

拉曼光谱的产生机制和图像控制

聂国熹 07300190064

摘要 通过利用实验室提供的器材，利用正入射法调节光路，利用控制变量法掌握各参数对于图像质量的影响，并通过查阅文献和相关知识进行推导，对拉曼光谱中各谱线的产生机理进行了经典和量子力学的解释，并由此进一步知道了斯托克斯线与反斯托克斯线峰值差的来源和位置的对称原因，及其物理图像。

关键词 拉曼光谱 经典 量子力学 跃迁 瑞利 斯托克斯 反斯托克斯 参数

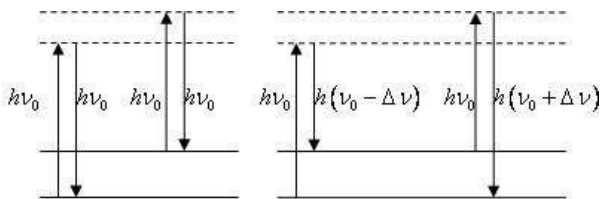
引言

1928 年拉曼实验发现，当光穿过透明介质被分子散射的光发生频率变化，这一现象称为拉曼散射，同年稍后在苏联和法国也被观察到。在透明介质的散射光谱中，频率与入射光频率 ν_0 相同的成分称为瑞利散射；频率对称分布在 ν_0 两侧的谱线或谱带 $\nu_0 \pm \nu_1$ 即为拉曼光谱，其中频率较小的成分 $\nu_0 - \nu_1$ 又称为斯托克斯线，频率较大的成分 $\nu_0 + \nu_1$ 又称为反斯托克斯线。激光器问世后，以其优质高强度的单色光，有力推动了拉曼散射的研究及其应用。拉曼光谱的应用范围遍及化学、物理学、生物学和医学等各个领域，对于纯定性分析、高度定量分析和测定分子结构都有很大价值。

实验原理：

拉曼光谱的量子力学解释

量子力学中，将光看成光子。当入射的光子与分子进行弹性碰撞时，光子与分子均没有能量交换，频率保持恒定，这叫瑞利散射；同时光子会与分子进行非弹性碰撞，光子会与分子有能量交换，分子因此而能级跃迁。如果光子使分子从基态跃迁到激发态，¹那么会激发斯托克斯线。反之就会产生反斯托克斯线。靠近瑞利线的两侧谱线称为小拉曼光谱，远离瑞利线的两侧谱线称为大拉曼光谱。

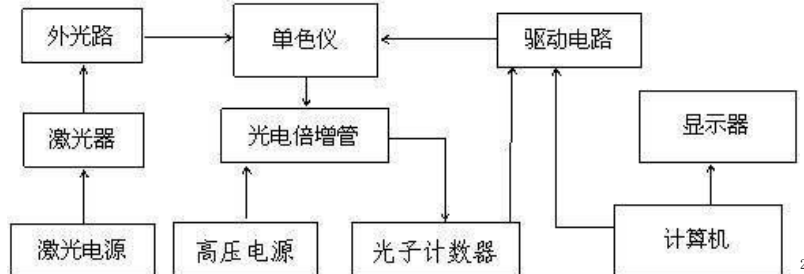


CC14 的分子对称结构及振动模式

CC14 分子由一个碳原子和四个氯原子构成正四面体结构，碳原子位于正四面体中心，四个氯原子位于正四面体的四个顶点。CC14 具有 9 个简正振动方式，在同一类中的各振动方式具有相同的能量，它们是简并的。每一类简并对应一条拉曼谱线，故 CC14 分子振动拉曼光谱有四条基频谱线，考虑到振动之间的相互耦合引起的微扰，有的谱线分裂成两条。

实验过程：

下图为拉曼光谱实验的仪器



采用正入射法调节光路，主要通过旋转螺丝实现。调节要达到这样几个要求：

- 1、各光学器件和光路一定要在同一光轴上；

¹ 图像来源于 <http://phylab.fudan.edu.cn/doku.php> Fudan Physics Teaching Lab

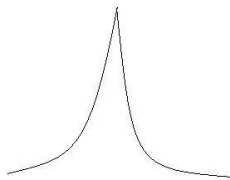
² 图像来源于 <http://phylab.fudan.edu.cn/doku.php> Fudan Physics Teaching Lab



- 2、透镜的聚焦效果一定要好,如果聚焦不够好,可以伸缩透镜筒调节;
- 3、样品加入后,要使激光竖直穿过样品管,调节螺丝使激光在样品中的最细部分与光路对准。

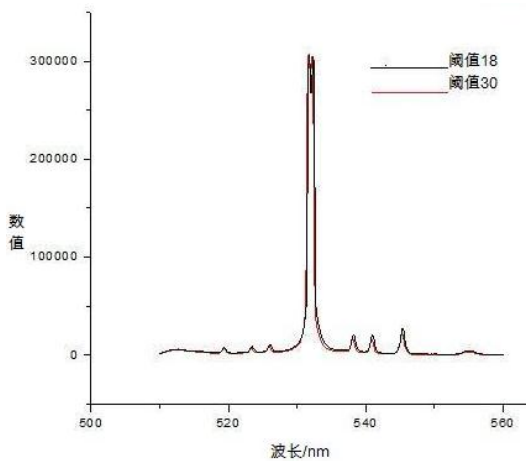
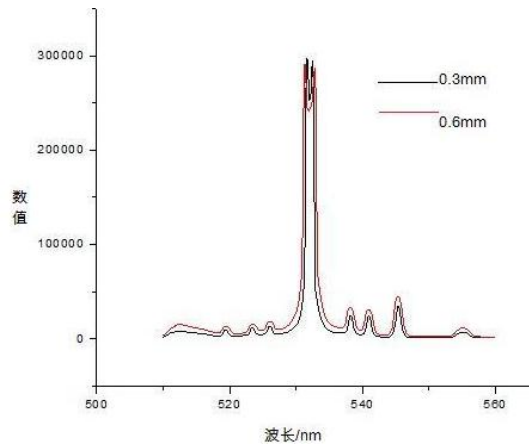
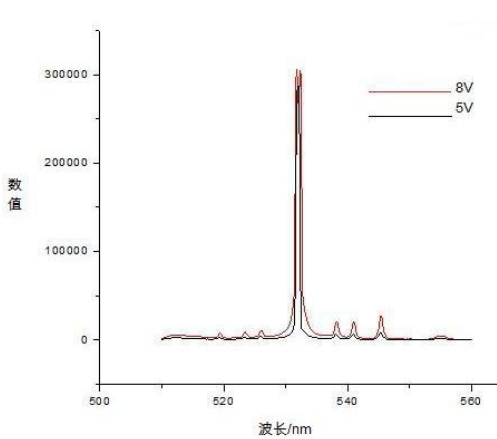
调节好光路后,实验过程中有几个参数是需要调节的,这会对拉曼光谱的产生质量造成影响:入射光缝宽、高压档位、域值。对此,我通过控制变量法进行对比实验从而选出优良的参数组合。

³另外有一个操作技巧值得一提:在选择最优域值时,可以在某一波长处进行定点扫描,观察扫描出来的图像,可以发现大致如下图图形:



一般来说最佳的域值点是在峰下落到趋于水平的转折点(即右下的转折点)。

实验结果及讨论:

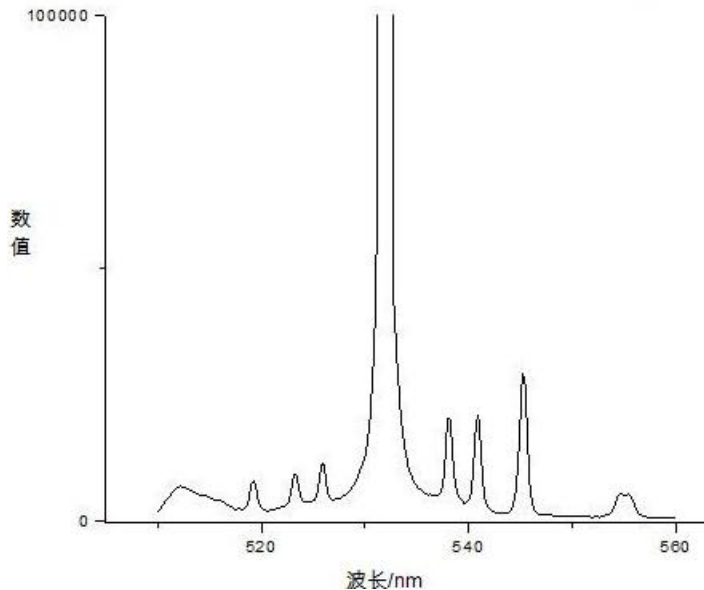


³图像来源于 <http://phylab.fudan.edu.cn/doku.php> Fudan Physics Teaching Lab

以上三图分别是对高压，域值和入射缝宽取两个不同的值进行扫描对比所得的图像，可知：

- 1、 高压档位越高，图像峰值越大，效果也更好；
- 2、 域值的选择通过之前介绍的小技巧已经进行过选择，为 18V，但是为了对比，又选择 30V 进行了一组扫描，结果发现域值选择 18V 的峰值大于 30V，效果好于后者；
- 3、 缝宽选择 0.3mm 和 0.6mm 进行扫描发现缝宽较大时，峰值较高，这是自然的，但是同时，我们知道缝宽过大，会导致图像的质量下降，也就是说缝宽过大会使峰的分裂不那么明显，很好例子就是在实验过程中，当把缝宽增到 0.8mm 时，最右边的形似山丘的峰分裂为两个峰的情形看不到了。

最终将条件定为：高压：8，域值 18V，入射缝宽 0.6mm，得到图像：



中间最高峰为瑞利散射产生的瑞利峰；左边三个较低的峰为反斯托克斯峰，右边的三个较高的峰为斯托克斯峰；最右边的形似小山丘的两个峰是由于耦合微扰产生的两个小峰。

疑问的产生：

是什么使得拉曼光谱中产生这么多不同的峰？为什么斯托克斯峰位置与反斯托克斯峰如此对称？又为什么斯托克斯峰比反斯托克斯峰的峰值大？

通过查阅资料和自己的理解与推导，对这个问题，我的解释是这样的：

1、 经典解释

当 $r \gg \lambda$ 光波波长时，由电偶极矩 P 辐射产生的电场 E 为：
$$E = -\frac{\omega^2 P_0 \sin \theta}{rc^2} \cos(\omega t - kr) e_E \quad (1)$$

式中 P_0 是偶极矩的振幅， c 是真空中光速， k 是波矢而且 $k = \omega / c$ ， e_E 代表 r 和 P 组成的平面上垂直于 r 方向上的单位矢量， θ 是 r 和 P 的夹角。

一个频率为 ω_0 的光入射到一个分子上，可以感应产生电偶极矩，近似后，感应电偶极矩 P 与入射光波电场 E 的关系为：
$$P = A \cdot E \quad (2)$$
 一般， P 和 E 不在一个方向上， A 是一个二阶张量，通常称为极化张量。

如果分子中的原子由于热运动在平衡位置附近振动，则分子极化率 A 将和分子内部处于平衡状态时的极化率不同，此时 A 可用对振动简正坐标 Q 展开的式子表示，其中某一个分量 a_{ij} 的

泰勒展开是
$$a_{ij} = (a_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 a_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (3)$$
 式中符号 $()_0$ 表

示括号内的物理量是分子处于平衡状态时的值， Q_k ， Q_l 是与频率 ω_k ， ω_l 相联系的振动简

正坐标，求和遍及全部简正坐标。在下面的讨论中，对上式我只保留到一级项，并且只讨论某个典型的正则振动模 Q_k ，因而式 (3) 便简化为 $(a_{ij})_k = (a_{ij})_0 + (a'_{ij})_k Q_k$ (4)

式中， $(a'_{ij})_k = (\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k})_0$ ，与分量表达式 (4) 对应的张量是： $A_k = A_0 + A'_k Q_k$ (5)

当分子内部振动不大时，振动可近似认为是简谐的，于是振动坐标 Q_k 就用下列表达式表示：

$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \varphi_k)$ ，式中 Q_{k0} 表示振动的振幅， ω_k 和 φ_k 分别是振动的频率和初相位，

t 代表时间。把上式代入式(4)和式(5)，分别得到 $(a_{ij})_k = (a_{ij})_0 + (a'_{ij})_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \varphi_k)$ ，

$A_k = A_0 + A'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \varphi_k)$ ，频率为 ω_0 的光波的电场 E 通常写成如下形式：

$E = E_0 \cos \omega_0 t$ (6) E_0 是电场 E 的振幅矢量。由前面讨论知，受电场为 E 的光波的照射，分子产生感应偶极矩 P ，由于我们只针对某个典型振动 Q_k ，把式 (5) 式 (6) 入式 (2)，

并设 $P_0 = A_0 \cdot E_0$ ， $P_{k0} = \frac{1}{2} Q_{k0} A'_k \cdot E_0$ ， $P_0(\omega_0) = P_0 \cos \omega_0 t$ ，

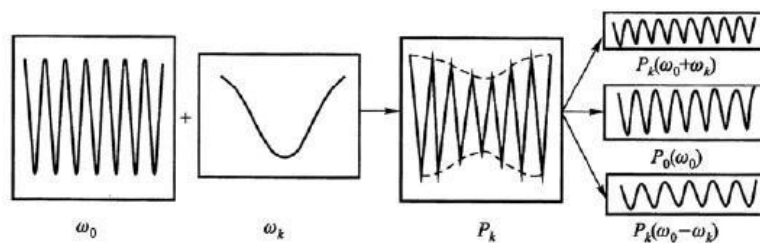
$P_0(\omega_0 \mp \omega_k) = P_{k0} \cos[(\omega_0 \mp \omega_k)t + \varphi_k]$ ，可得到由外场 E 感应产生的偶极矩 P_k ：

$P_k = P_0 \cos \omega_0 t + P_{k0} \cos[(\omega_0 - \omega_k)t + \varphi_k] + P_{k0} \cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \varphi_k] = P_0(\omega_0) + P_k(\omega_0 - \omega_k) + P_k(\omega_0 + \omega_k)$ (7)

从以上讨论中我们可以看出：

(1)三个感应偶极矩 $P_0(\omega_0)$ 和 $P_k(\omega_0 \mp \omega_k)$ 将同时产生频率分别为 ω_0 ， $\omega_0 - \omega_k$ 和 $\omega_0 + \omega_k$ 的辐射。它们分别对应瑞利散射、斯托克斯拉曼散射和反斯托克斯拉曼散射。同时，由于相差的频率相同，因此反映在拉曼光谱上的位置也是对称的。

(2)从式 (7) 推导过程可以看出，拉曼散射可以看作一个波的调制过程：频率为 ω_0 的入射光波受到振动频率为 ω_k 的分子调制，使入射光波能量除继续以 ω_0 的频率辐射外，还辐射出差频 ($\omega_0 - \omega_k$) 及和频率 ($\omega_0 + \omega_k$) 的光。前一种为瑞利散射后两种为拉曼散射，即为反斯托克斯线和斯托克斯线。下图可以很好的说明问题：



但是经典解释并不能解释斯托克斯线和斯托克斯线的峰值差别。

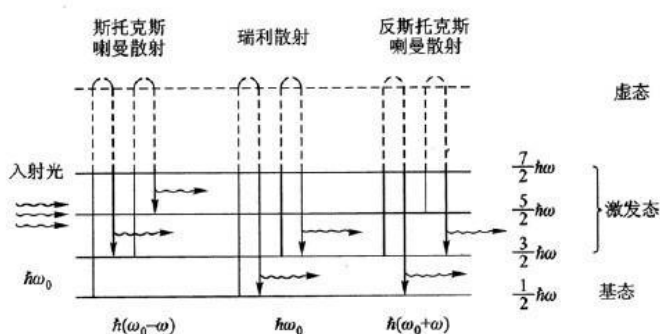
2、量子力学解释

量子力学体系是以波函数描述的，体系所处的能量状态通常是分立的，辐射的产生一般总是伴随着体系状态在不同能级间的跃迁。一个体系在受到光照射产生散射光时，体系状态也随着在能级间跃迁。跃迁的概率与跃迁矩阵元成正比，即与下式成正比。

量子力学体系是以波函数描述的，体系所处的能量状态通常是分立的，辐射的产生一般总是伴随着体系状态在不同能级间的跃迁。一个体系在受到光照射产生散射光时，体系状态也随着在能级间跃迁。跃迁的概率与跃迁矩阵元成正比，即与下式成正比。

$$\sum_n \frac{\langle \psi_f | e_0 \cdot P | \psi_n \rangle \langle \psi_n | e_r \cdot P | \psi_i \rangle}{\omega_{ni} + \omega_r} + \frac{\langle \psi_f | e_r \cdot P | \psi_n \rangle \langle \psi_n | e_0 \cdot P | \psi_i \rangle}{\omega_{ni} - \omega_0} \quad (8)$$

其中 ψ_f , ψ_n 和 ψ_i 分别是末态、中间态和初态的波函数; e_0 和 e_r 分别是入射光和散射光偏振方向的单位矢量; P 是原子或分子的电偶极矩; $\omega_{ni} = \frac{E_i - E_n}{\hbar}$, E_i 和 E_n 分别是初态和中间态的能量; ω_0 和 ω_r 分别是入射光和散射光的圆频率; 求和应遍及所有的中间态。



光散射机制的量子力学解释与经典解释有本质上的差别。左图是光散射机制半经典量子解释的一个形象表述。根据这个图, 结合式 (8) 可以看到光散射的物理过程是这样的: 频率为 ω_0 的入射光使体系从初态 i 跃迁至末态 f , 同时, 体系辐射频率为 $\omega = \omega_0 \pm \omega_{fi}$ 的散射光, 当初态 i

的能级高于末态 f 的能级时产生反斯托克斯拉曼散射; 反之产生斯托克斯拉曼散射; 初、末态在同一能级则产生瑞利散射。同时, 小拉曼光谱与分子的转动能级跃迁有关, 而大拉曼光谱则与振动-转动能级跃迁有关。此外我们还可以看到, 体系产生散射的跃迁过程必须经过中间态 n , 这是光散射和自发辐射的第一个重要区别, 因为自发辐射过程中不涉及任何中间态。其次, 既然体系状态分成若干分立的能级, 那么对于 N 个分子组成的体系, 其中第 k 个振动能级上的粒子数在平衡态时遵从玻尔兹曼分布。所以由该体系产生的拉曼散射, 其斯托克斯线的光强 $I_{k,s}$ 和反斯托克斯线的光强 $I_{k,as}$ 必然是不同的。它们分别为

$$I_{k,s} \propto N / [1 - \exp(-\hbar\omega_k / kT)], I_{k,as} \propto N / [\exp(+\hbar\omega_k / kT) - 1] \text{ 二者强度比为:}$$

$$I_{k,s} / I_{k,as} \propto \exp(\hbar\omega_k / kT), \text{ 一般, } \exp(\hbar\omega_k / kT) \gg 1, \text{ 所以斯托克斯线峰值大于反斯托克斯峰值。}$$

总结: 通过实验我掌握了拉曼光谱实验的操作技能以及各个参数对于图像质量的影响; 通过阅读文献和自己动手推导, 我解答了自己关于拉曼光谱图像的疑问; 通过相关知识和资料的查找, 我了解了推导公式背后的物理情景。这是一次很平凡但是对我意义重大的科学探索, 我了解了实验图像背后的丰富多彩的物理内涵, 以及人类大胆想象并为之计算、验证的不懈努力的意義。

致谢: 首先, 感谢复旦物理系实验中心及各位兢兢业业的老师们, 特别是主持拉曼光谱实验的白翠琴老师, 在她的帮助下我才得以做好这个实验, 了解实验的诸多操作方法; 此外, 还要感谢我的搭档吴龙威同学, 他的认真和勤快也很大的促进了我们实验的完成!

参考文献:

1、《近代物理实验》(第二版) 戴道宣, 戴乐山主编 高等教育出版社, 2006

2、Fudan Teaching Lab

<http://phylab.fudan.edu.cn/doku.php?id=exp:%E6%8B%89%E6%9B%BC%E5%85%89%E8%B0%B>

1

3、程光熙等 《拉曼布里渊散射——原理及应用》 科学出版社 2001

4、D. A. Long, Raman Spectroscopy, New York: McGraw-Hill, 1977

5、吴思诚、王祖桢, 《近代物理实验》(第三版) 高等教育出版社, 2005