

液体有机物的拉曼光谱研究

尹伊伦 07300190014

摘要：本文简述了拉曼振动光谱的产生机制，并用 532nm 激光测得了乙醇、丙酮、二甲基亚砷的拉曼光谱，用 514nm 激光测得了乙醇、丙酮、二甲基亚砷、甲苯的拉曼光谱，并进行了比较，分析了每种有机物的简正振动模式和对不同波长激光的响应。

关键词：液体有机物，拉曼光谱，振动模式，谱线相对强度

引言：

光入射到介质中将发生散射，散射光频率与入射光频率有明显的差异，波数变化大于 1cm^{-1} 的，即为拉曼散射。拉曼散射是由分子振动、转动、晶格振动及各种激发元参与的非弹性散射，它是散射体内部架构和运动状态的反映。

拉曼散射首先由印度科学家拉曼和前苏联科学家曼杰斯塔姆分别在 1928 年发现，到了 20 世纪 60 年代，由于激光技术的发展，拉曼散射研究取得飞速发展。我们利用不同波长的激光对几种液体有机物进行测量，分析它们的拉曼谱线并进行比较。

实验原理：

在经典电磁辐射的基础上讨论拉曼散射，分子在外来电场作用下会产生感生偶极矩：

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos(\omega - \omega_0)t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos(\omega + \omega_0)t$$

$\vec{\alpha}$ 为分子的电极化率，是二阶张量。上式表明，频率为 ω_0 的入射光受到分子振动的调制，会产生频率分别为 ω_0 、

$\omega - \omega_0$ 和 $\omega + \omega_0$ 的散射光，分别对应于瑞利散射、斯托克斯散射和反斯托克斯散射。

若用量子力学的观点来分析拉曼散射，则当入射的光量子与分子进行弹性碰撞时，光量子与分子均没有能量交换，于是它的频率保持恒定，这叫瑞利散射。同时光量子会与分子进行非弹性碰撞，光量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，那么会激发斯托克斯线。反之就会产生反斯托克斯。

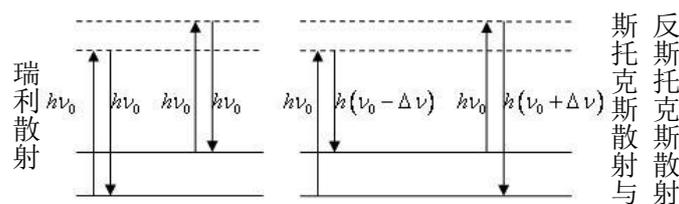
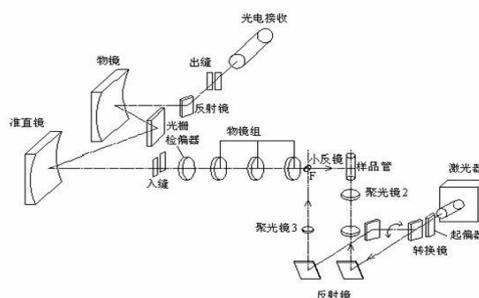


图 1 拉曼散射能级原理

本实验前后共使用过两种拉曼光谱仪，第一种实为介于第二代和第三代之间的光谱仪，光电倍增管成像，半导体激光器，激光波长 532nm。实验装置如图所示：



第二种拉曼光谱仪为第四代也是最新一代光谱仪，CCD 成像，半导体激光器，激光波长 514nm。

实验结果与分析:

在实验结果中只给出斯托克斯线,反斯托克斯线的强度很弱,能观察到的谱线数目很少,所以在实验结果中没有提及。

1、乙醇 (C₂H₅OH):

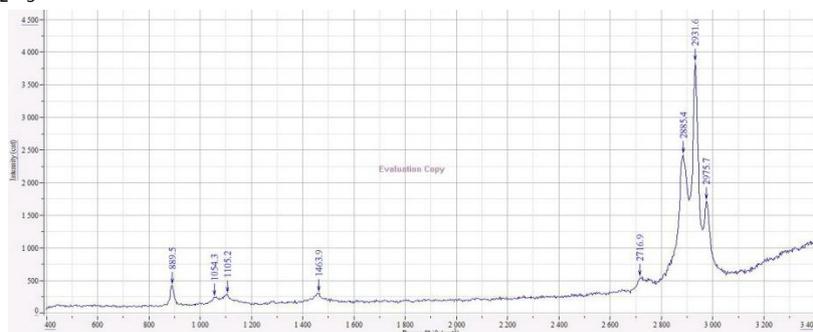


图 2 乙醇拉曼光谱(514nm)

实验中在 400cm⁻¹—3400cm⁻¹ 范围内测得的乙醇拉曼光谱如图 3 所示,对实验测定的 8 条谱线对应的振动模式分析结果如表 1:

表 2 乙醇的拉曼光谱分析

	实验频移/cm ⁻¹	理论频移/cm ⁻¹	振动模
$\Delta \tilde{\nu}_1$	889.5	883	C—C—O 键弯曲振动
$\Delta \tilde{\nu}_2$	1054.3	1050	CH ₂ 中 C—H 键对称弯曲振动
$\Delta \tilde{\nu}_3$	1105.2	1104	C—O 键反对称伸缩振动
$\Delta \tilde{\nu}_4$	1463.9	1464	C—CH ₃ 弯曲振动
$\Delta \tilde{\nu}_5$	2716.9	2720	CH ₂ 的 C—H 键对称伸缩振动
$\Delta \tilde{\nu}_6$	2885.4	2884	CH ₃ 中 C—H 键对称伸缩振动
$\Delta \tilde{\nu}_7$	2931.6	2937	CH ₂ 中 C—H 键反对称伸缩振动
$\Delta \tilde{\nu}_8$	2975.7	2977	CH ₃ 中 C—H 键反对称伸缩振动

其实,根据理论,在波数大约为 1274cm⁻¹ 左右还应该有一条谱线代表 CH₂ 中 C—H 键的反对称的弯曲振动,不过由于信号很低,这条谱线几乎被噪声湮没,因此没有列于表 2 中。

2、甲苯 (C₆H₅CH₃):

实验测中在 400cm⁻¹—3400cm⁻¹ 的范围内测得的甲苯的拉曼光谱如图 3 所示,对实验测得的 15 条谱线对应的振动模式分析结果如表 2:

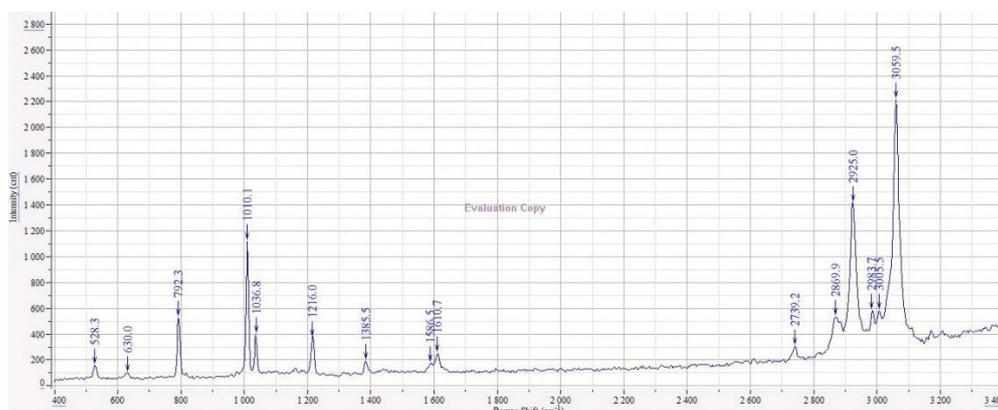


图 3 甲苯的拉曼光谱(514nm)

表 2 甲苯拉曼光谱分析

	实验频移/cm ⁻¹	理论频移/cm ⁻¹	振动模
$\Delta\tilde{\nu}_1$	528.3	524	C—C—CH ₃ 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_2$	630.0	620	苯环上 C=C—C 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_3$	792.3	784	C—C—CH ₃ 键伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_4$	1010.1	1002	整个苯环的伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_5$	1036.8	1028	CH ₃ —C—CH 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_6$	1216.0	1208	C—CH ₃ 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_7$	1385.5	1378	苯环上 C=CH—C 键上 H 的弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_8$ $\Delta\tilde{\nu}_9$	1586.5, 1610.7	1604	苯环上 C—C 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_{10}$	2739.2	2753	CH ₂ 对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_{11}$	2869.9	2872	CH ₃ 对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_{12}$	2925.0	2920	CH ₂ 反对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_{13}$ $\Delta\tilde{\nu}_{14}$	2983.7, 3005.5	2992	CH ₃ 反对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_{15}$	3059.5	3058	苯环上 C—H 键伸缩振动

在甲苯的拉曼光谱中有两组双重峰是由于振动耦合引起的微扰分裂,它们其实对应的是一种振动模式。

3、丙酮 (C₂H₆CO):

实验中测定的丙酮在 400cm⁻¹—3400cm⁻¹ 范围内的拉曼光谱如图 4 所示,其中有一组双重峰为振动耦合引起的微扰分裂,对实验得的 11 条谱线分析如表 3 所示:

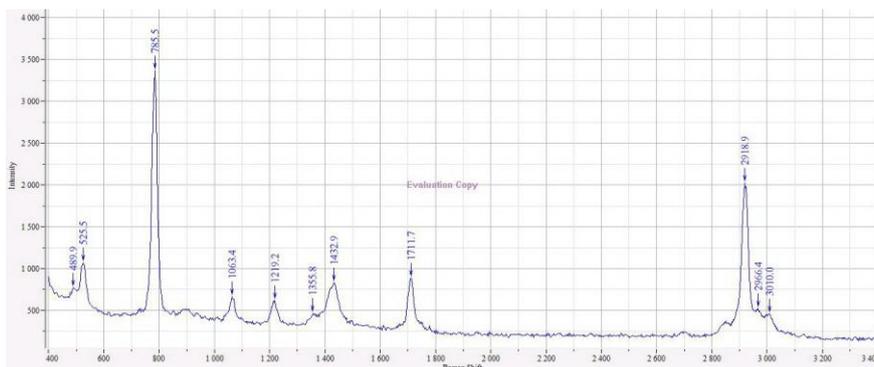


图 4 丙酮拉曼光谱(532nm)

表 3 丙酮拉曼光谱分析

	实验频移/cm ⁻¹	理论频移/cm ⁻¹	振动模
$\Delta\tilde{\nu}_1$	489.9	493	C=O 双键对称弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_2$	525.5	531	C=O 双键反对称弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_3$	785.5	787	C—C 键对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_4$	1063.4	1066	CH ₃ 中 H 原子弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_5$	1219.2	1221	C—C 键反对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_6$	1355.8	1356	CH ₃ 中 C—H 键对称弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_7$	1432.9	1430	CH ₃ 中 C—H 键反对称弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_8$	1711.7	1710.5	C=O 双键伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_9$	2918.9	2922	CH ₃ 中 C—H 键对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_{10}$	2966.4	2967	CH ₃ 中 C—H 键反对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_{11}$	3010.0	3005.5	CH ₃ 中 C—H 键反对称伸缩振动

4、二甲基亚砷 (C_2H_6SO):

实验测中在 $400cm^{-1}$ — $3400cm^{-1}$ 的范围内测得的二甲基亚砷的拉曼光谱如图 5 所示:

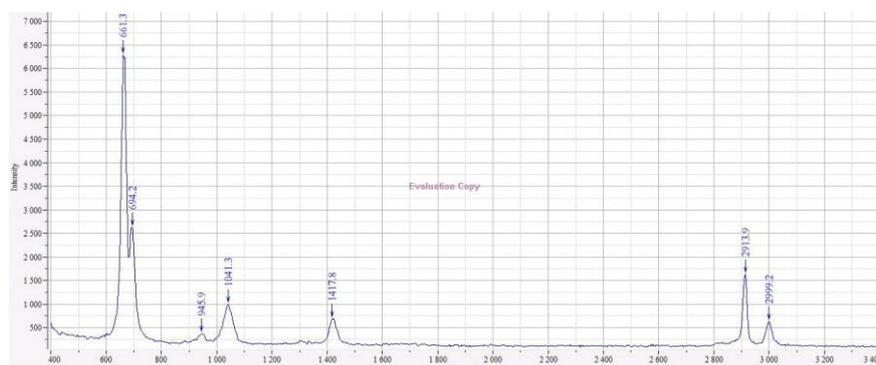


图 5 二甲基亚砷的拉曼光谱 (532nm)

由于并未能找到二甲基亚砷的标准拉曼频移以及相应的拉曼频移, 因此只能根据二甲基亚砷的主要构成基团, 以及它和丙酮结构的相似性推测出它的拉曼频移对应的振动模:

表 4 二甲基亚砷拉曼光谱分析

	实验测得频移/ cm^{-1}	推测振动模式
$\Delta\tilde{\nu}_1$	661.3	S=O 双键对称弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_2$	694.2	S=O 双键反对称弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_3$	945.9	C—S 键对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_4$	1041.3	C—S 键反对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_5$	1417.8	S=O 双键伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_6$	2913.9	CH_3 中 C—H 键对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_7$	2999.2	CH_3 中 C—H 键反对称伸缩振动

5、入射激光对拉曼光谱的影响:

实验中, 我们对于同种样品在不同的入射激光波长下的同一范围的拉曼光谱做了测量, 发现入射激光波长的变化会引起拉曼光谱中各个峰相对强度的变化, 结果图 6 所示:

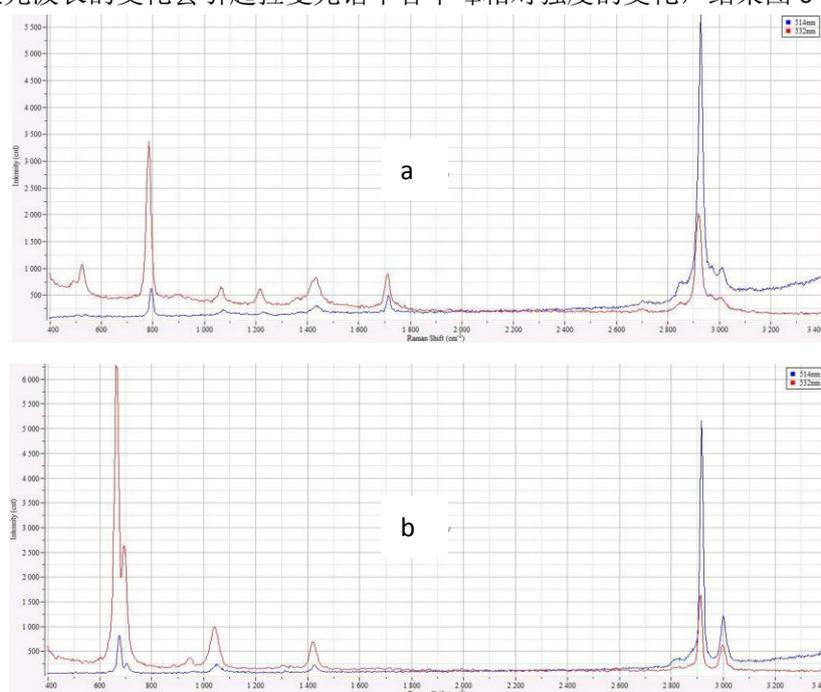


图 6 不同入射激光波长的拉曼光谱 (a) 丙酮 (b) 二甲基亚砷

从图 6 中我们可以明显看到,入射激光不同时候,各条谱线的相对强度有着很大的不同。当入射激光波长为 514nm 时,拉曼频移比较大的部分相对强度很强,而比较小的部分则很弱,甚至有些谱线都未能测出;当入射光波长为 532nm 时,则情况相反,拉曼频移大的部分谱线相对强度小,小的部分相对强度大。

上述现象即为所谓的共振拉曼效应:当激发频率接近或等于散射分子的电子吸收带时,某些拉曼谱带的强度会急剧增加。

这其实可以用能级的概念来解释:分子中不同的电子运动状态形成一些列能级,在每一个电子运动能级中,又由于分子不同的振动模式,会产生一些列支能级,即分子振动能级。分子振动能级间的能级差远小于电子运动能级的能级差。当入射光子能量相对大时,处于电子运动基态中分子振动基态的分子会被激发到电子运动激发态中相对较高的振动能级上,并迅速跃迁回电子运动的基态同时发射出新的光子。根据实验的现象可以推断:处于较高振动能级的电子激发态分子在跃迁回电子基态时,更倾向于跃迁回电子基态中同样相对较高的分子振动能级,此时发射的光子和入射光子的频率差较大,即对应拉曼光谱上频移相对较大的部分,因此入射光波长为 514nm 时,拉曼光谱上频移相对大的谱线相对强度大。依此类推,入射光波长为 532nm 时,现象同样可以被解释。

最后,对比测量的几种液体样品我们可以发现,CH₃ 基团的各种振动模式有别于其他基团,其拉曼频移远大于其他基团的振动模式,由此也说明 CH₃ 基团的分子振动能量较大。

小结:

本实验利用拉曼光谱仪,测量了乙醇、甲苯、丙酮和二甲基亚砷的拉曼光谱,并对谱线所对应的不同分子振动模式进行了分析,得出的结果符合理论值。另外,本文还对比了不同波长入射激光拉曼光谱的不同,发现了共振拉曼效应,做出了适当的分析与推测。

致谢:

感谢马世红老师和白翠琴老师对于本实验的指导和帮助,感谢岑刻老师在我们实验仪器出现故障的时候为我们提供拉曼光谱仪并帮助我们完成实验。最后,还要感谢我的两位搭档姚思嘉和蔺楠在实验中给予我的帮助。

参考文献:

- [1] 吴思诚,王祖铨,《近代物理实验》,高等教育出版社,2005年11月第3版
- [2] 张树霖,《拉曼光谱学与低维碳纳米半导体》,科学出版社,2008年4月第1版
- [3] M. Musso, Raman Spectroscopy
- [4] Leslie. E. Howlett, Raman Spectra of Benzene and Toluene, Nature 128, 796(1931)
- [5] 吴征铠,唐敖庆,《分子光谱学专论》,山东科学技术出版社,1999年5月第1版
- [6] G.赫兹堡,《分子光谱与分子结构(第二卷)——多原子分子的红外光谱与拉曼光谱》,科学出版社,1986年2月第1版
- [7] S.C. Schumann, J.G. Aston, The entropy of acetone, and Isopropyl Alcohol from molecular data, the equilibrium in the Re-hydrogenation of Isopropyl Alcohol[J], J. chem.. phys 6, 485(1938)
- [8] S.C. Schumann, J.G. Aston, The entropy of Ethyl Alcohol from molecular data and the equilibrium in the hydration of Ethylene [J], J. chem.-phys 6, 480(1938)