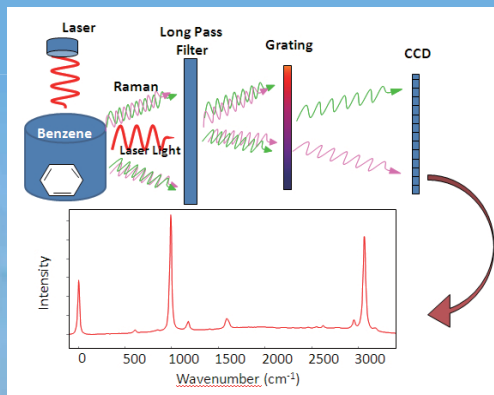


拉曼光谱 基础知识

拉曼光谱原理

单色入射光与介质相互作用后，产生频率不同于原入射光且对称分布于入射光频率两侧的散射谱线的现象，称为瑞利散射；非弹性散射的散射光有比激发光波长长的和短的成分，称为拉曼散射（斯托克斯及反斯托克斯拉曼散射）。拉曼效应是光子与光学支声子相互作用的结果，源于分子振动与转动，因此从拉曼光谱中可以得到分子振动能级（点阵振动能级）与转动能级结构的信息。

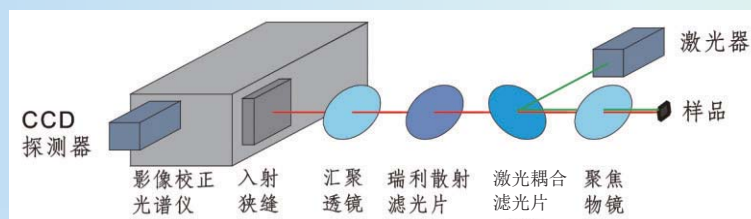


拉曼光谱技术分类

显微共聚焦拉曼光谱技术

显微拉曼光谱技术是将拉曼光谱分析技术与显微分析技术结合起来的一种应用技术。其原理是使光源、样品、探测器三点共轭聚焦，消除杂散光，信号增强。

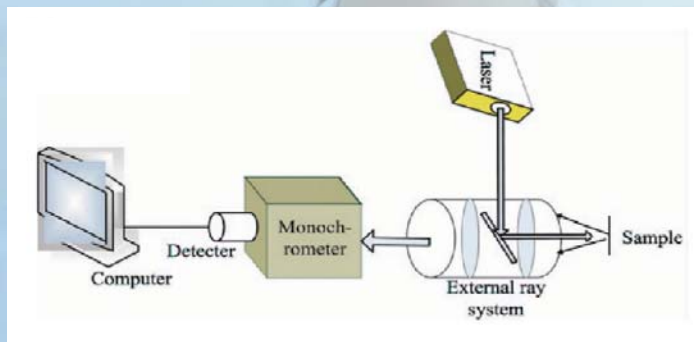
原理：从点光源发光通过透镜聚焦到被测物体上，若物体恰在焦点上，那么发射光通过透镜应当汇聚回到光源，这就是所谓的共聚焦。



2

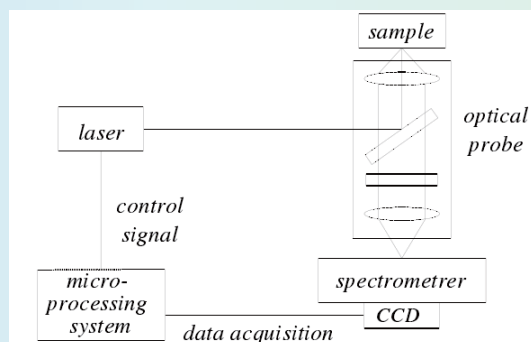
便携式拉曼光谱技术

便携式拉曼光谱仪满足现场测试的需求，具有质量轻，体积小，且容易携带等特点，已成为当今拉曼光谱仪的发展新方向。一般采用光强大、方向性强和单色性好的窄带半导体激光器作光源，由光栅、系统光路和 CCD 电路系统完成采集，PC 端或嵌入式系统完成界面交互和上层操作，便于在现场使用。



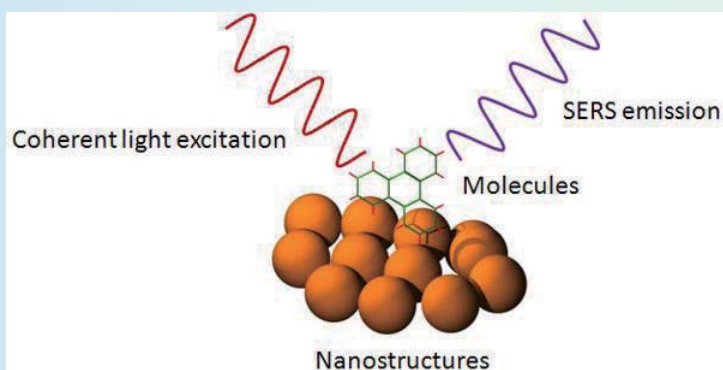
手持式拉曼光谱技术

手持式拉曼光谱系统基于市场快速检测的需求，具有较好分辨率、灵敏度，满足日常应用。手持式拉曼光谱仪由激光器、光谱仪、探测器、微处理系统和待测样品区组成。一般要求小型化，质量 <1kg，具有数据比对功能，可实现物质的快速鉴别。



表面增强拉曼光谱技术

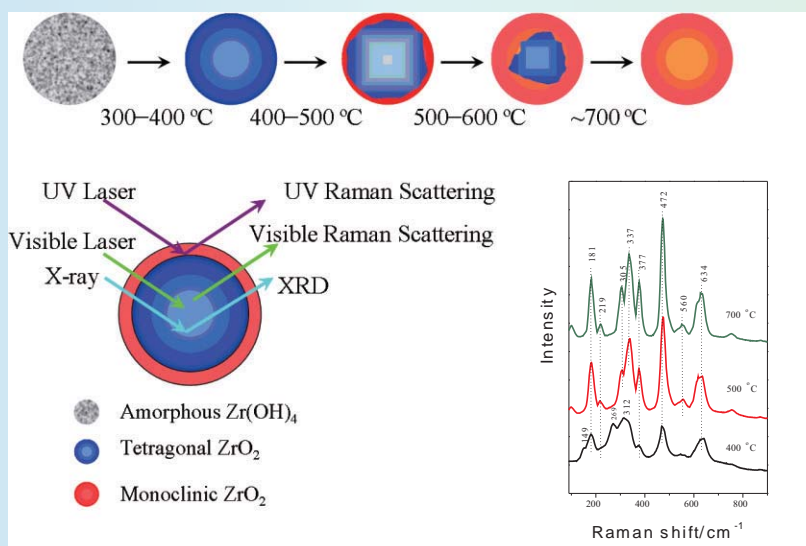
当分子被吸附到某些粗糙的金属表面上时，拉曼散射强度会极大的增强，科学界把这一现象命名为表面增强拉曼散射效应，简称 SERS。表面增强拉曼可以观测化学反应过程，实现单分子检测



5

共振拉曼光谱技术

当激发频率接近或重合于分子的一个电子吸收峰时，某特定的拉曼带强度会急剧增加，达到正常拉曼带强度的百万倍，并出现强度可与基频相比拟的泛音及组合振动，这就是共振拉曼效应(简称 RRE)。共振拉曼可选择性的激发某些组分信息，得到特定组分的共振拉曼光谱



拉曼光谱能为我们做什么

每种物质都有其独特的拉曼光谱“指纹”。不同的物质由于化学组分和分子结合情况不同，具有不同的拉曼特征峰。据此可以结合光谱分光器件、高分辨率探测器件等探测拉曼光谱，达到定性和定量分析物质的目的。拉曼光谱已在科学领域具有越来越重要的应用价值。

定性鉴别

每种物质都有其独特的拉曼光谱“指纹”。不同的物质由于化学组分和分子结合情况不同，具有不同的拉曼特征峰，达到定性分析物质的目的。

在文物鉴定领域，拉曼光谱可以检测文物有机染料、彩绘胶料、金属器、陶瓷器及残留物方面鉴定。

在宝石鉴定领域，拉曼光谱能够分析单个、多个包裹体，从而获得宝石成因及产地信息，也能用于鉴定宝石的类别 - 天然宝石或人工合成宝石。

在刑侦鉴定领域，拉曼光谱可以对笔迹进行鉴定、残留物证鉴定、印泥鉴定等。

在纺织纤维应用上，拉曼光谱可以对天然纤维真假进行鉴别、染料材料鉴别等。

针对管制品，拉曼光谱技术可以对毒品定性鉴别，也可以用于危险化学品、国家管制的化学品进行监控。

在食品安全领域，可以实现非法添加剂定性检测、农兽药残留定性分析等。

在制药方面，拉曼光谱被逐渐应用于中药定性鉴别、原辅料成分鉴定等。

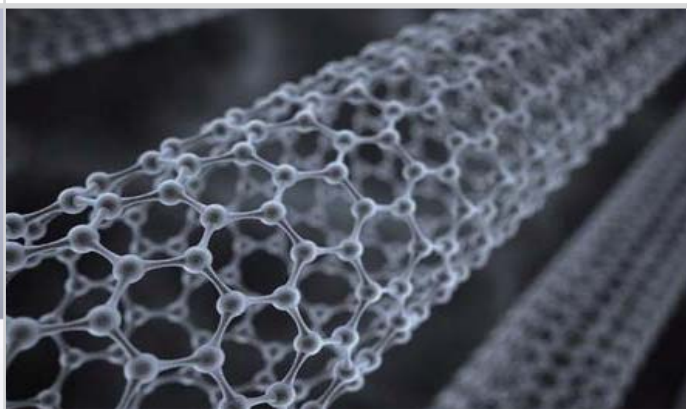
定量分析

拉曼光谱定量分析的理论依据为：
$$I = K\Phi C \int_0^b e^{-(\ln 10)(k+k')z} h(z) dz$$

在上式中 I 为光学系统收集到的样品表面拉曼信号强度； K 为分子的拉曼散射截面积； Φ 为样品表面的激光入射功率， k 、 k' 分别是入射光和散射光的吸收系数， z 为入射光和散射光通过的距离； $h(z)$ 为光学系统传输函数； b 为样品池厚度。

由上式可知，在一定条件下拉曼信号强度与产生拉曼散射的待测物浓度成正比，即 $I \propto C$ ，依据上述关系式，可以作为拉曼定量分析的应用理论依据。

实际应用过程中，通过标准浓度的样品来确定峰强和浓度之间的关系（标准曲线）后，即可进行浓度分析。对于混合物，相对峰强可以提供各种组分相对浓度的信息，与此同时，绝对峰强可以体现绝对浓度信息，拉曼定量检测目前已经逐渐被应用到科研及工业市场，如在石油行业，对煤油中芳烃、烯烃和饱和烃含量在线监测分析；建立汽油辛烷值、蒸气压、芳烃含量等指标定量分析光谱模型，对汽油进行监控；在环境领域，可以对粉尘中二氧化硅含量分析；在材料领域，聚合物成分定量分析 - 共混聚合物已经建立拉曼光谱定量分析方法。



质量分析

拉曼光谱的位移大小、强度及拉曼峰形状是判断、分析化学键、官能团的重要依据，常用于表征物质质量信息。

材料物理：对受挤压线性聚乙烯的形态、高强度纤维中紧束分子的观测，以及聚乙烯磨损碎片结晶度的测量、金刚石晶型研究等。

生物医学：蛋白质二级结构的研究、DNA 和致癌物分子间的作用、动脉硬化操作中的钙化沉积、分子的特殊基团（如氨基酸中的氨基、羧基、芳环等）与界面的相互作用、生物分子与金属表面的键合方式、DNA、RNA、卟啉在银溶胶上的吸附状态等研究。

晶体材料：研究薄膜的内应力、薄膜拉曼散射特征峰的频率、强度和半高宽与材料的组分、晶粒完整度、晶粒大小以及于衬底的晶格常数和热胀系数匹配等因素有关。

宝石：共焦显微拉曼鉴定宝石，与传统的宝石鉴定法相比，拉曼光谱给出的信息属于物质深层次信息，是物质成分、结构的综合信息，具有更大的可靠性、准确性。

偏振拉曼：提供诸如晶体、高分子材料、液晶等有序材料的分子形状以及分子取向等有用信息。偏振拉曼光谱除了可以提供常规拉曼能够给出的一般的化学识别信息之外，还可以探测有关分子取向和化学键振动对称性的信息。

质量监控

拉曼光谱实时在线监控材料制备、环境监测等过程。

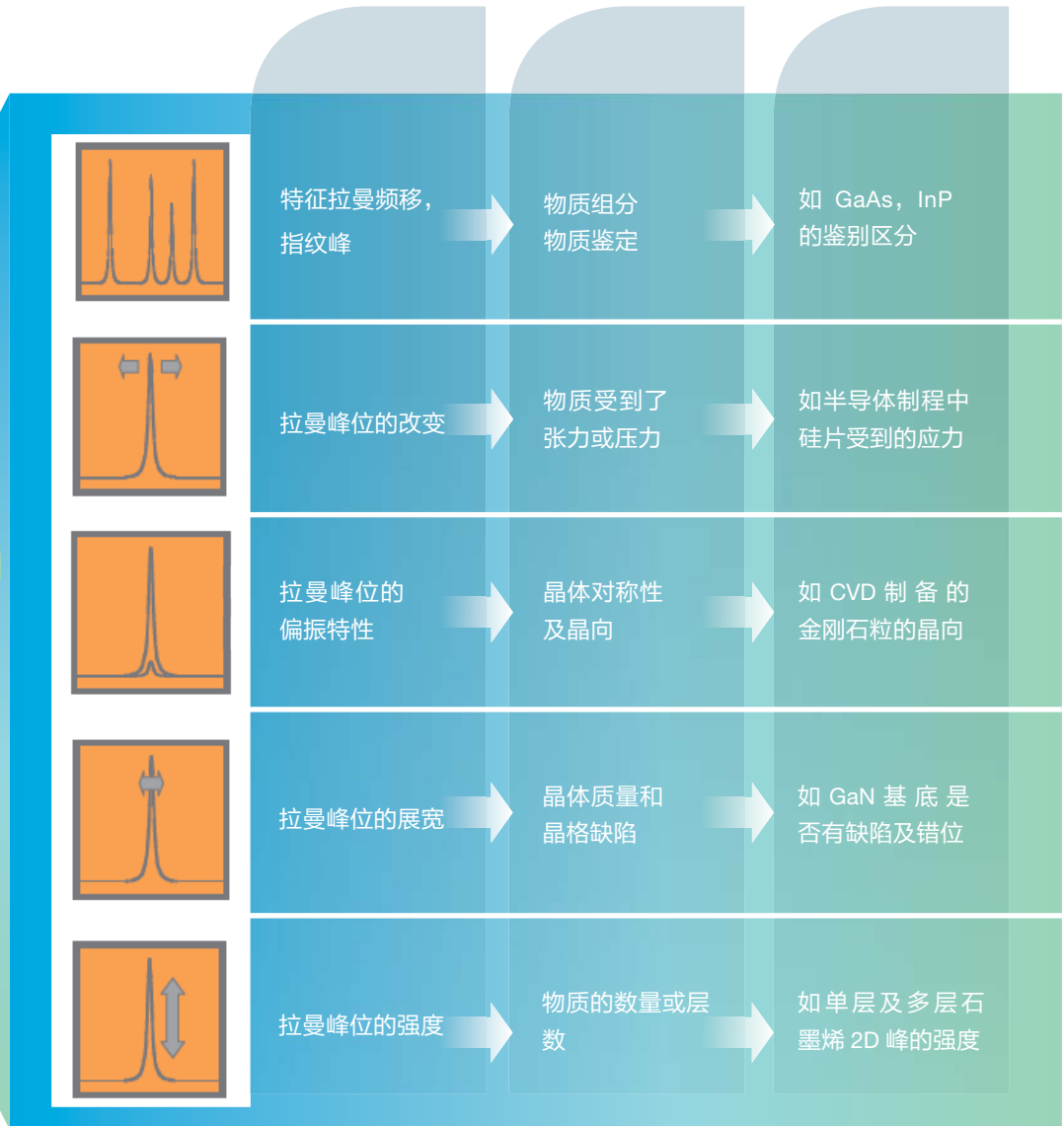
目前主要应用在复合材料应力松弛和应变过程、聚合反应过程监控、药品生产过程监控、监测药品的合成生产过程，从而从生产源头对生产过程进行监控；

光纤拉曼直接监测大量聚合物和薄膜的固化反应过程，用于表面增塑机理、聚合反应监控聚合物结晶体结晶过程监控、聚合物水溶液和凝胶体系中水的结构及分子间、分子内相互作用力的研究等等。



拉曼光谱特征

拉曼光谱的强度、频移、线宽、特征峰数目以及退偏度与分子的振动能态、转动能态、对称性等特性紧密相关。



拉曼光谱技术优势

- 拉曼光谱为分子光谱检测技术 - 直接给出分子信息、谱图信息丰富
- 非接触、无损伤检测 - 样品原样检测
- 样品用量少、微区拉曼
- 灵敏度高 - 最大限度检测弱信号样品
- 测试时间短
- 含水样品检测 - 水拉曼散射极弱

产品使用指导

选配拉曼光谱仪

在选择拉曼光谱仪器时，都需要从哪几方面考虑呢？

1
分辨率

2
激发光源

3
灵敏度

4
空间分辨率

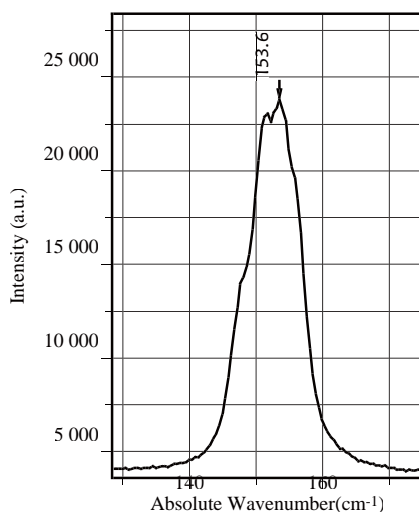
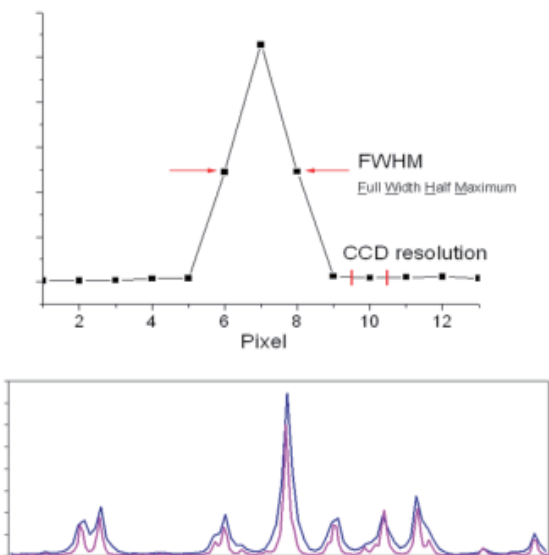
光谱分辨率

几乎所有样品的拉曼谱的半高宽都大于 2cm^{-1} ， $1\text{-}2\text{cm}^{-1}$ 的光谱分辨率已经足够大多数测试需求。但是，当受到压力、温度变化时，拉曼谱线的移动有的会不到 0.5cm^{-1} ，因此做超细研究时，分辨率差的仪器，显然是不能用的。

仪器的光谱分辨率通常采用测量原子发射谱线（氖灯、汞灯等）所得的峰形的半高宽（FWHM）来衡量。光谱分辨率是指拉曼光谱仪分辨光谱谱线细节特征的能力，定义为 R

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \propto M * F / W$$

M: 光栅线数; F- 谱仪焦距; W- 狭缝宽度



光谱仪中有实际意义的定义是测量单个谱线的半高宽（FWHM）。实际上，分辨率依赖于光栅的分辨本领、系统的有效焦距、狭缝宽度、系统光学像差以及其他参数。

光谱仪焦距：光谱仪焦距越长，分辨率越高，但是光强随传输距离的衰减成指数关系。

光栅刻线：刻线越密，光谱分辨率越高，但受光栅转动的机械角度限制，高分辨率光栅只适用于 UV 波段

像元尺寸：像元尺寸越小，数据点越多，光谱分辨率越高

2 激发光源的选择

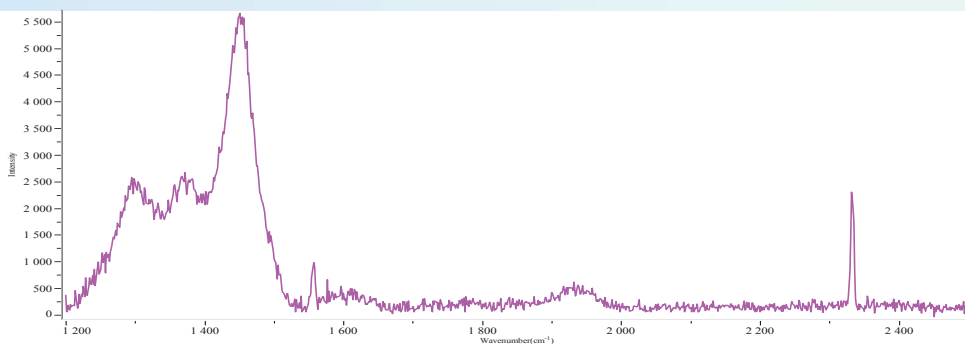
激光器的选择可以有效避免荧光的干扰，并在一定程度上获得特定峰或共振增强。通常采用激光器作为激发光源，要求单色性好、功率大、良好的稳定性等，通常一台科研级拉曼光谱仪会选多个工作波长。拉曼信号强度正比于散射光频率四次方，原则上选用避免荧光的最短波长。

- 激发频率越大，激发效果越明显，但是常伴有荧光干扰
- 激发波长越接近分子的最大吸收峰处的波长，越容易产生共振拉曼效应，拉曼信号越强
- 紫外激发，样品荧光和拉曼信号相距较远，不会有荧光干扰；近红外波长激发，荧光信号弱，荧光干扰小
- 紫外激发能量高，样品易受损伤近红外激发热效应大，样品易受热分解
- 波长越长激发深度越深

激发波长	激光器性质	应有领域	优缺点
紫外	220nm、280nm、350nm	荧光强的样品如石油，生物样品如蛋白质、DNA、RNA等，催化剂等	优点：能量高，拉曼散射效应强，高空间分辨率 缺点：容易损伤样品、激光器价格昂贵
可见	488nm、514.5nm、532nm、633nm	应用领域多，在材料、化学、化学反应等、生物医学领域都有广泛的应用，	优点：激光器技术成熟，使用最为成熟 缺点：容易受荧光干扰
近红外	785 nm、808 nm、1064 nm	荧光强的样品，生物样品如组织等，翡翠，红宝石，蓝宝石，堇青石等，	优点：有效避免荧光干扰 缺点：激发效率低、拉曼散射信号弱

3 灵敏度

拉曼信号确实难于检测，正因为如此，拉曼光谱学的测量分析方法长期不能实用化，不能推广。激光器出现之后，才出现了革命性变化，随着电子技术的发展，光敏器件的改进，微弱信号检测手段已有长足进步而且还在不断改善，拉曼灵敏度问题已经基本解决。拉曼灵敏度一般用单晶硅的三阶峰 1440cm^{-1} 信噪比表征。



空间分辨率

显微拉曼光谱仪的空间分辨率主要由两个因素确定，一是激光波长，二是所使用的物镜的数值孔径。根据光学定律，衍射极限下使用光学显微镜能达到的空间分辨率 R 可以表示为：

$$R = \frac{0.61\lambda}{NA}$$

其中 λ 是激发光波长， NA 是所使用物镜的数值孔径。例如，采用数值孔径为 0.90 的物镜，在 532 nm 激光激发下，理论上空间分辨率为 361 nm。然而，该公式是基于标准的光学显微镜的，而在显微拉曼光谱仪中实际光学过程则要复杂得多。例如，激光光子和拉曼光子的散射以及它们与样品表面的相互作用都会导致空间分辨率下降。因此，通常认为拉曼空间分辨率约为 1 微米左右，然而，对于某些“优质”样品，空间分辨率可以接近衍射极限。

由公式可以看出：较短的激光波长能够提供较高的空间分辨率；数值孔径较大的物镜能够提供较高的空间分辨率。值得注意的是，以上公式中涉及到的是横向（XY）的空间分辨率，纵向（Z）空间分辨率更为复杂一些，取决于所采用显微拉曼光谱仪的共焦设计。共焦设计在光路上安装可以调节的共焦调节装置，可以达到 1~2 微米的纵向分辨率，可以逐层分析多层薄层样品，即可以在纵向进行拉曼切片。最终能达到的纵向分辨率由激光波长、显微物镜和样品的结构决定。



图示多层复合膜结构的拉曼截面，显示出共焦显微拉曼分析微米厚度的薄层的能力，Z 方向总扫描厚度为 10 微米。

卓立汉光拉曼产品

硬实力升级优化：增强系统稳定性、拓展联用性能，升级打造应用一体机，实现一键式“傻瓜”操作，增加客户使用便捷、高效性。

软实力稳步提升：卓立汉光紧跟时代步伐，应用软件优化升级，达到测试便携性、数据处理多样性、标准谱库实用性、云平台控管性，满足客户科研、应用全方位需求。

稳固“售前+售后”服务：维持公司服务的周到性、及时性、专业性，“售前+售后”确保客户有人可寻，有人可依，保证24小时整装待发、高效完成客户的购机需求

目前卓立的拉曼产品包括自主研发的科研、便携及手持式一系列拉曼检测设备，逐渐成为国产拉曼仪器厂商的领导者。

重要历程

- ▶/ **2000年** 投入人力、物力开始研发光谱集成系统
- ▶/ **2003年** 集成化的拉曼光谱测量系统标志卓立正式步入拉曼光谱领域
- ▶/ **2008年** 获得“微振”系列紫外共振拉曼光谱仪(专利: 200920110696.8) 检测限低至 25cm^{-1} ，2009年拓展到双激发光源
- ▶/ **2014年** 高度集成化、智能化的“Finder Vista”显微共聚焦激光拉曼光谱仪
- ▶/ **2015年** “Finder One 微区激光拉曼光谱仪”性价比极佳、面向中高端科研市场的一体机
- ▶/ **2016年** “Finder Insight 小型拉曼光谱仪”(专利: 201621005194.5) 小型化、便携化 进入商业领域。
- ▶/ **2017年** “Finder Edge 手持式拉曼光谱仪”(专利: 201721372805.4) 现场移动测量，客户拓展至工业、安检等现场检测

RTS²

共聚焦拉曼光谱系统

RTS2 多功能激光共聚焦显微拉曼光谱系统，基于新一代显微共焦技术，具有良好扩展性，可根据需求拓展为以拉曼为主要功能的显微光谱工作站，是您科学研究的最佳选择！



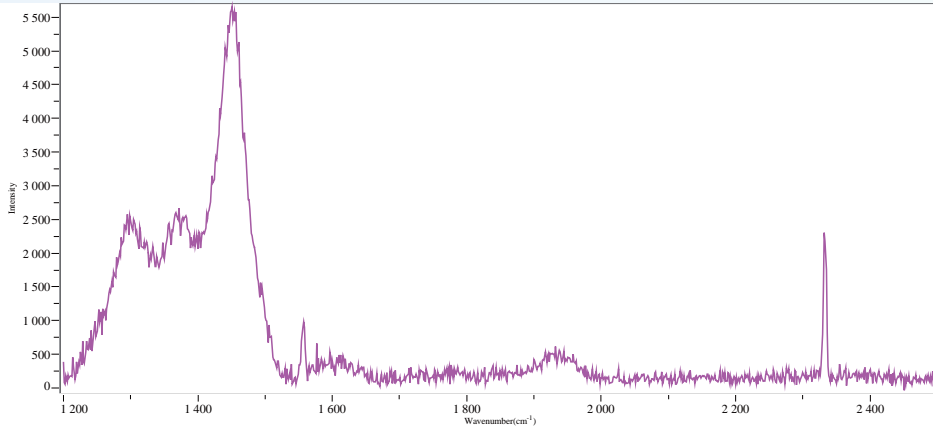
- 紧凑稳定的拉曼光路，减小光程，提高系统稳定性和重复性
- 内置 532,638,785 常用激光器，激光光路固化无需切换和调节
- 可扩展第四路单模光纤激光器或者自由光路耦合，兼容各类激光器
- 狭缝 -CCD 和光纤针孔两种耦合方式，任意切换，兼顾显微成像和共聚焦模式
- 未经任何改造的科研级正置显微镜，可保证显微镜原有功能不受影响

- 标配 320mm 焦长影像校正高通光量光谱仪，高像素深制冷光谱 CCD 相机
- 可扩展 EMCCD, ICCD, InGaAs 阵列等探测器，扩展系统功能
- 采用超高精度电动平台，1um 定位精度，可升级拉曼 Mapping 功能
- 提供与开环，闭环高低温等各类样品台等的多种联用方案
- 可与高光谱系统直接联用，进行微区透反吸，暗场散射光谱，宽场荧光光谱采集



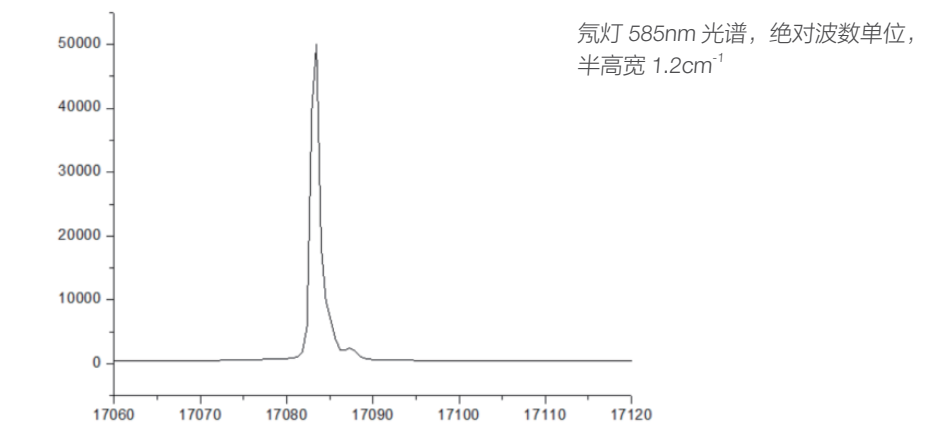
- ① 拉曼接口盒：内置常用激光器及滤光片组，扩展激光器包含自由光和单模光纤输入
- ② 光路转向控制：光路转向控制可向下和向左，与原子力，低温，探针台等外设联用，可升级振镜选项
- ③ 明视场相机：明视场相机代替目镜
- ④ 拉曼显微镜：正置科研级金相显微镜，标配落射式明暗场照明，其他照明方式可升级
- ⑤ 电动样品台：75x50mm 行程高精度电动载物台，1um 定位精度
- ⑥ 光纤共聚焦耦合：光纤共聚焦耦合为可选项，提高空间分辨率
- ⑦ CCD- 狭缝共聚焦耦合：标配自由光 CCD- 狭缝耦合方式，可使用光谱仪成像模式，高通光量
- ⑧ 光谱 CCD：背照式深耗尽型光谱 CCD 相机，200-1100nm 工作波段，峰值 QE>90%
- ⑨ 320mm 光谱仪：F/4.2 高通光量影响校正光谱仪，1x10⁻⁵ 杂散光抑制比

拉曼光谱性能指标



硅三阶峰信噪比 >20:1, 硅四阶峰可见

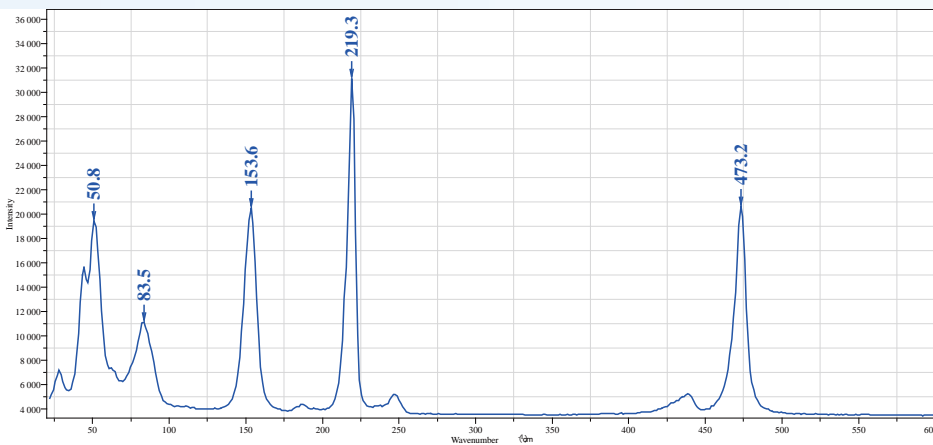
检测条件: 532nm 激光器, 100um 狭缝宽度, 50um 像元尺寸, 100x 物镜 (0.9NA), 样品上激光功率 10mW, 积分时间 300s, 累积次数 1, 600 刻线光栅



氪灯 585nm 光谱, 绝对波数单位, 半高宽 1.2cm⁻¹


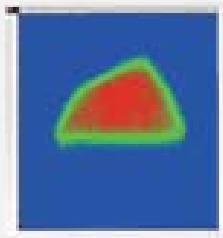
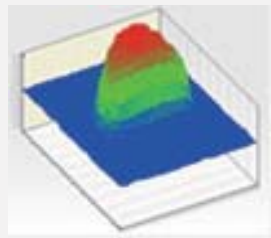

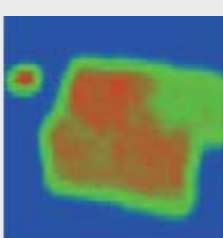
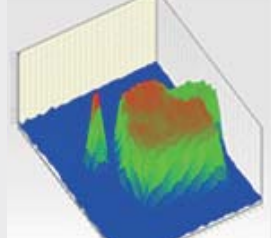
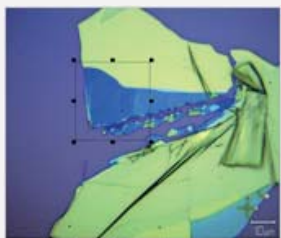
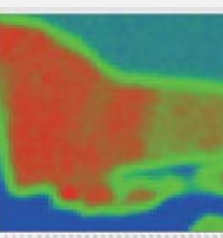
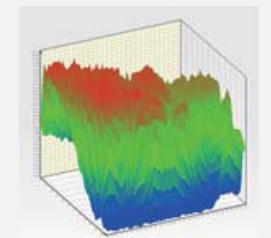

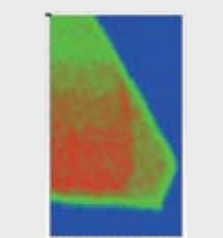
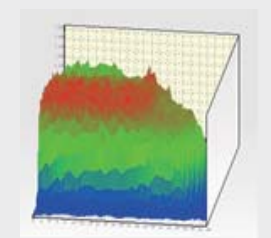
光谱分辨率 (半高宽): $\leq 1.5\text{cm}^{-1}$ 典型值, 2cm^{-1} 保证值 (320mm 光谱仪), (测量氪灯线 585nm 半高宽)

检测条件: 在可见波段: 采用氪灯测量, 10x 物镜, 1800g/mm 光栅, 光栅在 +1 级条件下工作, 狭缝宽度为 10mm。实验时将氪灯置于显微镜下, 测量谱线为 585 nm, 全半高宽 (FWHM) $\leq 1.5\text{cm}^{-1}$;



低波数性能: 80cm^{-1} 典型值, 100cm^{-1} 保证值, 样品: 硫, 积分时间 0.1s。提供 $<30\text{cm}^{-1}$ 选项

拉曼 mapping

测试样品和条件	白光图像	Mapping	3D
石墨烯样品 物镜: 50x 测试区域: 22.9 x 22.7um 分辨率: 0.5um X/Y 数据点: 50 Mapping 波长: 石墨烯 G 峰, 1580cm			
石墨烯样品 物镜: 50x 测试区域: 24.5 x 24.5um 分辨率: 0.5um X/Y 数据点: 50 Mapping 波长: 石墨烯 G 峰, 1580cm			
石墨烯样品 物镜: 50x 测试区域: 32 x 32um 分辨率: 0.5um			
MoS2 样品 物镜: 50x 测试区域: 23 x 34um 分辨率: 0.5um			





灵活的配置模式



RTS2 倒置共聚焦拉曼系统

针对生命科学的客户，我司提供基于 Nikon Ti-2U 双层光路倒置显微镜的共聚焦拉曼光谱解决方案，倒置显微镜的所有功能均可配置，可同时满足包含共聚焦拉曼光谱及 mapping，宽场荧光成像，宽场荧光光谱，暗场散射光谱等功能。



RTS2 显微高光谱系统

高光谱成像仪（也称光谱相机或高光谱相机、高光谱仪），是将分光元件与面阵列相机完美结合，可同时、快速获取光谱和影像信息；可应用于诸多领域的科学研究及工业自动化检测。

卓立汉光运用我司“谱王” (OmniImager) 系列高光谱系统，打造了显微高光谱系统，“谱王” (OmniImager) 系列采用高衍射效率的透

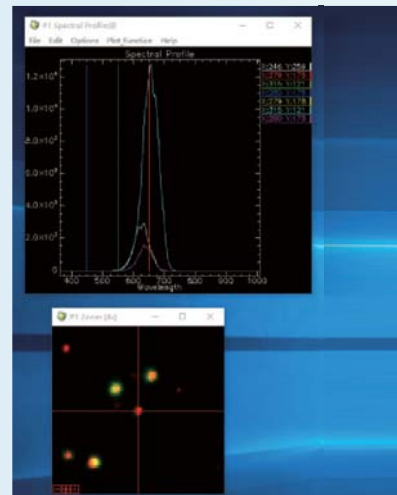


显微高光谱系统基本参数

- 光谱范围：400-1000nm（900-1700nm 可选）
- 光谱分辨率：2.8nm
- 扫描速度：15s/cube

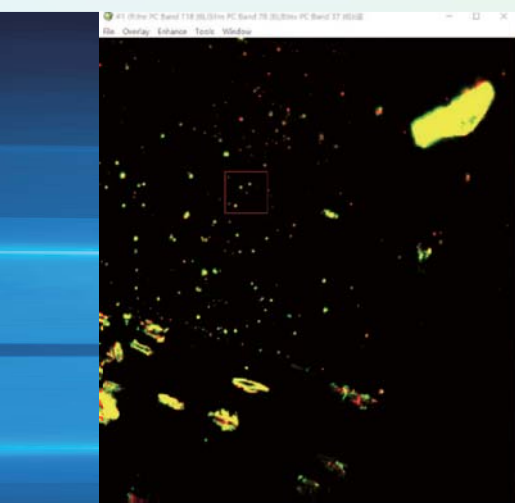
显微高光谱系统可实现

- 显微透反吸高光谱
- 宽场荧光高光谱
- 暗场散射高光谱（下图），左部为高光谱相机拍摄的高光谱图像，颗粒颜色为根据光谱中心波长及带宽合成的伪彩图，右部为局部高光谱图及单颗粒的光谱





射式光栅分光模组与高灵敏度面阵列相机、结合专利的内置扫描成像，自动调焦及辅助摄像头技术，可与标准 C 接口的成像镜头或正置 / 倒置显微镜直接集成，实现光谱影像的快速采集。



3

RTS2 双谱仪动高压时间分辨拉曼系统

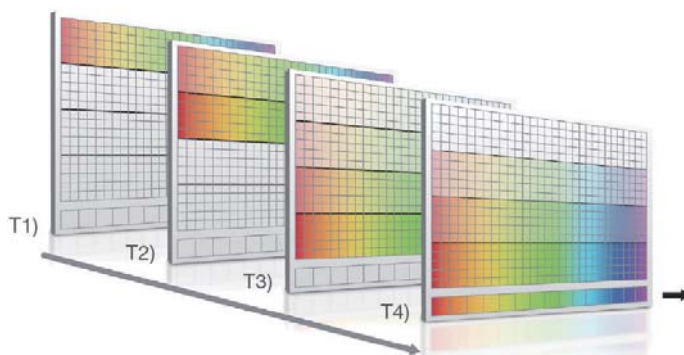
在标准 RTS2 共聚焦显微拉曼光谱仪基础上，可通过加配 ICCD 和光纤共聚焦选项，直接升级快速动力学显微光谱系统。

ICCD 的快速动力学模式的主要应用之一为不可重复的单次事件的快速记录，如等离子放电，化学反应中间态光谱及其他 transient 事件的观察。



快速动力学将快速采集性能发挥到极致：

- 对不可重复事件进行超快采集：采样率由纵向转移速度和实际使用的行数决定
- 片上存储技术，直接利用芯片本身作为序列寄存器
- 25,000 Hz 或者 40us 光谱采集速度（1024x255 格式芯片）直至芯片被数据充满，配合双 ICCD 光谱仪，可获得最快 20us 的快速反应过程。
- 完全软件控制



灵活的配置模式



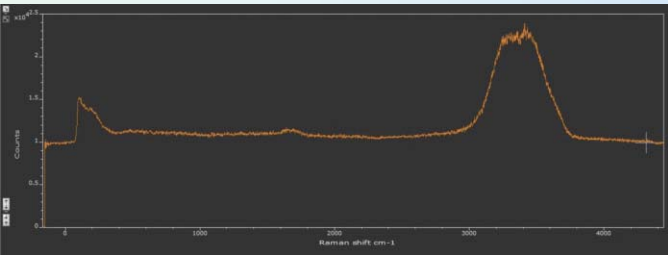
RTS2 脉冲拉曼系统

在某些实验环境下，背景光信号的光谱为连续谱，光谱范围覆盖整个可见光波段，且无法隔绝，光强也较大，如：日光照射，1500° 以上的黑体背景辐射的情况下，可使用脉冲拉曼，把样品的拉曼信号从背景信号当中提取出来。

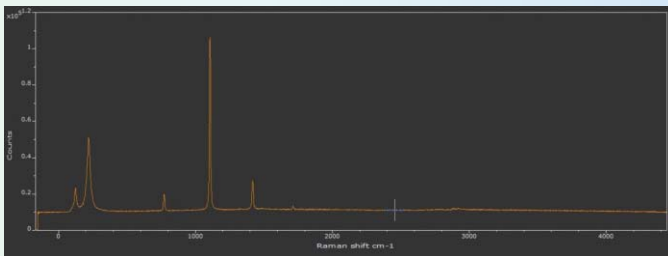
另外在某些荧光背景比较强烈的实验情况下，可以利用拉曼信号与荧光信号寿命不同的原理，利用 ICCD 的门控信号，从时序上把拉曼信号与荧光信号分隔开来，达到从荧光信号当中提取拉曼信号的目的。

将标准 RTS2 系统的 CCD 更换为 ICCD，并配置特殊的脉冲激光器，即可进行脉冲拉曼实验。

脉冲拉曼适用应用：超高温拉曼 >1500°；远程拉曼（日光环境）；荧光环境（荧光寿命 >10ns）



水的脉冲拉曼信号（远程）

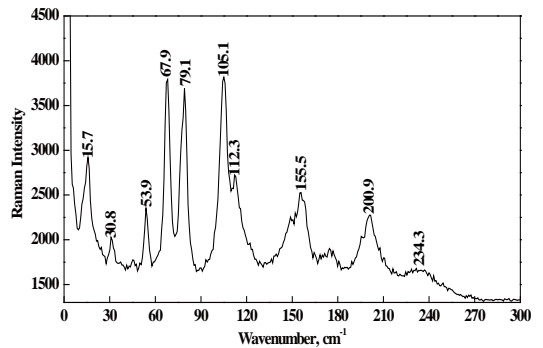
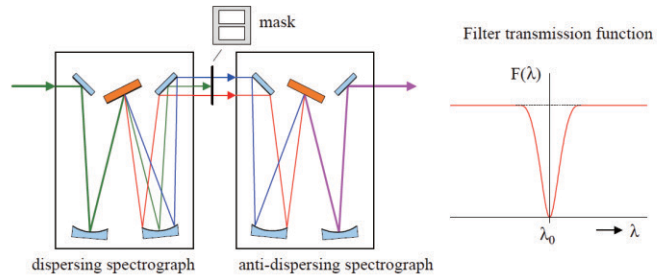


硝酸钠的脉冲拉曼信号（远程）



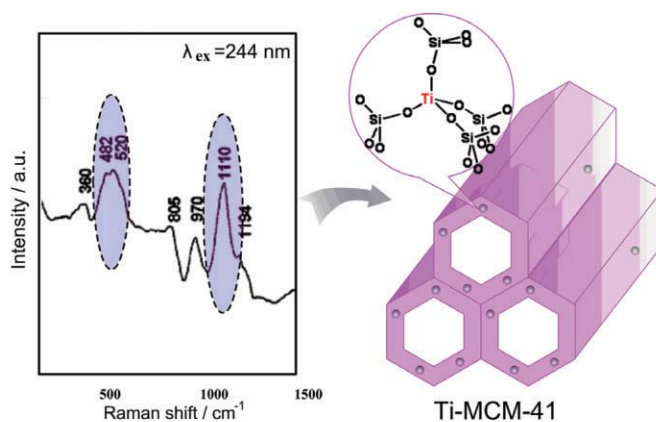
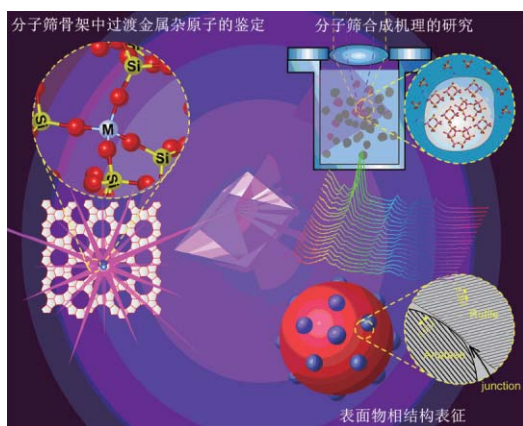
三级联光谱仪选项

三级联光谱仪工作在减模式下时，前两级谱仪配合斯托克斯-反斯托克斯附件，可等同于一个可调中心波长带阻滤光片（notch filter），前两级谱仪采用 500mm 焦长的级联模式，可以获得超高杂散光抑制比，适用于可调谐激光波长的可见或紫外共振拉曼，或者超低波数拉曼。



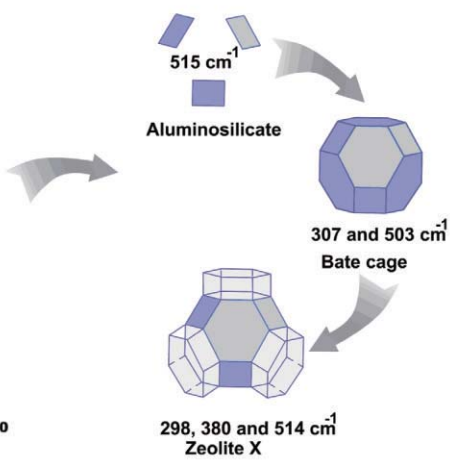
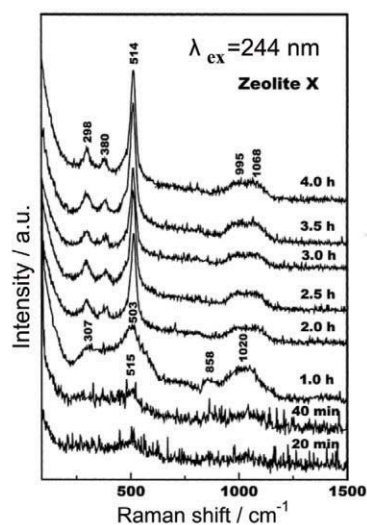
减模式下 532 激发的左旋色氨酸拉曼光谱

应用实例:

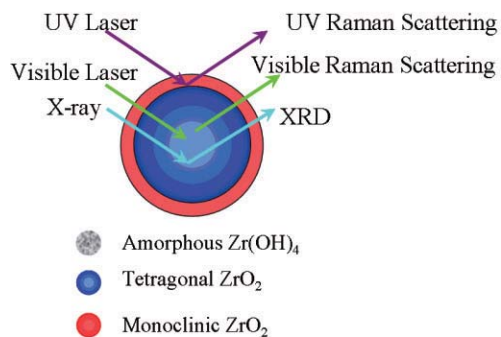
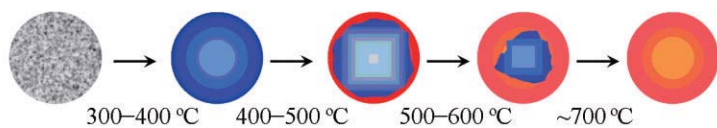


紫外共振拉曼光谱在催化材料研究中的应用

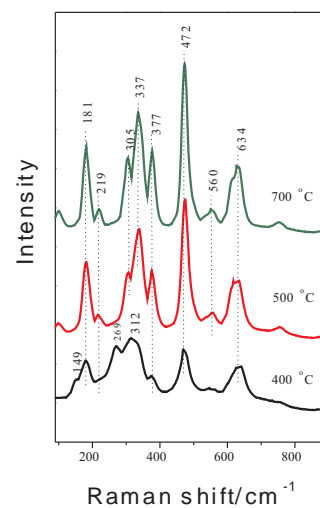
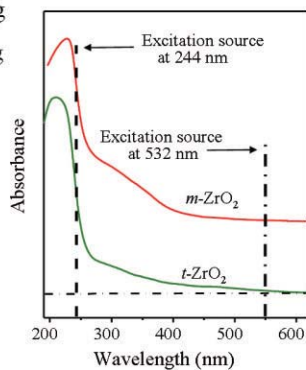
微孔 - 介孔材料骨架中超低含量的孤立的过渡金属离子 (例如 Ti-MCM-41) 能够通过紫外共振拉曼光谱可靠、准确地鉴别出来。



利用紫外拉曼避开荧光和增加灵敏度的特点,可以对分子筛合成过程中的合成前体、中间物以及分子筛晶体的演化过程进行研究。



- Amorphous $\text{Zr}(\text{OH})_4$
- Tetragonal ZrO_2
- Monoclinic ZrO_2



紫外拉曼光谱可以选择性地得到在紫外区具有强吸收的物质 (例如 TiO_2 和 ZrO_2) 的表面相信息