

## 偏振拉曼光谱

### 前言

对于某些分子或样品，普通的拉曼光谱数据可以通过控制激发样品的光的偏振和样品的光散射来扩展。利用这种技术收集的拉曼光谱分析可以提供有关样品分子结构的信息，包括其振动模式的对称性，以及高度有序的样品，如晶体、聚合物和碳材料。

RM5 共焦显微拉曼光谱仪可以配置由电脑软件自动控制的偏振片，能够让用户更加轻松方便地获取并分析拉曼光谱和偏振拉曼的 Mapping 谱图。测试数据均可保证 < 1 $\mu$ m 的空间分辨率，这均归功于 RM5 真正的共焦针孔。

本应用将介绍关于光的偏振和偏振拉曼光谱的基本理论，以及 RM5 应用偏振拉曼的测试实例。

### 什么是光的偏振？

在经典物理学中，光被认为是一种电磁波。每一种电磁波都是由相互垂直的电场和磁场组成的。为了简化，只考虑电场(EF)分量：非偏振光由 EFs 朝向所有不同方向的波组成(图 1)。线性偏振光由 EF 沿光的传播方向在一个平面上排列的波组成。圆偏振光由两个相互垂直、振幅相等、相位差为 $\pi/2$  的 EF 分量的波组成。椭圆偏振光由两个相互垂直但振幅和相位差不相等的 EF 分量的波组成。

可以改变这些不同类型的光，以利于实验使用。例如，有些材料只允许特定方向的电磁波通过。这些材料被称为偏振器，它们可以用来产生不同类型的偏振光。

在 RM5 中，半波片用于改变线性偏振光的偏振方向，四分之一波片用于将线性偏振光转换为圆偏振光。

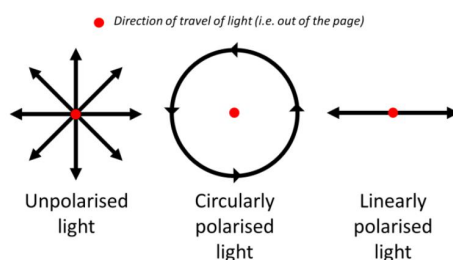


图 1. 偏振光的类型(注:线性偏振光和圆偏振光可被认为特殊情况的椭圆偏振光)

天美创科仪器(北京)有限公司

t 010-64010651

f 010-64060202

e til\_ai@techcomp.cn

w www.techcomp.cn

## 什么是偏振拉曼？

拉曼光谱中峰的位置可以根据组成分析样品分子内部的分子振动来确定。标准条件下的拉曼光谱可以告诉我们样品的化学成分，而偏振的拉曼光谱可以提供更进一步的信息，比如振动模式的对称性和样品的方向。

利用偏振拉曼光谱获得的信息众多应用均有意义，例如：

- 电子学和光学，确定元器件取向
- 纳米材料，测量单壁碳纳米管的排列
- 晶体学，评估晶体结构
- 聚合物，揭示应力的位置
- 生物学，描述非癌性和癌性人类乳腺组织的各向同性和各向异性振动反应
- 理论研究，提供振动模式的实验证据和数值

为了帮助理解偏振拉曼光谱中使用的概念、硬件和符号，需要考虑两种不同类型的样品——各向同性和各向异性：

### 各向同性样品(随机取向的样品，如液体、微晶粉末)

拉曼散射光包括具有平行于激发光的偏振和与其垂直的偏振光的组合。在标准拉曼测量过程中，这两种成分在同一光谱中测量。相反，在偏振拉曼光谱测量中，偏振滤光片被用来分别测量各个成分的拉曼光谱。

### 各向异性样品(定向样品，如晶格、聚合物)

在这些样品中，分子处于固定的位置，这意味着它们内部的化学键可以移动到特定的激发极化排列中。拉曼峰及其强度随排列的不同而不同，从而产生了不同的光谱，为样品提供了有用的信息。

### 去极化率

对于一个特定的峰值，取其垂直强度与平行强度之比，得到去极化率 ( $\rho$ )：

$$\text{Depolarisation ratio } (\rho) = \frac{\text{Intensity}_{\text{Perpendicular}}}{\text{Intensity}_{\text{Parallel}}}$$

去极化率能够提供分子对称性的信息，以及拉曼峰所代表的振动模式。

众所周知, 对于一个完全对称的振动模式,  $\rho$  小于 0.75, 做极化带。如果  $\rho$  大于或等于 0.75, 叫去极化带(即是不完全对称的)。

这些信息可以用来帮助识别振动模式以及样品的结构和特性。

## Porto 符号

“Porto 符号” 用于标准化的方式记录极化条件，以便能够准确地比较多组数据。波尔图符号采用以下形式：

A (B C) D

这里，A 是激发（激光）传播方向；B 是激发（激光）偏振方向；C 是散射（拉曼）偏振方向；D 是散射（拉曼）传播方向。

图 2 显示了实验设置和相应的 Porto 符号的示例，其中  $\bar{z}$  散射传播方向表示 180°后散射配置（如 RM5 中使用的）。

由于各向同性样品的拉曼光谱不依赖于样品的方向，因此可以进行两种不同的极化测量，激发极化方向和散射极化方向之间的关系如下：

水平，例如： $z (x x) \bar{z}$

竖直，例如：如图 2 所示， $z (y x) \bar{z}$

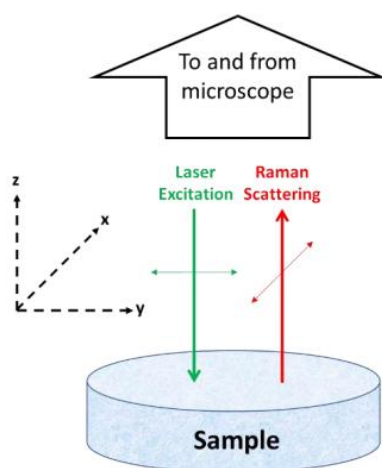


图 2. Porto 符号实例

当使用各向异性样品时，有必要记录样品相对于台/显微镜的取向。例如，这可以通过使用台或样品（例如晶体结构）的坐标系来完成，或者如果未知，则捕获样品的白光图像。从图 2 中的实验装置来看，可能有四种不同的激发和散射极化组合：

$$z (x x) \bar{z}$$

$$z (x y) \bar{z}$$

$$z (y y) \bar{z}$$

$$z (y x) \bar{z}$$

## 实验及测试结果

为了说明这些技术在实际中的应用，对各向同性和各向异性样品的测量如下。所示的所有实验数据都是使用 RM5 拉曼显微镜（图 3）收集的，该显微镜配备了自动偏振器，可由 RM5 软件 Ramacle 软件轻松控制。532nm 激发激光与 20x 物镜和 1800 gr/mm 光栅一起使用。用半波片改变线性偏振光的偏振方向。将 400 微升环己烷添加到 96 孔板孔中，并将铈酸锂放置在显微镜载玻片上。



图 3. RM5 显微拉曼共焦光谱仪

## 各向同性样品-环己烷

在下面的光谱中可以观察到，完全对称的振动模式在平行和垂直构型之间表现出最大的强度变化。

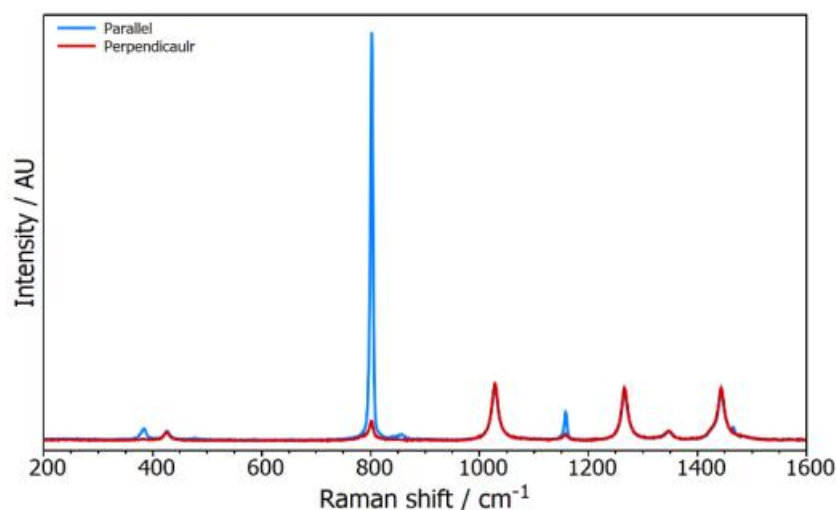


图 4. 环己烷的偏振拉曼谱图(532 nm, 1800 gr/mm)

环己烷的拉曼光谱（图 4）包含极化和去极化的拉曼峰。在 383、801 和 1157cm<sup>-1</sup>处可以看到极化峰 ( $p < 0.75$ )，它们来自完全对称模式。例如，在 801cm<sup>-1</sup>处，光谱中最强的峰来自 CH<sub>2</sub> 变形振动和环振动。

在 425、1028、1266、1345 和 1444 cm<sup>-1</sup>处可以看到去极化峰 ( $p \geq 0.75$ )，并且来自非完全对称的模式。例如，1444cm<sup>-1</sup>处的峰值来自 CH<sub>2</sub> 剪切振动。

### 各向异性样品-铌酸锂

在下面的光谱中，我们将观察到晶体和拉曼光谱仪之间的方向是重要的考虑因素，并使用 Porto 符号进行详细说明。

铌酸锂是一种单轴铁电材料。它具有非线性光学系数大等特点，使得它在技术上具有重要意义，特别是在（非线性）光学应用中。

本应用使用的样品被切割成晶体 X 轴面，这个面垂直于入射激光的方向（平行于样品台表面），以及 Y 轴和 Z 轴的方向均如图 5 所示。

利用图 5 我们还可以获得用于每次光谱测量的拉曼仪器配置的 Porto 符号。

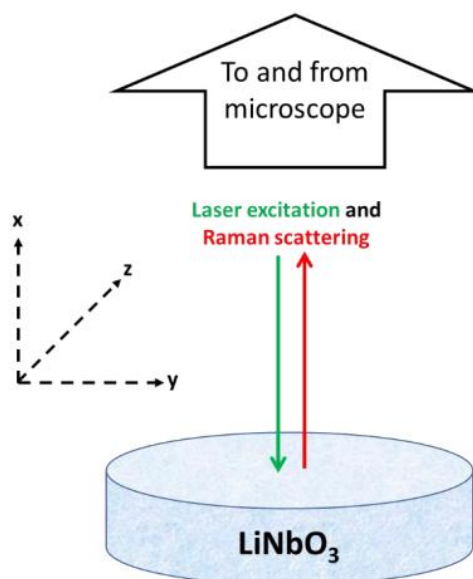


图 5. 铌酸锂样品取向实例

图 6 显示了使用四种不同的偏振配置获得的铌酸锂光谱。可以看出，在不同的光谱中，存在的模式以及它们的强度和位置都有很大的变化。与之前的各向同性液体样品相比，在不同的极化结构中，峰值强度是主要变量。

比较各向异性样品的极化光谱信息有助于识别材料及其晶体结构和取向。

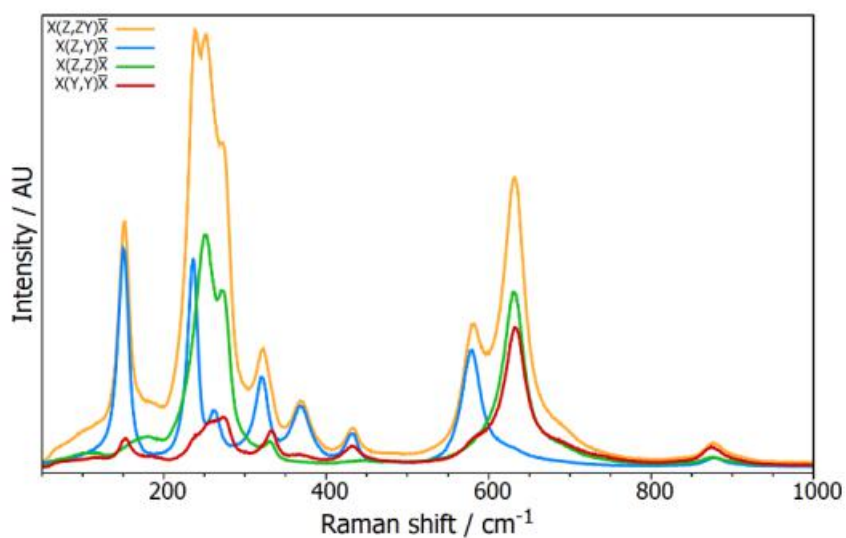


图 6. 铌酸锂偏振光光谱 (532 nm, 1800 gr/mm)

## 结论

本应用意在说明光的偏振如何提供标准拉曼光谱研究中无法提供的有用信息。我们讨论了去极化率以及它如何提供振动模式对称性的信息，我们还讨论了波尔图符号及其在记录光谱、样品、仪器和光的方向之间的关系中的应用。对于各向同性(液体环己烷)和各向异性(晶体铌酸锂)样品，我们演示了如何在 RM5 拉曼显微镜下建立极化拉曼实验，并分析合成光谱。