

拉曼光谱与拉曼效应的量子模型结构分析

李 邦 军^①

(临沂大学实验中心 山东省临沂市通达路 18 号 276005)

摘 要 散射光谱这种新谱线对应于散射分子中能级的跃迁, 为研究分子结构提供了一种重要手段, 引起学术界极大兴趣, 拉曼也因此荣获 1930 年诺贝尔物理学奖。并称这种谱线为拉曼光谱。介绍了拉曼光谱的基本原理、拉曼光谱的应用以及其发展, 由于拉曼光谱非常弱, 实验要求比较高, 最后介绍了实验仪器及利用拉曼光谱研究分子的结构。

关键词 拉曼散射; 分子结构; 斯托克斯参量

中图分类号: O657.37

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-2140-07

1 引言

介绍了拉曼散射的基本原理和应用。因为散射是单色光对分子产生的一种非弹性散射, 其散射线的数目、频移量的大小、谱线强度及偏振特性反映了散射分子的结构、原子的空间排列和相互作用的强弱, 因此拉曼光谱能揭示研究物质分子的结构、组分、排列对称的信息。根据拉曼散射光谱分析了 CCl_4 分子的结构与拉曼效应的量子模型结构分析^[1]。

2 拉曼散射的基本原理

光的散射学科的研究, 早在 1899 年瑞利就对这一自然现象进行研究; 原来空气中含有大量的微粒, 太阳光和这些微粒发生相互作用, 使太阳光发生散射。瑞利推导出的散射的波长范围是 400—760nm, 相应的颜色范围是紫、蓝、青、绿、黄、橙、赤。紫光多被空气中的微粒吸收, 我们看到的是空气中的微粒对频率较高的蓝光和青光的散射光。这就说明了为什么天空成蔚蓝色的原因, 也是光散射科学的最初发展。

斯梅卡尔在瑞利和布里渊光散射现象的基础上, 研究了两个能级系统对光的散射, 并预言了在散射谱中除入射光频率的谱线外, 在其两侧还有新的谱线。1928 年印度物理学家拉曼(Raman) 和克利希南(Krishnan S. K.) 在研究单色光在液体中散射时, 不仅观察到与入射光频率相同的瑞利散射, 而且还发现两侧有强度很弱、与入射光频率不同的散射光谱。同年苏联的曼迭利斯塔姆(Mandelstam L.) 和兰兹贝尔格(Landsberg G.) 在石英的散射中也观察到这种现象。这种新谱线对应于散射分子中能级的跃迁, 为研究分子结构提供了一种重要手段, 引起学术界极大兴趣, 拉曼也因此荣获 1930 年诺贝尔物理学奖。并称这种谱线为拉曼光谱^[2]。

当一束单色光入射在固、液或气态介质上时, 从介质中有散射光向四面八方射出。相对于入射光的频率或波数改变可分为 3 类散射。

① 联系人, 手机: (0) 13792949576; 电话: (0539) 2068562; E-mail: wqer88@126.com

作者简介: 李邦军(1963—), 男, 山东省临沂市人, 高级实验师, 本科, 主要从事实验技术研究与应用和实验室管理工作。

收稿日期: 2010-12-20; 接受日期: 2011-02-23

第一类是散射光的频率与入射光频率基本相同, 频率变化小于 $3 \times 10^5 \text{Hz}$ 称为瑞利(Raleigh) 散射, 其强度的数量级约为入射光强的 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 。

第二类频率变化约为 $3 \times 10^9 \text{Hz}$, 称为布里渊(Brillouin) 散射。

第三类频率变化约为 $3 \times 10^{10} \text{Hz}$, 称为拉曼(Raman) 散射, 其散射光频率与入射光频率相比有明显的变化, 即 $\nu = \nu_0 \pm |\Delta\nu|$, 其强度数量级约为瑞利散射的 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 。最强的也只是瑞利散射的 10^{-3} 。把瑞利线 ν_0 长波一侧出现的散射线 $\nu = \nu_0 - |\Delta\nu|$ 称为斯托克斯(Stokes) 线, 又称红伴线; 短波一侧出现的 $\nu = \nu_0 + |\Delta\nu|$ 称为反斯托克斯(Anti-Stokes) 线, 又称紫伴线。斯托克斯线比反斯托克斯线通常要强一些。

实验得到的拉曼散射光谱图在外观上有 3 个明显特征:

第一, 拉曼散射谱线的波数, 随入射光的波数而变化, 但对同一样品, 同一拉曼线的波数差保持不变, 说明拉曼线的波数差反映了样品的内部结构或变化。

第二, 在以波数为变量的拉曼光谱图上, 斯托克斯线和反斯托克斯线以入射光波数为中心点对称。

第三, 斯托克斯线比反斯托克斯线强一些。

3 拉曼效应的量子模型结构

根据量子理论, 当频率为 ν_0 的单色入射光子与物质分子相互作用而散射时, 有以下两种情况。一种是弹性散射。散射后光子的能量和频率没有改变, 这就是瑞利散射。另一种是非弹性散射。这时入射光子与物质分子之间的相互作用导致能量交换, 这个过程又可以看作是入射光子的湮没和另一个能量不同的散射光子的产生, 与此同时分子状态发生了跃迁。这种非弹性散射正是本实验感兴趣的。

设 E_1 和 E_2 分别代表分子的较低和较高定态能级, 能级差 $\Delta E = E_2 - E_1$ 。如果分子处于能级 E_1 , 它与能量为 $h\nu_0$ 的入射光子相互作用的结果, 将被激发到较高的能级 E_2 。于是散射光子的能量为 $h\nu' = h\nu_0 - \Delta E$ (斯托克斯线)。另一方面如果分子处于能级 E_2 , 通过光子的散射, 它向下跃迁到较低能级 E_1 , 则散射光子能量为 $h\nu'' = h\nu_0 + \Delta E$ (反斯托克斯线)。在实际情形中分子不止有两个定态, ΔE 也就可以有一些不同的值。由以上可知, 斯托克斯和反斯托克斯线的频率, ν' 和 ν'' , 分别为 $\nu' = \nu_0 - |\Delta\nu|$ 和 $\nu'' = \nu_0 + |\Delta\nu|$, 其中 $|\Delta\nu| = \Delta E/h$ 。上述过程中的能量关系可以用图 1 表示。值得注意的是, 图中用虚线表示的能级并不对应于散射分子(或散射系统)的任何许可能级(或状态)。它仅给出各光子的能量比分子的有关能级高出多少。

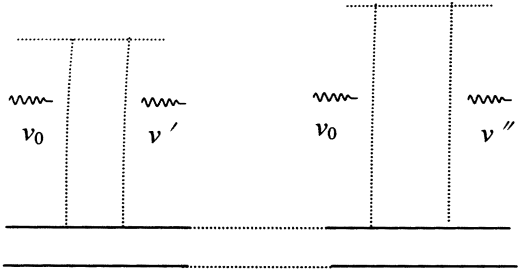


图 1 拉曼散射的量子解释

散射光频率的改变取决于物质分子的能级差, 所以拉曼散射的频移是一定的, 不随入射光频率而变化, 只与散射物质本身性质有关。按照统计分布律, 分子数在热平衡下按能量的分布为玻耳兹曼分布 $N \propto \omega \exp(-\beta E)$, 式中: ω ——能级 E 的简并度, $\beta = 1/kT$ 是玻耳兹曼常数。因此布居在较高

能级上的分子数要少于较低能级上的,这就使频率增加的散射谱线(反斯托克斯线)的强度要比频率减少的散射谱线(斯托克斯线)弱些。以上初步定性用量子模型解释了拉曼光谱的特征。更深入了解拉曼散射的重要性质如强度、频移、方向及偏振特性、和选择定则等等需要量子力学和群论的知识^[3,4]。

4 利用拉曼散射研究分子结构

拉曼散射具有非接触、非破坏、灵敏度高、对样品要求低和可进行实时实地测量等多方面的优点,已逐渐受到物理、化学、生物、植物、材料、矿物、宝石、环境检测、公安、医学等众多领域的高度重视。表面增强拉曼散射(SERS)技术具有检测灵敏度高、所需样品量很小以及猝灭分子荧光等特点,极大地推动了拉曼散射技术在众多研究领域里的应用。可以说SERS是当前应用研究领域中最灵敏的光谱分析技术之一。

4.1 实验仪器构造

由于拉曼光谱很弱,受当时光源和检测手段的限制,它的发展曾停滞了一段时期。20世纪60年代激光技术的出现使拉曼光谱得以迅速发展。再加上近年来发展的高分辨率的单色仪和高灵敏度的光电检测系统,使拉曼光谱学进入崭新的阶段,应用领域遍及物理、化学、生物、医学等学科。利用各种类型的材料作为散射物质,几乎都有可能得到相应的拉曼谱。这种新型的实验技术正日益显示其重要意义。

下面介绍一下拉曼散射的实验仪器。拉曼谱仪的原理,如图2所示:实验仪器由半导体激光器、起偏器、检偏器、偏振旋转器、单色仪、聚光透镜、单光子接收器(包含光电倍增管、放大器、甄别器和计数器)、陷波滤波器和五维可调样品架、半导体激光器:功率>40mW,输出为偏振光,波长为532nm、偏振旋转器:改变入射光偏振方向、单色仪:相对孔径比 $D/f=1/5.5$,光栅1200线对/mm,闪耀波长500nm,狭缝0—2mm,连续可调、光电倍增管:电源0—1500V、单光子计数器:积分时间为0—30min,最大计数为107,阈值电压0—2.6V,1—256挡(10mV/挡)、陷波滤波器:波长532nm,光谱带宽<20nm。

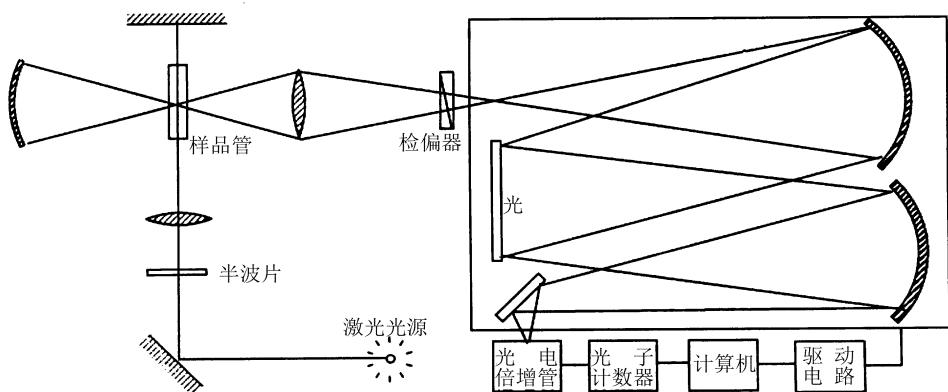


图2 拉曼谱仪原理图

激光拉曼/荧光光谱仪的总体结构,如图3所示。

4.2 主要构造部件说明

色散系统,即单色仪。拉曼散射光谱的研究对单色光的要求较高。具体说来,要求相对孔径足够大,分光元件的分辨率高,并且系统内的杂散光极弱。目前拉曼谱仪多使用双联或三联光栅单色

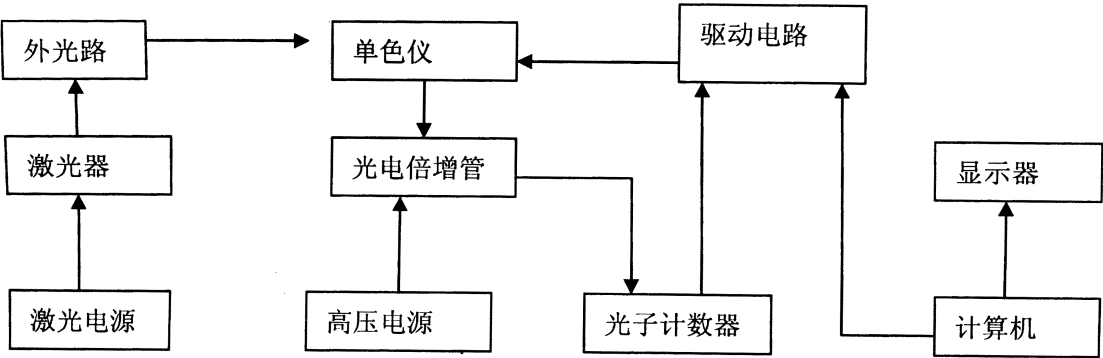


图 3 激光拉曼/荧光光谱仪的总体结构图

仪, 杂散光的相对强度可被抑制到原来的 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 。本实验使用的是 LRS-III 型单光栅单色仪, 波长范围 200—800nm, 仪器的分辨率 0.4nm, 波长重复性 0.2nm, 杂散光 $\leq 10^{-3}$ 。

光源, 用单色性好、功率强的气体激光器或优质半导体激光器作光源。如 He-Ne 激光器、Ar⁺ 激光器, YAG 激光器或半导体激光器均可。本文采用优质半导体激光器。它的主要工作参数为: 输出波长 532nm, 输出功率 40mW, 稳定度 < 2%。

由激光器(在装置的背面处)射出的光束经一组全反射镜照射在样品上。为了获得较强的散射光, 采用一聚光透镜使激光束聚焦在样品池中, 细心观察时看到聚焦处的光束形成一腰部。应调节聚光透镜使腰部处在样品管中央。为了增强效果, 在样品管侧面安置了一凹面镜, 可使散射光返回并聚焦在样品池中央并且随同该处的散射光一起进入色散系统。

激光器射出的激光束被反射镜 R 反射后, 照射到样品上。为了得到较强的激发光, 采用另一聚光镜 C1 使激光聚焦, 使在样品容器的中央部位形成激光的束腰。为了增强效果, 在容器的另一侧放一凹面反射镜 M2。凹面镜 M2 可使样品在该侧的散射光返回, 最后由聚光镜 C2 把散射光汇聚到单色仪的入射狭缝上(如图 4 所示)。

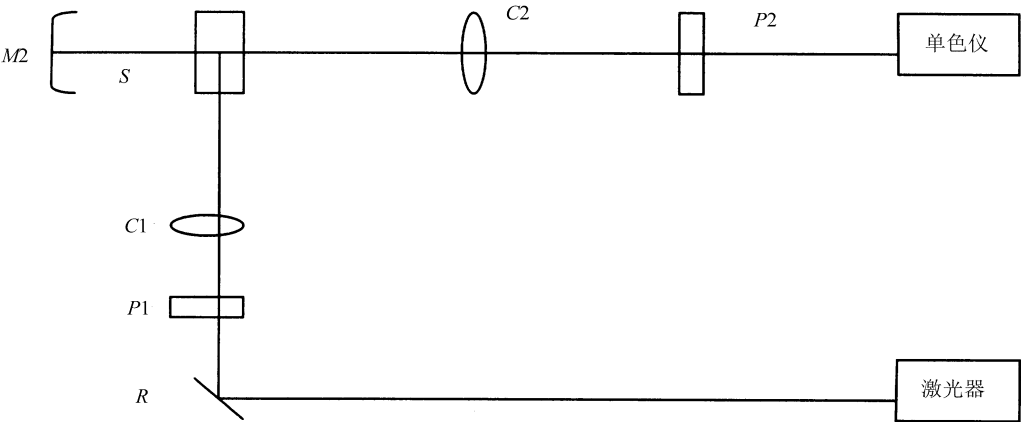


图 4 光路系统结构示意图

S——五维可调样品支架; P₁, P₂——偏振组件; C₁, C₂——聚光镜。

调节好外光路, 是获得拉曼光谱的关键: 首先应使外光路与单色仪的内光路共轴。一般情况下, 他们都已调好并被固定在一个刚性台架上。可调的主要是激光照射在样品上的束腰应恰好被成像在单色仪的狭缝上。是否处于最佳成像位置可通过单色仪扫描出的某条拉曼谱线的强弱来判断。

光子计数器中使用的光电倍增管其光谱响应应适合所有的工作波段:暗电流要小(它决定管子的探测灵敏度)响应速度及光阴极稳定。光电倍增管性能的好坏直接关系到光电子计数器能否正常工作。

放大器的功能是把光电子脉冲和噪声脉冲线性放大,应有一定的增益,上升时间 $\leq 3\text{ns}$,即放大器的通频带宽达 100MHz ;有较宽的线性动态范围及低噪声,经放大的脉冲信号送至幅度甄别器。

4.3 实验

样品: CCl_4 ; 积分时间: 100ms ; 最大值: 35000 ; 最小值: 0 ; 起始波长: 515nm ; 终止波长: 560nm ; 域值: 14 ; 负高压: 7kV ; 拉曼光谱仪入缝: 0.15mm ; 拉曼光谱仪出缝: 0.15mm 。 CCl_4 分子的振动拉曼光谱见图 5。波长与峰值见表 1。

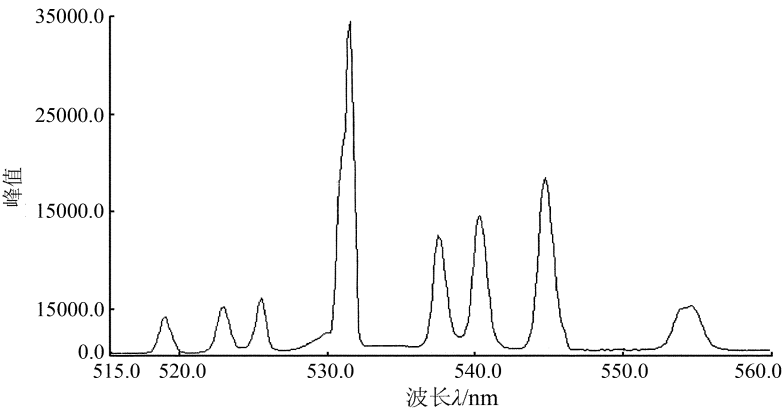


图 5 CCl_4 分子的振动拉曼光谱

表 1 CCl_4 分子的振动拉曼波长与峰值

波长(nm)	519. 0	523. 0	525. 5	531. 6	537. 5	540. 3	544. 8	554. 6
峰值	4000. 2	5015. 8	5993. 1	34324. 9	12247. 7	14231. 0	18143. 3	5024. 1

4.4 分析四氯化碳原子结构

4.4.1 CCl_4 分子的结构及其对称性

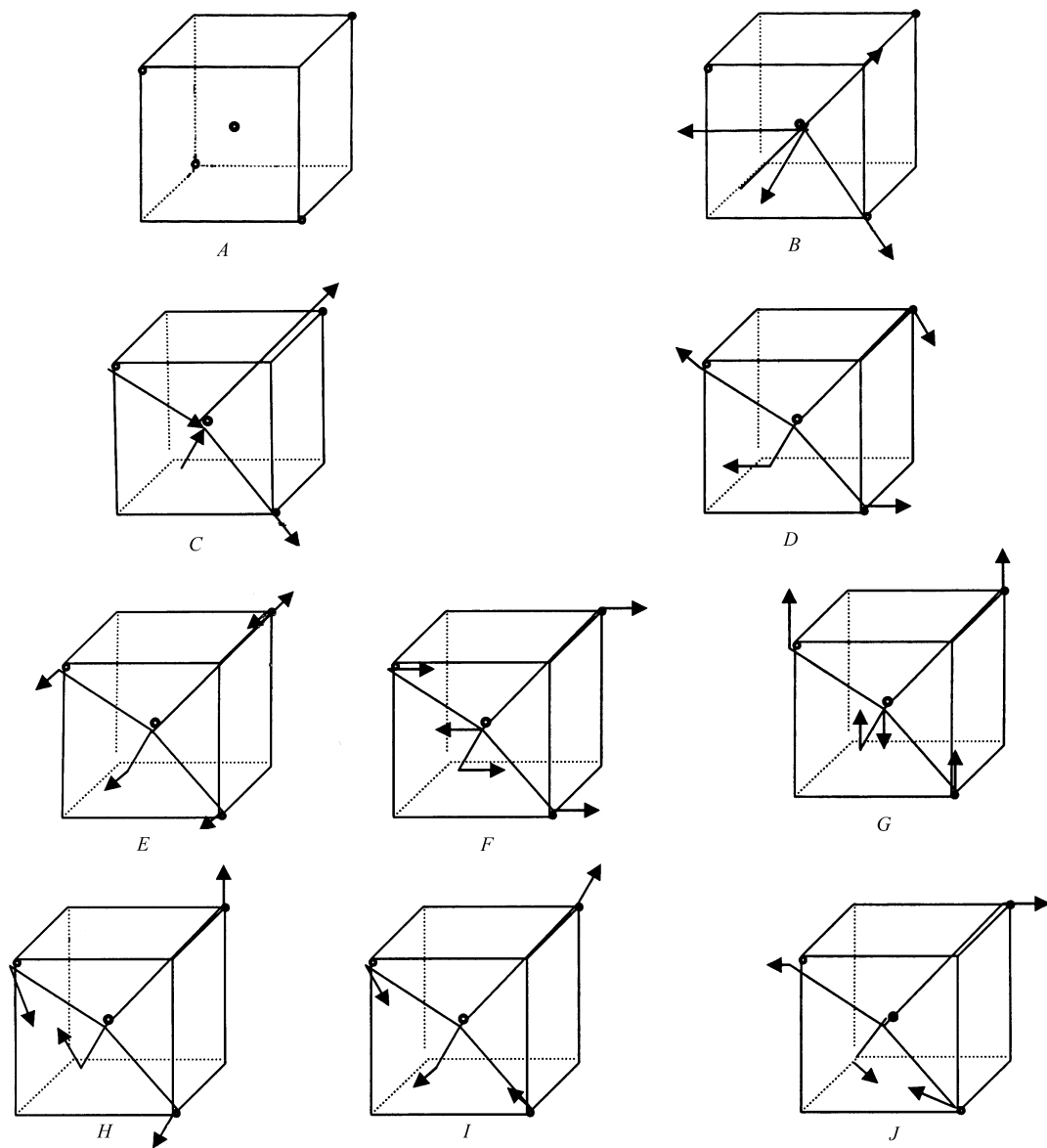
该分子由一个碳原子和 4 个氯原子构成。他们构成正四面体结构,如图 6A 所示。
碳原子位于正四面体中心,4 个氯原子位于四面体的 4 个顶点。
分子的对称性是指分子对应某一几何元素进行某种操作后,所有原子在空间中的构行与操作前的构行是不可区分或者处于等价构行时,则称此分子具有该种对称性。

CCl_4 有 13 根对称轴,24 个对称操作。
分子振动模式如图 6B 所示。

由 N 个原子构成的分子有 3 个自由度,除去 3 个平动自由度和 3 个转动自由度外,分子具有 $3N-6$ 个自由度。因此 CCl_4 分子具有 9 个简正振动方式。根据分子的对称性,这 9 个简正振动可归成下列 4 类,在同一类中的各振动方式具有相同的能量,即它们是简并的。

4 个 Cl 原子沿各自与 C 的连线同时向外或向内运动(呼吸式),振动频率相当于波数 $k_1= 458\text{cm}^{-1}$ 。

4 个 Cl 垂直于各自与 C 的连线的方向运动并且保持重心不变。又分两种:在一种中,两个 Cl 在它们与 C 形成的平面内运动,在另一种中,两个 Cl 垂直于上述平面而运动。由于两种情形中力常数

图 6 CCl_4 分子的振动拉曼光谱

相同。振动频率是简并的, 相当于波数 $k_2 = 218\text{cm}^{-1}$ (如图 6C、6D)。

C 原子平行于正方形的一边运动, 4 个 Cl 原子同时平行于该边反向运动, 分子重心保持不变, 频率相当于 $k_3 = 776\text{cm}^{-1}$, 三重简并 (如图 6E、6F、6G)。

两 Cl 沿立体一面的对角线作伸缩运动, 另两个在对面作位相相反的运动, 相当于 $k_4 = 314\text{cm}^{-1}$ 也是三重简并 (如图 6H、6I、6J)。

由于 CCl_4 分子具有很高的对称性和惰性, 可以认为在液态中每个分子都保留着它自己的振动特征。因此由液态 CCl_4 拉曼谱中斯托克斯线和反斯托克斯线的 Δk , 便可从实验测出 CCl_4 的固有振动频率。与它结构类似的分子, 由于它们具有相同的空间结构与对称性, 故拉曼光谱的基本面貌与特征, 包括拉曼光谱线数, 强度等都具有类似性。因而可以运用这种类似性, 将一个结构未知的分子的拉曼光谱与结构已知的分子拉曼光谱进行对比, 以确定该分子的结构及其对称性^[1]。 <http://www.c>

然而应该指出的是,虽然它们的结构可能相同,但在不同的分子中其原子、原子间距以及原子间相互作用必然存在某些差异,因而它们的拉曼光谱在细节上是有差异的。此外,外界条件的变化也会对分子结构和运动产生影响,进而使其拉曼光谱产生响应的变化,因此拉曼光谱也可用来研究物质的浓度、温度和压力等效应。

参考文献

- [1] 郑顺旋. 激光拉曼光谱学[M]. 上海: 上海教育出版社, 1985. 18, 95.
- [2] 沙振舜, 黄润生. 新编近代物理实验[M]. 南京: 南京大学出版社, 2002. 20—24.
- [3] 吴思诚, 王祖铨. 近代物理实验(选做实验)[M]. 北京: 北京大学出版社, 1986. 91—96.
- [4] 吴征凯, 唐敖庆. 分子光谱学专论[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1999. 289—320.
- [5] 牛木秀治, 威尼克 F W. 分子光子学原理及应用[M]. 张镇西译. 北京: 科学出版社, 2004. 119—122.
- [6] 周文, 陈秀峰, 杨东晓. 光子学基础[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2000. 259—262.

Raman Spectra and Structural Analysis of Quantum Model for Raman Effect

LI Bang-Jun

(Experiment Center, Linyi College, Linyi, Shandong 276005, P. R. China)

Abstract Scattering spectra, this kind of new line which corresponded to the scattering of molecules in the energy level of the transition, provided one important means for studying molecular structure, and aroused great interest in academia, therefore in 1930 Raman won the Nobel prize in physics, and called this kind of spectral line the Raman spectrum. The basic principles of Raman spectrum, applications and their development were developed. Raman spectrum was very weak, and the experimental demand was high, the experimental apparatus and the use of the Raman spectrum for studying molecular structure were introduced.

Key words Raman Scattering; Molecular Structure; Stokes Vector

关于赠送作者样刊、发放稿酬和购买书刊的通知

各有关作者:

本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊), 均按篇赠送 2 本, 用挂号印刷品邮件, 按稿件中标明的作者联系人姓名和地址邮出。样刊是赠品, 一次性的, 遗失不再补赠。若遗失或作者还需要, 请在出版之日起 2 个月之内汇款购买(2011 年, 60 元/本, 免收邮寄费), 逾期不再办理。欲购买者, 请通过电子邮件(发到 gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定, 若作者急需, 最迟请在接到《发表通知》的电子邮件后, 3 日内预交特快专递费(30 元/件), 过时不候。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人, 在发表之日后约 20 日左右汇出。请各位联系人接到邮局通知后, 务必及时到邮局领取。若 2 个月未领[或作者联系人地址不确(如挂名的、摆设的)、姓名有误], 被邮局退回, 本刊不再补发。

由于联系人是作者签署的《论文著作权转让书》确认的, 因而变更联系人必须另签《变更《论文著作权转让书》的承诺书》。

光谱实验室编辑部