

拉曼光谱实验

—— CCl_4 的振动态分析以及甲醇乙醇混合溶液的混合比测量

王翰雄 13307110102

杨瑾晔 14300200029

报告内容

- 实验原理及实验装置
- 基于 CCl_4 样品的单色仪定标
- CCl_4 的振动态分析
- 甲醇乙醇混合溶液的混合比测量

拉曼散射：经典解释

- 光作为一种电磁波，其与分子相互作用时，使分子产生偶极矩，极化强度为：

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E}$$

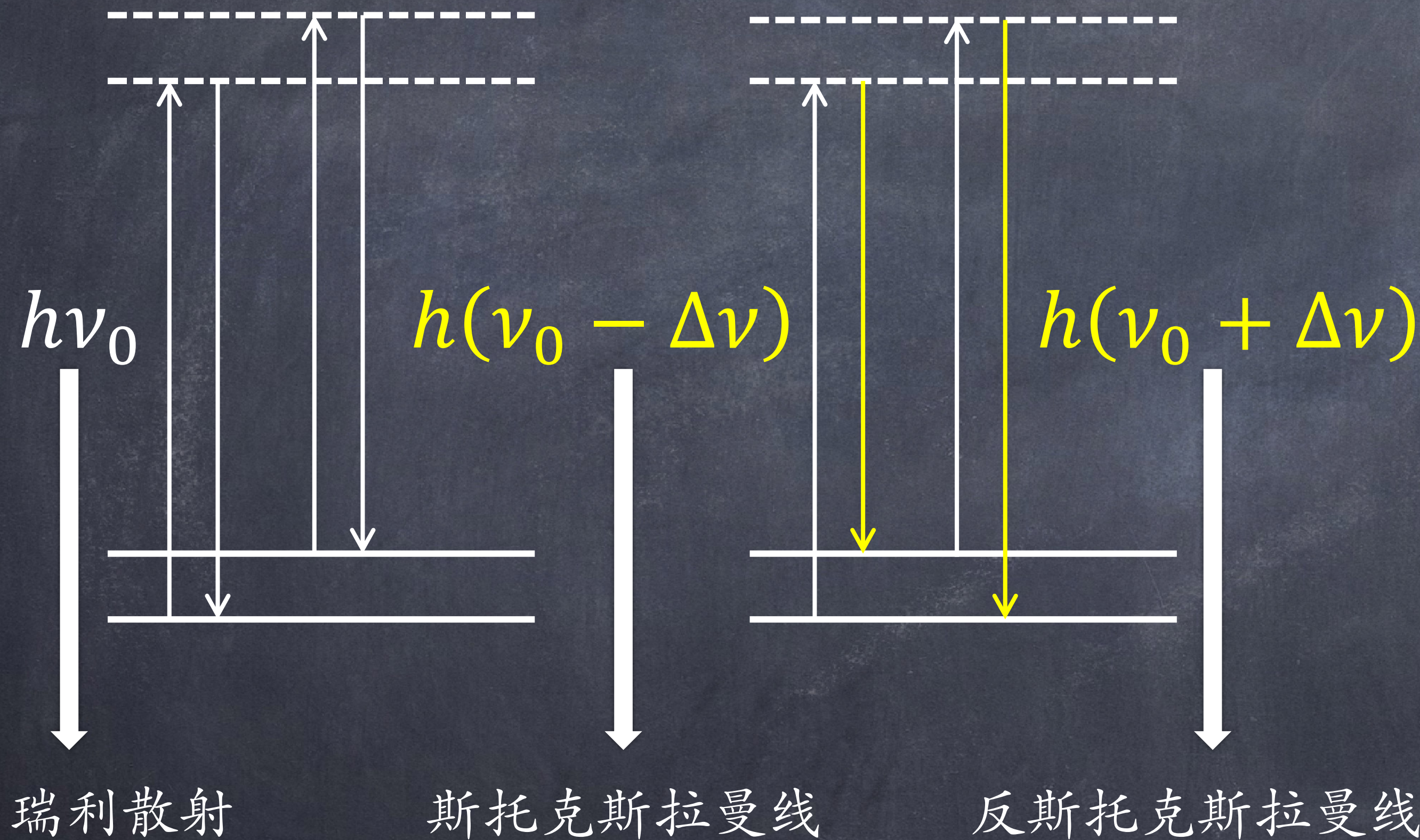
- 当取 $\vec{\alpha} = \alpha_0 + \sum \alpha_n \cos \omega t$ ， $E = E_0 \cos \omega t$ 时，则有：

$$P = E_0 \alpha_0 \cos \omega t + E_0 \sum \alpha_n \cos \omega t \cdot \cos \omega t$$

$$= E_0 \alpha_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} E_0 \sum \alpha_n [\cos 2\pi(\nu - \nu_n)t + \cos 2\pi(\nu + \nu_n)t]$$

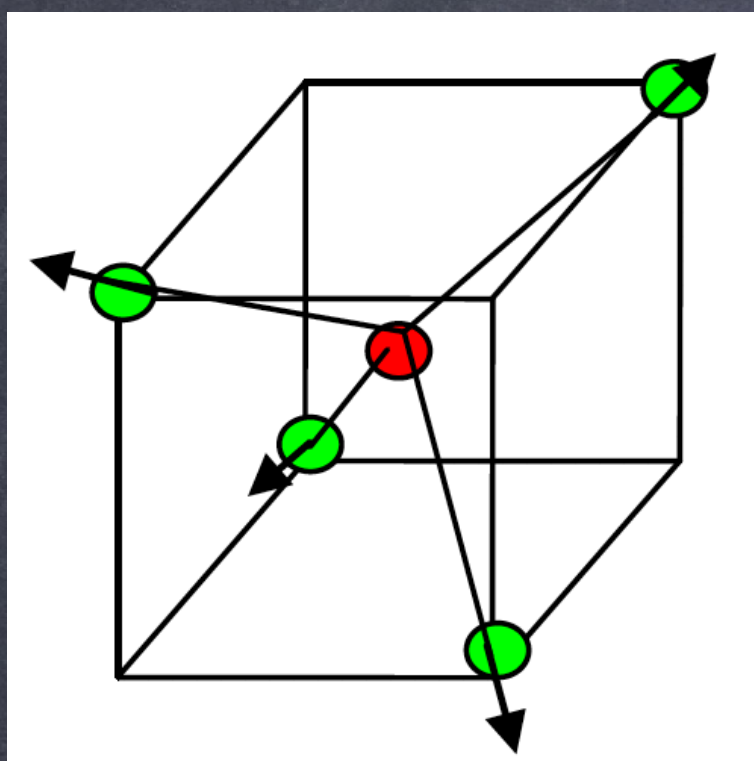
- 其中，第一项为瑞利散射，第二项为拉曼散射。

拉曼散射：量子解释

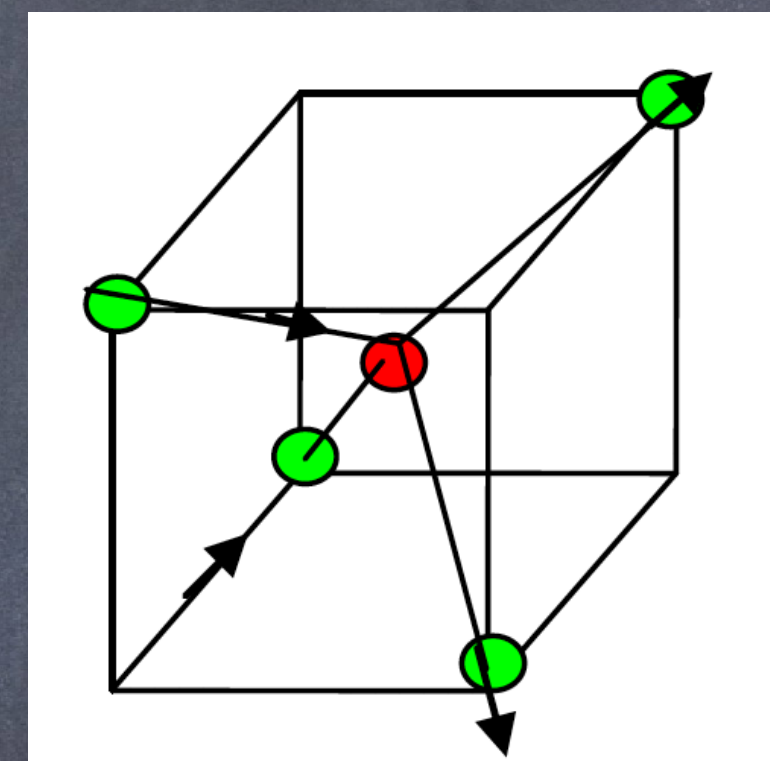


- 分子因振动而有不同能级
- 瑞利散射：光子和分子弹性碰撞时，无能量交换，散射频率不变
- 拉曼散射：光子和分子发生非弹性碰撞，使得分子所处的振动能级上发生能级跃迁
- 斯托克斯线：基态跃迁到激发态
- 反斯托克斯线：激发态到基态

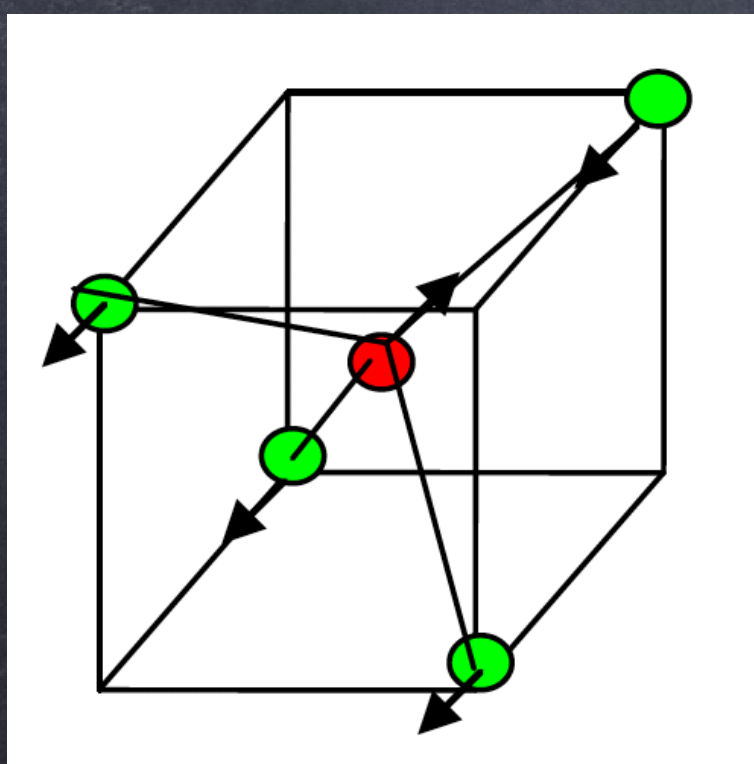
CCl₄的振动模式



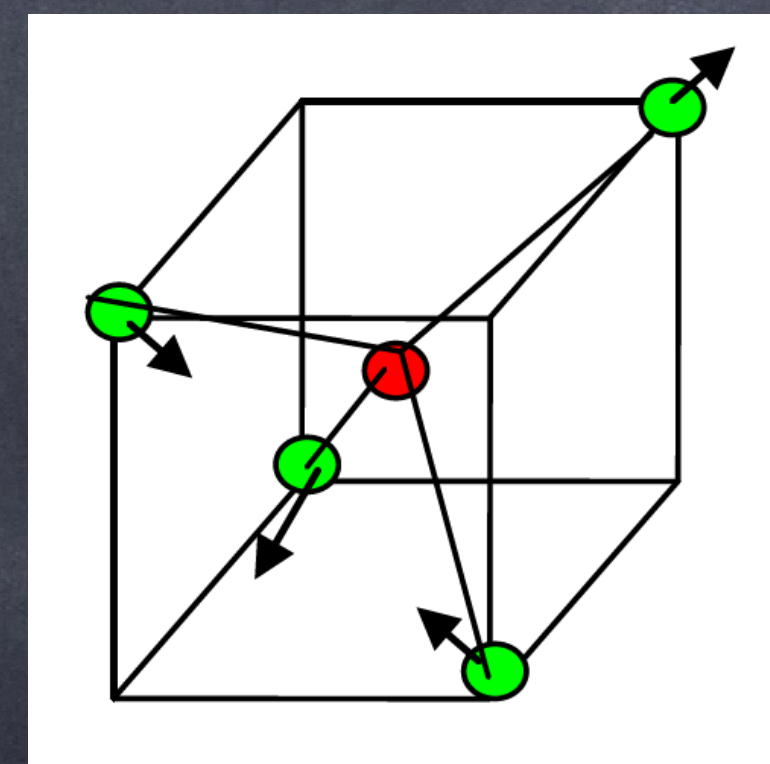
- A1振动模式
- Cl原子振动
- 一重简并



- E1振动模式
- Cl原子振动
- 二重简并



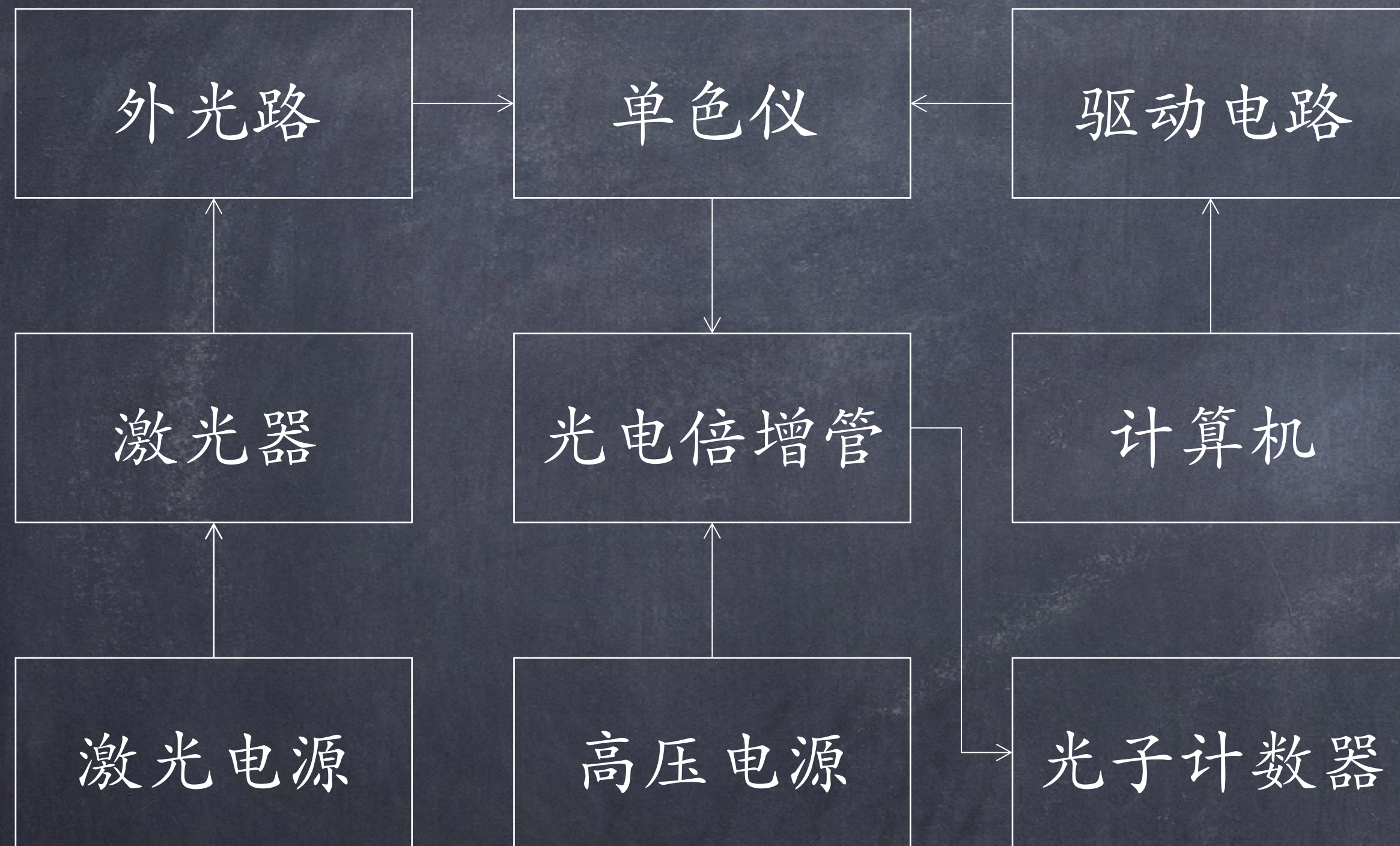
- T1振动模式
- C原子核Cl原子都振动
- 三重简并



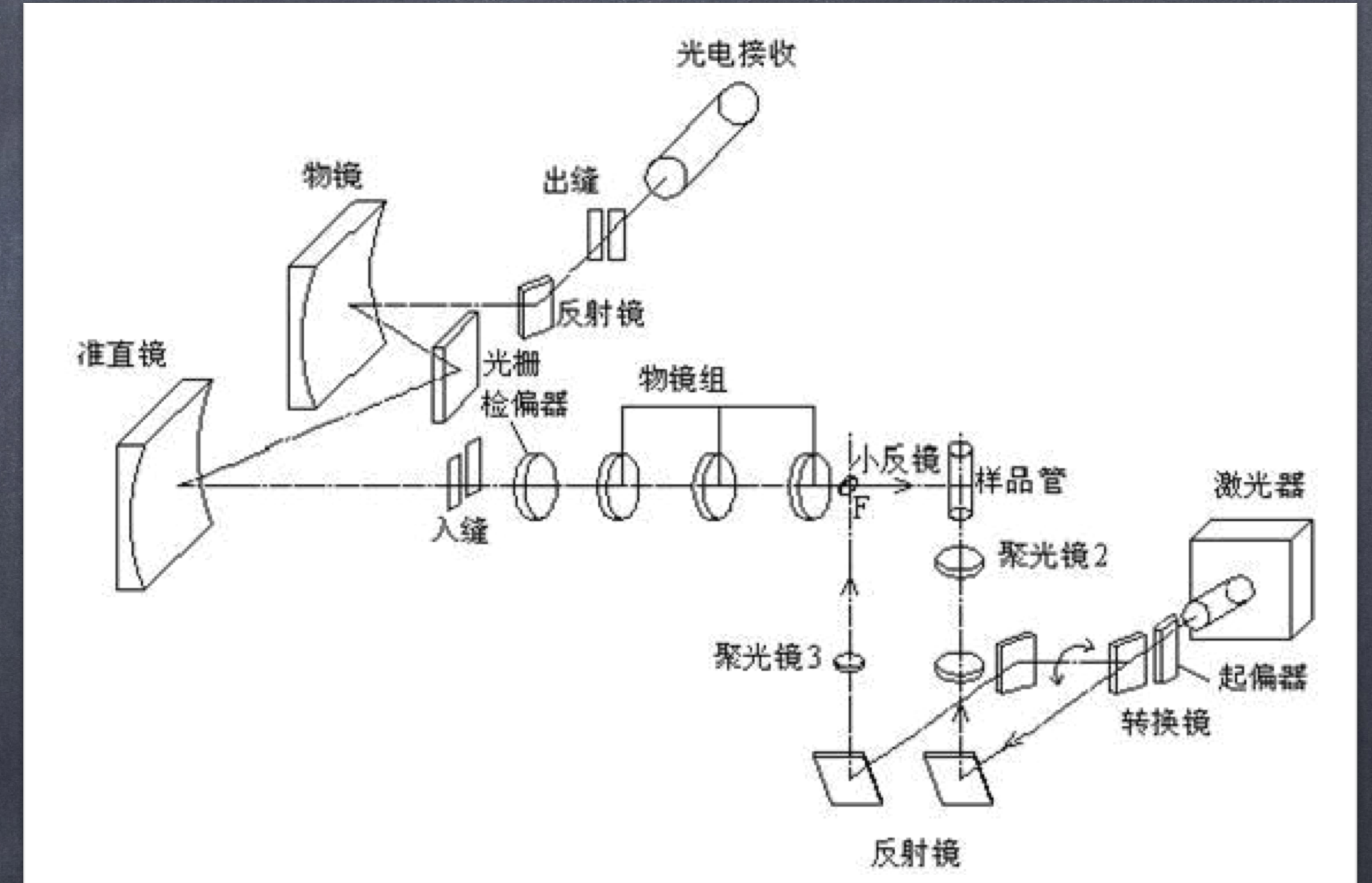
- T2振动模式
- Cl原子振动
- 三重简并

实验装置

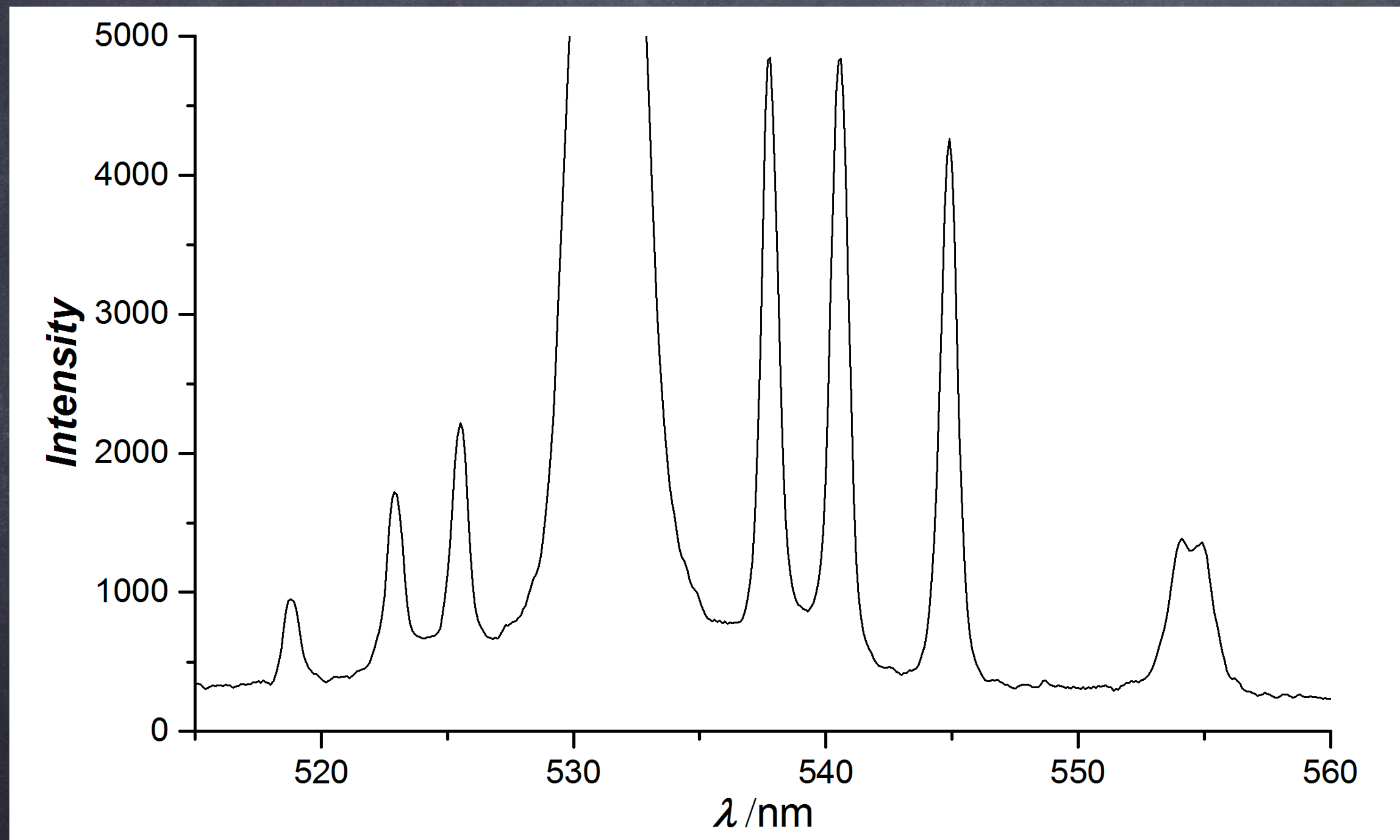
仪器结构



外光路部分

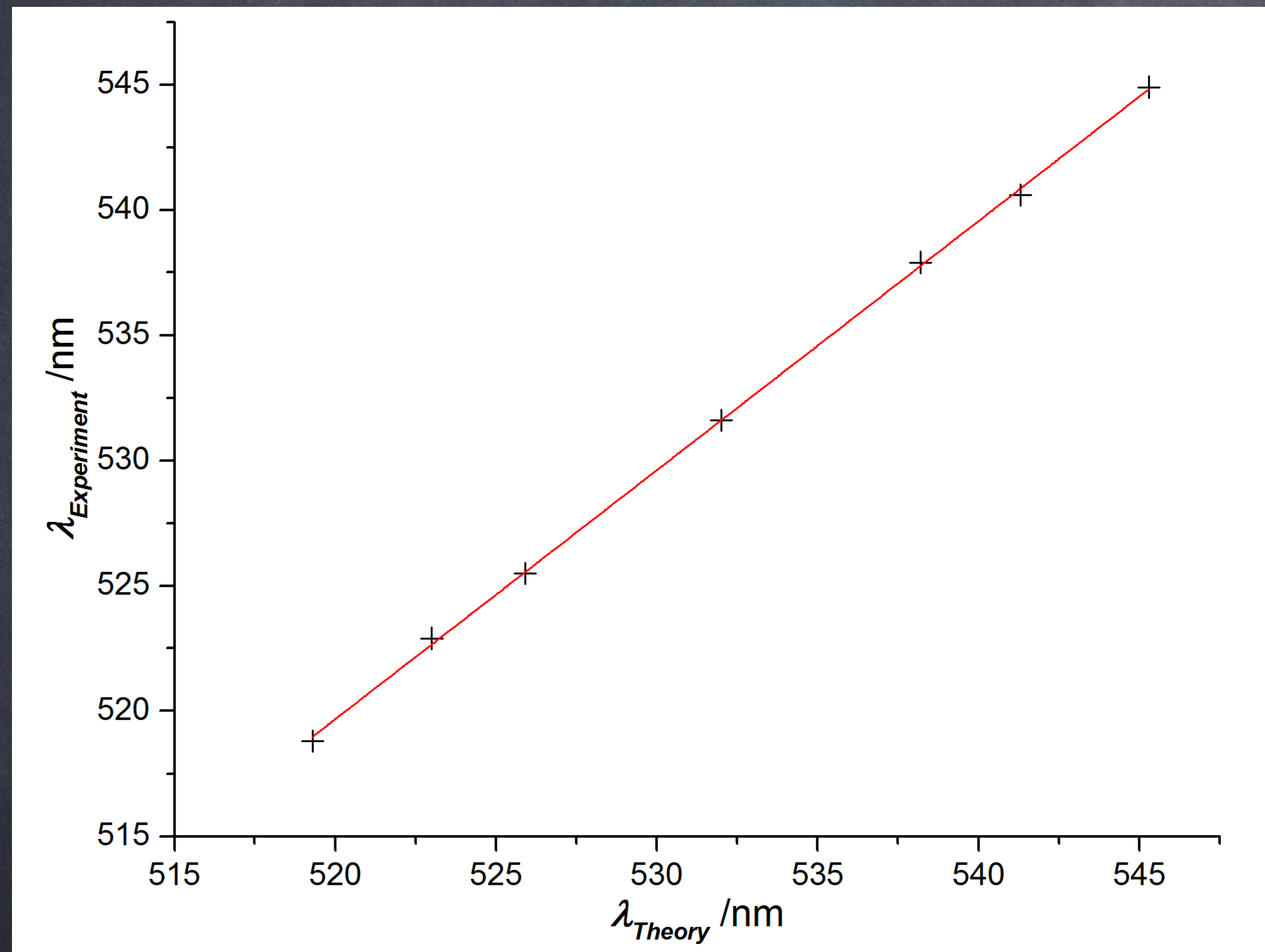


单色仪定标：获得 CCl_4 的拉曼光谱



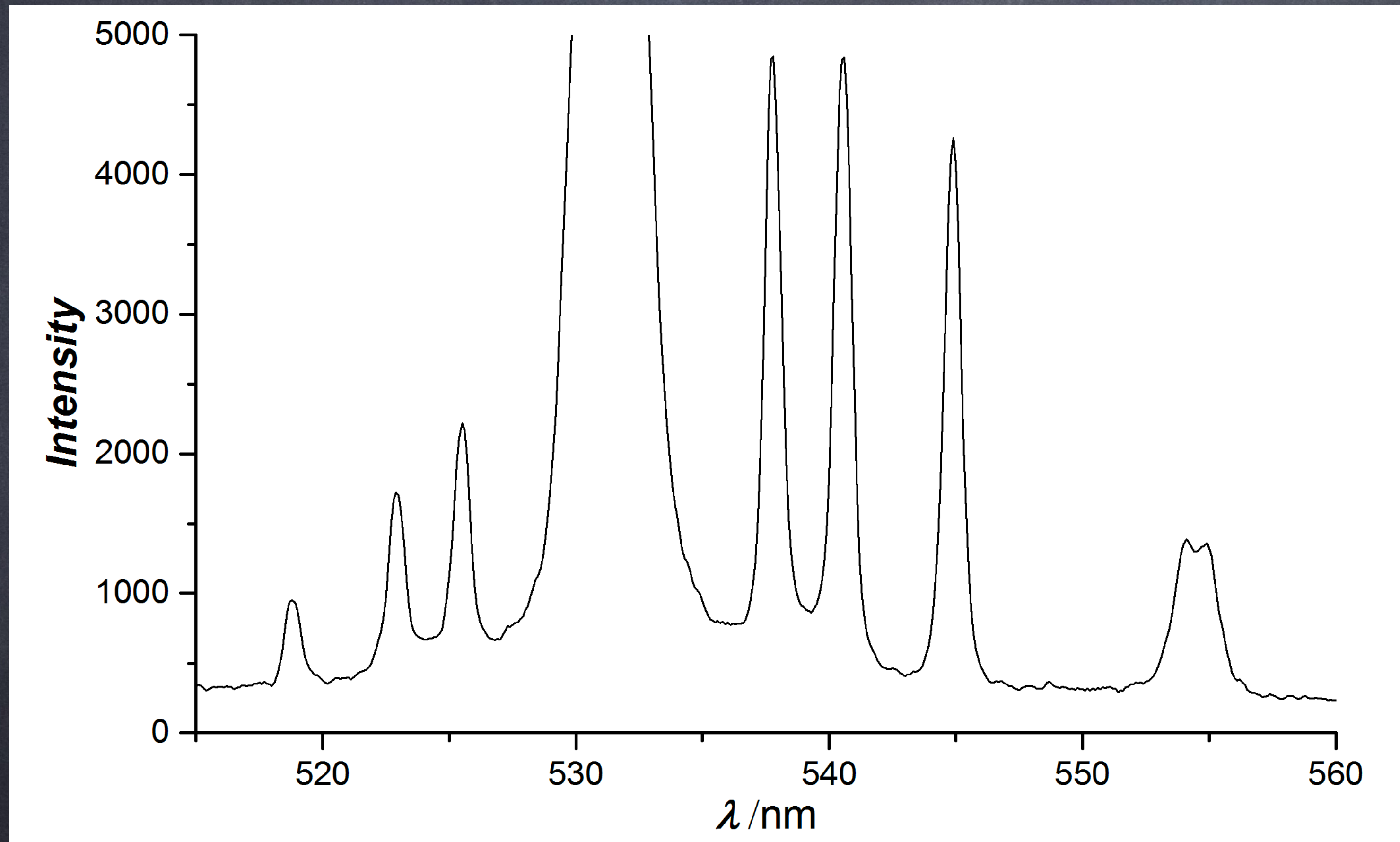
散射峰	波长/ nm
A1	518.8
T2	522.9
E1	525.6
瑞利散射	531.6
E1	537.7
T2	540.5
A1	544.9

单色仪定标：针对波长进行定标



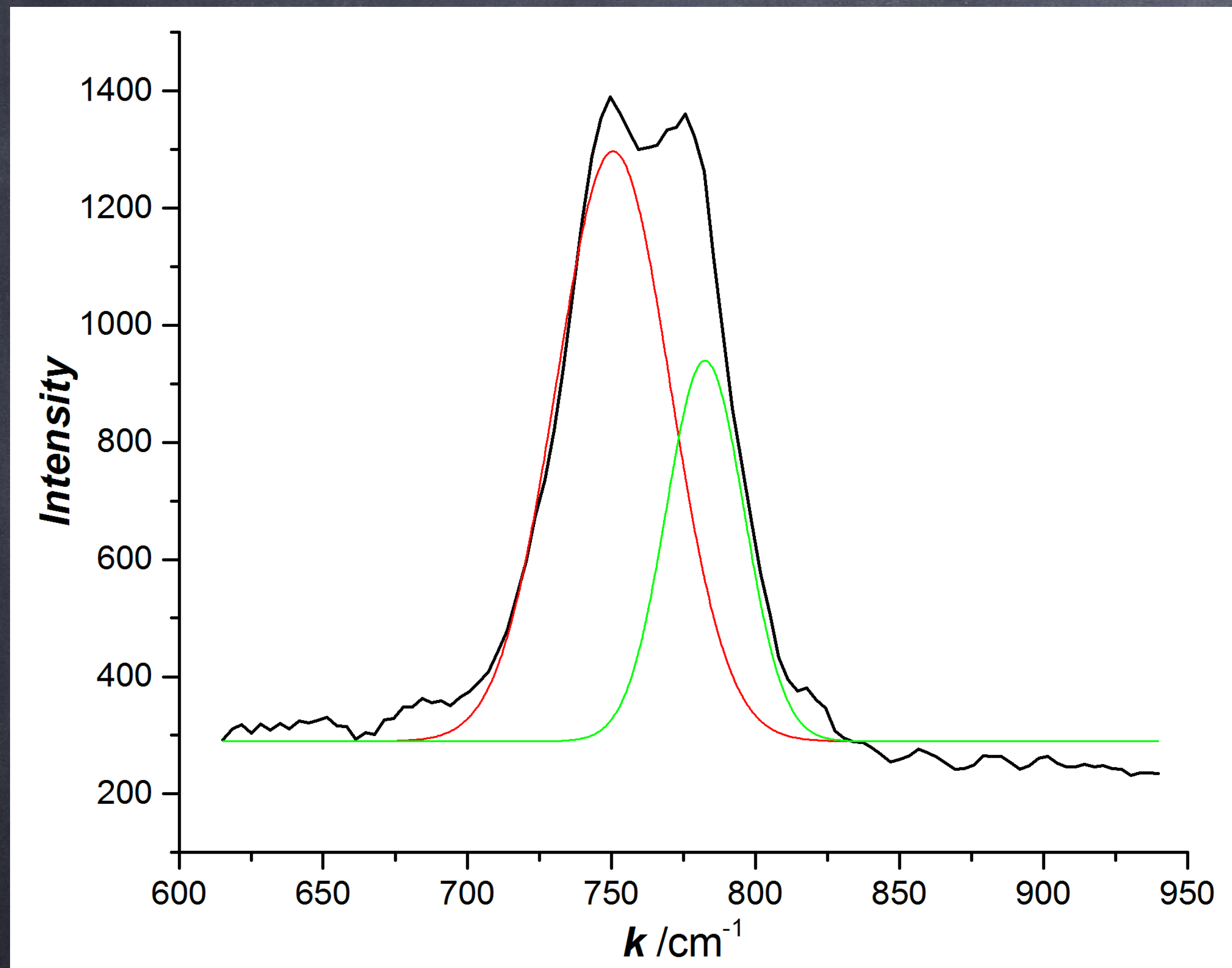
- 1-3, 5-7号峰对应的拉曼峰波数间隔为218、324、459 cm^{-1}
- 拉曼峰波数间隔的定义： $\Delta k = \frac{1}{\lambda_{laser}} - \frac{1}{\lambda}$ ，计算532nm光源对应的峰位理论值，并与实验值进行拟合
- 单色仪定标曲线： $\lambda = 1.001 \cdot \lambda_S - 0.835$ ，拟合度为0.9999

CCl₄ 拉曼光谱分析：拉曼散射强度



- 斯托克斯线与反斯托克斯线的强度差别?
- 量子观点：分子振动能级上，占据基态与激发态的分子的数目不同

CCl₄ 拉曼光谱分析：费米共振



- $A1+T2 = 773 \text{ cm}^{-1}$, $T1 = 776 \text{ cm}^{-1}$
- 当振动倍频或组合频位于某一基频附近时，发生振动耦合，产生新的峰峰向两侧偏移
- 拟合得到的两个峰为 760 cm^{-1} 、 792 cm^{-1}
- 由于费米共振的产生，不能将T1峰用于定标

拉曼散射的退偏度

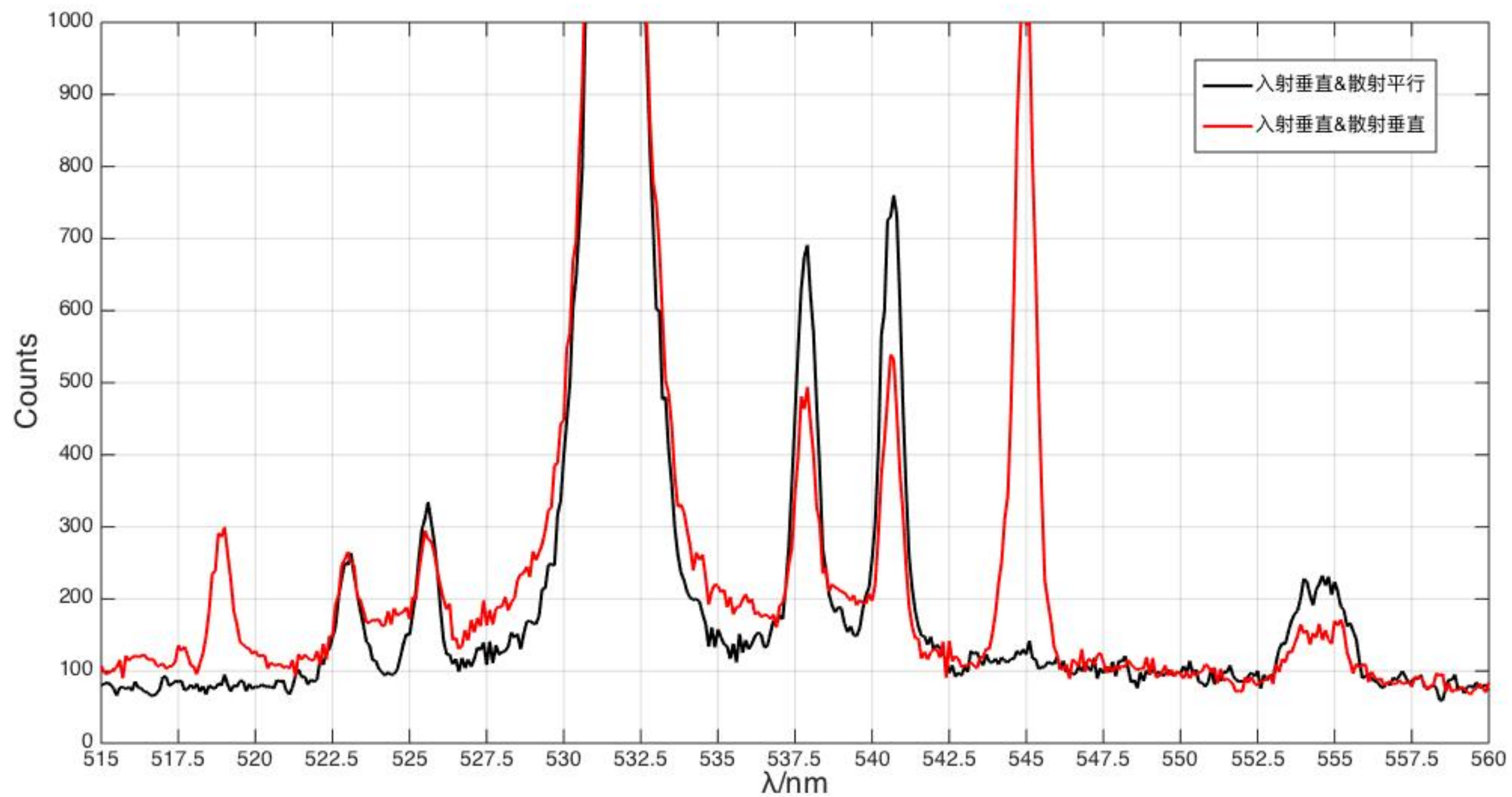
- 退偏：由于分子具有特定的空间取向，入射偏振光时，散射光并非完全偏振
- 定量描述——退偏度的计算：

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

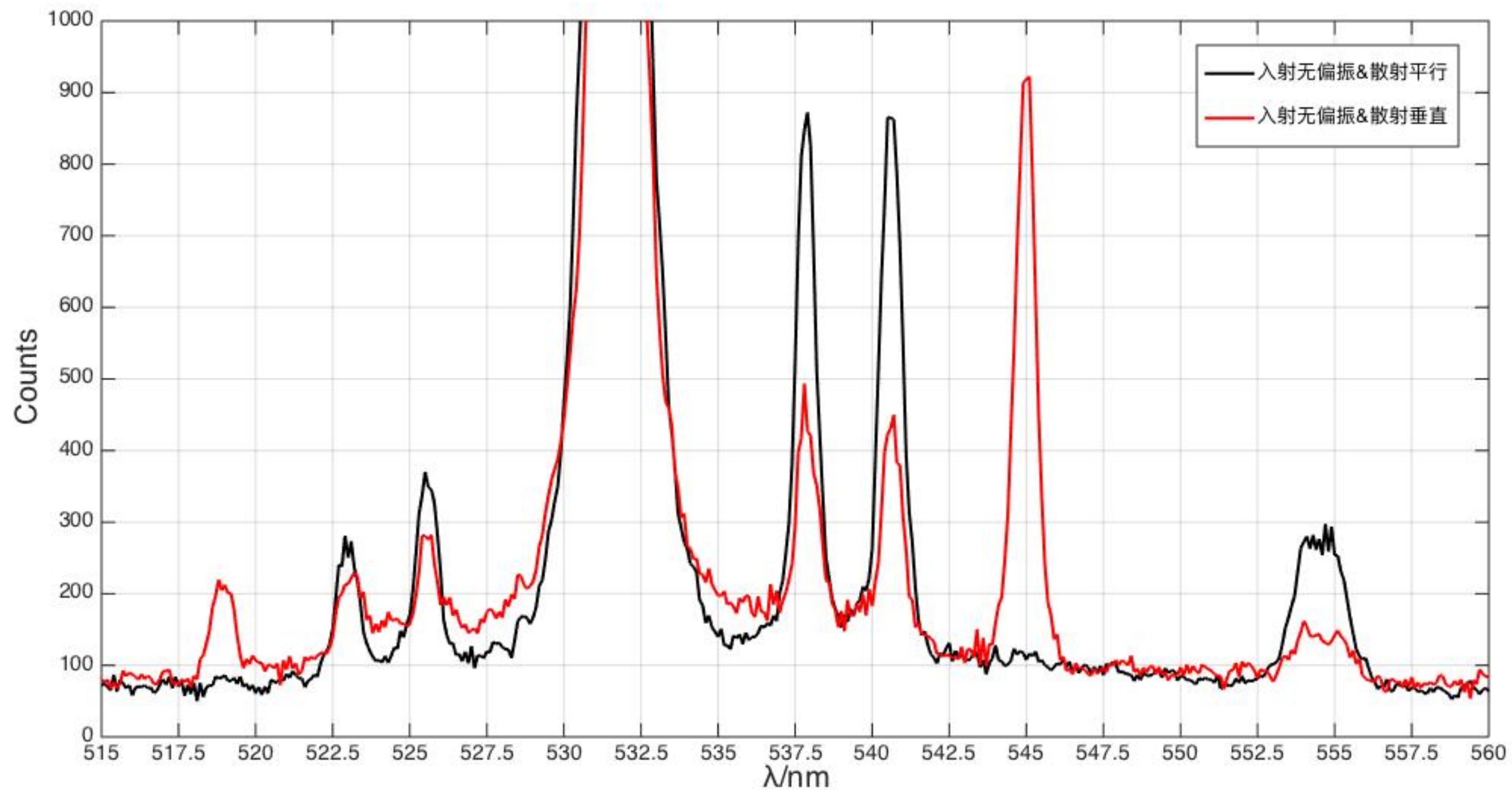
$$\bullet \rho_n(\theta) = \frac{6\gamma^2}{45\alpha^2 + 7\gamma^2}, \quad \rho_{\perp}(\theta) = \rho_s(\theta) = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2}$$

- 其中， ${}^i I_s(\theta)$ 左上角 i 表示入射光偏振方向，右下角 s 表示散射光偏振方向，自然光记作 n

使用偏振片后得到的拉曼光谱



使用偏振片后得到的拉曼光谱



退偏度的计算结果

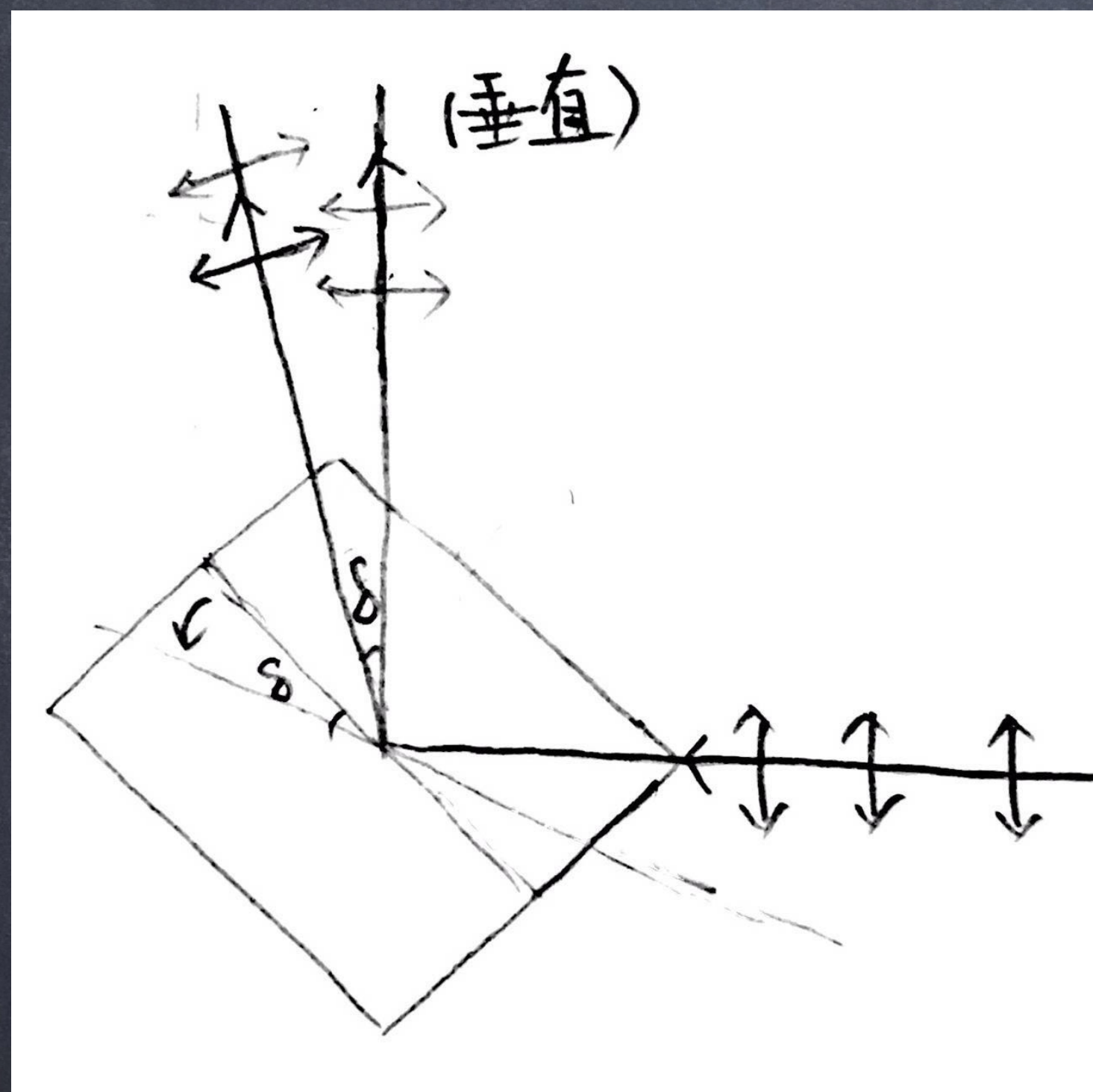
峰号	I_{\parallel}	I_{\perp}	$\rho_{\perp}(\theta)$	理论值	I_{\perp}^n	I_{\parallel}^n	$\rho_n(\theta)$	理论值
A1		299.7	0	0	219.7		0	0
T2	263.7	265.3	0.99	0.75	229.3	281.0	1.23	6/7
E1	334.3	294.8	1.13	0.75	282.0	370.1	1.31	6/7
E1	691.0	494.2	1.40	0.75	493.5	872.4	1.77	6/7
T2	760.0	538.9	1.41	0.75	450.0	865.4	1.92	6/7
A1		1082.4	0	0	922.4		0	0

* 每次测量，各峰的位置都有0-0.2nm的漂移，因与此部分计算无关，所以不考虑。

退偏度误差的原因分析

- 理论上, $\rho_n\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{6}{7} = 0.86$.
- 主要误差原因:
 - 激光不是自然光, 在入射光不放置偏振片时, 入射光仍是偏振光。
 - 由入射不加偏振片时, 散射光平行于散射平面时的强度更大, 可以猜测, 实验中所使用的激光平行于散射平面的成分更多。

退偏度误差的原因分析



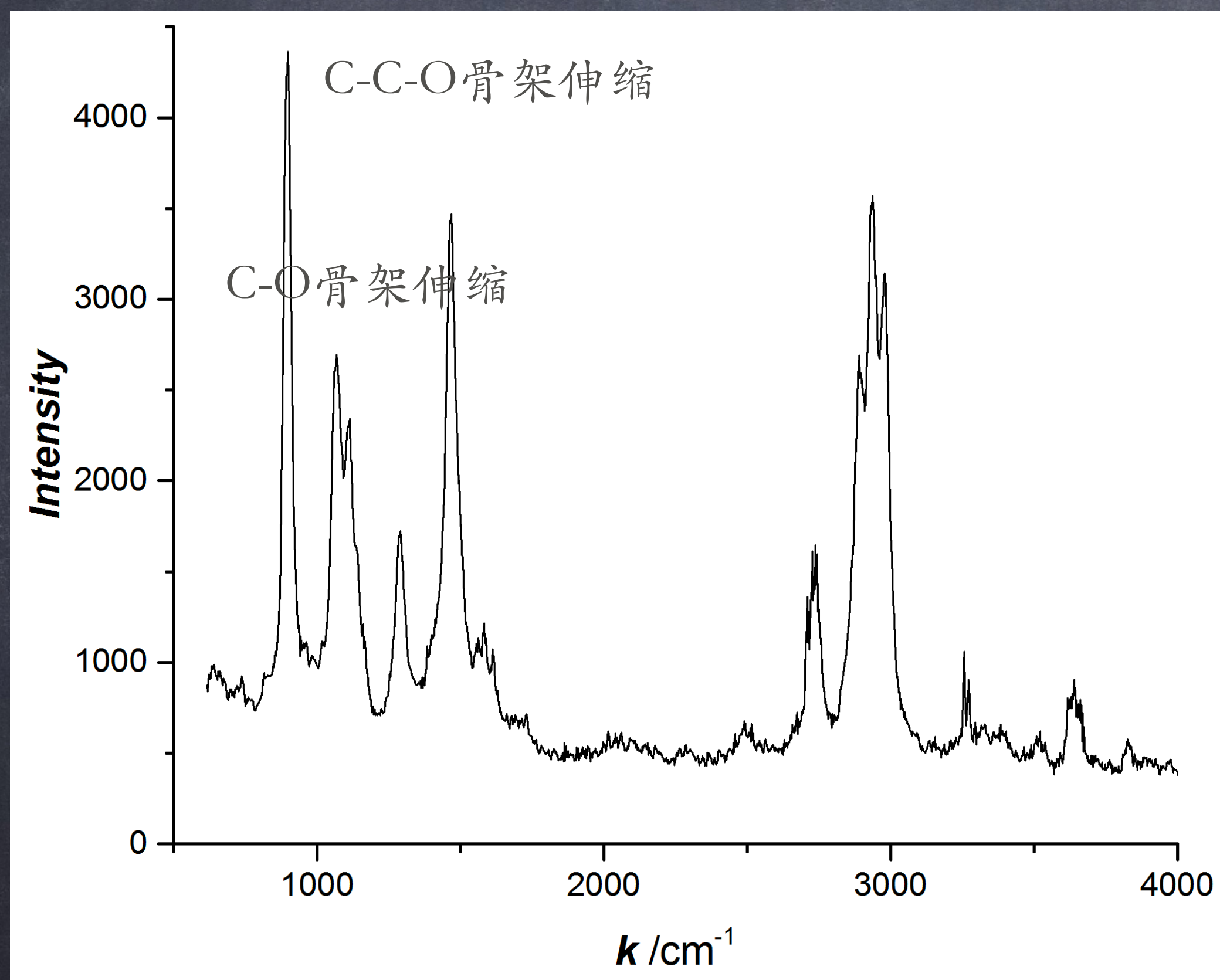
- 理论上, $\rho_{\perp}\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0.75$ 。
- 猜测原因可能是因为样品管下的反射镜未能使入射光正好垂直入射样品。
- 此时偏振方向可以分解为平行、垂直于原散射平面的两个方向。而且此时实际退偏度为 $\rho_{\perp}\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right)$ 。

其他原因分析

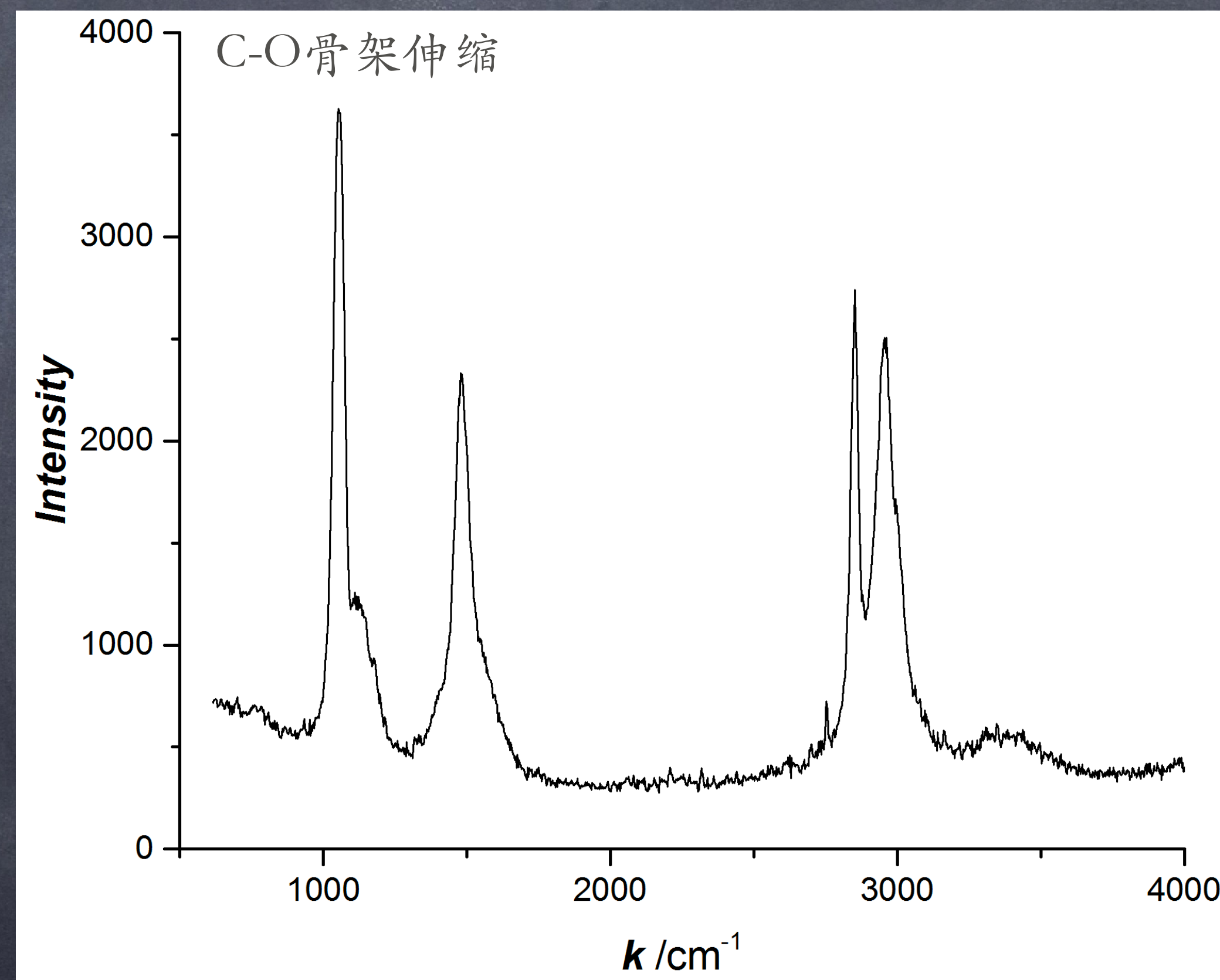
- a. 没有去除本底；
- b. 没有考虑仪器对不同波长光的响应不同，理论上在无任何偏振片的情况下强度应该是 $u_1 > u_4 > u_2, u_3$ ；
- c. 入射光、散射光偏振方向没有完全垂直或平行于散射平面（偏振片摆放角度不精确）；
- d. 强度： $I \propto \exp(-\frac{E}{kT})$ ，实验过程中温度的变化可能造成了强度的误差；猜想温度也有可能对光谱仪的响应函数造成了影响；
- e. 在后面实验过程中发现，不改变任何条件重复测两次，两次结果会有较大波动，可能仪器内光路有些松动。

甲醇和乙醇的拉曼光谱

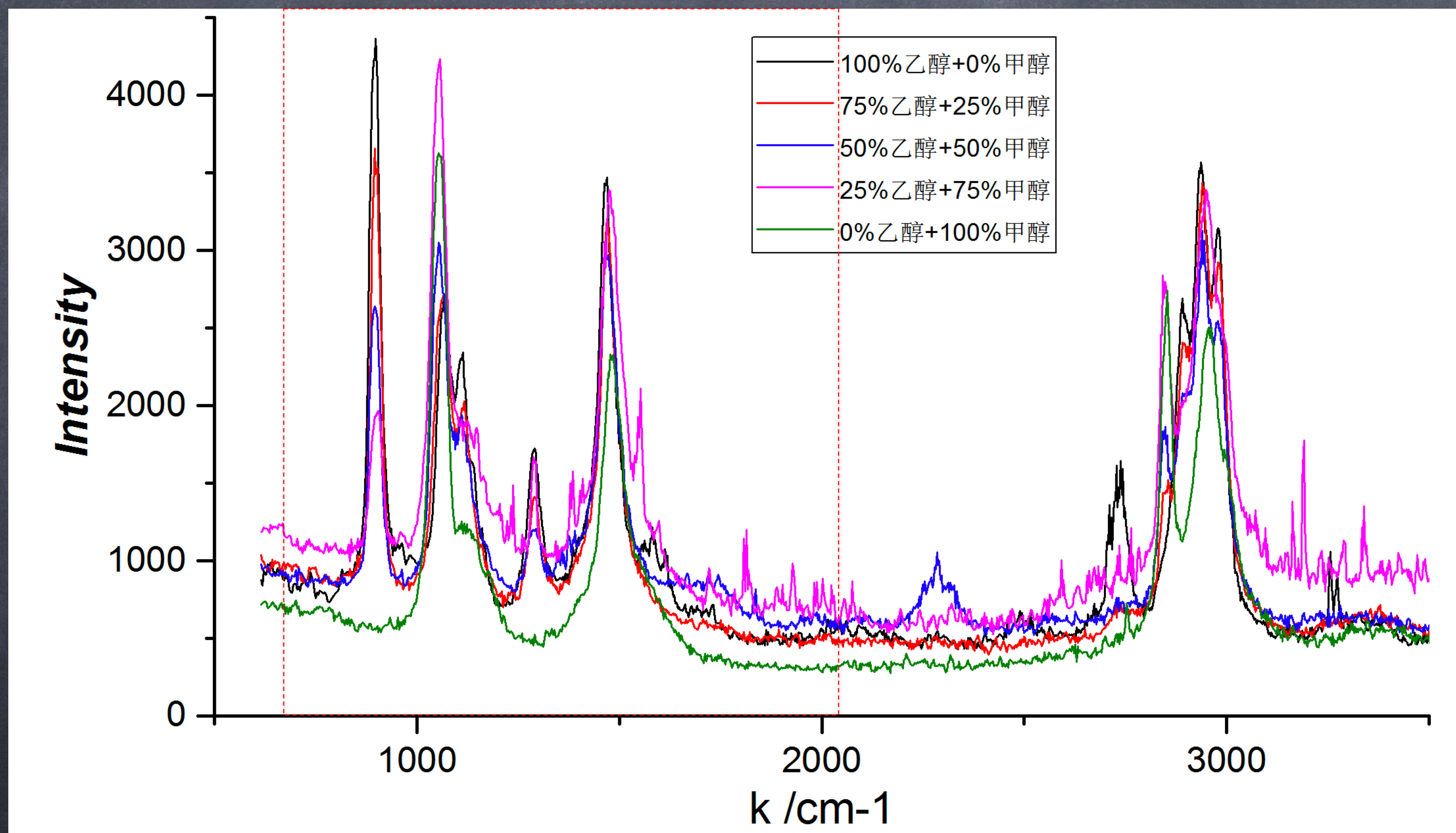
乙醇的拉曼光谱



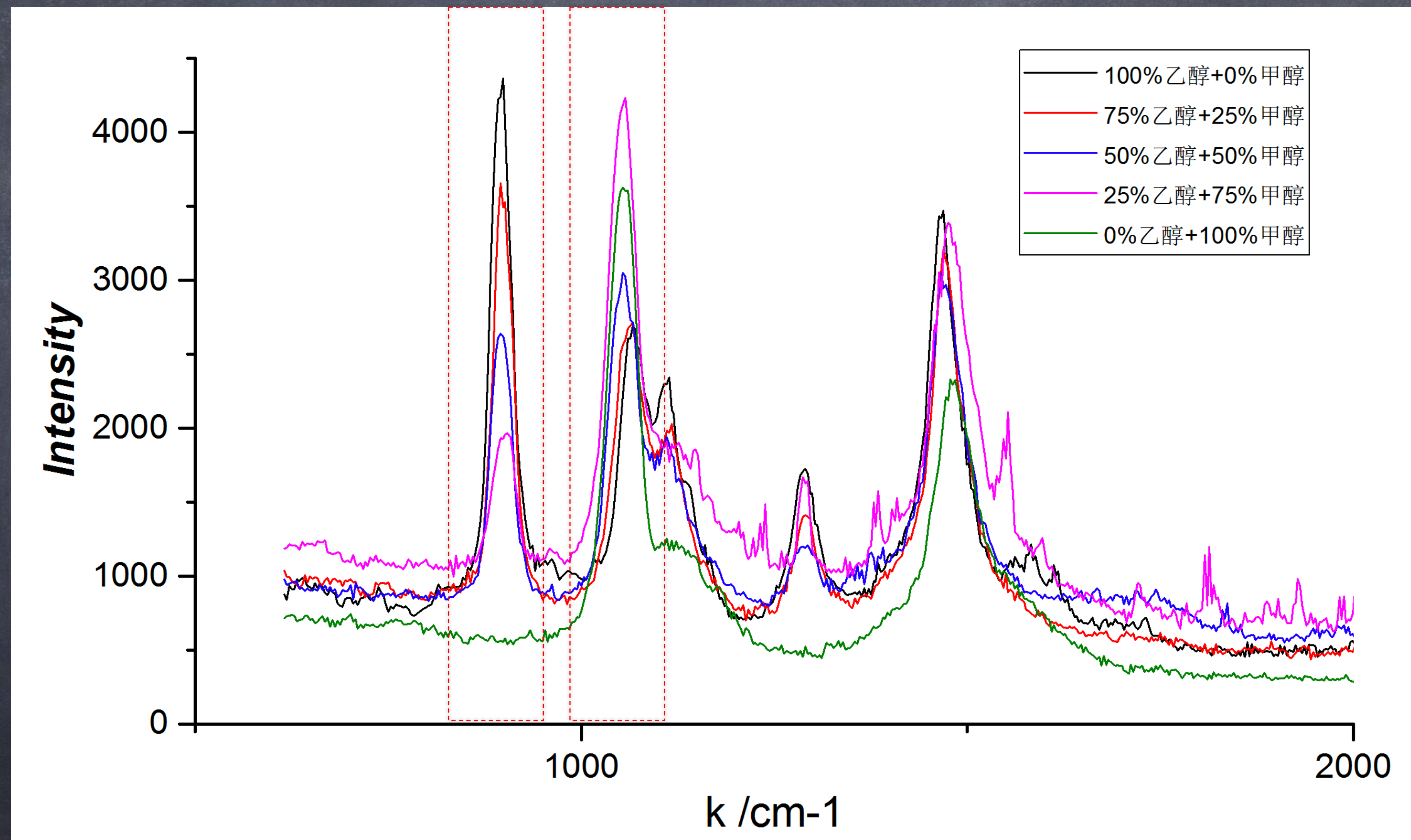
甲醇的拉曼光谱



不同比例的甲醇和乙醇混合溶液拉曼光谱



不同比例的甲醇和乙醇混合溶液拉曼光谱

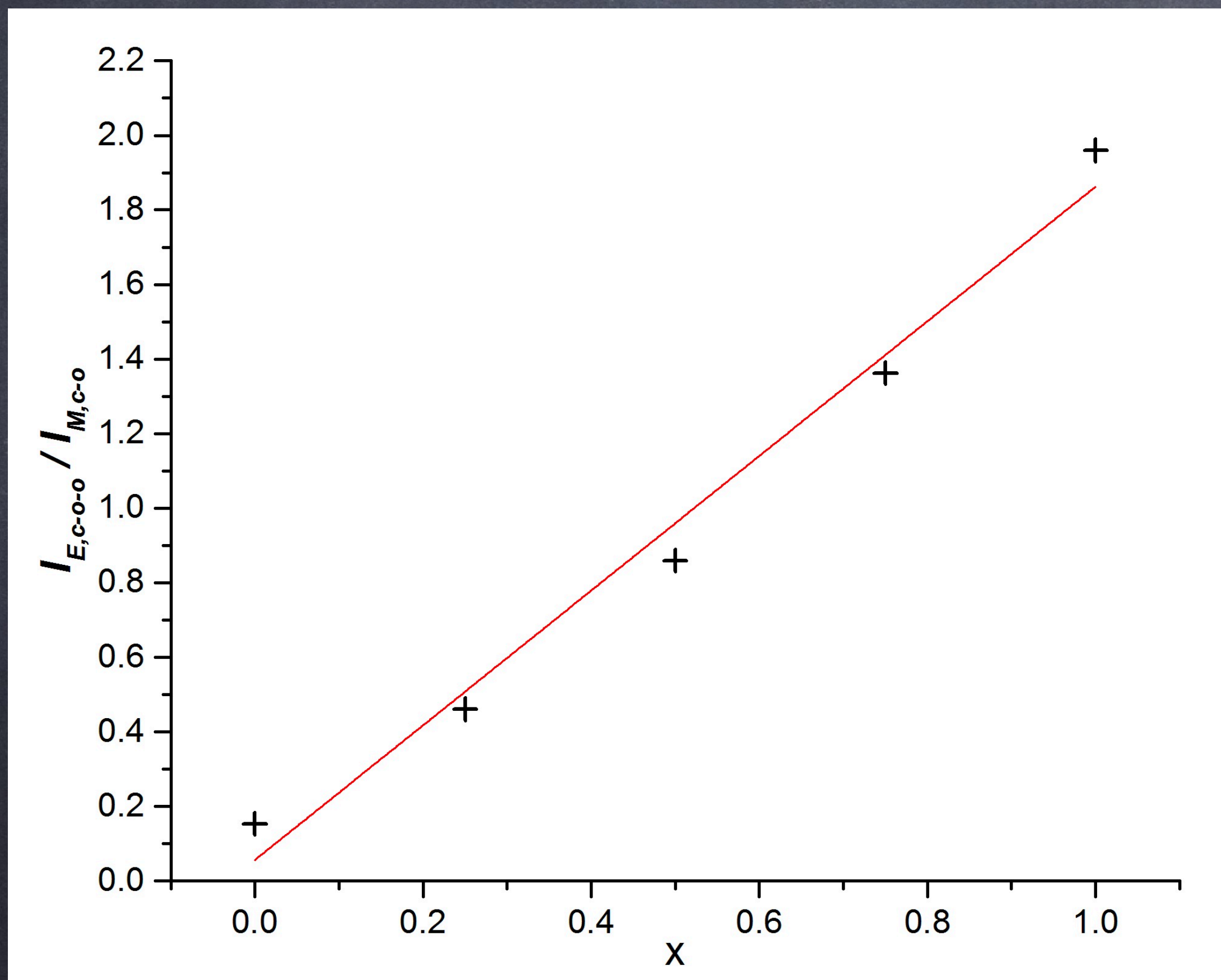


基于拉曼散射峰计算甲醇和乙醇比例

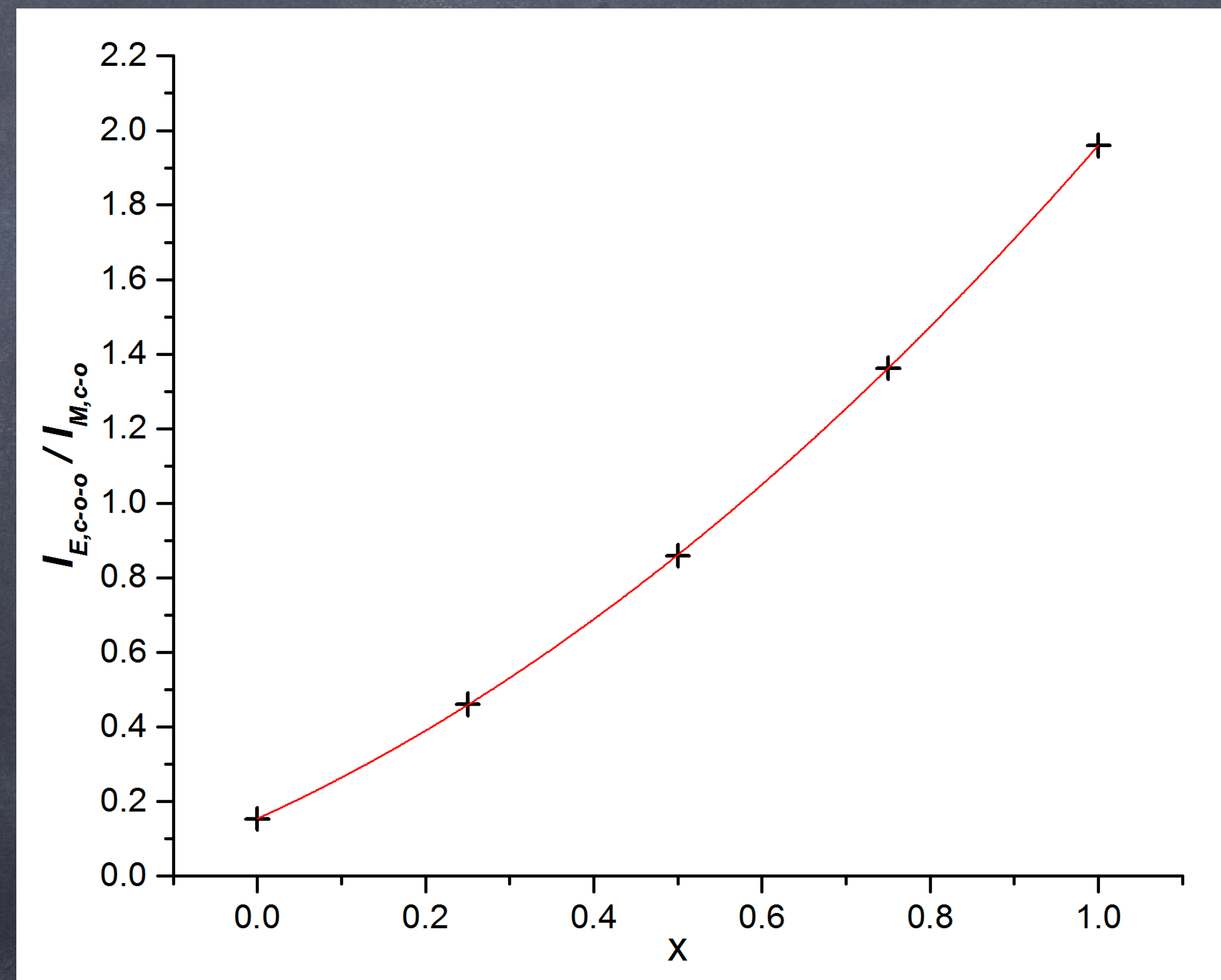
- 假设：散射光子的计数（峰高）与成分的体积分数成正比；乙醇在不同体积分数下的各峰峰高比例不变。
- 设乙醇的体积分数为 x ，则
$$\frac{x}{1-x} \propto \frac{I_{E,C-O-O}}{I_{M,C-O} - I_{E,C-O}} = \frac{I_{E,C-O-O}}{I_{M,C-O} - kI_{E,C-O-O}}$$
- 由于公式不便拟合，但是由于 x 在 $0 \sim 1$ 之间，可以进行Taylor展开，因此尝试用多项式进行拟合
$$\frac{I_{E,C-O-O}}{I_{M,C-O}} \sim x$$

$$\frac{I_{E,C-O-O}}{I_{M,C-O}} \sim x \text{ 的多项式拟合}$$

保留至x的一次方

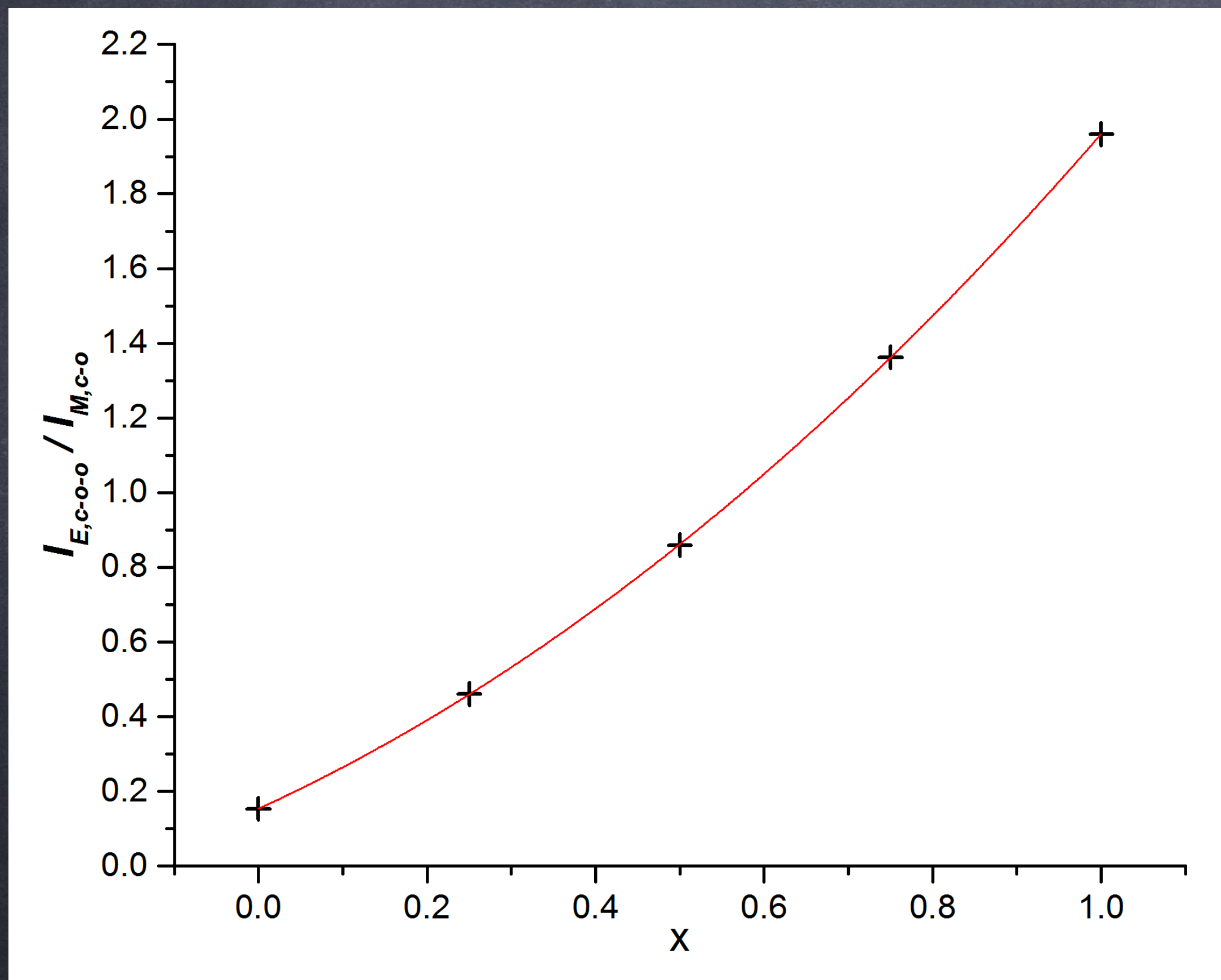


保留至x的二次方



$\frac{I_{E,C-O-O}}{I_{M,C-O}} \sim x$ 的多项式拟合

保留至x的三次方



- 当保留到x的二次方时，结果拟合度已经达到了0.99999
- 当保留至三次方时，残差仍在 10^{-7} 量级，因此认为保留至x的二次方已足够精确
- 拟合曲线为 $\frac{I_{E,C-O-O}}{I_{M,C-O}} = (0.782 \pm 0.009)x^2 + (1.024 \pm 0.009)x + (0.154 \pm 0.002)$

实验结论

- 对拉曼光谱仪的单色仪进行定标，定标曲线为 $\lambda = 1.001 \cdot \lambda_s - 0.835$
- 计算得到了 CCl_4 样品不同振动模式下的退偏度
- 获得了通过拉曼散射峰计算甲醇乙醇混合比例的经验公式：
$$\frac{I_{E,C-O-O}}{I_{M,C-O}} = (0.782 \pm 0.009)x^2 + (1.024 \pm 0.009)x + (0.154 \pm 0.002)$$

参考文献

- [1] <https://wenku.baidu.com/view/325c75284b73f242336c5f24.html>
- [2] 王海燕,张仲秋,赵迎春,王明辉. 拉曼光谱偏振特性的研究. 大学物理. 2003.22(11)