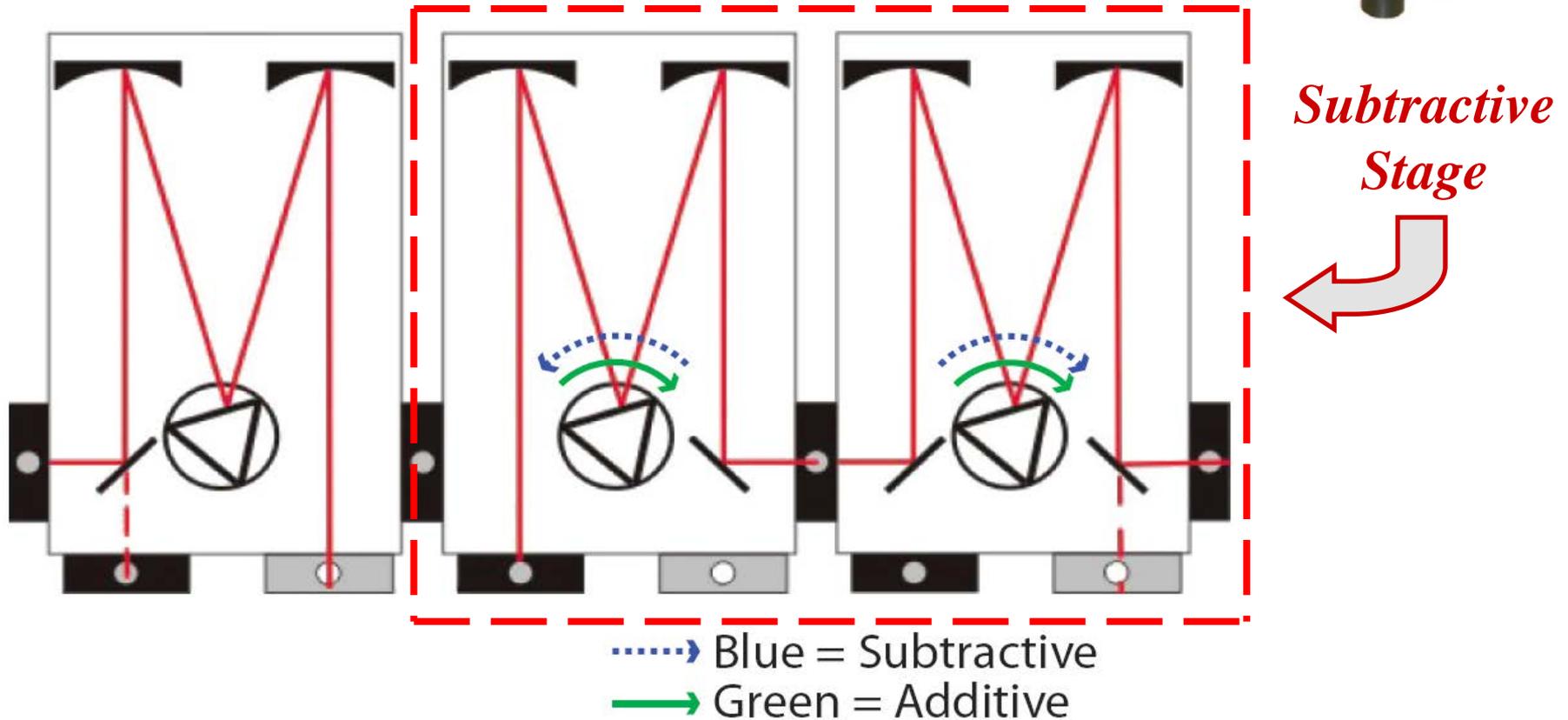


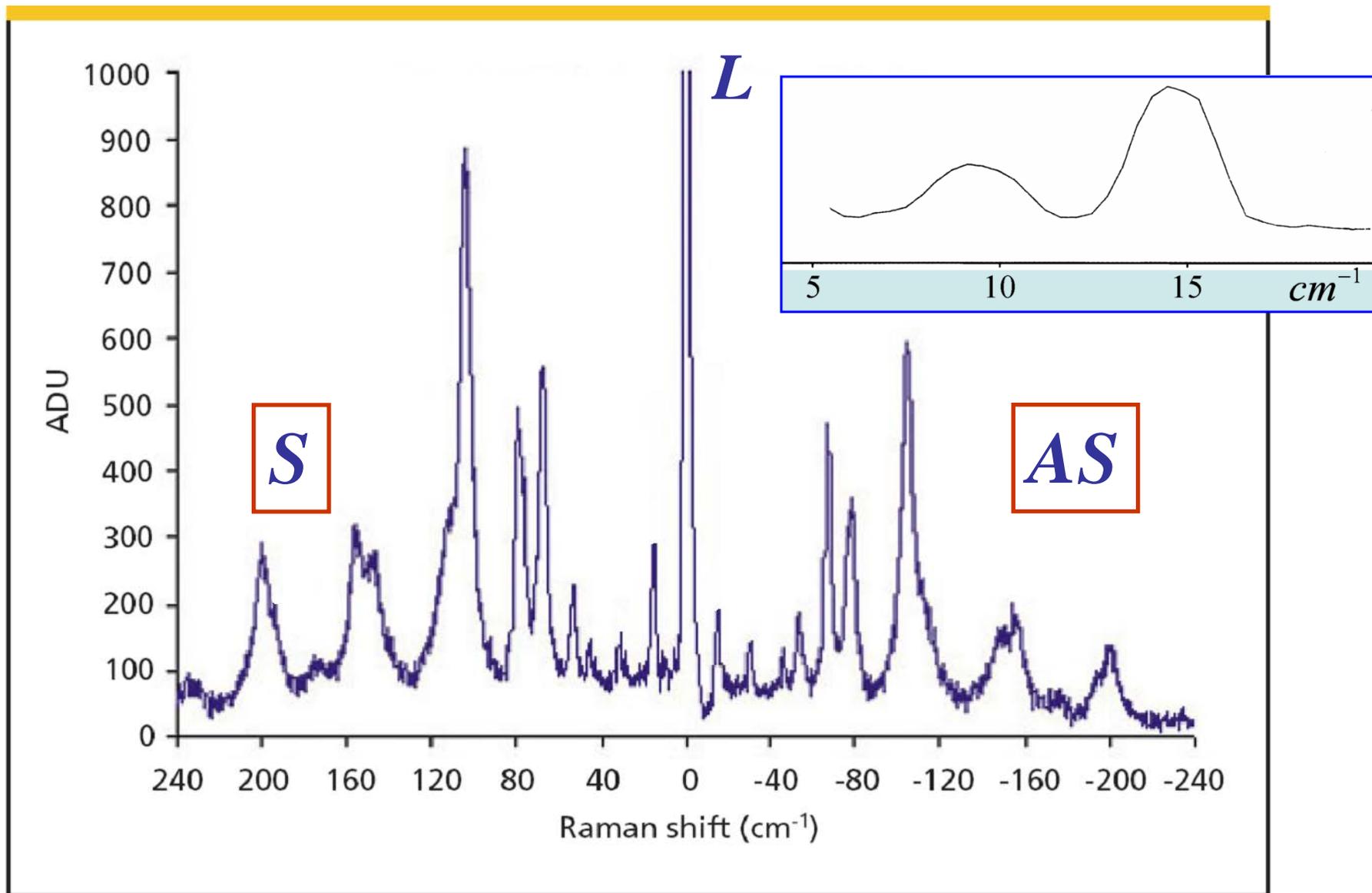
Тройной RAMAN – спектрометр

Princeton Instruments
a division of Roper Scientific, Inc.



TriVista™ Triple Spectrometer





Raman spectrum of L-Cystine

Методы спектроскопии КРС (РС) :

с) микро - Раман

микро – Раман

Пространственное разрешение:

вдоль поверхности

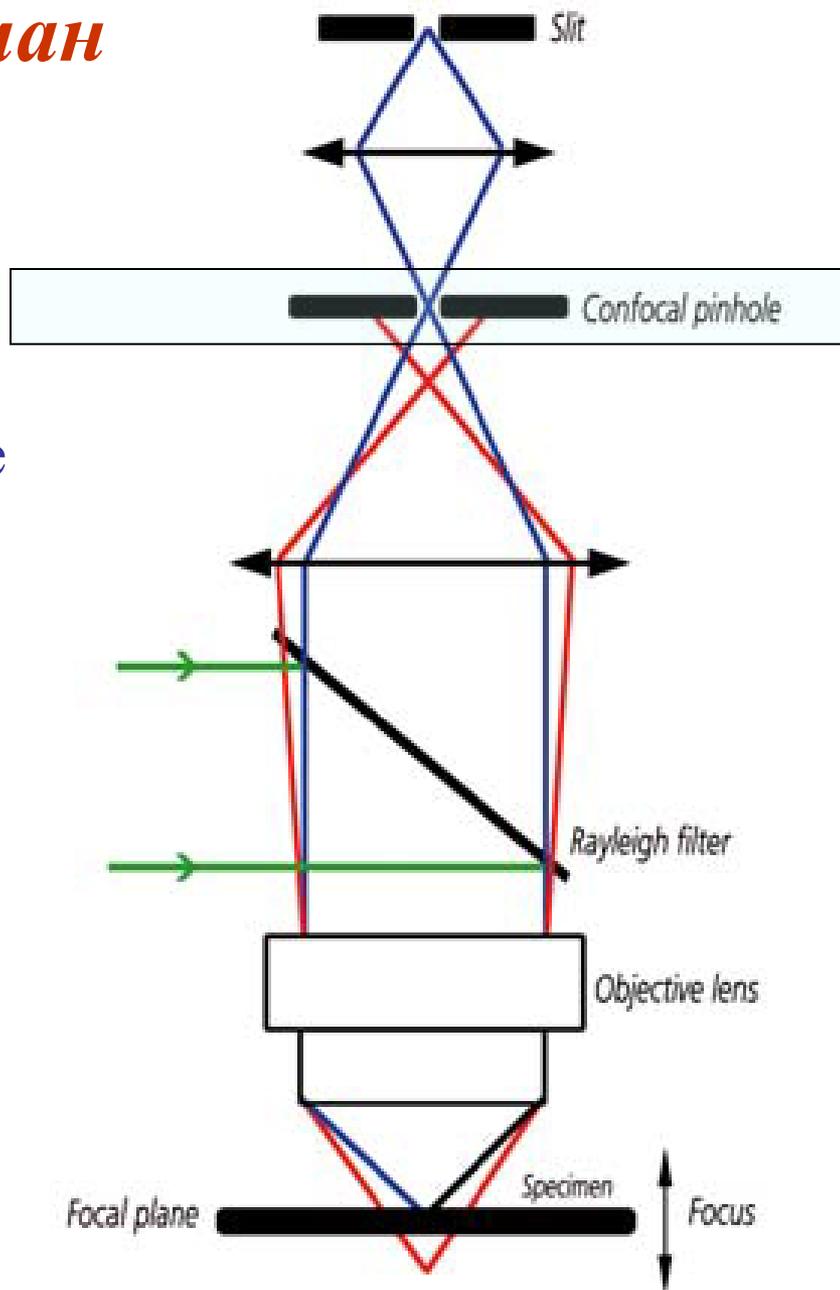


≤ 1 мкм

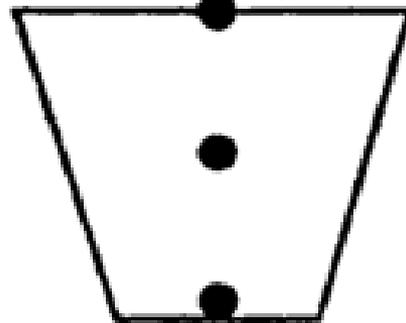
по глубине



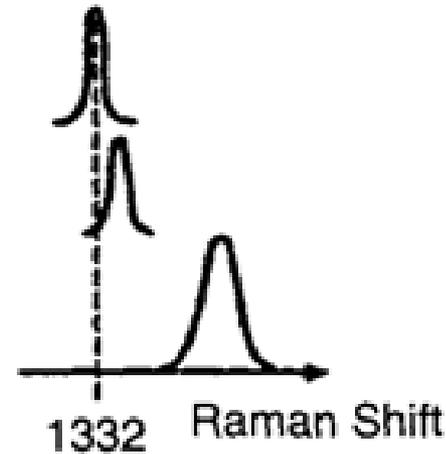
$\approx 10 \div 20$ мкм



Volumes Probed
Using Aperture



Diamond Anvil



Оценка плотности оптической накачки
в методике *микро – Раман*

$$P = 1 \text{ mW} / 1 \mu\text{m}^2 = 10^{-3} \text{ W} / 10^{-8} \text{ cm}^2 = 100 \text{ kW} / \text{cm}^2$$

Методы спектроскопии КРС (РС) :

- c) Surface enhanced Raman scattering (SERS)

Феноменология эффекта SERS

Surface enhanced Raman scattering

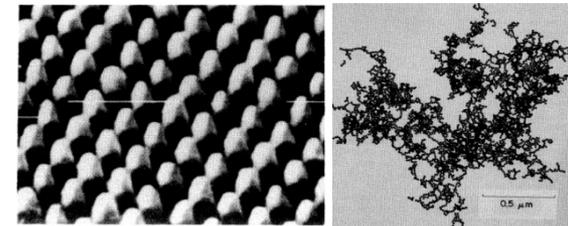
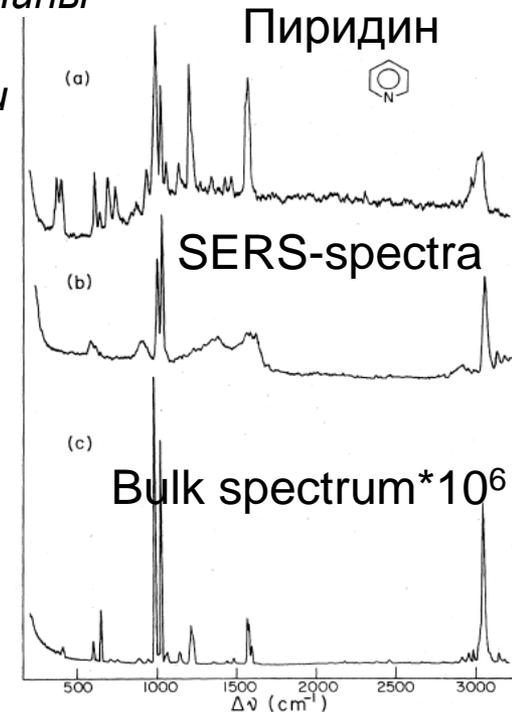
Эффект обнаружен в 1974г. в виде усиления на 6 порядков величины рамановского сигнала с молекул пиридина на поверхности серебряного электрода с шероховатостями Fleischman et al., Albrecht et al, Jeanmire et al.

-- Гигантское усиление сигнала КР с молекул адсорбированных на металлических наночастицах получены коэфф.усиления вплоть до $10^{12\div 14}$

-- SERS- активные объекты – металлические наноструктуры из **Ag, Au, Cu, Pt, Li, In** с масштабом шероховатостей $10\div 100$ нм

Типы SERS-подложек:

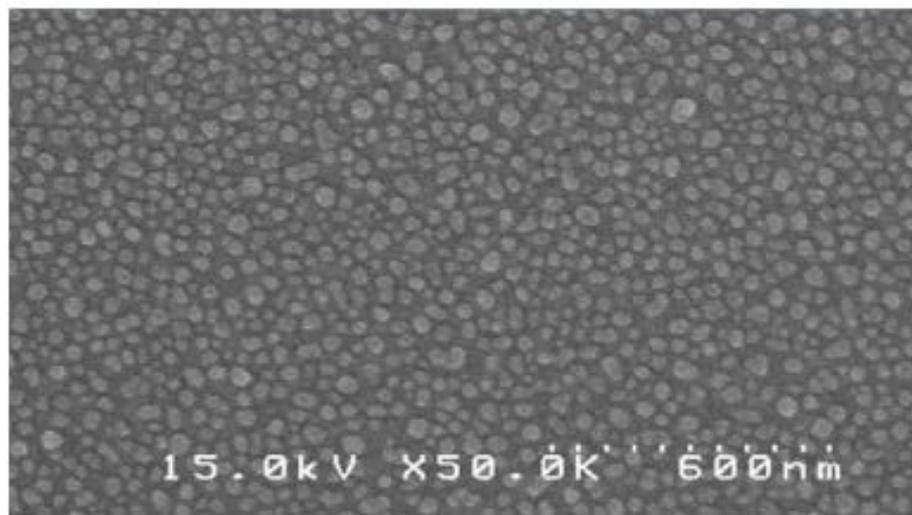
- Электрохимически заглубленные поверхности металлич. электродов (многократные последовательные окислительно-восстановительные циклы) $K\sim 10^6$
- Островковые пленки, получаемые вакуумным напылением металла на диэлектрическую подложку $K\sim 10^6$ (размер островков 10-100нм)
- нанолитографически полученные массивы частиц $K\sim 10^8$
- коллоидные металлические частицы и кластеры $K\sim 10^{12}$



Области применения

Задача: идентификация веществ в ультра-малых концентрациях

Решение: наноструктурированные SERS подложки



Медицинская диагностика /
Биотехнологии

Продукты ИнСпектр

ИнСпектр R532: КР анализатор

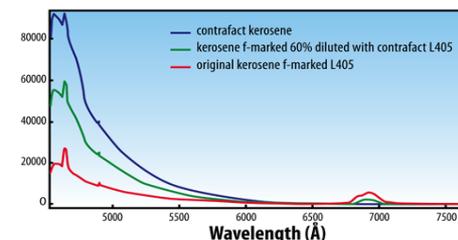


- ☐ Лазер 532 нм
- ☐ Время анализа менее 1 секунды

ИнСпектр L405: Люминесцентный анализатор



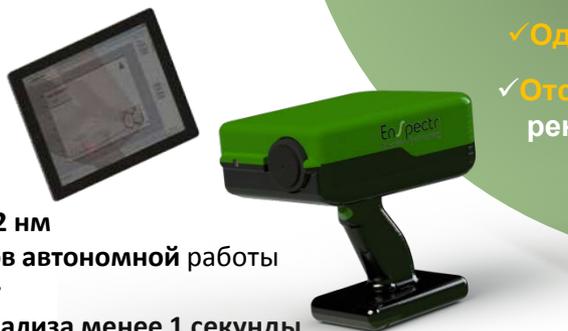
- ☐ Лазер 405 нм



ИнСпектр

- ✓ **Бесконтактное** определение в режиме **реального времени**
- ✓ **Быстрые и надежные** результаты
- ✓ Анализ ультрамалого количества вещества на основе **SERS** технологий
- ✓ Высокие **чувствительность и разрешение**
- ✓ Компактность и **портативность**
- ✓ Не требует **пробоподготовки**
- ✓ **Однокнопочный** интерфейс
- ✓ Отсутствие **радиоактивных и рентгеновских источников**

РаПорт: ручной Раман Анализатор



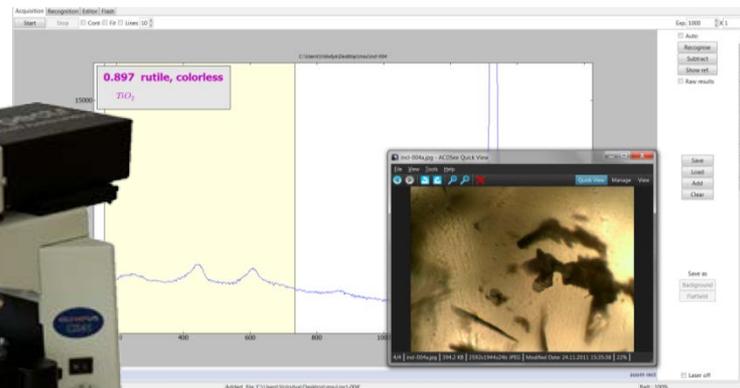
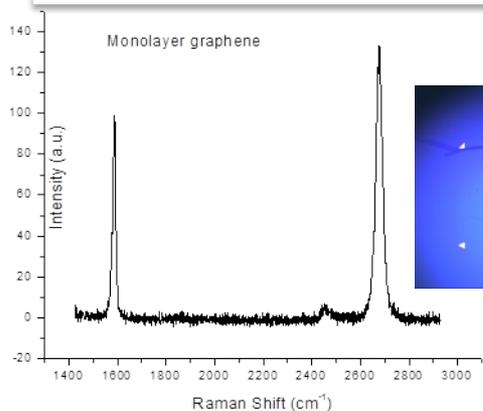
- ☐ Лазер 532 нм
- ☐ До 6 часов автономной работы
- ☐ Вес 2,5 кг
- ☐ Время анализа менее 1 секунды
- ☐ Передача данных по **Bluetooth** на планшет или ноутбук

ИнСпектр Файбер



- ☐ Анализ **труднодоступных участков** образцов
- ☐ **In Vivo** анализ в **медицинских приложениях**

РамМикс М532: Раман Микроскоп



Пространственное разрешение

1 μm

Камера

3 Mpixels

Спектральное разрешение

4-6 см⁻¹

Для применений в криминалистике и научных исследованиях.

- ❑ Автоматизированная XY-подвижка
- ❑ Создание топографии поверхности образца
- ❑ Выявление примесей в порошковом материале на уровне 0,1%
- ❑ Компактный и быстродействующий аналог хроматографа

2D Сканирующая Моторизованная Подвижка



- ❑ Шаг от 0,36 μm
- ❑ Автоматическое построение 2D карты поверхности образца
- ❑ ПО для автоматического распознавания веществ

Моторизованная двухкоординатная подвижка с шагом 0,36 μm позволяет проводить индивидуальный анализ частиц размером в 2-3 микрона среди тысяч схожих по физическим и химическим свойствам

Заключение

Рамановская спектроскопия в настоящее время является мощным инструментом

- *при проведении анализа химического и фазового состояния различных объектов и их структуры;*
- *для неразрушающего контроля разнообразных процессов в режиме *real time*;*
- *при характеристике и проведении исследований сложных систем с пониженной ($0D$, $1D$, $2D$) размерностью и различных нанообъектов.*