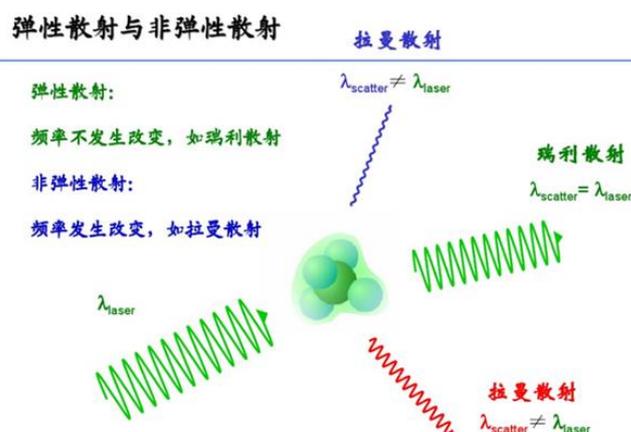


拉曼散射光譜

拉曼光譜學 (Raman spectroscopy) 是用來研究晶格及分子的振動模式、旋轉模式和在一系統裡的其他低頻模式的一種分光技術。拉曼散射為一非彈性散射，通常用來做激發的雷射範圍為可見光、近紅外光或者在近紫外光範圍附近。雷射與系統聲子做交互作用，導致最後光子能量增加或減少，而由這些能量的變化可得知聲子模式。



通常，一個樣品被一束雷射照射，照射光點被透鏡所聚焦且通過光譜儀分光。波長與雷射的波長相同為彈性瑞利散射。反之，拉曼散射是由於能量透過光子和分子之間的交互作用而傳遞，就是一個非彈性散射的例子。

當光線照射到分子並且和分子中的電子雲及分子鍵結產生交互作用，就會發生拉曼效應。對於自發拉曼效應，光子將分子從基態激發到一個虛能量狀態。當激發態的分子放出一個光子後並返回到一個不同於基態的旋轉或振動狀態。在基態與新狀態間的能量差會使得釋放光子的頻率與激發光線的波長不同。極化率的變化量將決定拉曼散射強度。該模式頻率的改變是由樣品的旋轉和振動狀態決定。

自發性的拉曼散射是非常微弱的，並且很難去分開強度相對於拉曼散射高的瑞利散射，使得得到的結果是光譜微弱，導致測定困難。通過帶阻濾波器 (notch filters) 或高通濾波器 (long pass filter)，可有效地去除雷射。收集到的光訊號通過電腦控制的光譜儀和電荷耦合元件 (CCD)，可以繪製成拉曼光譜圖。科學研究中，利用拉曼光譜研究材料特性越來越廣泛。

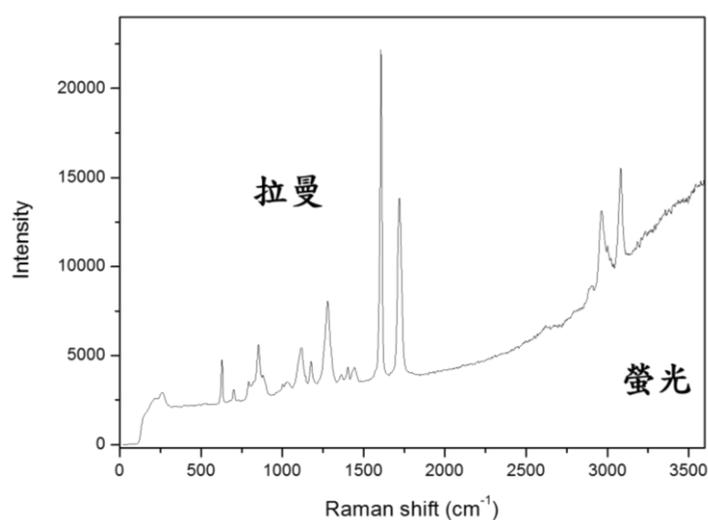
拉曼光譜學在化學領域廣泛被運用，是因為化學鍵以及對稱分子都有其特殊振動的光譜資訊，因此提供作為分子鑑別時的重要特徵。有機分子的特殊（波數）範圍在 500-2000/厘米。另外一方面，光譜學配位分析技術也被運用到化學鍵結研究上，例如，在基質中加入酵素。拉曼氣體檢測儀有許多實際的應用。

例如，醫學上麻醉藥發揮效用的真正時間和手術中混合呼吸的氣體真正的時間。自發性的拉曼光譜學在固態物理中常被運用，如原料特性、量測溫度和找尋樣品的 crystallographic 方位。例如，一組固態物質的特殊聲子模式提供實驗者能很快的辨識出單晶。另外，拉曼光譜學可以監測固態的低頻激發，例如電漿、磁振子和超導氣體的激發。拉曼散射經由非等向性的晶體所產生，提供確定晶體方向性的資訊。拉曼光線的極化依賴晶體及雷射的極化，如果晶體結構（尤其是，晶體結構的點群）已經知道，就可以用來找到晶體的方向。

拉曼光譜的水平軸為波數 (cm^{-1})。其與波長的關係為

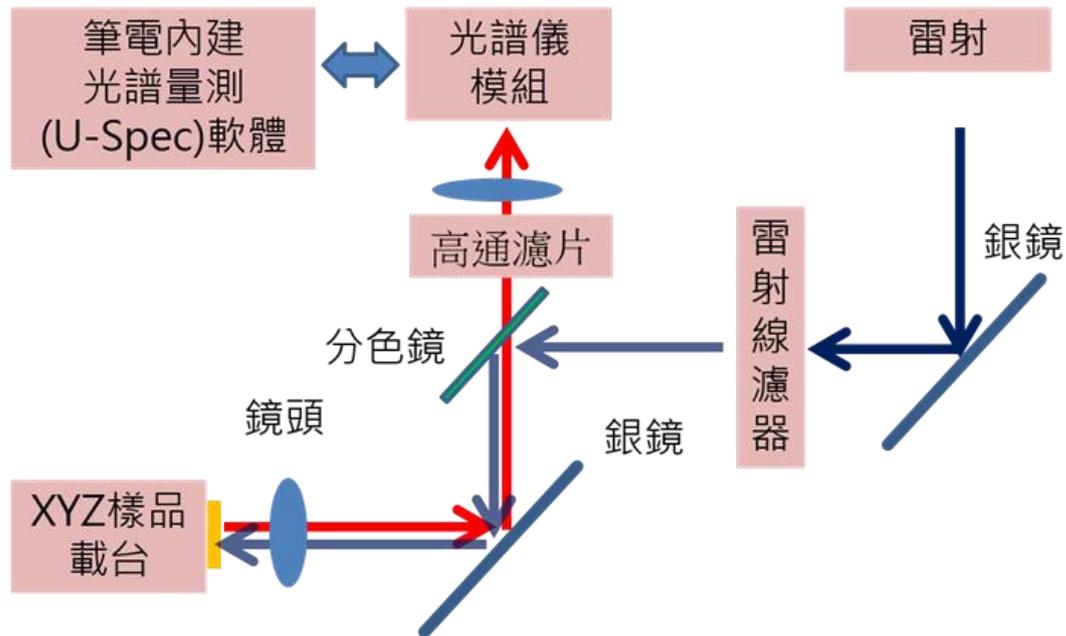
$$\text{Raman shift} = \left(\frac{1}{\lambda_{\text{laser}}(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_{\text{Raman}}(\text{nm})} \right) \times 10^7 (\text{cm}^{-1})$$

在以波數為水平軸單位的光譜中，拉曼訊號表現為細窄的波峰。相對於拉曼訊號，螢光訊號則表現為寬而廣的大範圍波峰。在螢光訊號出現的波段，量測到的光譜為螢光與拉曼訊號疊加而成的總合。



拉曼顯微系統操作手冊

此系統由雷射，顯微系統，樣品載台，光譜儀和電腦組成。雷射入射光經過雷射線濾器和分色鏡後，被物鏡聚焦到放置於XYZ樣品載台的樣品上。散射光經過物鏡後，被分色鏡和高通濾片過濾了大部分的瑞立散射。通過濾片後的拉曼散射訊號被聚焦到光纖中，並送到光譜儀作分光和分析，最終通過電腦中的軟體繪製成光譜。



雷射波長(Laser):量測拉曼光譜需設定使用的激發。輸入雷射波長，並在水平軸單位欄設定為“Raman Shift (cm^{-1})”後，所有取得的光譜將會以波數呈現。



光譜中心位置(Center):讓使用者設定欲量測得光譜範圍。輸入中心波長後，點擊右側的按鈕。



增加光譜強度:擷取光譜時，積分時間(exposure)與雷射功率(Laser power)決定了訊號強度。越長的積分時間能取得越強的訊號，但同時也需要更長的量測時間。另一方面，高功率的激發雷射雖然能取得高強度的訊號，但會增加樣品劣化的風險。因此，在實驗前必須先確定好合理的積分時間與雷射功率，以取得優良訊雜比的光譜。



優化光譜:在擷取光譜時，設定連續取得多個光譜的平均 (Average)能有效地減少光譜的雜訊強度，同時解決訊號不穩定的問題。最後，調整 Boxcar 平滑度也能讓光譜看起來更平滑。但過度的平滑化設定會讓狹窄的波峰被平滑化處理，令光譜失真。



背景(BG):在決定好所有量測參數後，開始擷取樣品光譜前，量測者需擷取並設定背景光譜能排除掉環境光對後續量測結果的干擾。若環境光源過強，建議使用黑布/黑箱隔絕量測系統。



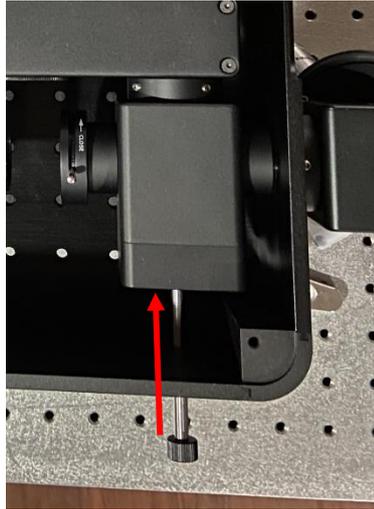
擷取光譜步驟

- I. 把樣品載台往下（或往後）退。然後把製備好的樣品放上樣品載台。
- II. 設定雷射波長，中心波數。然後設定積分時間（約 500ms），平均次數和平滑度。
- III. 開始連續擷取（monitor）光譜。緩慢調整樣品聚焦，同時觀察光譜變化，直到拉曼光譜的訊號達到最大值。



- IV. 依樣品拉曼訊號強度和穩定性調整積分時間或雷射功率來優化光譜的訊雜比。（注意：設定光譜參數前，請把光譜連續擷取暫停。過高的雷射功率將導致樣品劣化，光譜強度將會不穩定）。
- V. 可以根據量測需求移動光譜中心。
- VI. 使用光路切換鏡或厚紙卡把雷射擋起來，擷取背景光譜後，點擊右側

工作欄的 BG 按鈕。



VII. 如果想做長時間積分光譜，可使用單光譜擷取功能。



VIII. 停止連續擷取，截圖存取光譜的畫面。

IX. 更換樣品前，請把樣品載台降下（或往後退）。