

# 拉曼散射

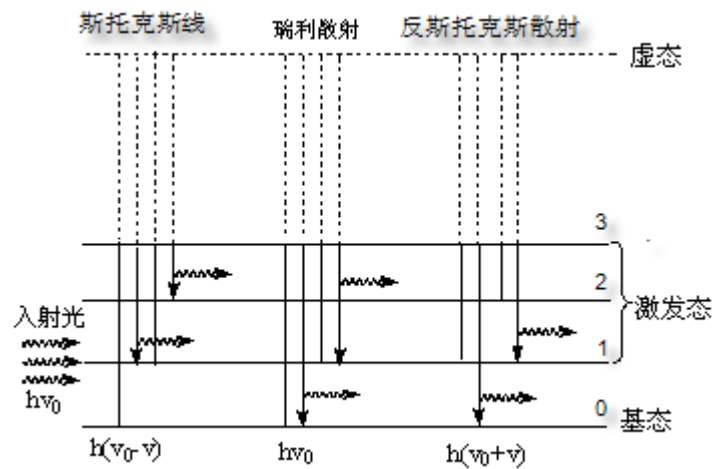
## 一、试验简介

拉曼散射现象是印度物理学家拉曼(C.V.Raman)于 1928 年发现。当光照射在介质上,除被介质反射、吸收和透射及瑞利散射外,还有一部分与入射光波长不同的散射光,称之为拉曼散射光,瑞利散射散射光波长与入射光波长相同。

19 世纪 60 年代激光技术的出现使拉曼光谱得以迅速发展,再加上近年来发展的高分辨率的单色仪和高灵敏度的光电检测系统,使拉曼光谱学进入崭新的阶段,在物理、化学、生物、医学等有着广泛的应用。利用各种类型的材料作为散射物质,几乎都可能得到相应的拉曼散射谱。

本实验通过对典型分子的拉曼光谱的测定,使试验者对拉曼光谱机理及实验技术有一定的掌握。

## 二、实验原理



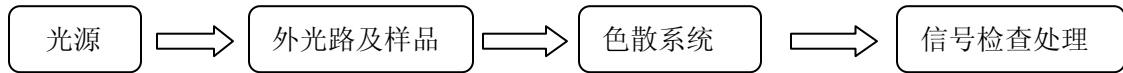
拉曼散射的量子解释示意图

如图,横线表示分子某一电子运动状态产生的振动能级。原子振动能级差距较小,同一电子状态由于不同振动状态分成了靠近的支能级,图上用 0, 1, 2, 3 表示各振动能级。由于整个分子的转动还有许多更靠近的能级使每一个振动能级分成一系列靠得更近的能级,这在图上没有画出来。在常温下,按玻尔兹曼分布,大多数分子处于最低的基态。

当外来光子入射到分子时,可以设想分子吸收一个光子后跃迁到一个实际上不存在的虚能级(虚线表示),并立即回到原来所处的基态而重新发射光子,这是瑞利散射。如果分子跃迁到虚能级不回到原来所处基态,而落到另一较高能级发射光子,这个发射的新光子能量  $h\nu'$  显然小于入射光子能量  $h\nu$ , 是拉

曼散射的斯托克斯(stokes)线, 两光子能量差 $\Delta E=h\Delta\nu =h(\nu-\nu')$ 。 $\Delta\nu$ 就是拉曼散射光谱的频率位移。反之发射光子频率高于原入射光子频率, 为反斯托克斯(anti-stokes)线。因为原处于较高振动能级的分子布局数总是低于基态布局数, 所以反斯托克斯(anti-stokes)线都比斯托克斯(stokes)线更弱。

### 三、试验装置



#### 1 光源

提供单色性好, 功率强且能多波长变换的入射激光

本实验用的是天津市港东科技发展有限公司的生产的 LRS-III 型激光拉曼。

其主要技术指标为

波长范围: 200—800nm (单色仪) 波长精确度:  $\leq 0.4\text{nm}$

波长重复性:  $\leq 0.2\text{nm}$  谱线半宽度:  $\leq 0.2\text{nm}$

#### 2 外电路及样品系统

##### 1) 滤光系统

由滤光片或前置单色仪将所要求的单色激发谱线滤出

##### 2) 聚光部分

使样品处于聚光焦点处, 增强激发光辐照功率

##### 3) 样品架

使激发光照明最有效并使散射光最有效的进入入射狭缝

##### 4) 聚光部分

有效地收集散射光

#### 3 色散系统

光谱仪将入射光按波长分开, 光谱仪要有较大孔径和分辨率

#### 4 信号检测与处理系统

本系统采用单道 PMT 探测, 信号经前置放大器整形器、甄别器后进入光子计数器, 最后由计算机系统图谱处理显示

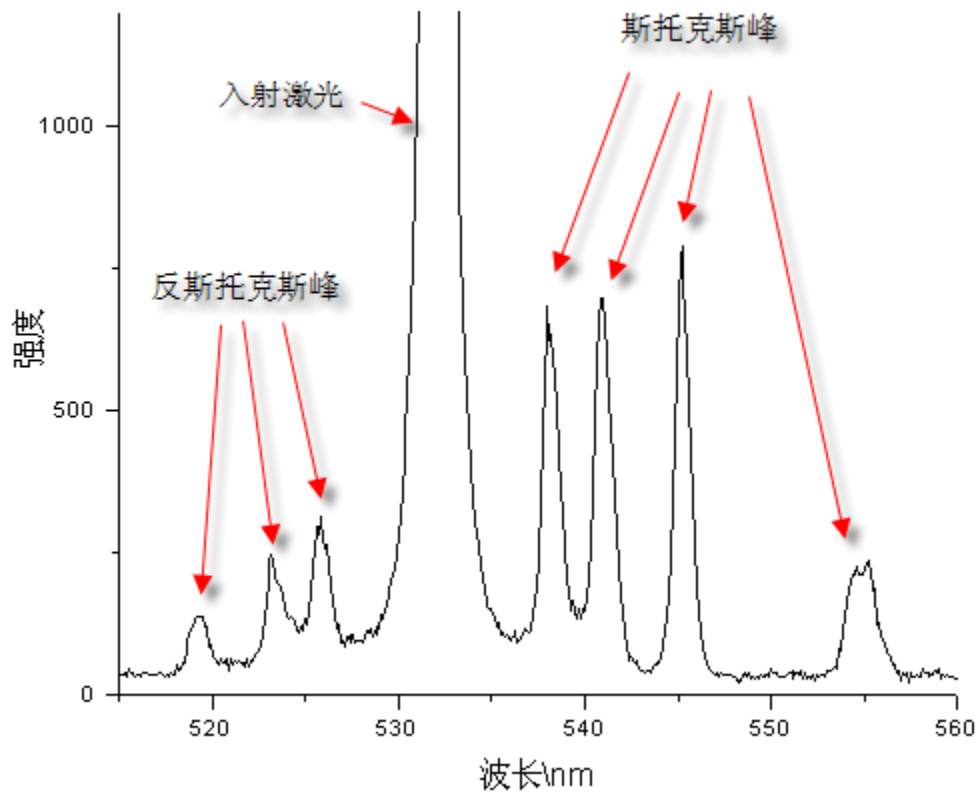
### 四、试验内容

- 1 CCl<sub>4</sub> (四氯化碳) 的拉曼光谱的测定
- 2 CCl<sub>4</sub> (四氯化碳) 分子振动对称性的研究
- 3 入射激光偏振方向对 CCl<sub>4</sub> (四氯化碳) 的拉曼光谱的影响

### 五、试验结果分析

#### 1 CCl<sub>4</sub> (四氯化碳) 的拉曼光谱的测定

调节好光路以后, 得到 CCl<sub>4</sub> (四氯化碳) 的拉曼光谱谱图如下。



试验参数为：

入射狭缝宽 0.075mm 出射狭缝宽 0.175mm

负高压为 7 阈值为 38

1) 入射激光两边拉曼散射强度的差别

由原理可知，峰位小于 530nm 的峰为反斯托克斯峰，峰位大于 530nm 的峰为斯托克斯峰。对于 N 个分子组成的体系，第 K 个振动能级上的粒子数在平衡态时服从玻尔兹曼分布，所以由该体系产生的拉曼散射是不同的。

设斯托克斯线和反斯托克斯线的强度为  $I_1$ 、 $I_2$

$$\left. \begin{aligned} I_1 &\propto N / (1 - e^{-hv/kT}) \\ I_2 &\propto N / (e^{-hv/kT} - 1) \end{aligned} \right\}$$

→  $I_1 / I_2 = e^{hv/kT}$

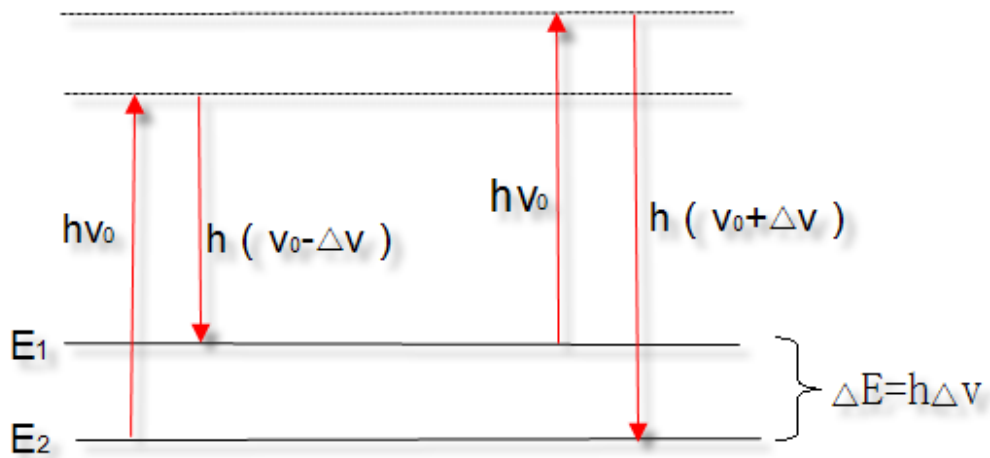
一般情况下  $e^{hv/kT}$  比 1 大许多，所以 530nm 左侧峰明显比右侧峰低。

2) 555nm 峰为什么分裂

555nm 峰对应的振动较弱，易受到其他振动的干扰，耦合而产生分裂。系统分辨率不高时，谱图上是看不到峰分裂的。所以一张较好的  $CCL_4$  (四氯化碳) 的拉曼光谱图的一个标准就是看 555nm 处的峰分裂没有。

3) 拉曼位移

斯托克斯线或反斯托克斯线与入射光频率之差 $\Delta\nu$ ，称为拉曼位移。



由图可知拉曼位移与入射光频率无关，它与物质本身的性质有关。不同物质分子有不同的振动能级，因而有不同的拉曼位移，所以利用拉曼光谱可对物质分子进行结构分析和定型鉴定。

对前面  $CCL_4$ （四氯化碳）的拉曼光谱谱图的 3 对拉曼散射峰计算拉曼位移，如下表。入射光频率为  $5.64 \times 10^{14} \text{Hz}$

波长 \nm	频率 \10 <sup>14</sup> Hz	拉曼位移 \10 <sup>14</sup> Hz
538.2	5.57	-0.07
525.6	5.71	0.07
540.8	5.55	-0.09
523.2	5.73	0.09
545.2	5.50	-0.14
519.2	5.70	0.14

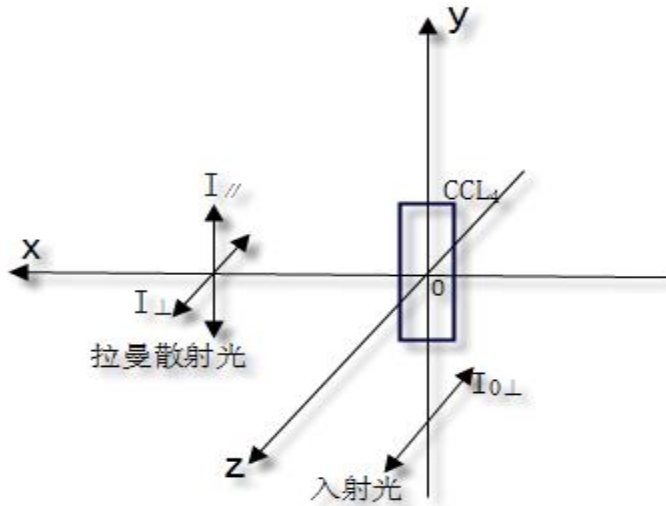
由上表可知  $CCL_4$  分子振动能级间间距，对  $CCL_4$  的研究十分有益。

理论上斯托克斯线与反斯托克斯线的拉曼位移是相等的，从表中可以看出，在小数点第二位以内试验与理论符合的很好。

2  $CCL_4$ （四氯化碳）分子振动对称性的研究

不同分子或同一分子的不同振动方向的对称性是不同的，因而相同的激光试验所得到的不同振动的拉曼散射光偏振度不同。测量拉曼峰的偏振情况来了解分子的振动对称情况。

试验中所用激光光源发出的激光是线偏振光，用偏振片检验确定出激光偏振方向与散射面垂直。可以想象，激光照射到  $\text{CCL}_4$  以后，产生的拉曼散射光的偏振状态必定有所改变。如图所示。



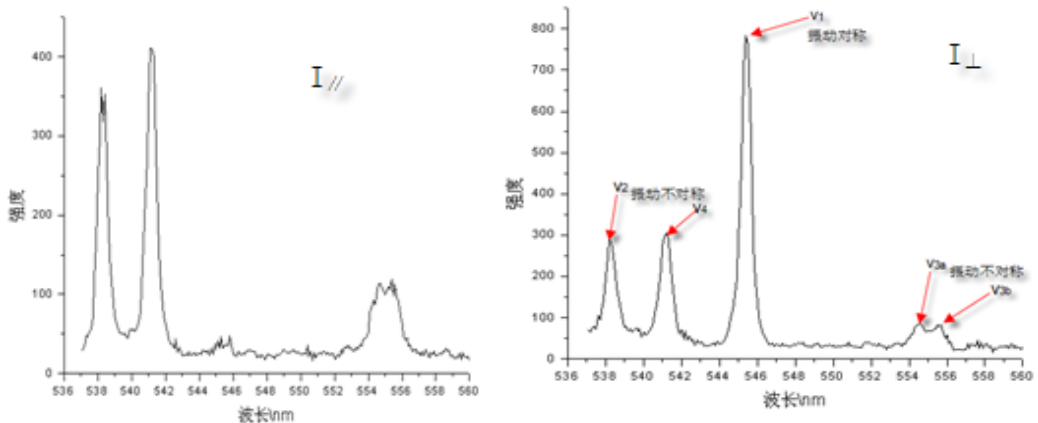
平面  $xoy$  为散射面， $I_0$  为入射光。拉曼散射光方向为  $x$  正方向，所以散射光可以等效为  $I_{//}$ ， $I_{\perp}$ ，分别表示平行，垂直与散射面的光强。

定义退偏度  $e = I_{//} / I_{\perp}$

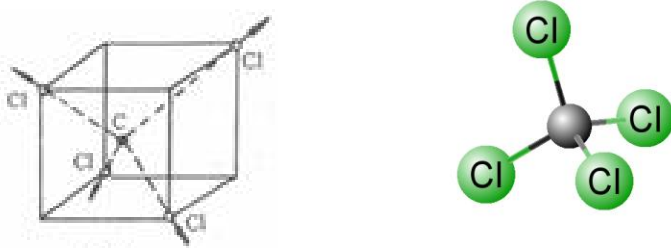
由微商极化率可得  $e = 3\gamma^2 / (45\alpha^2 + 4\gamma^2)$

$\alpha$  为平均极化率， $\gamma$  为各向异性率。若  $\gamma = 0$ ，则对应分子振动是对称的。若  $\gamma \neq 0$ ，则该分子振动不对称。

实验时在入射缝前加上偏振片，分别让  $I_{\perp}$ ， $I_{//}$  通过。



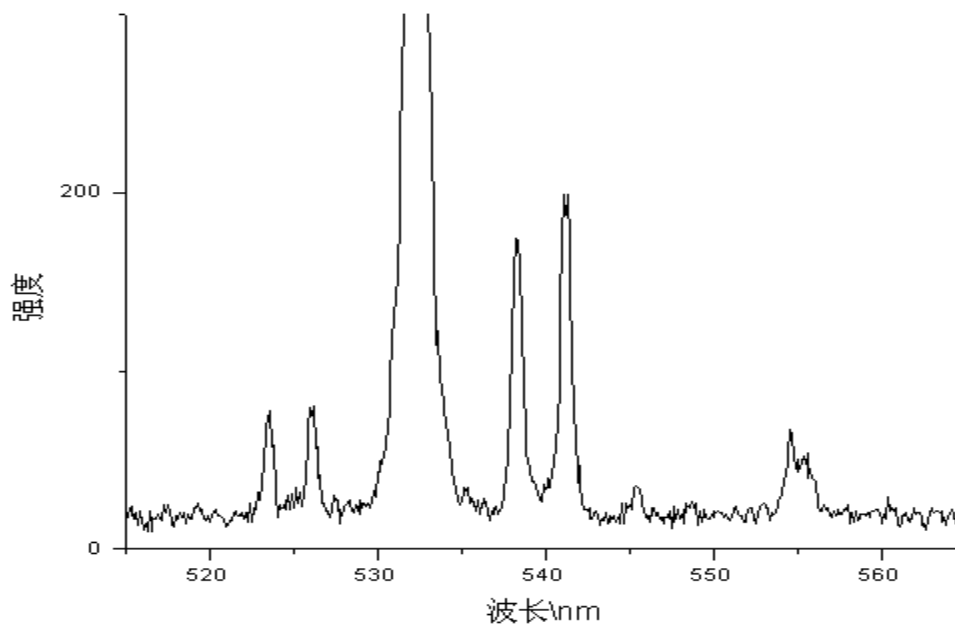
由图可以看出对于  $\nu_1$  振动模式  $e = I_{//} / I_{\perp} = 0$ , 即  $\gamma = 0$ 。表明拉曼散射光是完全偏振的, 也表明  $\nu_1$  振动是对称的。由  $\nu_1$  的拉曼位移, 查阅资料可知对应振动为, 4 个 Cl 原子沿着各自与 C 原子的连线同时向外或向内运动, 所以振动是对称的。



### 3 入射激光偏振方向对 $\text{CCl}_4$ (四氯化碳) 的拉曼光谱的影响

实验时所用激光偏振方向与散射面垂直, 不禁让人想到, 如果激光偏振方向与散射面平行, 会产生什么现象呢?

用波片改变激光偏振方向, 使激光偏振方向与散射面平行后试验, 得到下图。



与前面激光偏振方向与散射面垂直的拉曼散射图谱相比, 斯托克斯峰与反斯托克斯峰各少了一个, 并且是消失的峰对应的振动是对称的, 即  $\nu_1$  振动。

量子力学中拉曼散射是否能发生由跃迁矩阵元是否为零来决定。

跃迁矩阵元可表示为:

$$\left| \sum_n \frac{\langle \psi_r | \vec{e}_0 \cdot \vec{p} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \vec{e}_r \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle}{\omega_{ni} + \omega_r} + \frac{\langle \psi_r | \vec{e}_r \cdot \vec{p} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \vec{e}_0 \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle}{\omega_{ni} - \omega_0} \right|$$

其中  $\psi_f$ ,  $\psi_n$  和  $\psi_i$  分别表示末态, 中间态和初态的波函数,  $\vec{e}_0$  和  $\vec{e}_r$  分别是入射光和散射光偏振方向单位矢量,  $\vec{p}$  为分子电偶极矩,  $\omega_{ni} = 2\pi(E_i - E_n)/h$ ,  $\omega_0$  和  $\omega_i$  分别是入射光和散射光圆频率。

当入射光偏振方向与散射光方向平行时, 即  $\vec{e}_0$  与  $v_1$  振动对应散射光的  $\vec{e}_r$  垂直, 所以跃迁矩阵元为零, 此时无拉曼散射。对于  $v_1$  振动对应的反斯托克斯线同理。

所以, 对物质进行拉曼散射试验时, 要对入射激光偏振方向与散射面垂直, 平行时分别进行试验, 否则会得出不全面甚至错误的结论。

最后, 感谢我的试验合作者马勋鹏, 指导老师白翠琴。

#### 参考资料:

- 1 《近代物理实验》 戴道宣 戴乐山主编
- 2 《近代物理实验》 吴思诚 王祖铨主编
- 3 《量子力学》 苏汝坚 主编