

# 拉曼光谱实验

曲伟智 08300190033

2011-6-23

## 摘要

1930年，一封关于“一种新型的二次辐射”（拉曼语）的“短信”使印度人拉曼先生获得了诺贝尔奖，[1] 这种新型的二次辐射就是后来大名鼎鼎的拉曼散射光。今天，拉曼散射光已经成为人们探究物质结构与分子对称性的一种重要手段。本次实验试图对拉曼散射的基本原理和实验方法有一个初步了解，并利用其对物质结构和对称性作出分析。

**关键字** 非线性光学 拉曼散射

## 1 实验原理

### 1.1 经典的电动力学解释

非线性光学告诉我们，光与原子相互作用可用下式表示：

$$E = \alpha * P \quad (1)$$

式中E表示外电场，P表示偶极子在外电场作用下产生极化强度，正是因为极化强度对外电场的反作用，才产生如散射等光学现象， $\alpha$ 称为分子极化率，为三阶张量，表示极化强度对外电场的响应关系。

我们可以根据含时关系将分子极化率分成两部分：

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_{vib} \quad (2)$$

其中 $\alpha_0$ 为不含时的常数部分，而 $\alpha_{vib}$ 为由原子振动所产生的含时部分。

当分子极化率的含时部分 $\alpha_{vib}$ 和外电场 $E$ 同时是时间 $t$ 的周期函数时，我们容易得出：

$$\left\{ \begin{array}{l} E = E_0 * \cos \omega t \\ \alpha_{vib} = \sum a_n \cos(\omega_n t) \end{array} \right\} \Rightarrow P = \dots E_0 a_n \cos(\omega \pm \omega_n) t \dots$$

这样，极化强度的振动频率含有 $E_0$ 与 $\alpha_{vib}$ 振动频率的和、差项，也就是说，散射光的振动频率含有 $E_0$ 与 $\alpha_{vib}$ 振动频率的和、差项，我们把这样的散射光叫做拉曼散射光。

## 1.2 量子力学解释

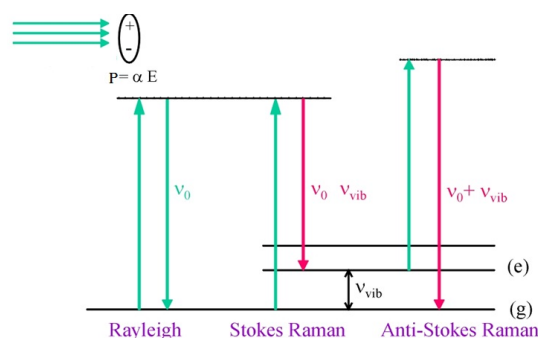


图1

如上图所示，当散射光能量与入射光能量相等时，即光线与物质发生完全弹性碰撞，散射光为瑞利散射光线。而当入射光能量与散射光能量相差一个声子时，散射光为拉曼散射光，这与经典电动力学得到的结论一致。

值得一提的是，图中所画出的两条上能级均是虚能级，试想一下，如果上能级不是虚能级，那么能级差对入射光频率要求将极为严格，也就根本不可能用单频的激光得出不同波长的拉曼散射光谱。

## 1.3 实验仪器及光路

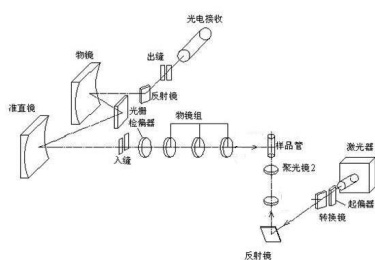


图2



图3

图2、图3分别为实验的光路图与实物图，实验采用港东科技LRS-III型激光拉曼仪。将半导体激光器发出的激光射入样品管与样品发生相互作用，并将产生的荧光经聚光镜汇聚并由物镜组再次聚焦进入内光路，内光路通过光栅将不同波长的激光分离以便扫描。再将扫描所得的光信号通过光电倍增管转化为电信号传入电脑，电脑将电信号变化为数字信号进行分析。

## 2 实验数据与分析

### 2.1 $\text{CCl}_4$ 的拉曼散射光谱线

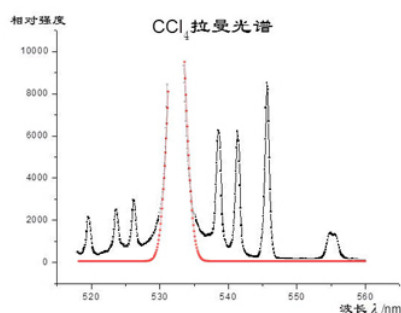


图4

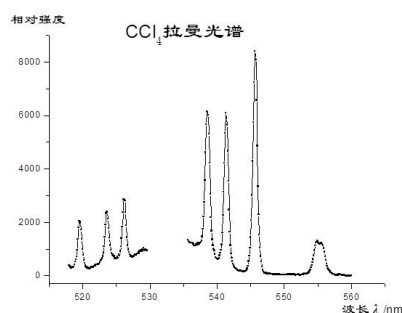


图5

图4为 $\text{CCl}_4$ 拉曼散射光谱线，图中中心散射高峰为瑞利散射峰，两侧的七个矮峰为拉曼散射峰。瑞利散射峰为很好的高斯线性，利用高斯函数对其拟合，求得激光中心频率为 $532.39 \pm 0.04$ 。图5为扣除瑞利散射峰本底后的拉曼散射峰。

众所周知， $\text{CCl}_4$ 为正四面体结构，它有9种振动模式，简并为以下四类。

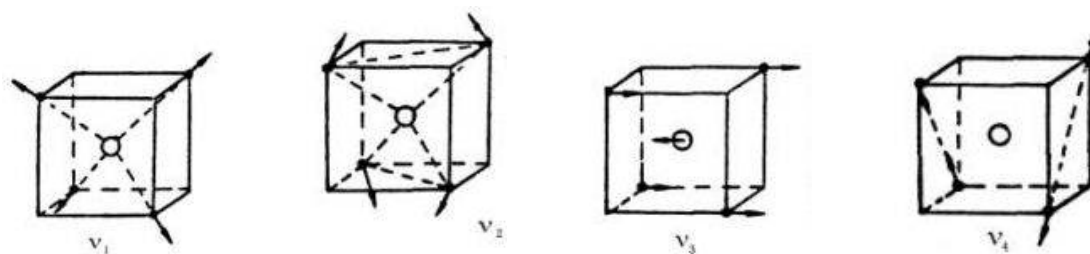


图6

四类声子每种对应两种谱线，共计8条谱线，图5为波长较长的7条谱线。通过谱线我们大致可以得到以下几点信息：

### 2.1.1 频率信息

拉曼散射光与激光中心频率相差一个声子的振动频率，因此我们可以从散射光中读出声子振动相关信息。下表为拉曼散射光与激光波数差的理论值与实验值相对误差，从表中我们可以看出相对误差小于0.4%这就是拉曼光谱的准确性。

波数差实验值/ $cm^{-1}$	460.2	313.2	218.8	-218.7	-314.7	-460.3
波数差理论值/ $cm^{-1}$	459	314	218	-218	-314.7	-459
相对误差	0.27%	0.25%	0.37%	0.32%	0.23%	0.28%

表1

### 2.1.2 强度信息

拉曼散射的强度与可供激发的粒子数成正比，实验中根据这一原理可以推测各能级粒子数。本实验所得数据波数差为218、314、460的斯托克斯散射峰与其对应的反斯托克斯散射峰的比值分别为2.27、2.53、3.95，与热平衡时的玻尔兹曼分布所对应的散射峰强度比8.1、20.4、82.7相距较大。推其原因，大概为以下两点所致：

1、瑞利主峰为高斯线性与洛伦兹线性的混合线性，扣除本地是仅做了高斯线性的拟合，因此有部分本底未被扣除，造成了实验分析的结果不够准确。

2、实验中样品粒子处于不断被激发的状态，不完全满足玻尔兹曼分布。

### 2.1.3 体系对称性信息

由于晶体各向不同性，散射光偏振方向与入射光不完全一致，退偏度就是表征这种变化的一个物理量，实验中可以通过退偏度计算分子极化率的对称性信息。[2]

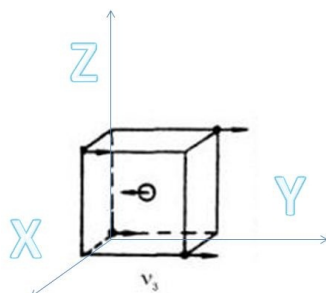


图7

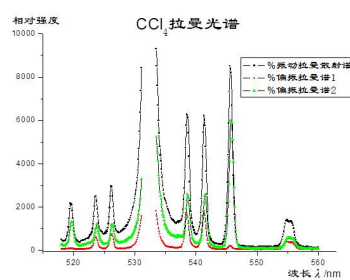


图8

以图7为例，当分子按照图中所示振动方式振动时，由电动力学，我们易得出电场在X-Y平面内反向时，极化强度反向，从而可解出三阶张量 $\alpha$ 中， $\alpha_{xx}$   $\alpha_{xy}$   $\alpha_{yx}$   $\alpha_{yy}$   $\alpha_{zz}$ 都为0。据此可解出，此种振动方式退偏度为0。同理可求出，其他三种振动方式退偏度为0.75。

图8用不同颜色标出的是拉曼散射光不同偏振方向的相对强度，下表为退偏度的理论与实验值。实验误差主要来源于：偏振片质量与精确度不够，无法保证偏振光的偏振方向不变。

波数差绝对值/ $cm^{-1}$	278	314	459
退偏度理论值	0.75	0.75	0.00
斯托克斯峰	0.67	0.67	0.0
反斯托克斯峰	0.60	0.64	0.0

表2

## 2.2 其他物质的拉曼散射光谱线

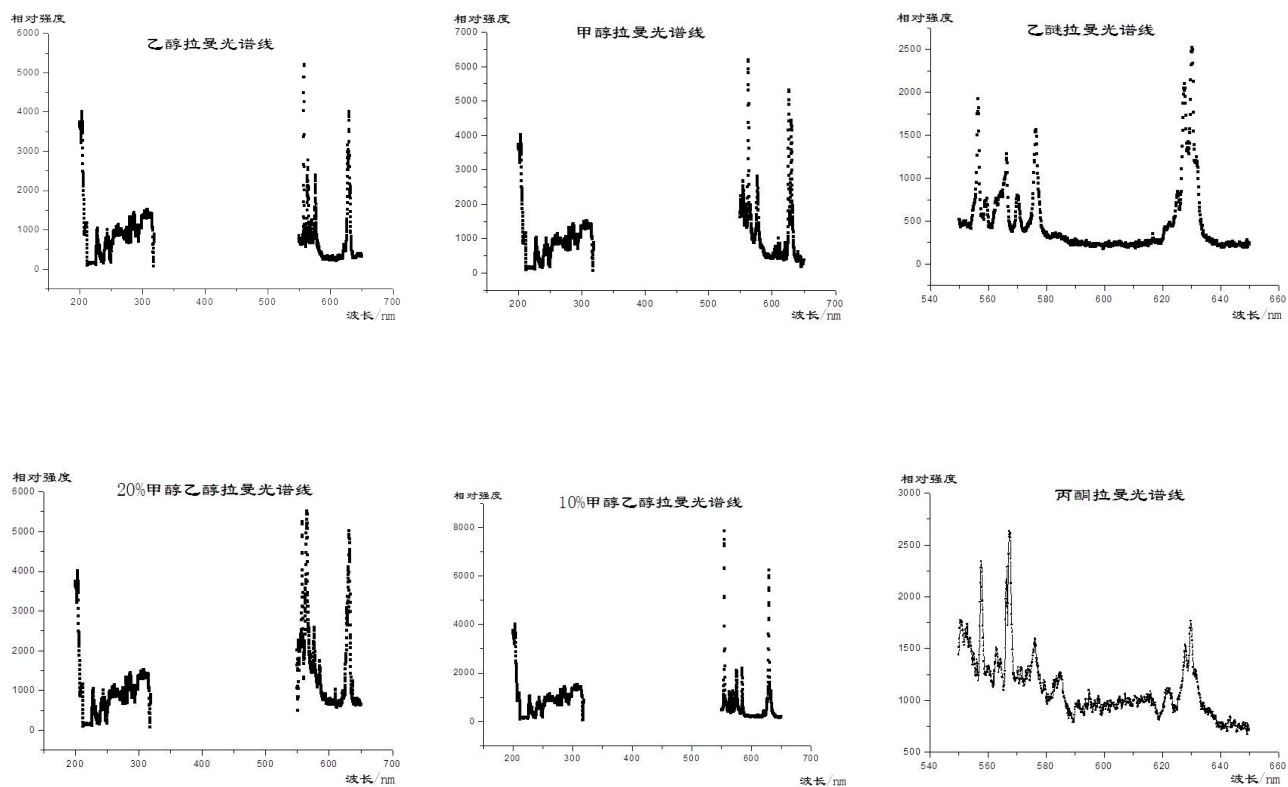


图9

图9为一些有机物的拉曼散射光谱线，由于有机物比较复杂，很多谱线由于相互作用打开简并，很多声子对应谱线无法确定。但由乙醚、丙酮和乙醇的峰位对比可知，C-C能量对应波数大致为 $1500\text{cm}^{-1}$ ,C-H能量对应波数大致为 $3000\text{cm}^{-1}$ 。此外，甲醇乙醇溶液散射谱线随波长变化很小，这是因为拉曼散射光谱为指纹谱，只与物质存在与否有关，而甲醇与乙醇的谱线基本一致，因此与浓度关系不大。

### 3 实验结论

通过本次实验对拉曼散射的基本原理和实验方法有一个初步了解，并利用其对 $\text{CCl}_4$ 等物质结构和对称性作出分析。

### 4 实验改进与讨论

本次实验的最大问题是拉曼散射光相对光强太过微弱，而通过扩大入射缝、增加扫描时间等方法增加想对光强又使分辨率减小。受激拉曼散射可以大大增强散射光强，从而便于实验观察。受激拉曼散射的原理与受激辐射产生激光原理极为近似，实验中所使用的半导体激光器可由光纤拉曼放大器实现受激拉曼散射。[3]

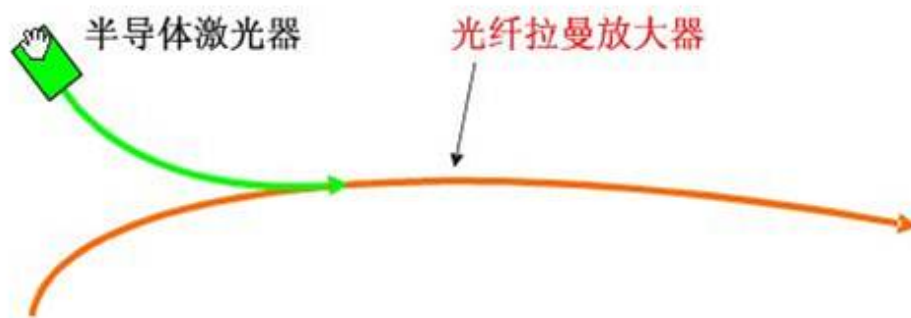


图10

```

bendi=56.1;
x=w(:,2);y=w(:,1);p1=0;p2=0;q1=0;a=max(x);
t=length(x);q2=0;b=(a+bendi)/2;
clc;
for(i=1:t)
    if(x(i)==a)
        q=i;
    end
end
x1=x(1:q);y1=y(1:q);
q2=q1-1;
x2=x(q:t);y2=y(q:t);

p1=interp1(x1',y1',b,'cubic')
p2=interp1(x2',y2',b,'cubic')
%a1=polyval(p,1135.8)
q2=p2-p1
(p1+p2)/2

```

```

for(i=1:t)
    if(y(i)<=p1 )
        x(i)=0;y(i)=0;
    end
    if(y(i)>=p2)
        x(i)=0;y(i)=0;
    end
end
s1=0;s2=0;
for(i=2:t-1)
    if(x(i)==0 && x(i+1)~=0)
        s1=i;
    end
    if(x(i)==0 && x(i-1)~=0)
        s2=i;
    end
end
x(s1)=b;y(s1)=p1; x(s2)=b;y(s2)=p2;
m=y';n=x';t=length(x)-1;s=0;sum=0;
for(i=s1:s2-1)
    s=(m(i-1)-m(i))+(n(i)+n(i+1))/2;
    sum=sum-s;
end
sum=sum-q2+b;
sum
sum/q2

```

## 参考文献

- [1] 张树霖 拉曼光谱学与低维纳米半导体 科学出版社
- [2] 黄茜 粗糙表面后向散射激光的退偏特性研究
- [3] 杨经国 刘民 罗好 拉受激拉曼散射 (“SRS”)实验