

# 拉曼光谱实验

顾慧珺 12307110383

合作者：蒋林静

指导老师：杨新菊

# 一，实验原理

- 拉曼光谱：物质结构的分析测试手段



C. V. Raman

# 一，实验原理

- 拉曼散射：

- 1，经典电磁波理论：

光场使物质分子/原子产生偶极矩  $\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}$

瑞利散射光： $\omega_l$ ；斯托克斯线： $\omega_l - \omega_n$ ；反斯托克斯线： $\omega_l + \omega_n$

- 2，量子力学描述：

瑞利散射----弹性碰撞；斯托克斯线----光量子使分子从基态跃迁到激发态；

反斯托克斯线----光量子使分子从激发态跃迁到基态

- 拉曼散射的偏振态与退偏度:

拉曼散射光偏振方向与入射光不一定一致

退偏、退偏度: 不同散射组态下测得的散射光强度

$$\rho_n(\theta) = \frac{I_{\parallel}(\theta)}{I_{\perp}(\theta)}, \quad \rho_{\perp}(\theta) = \frac{I_{\parallel}(\theta)}{I_{\perp}(\theta)}, \quad \rho_s(\theta) = \frac{I_{\perp}(\theta)}{I_{\perp}(\theta)}.$$

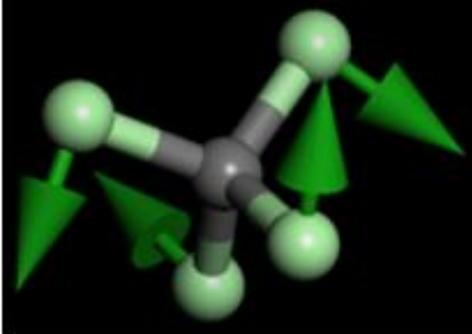
$$\rho_n\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{6\gamma^2}{45\alpha^2 + 7\gamma^2}, \quad \rho_{\perp}\left(\frac{\pi}{2}\right) = \rho_s\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2}$$

$\gamma$ : 各向异性率      $\alpha$ : 平均极化率

## • CCl<sub>4</sub> 分子的对称性与简正振动模式

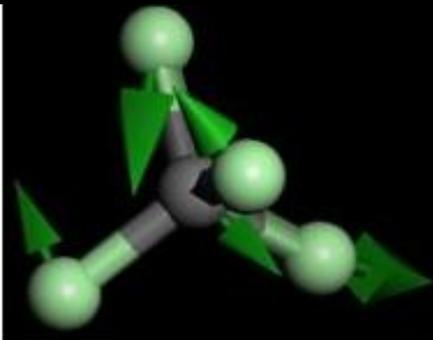
9个简正振动模式，分为4类：

E<sub>1</sub>



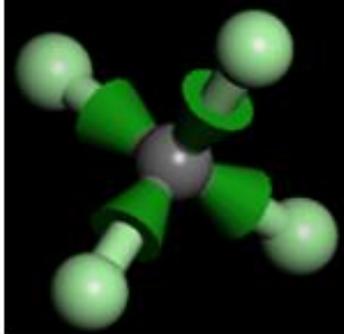
中心碳原子不动，两对氯原子分别在与 C-Cl 垂直的平面内做剪切振动，面内两个正交自由度，2 重简并。

T<sub>2</sub>



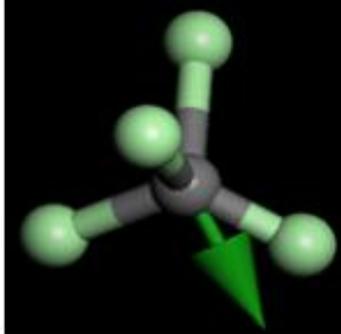
五个原子一齐振动，可沿空间三个正交方向，3 重简并。

A<sub>1</sub>



中心碳原子不动，四个氯原子沿 C-Cl 做同相位“呼吸式”振动，单重简并。

T<sub>1</sub>

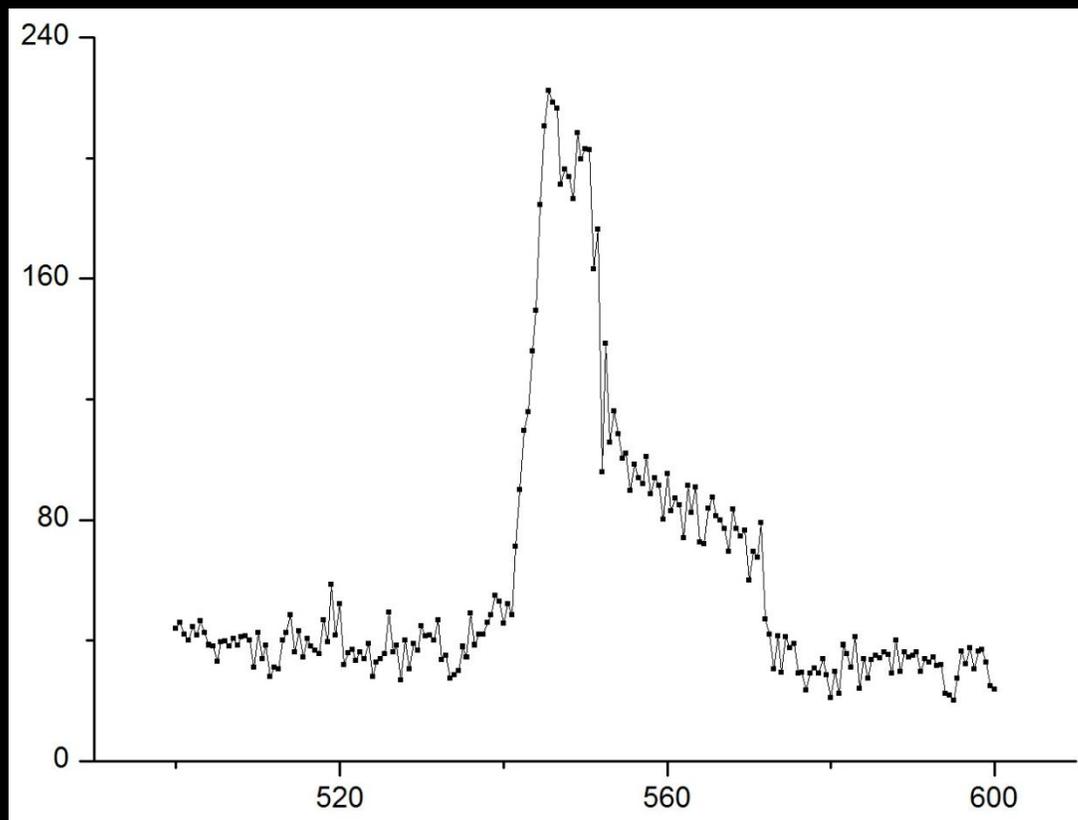


四个氯原子不动，中心碳原子可沿空间三个正交方向做振动，3 重简并。



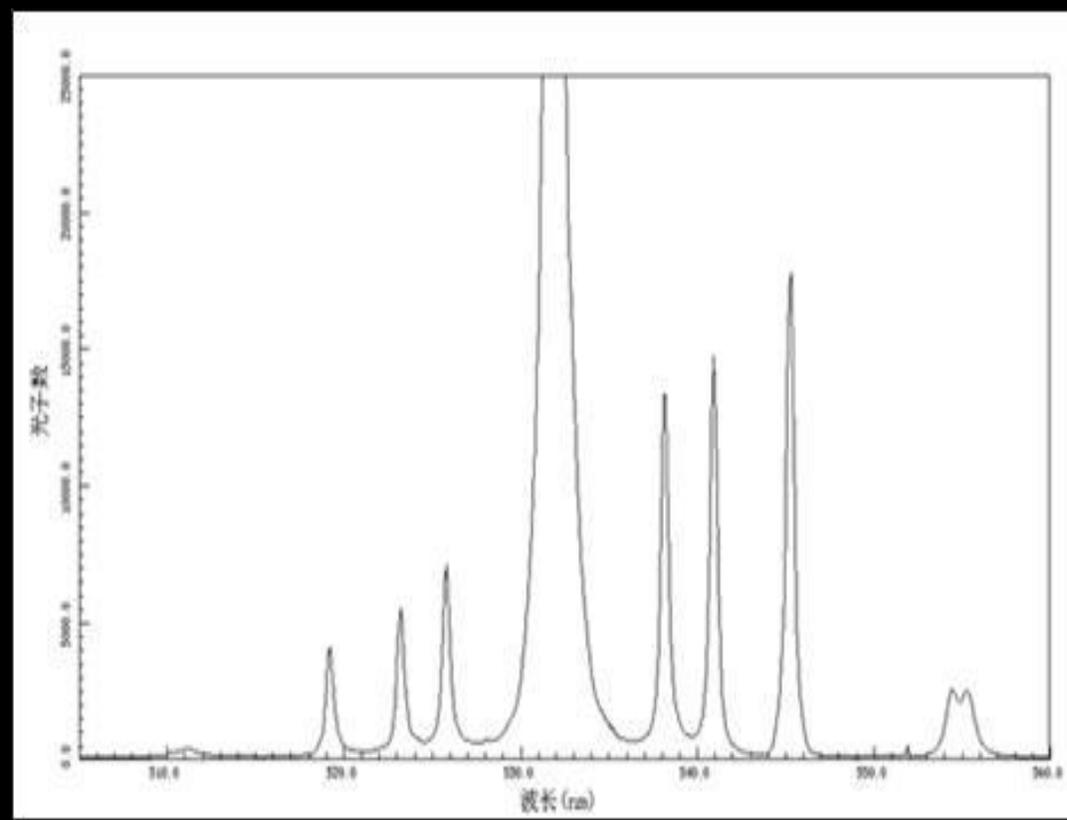
光路调节欠佳:

计数率



波长/nm

理想的CCL4拉曼谱:



图片来自<http://zyjs.ycu.edu.cn/wlxtyfnkfhlyfxzy/B20110811214728.html>

- 调整好光路之后:

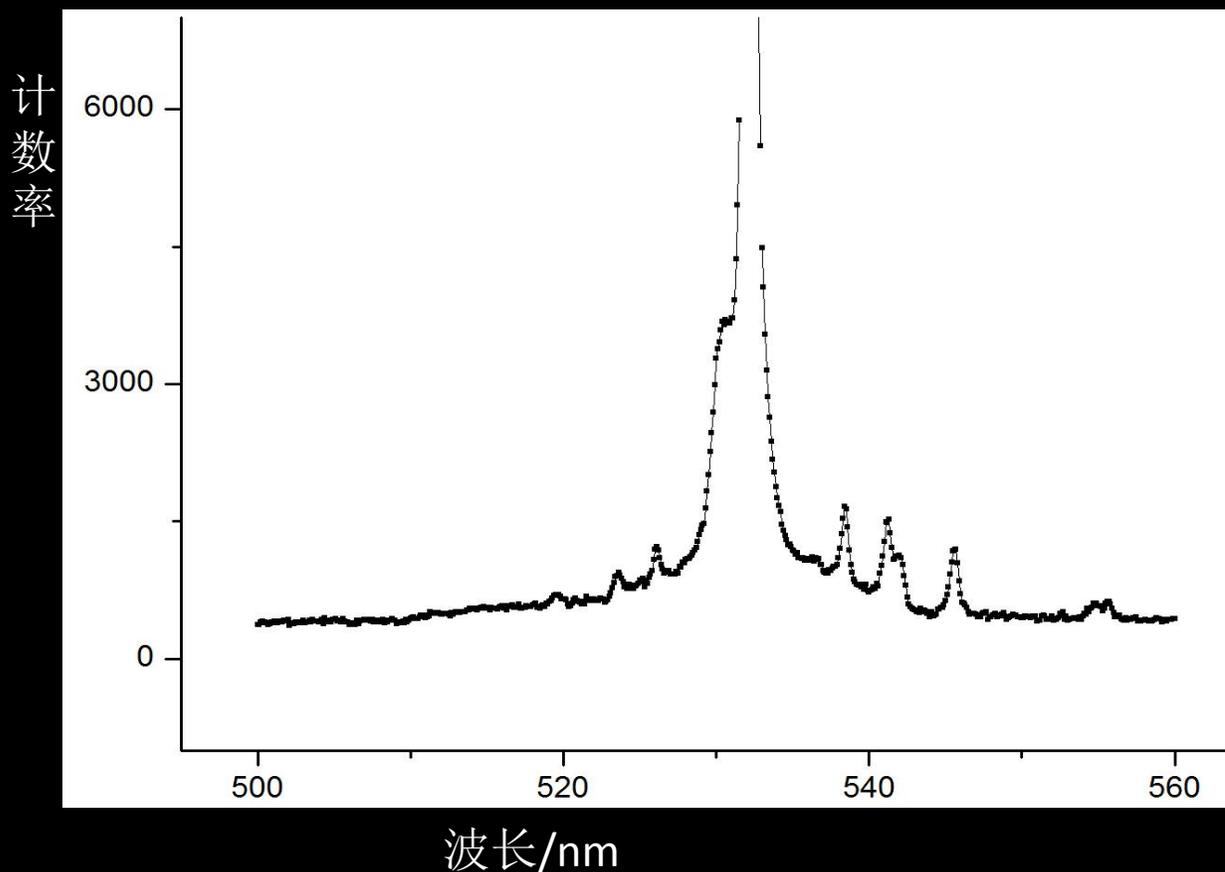
缝宽: 光强、分辨率

阈值: 噪声

积分时间: 采样时的曝光时间

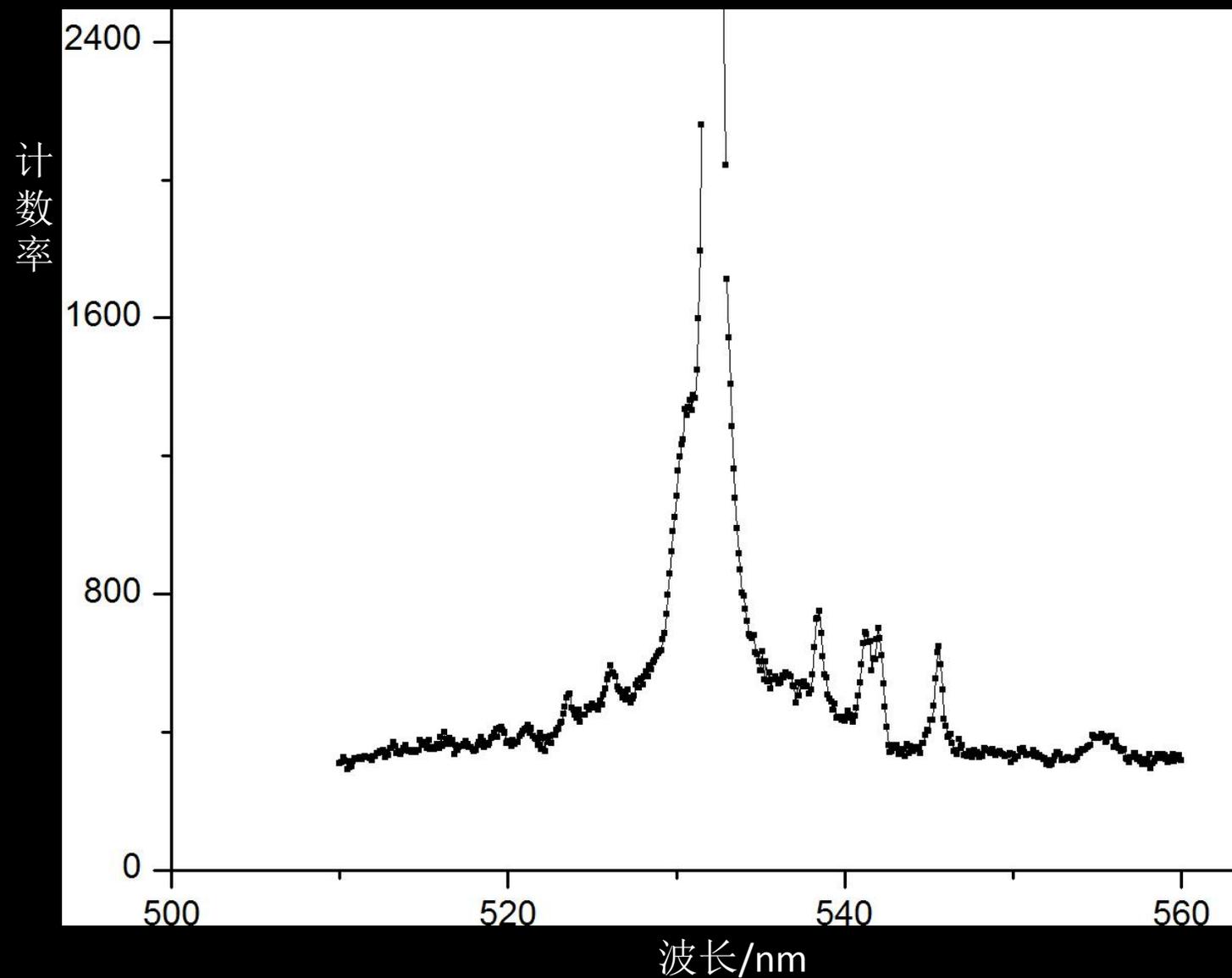
# 三，实验结果

## 1, CCl<sub>4</sub>拉曼光谱



- E1、T2、A1拉曼峰位置与理论值差2%以内
- 位置远----频率差大---- $\omega_n$ 大
- 强度：斯托克斯线>反斯托克斯线
- T1斯托克斯线：费米共振

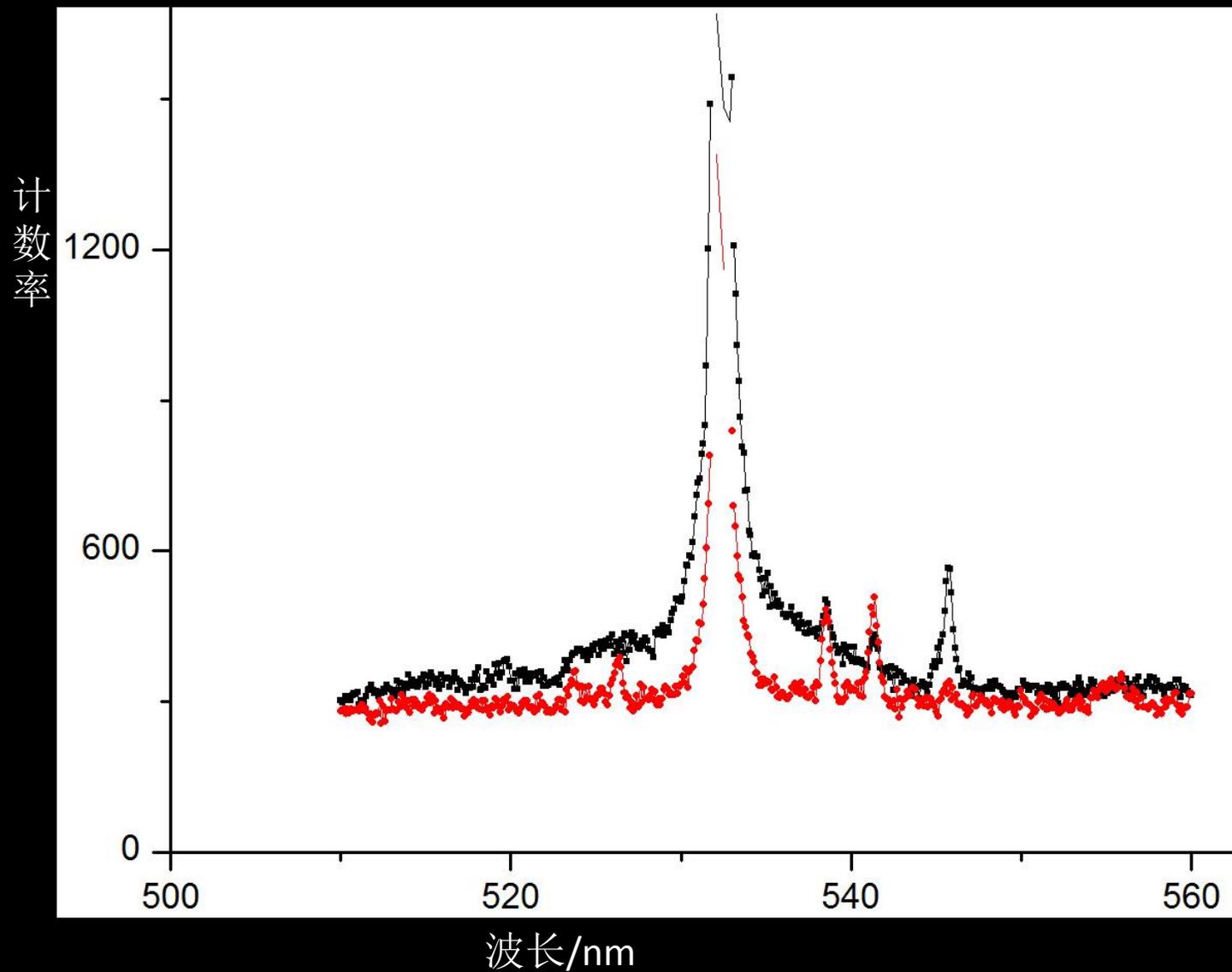
## 2, CCL4偏振拉曼谱



入射光处加偏振片：垂直于  
散射平面

激光：部分偏振 → 线偏振

• 散射光处加偏振片:



红色: 偏振方向平行于散射平面

黑色: 偏振方向垂直于散射平面

- 用斯托克斯线求退偏度:

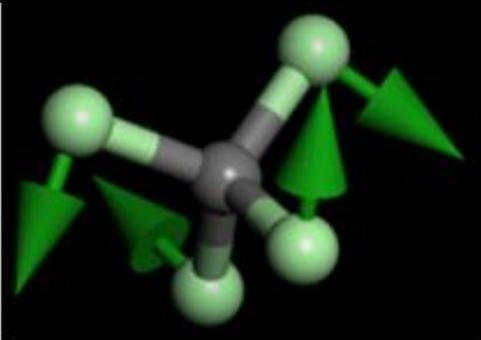
$$\rho_{\perp}(\theta) = \frac{I_{\parallel}(\theta)}{I_{\perp}(\theta)}$$

振动模式	E1	T2	A1
$\rho_{\perp}$ 计算值	1.01	1.71	0.20
$\rho_{\perp}$ 理论值	0.75	0.75	0

- 1, 光路未调节至最佳状态, 峰值小、分辨率低
- 2, 偏振片的偏振方向
- 3, 光电倍增管性能
- 4, 应再改变入射光偏振方向, 求  $\rho_s\left(\frac{\pi}{2}\right)$

• 退偏度  $\longleftrightarrow$  分子振动对称性

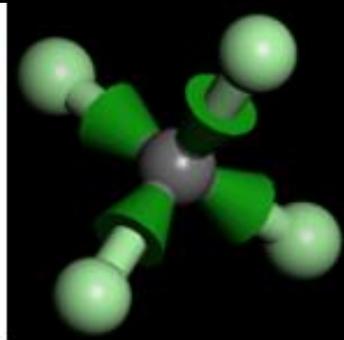
•  $\rho_{\perp} \left( \frac{\pi}{2} \right) = \rho_s \left( \frac{\pi}{2} \right) = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2}$      $\gamma$ : 各向异性率     $\alpha$ : 平均极化率



中心碳原子不动，两对氯原子分别在与 C-Cl 垂直的平面内做剪切振动，面内两个正交自由度，2 重简并。



五个原子一齐振动，可沿空间三个正交方向，3 重简并。



中心碳原子不动，四个氯原子沿 C-Cl 做同相位“呼吸式”振动，单重简并。

E1、T2: 振动完全不对称,  $\alpha=0$

$\rho_{\perp} \left( \frac{\pi}{2} \right) = \frac{3}{4}$  , 完全退偏

A1: 振动完全对称,  $\gamma=0$

$\rho_{\perp} \left( \frac{\pi}{2} \right) = 0$  , 不改变入射光偏振状态

# 四，实验结论

- 学习了LRS-III型激光拉曼光谱仪的调节
- 扫描得到CCL<sub>4</sub>分子的拉曼光谱，分析对应的振动模式
- 扫描得到CCL<sub>4</sub>分子的偏振拉曼谱，分析计算退偏度

# ***Thanks For Listening!***

参考资料:

【1】近代物理实验补充讲义

【2】师振宇等, 拉曼光谱实验方法及谱分析方法的研究[J], 物理与工程, Vol.17 No.2 2007

【3】伍林等, 拉曼光谱技术的应用及研究进展[J], 光散射学报, 2005.7