
四氯化碳的拉曼光谱及其退偏度

相关实验

安克难¹ 白翠琴²

(上海市复旦大学物理系 上海 200433)

摘要: 使用 LRS-III 型激光拉曼光谱仪得到了四氯化碳 (CCl₄) 的激光拉曼光谱图。并设计实验通过计算机处理数据得到退偏度, 结果和理论值相比符合。从实验中了解简单的通过拉曼光谱得到分子结构的方法, 加深了对拉曼光谱技术的理解。

关键字: 激光拉曼光谱, 四氯化碳, 退偏度, 近代物理实验

¹ 作者信息: 安克难, 复旦大学物理系 07 级本科, 学号 07300190055, 实验组号周三 A8

实验合作者: 詹思维

² 指导老师: 白翠琴, 复旦大学物理教学实验中心

1. 引言

印度科学家拉曼 (C. V. Raman) 在 1928 年发现, 物质在入射光的照射下, 散射光除了含有频率未变的光谱, 还含有相当弱的有频率增减的光。这些光携带着散射体结构和状态的信息, 因此为研究分子结构提供了一种很有效的手段¹。特别是在激光技术发展后, 拉曼光谱有了长足的进步和广泛的应用。本文利用 LRS-III 型激光拉曼光谱仪研究了四氯化碳 (CCl₄) 的激光拉曼光谱, 分析了谱线对应的振动形式, 并通过退偏度的分析进一步了解了其结构的对称性, 经过实验了解了拉曼光谱的原理, 并对使用拉曼光谱分析分子结构的方法有了初步了解。

2. 实验原理

2.1. 拉曼散射的量子力学描述²

量子力学中, 光被看成是光子。当入射的光子和分子发生弹性碰撞时, 光子的能量不会改变, 其频率保持恒定, 这样的散射成为瑞利散射。而当光子与分子发生非弹性碰撞时, 可能激发分子到一个振动或者转动的能级, 这样出射的光子的频率就改变了, 这种散射我们就成为拉曼散射。如果在非弹性碰撞过程中, 光子使分子达到了更高的能级, 即光子能量降低 (频率降低, 波数增加), 就会在光谱上出现一根斯托克斯线。反之, 如果一个光子碰撞后吸收了分子由振动能级到基态的能量, 行程的光谱线为反斯托克斯线。

我们知道, 在热平衡条件下, 各能级分子数的分布满玻尔兹曼分布, 因此基态的分子数要更多。故在实验中斯托克斯线的强度要比反斯托克斯线更强一些。

2.2. CCl₄ 的结构和振动模式

CCl₄ 分子由一个碳原子和四个氯原子组成, 其空间构型为正四面体结构。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角。

CCl₄ 共有 9 种简正的振动模式, 根据分子的对称性, 它们可以分为四类, 在同一类中各种振动的能量是相同的¹, 振动的模式见图 1。

CCl₄ 振动模式示意图

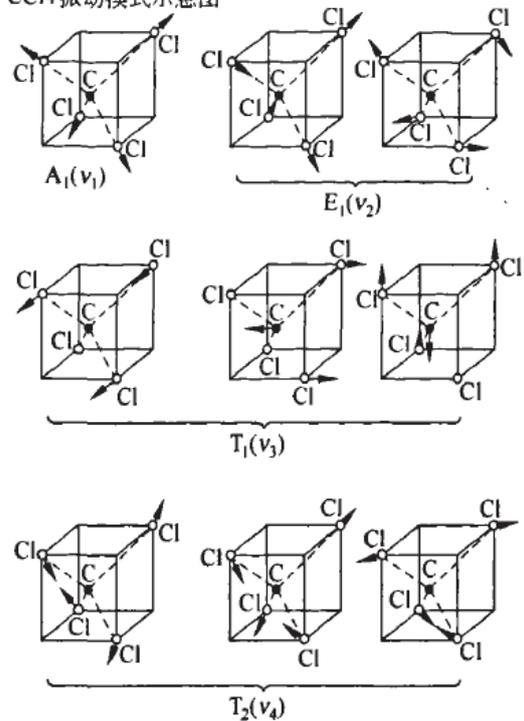


图 1 CCl₄ 的振动模式示意图

其中, A₁ 模式是指 C 原子不动, 四个 Cl 原子沿与 C 原子连线方向振动; E₁ 模式是指 C 不动, 相邻的两对 Cl 原子在与 C 原子连线或其垂直方向上做相反振动, 是二重简并的; T₁ 模式是指四个 Cl 原子均做与 C 原子反向运动, 由于是三维空间, 故是三重简并的; T₂ 模式是指任意两对 Cl 原子组合, 沿其连线做伸张和压缩运动, 同样是三重简并的。

如果不考虑这些振动之间的耦合, 那么

在拉曼光谱中共能找到对称的四对峰。分别对应着四种振动模式的斯托克斯线和反斯托克斯线。

2.3. 拉曼散射的退偏度

在拉曼散射中，当电磁波与分子与系统作用时，电磁波的偏振状态常常改变，这种现象叫做退偏。退偏度衡量了分子振动的对称程度。在本实验中定义为¹：

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (1)$$

其中上标的平行于垂直符号表示的是散射光偏振片与散射平面的关系。

为了描述一个振动是否对称，可以使用 $\bar{\alpha}$ 和 γ 来表示。 $\bar{\alpha}$ 表示的是平均极化率，是“平均”极化的度量，相应的 γ 是各向异性率，表示的是各向异化的度量。如果振动是完全对称的，那么 γ 为零，如果振动是完全不对称的，那么 $\bar{\alpha}$ 为零。

从参考文献1中可以知道对于 CCl_4 的不同振动的退偏度为：

$$\rho = \frac{3\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2} \quad (2)$$

具体的数值见表1。

表1 CCl_4 各振动模式的退偏度理论值

振动模式	退偏度 ρ
A1	0
T1/T2/E1	3/4

3. 实验数据

3.1. CCl_4 的拉曼光谱

我们使用的激光波长为532nm，选择合适的参数，我们测得了 CCl_4 的激光拉曼光谱，如图2。图中央波数为0处的很高的峰为瑞利散射峰，其强度大约为其他拉曼峰的100

倍，在图中已经无法显示完全。以瑞利散射峰为中心，两侧对称的出现了三组拉曼峰。此外还有一些不对称的拉曼峰。

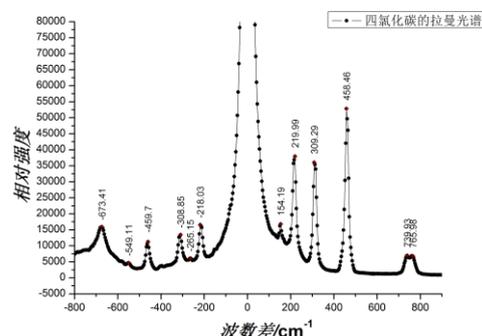


图2 CCl_4 的拉曼光谱

从图中可以发现，斯托克斯线从整体上强度要比反斯托克斯线强。从参考资料中找到 CCl_4 各峰的理论值，和我们实验的数据对比，见表2。

表2 拉曼散射峰位置

(a) 理论值

振动类型	波数绝对值/ cm^{-1}
A1	458
E1	218
T1	776
T2	314

(b) 实验拉曼散射峰的位置

序号	实验峰波数/ cm^{-1}	说明
1	-673.4	-
2	-459.7	A1 反斯托克斯
3	-308.9	T2 反斯托克斯
4	-218.0	E1 反斯托克斯
5	154.2	-
6	220.0	E1 斯托克斯
7	309.3	T2 斯托克斯
8	458.5	A1 斯托克斯
9	740.0	T1 斯托克斯
10	766.0	T1 斯托克斯

可以看出,对于对称出现的三组拉曼峰,除了 E1 振动的拉曼峰位置有约 2% 的误差外,其他的均在 5% 以下。但是我们没有找到 T1 振动的反斯托克斯峰,其斯托克斯线也分裂为两个峰。这可能是由于耦合造成的,在其它文献中也发现了类似的现象³。

3.2. CCl₄ 拉曼光谱的退偏度

为了进一步研究 CCl₄ 振动的偏振特性,测量了加入偏振片后的拉曼光谱。本实验仪器使用的激光为偏振光,我们分别使偏振片的取向取为和散射平面平行和垂直。进而计算各谱线的退偏度。由于拉曼光谱的对称性,我们选择了信号较强的斯托克斯线。使用多项式拟合并去除本底后,得到图 3。

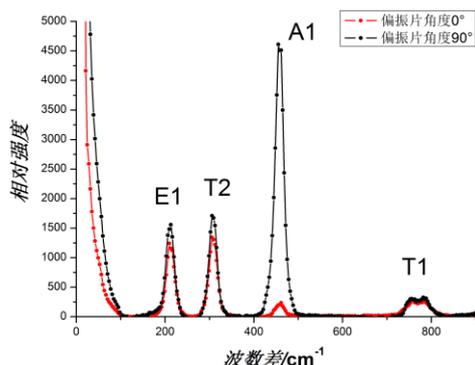


图 3 CCl₄ 斯托克斯线的退偏度

从图中可以看出,相对于 E1, T2, T1 三种不对称的振动, A1 振动的斯托克斯线的退偏度很低。计算结果见表 3。

从表 3 中可以看出,对称的振动模式 A1 的退偏度几乎为 0,其他的几个模式的退偏度也和理论值 0.75 相差大约 6%,在误差允许的范围之内,也从另外一个角度说明了前面对各谱线的鉴定,特别是第三个峰为 A1 振动是正确的。

表 3 CCl₄ 斯托克斯线的退偏度计算

振动模式	E1	T2	A1	T1*
I_{\perp}	1239	1340	236	260
$I_{//}$	1558	1709	4608	326
ρ	0.79	0.78	0.05	0.79
ρ 理论值	0.75	0.75	0	0.75

*取波数为 766cm⁻¹ 的峰计算

4. 结语

本文根据拉曼光谱的相关理论,应用 LRS-III 型拉曼光谱仪,测量了 CCl₄ 的拉曼光谱及其退偏度性质。本实验获得的拉曼光谱图以及退偏度和理论以及前人实验相符。使用简单的仪器和测量条件得到这样的结果,说明拉曼光谱是一种简单有效的确定分子结构和振动特性的方法,还有更多的内容可以在以后的实验中继续进行。

5. 致谢

特别感谢我的实验搭档詹思维同学在实验过程中的帮助和有益的讨论。

参考文献

- 1 李梁, 邵磊, 霍剑青, 谈尔强. 拉曼光谱退偏度测量实验的设计及其应用的研究. 物理与工程, 2008, 18(3)
- 2 复旦大学物理教学实验中心网站
phylab.fudan.edu.cn
- 3 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)