

# 几种有机化合物拉曼光谱的研究

姚思嘉

(复旦大学物理系 200433)

**摘要:** 本文首先通过  $\text{CCl}_4$  分子的振动拉曼光谱的测量, 熟悉拉曼散射的物理图像以及实验方法, 然后在此基础上测量了几种有机化合物(乙醇、甲苯、丙酮)的拉曼光谱, 分析研究各条谱线特性, 从而得出各种有机分子的结构和简正振动模式。

**关键词:** 拉曼散射 有机化合物 简正振动模

## 一、引言:

光通过介质时因介质的不均匀性发生散射, 其散射光除了与入射光频率相同的成分瑞利光谱  $\nu_0$  外, 还会在瑞利光谱两侧对称分布斯托克谱线和反斯托克谱线, 后来将这种散射命名为拉曼散射。瑞利散射的强度一般在入射光强的  $10^{-3}$  左右, 拉曼散射的强度一般小于入射光强的  $10^{-6}$ 。

拉曼散射现象在实验上首先由印度科学家拉曼 (C. V. Raman) 在 1928 年发现的, 并因此获得了诺贝尔奖。由于激光的出现, 拉曼谱线的频率不再是唯一易于测量的参量, 对拉曼光谱的强度、带形及偏振状态也可以更精确地测量, 对更深一步揭示分子结构起了很大的作用。

## 二、实验理论:

1. 拉曼散射的经典理论: 从经典电动力学角度, 频率为  $\nu_0$  的单色光入射到一个分子上, 产

$$\text{生感应电偶极矩 } \vec{P} = \vec{A} \cdot \vec{E} \text{ (} \vec{A} \text{ 称为极化率张量, } \vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \text{ 为电场强度)} \quad (2.1)$$

对于某个典型振动  $Q_k$ , 其感生电偶极矩为:

$$\vec{P}_k = \vec{P}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \vec{P}_{k0} \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k) + \vec{P}_{k0} \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k) \quad (2.2)$$

根据经典偶极矩辐射理论, 式 (2.2) 的三个偶极矩将同时产生三种辐射, 相应的频率分别为  $\nu_0, \nu_0 - \nu_k, \nu_0 + \nu_k$ , 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。

2. 拉曼散射的量子理论: 从量子力学角度, 将光看成光子。当入射的光子与分子进行弹性碰撞时, 它的频率基本保持恒定, 这叫瑞利散射; 光子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, 那么会激发斯托克斯线, 反之就会产生反斯托克斯线。

根据平衡态时第  $k$  个振动能级上的粒子数遵守玻尔兹曼分布, 于是斯托克斯线光强和反斯托克斯线光强之比为  $I_{k,s} / I_{k,as} \propto \exp(h\nu_k / k_B T)$  (2.3)

因此一般情况下, 斯托克斯线比反斯托克斯线的强度大。

3. 实验仪器: 本实验天津市港东科技发展有限公司的生产的 LRS-III 型激光拉曼 (仪器结构图如图 2.1 所示) 激光波长为 532.0nm (光路图如图 2.2 所示)。使用软件: NGS LabSpec

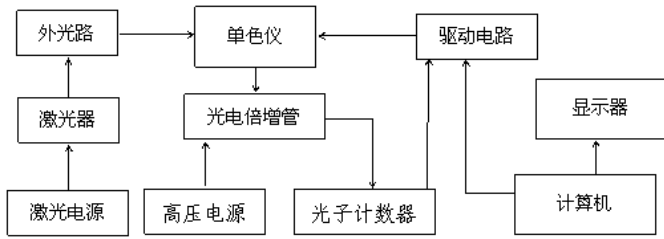


图 2.1 拉曼散射实验仪器结构图

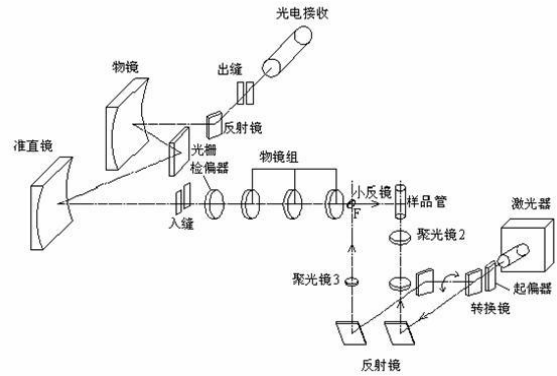


图 2.2 拉曼散射实验光路原理图

### 三、结果与讨论:

有机化合物分子大多具有较复杂的基团结构，因而具有较复杂的光谱结构。具有不同对称性的分子具有不同性质的简正振动；而具有相同对称性的分子，对于不同的基团则其简正振动频率也不相同。研究分子的振动拉曼光谱可以给出其不同简正振动模的信息。

#### 3.1 四氯化碳 (CCl<sub>4</sub>) 的拉曼光谱:

实验测得的 CCl<sub>4</sub> 分子的振动拉曼光谱如图 3.1 所示

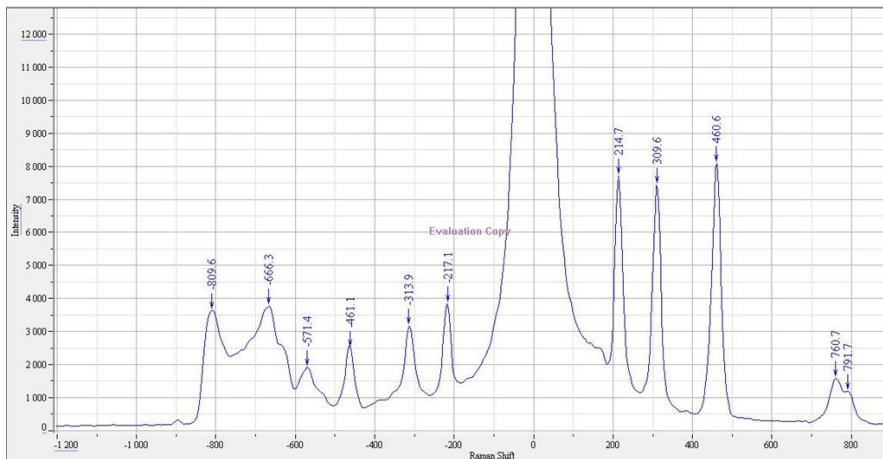


Fig. 3.1 The Raman Spectrum of Carbon tetrachloride

从图 3.1 中发现，CCl<sub>4</sub> 的拉曼散射斯托克斯线和反斯托克斯线基本对称地分布于中心波数两侧，即

$$|\Delta\tilde{\nu}_s| \approx |\Delta\tilde{\nu}_{as}| \quad (3.1)$$

这是因为每一个拉曼频移对应了一种特定的分子简正振动模式，对于不同成分、不同微观结构和内部运动特征，就会有各自的特征拉曼光谱，而根据斯托克斯线和反斯托克斯线的定义，每一组谱线代表了一种简正模，它们与谱线中心的频移相对称，且不会随入射光的频率而变化。这个结论可以推广到其他情况。又考虑到反斯托克斯线的强度远小于斯托克斯线的强度，给测量与分析带来不便，因此在接下来的实验中，均只研究斯托克斯线。

CCl<sub>4</sub> 拉曼光谱的谱线所对应的拉曼频移及简正模的性质如表 3.1 所示:

Table 3.1 Raman Shift of Carbon tetrachloride

	Raman Shift(cm <sup>-1</sup> )	Reference Data(cm <sup>-1</sup> )	Relative Intensity	Approximate type of mode <sup>[1]</sup>
$\Delta\tilde{\nu}_1$	214.7	218	7689	Cl 垂直于 C 的连线振动
$\Delta\tilde{\nu}_2$	309.6	314	7459	两个 Cl 沿对角线振动, 另两个对面作位相相反振动

$\Delta\tilde{\nu}_3$	460.6	459	8148	C-Cl 键伸缩振动 C 平行于正方体的一边振动, Cl 平行于该边反向振动
$\Delta\tilde{\nu}_4$	760.7	762	1603	
$\Delta\tilde{\nu}_5$	791.7	790	1235	

$\text{CCl}_4$  属于五原子分子, 有 9 个内部振动自由度, 对应 9 个简正振动模式, 再根据振动能级的简并度, 又可分为四类, 因此对应了 4 条斯托克斯线, 而这些谱线分别对应  $\text{CCl}_4$  的四种分子振动模式 (如表 3.1 所示)。而图 3.1 中的波数为  $809.6\text{cm}^{-1}$ ,  $666.3\text{cm}^{-1}$ ,  $571.4\text{cm}^{-1}$  的三条谱线可能是样品的杂质光谱, 也可能是样品的非拉曼散射谱 (比如光致发光谱, 其强度大于拉曼光谱几个数量级), 将此处的拉曼光谱掩盖。

其中第四条斯托克斯线处, 出现了两个波数差很小的峰, 且通过多次测量基本排除外界干扰和仪器噪声的可能。分析发现, 这可能是位于  $309.6\text{cm}^{-1}$  和  $460.6\text{cm}^{-1}$  的两条谱线所对应的振动耦合而成的  $773\text{cm}^{-1}$  振动线, 由于振动耦合引起的微扰所分裂成的双重线。为了确定双线分别对应的准确相对波数, 用 Origin 进行洛伦兹双峰拟合 (如图 3.2 所示)。

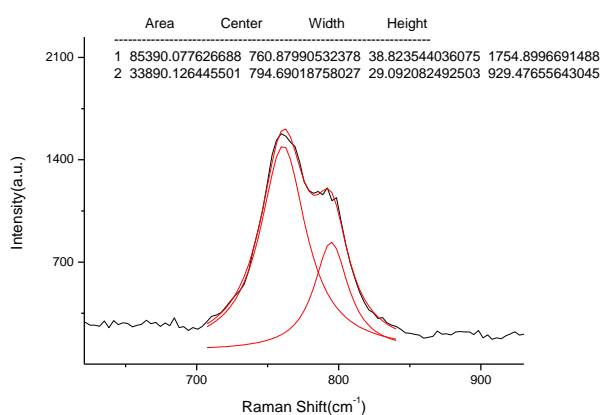


Fig. 3.2 Lorentz double-peak analysis of part of Raman Spectrum

### 3.2 乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 的拉曼光谱:

由于实验室未提供滤波片, 考虑到中心波数处的瑞利散射线对于低波数的拉曼散射线影响较大, 我们借用岑刻老师的拉曼光谱仪进行以下的测量。(激光波长:  $514\text{nm}$ )

实验测得的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  在  $400\text{cm}^{-1}$ — $3500\text{cm}^{-1}$  范围的振动拉曼光谱如图 3.3 所示, 这些谱线所对应的相对强度、拉曼频移及振动模的性质如表 3.2 所示

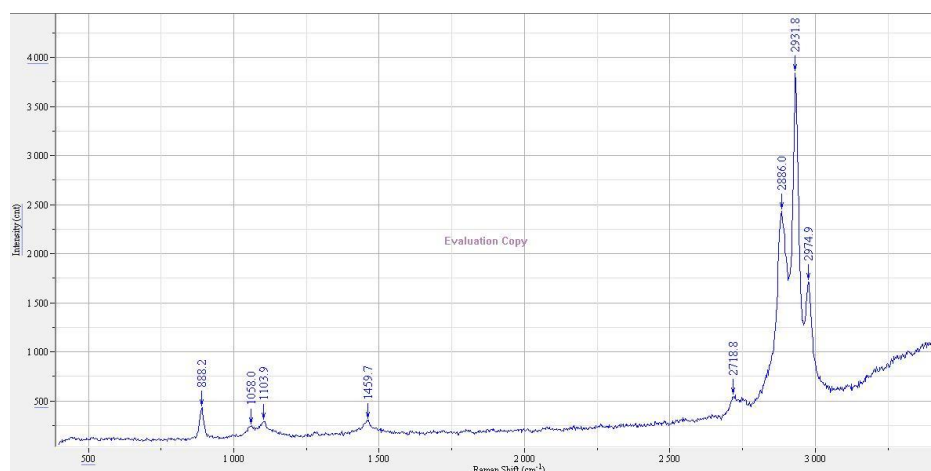


Fig. 3.3 Raman Spectrum of Ethyl Alcohol

Table 3.2 Raman Shift of Ethyl Alcohol

	Raman Shift( $\text{cm}^{-1}$ )	Reference Data <sup>[2]</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Relative Intensity	Approximate type of mode <sup>[2]</sup>
$\Delta\tilde{\nu}_1$	888.2	883	436	C-C-O 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_2$	1058.0	1050	253	$\text{CH}_2$ 中 C-H 键对称弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_3$	1103.9	1104	309	C-O 键反对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_4$	1459.7	1464	308	C- $\text{CH}_3$ 弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_5$	2718.8	2720	564	$\text{CH}_2$ 的 C-H 键对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_6$	2886.0	2884	2436	$\text{CH}_3$ 中 C-H 键对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_7$	2931.8	2937	3836	$\text{CH}_2$ 中 C-H 键反对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_8$	2974.9	2977	2976	$\text{CH}_3$ 中 C-H 键反对称伸缩振动

乙醇分子主要由 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ 基团以及C-C和C-O键构成的，根据这些基团不同振动所对应的特征频率，表3.2对此作了分类。其中，第三列为文献[2]中查到的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的简正模对应的拉曼散射光的频移。其中文献参考频移分别为 $433\text{cm}^{-1}$ 和 $1274\text{cm}^{-1}$ 的两条拉曼散射谱线强度太弱，未测量到，一方面与本底噪声有关，另一方面与分子振动对于不同波长激光的响应有关。

### 3.3 甲苯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) 的拉曼光谱:

实验测得的  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  在  $400\text{cm}^{-1}$ — $3500\text{cm}^{-1}$  范围的振动拉曼光谱如图 3.4 所示，这些谱线所对应的相对强度、拉曼频移及振动模的性质如表 3.3 所示

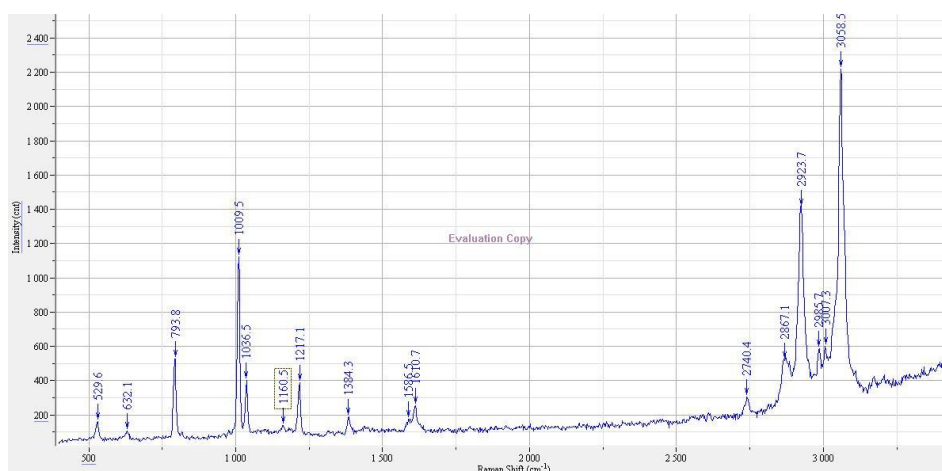


Fig. 3.4 Raman Spectrum of Toluene

Table 3.3 Raman Shift of Toluene

	Raman Shift( $\text{cm}^{-1}$ )	Reference Data <sup>[3]</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Relative Intensity	Approximate type of mode <sup>[3]</sup>
$\Delta\tilde{\nu}_1$	529.6	524	171	C-C- $\text{CH}_3$ 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_2$	632.1	620	110	苯环上 C=C-C 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_3$	793.8	784	532	C-C- $\text{CH}_3$ 键伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_4$	1009.5	1002	1122	整个苯环的伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_5$	1036.5	1028	399	$\text{CH}_3$ -C-CH 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_6$	1217.1	1208	395	C- $\text{CH}_3$ 键弯曲振动

$\Delta\tilde{\nu}_7$	1384.3	1378	199	苯环上 C=CH-C 键上 H 的弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_8$	1586.5	1604	187	苯环上 C-C 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_9$	1610.7	1604	255	苯环上 C-C 键弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_{10}$	2923.7	2920	1431	CH <sub>2</sub> 反对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_{11}$	3058.5	3058	2225	苯环上 C-H 键伸缩振动

甲苯分子具有苯环结构，分子构型对称性属于  $C_{2v}$  群，根据群的基本理论，它具有39个正则振动模<sup>[4]</sup>。根据拉曼光谱的跃迁定则，这些振动模都具有拉曼活性。考虑基团不同振动模式所对应的特征频率，表3.3对图3.4测定的其中11条谱线的简正振动模进行了分析。

图3.4中波数为1568.5 $\text{cm}^{-1}$ 和1610.7 $\text{cm}^{-1}$ 的两条谱线为振动能级耦合引起的微扰所分裂成的双重线。而谱线中的其他峰有待进一步分析。

### 3.4 丙酮 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) 的拉曼光谱:

实验测得的  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  的振动拉曼光谱如图 3.5 所示，而谱线对应的相对强度、拉曼频移及振动模的性质如表 3.4 所示

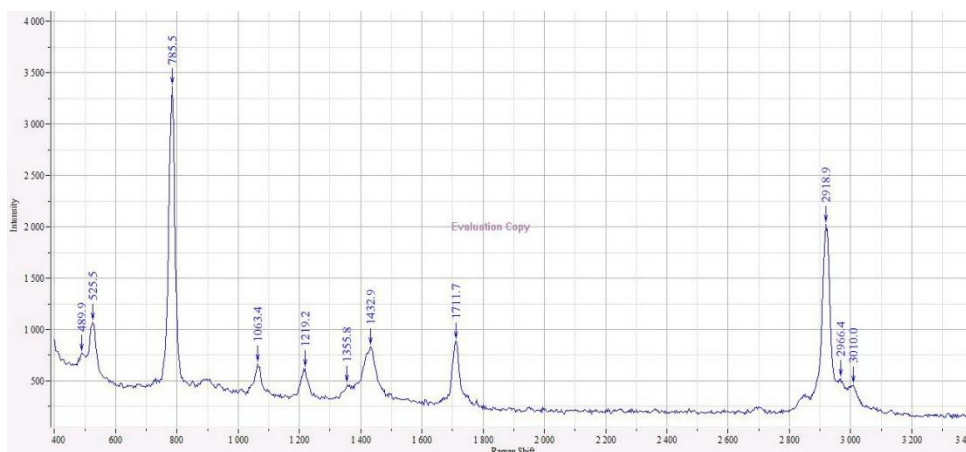


Fig. 3.5 Raman Spectrum of Acetone

Table 3.4 Raman Shift of Acetone

	Raman Shift( $\text{cm}^{-1}$ )	Reference Data <sup>[5]</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Approximate type of mode <sup>[5]</sup>
$\Delta\tilde{\nu}_1$	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 <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> 中 C-H 键对称弯曲振动
$\Delta\tilde{\nu}_7$	1432.9	1430	CH <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> 中 C-H 键对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_{10}$	2966.4	2967	CH <sub>3</sub> 中 C-H 键反对称伸缩振动
$\Delta\tilde{\nu}_{10}$	3010.0	3005.5	CH <sub>3</sub> 中 C-H 键反对称伸缩振动

丙酮分子的对称性属于  $C_{2v}$  群<sup>[4]</sup>，根据群的基本理论，它具有24个简正振动模。考虑基团不同振动模式所对应的特征频率，表3.4对图3.5测定的其中11条谱线的简正振动模进行了

分析。

#### 四、结论:

本实验使用拉曼光谱仪测量了多种有机化合物的拉曼光谱,并得到了与文献参考值较为接近的拉曼特征峰位,并对分子振动能级的耦合所产生的微扰导致谱线分裂成双重线的现象进行了讨论。但是有些拉曼散射谱线未能找到合理的解释,有待进一步研究。另外,还可以研究不同入射波长的激光对于拉曼散射谱线的影响。(实验时只对比了两种激光器)

#### 致谢:

感谢马世红老师、白翠琴老师和岑剡老师对本实验的指导,感谢同组合作者藺楠和尹伊伦同学的支持配合。

#### 参考文献:

- [1] 戴道宣等. 近代物理实验. 高等教育出版社. 2006
- [2] S. C. Schumn and J.G. Aston: The entropy of Ethyl Alcohol from molecular data and the equilibrium in the hydration of Ethylene [J], J. chem.-phys: 1938, 6, 480
- [3] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [4] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [5] S.C. Schumann and 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: 1938, 6, 485
- [6] 张树霖. 拉曼光谱学与低维碳纳米半导体. 科学出版社. 2008
- [7] 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
- [8] 吴思诚等. 近代物理实验. 高等教育出版社. 2005