

拉曼光谱退偏度实验的设计与研究^①

郝世明^② 赵东辉 张庆国

(河南科技大学物理与工程学院 河南省洛阳市西苑路 48 号 471003)

摘 要 为了研究拉曼光谱偏振特性, 设计了 5 种测量拉曼光谱退偏度的实验方案, 得到实验和理论相吻合的结果, 比较分析了不同实验方案的区别。

关键词 拉曼光谱; 偏振特性; 退偏度

中图分类号: O657.37 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2011)05-2666-04

1 引言

拉曼光谱退偏度实验可以对物质拉曼散射光谱偏振状态进行研究, 从而得出物质分子结构对称性及振动对称性的信息。在退偏度实验测量中许多研究者均采用传统的固有光路^[1,2]。笔者在实验研究中发现多种光路设计可以完成退偏度实验, 籍此扩展后可以加深对拉曼光谱理论的理解, 提高分析问题解决问题的能力。

本文利用激光拉曼光谱仪, 以具有良好拉曼偏振特性的四氯化碳样品为例, 介绍了测量拉曼光谱退偏度的 5 种方案设计。实验测量了 CCl₄ 分子各振动模式相应的退偏度, 与理论计算进行了对比并对不同设计方案进行了比较分析。为众多用拉曼偏振理论对分子结构进行研究的学者提供一些具有参考价值的实验数据和研究方法。

2 实验部分

2.1 实验原理

CCl₄ 简并归类后有 4 种振动模式: A₁, E₁, T₁, T₂, 对应于拉曼光谱的 4 种不同的散射频率差。退偏度理论计算结果见表 1, 除 A₁ 模式是对称的之外, 其他 3 种模式都是反对称的^[3,4]。

表 1 中: ρ ——退偏度; $\parallel$, $\perp$ ——表示入射光偏振方向平行和垂直于散射平面; s ——当保持散射光偏振方向垂直散射面不变; n ——入射光为自然光; θ ——观测方向在散射平面内与入射光传播方向的夹角; I ——光强, 光强左上标表示入射光的电矢量与散射平面的关系; 右下标表示散射光的电矢量与散射平面的关系。

① 河南省教育厅自然科学研究项目(2010B140004); 河南科技大学教育教学改革基金(2007Y-051); 河南科技大学大学生研究训练计划(2010157)

② 联系人, 手机: (0) 13938897345; E-mail: s-m-hao@126.com

作者简介: 郝世明(1975—), 男, 山西省左权县人, 讲师, 硕士, 主要从事拉曼光谱研究及分析工作。

收稿日期: 2010-11-18; 接受日期: 2010-12-13

表 1 各振动模式退偏度的理论公式和结果

退偏度	ρ_s	$\rho_{\perp}$	$\rho_{//}$	ρ_n
计算公式	${}^{\prime\prime}I_{\perp}(\pi/2)/{}^{\perp}I_{\perp}(\pi/2)$	${}^{\perp}I_{//}(\pi/2)/{}^{\perp}I_{\perp}(\pi/2)$	${}^{\prime\prime}I_{\perp}(\pi/2)/{}^{\prime\prime}I_{//}(\pi/2)$	${}^{\prime\prime}I_{\perp}(\pi/2)+{}^{\prime\prime}I_{//}(\pi/2)/{}^{\perp}I_{\perp}(\pi/2)+{}^{\perp}I_{//}(\pi/2)$
A1	0	0	1	0
E1/T1/T2	3/4	3/4	1	6/7

2.2 实验仪器

本文采用 IRS-3 型激光拉曼光谱仪(天津港东科技发展有限公司),配置 1/2 波片、偏振片等附加光学元件,外光路如图 1 所示^[5]。图中 P_1 、 P_2 ——偏振片, L_1 、 L_2 ——聚光透镜。

2.3 实验方法

设计不同实验方案获得退偏实验数据,应用 Origin 软件拟合光谱图,并计算出四氯化碳样品各简正振动模式下的退偏度。

实验 1、 $\rho_{\perp}(\pi/2)$ 的测量: 调节 P_1 角度为 0° , 放置 1/2 波片, 令快轴的指向同偏振方向平行, 调节 P_2 角度为 0° 和 90° 分别实验。实验结果如图 2a 所示。

实验 2、 ρ_s 的测量: 调节 P_1 角度为 0° 。放置 1/2 波片, 令快轴的指向同偏振方向平行。调节 P_2 角度为 0° , 扫描。调节 1/2 波片, 令其快轴指向 45° , 扫描。实验结果如图 2b 所示。

实验 3、 ρ_n 和 $\rho_{//}$ 的测量: 实验采用两束相互垂直的线偏光强度叠加的方式, 来模拟自然光入射的情况。调节 P_1 角度为 0° , 放置 1/2 波片, 令快轴指向 45° 。调节 P_2 角度为 0° , 扫描。将 P_2 角度调整为 90° , 再次扫描。实验结果如图 2c 所示。

实验 4、 $\rho_{\perp}$ 只用偏振片 P_2 测量退偏度(ρ_1): 去掉偏振片 P_1 及 1/2 波片, 使激光器发出的光直接入射。调节 P_2 角度为 0° , 扫描。然后调整 P_2 角度为 90° , 再次扫描。实验结果如图 2d 所示。

实验 5、 $\rho_{\perp}$ 只用偏振片 P_1 和 1/2 波片测量退偏度(ρ_2): 调节 P_1 角度为 0° , 放置 1/2 波片, 令快轴的指向同偏振方向平行。去掉偏振片 P_2 , 扫描。旋转 1/2 波片快轴指向 45° , 再次扫描。实验结果如图 2e 所示。

3 结果与讨论

由实验测得谱线强度根据表 1 中的公式计算得到的各简正模式对应的退偏度见表 2。

表 2 实验结果

波长 (nm)	511.3	519.4	523.4	525.9	538.3	541.1	545.3	554.7
ρ_s	0.7560	0.0310	0.7724	0.6443	0.7064	0.7707	0.0359	0.7275
$\rho_{//}$	0.9826	0.9911	0.9233	0.8988	1.0517	0.9874	0.9617	1.0454
$\rho_{\perp}$	0.7668	0.0243	0.7784	0.6619	0.6981	0.7133	0.0267	0.7184
ρ_n	0.8889	0.0577	0.8254	0.7938	0.8395	0.8106	0.0793	0.8232
ρ_1	0.7672	0.0509	0.8411	0.7962	0.8678	0.8860	0.0726	0.8391
ρ_2	0.7308	0.0626	0.8546	0.8273	0.8690	0.8657	0.0590	0.8568

实验 1 的光路按照退偏比定义设计。在波长为 519.4nm 和 545.3nm 时退偏比在误差允许范围可认为是 0, 对应的分子振动是完全对称的。其他 3 对谱线对应的振动不是完全对称的。

实验 2 用旋转 1/2 波片的方法改变入射光偏振方向, 消除了由于检测设备对不同偏振方向的

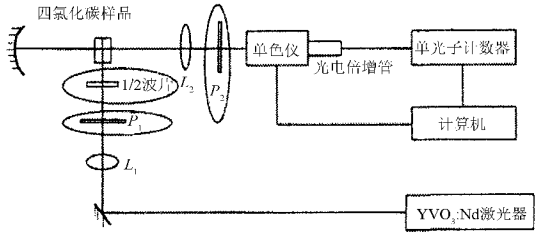


图 1 退偏度实验外光路图

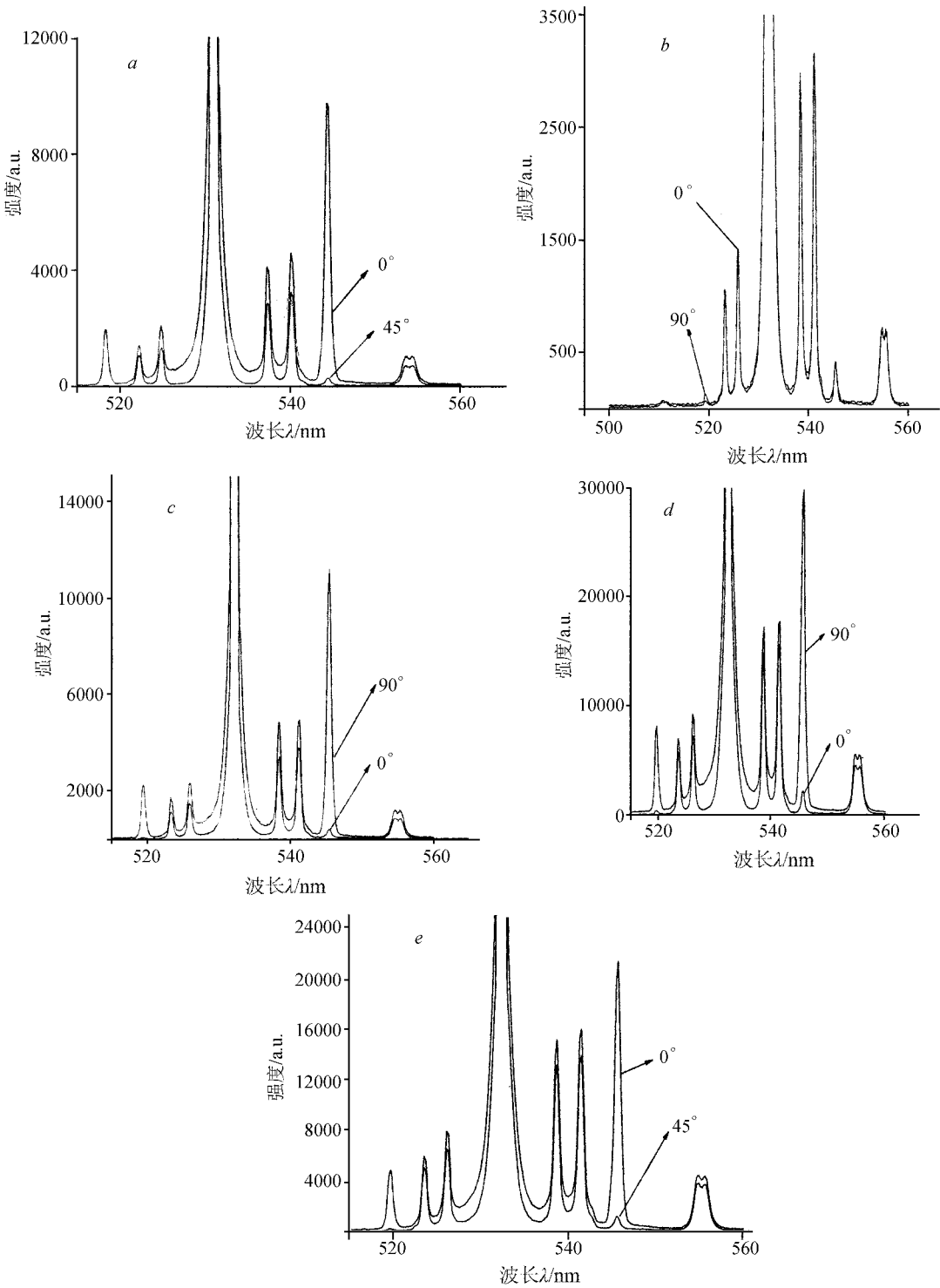


图 2 拉曼光谱退偏度测量结果

a——实验 1; b——实验 2 c——实验 3; d——实验 4; e——实验 5。

效果不同而产生的误差^[3]。但在实验中由于加 1/2 波片,角度调整精度会受到一定影响。对比表 1 可知, 波长为 519.4nm 和 545.3nm 的拉曼散射谱线对应的 CCl₄ 的 A 类称振动模式, 而其他谱线

对应的则是非对称模式的振动^[4]。由 $\rho_{\parallel}$ 与 $\rho_{\perp}$ 对比可以看到,当保持简振方向不变时得到的结果更接近理论值,实验 2 比实验 1 有一定的优越性。另外,入射光偏振方向垂直散射面不变时得到的退偏比普遍偏小,由此可以得出,检测设备在检测垂直散射面方向偏振光的效果要强于平行散射面振动时的效果,即在垂直散射面方向上的灵敏度要高一些。

实验 3,验证了用自然光做拉曼实验的可行性。由表 2 见实验值与理论值符合较好。说明对于自然光,拉曼偏振效应依然存在。

实验 4 所得结果与 $\rho_{\perp}$ 比较普遍偏大,但仍存在拉曼偏振效应。由于谱仪发出的激光为椭圆偏振光,其长轴方向基本垂直于本实验的散射面。当 P_2 垂直与散射面检测散射光强度时,除了有该方向入射光直接散射的光外,还有短轴方向散射退偏以后再该方向的投影。同样,当 P_2 平行与散射面平行与散射面检测时,检测到的光强除长轴方向散射退偏后在该方向的光强外还有短轴方向直接散射的光。所以,在检测设备检测到的 $^{\perp}I_{\perp}(\pi/2)$ 中有短轴方向的光退偏后散射的光强。在检测到的 $^{\perp}I_{\parallel}(\pi/2)$ 中有短轴方向直接散射过来的光强。由此,在计算中分子分母分别加上了短轴方向散射的部分,并且,分子增加的部分要大于分母,故所得结果大于理论值。

实验 5 不能做偏振特性的定量研究,但可定性的验证拉曼偏振的存在。由于光是横波,当入射光平行与散射面时,在传播方向上的振动为零,故散射光全部为退偏光(偏振状态发生改变后的光)。由实验结果可以看出,在 519.4nm 波长处,强度几乎为 0,说明在 519.4nm 波长处对应全对称振动,其他同理可得。但由于光在进入检测设备前没有检偏装置,使得其他方向振动的光进入,使结果比理想的 3/4 高出很多,但这不影响对拉曼退偏特性的验证。

4 结论

本文设计出 5 种不同的实验方案,研究了 CCl_4 分子在各振动模式下的拉曼光谱退偏度。得出与理论较为吻合的结果。本设计基于拉曼退偏研究而得到的实验数据,希望能为众多用拉曼偏振特性进行分子结构研究的学者提供一些参考。

参考文献

- [1] 张孔时,丁慎训.物理实验教程[M].北京:清华大学出版社,1991.114.
- [2] 吴思诚,王祖铨.近代物理实验[M].北京:北京大学出版社,1995.80.
- [3] 郑顺旋.激光喇曼光谱学[M].上海:上海科技文献出版社,1985.76.
- [4] D. A. 朗.激光光谱学[M].顾本源,许政一,李晨曦等译.北京:科学出版社,1983.103.
- [5] 王海燕,张仲秋,赵迎春等.拉曼光谱偏振特性的研究[J].大学物理,2003,22(11):39—43.

Design and Study on Depolarization Experiment of Raman Spectrum

HAO Shi-Ming ZHAO Dong-Hui ZHANG Qing-Guo

(School of Physical Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471003, P. R. China)

Abstract The five experiment methods for the study on polarization characteristic of Raman spectrum were designed to measure Raman spectrum depolarization, and the experiment results were agree with the theory. The deviation of different experimental solutions were analyzed and compared.

Key words Raman Spectrum; Polarization Characteristic; Depolarization