

Комбинационное (Рамановское) рассеяние света: основы и приложения

Институт физики твердого тела РАН (г.Черноголовка)
Ваньков Александр Борисович



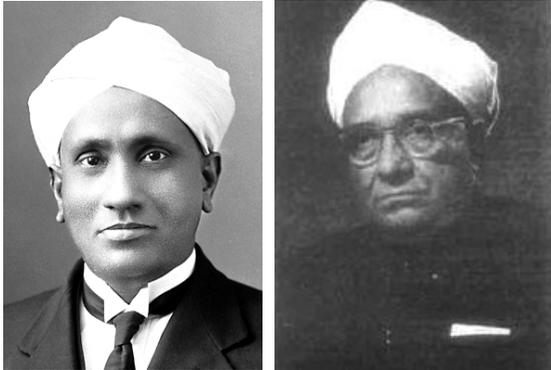
10 ноября 2022

План изложения

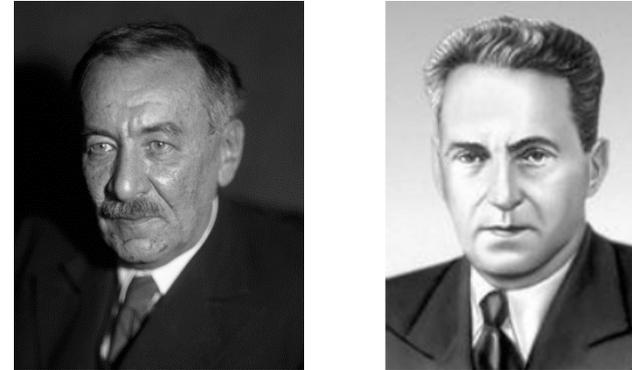
- История открытия и суть эффекта
Комбинационного рассеяния света
- Особенности рамановского метода анализа (что и как можно наблюдать)
- Приборная база: от громоздких агрегатов к портативным тестерам
- Применения рамановских анализаторов веществ
- Способы повышения чувствительности
- Эффект Поверхностно-усиленного рамановского рассеяния SERS
- Рамановское рассеяние в фундаментальной науке

Комбинационное рассеяние света

Раман-Кришна 1928г



Мандельштам-Ландсберг 1928г.



- 21 февраля 1928г. Л.И.Мандельштам и Г.С.Ландсберг обнаружили линейчатый спектр неупругого рассеяния света на акуст.фононах в кристаллах

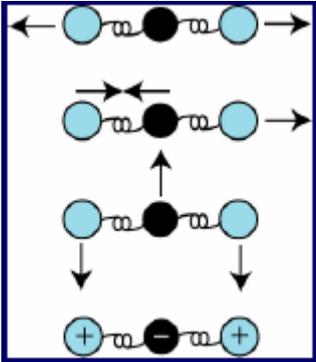
Комбинационное рассеяние (Эффект Рамана) — Landsberg, G.; Mandelstam, L. (1928). Naturwissenschaften. 16 (28): 557.

- **неупругое рассеяние света** на веществе, сопровождающееся изменением частоты рассеянного света. Число и расположение линейчатый спектр рассеяния света на колебаниях многоатомных молекул **новых спектральных линий определяется молекулярным строением вещества.** Raman, C. V. (1928). "A new radiation". Indian J. Phys. 2: 387–398

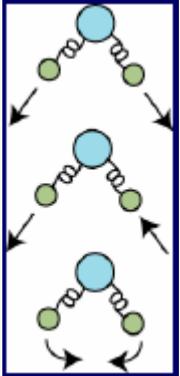
- Ч.В. Раман Нобелевская премия по физике 1930

Рамановское рассеяние света

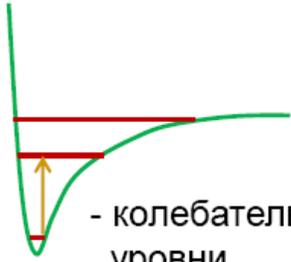
CO₂



H₂O



Активны в процессах Рамановского рассеяния



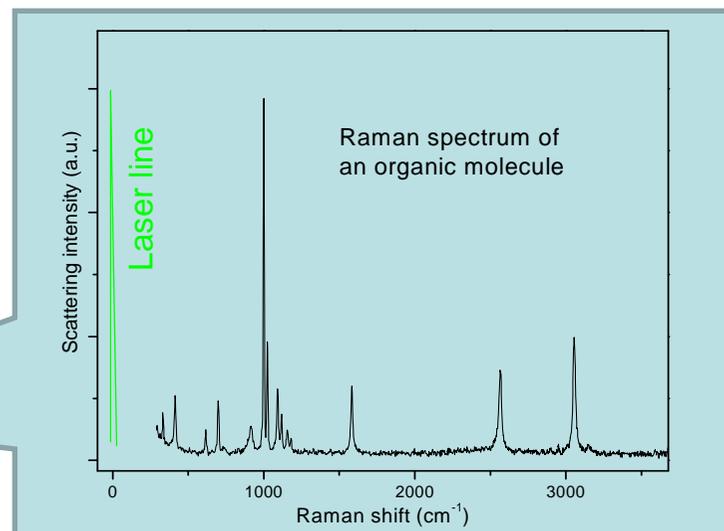
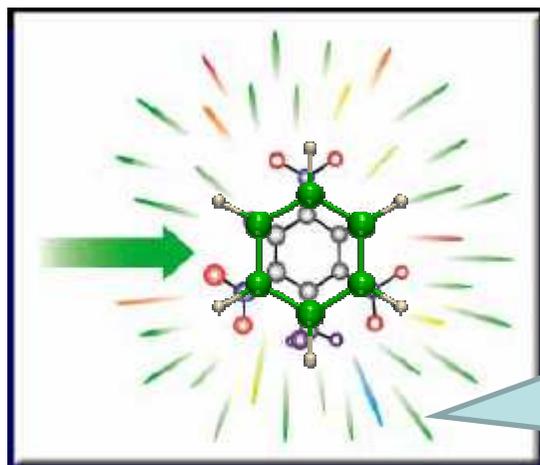
- колебательные уровни

$$\hbar\Omega = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$$

Число нормальных колебаний (N):
N=(3n-6) - для нелинейных молекул
N=(3n-5) - для линейных молекул

Возбуждение различных молекулярных колебаний:
Stretching, bending, breathing ...

**Спектры рассеяния уникальны для молекул!
Точная идентификация по набору пиков**



Рассеяние света. Осцилляторная модель

Рассмотрим локализованный электрический диполь с моментом P .
Уравнение движения классич. осциллятора:

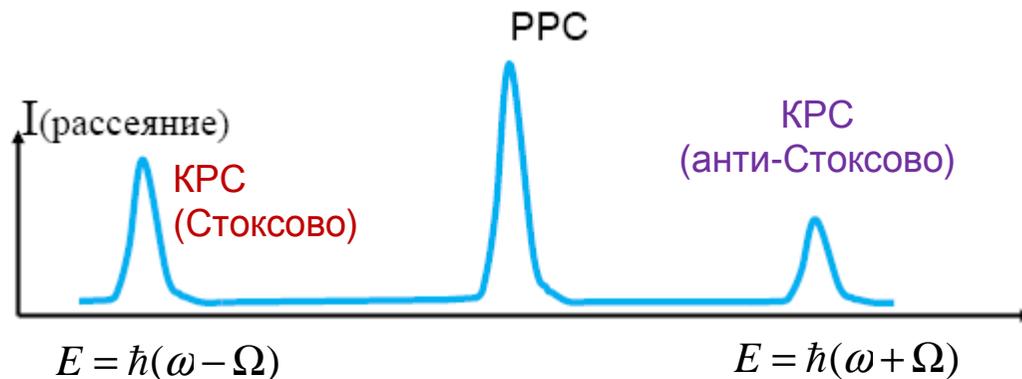
$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \omega_0^2 \right) P(t) = \beta E_0 \cos \omega t$$

Пусть коэффициент взаимодействия диполя с эл. полем модулирован: $\beta = \beta_0 + \beta_1 \cos \Omega t$

Стационарные решения ур. движения: $P(t) = \sum_{n=0, \pm 1} P_n \cos(\omega + n\Omega)t$, где $P_0 = \frac{\beta_0}{\omega_0^2 - \omega^2} E_0$, $P_{\pm 1} = \frac{\beta_1}{\omega_0^2 - (\omega \pm \Omega)^2} E_0$

Колебания дипольного момента порождают вторичные световые волны, в том числе с новыми комбинационными частотами: $\omega \pm \Omega$

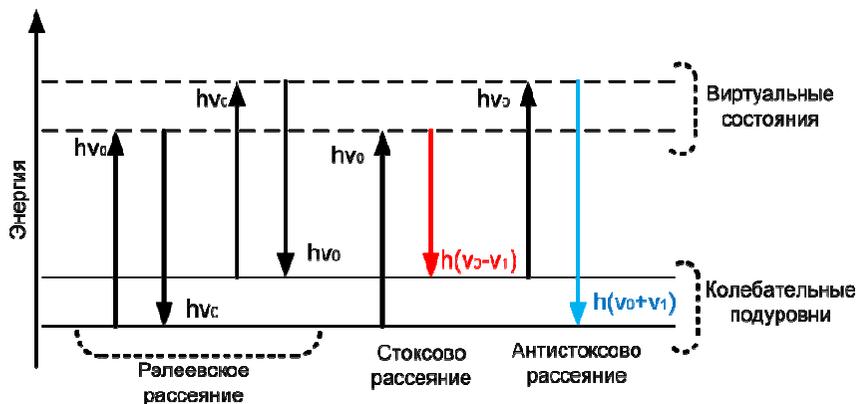
➔ Комбинационное рассеяние света



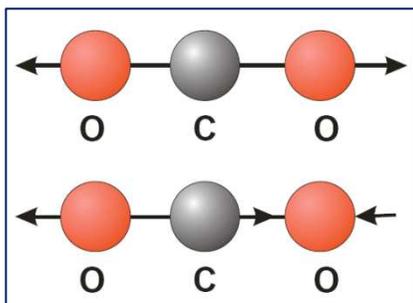
КРС/РРС $\sim 10^{-10} - 10^{-9}$

$I(\omega) \propto \omega^4$

Законы сохранения и правила отбора



- Сигнал растет с частотой возбуждающего излучения как ω^4
- Активными в КР являются колебания, сопровождающие изменение поляризуемости

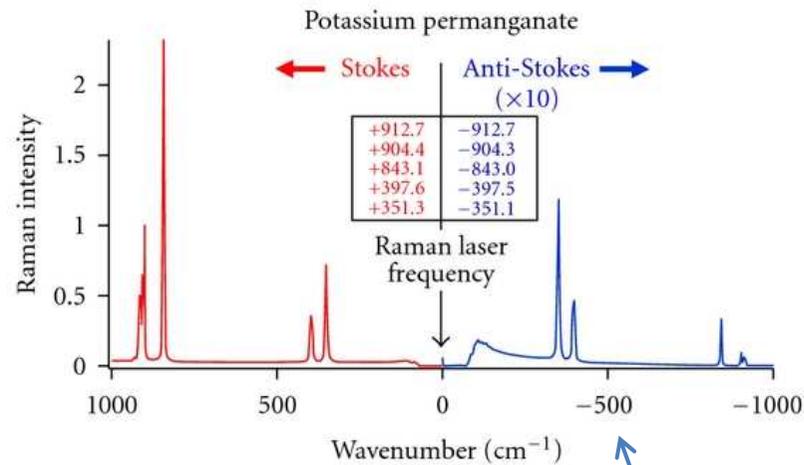


активно

$$\left. \frac{\partial \chi}{\partial u} \right|_{u=0} \neq 0$$

неактивно

$$\left. \frac{\partial \chi}{\partial u} \right|_{u=0} = 0$$



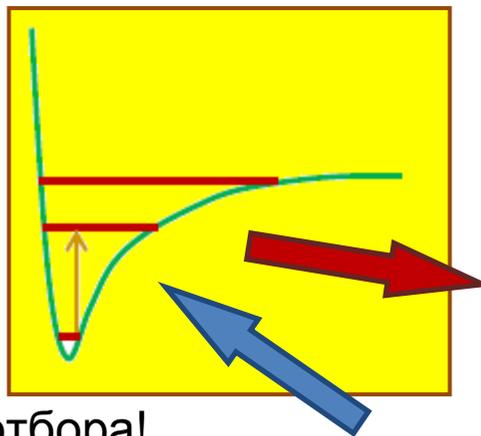
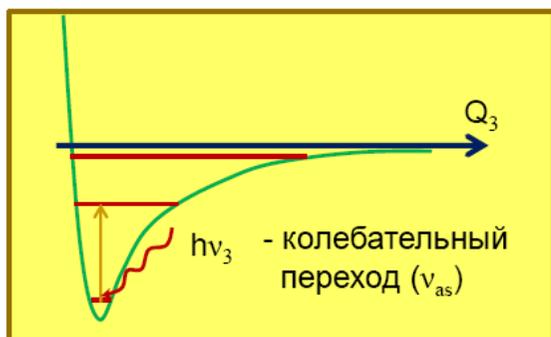
Raman shift

$$\delta(h\nu) \sim \left(\frac{1}{\lambda_{inc}} - \frac{1}{\lambda_{scatt}} \right)$$

С увеличением температуры интенсивность **антистоксовых линий-спутников** быстро увеличивается !

Метод Рамана – как часть вибрационной спектроскопии

Спектроскопии ИК-поглощения и КР – взаимно дополняющие



Различные правила отбора!

Для поглощения должен
изменяться
сам дипольный момент
молекул

Для КР должна изменяться
поляризуемость молекул

	ИК-поглощение	КР
	-	+
	+	-

Метод Рамана – как часть вибрационной спектроскопии

Raman vs Infrared Spectra

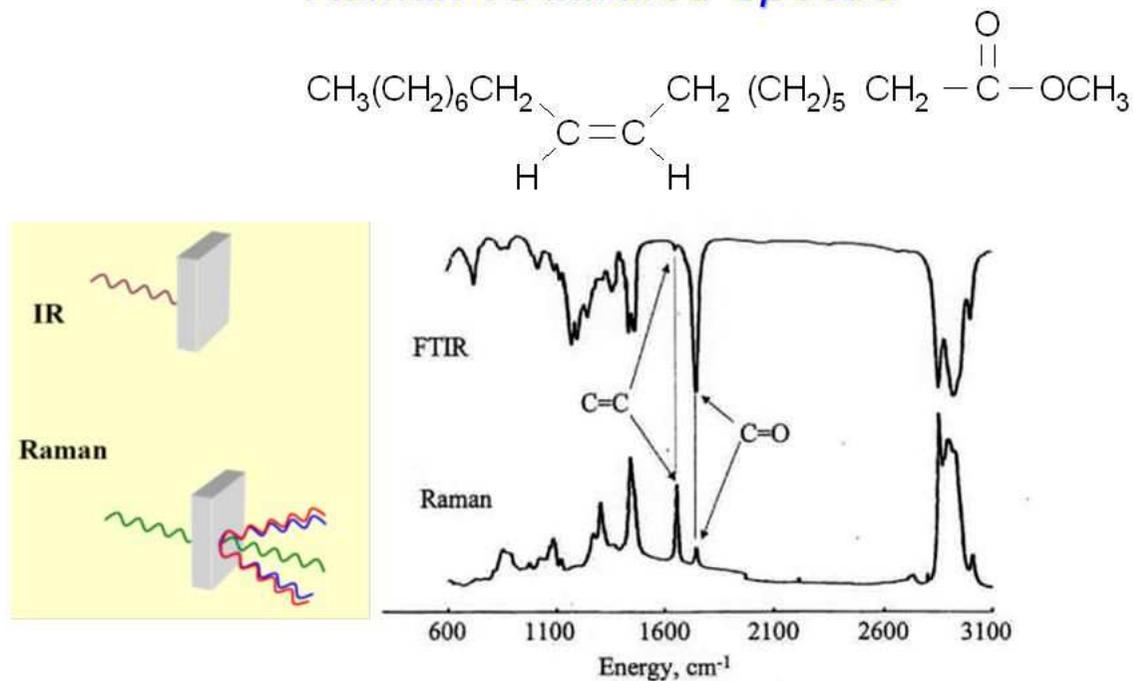


Figure 2.2. FTIR (upper) transmission and Raman scattering (lower) of oleic acid methyl ester.

McCreery, R. L., *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, 3rd ed., Wiley, New York: 2000

- ИК-поглощение обладает высокой чувствительностью!
- ИК-требует пробоподготовки и прямого контакта с образцом (приспособления)
- Влажная среда неприемлема для ИК-измерений
- неполярные молекулы $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{F}_2$ активны только в КР
- Степень информативности сопоставима у ИК и КР

Метод Рамана – как часть вибрационной спектроскопии

Table I: Raman frequencies of common chemical functional groups

Functional Group	Position (cm ⁻¹)	Remarks
>S-S<	500–550	
C-C	~1060 and 1127	Polyethylene
C-C	700–1260	Highly mixed in complex molecule
Aromatic ring	~1000	Monosubstituted
Aromatic ring	~1000	1,3 disubstituted
Aromatic ring	~1000	1,3,5 trisubstituted
Aromatic ring	~860	1,4 disubstituted
CH ₃ umbrella mode	~1375	
CH ₃ and CH ₂ deformations	1410–1460	
>C=C<	~1650	
>C=C<	~1623	Ethylene
>C=O mixed with NH deformation	1620–1690	Amide I
>C=O	1710–1745	Changes for ketone, aldehyde, and ester
C≡C	2100–2300	
SH	2540–2600	
>CH ₂	2896 and 2954	Ethane
>CH ₂	2845 and 2880	Polyethylene
CH ₃	2870 and 2905	Polypropylene
R ₁ R ₂ R ₃ CH	2880–2890	Methine CH
CH	~2900	Cellulose
CH	~3015	Olefinic CH
CH	~3065	Aromatic CH
CH	3280–3340	Acetylenic CH
NH	3150–3340	Broadened and shifted by H-bonding
OH	3000–3600	Broadened and shifted by H-bonding

По спектру можно расшифровывать
атомную структуру молекул
(в сочетании с моделированием
аппаратом аналитической химии Gaussian, etc.)

Комбинационное рассеяние света (рамановское рассеяние)

Типичные сечения рассеяния КР-процесса: $10^{-30} - 10^{-25}$ см²/молек - **ОЧЕНЬ МАЛЫ!!!**

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

1. Применения КР-спектроскопии – идентификация молекул, структурный анализ, изучение симметрии колебаний вещества
2. Преимущества – сверхдетальная информация о молекулярных колебаниях, не требуется подготовки образца, неразрушающая методика
3. Недостаток – малое сечение рассеяния - необходимость интегрирования сигнала по огромному числу молекул, использование мощных лазеров
4. Недостаток - уязвимость метода к сильной флуоресценции объекта (решается выбором спектрального диапазона)
5. Малая чувствительность метода может частично компенсироваться резонансными условиями фотовозбуждения.
6. Эффект гигантского усиления рамановского рассеяния на наноструктурированных металлических поверхностях. Surface enhanced Raman scattering (SERS)
7. Режим вынужденного рамановского рассеяния способен радикально усилить эффект

Рамановское рассеяние

```
graph TD; A[Рамановское рассеяние] --> B[Идентификация химических веществ]; A --> C[Структурный анализ]; A --> D[Зондирование квазичастиц в твердом теле]; A --> E[Хим- и био-сенсоры]; A --> F[Оптическое усиление в оптоволоконных системах];
```

Идентификация
химических
веществ

Структурный анализ

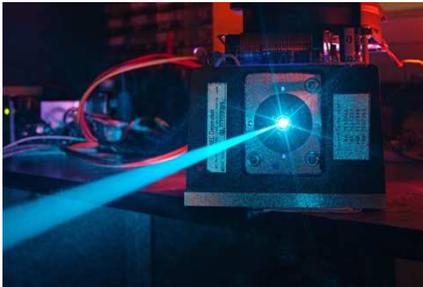
Зондирование
квазичастиц в
твердом теле

Хим- и био-
сенсоры

Оптическое усиление
в оптоволоконных системах

Аппаратное воплощение рамановского метода

Было в порядке вещей еще 20 лет назад



Мощные газовые лазеры

Тройной (фильтрующий) спектрометр
с охлаждающим детектором

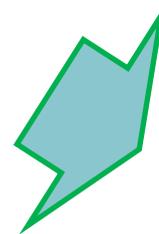
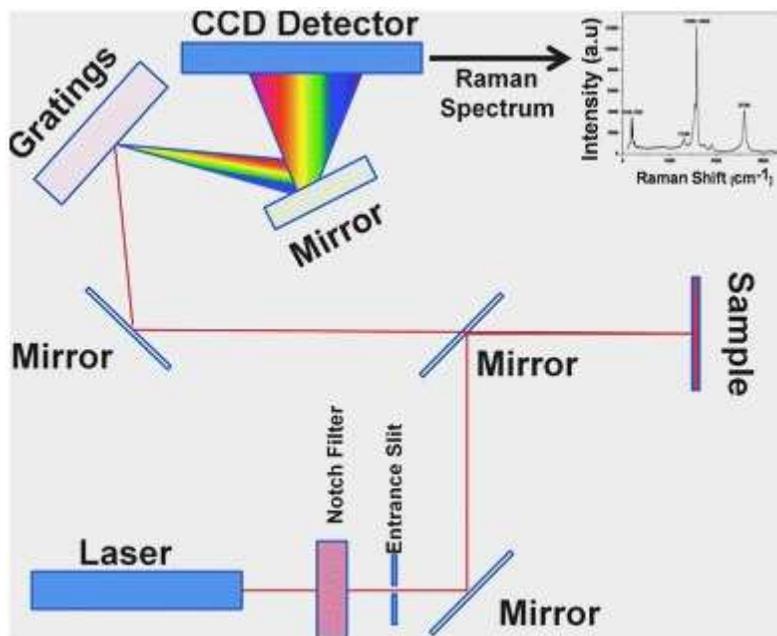
Настольный компьютер

Дорогие аналитические комплексы ~ 200'000 USD

Аппаратное воплощение рамановского метода

Миниатюризация позволила получить:

- Полупроводниковые одномодовые лазеры (весом несколько грамм)
- Оптические режекторные фильтры (ослабляют рэлеевский сигнал в 10^5 раз)
- Спектрометр с голографическими дифф. решетками
- Малошумные и высокочувствительные многоканальные фотодетекторы (4x1см)
- Сверхкомпактная электроника и смартфон вместо ПК



Spectrometer
inside



Hand-held Raman



Raman
microscope

Создание рамановских приборов и методик

Создан на базе ИФТТ РАН (г.Черноголовка)

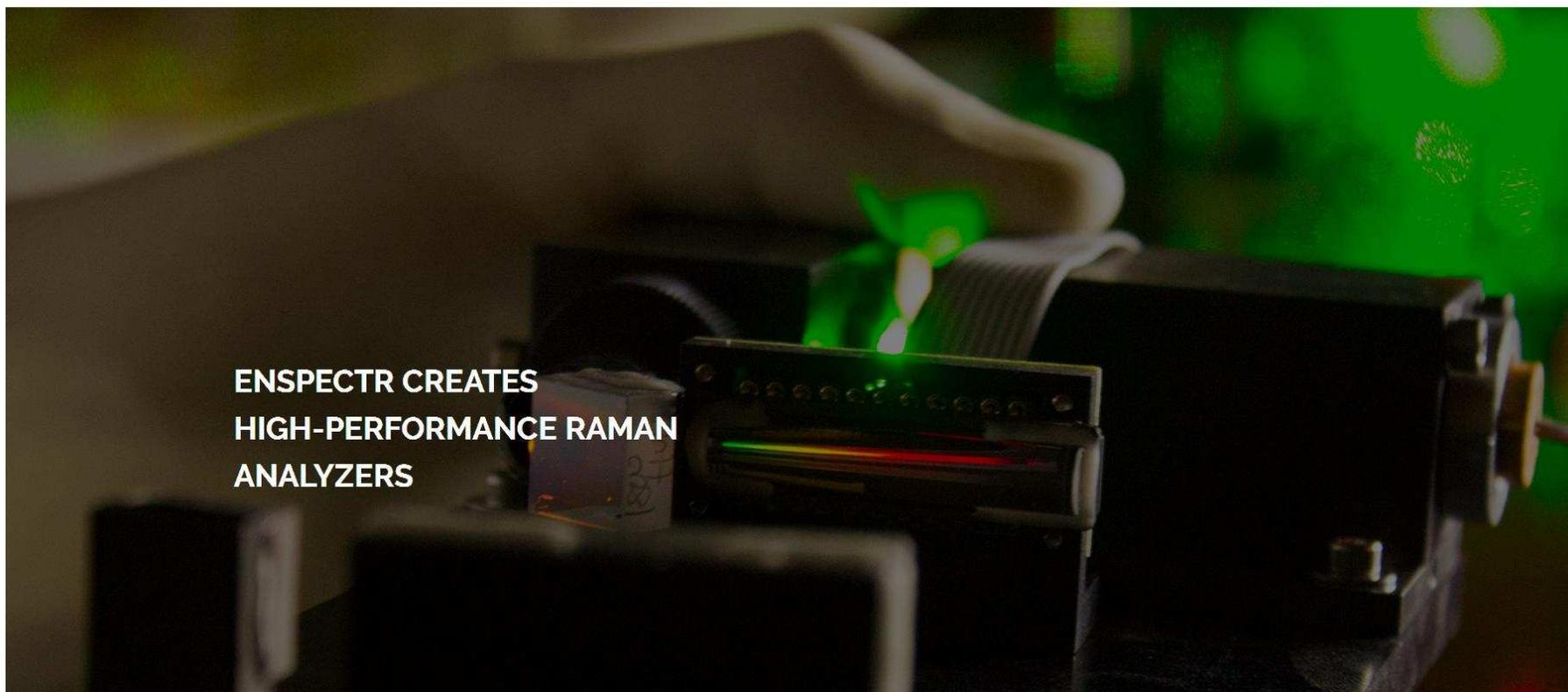
Enspectr
Enhanced Spectrometry



RANMICS



Sk
СКОЛКОВО

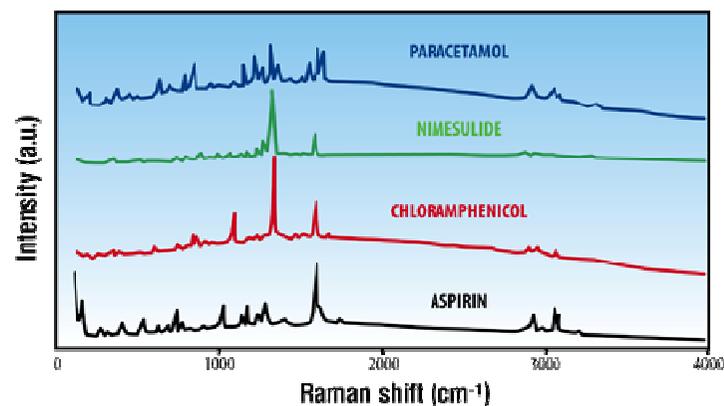


Приборы EnSpectr

- Портативные
- Рамановские микроскопы
- С оптоволоконным зондом
- Длины волн лазера 365нм – 1064нм

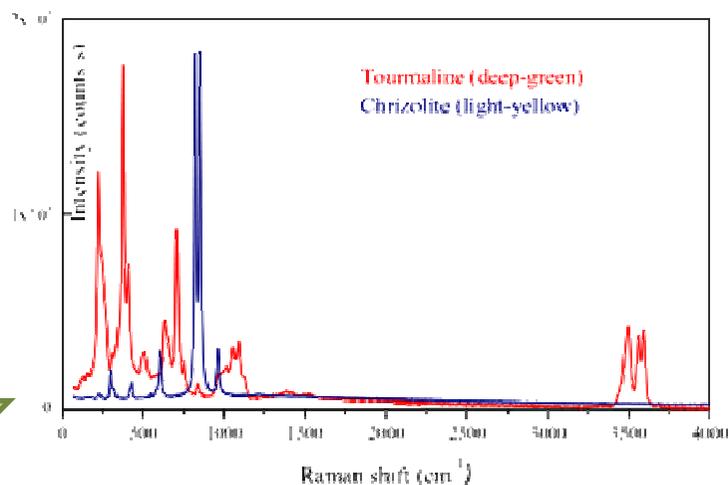


Фармацевтика



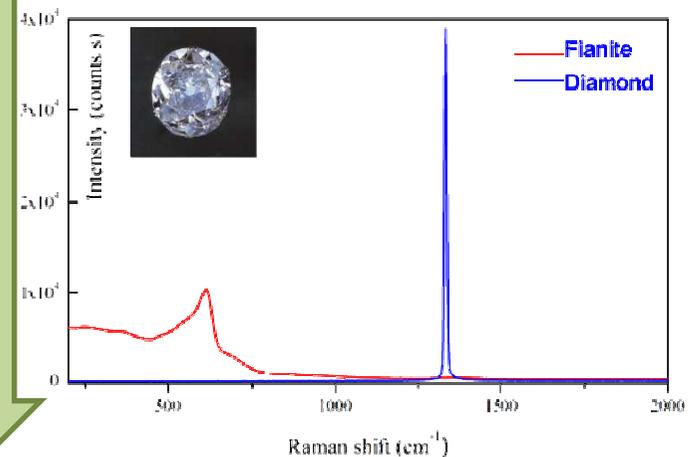
- ❑ **Анализ** содержимого таблеток, капсул и жидкостей **сквозь упаковку**
- ❑ Определение компонентов сложносоставных веществ
- ❑ Определение **контрафактного** фармацевтического материала
- ❑ Изучение фармацевтических **полиморфов** и их классификация
- ❑ Автоматический **контроль фармацевтических препаратов**
- ❑ Исследование и **контроль** процессов **высушивания, покрытия и смешивания**
- ❑ **Изучение** процессов **растворения**

Геология



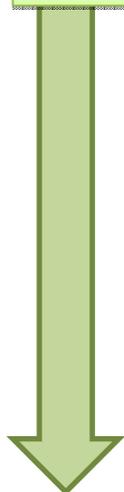
- ❑ Неинвазивная **идентификация геологических материалов**
- ❑ Исследование **минералов и их происхождения**
- ❑ **Идентификация минералов и драгоценных камней**

Геммология



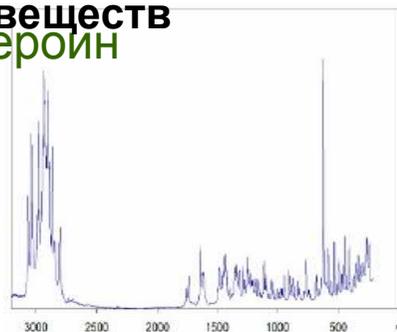
- ❑ Дифференциация **натуральных и синтетических камней**
- ❑ **Определение изоморфов и подвидов**
- ❑ **Исследование примесей в камнях**

Криминалистика / Судебная экспертиза



- Криминалистическое исследование тканей, красок, чернил, волос и т.д.
- Определение токсических веществ
- Определение наркотических

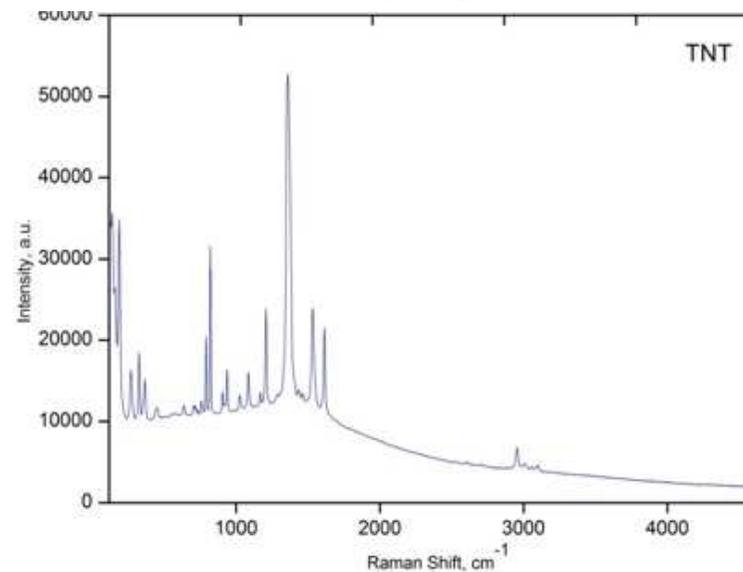
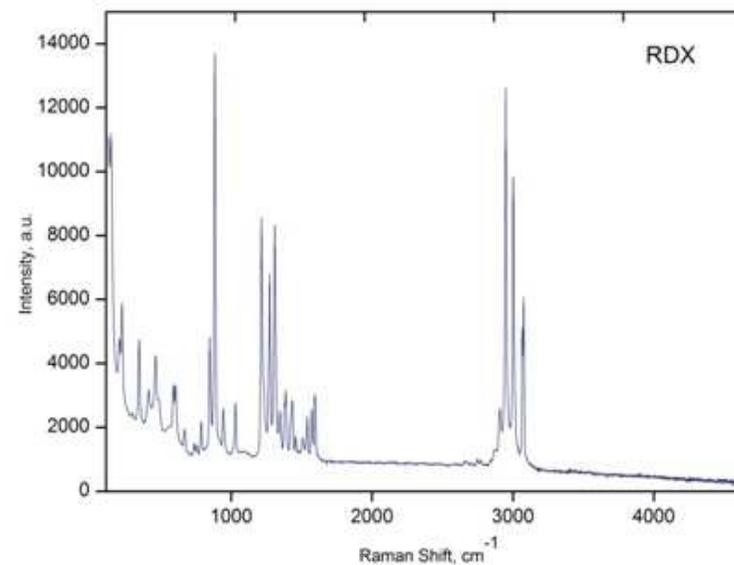
Героин



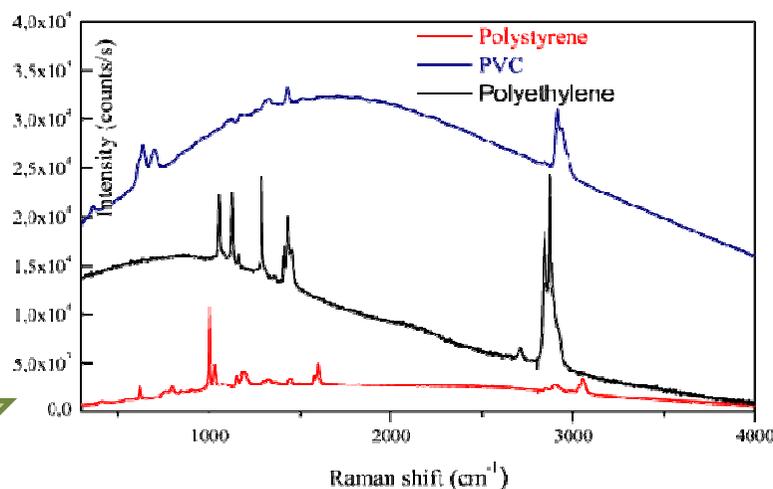
Кокаин



Идентификация взрывчатых веществ

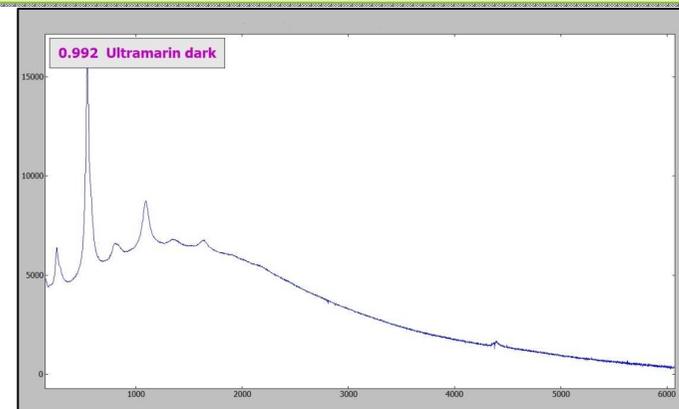


Химическая индустрия



- ❑ Входной и выходной контроль материалов
- ❑ Определение и изучение физических и химических свойств полимеров
- ❑ Идентификация нефтепродуктов
- ❑ Определение резин, химических материалов и т. д.

Искусство и реставрация



- ❑ Неинвазивный метод исследования красок
- ❑ Археометрическое изучение античных гончарных изделий
- ❑ Идентификация предметов искусства

Структурный анализ

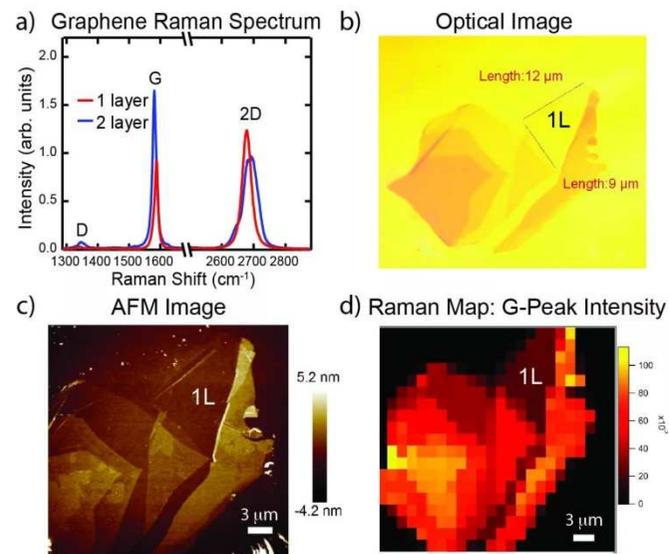
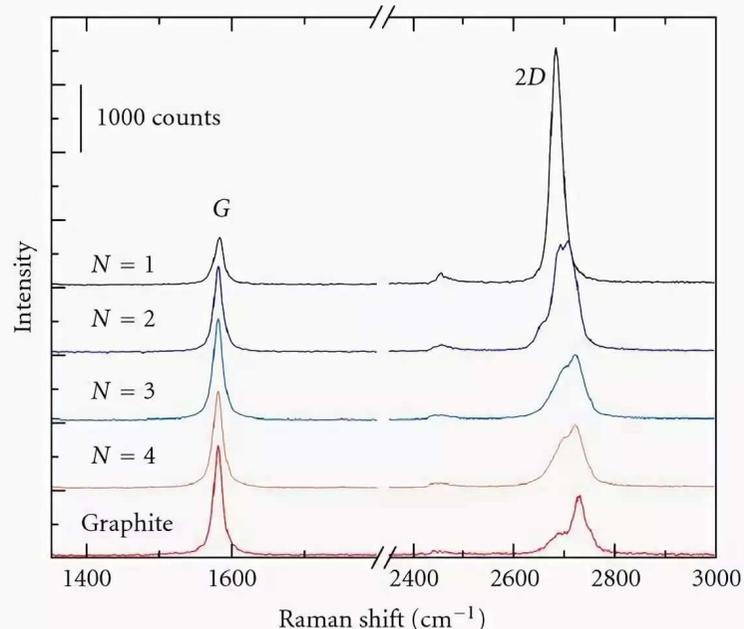
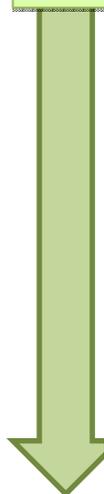
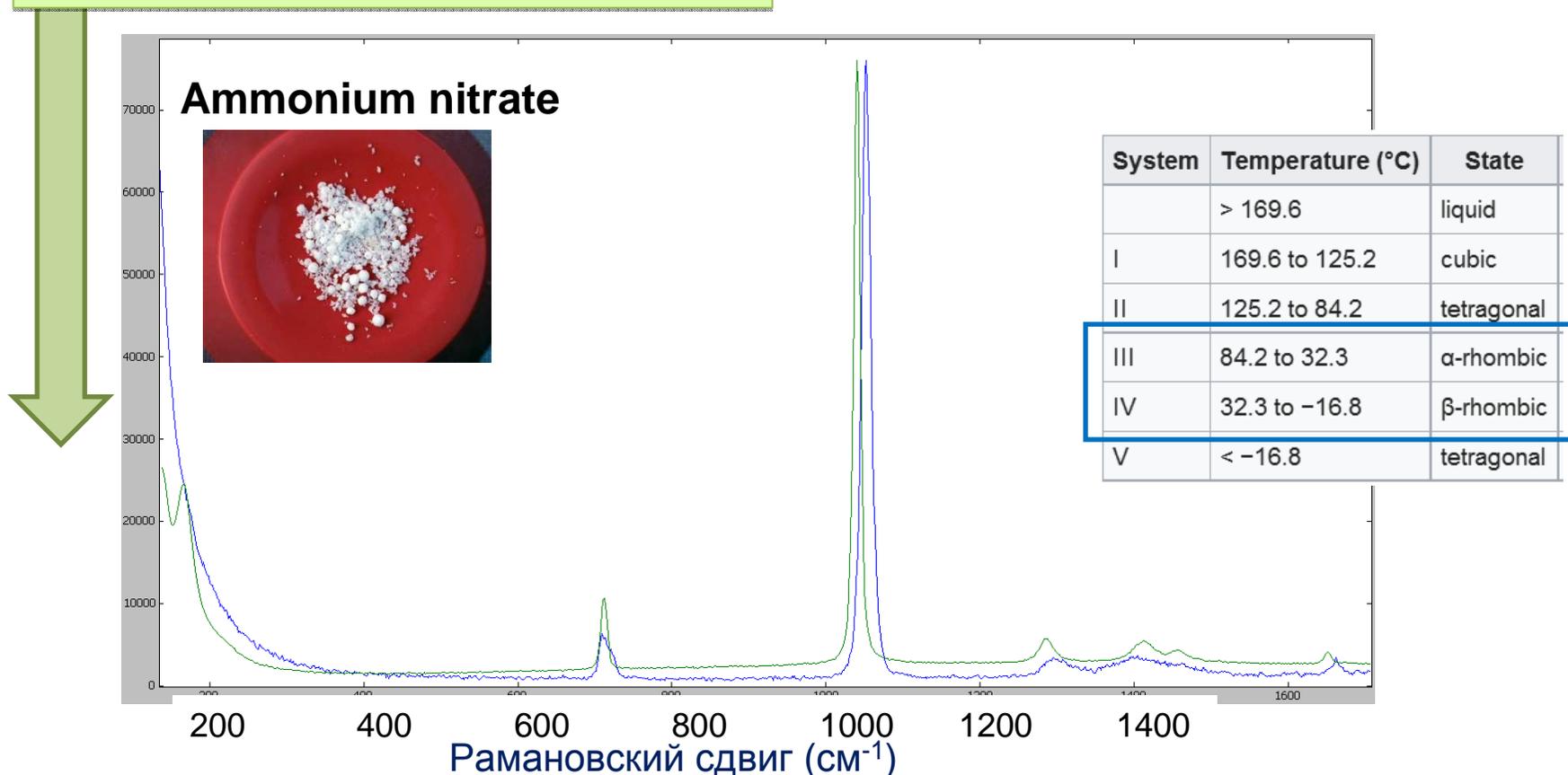


Figure 2: Graphene Raman spectrum (a). Optical image (b), AFM image (c), and G-peak Intensity map (d) of the same graphene sample.

- ❑ Для полупроводниковой науки
- ❑ Определение параметров слоистых материалов (графен, дихалькогениды, ...)

Структурный анализ (второй пример)

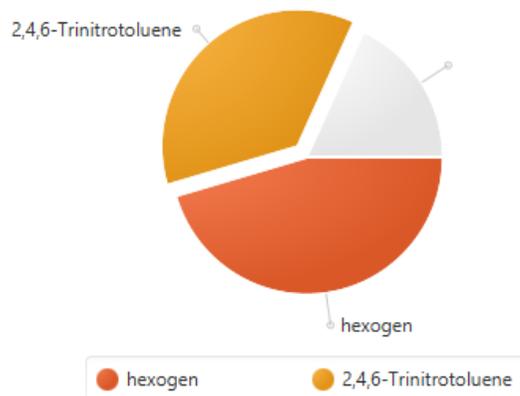
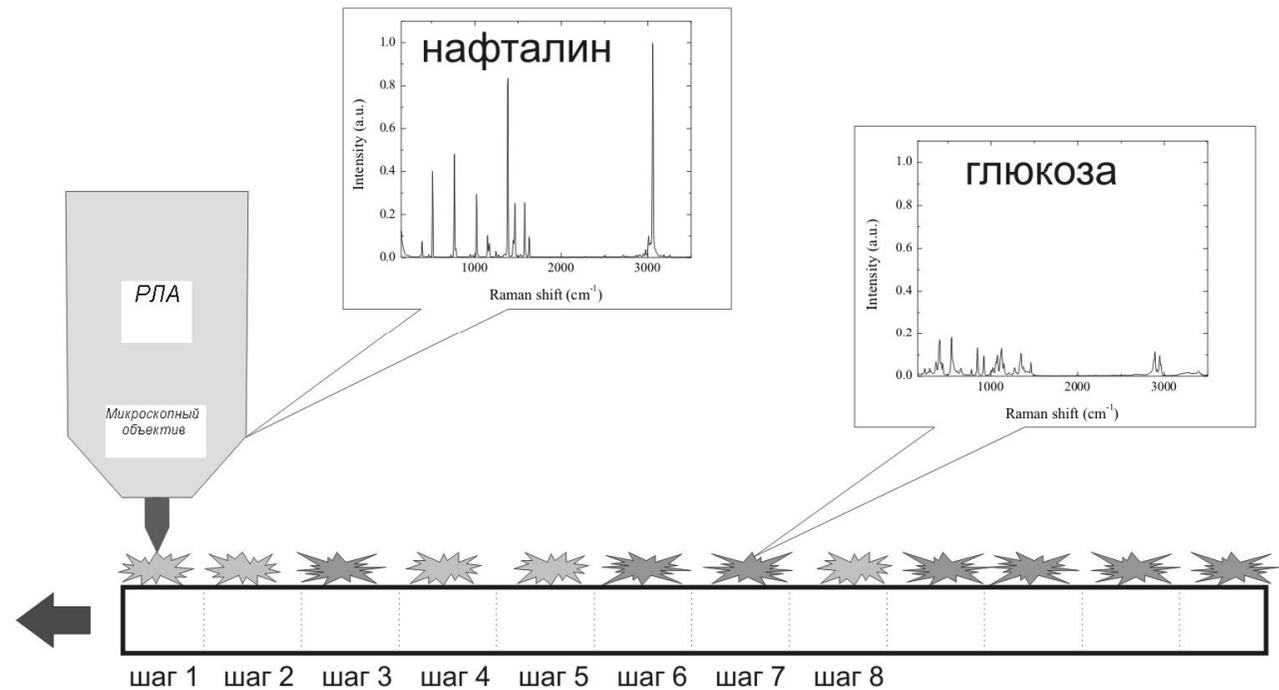


- Анализ фазовых превращений в жидкостях и ТТ
- Установление типа кристаллической решетки (опираясь на теорию групп)
- Различение конформационных, конфигурационных, даже оптических изомеров многоатомных молекул

Кое-какие инновации в Рамановской спектроскопии

Распознавание сыпучих смесей

«твердотельный хроматограф»

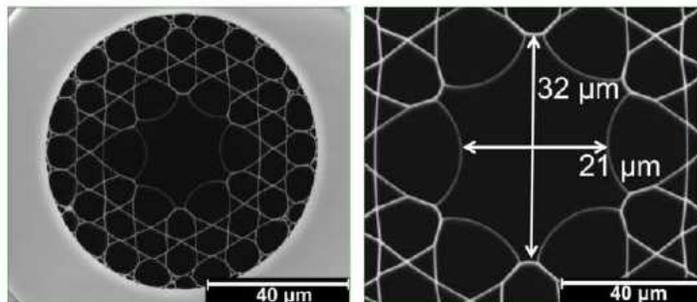
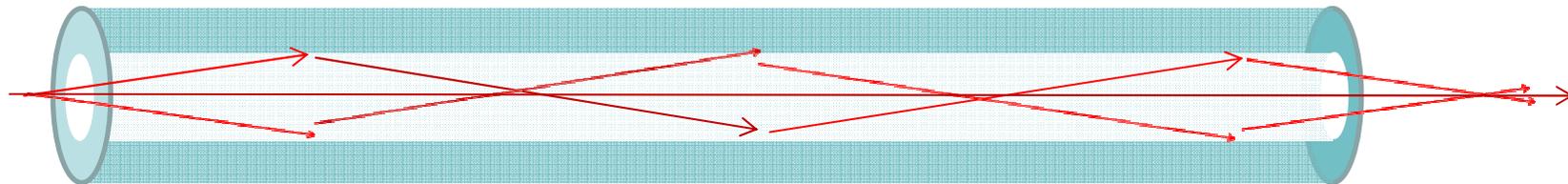


Обсчет и построение
гистограммы результатов сканирования

Когда вещества становится недостаточно. ГАЗЫ

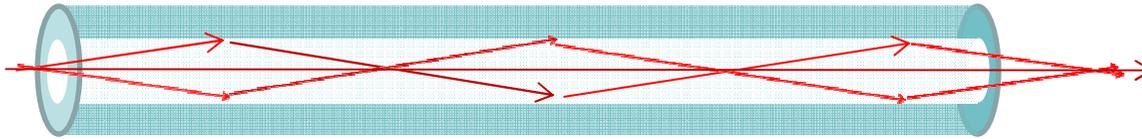
- Плотность газов почти на 3 порядка меньше плотности жидкостей
- Чувствительности раман-спектрометров едва хватает на детектирование линий воздуха, а примеси неразличимы

Hollow-core photonic crystal fiber

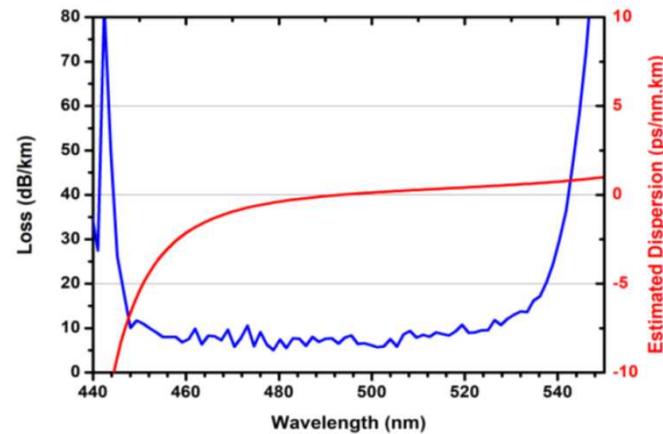
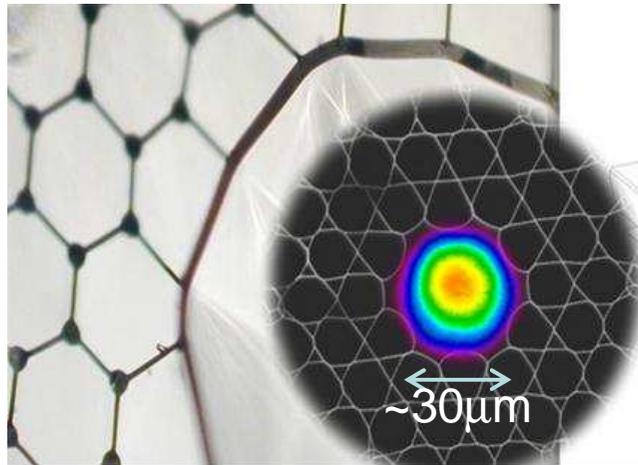


- Вытягиваются стандартным методом из массива полых кварцевых трубочек

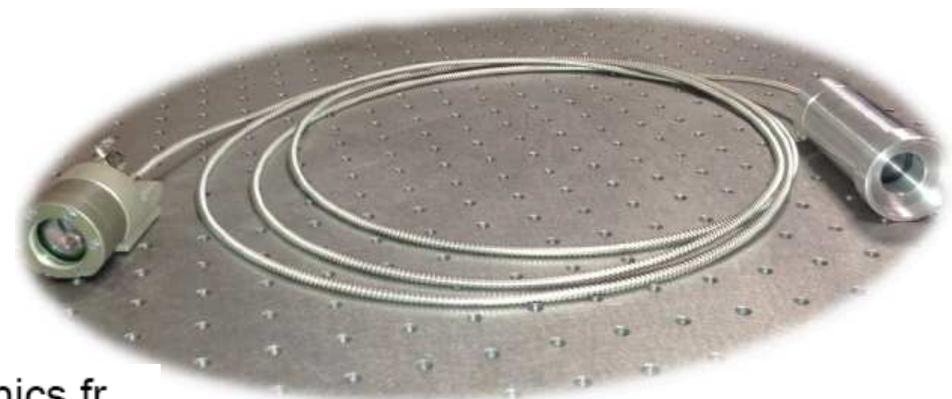
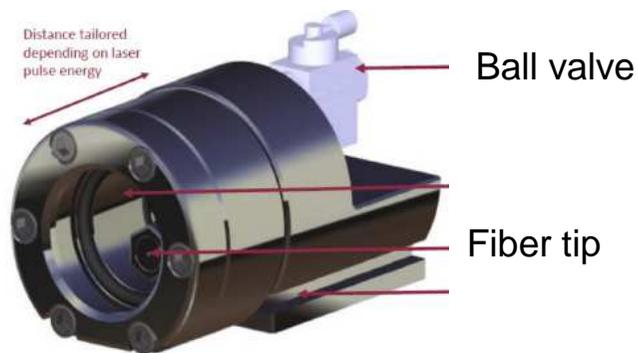
Когда вещества становится недостаточно. ГАЗЫ



Hollow-core photonic crystal fiber

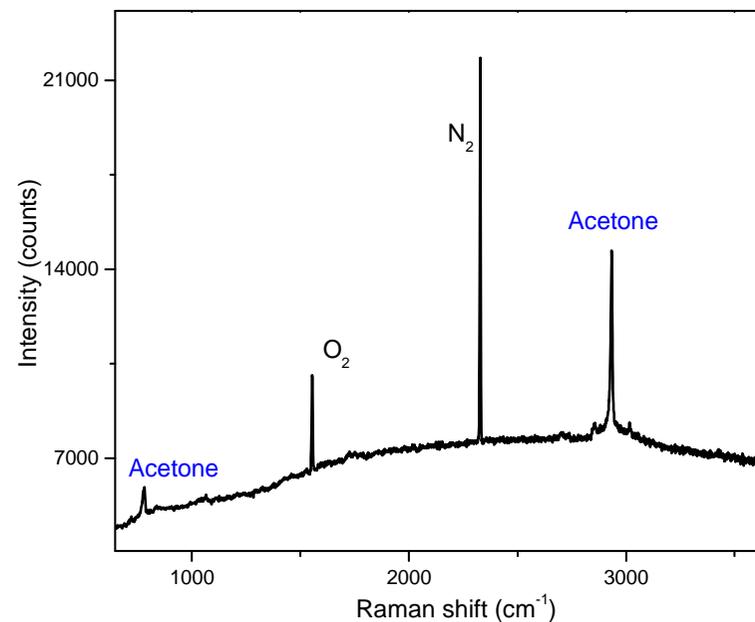
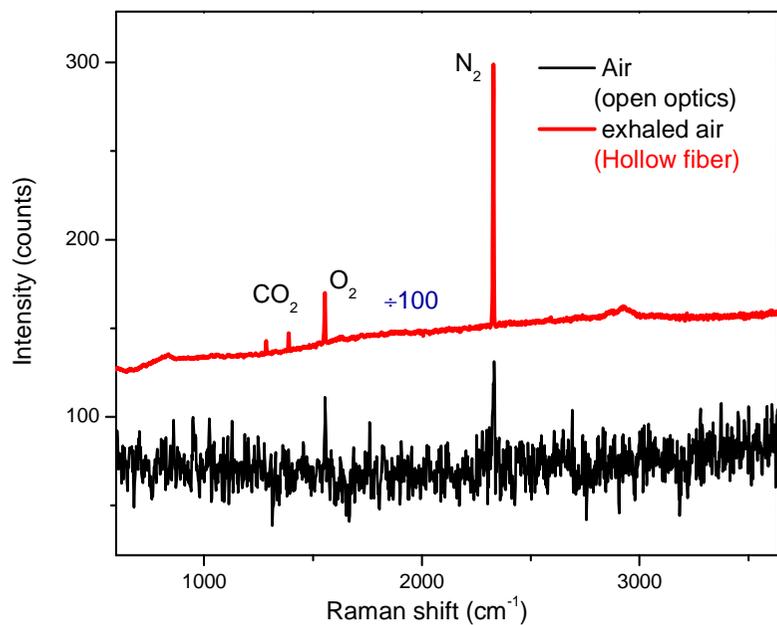
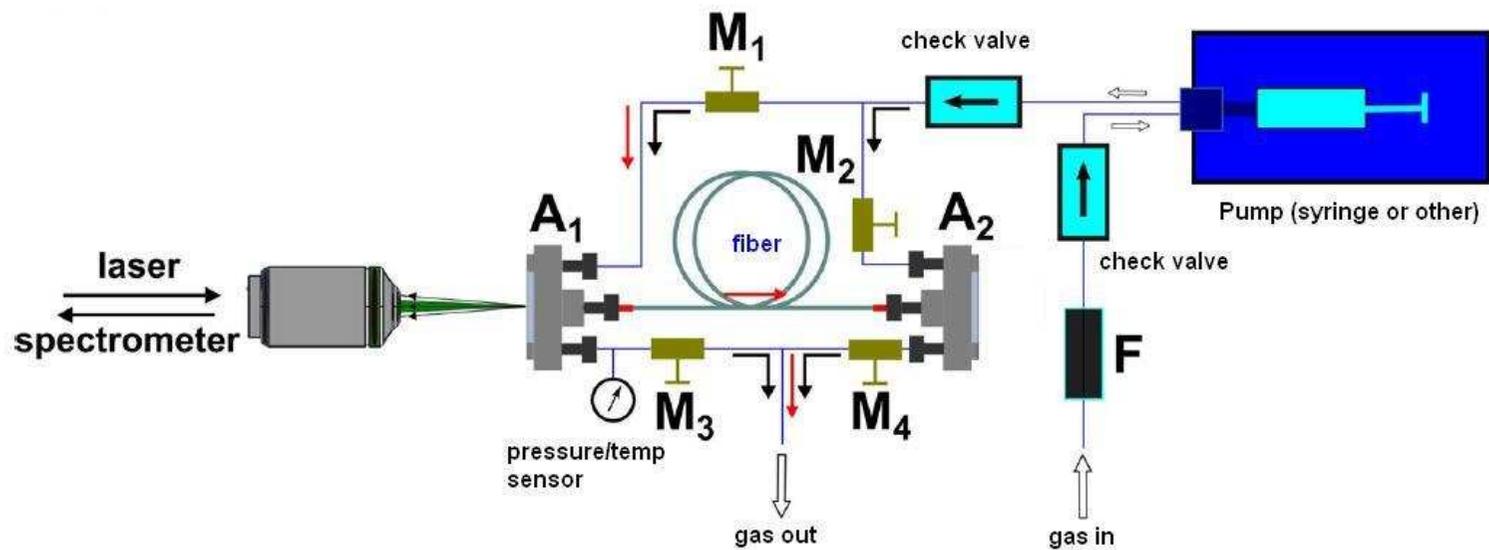


Typical attenuation and dispersion



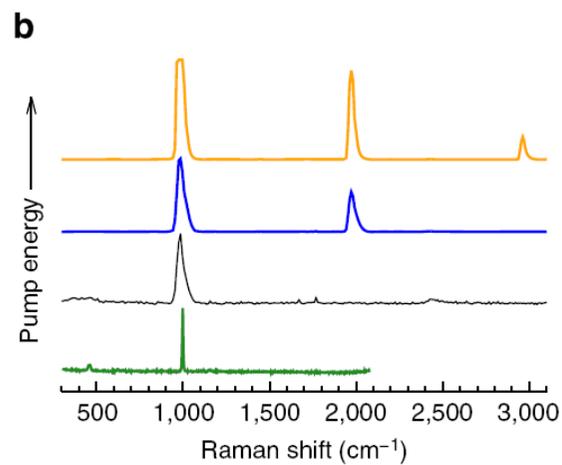
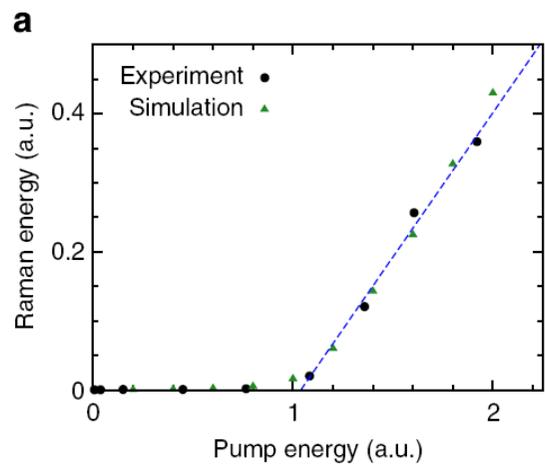
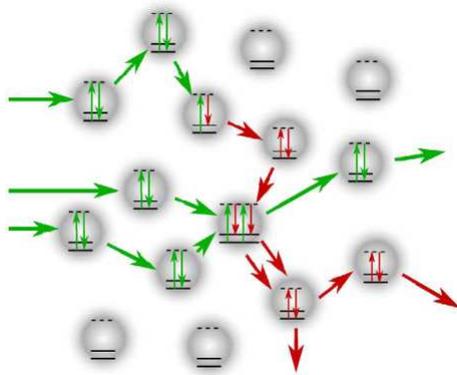
www.glophotronics.fr
contact@glophotronics.fr

Когда вещества становится недостаточно. ГАЗЫ

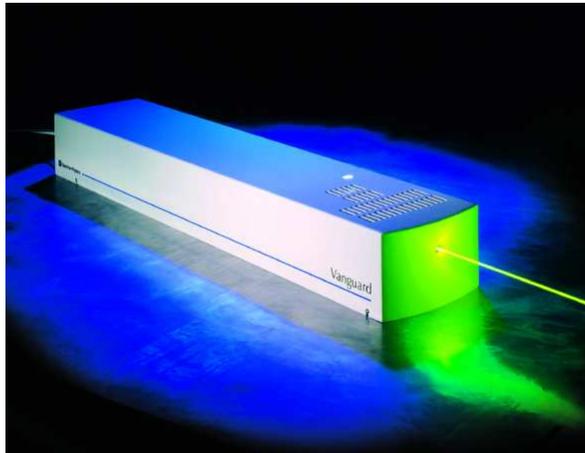


Stimulated scattering. Random Raman Lasing

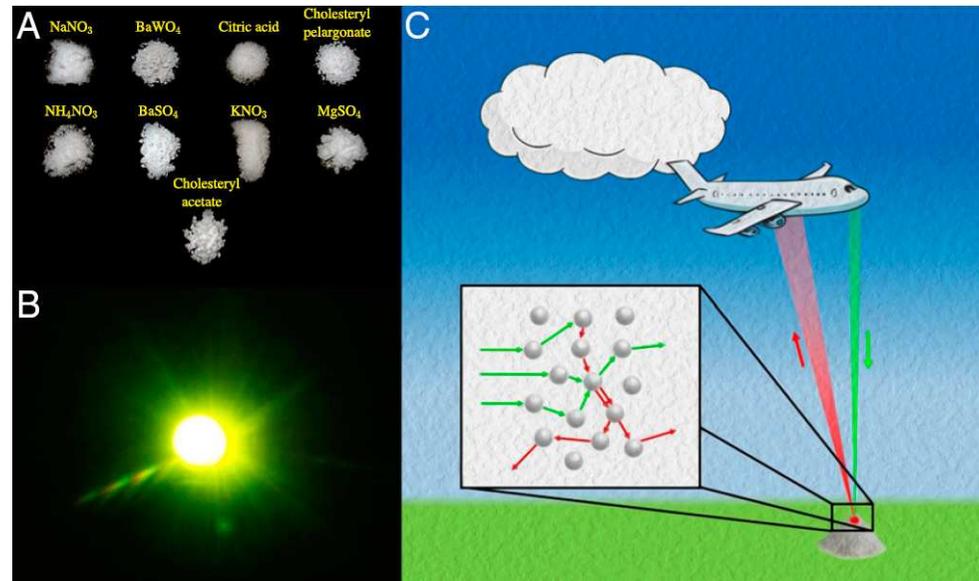
Стимулированное рамановское рассеяние $I_{Stokes} \propto I_0 (N(I_0) + 1)$



Stimulated scattering. Random Raman Lasing



- Мощные импульсные лазеры
- Параметры цуга: 250mJ in 8ns
- Time-resolved detection
- SRS был детектирован на расстоянии ~400m !



Single-shot stand-off chemical identification of powders using random Raman lasing

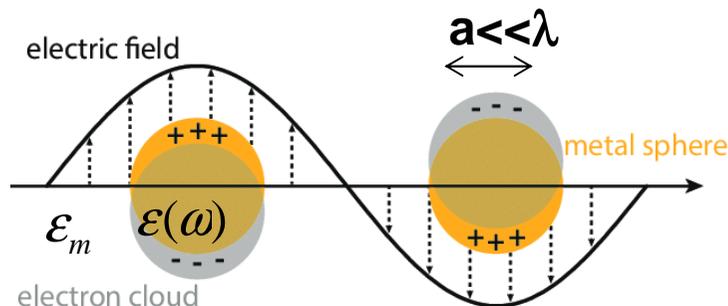
Brett H. Hokr^a, Joel N. Bixler^{a,b}, Gary D. Noojin^c, Robert J. Thomas^b, Benjamin A. Rockwell^b, Vladislav V. Yakovlev^a, and Marlan O. Scully^{a,d,e,1}

Эффект Surface-enhanced Raman Scattering (SERS)

Применения в хим-био-сенсорах

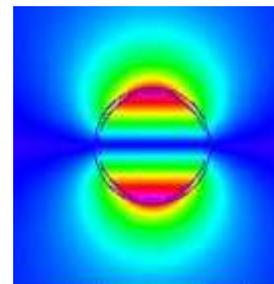
Локализованные плазмоны в металлических наночастицах

Квазистатистический предел:



$$\Phi_{\text{in}} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad \text{- Однородное поле}$$

$$\Phi_{\text{out}} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2}$$



Наведенный дипольный
- момент сферы
может иметь резонанс!

$$\mathbf{E}_{\text{in}} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0$$

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{\varepsilon_m r^3}$$

, где

$$p = \varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$$

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m$$

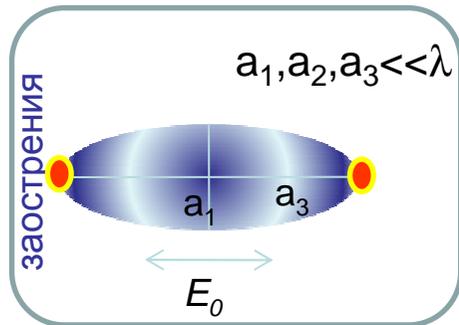
Условие резонанса локализованного поверхностного плазмона
(условие Фрëлиха)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}$$

- Для металлов условие резонанса НАЙДЕТСЯ!

Добротность резонанса определяется величиной: $\text{Im} \varepsilon(\omega) \ll 1$ (Ag, Au, Pt, Al...)

Локализованные плазмоны в эллипсоиде



$$\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_2^2} + \frac{z^2}{a_3^2} = 1$$

[Bohren and Huffman, 1983]
Ландау-Лифшиц, т.8 параграфы 4 и 8

Поляризуемости по главным осям:

$$\alpha_i = a_1 a_2 a_3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)}$$

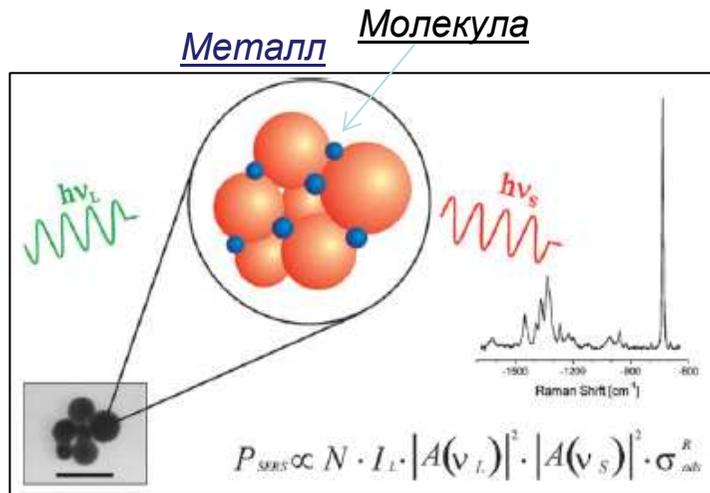
Для любого эллипсоида $L_1 + L_2 + L_3 = 1$, причем меньшей оси соответствует больший фактор L

Например, для вытянутого эллипсоида вращения с отношением полуосей $a_3/a_1 = 3$ продольный деполяризующий фактор равен $L_3 \sim 1/9$

Резонансная частота смещается в красную область: $\varepsilon_m + \frac{1}{9}(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m) = 0$, $\omega \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 8\varepsilon_m}}$

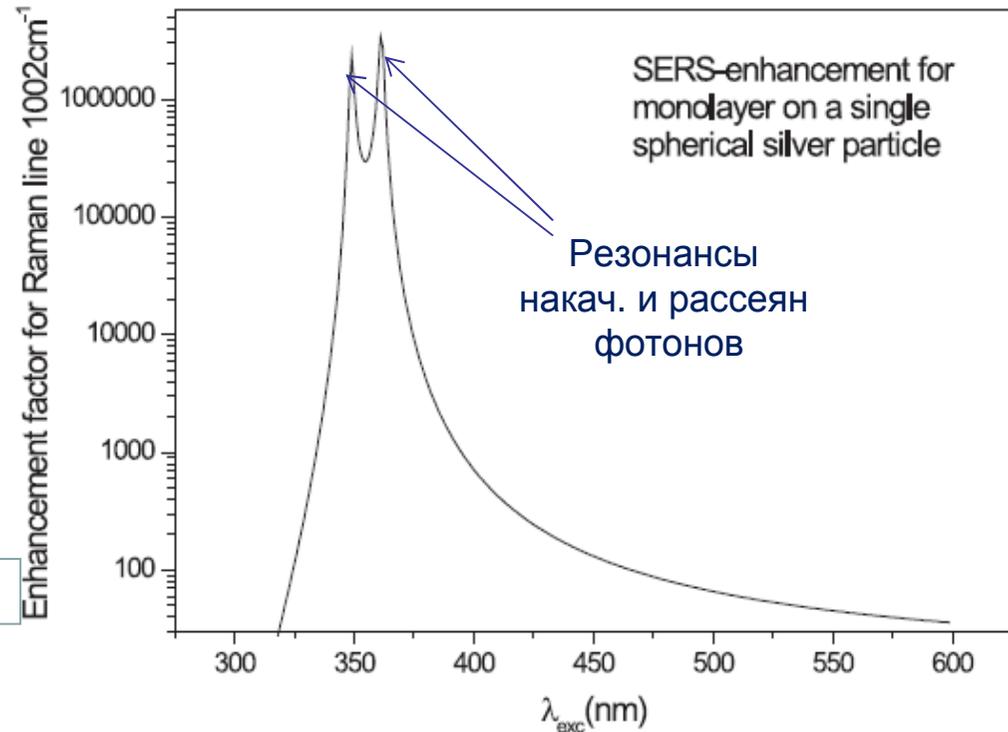
Наблюдается сгущение силовых линий электр. поля вблизи острых полюсов (эффект громоотвода)

Усиление оптического отклика молекул на мет.наночастицах



* Martin Moskovits, Rev.Mod.Phys 57, 783 (1985)

Масштаб усиления Ag-наносферы:



Наночастицы действуют как **антенны**, фокусирующие ЭМ-поле **вблизи поверхности** за счет резонансного возбуждения **локализованных поверхностных плазмонов**



Усиление оптической накачки

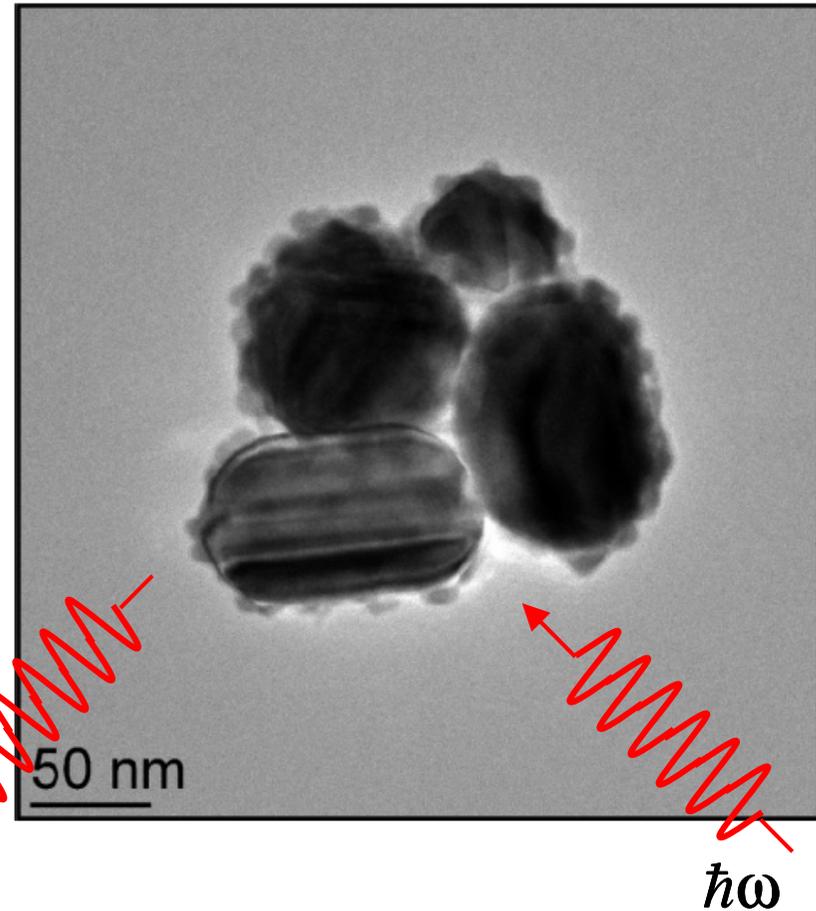
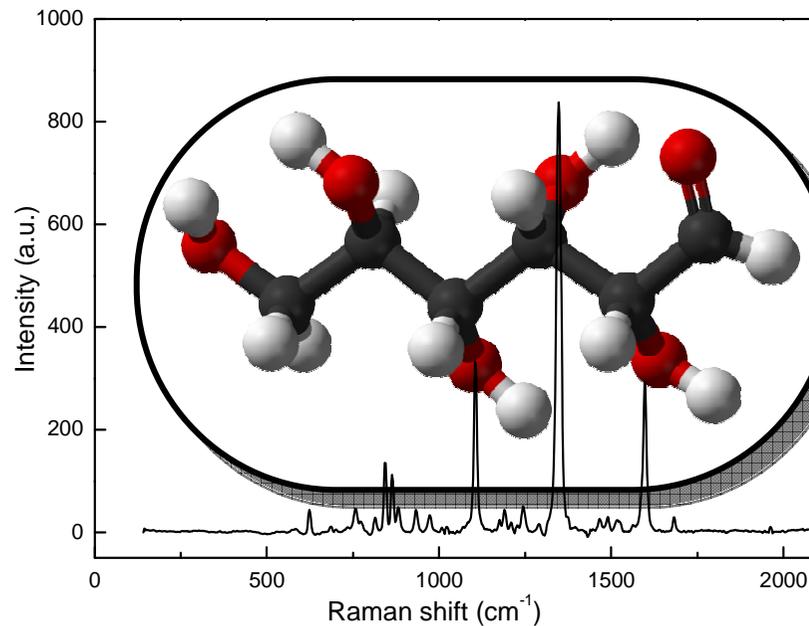
×

Усиление вторичного излучения

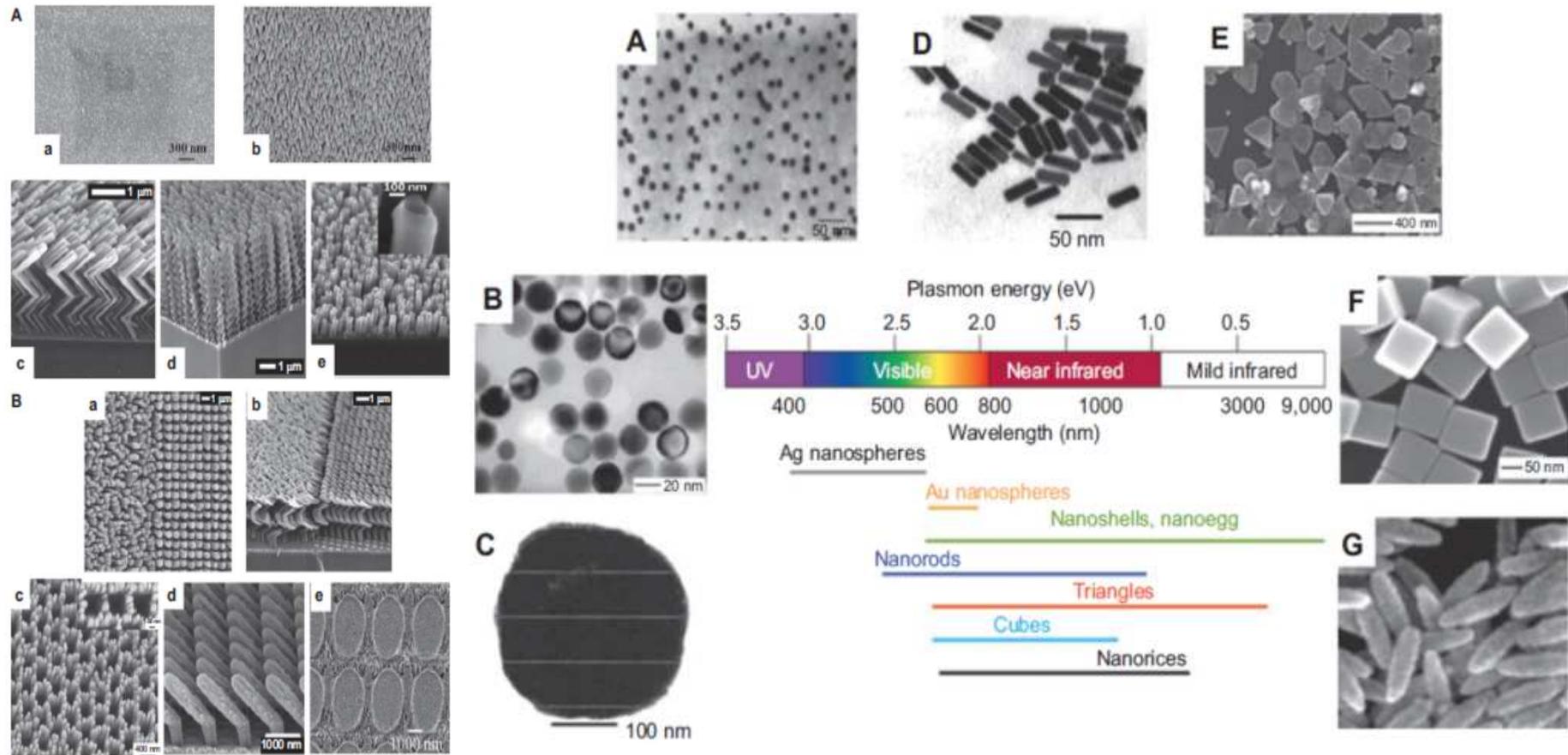
Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)

Signal enhancement on metallic nanoclusters is about $K \sim 10^{14}$ (single-molecule detection)

Special “Hot-spots” for enhancement



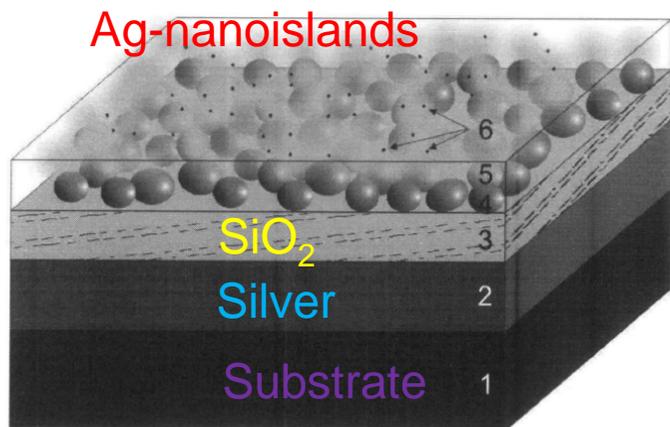
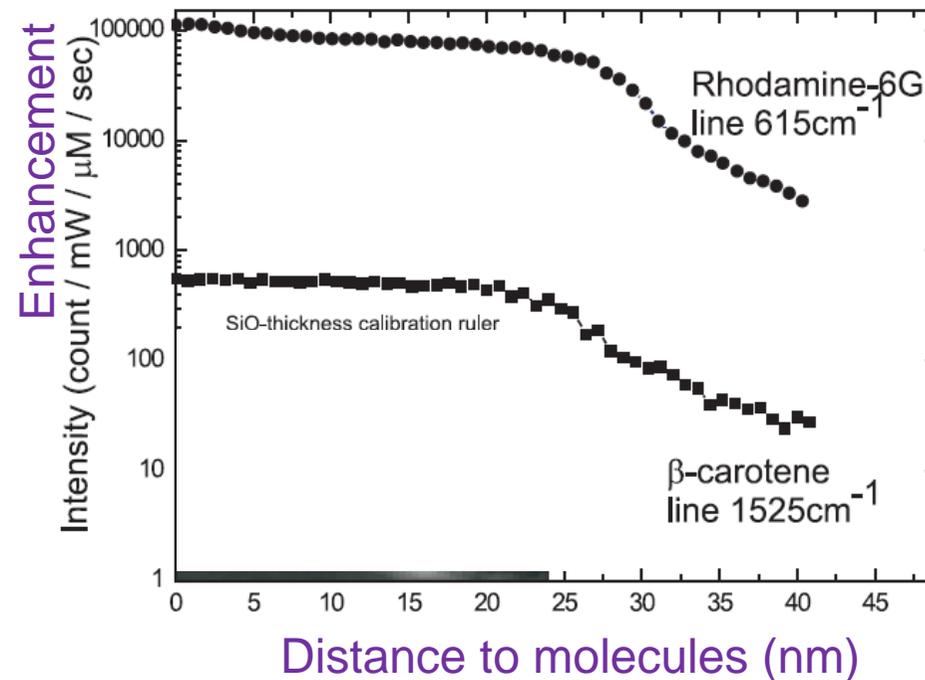
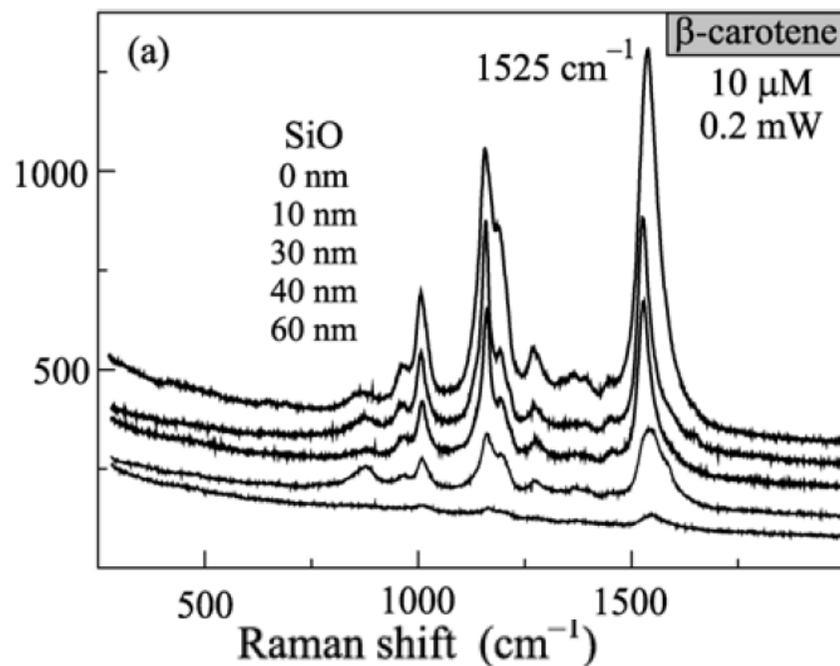
SERS - agents



Surbhi Lal, Stephan Link, Naomi J. Halas. Nature Photonics, 1, 641-648 (2007)

**МНОГООБЕЩАЮЩЕЕ УСИЛЕНИЕ – 10^6 - 10^{12}
НО ОНО БЫСТРО ПАДАЕТ С РАССТОЯНИЕМ ДО МОЛЕКУЛ!**

SERS-подложка с дальнодействием ~30нм

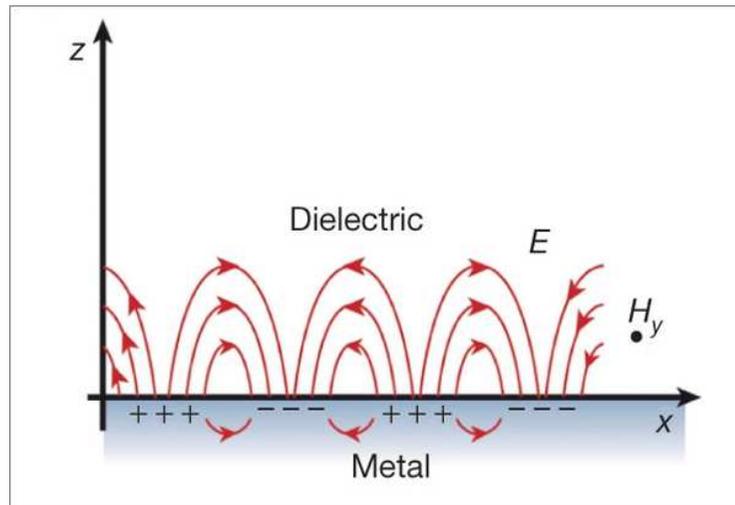


Патент на изобретение

RU⁽¹¹⁾ 2 543 691⁽¹³⁾ C2

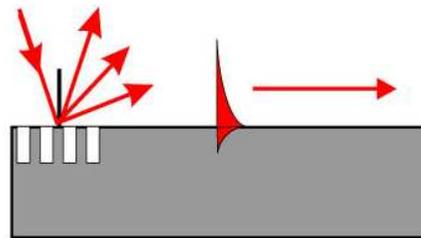
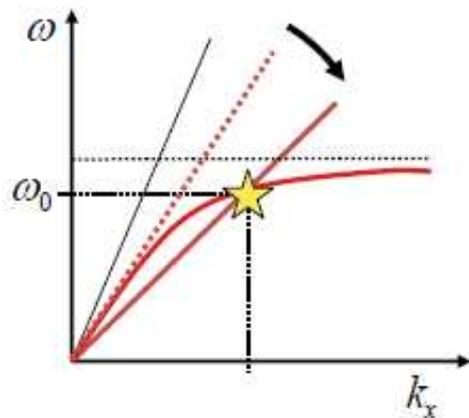
Кукушкин Владимир Игоревич (RU),
Ваньков Александр Борисович (RU),
Кукушкин Игорь Владимирович (RU)

Поверхностные плазмонные-поляритоны (ППП)

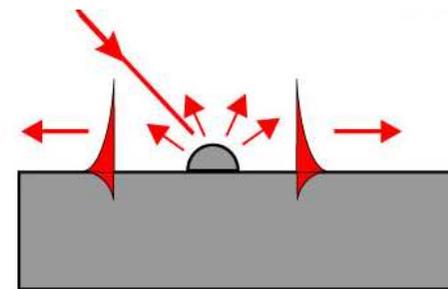


$$k_{spp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d + \epsilon_m(\omega)}} > k_0.$$

Требование выполнения **ЗСИ** делает невозможным возбуждение поверхностного плазмона обычными фотонами. Поэтому применяют специальные методы возбуждения ППП



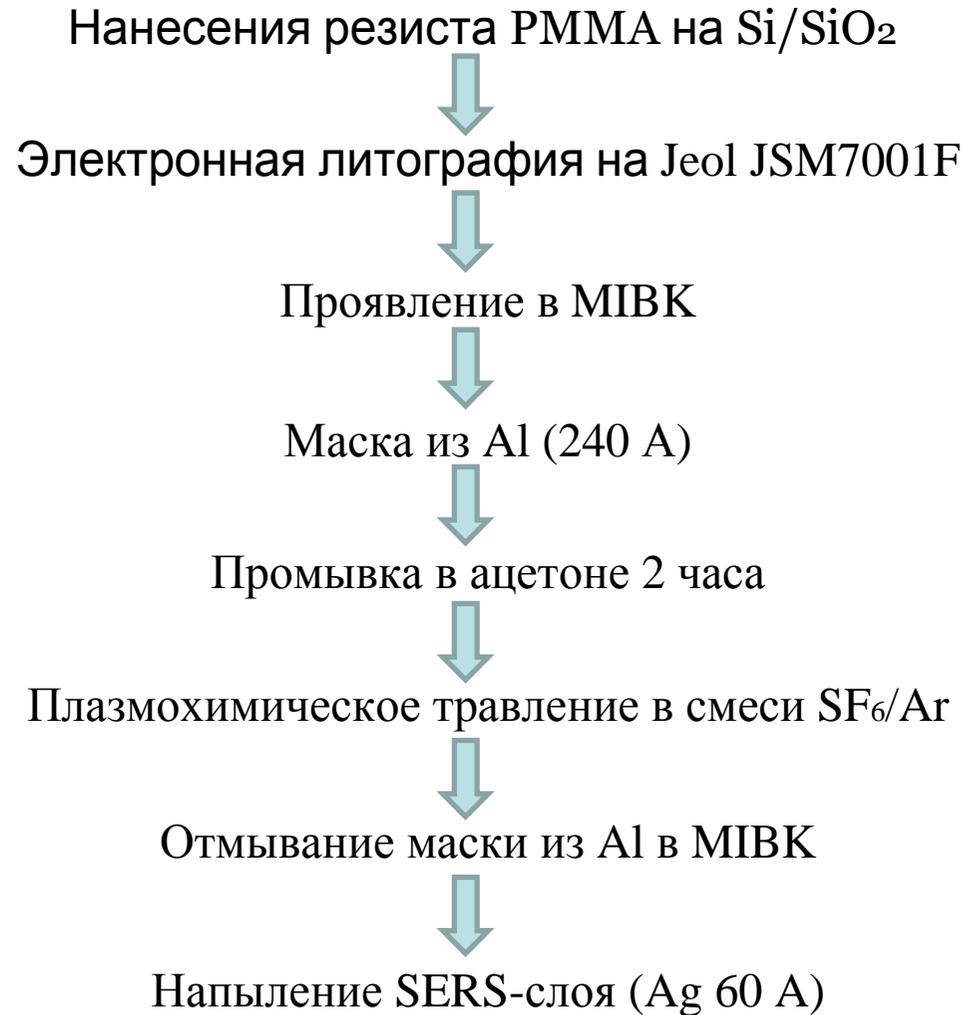
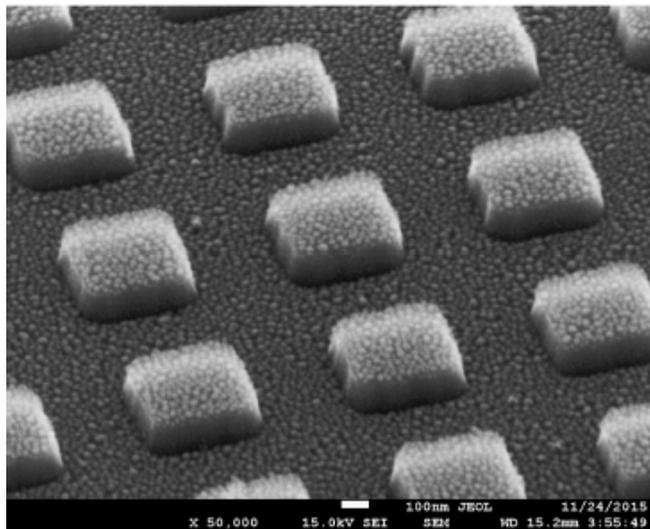
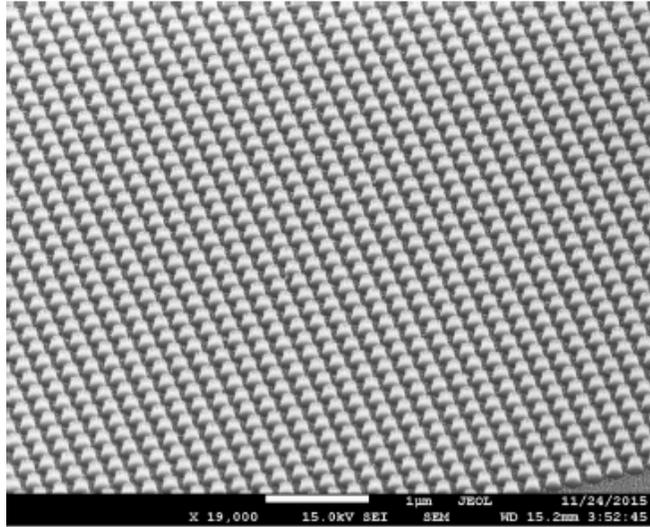
$$k_0 \sqrt{\epsilon_d} \sin \theta = k_{spp} + n_1 G_x + n_2 G_y,$$



$$k_0 \sqrt{\epsilon_d} \sin \theta = k_{spp} \pm \Delta k_x,$$

Комбинированный плазмон-диэлектрический резонанс

Фотонный кристалл помогает сузить спектральный профиль усиления SERS !

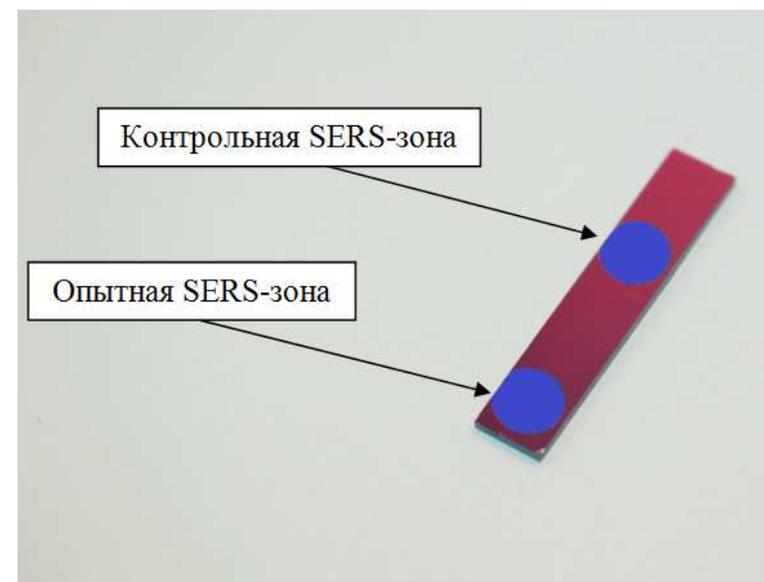


ПРИБОР детектирования SERS-сигнала с хим-био-объектов



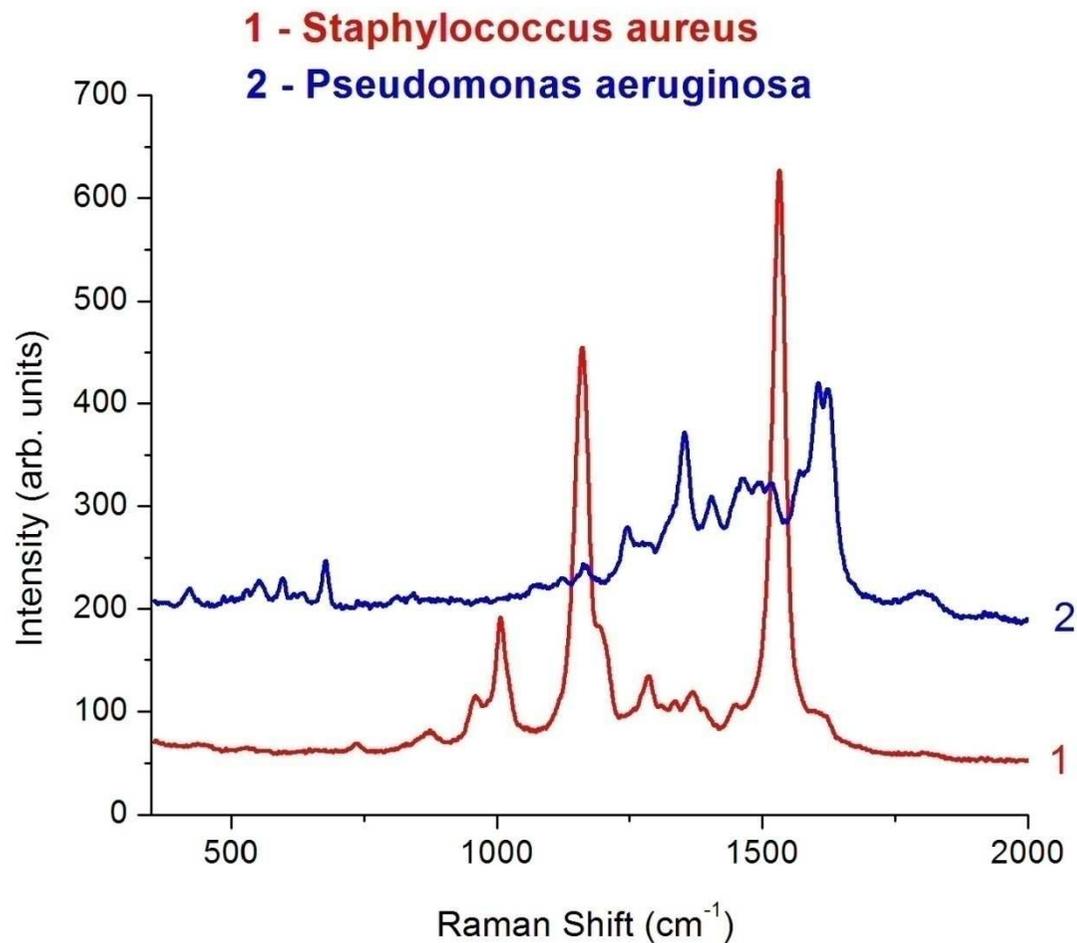
EnSpectr
Enhanced Spectrometry

г.Черноголовка, Московская обл.
На базе ИФТТ РАН



Детектирование химических молекул и макромолекул

«Label-free» идентификация микроорганизмов на основе эффекта гигантского рамановского рассеяния света



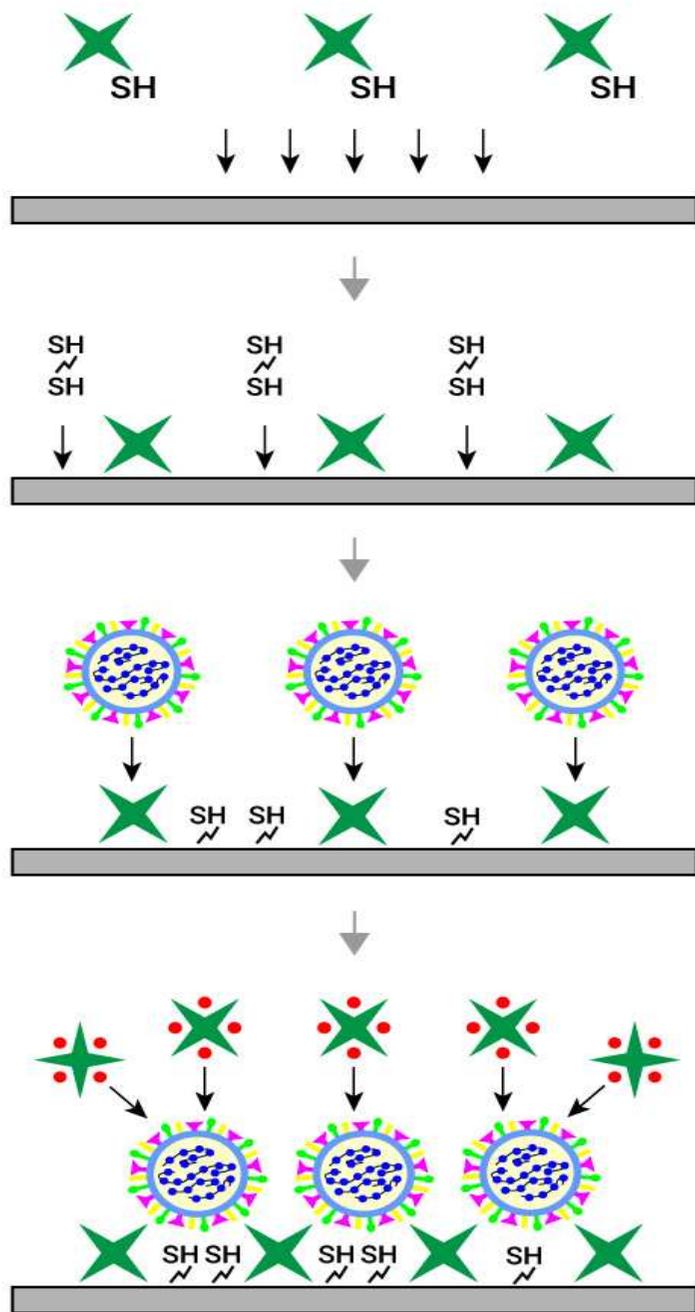


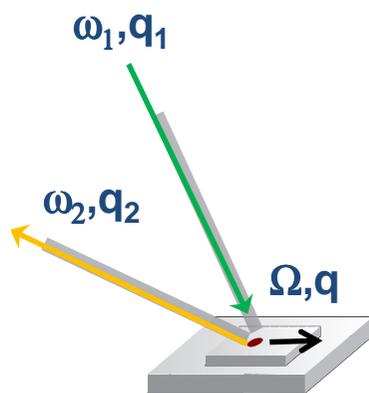
Схема эксперимента по детектированию вируса гриппа:

- 1) иммобилизация первичных аптамеров на SERS-сенсоре;
- 2) инаktivация поверхности;
- 3) иммобилизация вирусных частиц;
- 4) окрашивание вирусных частиц вторичными аптамерами с SERS-активной меткой.
- 5) Измерение спектра SERS-метки

Для самых стойких:

**Рамановское рассеяние как
зонд квазичастиц в твердом теле**

КР в кристаллах



ЗСЭ, ЗСИ:

$$\omega_1 = \omega_2 + \Omega, \quad \mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 + \mathbf{q} \quad - \text{Стоксов процесс}$$

$$\omega_1 + \Omega = \omega_2, \quad \mathbf{q}_1 + \mathbf{q} = \mathbf{q}_2 \quad - \text{Антистоксов процесс}$$

$$q \in 0 \dots 3 \times 10^5 \text{ см}^{-1} \quad - \text{для видимого ЭМ-диапазона}$$

$$|\delta\chi(q, \Omega)|_{Stokes}^2 \propto \langle \Psi_{final}^{phonon} | \hat{a}_q \hat{a}_q^+ \Psi_{init}^{phonon} \rangle \propto (N_q + 1)$$

Стоксов процесс (есть всегда)

$$|\delta\chi(q, \Omega)|_{A-Stokes}^2 \propto \langle \Psi_{final}^{phonon} | \hat{a}_q^+ \hat{a}_q \Psi_{init}^{phonon} \rangle \propto N_q \propto \frac{1}{e^{\hbar\Omega/kT} - 1} \quad - \text{Антистоксов только при наличии квазичастиц}$$

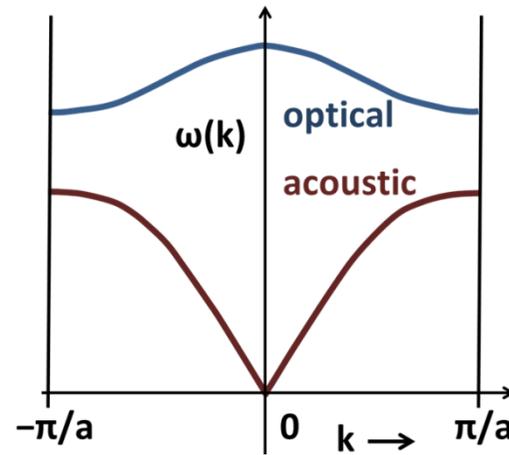
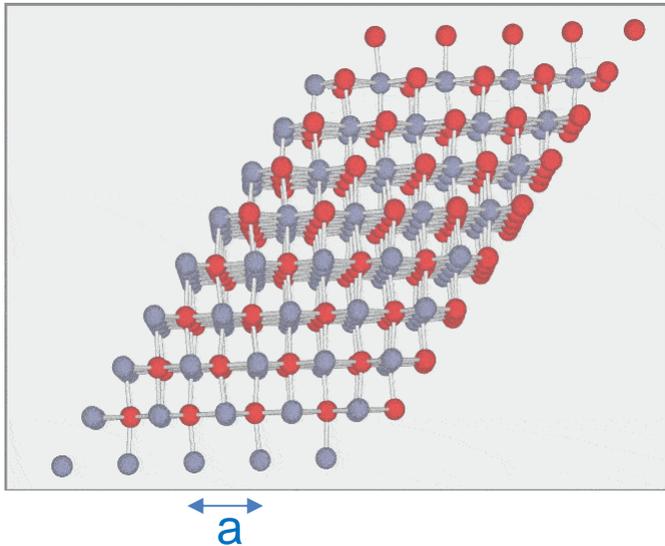
мало при $k_B T \ll \hbar\Omega$

Изучают рассеяние на *фононах*(опт., акуст.), *плазмонах*, *магнонах*, *межподзонных возбуждениях*, *магнитоэкситонах* и проч.



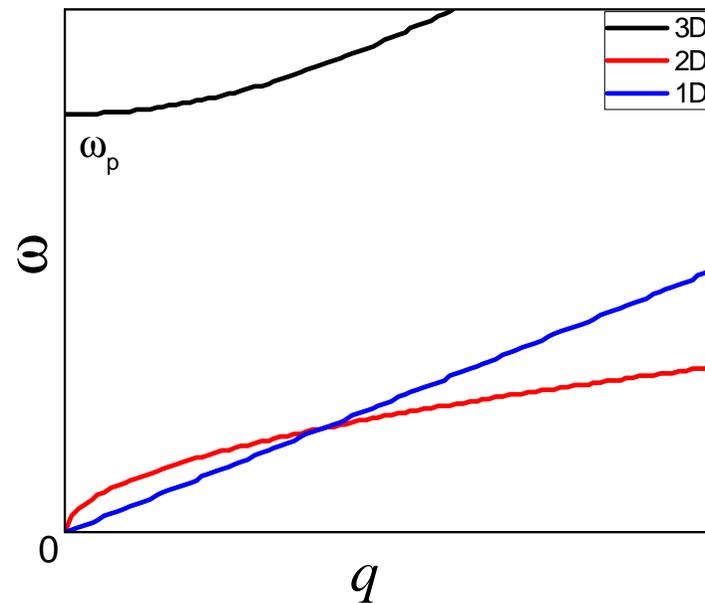
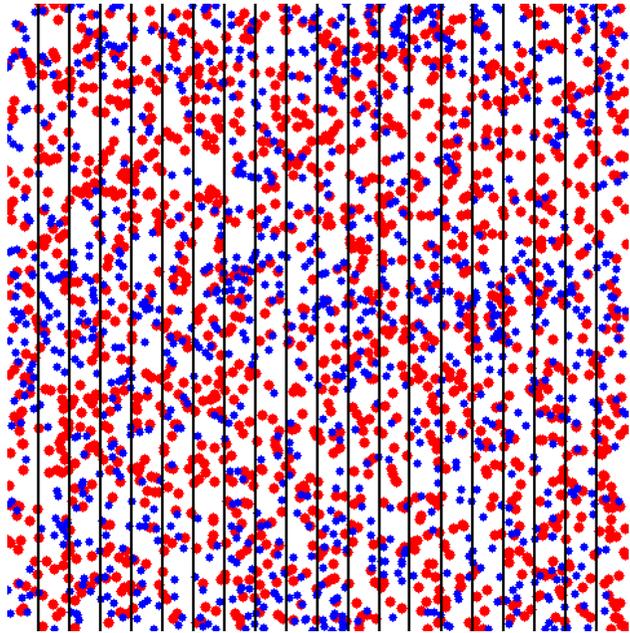
Энергия и длинноволновый закон дисперсии любых квазичастиц!

Фононы (колебания кристаллической решетки)



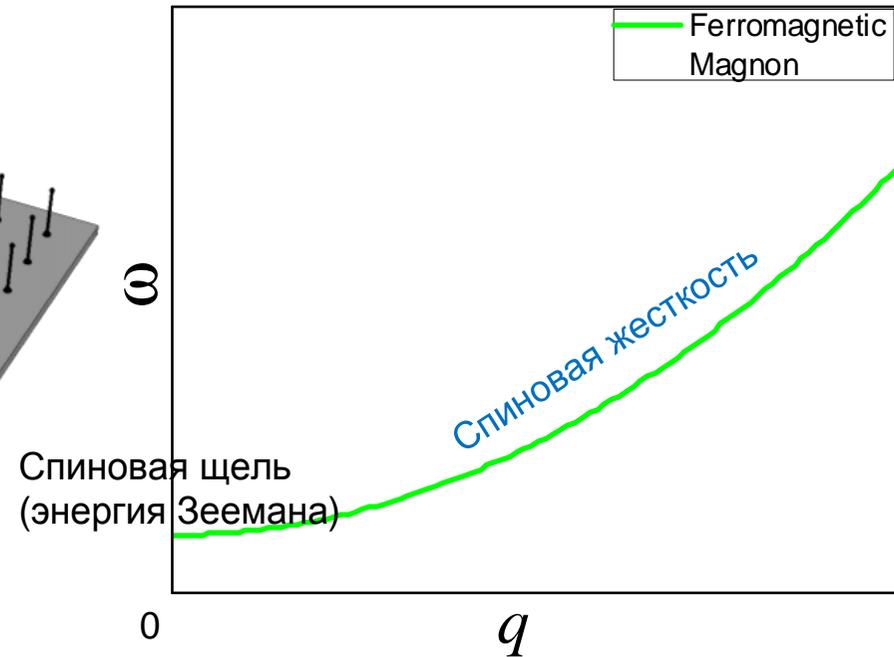
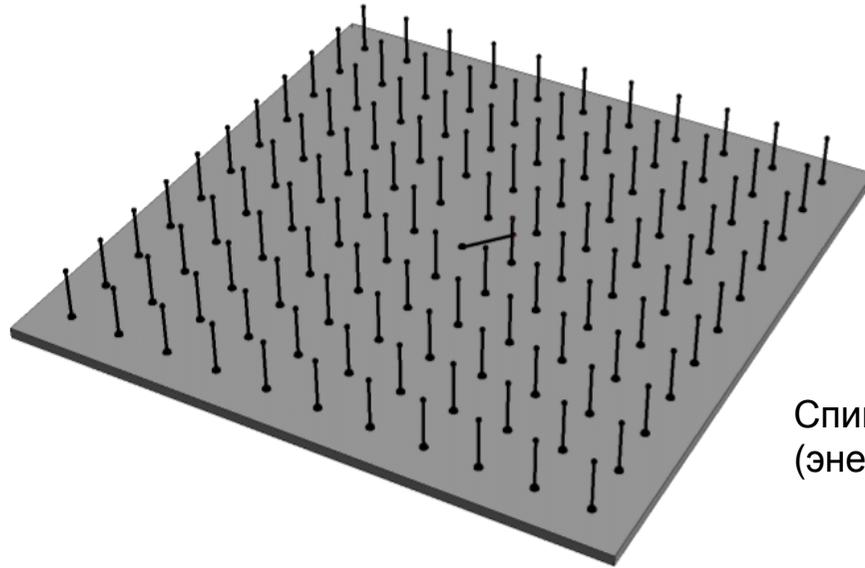
- Фононы в кристаллах – это аналог вибрационных колебаний молекул
- Дисперсионные ветви $\omega(k)$ акустические и оптические

Плазмоны (колебания зарядовой плотности свободных носителей)



- Плазмоны – зарядовые волны в системе свободных носителей заряда
- Характер плазмонов зависит от размерности 3D, 2D, 1D,
- концентрации зарядов и от свойств среды

Магноны (спиновые волны)



- Спиновые волны – возмущение магнитного порядка (ферромагнетики и антиферромагнетики)
- Позволяют зондировать тип и параметры магнитного упорядочения

Экзотические квазичастицы в низкоразмерных системах

- В системах пониженной размерности и во внешних E и B полях свойства свободных носителей заряда искажены
- Меняются m , $E(k)$, g -фактор, размер локализации, характер взаимодействия, статистические свойства, даже заряд!
- Волны и квазичастицы в низкоразмерных системах можно зондировать методом КР

ВЫВОДЫ

В науке много интересного!
Приезжайте на экскурсию

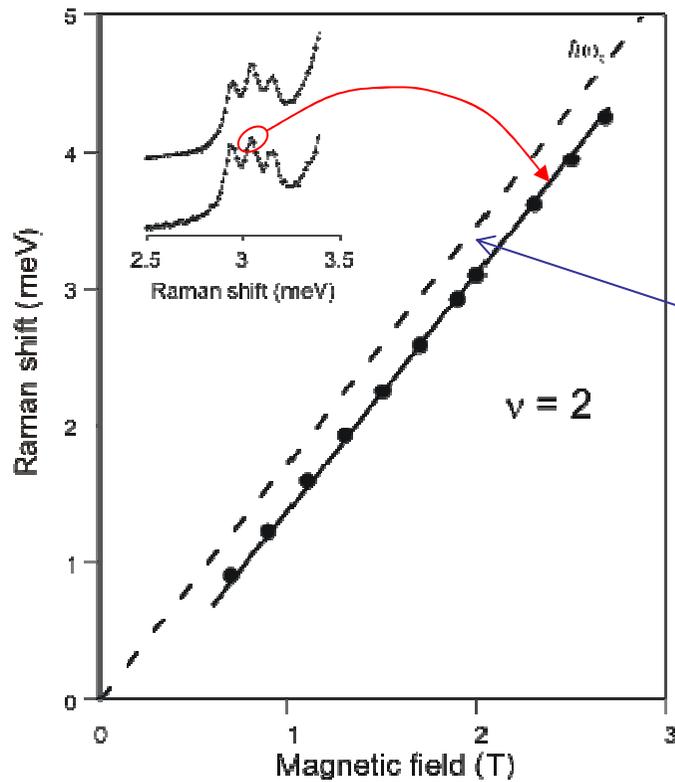
в Институт физики твердого тела РАН

Спасибо за внимание!

Cyclotron spin-flip mode as the lowest-energy excitation of unpolarized integer quantum Hall states

L. V. Kulik,^{1,2} I. V. Kukushkin,^{1,2} S. Dickmann,¹ V. E. Kirpichev,^{1,2} A. B. Van'kov,¹ A. L. Parakhonsky,¹ J. H. Smet,² K. von Klitzing,² and W. Wegscheider^{3,4}

Spin-triplet $S=1$, $S_Z = \{-1, 0, 1\}$ magnetoexcitons



$$\Delta E \sim Ry = \frac{m_e^* e^4}{\hbar^2 \epsilon^2}$$

Нижайшее по энергии возбуждение 2D-системы !