

激光拉曼光谱

李潇 (08300300040)

【摘要】:

通过激光照射 CCl_4 样品，单色仪接收散射光，测量 CCl_4 分子的振动拉曼散射谱，分析 CCl_4 的分子对称性。

【关键词】:

光学，拉曼散射，费米共振，量子力学

【引言】:

光线通过透明介质，在透射和反射方向外出现的光叫做散射光。介质中含有大小接近光的波长的微粒时发生丁达尔散射，散射粒子接近分子大小时，若散射光频率与入射光相同则为瑞利散射，与入射光频率不同的称为拉曼散射。拉曼散射是 1928 年印度物理学家 Raman 发现的。拉曼散射光对称地分布在瑞利线两侧，频率低于瑞利线的叫斯托克斯线，频率高于的称为反斯托克斯线。

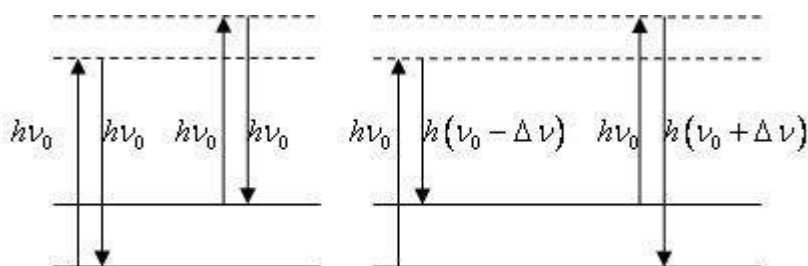
1960 年激光问世并将这种新光源引入拉曼光谱后，使它克服以前散射光太弱的缺点，并配以高质量的单色仪及高灵敏度的光电检测系统，是的拉曼光谱分析称为分子光谱学的一个重要分支。

通过研究拉曼光谱可以分析分子的能量状态，振动与转动形式，进而分析分子结构，同时也可进行定性检定。

通过研究 CCl_4 的拉曼光谱，可以看出 CCl_4 有很好的结构对称性，通过对 764.1cm^{-1} 和 791.6cm^{-1} 处两峰的出现分析，初步了解费米共振对光谱的影响。

【实验原理】:

量子力学中，当入射的光量子与分子进行弹性碰撞时，光子与分子均没有能量交换，于是它的频率保持恒定，是瑞利散射；若是非弹性碰撞，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，那么会激发斯托克斯线。反之就会产生反斯托克斯线。由于吸收和发射的两光子能量差为 $\Delta E = h(\nu - \nu') = h\Delta\nu$ 。这里 $\Delta\nu$ 就是拉曼光谱的频率位移。分子的能级可通过斯托克斯线或反斯托克斯线与入射光的波数差表现出来。

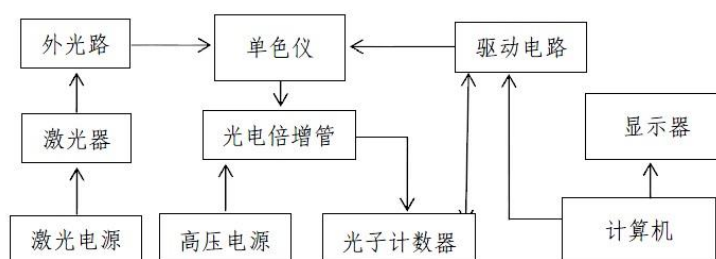


图一

CCl_4 分子是正四面体结构，共有9个振动自由度，任意一个振动可分解为9种简正振动：

- (1) 四个氯原子沿各自与碳原子的连线同时向外或向内运动（呼吸式），振动频率相当于波数 $\nu_1=459\text{cm}^{-1}$ 。
- (2) 四个氯原子沿垂直于与碳原子连线方向运动并保持重心不变，两重简并，对应 $\nu_2=218\text{cm}^{-1}$ 。
- (3) 碳原子平行于正方形一边运动，四个氯原子同时平行于该边反向运动，分子重心保持不变，对应 $\nu_3=776\text{cm}^{-1}$ ，三重简并。
- (4) 两个氯原子沿立方体一面对角线伸缩运动，另两个在对面作位相相反的运动，对应于 $\nu_4=314\text{cm}^{-1}$ ，三重简并。

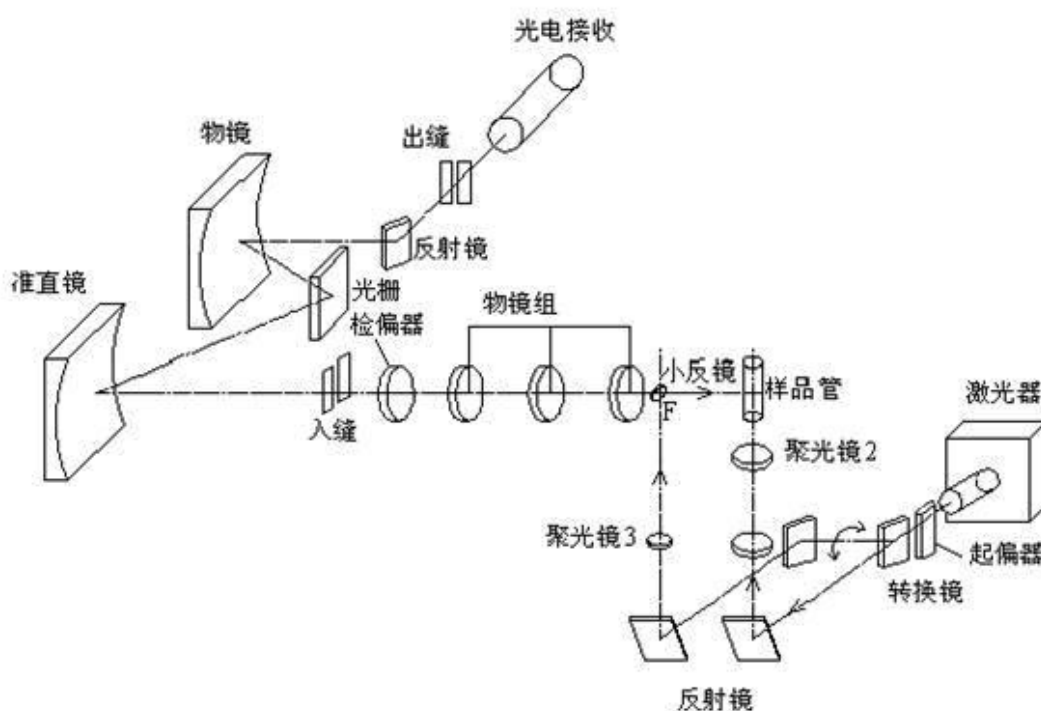
采用的激光拉曼仪的结构如下图



图二

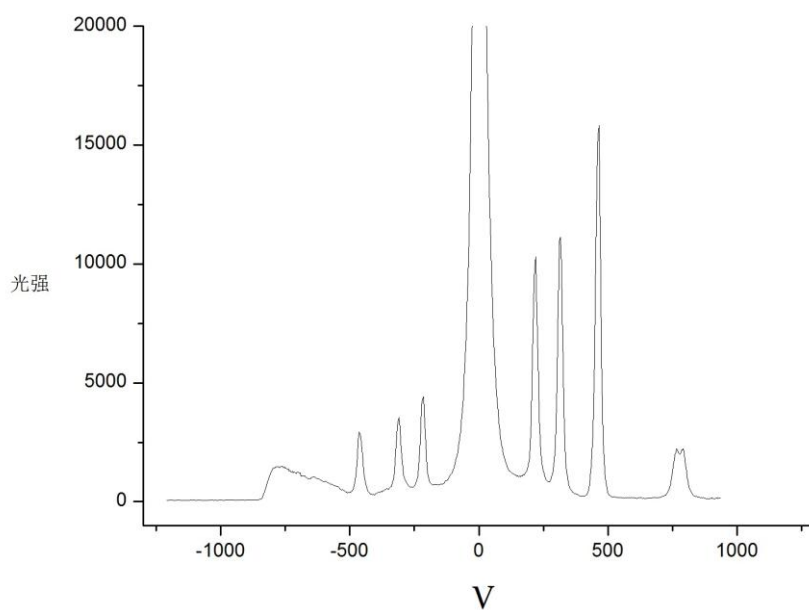
【实验内容与结果】:

实验采用了港东科技 LRS-III 型激光拉曼仪，四氯化碳溶液



图三

测定 CCl_4 的拉曼光谱:

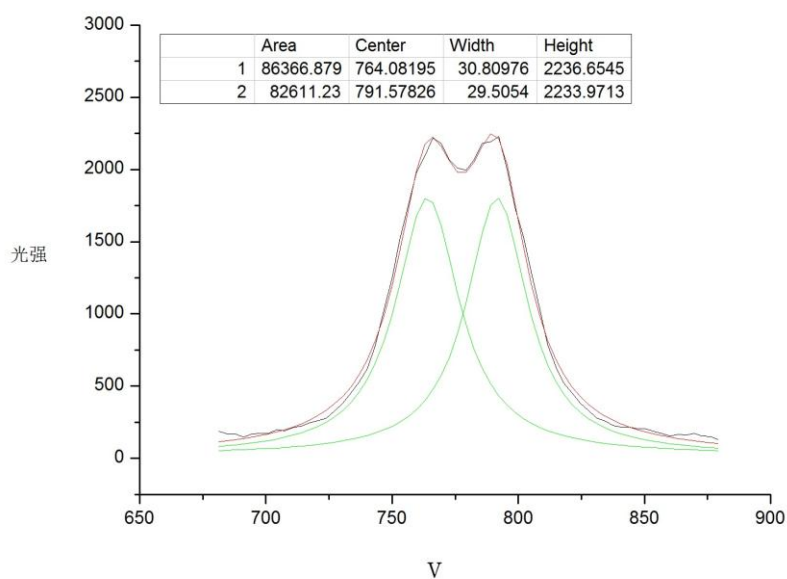


图四

图中最高峰为 532.0nm 的瑞利散射峰，斯托克斯线和反斯托克斯线分布在两侧。

斯托克斯线 $\Delta\nu$ cm^{-1}	反斯托克斯线 $\Delta\nu$ cm^{-1}
216.5	-218.0
312.7	-312.5
461.8	-467.1

基本关于瑞利峰对称，另外波长也与理论值符合的很好，应证了几种对应的振动模式，而对应 776cm^{-1} 的峰却发生了明显位移，经分析是由于 $(459+314) = 773\text{cm}^{-1}$ 的和峰与之发生费米共振引起。通过 Origin 软件对这一区域的斯托克斯线进行分析：



图五

Bertran 等推导了两振动能级之间的费米耦合系数 W 、基频的频率间隔 Δ_0 及发生费米共振后的频率间隔 Δ 、两拉曼光谱强度比 R 之间的关系为：

$$\Delta = (\Delta_0^2 + 4W^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$R = \frac{I_a}{I_f} = \frac{\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}{\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}} \quad (2)$$

而我们已知 $\Delta_0 = (776 - 773) = 3\text{cm}^{-1}$ ，由两式分别算出 $W = 13.67$ ，和 $W = 13.75$ ，可见用费米共振能很好地解释两峰的位移。

【小结】：

实验中光路调节十分重要，影响着信号的大小与分辨率，必须细心调节，实验结果应证了拉曼散射的量子理论解释，反斯托克斯线幅度小于斯托克斯线也说明了室温下大部分分子处于基态，而分析拉曼光谱中的谱线，还需要考虑费米共振对谱线的影响，正确分析谱线。

【致谢】：

感谢江宇同学的参与以及马世红老师的帮助！

【参考文献】

图一、二、三来自

<http://phylab.fudan.edu.cn/doku.php?id=exp:%E6%8B%89%E6%9B%BC%E5%85%89%E8%B0%B1>

《近代物理实验（第二版）》戴道宣 戴乐山 主编

《材料分析（一）》复旦大学 材料科学系

《光谱学与光谱分析》第 27 卷第十期《四氯化碳费米共振的拉曼光谱研究》高淑琴，贺家宁等