Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева

(национальный исследовательский университет)»

Радиотехнический факультет

Реферат

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия)

Выполнила: студентка гр. 5224 М 344:

Акулова А.С.

Проверил:доцент кафедры ЛБТС

Тимченко П.Е.

Самара 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Открытие комбинационного рассеяния в МГУ (Москва)

Исследования в Калькутте

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ ЭФФЕКТА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

УСТРОЙСТВО РАМАНОВСКОГО МИКРОСКОПА

ПРИМЕНЕНИЕ КРС СПЕКТРОСКОПИИ

Недостатки КРС-спектроскопии

Преимущества метода КРС-спектроскопии

Основные сферы применения КРС спектроспопии

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

Рамановская спектроскопия <http://www.horiba.com/ru/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-tutorial/raman-scattering/> - это метод спектроскопии, базирующийся на неупругом рассеянии падающего на образец излучения. При этом сдвиг частот падающего излучения соответствует колебательной энергии определенных связей в молекуле.

Рамановская спектроскопия <http://www.horiba.com/ru/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-tutorial/the-theory-of-raman-spectroscopy/> уже стала одним из важнейших аналитических и исследовательских инструментов. Она применяется в широком ряде приложений: в физике, химии, фармацевтике, криминалистике, при изучении полимеров, тонких пленок, полупроводников, при анализе структур фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Современные Рамановские спектрометры, оснащенные конфокальным микроскопом, являются мощнейшими инструментами бесконтактного и неразрушающего исследования вещества. Они широко востребованы как в науке, так и в производстве - для решения задач по разработке и контролю новейших технологических процессов. Быстрый рост популярности Рамановской спектроскопии тесно связан с рядом ее уникальных преимуществ: это неразрушающий и бесконтактный метод, не требующий подготовки пробы, применим для анализа твердых материалов и жидкостей (в определенных случаях - также газов), достаточно экспрессный (время анализа - от секунд до минут), нет ограничений на содержание воды в образцах (как для ИК спектроскопии), в оборудовании применяют недорогие кварцевые или стеклянные кюветы (не требуется солевая оптика как для ИК спектроскопии).

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) - неупругое рассеяние <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B5%D1%83%D0%BF%D1%80%D1%83%D0%B3%D0%BE%D0%B5\_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D0%B5> оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением частоты <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A7%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%82%D0%B0> излучения. В отличие от рэлеевского рассеяния <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%B5%D0%B2%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5\_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D0%B5>, в случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества <http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%83%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%BD%D0%BE%D0%B5\_%D1%81%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5\_%D0%B2%D0%B5%D1%89%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0&action=edit&redlink=1>. Число и расположение появляющихся линий (называемых комбинационными линиями или спутниками) определяется молекулярным строением вещества.

Несколько известных физиков теоретически предсказывали возможность комбинационного рассеяния ещё до его экспериментального обнаружения. Первым комбинационное рассеяние света предсказал Адольф Смекаль <http://de.wikipedia.org/wiki/Adolf\_Smekal> (в 1923 г.), затем последовали теоретические работы Крамерса <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%B5%D1%80%D1%81,\_%D0%A5%D0%B5%D0%BD%D0%B4%D1%80%D0%B8%D0%BA\_%D0%90%D0%BD%D1%82%D0%BE%D0%BD%D0%B8>, Гейзенберга <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B5%D0%B9%D0%B7%D0%B5%D0%BD%D0%B1%D0%B5%D1%80%D0%B3,\_%D0%92%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%B5%D1%80\_%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%BB>, Дирака <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D1%80%D0%B0%D0%BA>, Шрёдингера <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A8%D1%80%D1%91%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B3%D0%B5%D1%80,\_%D0%AD%D1%80%D0%B2%D0%B8%D0%BD> и других.

Открытие комбинационного рассеяния в МГУ(Москва)

В 1918 г. Л. И. Мандельштам <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D1%88%D1%82%D0%B0%D0%BC,\_%D0%9B%D0%B5%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D0%B4\_%D0%98%D1%81%D0%B0%D0%B0%D0%BA%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87> предсказал расщепление линии рэлеевского рассеяния <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%B5%D0%B2%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5\_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D0%B5> вследствие рассеяния света на тепловых акустических волнах. Начиная с 1926 г., Мандельштам и Ландсберг <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D1%81%D0%B1%D0%B5%D1%80%D0%B3,\_%D0%93%D1%80%D0%B8%D0%B3%D0%BE%D1%80%D0%B8%D0%B9\_%D0%A1%D0%B0%D0%BC%D1%83%D0%B8%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87> развернули в Московском государственном университете (МГУ) <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B2%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9\_%D0%B3%D0%BE%D1%81%D1%83%D0%B4%D0%B0%D1%80%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9\_%D1%83%D0%BD%D0%B8%D0%B2%D0%B5%D1%80%D1%81%D0%B8%D1%82%D0%B5%D1%82> экспериментальное изучение молекулярного рассеяния света в кристаллах <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB>, преследуя цель обнаружить тонкую структуру <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%BE%D0%BD%D0%BA%D0%B0%D1%8F\_%D1%81%D1%82%D1%80%D1%83%D0%BA%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0> в спектре рассеяния, вызванную модуляцией рассеянного света <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B2%D0%B5%D1%82> упругими тепловыми волнами <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%BF%D1%80%D1%83%D0%B3%D0%B8%D0%B5\_%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D0%BD%D1%8B>, частоты которых лежат в акустическом диапазоне (продолжение исследований феномена, ныне именуемого рассеянием Мандельштама-Бриллюэна <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D0%B5\_%D0%9C%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D1%88%D1%82%D0%B0%D0%BC%D0%B0\_%E2%80%94\_%D0%91%D1%80%D0%B8%D0%BB%D0%BB%D1%8E%D1%8D%D0%BD%D0%B0>). В результате этих исследований 21 февраля 1928 г. Ландсберг и Мандельштам обнаружили эффект комбинационного рассеяния света (они зарегистрировали новые линии спектра, возникшие в результате модуляции рассеянного света колебаниями атомов кристаллической решетки в оптическом диапазоне частот). О своем открытии они сообщили на коллоквиуме от 27 апреля 1928 г. и опубликовали соответствующие научные результаты в советском и двух немецких журналах.

Исследования в Калькутте

В 1921 г. в университете Калькутты <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BA%D1%83%D1%82%D1%82%D0%B0> индийскими физиками Раманом <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A7%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D1%80%D0%B0%D1%81%D0%B5%D0%BA%D1%85%D0%B0%D1%80%D0%B0\_%D0%92%D0%B5%D0%BD%D0%BA%D0%B0%D1%82%D0%B0\_%D0%A0%D0%B0%D0%BC%D0%B0%D0%BD> и Сешагири Рао были обнаружены особенности в поляризации <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%B8%D0%B7%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F\_%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D0%B3%D0%BD%D0%B8%D1%82%D0%BD%D1%8B%D1%85\_%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D0%BD> рассеянного дистиллированной водой <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%BB%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F\_%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D0%B0>света при наличии светофильтров в канале детектирования. В 1923 году Раманoм было показано, что особенности поляризации связаны с присутствием в среде некого дополнительного свечения с длиной волны, заметно отличающейся от длины волны падающего излучения[6] <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%B1%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D0%B5\_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D0%B5\_%D1%81%D0%B2%D0%B5%D1%82%D0%B0>. В качестве возможной гипотезы объяснения могла быть выдвинута флюоресценция <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%BB%D1%8E%D0%BE%D1%80%D0%B5%D1%81%D1%86%D0%B5%D0%BD%D1%86%D0%B8%D1%8F>, однако химическое очищение раствора не приводило к исчезновению эффекта. Последнее привело Рамана к мысли о том, что наблюдаемое явление есть некоторое принципиально новое явление и с 1923 года Раман начинает программу исследования «нового света» в жидкостях и парах. В период с 1923 по 1928 его группа показывает наличие рассеяния с изменением по частоте в более, чем 100 прозрачных жидкостях, газах и твердых телах. Основным методом исследования, однако, являлось использование дополнительных светофильтров и поляризаторов, что не позволяло дать адекватную интерпретацию наблюдаемому явлению. Но в 1928 г. Раман выдвигает предположение, что наблюдаемый эффект есть якобы некий аналог эффекта Комптона <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%84%D1%84%D0%B5%D0%BA%D1%82\_%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D1%82%D0%BE%D0%BD%D0%B0> в оптике, предполагая, что фотон <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%BD> может быть «поглощён частично», причем части не могут быть произвольными и должны соответствовать спектрам инфракрасного поглощения света. Индийские учёные Ч. В. Раман <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D0%BC%D0%B0%D0%BD,\_%D0%A7%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D1%80%D0%B0%D1%81%D0%B5%D0%BA%D0%B0%D1%80%D0%B0\_%D0%92%D0%B5%D0%BD%D0%BA%D0%B0%D1%82%D0%B0> и К. С. Кришнан <http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9A%D1%80%D0%B8%D1%88%D0%BD%D0%B0%D0%BD,\_%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%B8%D0%B0%D0%BC%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D0%BC\_%D0%A1%D1%80%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D0%B2%D0%B0%D0%B7%D0%B0&action=edit&redlink=1> (Krishnan <http://en.wikipedia.org/wiki/K.\_S.\_Krishnan>) предпринимают экспериментальную проверку этой гипотезы и обнаруживают линейчатый спектр у исследуемого ими на протяжении многих лет излучения[7] <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%B1%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D0%B5\_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D0%B5\_%D1%81%D0%B2%D0%B5%D1%82%D0%B0>. Накопленный за многие годы экспериментальный материал позволил им немедленно опубликовать статью, в которой они заявили об обнаружении нового вида свечения, присущего широкому классу веществ.

По словам Рамана: «Линии спектра нового излучения были в первый раз обнаружены 28 февраля 1928 года», то есть на неделю позже, чем Ландсберг и Мандельштам вМГУ <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%93%D0%A3>. С другой стороны, индийские физики опубликовали 16 работ по поведению света в жидкостях и парах[8] <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%B1%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D0%B5\_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D0%B5\_%D1%81%D0%B2%D0%B5%D1%82%D0%B0> на момент выхода публикации Ландсберга и Мандельштама по комбинационному рассеянию света в кристаллах. Несмотря на то, что советские физики проводили свои исследования по рассеянию света с 1918 г и абсолютно независимо от Рамана, Нобелевская премия по физике <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%BE%D0%B1%D0%B5%D0%BB%D0%B5%D0%B2%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F\_%D0%BF%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%B8%D1%8F\_%D0%BF%D0%BE\_%D1%84%D0%B8%D0%B7%D0%B8%D0%BA%D0%B5> 1930 года была присуждена лишь Раману «за его работы по рассеянию света и за открытие эффекта, названного по его имени» [9] <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%B1%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D0%B5\_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D0%B5\_%D1%81%D0%B2%D0%B5%D1%82%D0%B0>. (Исходя из статистики, на ранних этапах своей работы Нобелевский комитет крайне неохотно давал премию более, чем одному человеку.) С тех поркомбинационное рассеяние света в иностранной литературе носит название «эффект Рамана».

В 1957 году Раману была также присуждена Международная Ленинская премия <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D0%B6%D0%B4%D1%83%D0%BD%D0%B0%D1%80%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D0%B0%D1%8F\_%D0%9B%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%BD%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F\_%D0%BF%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%B8%D1%8F> «За укрепление мира между народами».



Ч. В. Раман К. С. Кришнан Г. С. Ландсберг Л. И.Мандельштам

Рисунок 1 - Первооткрыватели эффекта комбинационного (рамановского) рассеяния света

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ ЭФФЕКТА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

При прохождении света через вещество рассеяние света отмечается на неоднородностях среды. Рассеяние становится существенным, когда эти неоднородности по своим размерам приближаются к длине волны падающего света. Одним из видов неоднородностей в чистом веществе могут быть флуктуации плотности, возникающие вследствие теплового движения молекул. Рассеяние, происходящее на флуктуациях плотности, называется молекулярным или рэлеевским. Рэлеевское рассеяние происходит без изменения частоты рассеянного света (по сравнению с падающим). Сущность же комбинационного рассеяния состоит в появлении в спектре рассеянного света новых линий с частотами, являющимися комбинациями частот падающего излучения и собственных частот молекулы (колебательных и вращательных).

Современная квантово-механическая теория комбинационного рассеяния позволяет объяснить основные экспериментальные факты. Вместе с тем, наиболее общие закономерности могут быть получены на основе использования классической электродинамики, привлекая квантовые представления лишь в тех случаях, когда без них невозможно обойтись. Будем рассматривать взаимодействие фотонов с атомами (и сами фотоны), используя классическую электродинамику, а состояния атомов описывать с помощью квантово-механических представлений.

При прохождении электромагнитной волны в веществе индуцируется дипольный момент за счет смещения электронов в поле волны от положения равновесия. Соответственно у каждой частицы появляется дипольный момент:



где α - поляризуемость частицы.

Переменное поле световой волны приводит к вынужденным колебаниям дипольного момента  с частотой падающего излучения ω, т. е. частицы среды превращаются в колеблющиеся элементарные диполи. Эти диполи испускают вторичные электромагнитные волны той же частоты ω , обусловливающие при оптических неоднородностях (например, из-за флуктуаций плотности молекул) рассеяние света. Именно этот процесс, происходящий без изменения частоты рассеянного света, и называется рэлеевским рассеянием.

Будем считать, что интенсивность падающего света мала, и поэтому будем рассматривать только линейные по интенсивности процессы. Необходимо также отметить, что в общем случае молекулы могут обладать анизотропией. В этом случае индуцированный дипольный момент  не будет совпадать по направлению с вектором напряжённости электромагнитного поля световой волны . Поэтому, вообще говоря, поляризуемость является тензорной величиной.

Комбинационное рассеяние света возникает вследствие того, что движение электронов в молекуле связано с колебаниями ядер. Взаимное расположение ядер определяет поле, в котором находится электронное облако. Способность электронного облака деформироваться под действием электрического поля электромагнитной волны зависит от конфигурации ядер в данный момент и в случае внутримолекулярных колебаний изменяется с их частотой. И, наоборот, при деформации электронного облака могут возникнуть колебания ядерного остова молекулы.

Сам процесс комбинационного рассеяния можно представить себе как «реакцию» взаимодействия фотона с молекулой:



в которой внутренняя энергия молекулы А увеличивается

,

а энергия фотона, соответственно, уменьшается .

Возможен также процесс



в котором молекула, находившаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией, а энергия фотона растет:

.

Т. е. в спектре рассеянного света, кроме частоты основного излучения, появляются новые компоненты. Эти новые частоты в спектре рассеяния (которые зависят от строения молекулы) и называются спектром комбинационного рассеяния. Процесс, соответствующий «реакции» (2), дает линии «стоксова» рассеяния, а соответствующий «реакции» (3) - «антистоксова» рассеяния.

Иначе говоря, комбинационное рассеяние света является процессом неупругого рассеяния фотонов, при этом происходит изменение внутреннего состояния молекулы. Молекула переходит из одного энергетического состояния E (описываемого квантовыми числами n, v, j - электронным, колебательным и вращательным соответственно) в другое E’.

В стандартной постановке эксперимента по наблюдению КРС исследуемое вещество облучается частотой, на которой данное вещество не поглощает, т. е. квант света недостаточно велик, чтобы перевести молекулу в возбужденное электронное состояние. Однако взаимодействие такого кванта приводит к возмущению электронной оболочки молекулы, которая перестраивается, приводя к изменению колебательного состояния ядерного скелета. При этом молекула переходит в новое колебательное состояние v’, расположенное выше (например, из v = 0 в v’ = 1) или ниже исходного v (например, из v = 1 в v’ = 0). Схематическое изображение переходов при комбинационном рассеянии света приведено на рисунке 2.

 <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Illustr\_Raman.png?uselang=ru>

Рисунок 2 - Квантовые переходы при комбинационном рассеянии света

Спектральные линии-спутники сопровождают каждую линию первичного света. Сдвиг спутников по частоте относительно первичной линии характеризует рассеивающее вещество и равно собственным частотам молекулярных колебаний.

Вероятность w КРС (а следовательно, интенсивность линий КРС) зависит от интенсивностей возбуждающего I и рассеянного I излучения:

= aI (b + J),

где а и b -некоторые постоянные; при возбуждении КРС обычными источниками света (например, ртутной лампой) второй член мал и им можно пренебречь.

Интенсивность линий КРС в большинстве случаев весьма мала, причём при обычных температурах интенсивность антистоксовых линий Iacт, как правило, значительно меньше интенсивности стоксовых линий Icт.(рисунок 3):



Рис.3 - Схематичное расположение стоксовских и антистоксовских компонент КРС относительно линии рэлеевского упругого рассеяния света.

Поскольку вероятность рассеяния пропорциональна числу рассеивающих молекул, то отношение Iacт/Icт определяется отношением населённостей основного и возбуждённого уровней.

При обычных температурах населённость возбуждённых уровней невелика и, следовательно, интенсивность антистоксовой компоненты мала. С повышением температуры их населённость возрастает, что приводит к увеличению интенсивности антистоксовых линий. Интенсивность линий КРС IКРС зависит от частоты ν возбуждающего света: на больших расстояниях (в шкале частот) от области электронного поглощения молекул I ~ ν4.

Структура спектров комбинационного рассеяния света (число, расположение и интенсивность в спектре линий, называемых комбинационными линиями, рамановскими линиями, сателлитами или спутниками) определяется молекулярным строением вещества. Типичные величины смещений линий комбинационного рассеяния, относительно энергии инициирующего излучения, лежат в диапазоне примерно 10-3¸ 1эВ.

Интенсивности линий спектров КРС чрезвычайно слаба и составляет примерно 10-5- 10-6 интенсивности рассеиваемой рэлеевской компоненты падающей световой волны. Поэтому для наблюдения спектров КРС необходимо сконцентрировать интенсивный пучок света на изучаемом объекте (рисунок 4). В качестве источника возбуждающего света с 60-х гг. прошлого столетия используют лазерный луч. Рассеянный свет фокусируется и попадает в спектрограф, где спектр КРС регистрируется фотографическим или фотоэлектрическим методами.

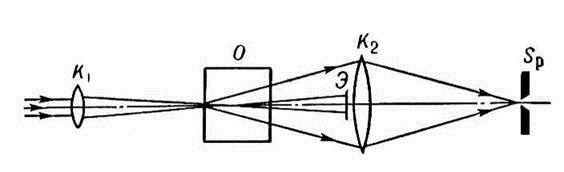


Рисунок 4 - Схема установки для наблюдения КРС: K1, К2 - фокусирующие линзы; О - объект; Sp - входная щель спектрометра; Э - экран или специальный оптический фильтр, предотвращающий проникновение возбуждающего излучения в регистрирующую часть установки.

Возникновение дополнительных линий в спектре рассеяния может быть объяснено исходя из представлений классической электродинамики. Взаимодействие молекулы со световой волной определяется поляризуемостью (1). Но сама поляризуемость является характеристикой молекулы, поскольку зависит от её строения. Частота падающего излучения ω примерно на два порядка больше частоты собственных колебаний молекулы ω0. Поэтому можно считать, что поляризуемость молекулы меняется вместе с ними, а наведенный дипольный момент медленно модулируется.

Полагая, что поляризуемость α зависит от расстояния между ядрами (а точнее, от колебательной координаты q), разложим α(q) в ряд:

 (4)

Колебательная координата q изменяется по гармоническому закону q=q0cos(wt). Поэтому индуцированный под влиянием падающего излучения E=E0cos(w0t) дипольный момент  в молекуле равен



Таким образом, из-за модуляции вынужденных колебаний индуцированного дипольного момента колебаниями ядерного остова молекулы в спектре рассеяния появляются новые частоты-спутники, сдвинутые относительно частоты падающего излучения в красную (с частотой (ω-ω0) и синюю (ω + ω0) области спектра (соответственно стоксовые и антистоксовые линии КРС). В отличие от рэлеевского, комбинационное рассеяние света некогерентно, поскольку фазы колебаний различных молекул независимы.

Аналогично процессам поглощения и испускания света атомами, интенсивность переходов пропорциональна количеству молекул, находящихся в соответствующем состоянии i, которое определяется распределением Больцмана (если начальные и конечные состояния молекулы вырождены, то следует учесть кратность вырождения):

 (5)

Поэтому число переходов с увеличением w’, определяющих интенсивность стоксовых линий, больше чем с уменьшением w’. Для характерных колебательных частот порядка 1000 см-1 (см-1 размерность в т.наз. «волновых числах»  - наиболее часто используемая в спектроскопии комбинационного рассеяния единица измерения спектральных сдвигов; ) и комнатной температуры T = 300K большинство молекул находятся в основном колебательном состоянии (w = 0).

В рассмотренном изложении мы не учитывали высшие члены разложения в (4). Учет членов второго порядка приведет к появлению в спектре рассеяния линий с удвоенной частотой нормальных колебаний, а также к комбинации частот двух различных колебаний. Но интенсивность этих линий существенно меньше, чем линий, соответствующих первым членам разложения (соотношения примерно такое же, как между нормальным рамановским рассеянием и рэлеевским).

Таким образом, собственные колебания вещества приводят к появлению в спектре рассеянного света дополнительных частот разной интенсивности, связанных с этими колебаниями, и, следовательно, со структурой вещества. Для молекулы из N атомов количество колебательных степеней свободы равно 3N − 6, а для линейной молекулы 3N − 5. Но в экспериментальных спектрах комбинационного рассеяния в случае молекул, обладающих симметрией, число линий часто оказывается меньшим. Это связано с тем, что некоторые нормальные колебания в симметричных молекулах могут быть вырождены, т. е. число нормальных частот молекулы оказывается меньше числа колебательных степеней свободы. Кроме того, не все нормальные частоты могут наблюдаться в спектре комбинационного рассеяния из-за запрета по соображениям симметрии. Строгие рассуждения о том, какие колебания видны, а какие - нет, в спектре комбинационного рассеяния, основаны на использовании аппарата теории групп , которая позволяет классифицировать колебания, определить их вырождение, к какому виду они относятся (валентные или деформационные). Но основные идеи доступны и с помощью качественных рассуждений.

Комбинационное рассеяние света связано с изменением поляризуемости молекул за счет колебаний ядерного скелета молекулы. При этом существенна именно способность к изменению - производная по нормальной координате в уравнении (3), а не величина самой поляризуемости. Поэтому нормальное колебание будет «активно» в спектре комбинационного рассеяния, если оно приводит к таким изменениям поляризуемости. Для сравнения, в инфракрасном поглощении важно изменение величины дипольного момента под действием возбуждающего излучения. Нормальное колебание «активно» в спектре инфракрасного поглощения, если при данном колебании изменяется дипольный момент молекулы.



Рис. 5 - Схема колебаний молекулы CO2

Рассмотрим это на примере молекулы CO2. Это линейная молекула, поэтому количество колебательных степеней свободы равно 4. На рис. 5 схематично указаны возможные виды собственных колебаний. Первое колебание (слева вверху) полностью симметричное, которое сохраняет все виды симметрии, имеющиеся в этой молекулы. Поскольку молекула имеет центр симметрии, то ее дипольный момент равен нулю, а следовательно, не может излучать (поглощать) инфракрасное излучение соответствующей частоты (в дипольном приближении). А в спектре комбинационного рассеяния это колебание, напротив, наблюдается (говорят, что колебание «активно»), поскольку при таком колебании изменяется расстояние между атомами, а значит, сильно изменяется поле, в котором находятся валентные электроны молекулы, и, как следствие, изменяется поляризуемость молекулы.

Второе колебание (справа вверху) - антисимметрично (относительно центра симметрии). В тот момент, когда одна половинка молекулы растянута, другая сжата, поэтому линейные вклады их в полную модуляцию взаимно компенсируются, а из разложения (4) остаются последующие члены, т. е. модуляция поляризуемости пропорциональна квадрату амплитуды колебаний молекулы:  , и ею можно пренебречь. Тот факт, что переменная часть α изменяется с частотой, пропорциональной cos2 ω, легко видеть и из формы колебаний (форма молекулы повторяется через каждые полпериода).

Следующее колебание двукратно вырождено - это изгибные колебания во взаимно перпендикулярных плоскостях (слева внизу - колебания в плоскости рисунка, справа внизу - с выходом из плоскости рисунка). Эти колебания дают дипольное излучение и не дают комбинационного рассеяния. Последний факт легко понять. Действительно, представив себе изменение формы молекулы через половину периода, мы получаем, в сущности, ту же картину, т. е. модуляция поляризации происходит только на частоте 2ω . Двойная частота возникает из модуляции, пропорциональной квадрату амплитуды колебания молекулы, и такой модуляцией следует пренебречь. Говорят, что такое колебание не активно в комбинационном рассеянии.

Приведенный пример показывает, что наиболее простым для рассуждений является случай молекул, обладающих центром симметрии. В случае симметричных колебаний (относительно центра симметрии) дипольный момент таких молекул не изменяется. Поляризуемость молекулы, наоборот, сильно изменяется при таких колебаниях, так как в этом случае изменяется расстояние между ядрами, а значит, и поле, в котором находится электронное облако, следовательно, и способность электронного облака к деформации. В случае антисимметричных колебаний форма молекулы искажается, что приводит к изменению дипольного момента молекулы. Поляризуемость же при таком колебании не меняется. Для таких молекул существует «правило альтернативного запрета»: «при наличии в молекуле центра симметрии колебания, разрешенные в спектрах комбинационного рассеяния, запрещены в инфракрасных спектрах, и наоборот».

Строгая теория позволяет установить не только способность колебаний к проявлению в экспериментальных спектрах, но и то, какой тип рассеяния разрешен (скалярный или анизотропный), степень поляризации рассеянного света. Степень поляризации рассеянного света является еще одной важной экспериментальной характеристикой (наряду с положением и интенсивностью линий), позволяющей делать выводы об анизотропии молекул, их симметрии.

УСТРОЙСТВО РАМАНОВСКОГО МИКРОСКОПА

Раман-спектрометр состоит из четырех основных компонентов:

источник монохроматического излучения (лазера);

система освещения образца и фокусировки лучей;

светофильтр;

системы обнаружения и компьютерного контроля.

Как источник возбуждающего света для КРС спектроскопии преимущественно используют такие лазеры, как Ar + (351,1-514,5 нм), Kr + (337,4-676,4 нм) и He-Ne (632,8 нм). В последние годы внедряются также лазеры Nd: YAG, диоды и эксимерные лазеры для УФ резонансной Раман-спектроскопии.

Лазерный луч, учитывая его малый диаметр (~ 1мм), несложно сфокусировать на образце. Чаще всего рассеянные лучи направляют на светофильтр с помощью системы сборных и фокусирующих линз, хотя также применяют систему зеркал.

Для фильтрации рамановских лучей как правило используют интерференционные фильтры, в которых две оптические плоскости способны пропускать только лучи с длинами волн, кратные удвоенной толщины фильтра. В связи с малой интенсивностью рамановского сигнала, к детекторам применяются серьезные требования, а потому фотографические пленки уступили место высокочувствительным фотодетекторам.

Более подробно устройство рамановского микроскопа рассмотрим на примере установки WITec alpha300 R, в которой реализована данная технология. Она позволяет получить полный рамановский спектр в каждой точке отображения обычно за 1-100 мс. Затем спектры, полученные для каждой точки, складываются в полное изображение образца, которое содержит десятки тысяч рама-новских спектров. При изучении образца можно выбирать разные направления исследования его изображения, рассматривая, например, полученные спектры для точек, лежащих на одной линии. При этом генерация изображения происходит путем интегрирования рамановских спектров от всех точек заданной линии. Тогда исследователь получает для анализа характеристики спектральных пиков: длину волны, ширину, минимальное и максимальное значение интенсивности. А если мы имеем прозрачный образец, то, используя конфокальный микроскоп, можем анализировать также внутренний состав объекта и получать объемные изображения.

Для получения изображения используют два метода анализа:

определение положения обнаруженных пиков по усредненным по линии спектрам;

сравнение полученных спек- тров с эталонными спектрами заданных химических веществ.

Эталонный или базисный спектр получают заранее. Для этого снимают спектр чистого химического вещества путем усреднения спектров определенного участка изо- бражения эталонного образца. Данный спектр добавляется в библиотеку спектров с помощью встроенного программного обеспечения (ПО), которое позволяет оптимизировать отношение сигнал-шум.

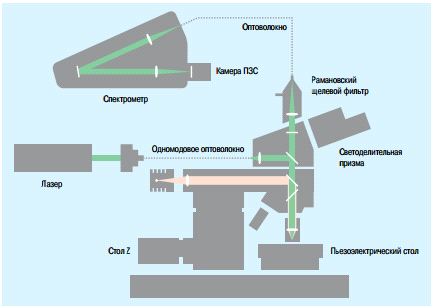


Рисунок 6 - Схема конфокального рамановского микроскопа

Рисунок 7 иллюстрирует метод создания изображения: фото а, б, в - это изображения, полученные путем наложения базисных эталонных спектров на экспериментальные спектры образца: митохондрии (а), эндоплазматический ретикулум (б) и ядрышки (в). Далее эти изображения были программно объединены в одно с помощью цветовой кодировки (г). Таким образом, полученное "цветное" изображение различных элементов клетки не требует предварительной окраски образца.

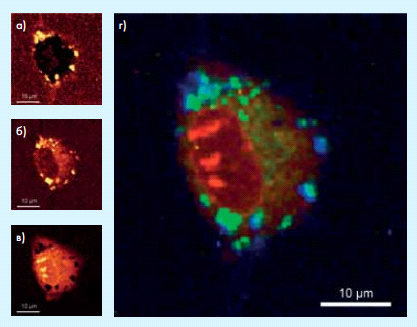


Рисунок 7 - Построение изображения клетки: наложение базисных спектров на измеренные изображения образца: а - митохондрии, б - эндоплазматический ритикулум, в - ядрышки; г - изображение различных элементов клетки в цветовой кодировке.

Использование обычной конфокальной микроскопии для анализа больших объемных объектов может оказаться непростой задачей, поскольку изображение в таком микроскопе можно получить только для элементов образца, которые находятся в фокусе (например, неровные поверхности лекарственных пре- паратов, изготовленных в виде целой таблетки). В подобных случаях для анализа можно воспользоваться технологией поверхностной микроскопии.

Эта технология позволяет получать конфокальные рамановские спектры, регулируя фокусное расстояние в соответствии с профилем поверхности, что позволяет измерять профиль исследуемой поверхности с большой точностью, в результате чего даже неровная и наклонная поверхность всегда остается в фокусе. Для реализации этой функции микроскоп дополнительно оборудован прецизионным датчиком для оптической профилометрии. Геометрические координаты поверхности, полученные с помощью измерения профиля, используются для регулировки фокусного расстояния конфокального рамановского микроскопа. В результате получается изображение химической структуры, наложенное на изображение топологии поверхности образца, включая его шероховатые и наклонные элементы. Для реализации данной функции используется специальный конфокальный хроматический датчик (рисунок 8).

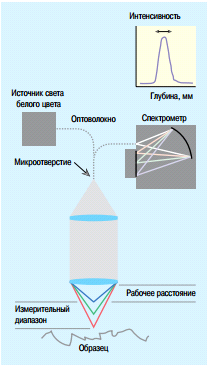
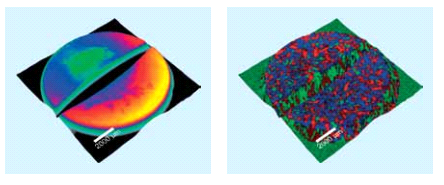


Рисунок 8 - Принцип работы конфокального хроматического датчика

Свет из точечного источника белого цвета фокусируется на образце с помощью гиперхроматического объектива. Этот объектив имеет хорошие фокусирующие характе- ристики и большую линейную хроматическую погрешность. Поэтому каждому цвету соответствует свое фокусное расстояние. Отраженный от образца свет собирается тем же объективом и фокусируется через микроотверстие на спектрометр. Поскольку на поверхности образца может сфокусироваться только световой одного цвета, только этот свет может пройти через конфокальное микроотверстие. Длина принятой световой волны зависит от расстояния до поверхности образца.

В результате сканирования образца в плоскости X-Y (размеры исследуемой площади образца не должны превышать 50 × 100 мм) строится профиль образца. Этот профиль закладывается в память ПО, в дальнейшем его используют для регулировки фокусного расстояния рамановского микроскопа, чтобы луч лазера всегда был сфокусирован на поверхности образца (или на требуемом расстоянии под поверхностью). В зависимости от типа датчика можно получить горизонтальное разрешение 10-25 мкм и верти- кальное разрешение 40-120 нм в измерительном диапазоне 1-3 мм при рабочем расстоянии 10-16 мм (микроскоп комплектуется датчиками для других диапазонов и с иным разрешением по запросу исследователя).



а б

Рисунок 8 - Изображение таблетки аспирина, полученное с помощью технологии поверхностной микроскопии: а - профиль топологии таблет- ки аспирина, полученный с помощью оптического профилометра с конфокальным хроматическим датчиком; б - визуализация распределения составляющих компонентов по топологии поверхности таблетки аспирина

комбинационный рассеяние свет спектр

На рисунке 8 (а) показан профиль топологии поверхности таблетки аспирина, полученный с помощью оптического профилометра с конфокальным хроматическим датчиком. Размеры измеряемой поверхности 12 × 12 мм2, диапазон отклонений геометрических параметров профиля более 300 мкм. А на рисунке 8 (б) представлен тот же профиль, но его изображение образовано с помощью наложения на картины распределения спектров, полученных методом конфокальной рамановской микроскопии. Лекарственные компоненты отмечены красным и синим цветами, а наполнитель - зеленым. Количество обработанных спек- тров 300 × 300 = 90000, время интегрирования 66 мс на спектр. Диапазон пространственного отклонения профиля также более 300 мкм.

ПРИМЕНЕНИЕ КРС СПЕКТРОСКОПИИ

Спектры КР очень чувствительны к природе химических связей - как в органических молекулах и полимерных материалах, так и в неорганических кристаллических решектах и кластерах. По этой причине каждое определенное вещество, каждый материал обладает своим собственным, индивидуальным КР спектром, который явдяется для него аналогом «отпечатка пальцев».

Спектры КР органических материалов в основном состоят из линий, отвечающих деформационным и валентным колебаниям химических связей углерода (С) с другими элементами, как правило, водородом (H), кислородом (O) и азотом (N), а также характеристическим колебаниям различных функциональных групп (гидроксильной -OH, аминогруппы -NH2 и т.д.). Эти линии проявляются в диапазоне от 600 см-1 (валентные колебания одинарных С-С связей) до 3600 см-1 (колебания гидроксильной -OH группы). Кроме того, в спектрах ряда органических соединений в диапазоне 250-400 см-1 проявляются деформационные колебания алифатических цепочек.

Спектры КР кристаллических решеток содержат линии, соответствующие рассеянию излучения на коллективных возбужденных состояниях решетки, которые в физике твердого тела рассматриваются как квазичастицы. Наиболее распространены КР-активные переходы с участием оптических и акустических фононов, плазмонов и магнонов.Спектры КР двухатомных газов состоят из линий, отвечающих вращательным и колебательно-вращательным переходам.

Недостатки КРС-спектроскопии

Среди недостатков рамановской (КРС) спектроскопии, ограничивающих применение этого метода, можно выделить следующие:

интенсивность линий рамановского спектра много меньше интенсивности источника , поэтому для его реализации необходим мощный источник излучения и/или наличие большого количествах ИВ а также приемник с высокой чувствительностью

применение в качестве источника возбуждающего излучения лазер может привести к нагреву и деградации образца.

некоторые соединения флуоресцируют под воздействием лазерного излучения.

определённые трудности возникают при попытке определить вращательные и вращательно-колебательные спектры в высоком разрешении

Преимущества метода КРС-спектроскопии

Метод рамановской (КРС) спектроскопии имеет следующие достоинства:

неразрушающий;

бесконтактный;

не требующий подготовки пробы;

анализ твердых материалов и жидкостей, в определенных случаях - также газов;

достаточно быстрый анализ (от секунд до минут);

возможность удаленного бесконтактного анализа (для систем с оптическим волокном);

возможность работы с водными растворами (нет наложения сигнала воды как в ИК спектрометрии);

применяются недорогие кварцевые или стеклянные кюветы (не требуется солевая оптика как в ИК спектрометрии);

возможность контроля температуры/давления/влажности в ячейках, криостатах;

возможность картографирования образцов с высоким латеральным разрешением до 1 мкм (для Рамановких спектрометрах с конфокальным микроскопом);

возможность сканирования по глубине образца, прозрачного в выбранном диапазоне, с проникновением вглубь от 0.1 до 10 мкм (в зависимости от частоты источника излучения);

возможность одновременного получения спектров КР и фотолюминесценции;

возможность комбинирования КР с ИК-Фурье, системой измерения времени жизни флуоресценции, сканирующим электронным микроскопом СЭМ/катодолюминесценцией, атомно-силовым микроскопом АСМ.

Основные сферы применения КРС спектроспопии

Метод рамановской (КРС) спектроскопии применяется:

в материаловедении для исследования любых типов неорганических и органических материалов, включая полупроводниковые элементы;

в нанотехнологиях для исследования любых типов наноструктур;

в геммологии, минералогии для изучения драгоценных камней, минералов;

в органической химии для изучения механизмов реакций и характеризации продуктов синтеза;

при разработке и контроле различных производственных процессов;

при проведении криминалистической и таможенной экспертиз;

в фармацевтике при разработке и контроле производства таблетированных форм и кремов;

в косметологии для оценки эффективности косметических средств;

в биологии для изучения культур микроорганизмов, клеточных культур, тканей и природных волокон.

Рамановская спектроскопия является одним из наиболее мощных аналитических методов, применяемых при исcледовании и разработке новых материалов: композитных, полупроводниковых, сверхпроводниковых, наноструктурных. Рамановский микроскоп позволяет наблюдать самые тонкие молекулярные эффекты непосредственно, визуально, соотнося изображение оптического или электронного микроскопа с двумерной или трехмерной картой, построенной по линиям в спектре КР. На рисунке 10 показано изображение графена.

Типовые приложения рамановской спектроскопии в области материаловедения и нанотехнологий:

изучении эффектов легирования полупроводников;

получении распределений напряжений на субмикронном уровне;

определении дефектов решетки;

определении степени структурного беспорядка;

изучении сверхпроводниковых свойств;

определении среднего размера кластеров;

определении размера и хиральности нанотрубок;

изучении фотолюминесценции и катодолюминесценции;

идентификации и исследовании структуры различных материалов, пленок, волокон;

изучении процессов коррозии.

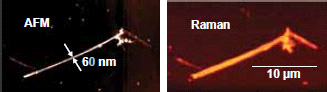


Рисунок 9 - Одновременно полученные АСМ и рамановские изображения кремниевой нанопроволоки диаметром 60 нм.

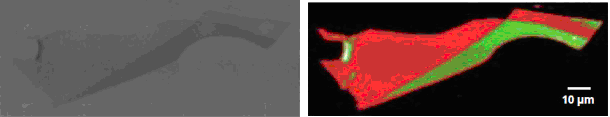


Рисунок 10 - Изображение графена под микроскопом на оптически контрастной подложке: участки разной толщины трудно различимы.

Рамановское изображение графена: форма рамановской полосы использована при реконструкции изображения для различения монослоя графена (зеленый) и многослойных участков (красный)Одним из направлений в современных нанотехнологиях является синтез, модифицирование и практическое использование углеродных наноматериалов, в том числе нанотрубок (НТ). Спектр КР сильно зависят от диаметра, хиральности НТ и длины волны источника изучения. Сдвиг КР, особенно радиальной дышащей моды (РДМ), которая отсутствует в графитовых материалах, соотносится с диаметром НТ и шириной запрещенной зоны. Спектр фотолюминесценции нанотрубок также сильно зависит от их диаметра и хиральности. На рисунке 9 показано изображение нанотрубки диаметром 60 нм.

Основные приложения Рамановской спектроскопии в минералогии:

идентификация минералов;

определение их фазового состава;

характеризация драгоценных камней;

изучение жидких и газообразных включений в драгоценных камнях.

Появление в спектрах искусственных алмазов довольно интенсивных полос G и аморфного углерода позволяет надежно отличить их от природных, в спектрах облагороженных алмазов присутствует характерная группа полос в области 530-400 см-1 (рисунок 11).

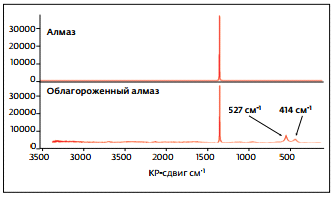


Рисунок 11 - Сравнение спектров КР натурального и облагороженного алмазов

В искусстве и археологии КР применяется для неразрушающей идентификации пигментов (в картинах, манускриптах, фресках), грунтовок (в картинах), керамики, материалов, применявшихся при строительстве и т.д.

Поскольку Рамановская спектроскопия обеспечивает проведение бесконтактных и удаленных определений, и при этом полностью совместима с анализом водных образцов, данный метод оптимален для контроля состава:

растворов и реакционных смесей;

эмульсий;

паст и суспензий;

парогазовых смесей в реакторах и над твердыми веществами;

сливных жидкостей, жидких отходов.

КР может применяться при контроле различных технологических процессов. Метод также широко применяется в органической химии и химии полимеров для:

on-line слежения за протеканием реакций органического синтеза и полимеризации в режиме реального времени;

в комбинаторной химии;

для исследования новых покрытий и контроля процесса их нанесения;

для определения степени кристалличности и ориентации в полимерных пленках;

для исследования структуры композиционных полимерных материалов, многослойных полимерных пленок;

для измерения распределения напряжений в искусственных волокнах и пленках;

для профилирования полимерных покрытий по глубине;

исследования кинетики высыхания (набухания) полимерных пленок.

Спектры КР полимеров дают также информацию об ориентации заместителей в бензольном кольце, что может применяться для исследования процессов сшивки в полистиролах, полиэтилентерефталатах и т.д.

В криминалистике (см. пример на рисунке 12) рамановская спектроскопия может применяться для идентификации:

красок, чернил (авария автомобилей, идентификация рисунка);

полимерных пленок, различных волокон, твердых включений, стекол;

взрывчатых, наркотических, отравляющих веществ;

состава взрывчатых смесей, порохов.

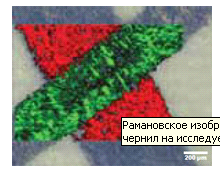


Рисунок 12 - рамановское изображение пересечения штрихов черных чернил на исследуемом документе. Различные рамановские спектры с двух разных чернил выделены зеленым и красным цветом, четко демонстрируя, что штрих, отмеченный зеленым цветом, находится поверх штриха, отмеченного красным.

Рамановская спектроскопия является идеальным инструментом in-vivo исследований биологических образцов, поскольку является методом:

неразрушающим;

не требующим подготовки пробы;

совместимым с применением водных буферных растворов;

при применении ИК источников возбуждения - обеспечивающим отсутствие флуоресценции.

В частности, приложения КР в биологии включают исследование культур микроорганизмов, клеточных культур, тканей (в том числе кожи), природных волокон, изучение процессов взаимодействия лекарственных средств с живой клеткой, изучения раковых опухолей и т.д.

В фармацевтике и косметике Рамановская спектроскопия применяется:

для определения распределения компонентов в таблетированных формах и кремах при контроле процесса их изготовления;

при подтверждении идентичности исходного сырья;

в различных in-vivo исследованиях, к примеру, при изучении распределения лекарственных соединений по глубине кожи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния широко используется в разных областях науки и техники как аналитический метод. Спектры комбинационного рассеяния позволяют судить о структуре и фазовом составе объекта, не повреждая исследуемый образец.

Спектры КРС каждого соединения настолько специфичны, что могут служить для идентификации этого соединения и обнаружения его в смесях. Качественный и количественный анализ по спектрам КРС широко применяют в аналитической практике, особенно при анализе смесей углеводородов.

В последние годы интенсивно изучаются особенности самого явления КРС. Исследователи подошли по существу к ряду новых явлений [6]. К ним относятся: 1) резонансное КРС, состоящее в резком возрастании эффективного сечения рассеяния при приближении частоты возбуждающего излучения к полосе электронного поглощения вещества; 2) вынужденное КРС, состоящее в резком уменьшении ширины и увеличении интенсивности одной или нескольких линий КРС до значений, сравнимых с интенсивностью возбуждающего излучения; 3) гиперкомбинационное рассеяние света, состоящее в возникновении комбинационных спутников в области частоты второй оптической гармоники возбуждающего излучения; 4) гигантское КРС, состоящее в увеличении до 105-106 раз эффективного сечения рассеяния для ряда молекул, адсорбированных на шероховатой поверхности некоторых металлов; 5) когерентное антистоксово рассеяние, состоящее в резком увеличении интенсивности и угловой направленности сигнала рассеяния при возбуждении вещества одновременно двумя лазерными источниками света. Все эти явления открывают новые возможности для решения научных и практических задач и, несомненно, будут использованы в будущем.

В качестве одного из весьма перспективных направлений отметим так называемую микроскопию комбинационного рассеяния света, развиваемую в последние годы. Здесь работа идет по пути создания новых типов микроскопов, которые позволяют получать изображение микрообъектов "в свете" различных линий КРС. При этом можно различать такие детали микрообъектов, которые или вообще неразличимы, или плохо различимы в обычном микроскопе. В частности, с помощью различий в спектрах КРС открывается возможность отличать "здоровые" клетки от "больных" и устанавливать микроскопическую природу болезни; открываются возможности для получения данных об изотопическом составе веществ и микродефектах, а также о напряжениях в твердых телах. Большой интерес представляет направление, связанное с селективным разогревом в процессе вынужденного КРС колебательных степеней свободы твердых тел для катализа химических, биологических и даже ядерных процессов.

Таким образом, исследования комбинационного рассеяния света, начатые в XX столетии, прошли длинный путь от уникальных опытов в академических лабораториях до широкомасштабных экспериментов, имеющих большое практическое значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландсберг Г.С., Мандельштам Л.И. Новое явление при рассеянии света

. В.Л. Гинзбург, И.Л. Фабелинский, «К истории открытия Комбинационного Рассеяния Света»

. Гусева Е.В., Орлов Р.Ю. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия). Применение в минералогии и материаловедении

. Гусева Е.В., Мельников Ф.П., Орлов Р.Ю., Успенская М.Е. Спектроскопия КР света для анализа газово-жидких включений

. Сущинский М.М., Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов

. Брандмюллер И., Мозер Г., Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света

7. Кольрауш К. «Спектры комбинационного рассеяния»

. John Ferarro Introductory Raman spectroscopy. - Academic press, 2003. (англ.)

. Ewen Smith, Geoffrey Dent Modern Raman spectroscopy - A practical approach. - John Wiley & Sons, LTD, 2005.