

拉曼光谱的原理

柴声都 19307110142

复旦大学物理学系

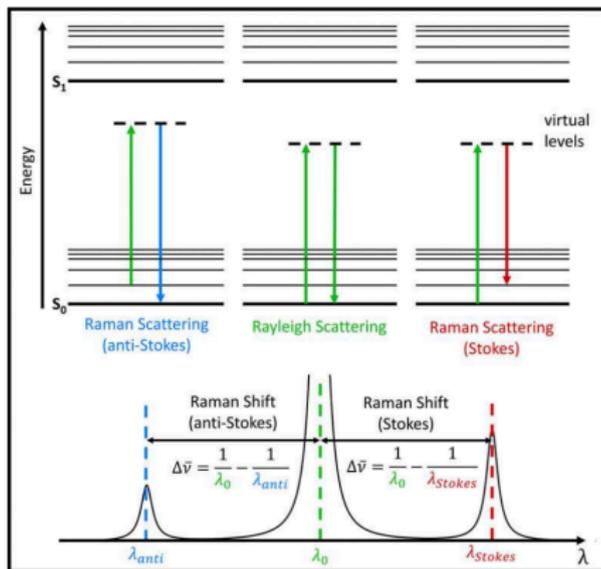
2023 年 6 月 7 日

合作者：楼昱辰



什么是拉曼光谱

- 拉曼光谱是一种分析技术，使用散射光来测量样品的振动模式，可以提供化学和结构信息，用来识别物质。
- 当光被分子散射时，分子处于更高的能量状态，光子的能量转移到分子。这可以被认为是光子和分子之间形成了虚态。虚态不稳定，光子几乎立即以散射光的形式重新发射。



经典理论：电偶极矩辐射

- 原子或分子在入射电磁波作用下诱导偶极矩产生极化，极化的原子或分子发射散射光。
- 在入射光 \vec{E} 的作用下，分子偶极矩的的极化强度为

$$P_i = m_i^0 + \alpha_{ij}E_j + \gamma_{ijk}E_jE_k + \dots \quad (1)$$

- 第一项为分子永久偶极矩，与入射光无关。
- 在一阶近似下，对于一个无永久偶极矩的分子来说，

$$P_i = \alpha_{ij}E_j \quad (2)$$

- α 为极化张量系数

经典理论：拉曼散射

- 原子在电磁波下震荡，电子结构会被该震荡调制，导致极化系数周期性变化。当原子核位移 Q 为小量时，

$$\begin{aligned}\alpha_{ij} &= (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \\ &\equiv \alpha_{ij0} + \beta_{ij0}^k Q_k + \dots\end{aligned}\quad (3)$$

- 其中， $\beta_{ij}^k \equiv \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}$ 考虑一阶近似，并假设 Q_k 是简谐振动， $Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$ ，入射电磁波为 $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ ，则

$$\begin{aligned}P_i &= \left(\alpha_{ij0} + \beta_{ij0}^k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \right) E_{j0} \cos(\omega_0 t) \\ &= \alpha_{ij0} E_{j0} \cos(\omega_0 t) \\ &\quad + \frac{1}{2} E_{j0} \beta_{ij0}^k Q_{k0} \left(\cos((\omega_k + \omega_0)t + \delta_k) + \cos((\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k) \right)\end{aligned}\quad (4)$$

经典理论：拉曼散射

$$P_i = \alpha_{ij0} E_{j0} \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} E_{j0} \beta_{ij0}^k Q_{k0} (\cos((\omega_k + \omega_0)t + \delta_k) + \cos((\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k)) \quad (5)$$

- 红色项为弹性散射，Rayleigh 散射。绿色和黄色项振荡项，可视为入射光在介质中的诱导偶极矩受到分子振动的调制，前者给出 anti-Stokes 线，后者给出 Stokes 线。
- 将第 k 个拉曼散射模代入强度分布公式 $I = \frac{\langle S \rangle}{r^2}$ ，可以给出

$$I_k = \left[\frac{\langle Q_{k0} \rangle (\omega_0 \pm \omega_k)^4}{32\pi c^2} \sin^2 \theta \right] |\beta_{ij0}^k E_{j0}|^2 \quad (6)$$

- 与实验不符合

量子理论

- 写出极化张量的量子形式

$$[\alpha_{mn}]_{fi} = \langle \Phi_f | \alpha_{mn} | \Phi_i \rangle \quad (7)$$

- 与经典理论类似

$$[\alpha_{mn}]_{fi} = \alpha_{mn0} \langle \Phi_f | \Phi_i \rangle + \beta_{mn0}^k \langle \Phi_f | Q_k | \Phi_i \rangle \quad (8)$$

- 假设 Φ 只包含振动部分，且是谐振子

$$\Phi_i = \prod_k \Phi_{\nu_k^i}(Q_k) \quad (9)$$

- 只有 $\nu_k^f = \nu_k^i \pm 1$ 才会贡献到拉曼光谱
- 每种振动模式，对应于一条谱线

例子

Symmetry: T_d Symmetry Number $\sigma = 12$

Sym. Species	No	Approximate type of mode	Selected Freq. Value	Rating	Infrared Value	Phase	Raman Value	Phase	Comments
a_1	1	Sym str	459	C	ia		458.7	p liq.	
e	2	Deg deform	217	C	ia		217.0	dp liq.	
f_2	3	Deg str	776	E	789 VS	gas	790.4	dp liq.	FR($\nu_1 + \nu_4$)
f_2	3	Deg str	776	E	768 VS	gas	761.7	dp liq.	FR($\nu_1 + \nu_4$)
f_2	4	Deg deform	314	C	309.9 W	liq.	313.5	dp liq.	

Liquid Symmetry: C_s Symmetry Number $\sigma = 1$

Sym. Species	No	Approximate type of mode	Selected Freq. Value	Rating	Infrared Value	Phase	Raman Value	Phase	Comments
a'	1	OH str	3328	D	3328 vb	liq.	3270-3480	liq.	
a'	2	CH3 d-str	2980	C	2980 M	liq.	2993	liq.	
a'	3	CH3 s-str	2834	C	2834 S	liq.	2834	liq.	
a'	4	CH3 d-deform	1480	C	1480 M	liq.	1464	liq.	OV(ν_{10})
a'	5	CH3 s-deform	1450	C	1450 M	liq.			
a'	6	OH bend	1418	C	1418 M b	liq.			
a'	7	CH3 rock	1115	C	1115 M	liq.	1107	liq.	
a'	8	CO str	1030	C	1030 VS	liq.	1033	liq.	
a	9	CH3 d-str	2946	C	2946 S	liq.	2940	liq.	
a	10	CH3 d-deform	1480	C	1480 M	liq.	1464	liq.	OV(ν_4)
a	11	CH3 rock	1165	C	1165 C		1165	liq.	
a	12	Torsion	655	D	655 vb	liq.			

Symmetry: D_{6h} Symmetry Number $\sigma = 12$

Sym. Species	No	Approximate type of mode	Selected Freq. Value	Rating	Infrared Value	Phase	Raman Value	Phase	Comments
a_{1g}	1	CH str	3062	C	ia		3061.9	VS p liq.	
a_{1g}	2	Ring str	992	C	ia		991.6	VS p liq.	
a_{1g}	3	CH bend	1326	E	ia		1326	W liq.	
a_{1u}	4	CH bend	673	B	673	S gas		ia	
b_{1u}	5	CH str	3068	C	3067.57	VW sln.		ia	
b_{1u}	6	Ring deform	1010	C	1010	W sln.		ia	
b_{2g}	7	CH bend	995	E	ia		ia		OC($\nu_{13} + \nu_{11}, \nu_{20} + \nu_{19}$)
b_{2g}	8	Ring deform	703	E	ia		ia		OC($\nu_{13} + \nu_{11}, \nu_{20} + \nu_{19}$)
b_{2u}	9	Ring str	1310	C	1310	W liq.		ia	
b_{2u}	10	CH bend	1150	C	1150	W liq.		ia	
e_{1g}	11	CH bend	849	C	ia		848.9	M dp liq.	
e_{1u}	12	CH str	3063	E	3080	S liq.		ia	FR($\nu_{13} + \nu_{11}$)
e_{1u}	12	CH str	3063	E	3030	S liq.		ia	FR($\nu_{13} + \nu_{11}$)
e_{1u}	13	Ring str + deform	1486	B	1486	S gas		ia	
e_{1u}	14	CH bend	1038	B	1038	S gas		ia	
e_{2g}	15	CH str	3047	C	ia		3046.8	S dp liq.	
e_{2g}	16	Ring str	1596	E	ia		1606.4	S dp liq.	FR($\nu_{13} + \nu_{11}$)
e_{2g}	16	Ring str	1596	E	ia		1584.6	S dp liq.	FR($\nu_{13} + \nu_{11}$)
e_{2g}	17	CH bend	1178	C	ia		1178.0	S dp liq.	
e_{2g}	18	Ring deform	606	C	ia		605.6	S dp liq.	
e_{2u}	19	CH bend	975	C	975	W liq.		ia	
e_{2u}	20	Ring deform	410	C	417.7	S sln.		ia	
e_{2u}	20	Ring deform	410	C	403.0	S sln.		ia	

图: 四氯化碳 (上)、苯 (下右) 和甲醇 (下左) 的峰

量子理论

- 考虑哈密顿量

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{int} &= -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} + c.c. \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_l + \mathbf{E}_s\end{aligned}\quad (10)$$

- 这里 $\mathbf{E}_l, \mathbf{E}_s$ 分别代表入射光和 Stokes 光.
- 在微扰近似下, Raman 转移概率为

$$\frac{dW_{fi}}{d\omega_s} = 2\pi |\langle f|M|i\rangle|^2 g(\Delta\omega) |E_l|^2 |E_s|^2 \quad (11)$$

- 其中, $g(\Delta\omega) = \frac{\Gamma/\pi}{(\Delta\omega)^2 + \Gamma^2}$,

$$M_{fi} \equiv \langle f|M|i\rangle = \sum_n \left[\frac{e\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_s |n\rangle \langle n| e\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_l}{\hbar(\omega_l - \omega_{fi})} - \frac{e\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_l |n\rangle \langle n| e\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_s}{\hbar(\omega_s + \omega_{fi})} \right]$$

量子理论

- 利用二次量子化

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = i\hat{\mathbf{e}}_k \sqrt{\frac{2\pi k\omega}{n_\omega^2 V}} \left[a_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - a_k^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right] \quad (12)$$

- 我们可以得到

$$\frac{dW_{fi}}{\hbar d\omega_s} = \frac{8\pi^3 N \omega_l \omega_s}{n_l^2 n_s^2 V} |\langle f | M | i \rangle|^2 g(\Delta\omega) \left| \langle \alpha_f | a_s^\dagger a_l | \alpha_i \rangle \right|^2 \quad (13)$$

- 设 $|\alpha_i\rangle = |m_l, m_s \neq 0\rangle$, 则对其有贡献只有 $|\alpha_f\rangle = |m_l - 1, m_s + 1\rangle$ 态, 则

$$\begin{aligned} \left| \langle \alpha_f | a_s^\dagger a_l | \alpha_i \rangle \right|^2 &= \left| \langle m_l - 1, m_s + 1 | a_s^\dagger a_l | m_l, m_s \rangle \right|^2 \\ &= \left| \langle m_l - 1, m_s + 1 | \sqrt{m_l} \sqrt{m_s + 1} | m_l - 1, m_s + 1 \rangle \right|^2 \\ &= m_l (m_s + 1) \simeq I_s I_l \end{aligned} \quad (14)$$

总结

- 经典理论可以给出 Stokes 线和 anti-Stokes 线，但无法解释 Stokes 和 anti-Stokes 的强度
- 量子理论给出，一种振动模式对应一条谱线
- 更一般的，一个对称群的一个元素对应一条谱线
- 考虑更高阶的非线性效应，可以得到谱线强度正比于入射光光强和种子光光强