

四氯化碳, 乙醇和甲醇的拉曼光谱研究

罗伟杰¹

(复旦大学 物理系 上海邯郸路 220 号 200433)

摘要: 本实验使用拉曼光谱仪, 获取四氯化碳, 无水乙醇和无水甲醇的拉曼光谱. 然后, 通过对拉曼光谱谱线的频移, 强度和偏振的分析, 确定化合物所含的化学键或基团种类, 及其振动模式, 同时介绍拉曼光谱分析的一般方法和技巧, 最后说明拉曼光谱在科学研究领域的应用价值.

关键词: 拉曼光谱 Rayleigh 散射 极化率张量 振动能级 四氯化碳 无水乙醇 无水甲醇

中国分类:

文献标识码:

文章编号:

0. 引言:

光入射到介质中, 将会受到介质中的电子散射. 在其散射光光谱中, 频率等于入射光频率的谱线称为 Rayleigh 散射谱线, 而频率不等于入射光频率的谱线称为拉曼散射谱线. 频移与分子的固有振动模式有关, 传递着分子实际的结构成分和对称性等信息. 拉曼谱线的强度非常微弱, 约为入射光强度的 10^{-6} , Rayleigh 散射谱线强度的 10^{-3} , 所以需要使用强度高, 单色性好的激光作为入射光束, 才能观测到拉曼谱线.

1. 实验原理:

1.1. 拉曼光谱的经典解释:

按照经典电动力学, 分子在外电场 \mathbf{E} 作用下产生感应电偶极矩 \mathbf{p} . 当外电场 \mathbf{E} 不太强时, 感应电偶极矩 \mathbf{p} 与外电场 \mathbf{E} 满足:

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E} \quad (1)$$

$\boldsymbol{\alpha}$ 称为分子的电极化率张量, $\boldsymbol{\alpha}$ 与分子的结构和取向有关, 并且是关于描述分子相对平衡位置作简谐振动的简正坐标 $\{Q_i\}$ 的函数. (注: 约定分子只有振动, 而没有转动.) 一般认为 Q_{i0} 很小, 可以将 $\boldsymbol{\alpha}$ 对 $\{Q_i\}$ 作一阶的 Taylor 展开:

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i = \boldsymbol{\alpha}_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_{i0} \cos(\omega_i t + \varphi_{i0}) \quad (2)$$

代入(1)式, 取入射光束为单色线偏振光:

$$\mathbf{p} = \left\{ \boldsymbol{\alpha}_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_{i0} \cos(\omega_i t + \varphi_{i0}) \right\} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) = \boldsymbol{\alpha}_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 \cdot \mathbf{E}_0 Q_{i0} \{ \cos((\omega - \omega_i)t - \varphi_{i0}) + \cos((\omega + \omega_i)t + \varphi_{i0}) \} \quad (3)$$

¹作者简介: 罗伟杰(1989-4-11), 男, 复旦大学物理系本科在读.
邮箱: 08300190062@fudan.edu.cn

振动的电偶极矩 \mathbf{p} 往外发射电磁波, (3) 式中每一个简谐项均对应拉曼光谱中一条谱线.

$\Delta\omega=0$ 的谱线称为 Rayleigh 散射谱线, $\Delta\omega=-\omega_i$ 的谱线称为 Stokes 拉曼谱线, $\Delta\omega=+\omega_i$ 的谱线称为 Anti-Stokes 拉曼谱线. $\Delta\omega=\pm\omega_i$ 称为拉曼频移, 来自分子的固有振动频率, ω_i 的大小取决于原子的质量和原子之间的力常数等. (3) 式中, 系数

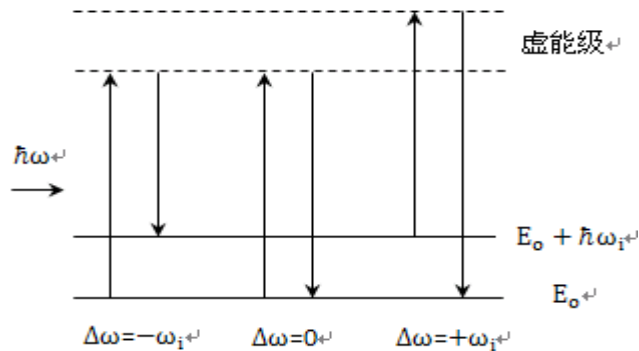
$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_i}\right)_0 \neq 0 \quad (4)$$

称为拉曼活性条件, 作为拉曼散射的"选择定则".

1.2. 拉曼光谱的半经典量子力学解释:

将分子的振动模式看作电子 Hamilton 量的本征态, 并把对应的本征值作为"振动能级". 使得电子在原来只有基态能级 E_0 的基础上, 额外增加了振动能级 $E_0+\hbar\omega_i$. 电子在基态时, 可以处于 E_0 , 或也可以处于 $E_0+\hbar\omega_i$, 并且布居数遵循 Boltzmann 分布. (还可以考虑"转动能级".)

注: 半经典是指对量子客体分析中使用了"转动", "振动", Boltzmann 分布这些经典概念.



图(1) 拉曼光谱的半经典量子力学解释的能级图解

电子吸收一个入射光子 $\hbar\omega$, 会从基态跃迁到一个"实际不存在的虚能级"上, 便立即退激, 回到基态并且重新发射光子. 拉曼频移 $\pm\omega_i$ 来自基态能级与振动能级之间的能量差.

注: 在跃迁概率的计算中, 涉及到 Hamilton 量的微扰项 H' 的矩阵元计算, 但是虚能级并不对应一个实际存在的量子态, 则该矩阵元又如何计算? 如何确定涉及虚能级的跃迁概率? 这时一般约定, 电子在各个振动能级受激, 或退激到各个振动能级的跃迁概率都是一样的. 可以看到拉曼光谱的半经典量子力学解释是比较粗糙的, 但却又是普遍流行的, 常见于各种教材和期刊中, 流行的原因是它引进了"振动能级"的概念, 使得关于拉曼频移的物理图像相当清晰, 而又让人熟悉.

1.3. 拉曼谱线的偏振特性:

定义散射平面为入射光束与散射光束所在的平面. 设: 在偏振方向垂直于散射平面的线偏振光照射下, 散射光在平行于散射平面方向上的强度为 I_{\parallel} , 在垂直于散射平面方向上的

强度为 I_{\perp} , 定义退偏度 ρ_{\perp} 为:

$$\rho_{\perp} \left(\frac{\pi}{2} \right) = \frac{I_{\parallel}(\pi/2)}{I_{\perp}(\pi/2)} \quad \text{注: 对于 } \text{CCl}_4, \rho_{\perp} \left(\frac{\pi}{2} \right) = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2} < \frac{3}{4}$$

α 为平均极化率, $\alpha = 0$ 时, 谱线为圆偏振光. (5)

γ 为各向异性率, $\gamma = 0$ 时, 谱线为线偏振光. $\pi/2$ 为散射角.

2. 实验仪器和实验环境:

拉曼光谱仪, 半导体激光器(532nm, $\geq 40\text{mW}$).

实验环境: 温度: 21.8°C , 湿度: 40.0% .

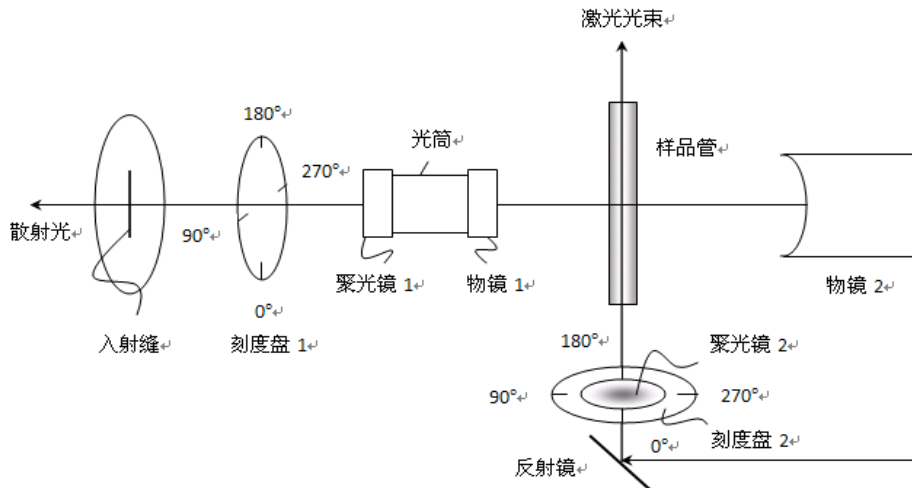
注: 拉曼光谱仪测量时, 可以选择波长模式/波数模式. 波数模式下, 软件内部预设:

$$k \equiv \frac{1}{532.0\text{nm}} - \frac{1}{\lambda} = -(\tilde{\gamma} - \tilde{\gamma}_0) = -\Delta\tilde{\gamma} = -\frac{1}{2\pi c} \Delta\omega \quad (6)$$

k 是有效波数差 $\Delta\tilde{\gamma}$ 的相反数, 而不是一般意义下的波数!!

波长模式/波数模式下, 仪器的扫描只会往波长增大的方向扫描.

3. 实验光路调节:



图(2) 拉曼光谱实验的正入射法部分光路图

1. 适当调节样品管, 反射镜的位置与倾角, 使得激光光束与"柱形"样品管的轴心重合, 并且激光光束的束腰位置位于样品管中心. 目的是让样品能够被激光光束充分照射, 获取尽可能多的散射光.

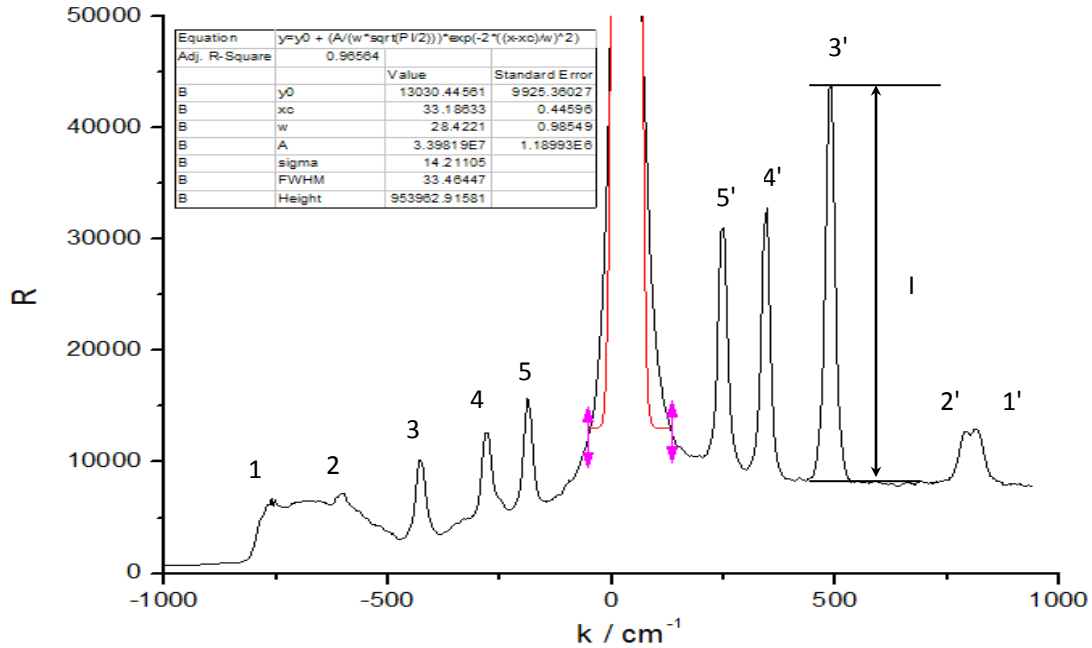
2. 适当调节光筒, 聚光镜 1, 物镜 1, 2 的位置和倾角, 使得激光光束的束腰位置清晰成像于入射缝平面(共两个像), 并且与入射缝中心重合. 目的是会聚散射光到探测系统中.

4. 实验数据的处理与分析:

4.1. CCl_4 拉曼谱线的强度和频移:

设置: 积分时间 300ms , $\lambda=500\text{nm}\sim 560\text{nm}$, $\Delta\lambda=0.1\text{nm}$, 阈值 24, 负高压 7, 波数模式.

注：入/出射缝的缝宽越小，峰越尖细，但峰的高度却越低。反之则相反。适当调节入/出射缝的缝宽，使得峰尖锐且明显，但又不至于被噪声或本底淹没即可。



图(3) CCl₄的拉曼光谱(波数模式)

$\Delta\tilde{\gamma}<0$ 的谱线为 Stokes 拉曼谱线，对应图(3)右边的 1'~5' 峰。 $\Delta\tilde{\gamma}=0$ 的谱线为 Rayleigh 散射谱线，对应图(3)中间的高峰。 $\Delta\tilde{\gamma}>0$ 的谱线为 Anti-Stocks 拉曼谱线，对应图(3)左边的 1~5 峰。注： $k = -\Delta\tilde{\gamma}$ 。

图(3)中可以看到拉曼光谱是具有本底的，本底不是由仪器引入的，(若关闭入射缝，则拉曼光谱恒为 0。) 如果不考虑环境的干扰，本底是由分子的"转动能级"贡献。与分立的"振动能级"不同的是，"转动能级"是(准)连续的。如图(3)，确定拉曼谱线的强度 I 时，需要扣除本底。

注：如果用经典电动力学解释，本底是由分子极化率张量高阶展开项(阶数 ≥ 2)贡献的。

图(3)中可以看到峰是有一定展宽的，因为"虚能级"具有一定寿命 Δt ，根据不确定性原理 $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$ ，得到"自然展宽" ΔE 。若还考虑成像系统的像差，峰的展宽必然比"自然展宽"大。

设： $\Delta\tilde{\gamma}>0$ ，按照半经典量子力学解释，可得 Stokes/Anti-Stocks 拉曼谱线强度的比值为：

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{hc(\tilde{\gamma}_0 - \Delta\tilde{\gamma}) * g * \exp\{-0/kT\}}{hc(\tilde{\gamma}_0 + \Delta\tilde{\gamma}) * g * \exp\{-hc\Delta\tilde{\gamma}/kT\}} = \frac{(\tilde{\gamma}_0 - \Delta\tilde{\gamma})}{(\tilde{\gamma}_0 + \Delta\tilde{\gamma})} * \exp\{hc\Delta\tilde{\gamma}/kT\} \quad (6)$$

$\lambda_0=532\text{nm}$ ，则 $\tilde{\gamma}_0=18797\text{cm}^{-1}$ ，而 $\Delta\tilde{\gamma}=218\text{cm}^{-1}\sim 776\text{cm}^{-1}$ ， $T=300\text{K}$ ，所以

$$\frac{I_S}{I_{AS}} \approx \exp\{hc\Delta\tilde{\gamma}/kT\} = 2.83\sim 44.6 > 1 \quad (7)$$

即：Stokes 拉曼谱线的强度要比相应的 Anti-Stocks 拉曼谱线强！如图(3)。

考虑到拉曼光谱仪的零点在使用时间长了之后，会发生偏移。所以对 Rayleigh 散射谱线

使用高斯函数拟合来确定拉曼光谱仪的零点, 如图(3)拟合结果为 $x_0 = 33.2 \text{ cm}^{-1}$.

峰的序号 n/n'	简并度 g	k/cm^{-1} -33.2	k'/cm^{-1} -33.2	$\Delta\tilde{\gamma}/\text{cm}^{-1}$ 平均值	$\Delta\tilde{\gamma}/\text{cm}^{-1}$ 参考值
1/1'	2	-794.2	778.2	786.2	790
2/2'	1	-631.1	755.5	693.3	762
3/3'	1	-463.3	458.8	461.1	459
4/4'	3	-312.9	313.6	313.3	314
5/5'	2	-222.3	217.8	220.1	218

表(1) CCl_4 拉曼光谱(波数模式)的相关数据表

表(1)可以看到, 1/1', 3/3', 4/4', 5/5'拉曼谱线相对于 Rayleigh 散射谱线近似对称分布, 除了 2/2'. 细心观察发现, 2 峰偏离 1 峰较远, 并形成"土包". 2' 峰则靠近 1' 峰, 近似合并.

1' 和 2' 峰原来是重合的, 对应一个 3 重简并的能级, 但是经过简并微扰后, 简并出现部分破缺, 形成所谓费米共振能级, 而 1' 和 2' 峰则被称为费米共振拉曼谱线.

按照光谱分析学认为: 拉曼谱线的峰位相对于原来位置的偏移, 与分子沿该方向振动所受到的张力或应力改变有关, 张力或应力的改变来自分子整体构型, 也可能来自化学环境.

CCl_4 的结构具有高度对称性. 猜测: 张力或应力的改变来自化学环境, CCl_4 分子之间在分子极矩的作用下, 形成类似于"晶体"的有序排列结构, 导致分子沿不同方向振动所受到的张力或应力不同, 不仅导致原来 3 重简并的峰被劈裂成 1, 2 峰, 还导致了 2 峰位置发生偏移.

4.2. CCl_4 拉曼谱线的偏振特性:

如图(2), 在刻度盘 1 和 2 上放入线偏振片. 设置刻度盘 2 处的偏振片 2(起偏器)透振方向为垂直于散射平面. 使用软件的定点观测功能, 分别在各个谱线中心作定点观测, 慢慢转动刻度盘 1 处的偏振片 1(检偏器), 观测其强度变化, 同时记录强度有极大极小值时, 偏振片 1 的透振方向.

结论 1. 在偏振方向垂直于散射平面的线偏振光照射下, CCl_4 的 Rayleigh 散射谱线是线偏振光, 偏振方向垂直于散射平面的.

结论 2. 在偏振方向垂直于散射平面的线偏振光照射下, CCl_4 的拉曼谱线:

1/1', 2/2' 谱线为椭圆偏振光, 椭圆的长轴垂直于散射平面.

3/3' 谱线为线偏振光, 偏振方向垂直于散射平面.

4/4', 5/5' 谱线近似为圆偏振光.

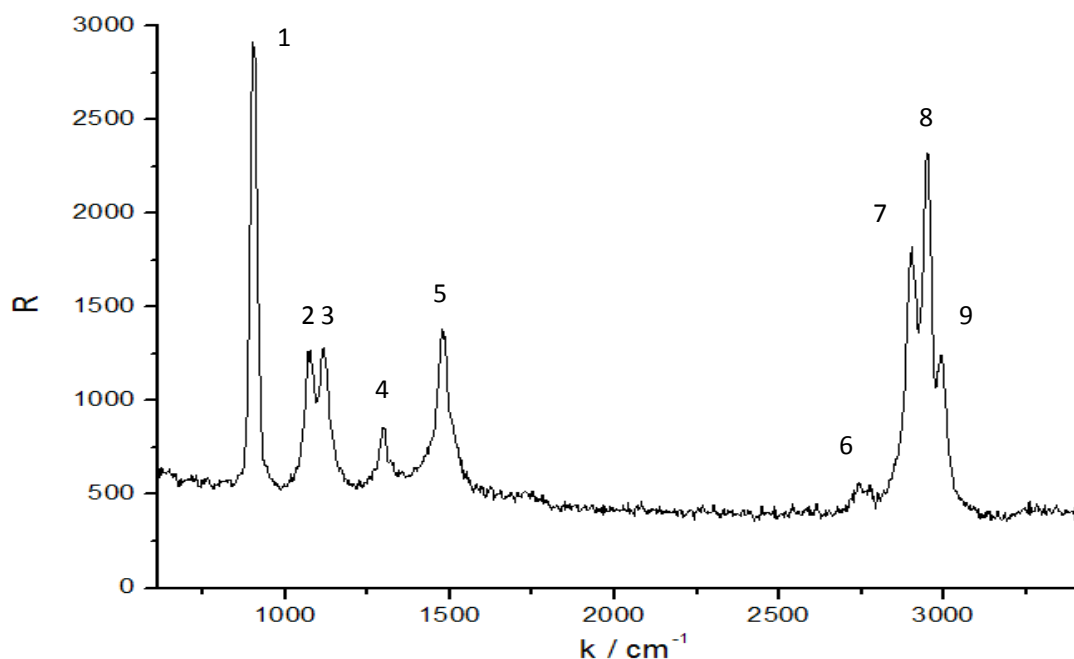
为了获得 CCl_4 拉曼谱线的退偏度 $\rho_{\perp}(\pi/2)$, 设置偏振片 1 平行/垂直于散射平面, 分别获取一幅完整的拉曼光谱. 注: R_0 为拉曼谱线的本底, 通过本底的轮廓变化趋势近似获取.

峰的序号 n	极小强度 ${}^{\perp}I_{\parallel}(\pi/2)=R-R_0$	极大强度 ${}^{\perp}I_{\perp}(\pi/2)=R-R_0$	$\rho_{\perp}(\frac{\pi}{2})$	偏振特性
1/2	371.5	1227.5	0.303	椭圆偏振
3	76.4	1199.1	0.064	线偏振
4	576.0	775.2	0.743	圆偏振
5	685.0	926.9	0.739	圆偏振
5'	1652.5	2220.1	0.744	圆偏振
4'	1774.4	2406.0	0.737	圆偏振
3'	335.1	6651.1	0.050	线偏振
1'/2'	368.7	500.0	0.737	圆偏振!!

表(2) CCl_4 拉曼谱线的偏振特性数据表

4.3. 无水乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的拉曼光谱分析:

设置: 积分时间 1000ms, $\lambda=550\text{nm}\sim 650\text{nm}$, $\Delta\lambda=0.1\text{nm}$, 阈值 32, 负高压 7, 波数模式.

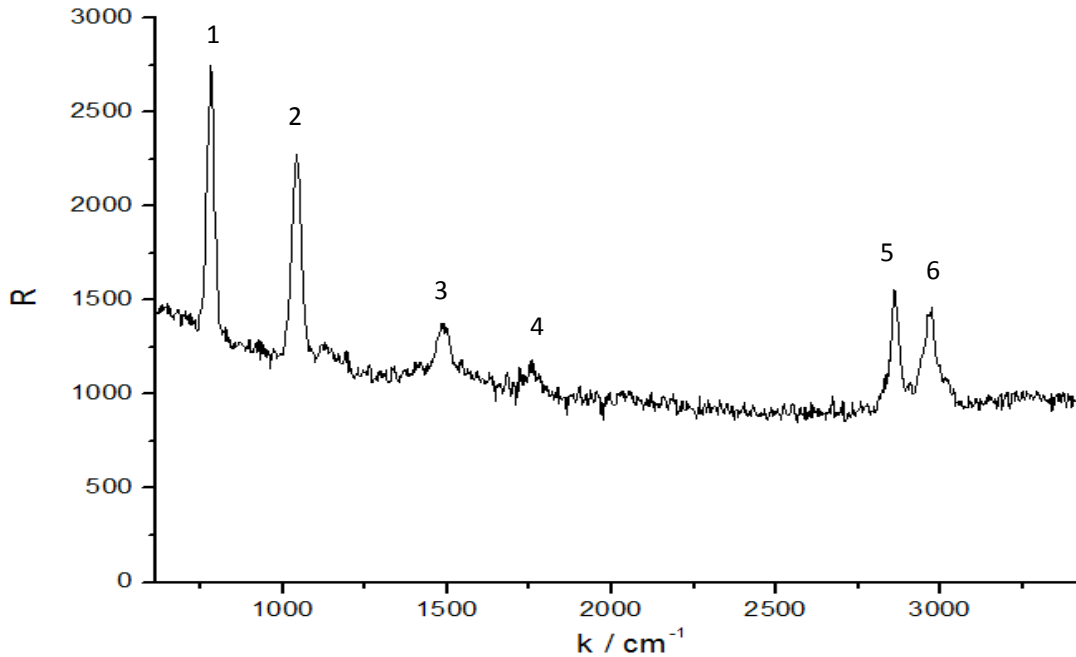


图(4) 无水乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的拉曼光谱(波数模式)

峰的序号 n	频移 k/cm^{-1}	$\text{k}/\text{cm}^{-1}-33.2$	特征频率对应的振动模式
1	901.5	868.3	CCO骨架伸缩振动
2	1075.9	1042.7	CO伸缩振动
3	1116.7	1083.5	CCO骨架变形振动
4	1296.1	1262.9	CH_2 变形振动
5	1478.0	1444.8	CH_3 变形振动
6	2740.5	2707.3	CH_2 对称伸缩振动
7	2901.3	2868.1	CH_3 对称伸缩振动
8	2949.1	2915.9	CH_2 反对称伸缩振动
9	2991.7	2958.5	CH_3 反对称伸缩振动

表(3) 无水乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 拉曼光谱的相关数据表

4.4. 无水甲醇CH₃OH的拉曼光谱分析:



图(5) 无水甲醇CH₃OH的拉曼光谱(波数模式)

峰的序号 n	频移 k/cm ⁻¹	k/cm ⁻¹ -33.2	特征频率对应的振动模式
1	782.2	749.0	CH 变形振动*
2	1041.3	1008.1	CO伸缩振动
3	1490.0	1456.8	CH ₃ 变形振动
4	1758.3	1725.1	CO变形振动*
5	2858.2	2825.0	CH ₃ 对称伸缩振动
6	2974.2	2941.0	CH ₃ 反对称伸缩振动

表(4) 无水甲醇CH₃OH拉曼光谱的相关数据表

注: 表(3)和表(4)中, 33.2cm⁻¹是拉曼光谱仪在波数模式下的校正零点, 来自图(3)拟合结果. 而表中的"特征频率对应的振动模式"则来自光谱分析常用参考数据表.

拉曼光谱传递着 3 个信息: 拉曼谱线的频移, 强度和偏振.

基团, 化学键, 和骨架等都有特定的振动模式. 如: 化学键的伸缩振动, 变形(弯曲)振动. 特定的振动模式(振动状态)对应特定的特征频率 $\tilde{\nu}_i = \omega_i/2\pi c$ (振动能级). 振动能级在拉曼光谱中表现为拉曼谱线. 特征频率 $\tilde{\nu}_i$ 在拉曼光谱中表现为拉曼谱线相对于 Rayleigh 散射谱线的频移 $\Delta\tilde{\nu}$. 因此, 通过拉曼谱线的频移便可以确定分子包含的基团, 化学键和骨架种类.

特征频率 $\tilde{\nu}_i$ 可以通过"密度泛函+群论+光谱分析学"理论计算确定, 该项计算相当复杂, 实验工作者一般是通过查表, 来获得拉曼频移与化学键种类, 及其振动模式之间的对应关系.

另外, 因为特征频率 $\tilde{\nu}_i$ 的理论计算结果都是带参数的, 如: 表征原子之间作用力强弱的"力常数", 其大小与分子的整体构型, 化学键的种类和化学环境有关. 所以, 同一化学键, 同

一振动模式,在不同的分子中,在不同温度,压强,混合比例或外场中,将会有不同的特征频率 ν_i .因此,特征频率 ν_i 在数据表中并不给出确定的值,而常给出一个频率范围.在实际情况中,有时还可能会稍微偏离参考值或参考区域,所以对照时需要灵活对照.

使用两块偏振片(一个起偏,一个检偏),即可确定拉曼谱线的偏振特性.偏振特性与化学键的振动方式在基团/分子中的对称性有关.当特征频率刚好落在重叠的频率范围内时,确定其谱线的偏振特性,有利于区分特征频率对应的化学键种类,及其振动模式.

还有,如果已知各化学键对激光的散射概率,则通过拉曼谱线的强度可以确定化学键的数量,在分子中的相对比例.

5. 结论:

通过对拉曼谱线的频移,强度和偏振作"静态分析",可以方便快捷地分析出物质分子所含的化学键种类,及其振动模式,化学键数量在分子中的相对比例,分子的整体构型和对称性等信息.通过对拉曼谱线的频移,强度和偏振作"动态分析",如:谱线向哪个方向偏移,偏移多少,谱线强度的变化,谱线的产生或湮灭等,可以方便快捷地分析出物质分子在外场或外来物质的作用下,构型如何变化,特定化学键/基团的数量如何改变等规律.因此,拉曼光谱在科学研究领域具有重要的应用价值,应该得到重视.

致谢:

本实验的仪器和设备是由复旦物理实验教学中心提供.

在本实验开展期间,得到了杨新菊教授的指导,何俊同学的协助.

特此感谢.

参考文献:

- [1] 潘玉莲,乙醇和甲醇混合溶液的拉曼光谱法研究,大学物理实验,2005年12月第4期.
- [2] 近代物理实验补充讲义,复旦物理实验教学中心提供.
- [3] 戴道宣,近代物理实验(第二版),高等教育出版社.
- [4] 杨序纲,拉曼光谱的分析与应用,国防工业出版社.
- [5] 张明生,激光散射光谱学,科学出版社.