



# 材料研究方法

拉曼和紫外光谱



## 拉曼(Raman)光谱的诞生与发展

1923年德国物理学家斯梅卡尔首先预言拉曼辐射理论。

1928年印度物理学家C.V.Raman在研究液体内的散色时首次发现了拉曼效应。

拉曼1930年获诺贝尔物理学奖，亚洲第一位！

60年代激光被用作拉曼光谱的激发光源后，提高了拉曼散射强度，使拉曼光谱进入了一个新时期。

光子与物质分子发生碰撞时，产生散射光。

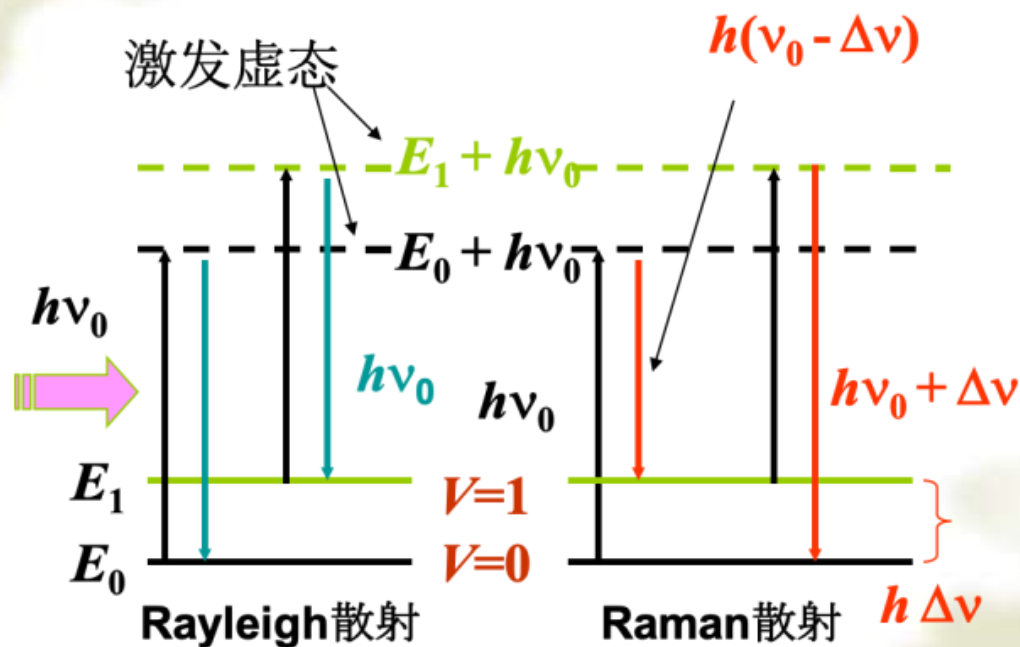
物质颗粒尺寸等于或大于入射光波长，产生丁达尔散射。

物质颗粒尺寸小于入射光波长，产生瑞利散射和拉曼散射。

瑞利散射：弹性碰撞时，无能量交换，且不改变频率，仅改变运动方向。

拉曼散射：非弹性碰撞不但改变方向，还有能量交换和频率改变。

入射光子的能量为  $h\nu_0$ ，当与分子发生非弹性碰撞后，散射光子的频率减小或增加。



$E_0$ 基态， $E_1$ 振动激发态； $E_0 + h\nu_0$ 激发虚态， $E_1 + h\nu_0$ 振动激发虚态

激发虚态是拉曼散射过程中的重要中间态，虚态不是稳定态，其电子分布和行为难以用量子力学中求本征值的办法直接获得。



**拉曼位移**：**Raman**散射光与入射光频率差。

$$\Delta\nu = |\nu_0 - \nu_s|$$

频率差取决于分子振动能级的改变，因此是特征的。

**Raman**位移是表征分子振-转能级的特征物理量。

不同物质， $\Delta\nu$ 不同；同一物质， $\Delta\nu$ 与入射光频率无关。

拉曼位移与入射光波长无关，仅仅与分子的振动有关。

这就是拉曼光谱分析的基础。

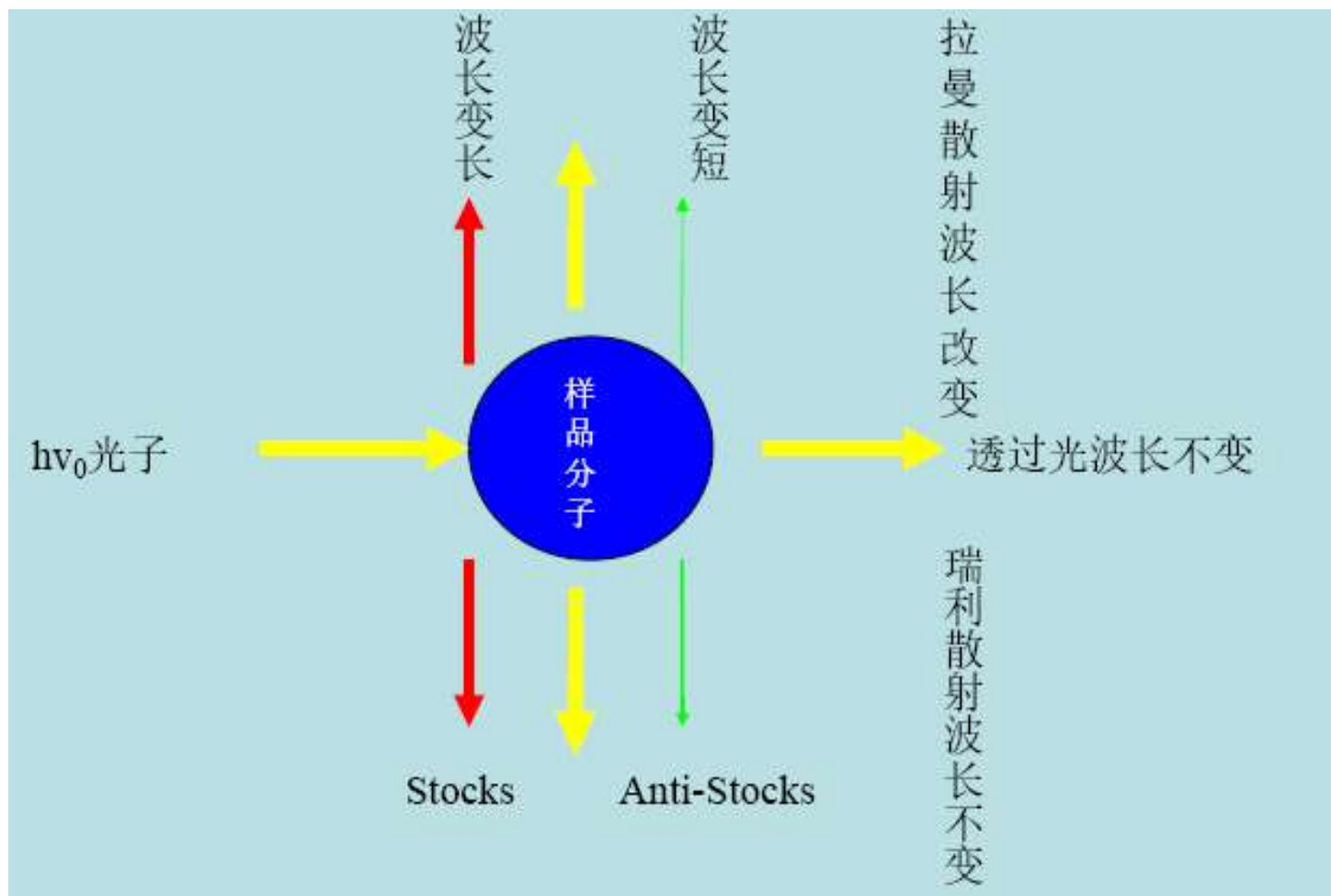
拉曼位移产生的条件:

与红外光谱不同，拉曼散射不要求有偶极矩的变化，但要求有极化率的变化。

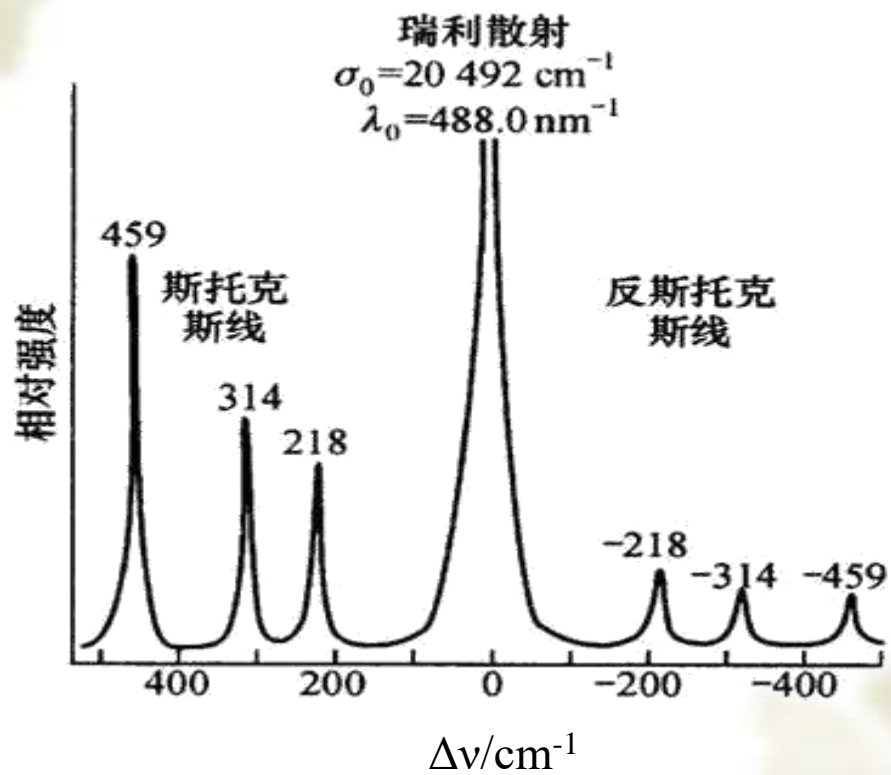
光电场 $E$ 中，分子产生诱导偶极距 $\rho$ 。

$$\rho = \alpha E \quad (\alpha \text{ 分子极化率})$$

当一束单色光照射到物质表面时，一部分入射光透过物质，一部分在物质界面上产生反射，此外还会在物质的不同方向上出现十分微弱的散射光，散射光中大部分是与激光波长相同的弹性散射光（瑞利散射），也有比激发光波长长的称为Stokes（斯托克斯线），比激发光波长短的称为反Stokes。







**$\text{CCl}_4$  的拉曼光谱**

## 拉曼光谱与红外光谱的关系

与红外光谱不同，极性分子和非极性分子都能产生拉曼光谱。拉曼光谱是入射光子与分子碰撞时，分子振动能量或转动能量与光子能量叠加的结果。一些在红外光谱中为弱吸收的谱带，在拉曼光谱中可能为强谱带。因此拉曼光谱作为红外光谱的补充，是研究分子结构的有力武器。

### 共同点:

二者都反映分子振动的信息。对于一个给定的化学键，其红外吸收频率与拉曼位移相等，均代表第一振动能级的能量。

## 不同点:

- (1) 拉曼效应是光散射过程，是发射光谱，而红外光谱是吸收光谱；
- (2) 拉曼光谱源于分子在振动跃迁过程中有极化率的改变；红外光谱源于分子在振动跃迁过程中有偶极矩的改变。
- (3) 拉曼光谱测定范围是 $40\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ，有利于提供重原子的振动信息；红外光谱的范围是 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ 。

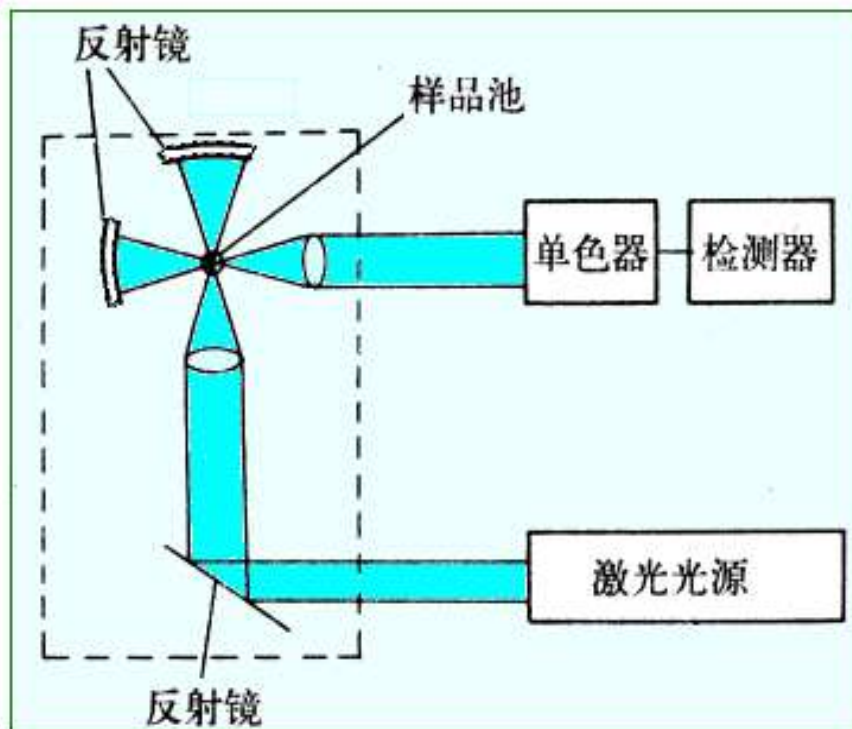
(4) 由于水的散射光谱极弱，拉曼光谱特别适合于研究水溶液体系；但红外光谱中，水不能作为试样的溶剂。

(5) 固体样品可直接测定拉曼光谱，红外光谱需要与KBr研磨压片。

(6) 拉曼光谱的样品可盛于玻璃瓶、毛细管等容器中直接测定，红外光谱不能用玻璃容器。



# 拉曼光谱实验技术



激光拉曼光谱仪示意图

激光光源:

He-Ne激光器, 波长632.8nm;

Ar激光器, 波长514.5nm, 488nm;

散射强度 $\propto 1/\lambda^4$

单色器: 光栅, 多单色器;

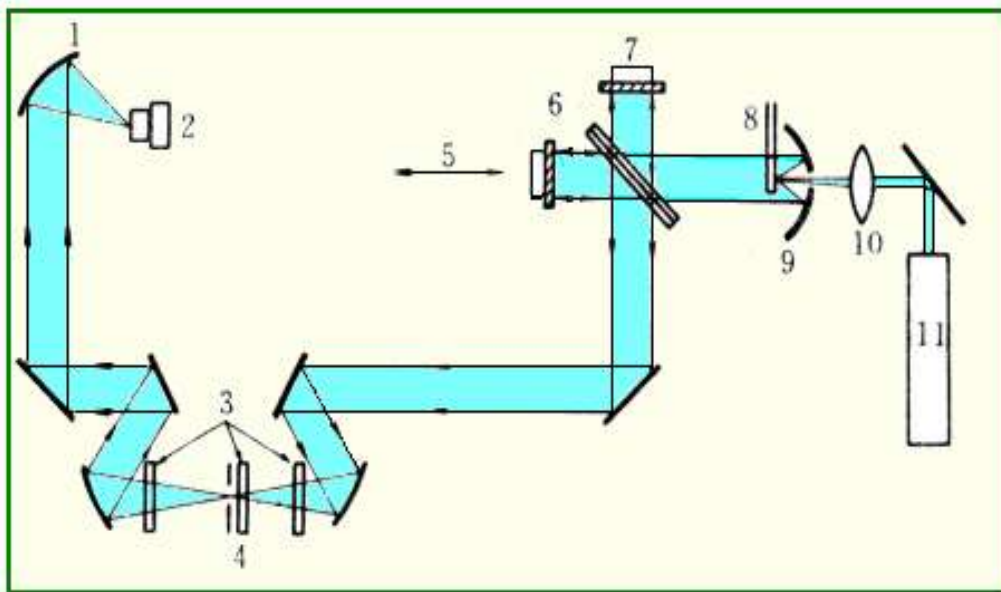
检测器: 光电倍增管, 光子计数器;

### 上述拉曼光谱仪的局限

- 激发光源在可见光区，光子能量较高，易产生荧光干扰；
- 光栅分光导致波数的准确度和重现性差；
- 逐点扫描，耗时长；
- 狭缝导致光通量小，信噪比低。

# 傅里叶变换Raman光谱仪

光源：Nd-YAG（钕-钇铝石榴石）激光器；  
检测器：高灵敏度的锗镓砷探头；



FT-Raman 光路图

1—聚焦镜；2—Ge 检测器（液氮冷却）；3—介电滤光器；  
4—空间滤光片；5—动镜；6—分束器；7—定镜；  
8—样品；9—抛物面会聚镜；10—透镜；11—激光器

特点：

- 避免了荧光干扰；
- 精度高；
- 消除了瑞利谱线；
- 测量速度快。

## 拉曼光谱的优点

- 适合水体系的研究（水的拉曼散射极其微弱），尤其对生物样品和无机物的研究较红外吸收光谱更方便。
- 拉曼光谱低波数方向的测定范围宽，有利于提供重原子的振动信息。

- **Raman**光谱谱峰清晰尖锐，更适合定量研究。尤其是共振**Raman**光谱，灵敏度高，检出限可到 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ 。
- 所需样品量少，且检测是非破坏性的。
- 由于共振**Raman**光谱中谱线的增强是选择性的，可用于研究发色基团的局部结构特征。



## 拉曼光谱的缺点

- 目前缺乏一些标准图谱，具体应用受到限制。
- 对极化率很低硅酸盐矿物，拉曼效应很弱。
- 拉曼光谱研究高分子样品的最大缺点是荧光干扰。

由于拉曼散射光极弱，所以一旦样品或杂质产生荧光，拉曼光谱就会被荧光所淹没。

## 常用抑制或消除荧光的方法有以下几种：

- 纯化样品；
- 强激光长时间照射样品；
- 加荧光淬灭剂：硝基苯、KBr、AgI等；
- 利用脉冲激光光源：用脉冲激光照射样品，在 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ S内产生拉曼散射光，而荧光在 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ S后才出现；
- 改变激发光的波长，以避免荧光干扰；
- 不同的激发光拉曼谱带的相对位移是不变的，荧光则不然，对于不同的激发光，荧光的相对位移是不同的。

## 拉曼光谱的应用

- 高分子材料、天然及合成橡胶、有机化合物的研究；  
如结晶度、立构性、分子取向、分子结构等；
- 生物化学及生物领域研究；  
如蛋白质的二级结构，DNA结构研究，酶、蛋白及药物与DNA相互作用研究等；
- 无机化合物研究；  
拉曼光谱非常适合无机化合物、配合物、生物无机化合物及金属有机物的研究；
- 催化剂的表征

由于Raman信号弱，仪器价格较贵，激光Raman光谱法在定量分析中不占太大优势，直到共振Raman光谱法和表面增强Raman光谱法出现。

与荧光光谱类似，Raman散射光强度与活性成分的浓度成正比。据此，可利用Raman光谱进行定量分析。

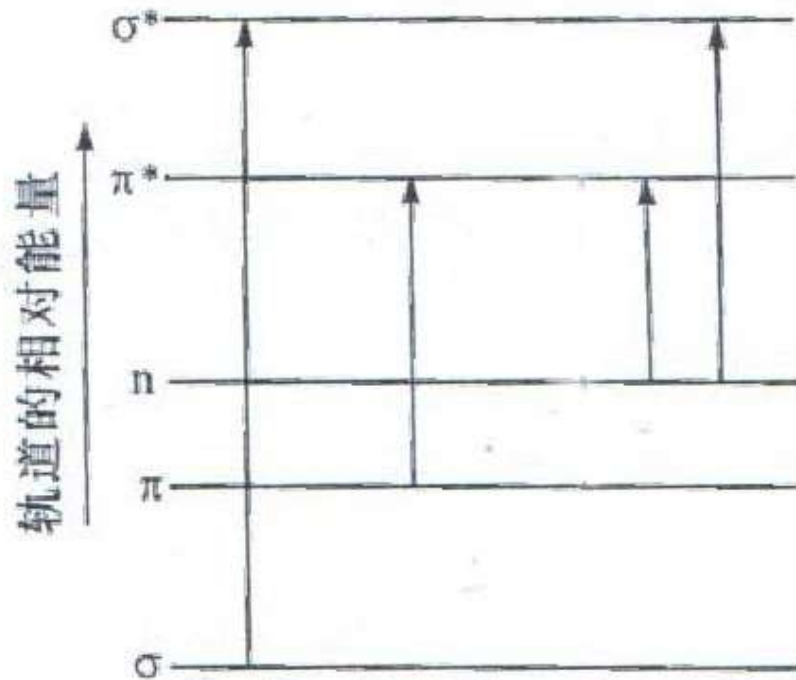
## 紫外-可见光谱

紫外-可见光谱（Ultraviolet and Visible Spectroscopy, UV-Vis）是分子吸收能量激发价电子或外层电子跃迁而产生的电子光谱；可以辅助确定化合物的结构和表征化合物的性质；其波长范围为10~800 nm。



可见光区（400~800 nm）：有色物质在此区段有吸收；  
近紫外区（200~400 nm）：芳香族化合物或具有共轭体系的物质在此区域有吸收；  
远紫外区/真空紫外区（10~200 nm）：空气中的O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和水蒸气在此区域有吸收，对测定有干扰，需要在真空条件下测定。

## 电子跃迁的类型



跃迁所需能量  $\Delta E$  顺序为:  $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  : 跃迁能量大, 真空紫外区(< 150 nm), 多为饱和烃。  
 $n \rightarrow \sigma^*$  : 吸收波长在150~250 nm范围, 含有未共用电子对原子的饱和烃衍生物, 摩尔吸光系数比较小。

$\pi \rightarrow \pi^*$  : 不饱和烃、共轭烯烃和芳香烃易发生此类跃迁。  
吸收波长大多在紫外区, 摩尔吸光系数比较高。

$n \rightarrow \pi^*$  : 跃迁能量低 (>200 nm), 摩尔吸光系数很小。

对于一个非共轭体系来说，所有可能的跃迁中，只有  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁的能量足够小，相应的吸收光波长在 200~800 nm 范围内，其它跃迁能量都太大，吸收光波长均在 200 nm 以下，无法观察到紫外光谱。对于共轭体系的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁可以落在近紫外区。

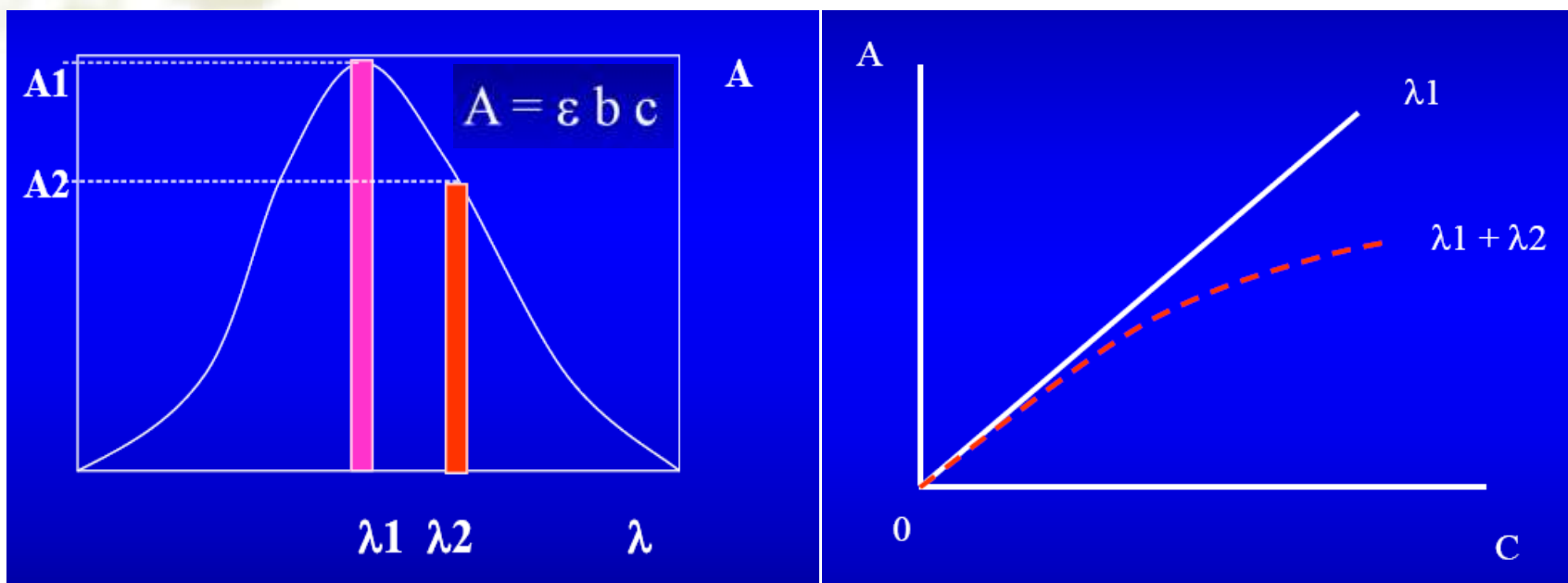
在紫外光谱分析中，谱带分为四种类型。

- **R带**： $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带，吸收波长较长，但强度较弱， $\epsilon < 100$ 。
- **K带**： $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带，波长比R带小，但吸收强度很大， $\epsilon > 10^4$ 。
- **B带和E带**：苯环或其它芳香族化合物 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带。 B带的吸收强度中等， $\epsilon \geq 10^2$ ，在非极性溶剂中会产生精细结构；E带源自苯环共轭体系的强吸收， $\epsilon \geq 10^3$ ，但是吸收峰位于200 nm以下，一般不作为观测对象。



## 定量分析：朗伯-比耳定律。

一定波长处被测定物质的吸光度与其浓度呈线性关系。



偏离线性的原因：

(1) 样品浓度过高；(2) 溶液中粒子的散射；(3) 入射光的非单色性。

朗伯-比尔定律适宜于单色光和一定的低浓度范围的真溶液，随浓度的升高会逐渐偏离线性关系。另外，吸光度具有加和性，可以进行多组分测定。

紫外吸收中的最大吸收波长位置及摩尔吸光系数，表示为：

$$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 204\text{nm}(\epsilon 1120)$$

样品在乙醇溶剂中，最大吸收波长为204 nm，摩尔吸光系数为1120。

## 常用术语

- 生色团：指分子中能吸收紫外或可见光的基团，它实际上是一些具有不饱和键和含有孤对电子的基团。

生色团	示例	溶剂	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\varepsilon$	跃迁类型
烯	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	正庚烷	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
炔	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	正庚烷	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
羰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	正己烷	199	2000	—
			225	190	—
			189	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	19	$n \rightarrow \pi^*$
羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	正己烷	180	大	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
		乙醇	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
酰胺基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array}$	水	214	90	$n \rightarrow \pi^*$
偶氮基	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	乙醇	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
硝基	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	异辛烷	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
亚硝基	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	乙醚	300	100	—
硝酸酯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	二氧杂环己烷	995	20	$n \rightarrow \pi^*$
			270	12	$n \rightarrow \pi^*$

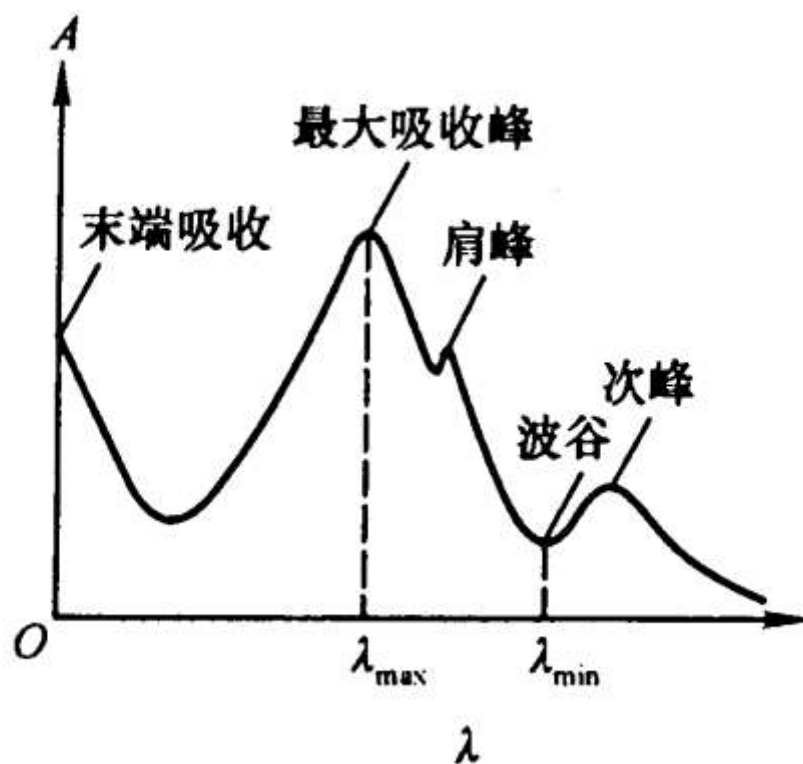
- 助色团：本身不产生吸收峰，但与生色团相连时，能使生色团的吸收峰向长波方向移动，且使其吸收强度增强的基团。助色基团由含有孤对电子的元素组成。
- 红移和蓝移：因取代基的变更或溶剂的改变，使吸收带的最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 向长波方向移动称为红移，向短波方向移动称为蓝移。

- 增色效应和减色效应

增色效应：能使紫外吸收带增强，即摩尔吸收系数增大的现象。

减色效应：能使紫外吸收带减弱，即摩尔吸收系数减小的现象。

## 紫外光谱图



末端吸收：判断溶剂的透明界限

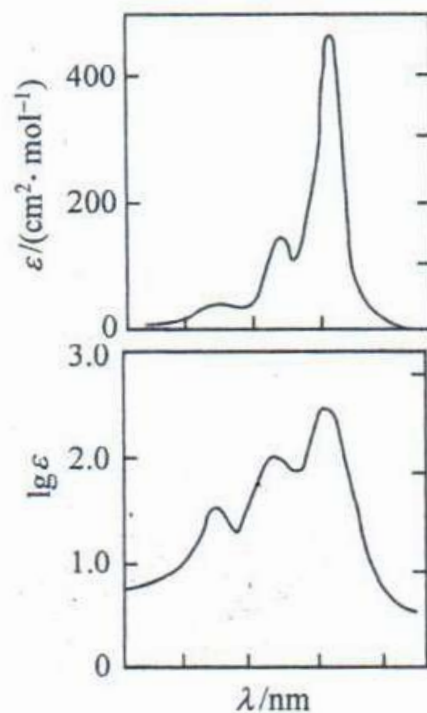
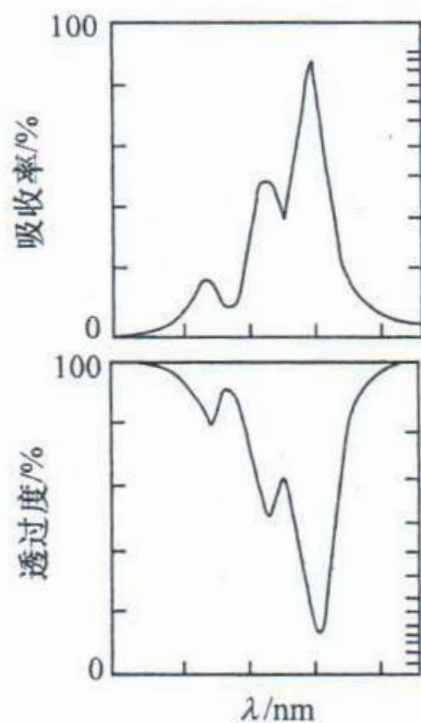


当光的波长减小到一定数值时，溶剂会对它产生强烈的吸收（即溶剂不透明），这就是所谓的“端吸收”，样品的吸收带应处于溶剂的透明范围。透明范围的最短波长称透明界限。

### 常用溶剂的透明界限

溶剂	透明界限(nm)	溶剂	透明界限(nm)	溶剂	透明界限(nm)
水	190	环己烷	205	1,4-二氧六环	215
乙腈	190	95%乙醇	205	三甲基磷酸酯	215
正己烷	200	甲醇	205	氯仿	245
异辛烷	200	乙醚	215		

$$\epsilon = \frac{A}{(cL)}$$

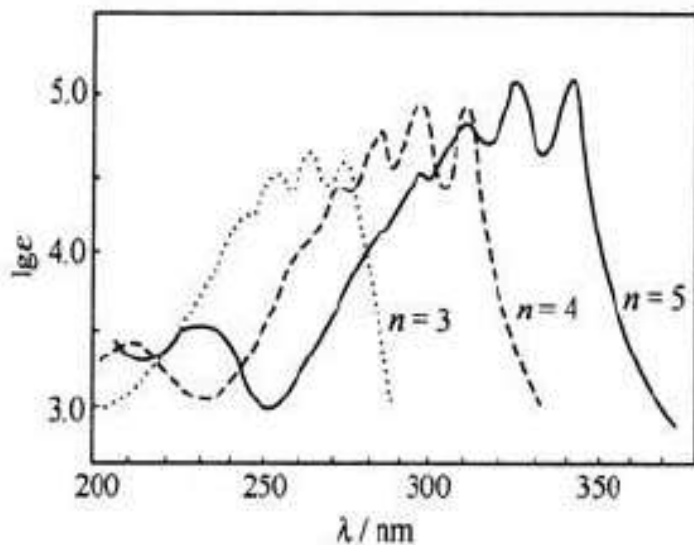


$$\lg \epsilon = \lg A - \lg(cL)$$

紫外吸收曲线的各种表示方法

## 影响紫外-可见吸收光谱的因素

- 共轭效应：共轭体系形成大 $\pi$ 键，各能级间能量差减小，跃迁所需能量也相应减小，共轭效应使吸收波长产生红移。共轭不饱和键越多，红移越明显，同时吸收强度也加强。



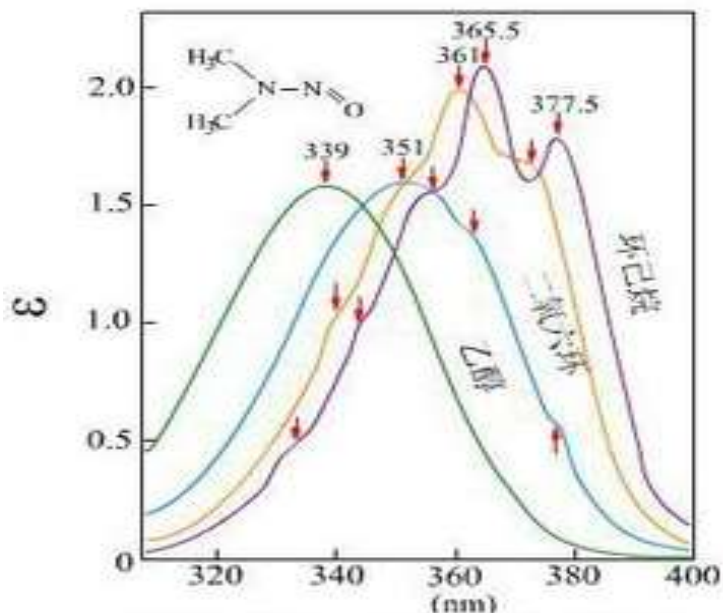
- 立体效应：影响键的共平面性，从而影响共轭性。

空间位阻：共轭体系处于同一平面时才能达到有效的共轭，否则共轭程度降低， $\lambda_{\max}$  减小。

顺反异构：反式异构体空间位阻较小，能有效共轭， $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁能量较小， $\lambda_{\max}$  位于长波端，吸收强度也较大。

跨环效应：在环状体系中，分子中非共轭的两个发色团因为空间位置上的接近，发生轨道间的交盖作用，使得吸收带向长波移动，同时吸光强度增强。

- 溶剂效应：溶剂化限制了溶质分子的自由转动，使转动光谱表现不出来。溶剂极性越大，溶剂与溶质分子间产生的相互作用越强，溶质分子的振动越受限制，由振动引起的精细结构损失越多。



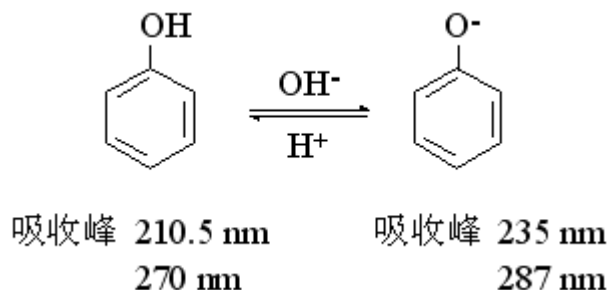
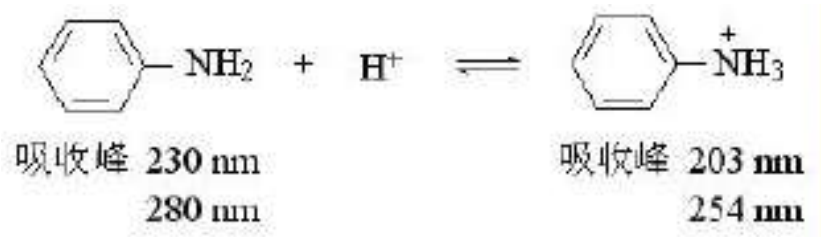
N-亚硝基二甲胺在不同溶剂中的紫外光谱



溶剂极性对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁谱带有影响。当溶剂极性增大时，由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带发生红移， $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带发生蓝移。



## pH值的影响:



对于两性物质，溶剂pH值对UV光谱的影响很大。例如酚类化合物和苯胺类化合物，由于在酸性、碱性溶液中的解离情况不同，导致吸收光谱不同。

## 紫外-可见分光光度计

仪器的基本构造：

紫外-可见分光光度计由光源、单色器、吸收池、检测器和信号指示系统五个部分构成。

仪器类型：

紫外-可见分光光度计主要有以下几种类型：单光束分光光度计、双光束分光光度计、双波长分光光度计和多通道分光光度计。

## 紫外-可见吸收光谱法的应用

灵敏度高：可测定 $10^{-7}$ - $10^{-4}$  g·mL<sup>-1</sup>的微量组分；

准确度较高：相对误差一般在1~5%之内；

仪器价格较低，操作简便、快速。

## 高分子单体纯度的检测：

涤纶的单体对苯二甲酸二甲酯(DMT)常混有间位和邻位异构体，对苯二甲酸二甲酯在286 nm有特征吸收( $\epsilon=1680$ )，若含有其它两种组分， $\epsilon$ 值成比例降低。通过测定未知物的 $\epsilon$ 值，可计算出DMT的含量。（甲醇为溶剂）

$$\text{DMT含量} = \epsilon_{\text{未}} / \epsilon_{\text{纯}} \times 100\%$$

## 如何从光谱变化的现象看到本质？

- 左右变化——红移/蓝移

- 价电子类型不同。
- 分子的空间位阻不同。
- 溶剂的影响。

### 溶剂的选择：

- 尽量选用非极性溶剂或低极性溶剂；
- 溶剂能很好地溶解被测物，且形成的溶液具有良好的化学和光化学稳定性；
- 溶剂在样品的吸收光谱区无明显吸收。

- 上下变化——峰的相对强弱的变化

一种化合物可能拥有多个吸收峰，基于峰相对强弱变化可以推测化合物的相关性质。

影响 UV 图谱的因素本质上都影响价电子跃迁。分析光谱峰的左右移动（红移/蓝移），峰的上下（高度）变化，可以得到分子自身结构和分子与分子间相互作用的信息。