

# 激光拉曼光谱

## 一、引言

拉曼散射光谱是研究物质结构的一个强有力的工具。早在 1923 年,史梅耳(A. Smekal)从理论上预言,当频率为 $\nu_0$ 的单色光入射到物质以后,物质中的分子会对入射光产生散射,散射光的频率为 $\nu_0 \pm \Delta\nu$ 。1928 年,印度的物理学家拉曼(C.V.Raman)和克利希南(K. S. Krishnan)在研究液体苯的散射光谱时,从实验上发现了这种散射,因而称为拉曼散射或拉曼效应。几乎与此同时苏联物理学家兰斯别尔格(G.Landsberg)和曼杰尔斯达姆(L.Mandelstamm)也在晶体石英样品中观察到了类似现象。这种新的散射谱线与散射体中分子的振动和转动,或晶格的振动等有关,为研究分子结构提供了一种重要手段,引起了人们极大的兴趣,拉曼也因此荣获 1930 年诺贝尔物理学奖。当单色光

(当时用高压汞弧灯的绿线)作用于苯这类液体样品时,在频率不变的瑞利(Rayleigh)散射线两侧对称地分布着若干条很弱的谱线,它们的频移等于样品分子红外振动谱线频率而与入射光频率无关。低频一侧的谱线叫斯托克斯(Stokes)线,高频一侧的则称为反斯托克斯(Stokes)线。Stokes 线总比反 Stokes 线强。图 1 给出了四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )的拉曼光谱。

拉曼效应是单色光与分子或晶体物质作用时产生的一种非弹性散射现象。以分子为例,拉曼线的数目、频移值大小和谱线强度直接与样品的振动和转动能级有关,而且从拉曼线的线宽测量还可提供有关能级寿命的信息,因此,利用拉曼散射光谱可以研究分子中原子的空间排列和相互作用。

分子拉曼散射光谱是由于分子感应偶极矩变化引起的,而分子的红外光谱是由于分子固有偶极矩变化引起的。作为分析手段,两者不尽相同、各有特色。拉曼散射光谱的优点是可以在可见光区进行研究。但是由于单色光源强度不够,而拉曼散射光能量太弱(约为瑞利线的  $10^{-6} \sim 10^{-8}$ ),摄谱需要很长时间。所以拉曼光谱技术在经过本世纪 20 年代末 30 年代的一段活跃发展之后曾大大落后于红外光谱技术。

60 年代激光问世。由于它的极高的单色亮度,很快被用到拉曼光谱中作为激发光源。它产生的拉曼谱线极强,再加上采用双联单色仪和三联单色仪等分光系统大大抑制了背景噪声,并运用发展了的弱信号检测技术,导致了拉曼光谱学的复兴。另一方面,仍然基于新激光技术在拉曼光谱学中的使用,发展了共振拉曼、受激拉曼散射和相干反 Stokes 拉曼散射等新的实验技术和手段,不仅进一步提高了分析灵敏度而且还开辟了一些新的研究领域。

本实验将用半导体激光器泵浦的  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  晶体并倍频后得到的 532nm 激光作为激发光源研究液体样品  $\text{CCl}_4$  分子的拉曼光谱。

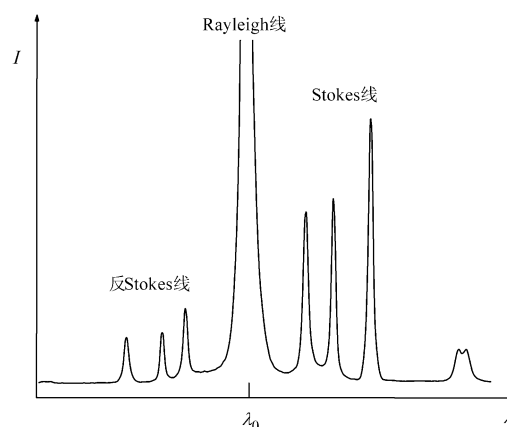


图 1 四氯化碳的拉曼光谱

## 二、实验原理

### (一) 拉曼光谱及其偏振特性

本实验仅考虑分子振动所引起的拉曼光谱。首先介绍一下分子的振动机制,然后再说明分子振动与拉曼散射谱线的关系。

#### 1. 分子的振动

由  $N$  个原子组成的分子具有  $3N$  个自由度。在描述分子运动时,通常分解为分子质心的平动,分子整体的转动,以及各原子在其平衡点附近振动。由于分子质心有 3 个平移运动自由度,非线型分子或线型分子分别有 3 个或 2 个转动自由度,因此,其余  $(3N-6)$  或  $(3N-5)$  个自由度是描述分子中的原子振动的。以下仅考虑非线型分子。

分子内原子的振动通常表现为分子键的伸缩和摆动,用普通笛卡尔坐标描述一个多原子

分子的振动时，每一个原子都沿着盘旋而曲折的曲线作极为复杂的运动，使得整个分子的振动情况显得非常复杂。但是，总可以根据运动的分解和叠加原理把分子的这种复杂振动分解为  $(3N-6)$  种独立的振动，这种独立运动称为“简正振动”。可以通过  $\text{H}_2\text{O}$  分子的实例来说明。一个  $\text{H}_2\text{O}$  分子具有  $(3N-6)=3 \times 3 - 6 = 3$  个振动自由度。整个分子的复杂振动可以分解为图 2 所示的 3 种简单的振动。在每种振动中，组成分子的每个原子都沿着箭头所示方向往复运动，并被简化为简谐振动，它们的振动频率和位相都相同，但是具有不同的振幅，这种振动就是所谓“简正振动”。不同的简正振动具有不同的“简正频率”。整个  $\text{H}_2\text{O}$  分子的复杂振动可以认为是这三种简正振动的叠加。（关于简正振动的详细说明可见参考书）

可以用“简正坐标”描述简正振动。一个简正坐标对应于一种频率的简正振动， $(3N-6)$  种简正振动的简正坐标为

$$(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_{3N-6}).$$

每个简正坐标  $q_i$  都以它所对应的简正频率  $\omega_i$  振动着，亦即：

$$q_i = Q_i \cos(\omega_i t + \varphi_i), i = 1, 2, \dots, 3N-6 \quad (1)$$

式中  $Q_i$  是振幅， $\varphi_i$  是振动的初位相。对图 2-4-2 所示的三种简正振动来说，应该有三个相应的简正坐标：

$$\begin{aligned} q_1 &= Q_1 \cos(\omega_1 t + \varphi_1) \\ q_2 &= Q_2 \cos(\omega_2 t + \varphi_2) \\ q_3 &= Q_3 \cos(\omega_3 t + \varphi_3) \end{aligned}$$

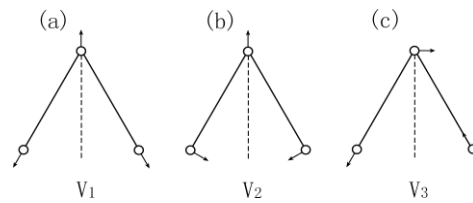


图 2 水分子的振动方式

用这三个简正坐标就可以描述整个水分子的复杂振动。

应该注意，简正坐标和一般的空间参量坐标是不同的，它是一种“振动坐标”，引入简正坐标就意味着用一套独立振动的谐振子来描述系统复杂的耦合振动。

## 2. 分子的拉曼散射光谱

对于振幅矢量为  $\mathbf{E}_0$ ，角频率为  $\omega_0$  的入射光，电场  $\mathbf{E}$  可以表示为：

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t), \quad (2)$$

分子受到该入射光电场作用时，将感应产生电偶极矩  $\mathbf{P}$ ，一级近似下， $\mathbf{P}$  与  $\mathbf{E}$  的关系可写成：

$$\mathbf{P} = \mathbf{A}\mathbf{E}. \quad (3)$$

大多数情况下， $\mathbf{P}$  与  $\mathbf{E}$  不在一个方向上，(3) 式中，

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (4)$$

是一个二阶张量，称为极化率张量，它与分子结构及其对称性有关，通常可以用极化率椭球描述。当分子振动时，随着原子核之间相对位置的变化，分子的极化率也会发生变化。因此，分子的极化率张量  $\mathbf{A}$  是描述分子振动的简正坐标的函数：

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_{(3N-6)}) \quad (5)$$

根据泰勒定理将  $\mathbf{A}$  在平衡位置附近展开，分量  $\alpha_{ij}$  的展开式为：

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_{k=1}^{(3N-6)} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 q_k q_l + \dots, \quad (6)$$

式中的  $(\alpha_{ij})_0$  表示分子处于平衡位置时的该极化率分量的值， $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0$  表示极化率分量  $\alpha_{ij}$  受

频率为  $\omega_k$  的简正振动影响的大小，右下角的角标“0”是指当分子在平衡位置时的偏微商值，

求和遍及所有简正振动。考虑式 (1)、式 (6)，可得极化率张量

$$\begin{aligned} \mathbf{A} = & \mathbf{A}_0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial q_k} \right)_0 Q_k \cos(\omega_k t + \varphi_k) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 Q_k Q_l \cos(\omega_k t + \varphi_k) \cos(\omega_l t + \varphi_l) + \dots, \end{aligned} \quad (7)$$

由(7)式可知，对于不同频率的简正振动来说，分子的极化率将发生不同的变化。光的拉曼散射就是由于分子的极化率的变化所引起的。

联立(2)、(3)和(7)式可得到分子的偶极矩随时间变化的情况：

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{E} \\ &= \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t + \sum_{k=1}^{(3N-6)} \left( \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial q_k} \right)_0 Q_k \cos(\omega_k t + \varphi_k) \cos(\omega_0 t) \cdot \mathbf{E}_0 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 Q_k Q_l \{\dots\} \cdot \mathbf{E}_0 + \dots \\ &= \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{(3N-6)} \left( \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial q_k} \right)_0 Q_k \cos[(\omega_0 \pm \omega_k)t \pm \varphi_k] \cdot \mathbf{E}_0 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 Q_k Q_l \{\dots\} \cdot \mathbf{E}_0 + \dots, \end{aligned} \quad (8)$$

此式表明，分子偶极矩的振动是一系列不同频率的振动的组合。

等号右侧第一项为： $\mathbf{A}_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ ，表明存在频率为 $\omega_0$ 的偶极矩振动，从而将产生相应频率的光辐射。因此第一项表示，散射光中存在着与入射光频率 $\omega_0$ 相同的光辐射，通常称之为瑞利散射光。

第二项中的振动因子  $\cos[(\omega_0 \pm \omega_k)t \pm \varphi_k]$  表明，在分子的散射光中还存在频率与入射光不同，大小为 $\omega_0 \pm \omega_k$ 的光辐射，即其频率不但与入射光的频率 $\omega_0$ 有关，而且受散射分子的简正振动频率 $\omega_k$ 的影响。这种散射光就是拉曼散射光。该项中的求和号  $\sum_{k=1}^{(3N-6)}$  表明，拉曼散射光一共可以有对称的  $(3N-6)$ 种频率，即： $\omega_0 \pm \omega_1, \omega_0 \pm \omega_2, \dots, \omega_0 \pm \omega_k, \dots, \omega_0 \pm \omega_{3N-6}$ 。

但频率项前的因子  $\left( \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial q_k} \right)_0$  表明，频率为 $\omega_0 \pm \omega_k$ 的拉曼散射光是否存在取决于极化率张量各

分量 $\alpha_{ij}$ 对 $q_k$ 的偏微商是否全为零。只要有一个分量的偏微商不为零： $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0$ ，也就是

说，只要频率为 $\omega_k$ 的简正振动使分子极化率的一个分量发生了变化，就有频率为 $\omega_0 \pm \omega_k$ 的拉曼散射光出现。如果对极化率张量的所有分量都有： $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 = 0$ ，即频率为 $\omega_k$ 的简正振

动不影响分子的极化率，这时就不出现频率为 $\omega_0 \pm \omega_k$ 的拉曼散射光。因此，公式的第二项给出一个重要的结论：“拉曼散射光谱是与能引起极化率发生变化的分子振动相对应的”。此

外，由于偏微商  $\left( \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial q_k} \right)_0$  对不同的简正振动有不同的值，因此，不同的拉曼线将具有不同的

方向和偏振特性。

第三项  $\sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 Q_k Q_l \{\dots\} \cdot \mathbf{E}_0$  以及它在以后的各高次项都是与分子振动的泛音频

率( $2\omega_k$ ,  $3\omega_k$ , ...)和组合频( $\omega_k + \omega_l$ )相关的拉曼散射项, 强度极弱, 以致很难在一般条件下的拉曼散射光谱中显示出来。因此, 在一般情况下, 可不予考虑。

综上所述, 可得以下几个结论:

(1) 由  $N$  个原子组成的分子, 它的振动可分解为  $(3N-6)$  种简正振动。

(2) 当频率为  $\omega_0$  的光被分子散射时, 可能产生与分子固有简正振动频率( $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_k, \dots, \omega_{3N-6}$ )相对应的一系列频率为( $\omega_0 \pm \omega_1$ ), ( $\omega_0 \pm \omega_2$ ), ..., ( $\omega_0 \pm \omega_k$ ), ..., ( $\omega_0 \pm \omega_{3N-6}$ ) 的拉曼散射谱线。

(3) 只有那些能引起分子极化率变化的简正振动, 才产生相应的拉曼散射线。

以上拉曼散射的经典模型很好地解释了拉曼散射产生的机制、散射线多少和频移的大小等, 但还不够完善。比如, 它完全不能解释 Stokes 线的散射强度总是比反 Stokes 线强的现象。运用量子力学的知识可以对拉曼散射现象的经典模型加以补充和完善, 这被称为半经典解释。

运用量子力学知识能够弥补经典模型中对拉曼散射现象解释的不足。量子理论中, 频率为  $\omega_0$  的单色光, 可看作是能量  $\hbar\omega_0$  的光子, 而光的散射是由于入射光子和散射物分子发生碰撞以后, 改变传播方向而形成的。

这种碰撞如果是弹性的, 则二者不交换能量, 光子只改变运动方向而频率和能量都没有改变, 这就是瑞利散射。当光子和分子发生非弹性碰撞时, 光子不仅改变运动方向, 而且和物质分子有能量交换, 这个过程又可以看作是入射光子的湮灭和另一个不同能量散射光子的产生, 与此同时分子能量状态发生了跃迁, 这种非弹性碰撞过程导致拉曼散射光产生。

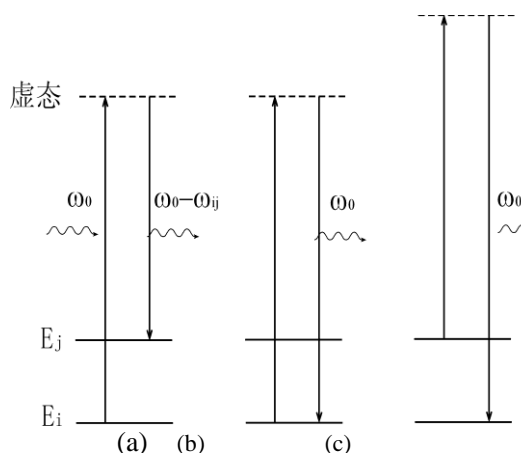


图3 光散射的半经典解释示意图

图3是光散射机制半经典解释的一个形象表述, 可进一步说明瑞利散射和拉曼散射过程, 图中  $E_i$ 、 $E_j$  表示分子的两个振动能级, 而虚线表示的不是分子可能的能量状态, 只是用以表示入射光子和散射光子的能量。

处于初态  $E_i$  (或  $E_j$ ) 的分子与频率为  $\omega_0$  的入射光子发生碰撞, 分子经受激虚态回到末态  $E_j$  (或  $E_i$ ), 同时辐射频率为  $\omega$  的散射光。如果初、末态为同一能级, 即光子和物质分子发生的碰撞为弹性碰撞, 产生的散射为瑞利散射, 出射光子频率依然为  $\omega_0$  (图3b)。如果初、末态能级不相同, 产生的散射为拉曼散射: 当初态能级  $E_i$  低于末态能级  $E_j$  时产生 Stokes 拉曼散射, 出射光子频率为  $\omega_0 - \omega_{ij}$  (图3a), 其中  $\omega_{ij} = (E_j - E_i)/\hbar$ ; 而初态能级  $E_j$  高于末态能级  $E_i$  时产生反 Stokes 拉曼散射, 出射光子频率为  $\omega_0 + \omega_{ij}$  (图3c)。

需要强调的是, 图中虚线表示的能级, 即所谓虚态, 并不对应着散射体系的任何许可能级或状态, 而仅用来描述入射光子和散射光子的能量。也就是说, 虚态的位置可以是任意的。因此, 在拉曼散射中入射光子的频率不受待测体系能级分布的限制, 可以根据实验室的具体情况选择方便的激光源。

从图中还可以看出散射光相对入射光频率的改变取决于物质分子的能级间距, 也就是说拉曼散射的频移是一定的, 取决于散射物质本身的性质, 而不随入射光频率的变化而变化。

根据统计分布规律, 热平衡时, 分子按玻尔兹曼分布  $N \propto N_0 \exp(-E/kT)$  布居在各能级上, 其中  $k$  为玻尔兹曼常数, 即较高能级上的分子数比低能级上的分子数要少, 这就很好解释了拉曼散射中相对入射光频率增加的反 Stokes 谱线比频率减小的 Stokes 强度小的现象。同时也可以看出, 随温度的升高, 反 Stokes 谱线将增强。

最后, 我们对作为检测分子结构常用手段的红外吸收光谱和拉曼光谱做一个对比说明。这两种实验现象虽然都是入射光与分子相互作用的结果, 但发生的机制不同, 所遵循的选择定则也不同。红外吸收光谱是由分子的固有电偶极矩的变化引起的, 其吸收强度正比于电偶极跃迁矩阵元的平方, 可参与红外吸收过程的那些简正振动模被称为是红外活性的。而拉曼

光谱（不包括瑞利散射）是由分子的感应电偶极矩的变化引起的，强度正比于极化率张量矩阵元对简正坐标偏微商平方，使极化率张量矩阵元的偏微商不为零的那些简正振动模被称为是拉曼活性的，并且，根据分子的对称性可以确定哪些简正振动模具有拉曼活性。所以，这两种光谱可以相互补充，从而获得更全面的物质结构的信息。

### 3. 拉曼散射的退偏度

对于某一取向确定的分子，如果入射光是偏振的，所产生的拉曼散射光也是偏振的，但是散射光的偏振方向与入射光的偏振方向并不一定一致，它们之间的关系可由极化率对该简正振动的偏微商  $\left(\frac{\partial A}{\partial q_k}\right)_0$  的具体形式来确定。实际上，在所测的样品中，尤其是在液态与气

态的介质中，分子的取向是无规则分布的。一般情况下，若入射光为平面偏振光，散射光的偏振方向可能与入射光不同，而且还可能变为非完全偏振的。这一现象称为散射光的“退偏”。散射光的退偏往往与分子结构和振动的对称性有关。因而研究散射光的偏振特性可以提供分子结构和简正振动对称类型的有益信息。

拉曼散射光的偏振性完全取决于极化率张量。高度对称分子的全对称振动，其极化率张量的各分量在空间是球形分布的。当有一束入射光沿  $x$  轴方向照射试样，在  $xz$  平面内偏振的电矢量在  $z$  方向产生一个振荡的诱导电偶极矩，这个振荡偶极矩发射出一束以  $yz$  平面作为偏振面的平面偏振光；而  $xy$  平面内偏振的电场矢量将在  $y$  方向诱导出一个振荡电偶极矩，这个偶极矩在

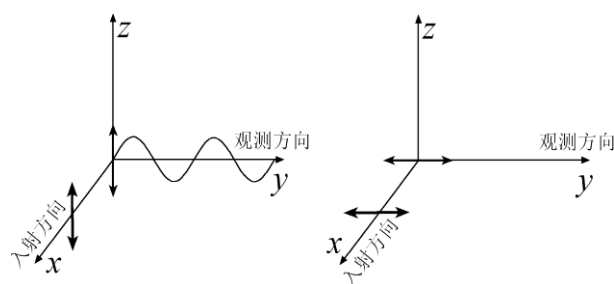


图4 拉曼散射光的偏振性示意图

$y$  方向观测到的散射光为  $z$  偏振的，如图4。可见，即使入射光不是偏振光，在极化率各向同性的情况下，拉曼散射光也将是偏振的。而且，这种偏振性和分子本身的空间取向无关。即使分子在不停地翻滚，如气体和液体中的分子，拉曼散射仍然有确定的偏振性。但是，对于非对称振动分子，极化率张量是一个椭球，这个椭球将随着分子一同翻滚，它的长轴将不断地改变方向。由于极化率椭球的长轴方向在决定诱导偶极矩的方向时起更大的作用，因此振荡的诱导偶极矩也将不断地改变方向。由这样的偶极振荡发射的拉曼散射光就将是去偏振的，即在入射光是平面偏振光的情况下散射光也将是非偏振的。

为了定量描述散射光相对入射光偏振态的改变，引入退偏度的概念。根据实验设置的不同，退偏度可以用不同的公式得出。

定义入射光的传播方向和散射光观测方向构成的平面为散射平面，并据以标记偏振方向。拉曼光谱的测量中，引入符号  $I_s(\theta)$  描述散射光强度， $i$  和  $s$  分别表示入射光和散射光的偏振

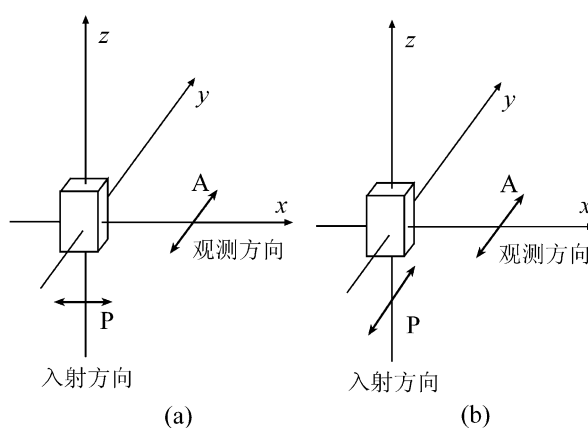


图5 退偏度测量空间配置图示例

方向相对于散射平面的取向，一般有垂直于散射平面（标记为  $\perp$ ）、平行于散射平面（标记为  $\parallel$ ）和自然光（标记为  $n$ ）三种状态； $\theta$  表示散射光观测方向和入射光传播方向的夹角。图5(a)所示例子的散射光强为  $I_{\perp}(\pi/2)$ ，表示入射光的偏振面平行于散射面，散射光偏振面垂直于散射面，在与入射光传播方向垂直的方向测散射光。图5(b)中，散射光强为  $I_{\parallel}$



$\perp$  ( $\pi/2$ ), 表示入射光的偏振面垂直于散射面, 散射光偏振面垂直于散射面, 在与入射光传播方向垂直的方向测散射光。

自然光入射时, **退偏度**  $\rho_n(\theta)$  定义为偏振面平行于散射面的散射光强和偏振面垂直于散射面的散射光强之比:

$$\rho_n(\theta) = \frac{{}^n I_{//}(\theta)}{{}^n I_{\perp}(\theta)}. \quad (9)$$

如果入射光为平面偏振光, 且偏振面垂直或平行于散射面, 定义退偏度  $\rho_{\perp}(\theta)$  或  $\rho_{//}(\theta)$  为:

$$\rho_{\perp}(\theta) = \frac{{}^{\perp} I_{//}(\theta)}{{}^{\perp} I_{\perp}(\theta)}, \quad (10)$$

实验中也可以观测某一个特定方向偏振的散射光强, 如图5所示, 通过改变入射光的偏振面来得到退偏度:

$$\rho_s(\theta) = \frac{{}^{//} I_{\perp}(\theta)}{{}^{\perp} I_{\perp}(\theta)} \quad (11)$$

可以看出, 式(10)和式(11)的定义中, 退偏度即为偏振方向垂直和平行于入射光偏振方向的散射光强之比。

退偏度反映了分子结构和振动的对称性。测量退偏度是区分振动对称性的一个有效方法。若散射前后, **偏振方向没有改变, 则退偏度为0**, 表明分子振动是对称的, 此时的散射光是完全偏振的; 如果散射光偏振方向发生变化, 表明分子振动是不对称的, 入射光子与分子相互作用, 使得散射光包含与入射光偏振方向垂直的分量, 成为部分偏振光, 此时退偏度不为零。退偏度的值越小, 分子振动的对称性越高。同一样品不同频率的拉曼光谱具有不同的偏振特性, 因此, 不同频率的拉曼散射光的退偏度可以反映出分子各简正振动的对称性。

## (二) 单光子计数原理

单光子计数方法利用弱光照射下光电倍增管输出离散化的脉冲信号, 通过脉冲放大, 脉冲甄别和数字计数技术, 大大提高弱光检测的信噪比。本实验利用单光子计数技术检测拉曼光谱。

### 1. 单光子计数

光是由光子组成的光子流, 单个光子的能量  $E_p$  与光波频率  $\nu$  的关系是:

$$E_p = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (12)$$

式中  $c$  为真空中的光速,  $h$  为普朗克常数,  $\lambda$  为光波长。光子流量  $R$  可用单位时间内通过的光子数表示; 光流强度是单位时间内通过的光能量, 用光功率  $P$  表示, 单位为  $W$ 。单色光的光功率  $P$  与光子流量  $R$  的关系是:

$$P = RE_p. \quad (13)$$

当光流强度小于  $10^{-16}W$  时通常称为弱光, 此时可见光的光子流量可降到一毫秒内不到一个光子, 因此实验中要完成的将是对单个光子进行检测, 进而得出弱光的光流强度, 这就是单光子计数。

### 2. 光子计数系统

光子计数器的原理方框图如图6所示。图中 ULD 和 LLD 分别代表甄别器的上下阈值, 即

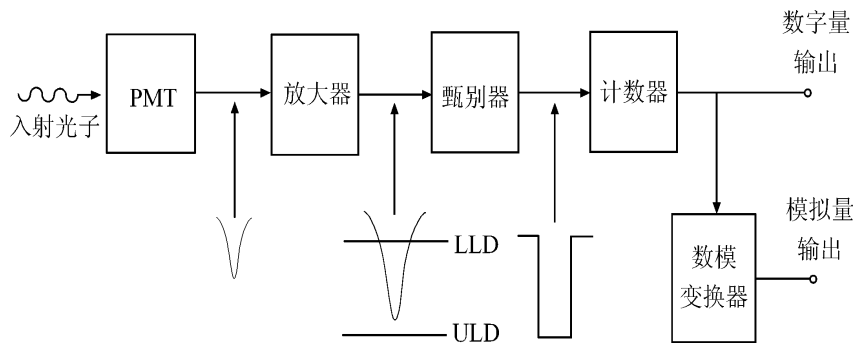


图6 典型的光子计数系统

甄别电平。系统的工作流程是这样的：光子入射到光电倍增管的光阴极上产生光电子；光电子和光阴极的发射热电子经过光电倍增系统的倍增极放大输出；这些输出信号经线性放大器放大并由脉冲甄别器鉴别，取出光信号脉冲，由计数器计数得到数字量输出；最终，由计数器得到的数值与入射光的光子数成正比，这就实现了单光子计数。下面介绍光子计数系统主要部分的工作原理和作用：

(1) 光电倍增管 (PMT)

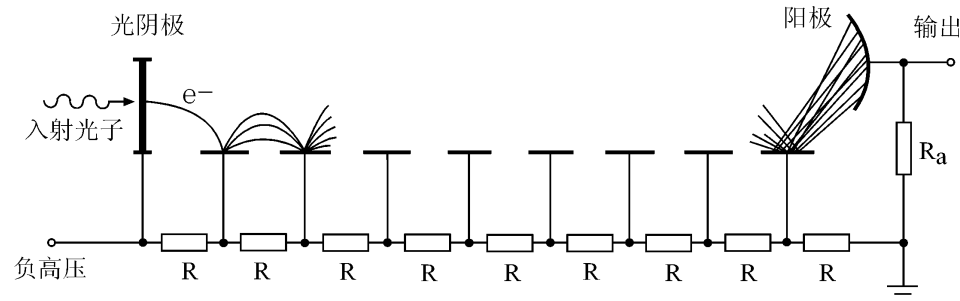


图 7 PMT 的结构示意图

PMT 是一种从紫外到近红外都有极高灵敏度和超快时间响应的真空电子管类光探测器件，用于各种微弱光的测量。PMT 的结构如图 7 所示。当光子入射到 PMT 的光阴极上时，光阴极吸收光子后将发射出一些光电子，光阴极产生的光电子数与入射到阴极上的光子数之比称为量子效率。大多数材料的量子效率都在 30% 以下，也就是说每三个入射光子大约只能记录下一个。光阴极上发射出的电子，经聚焦和加速打到第一倍增极上，将在第一倍增极上“打出”几倍于入射电子数目的二次电子。这些二次电子被加速后打到第二倍增极上，……。接连经过几个或十几个倍增极的增殖作用后，电子数目最高可增加到  $10^8$ 。最后由阳极收集所有的电子，在阳极回路中形成一个电脉冲信号。

在非弱光测量中，由于光子流量较大，测得的 PMT 输出信号为连续信号，而在弱光测量，例如光功率为  $10^{-16}W$  时，光子流量较小，相邻两光子间的时间间隔可达毫秒量级，阳极回路中输出的是一个离散脉冲信号。尽管光信号可以由一连续发光的光源发出的，而光电倍增管输出的电信号却是一个一个无重叠的尖脉冲，光子流量与这些脉冲的平均计数率成正比。只要用计数的方法测出单位时间内的光电子脉冲数，就相当于检测了光的强度。

在弱光条件下，将 PMT 的阳极输出脉冲接到脉冲幅度分析器，例如多道分析器作脉冲高度分布分析，可以得到图 8 所示的光电倍增管输出的脉冲幅度分布曲线，形成这种分布的原因是：

- 1) 光阴极发射的电子，包括光电子和热发射电子，都受到了所有倍增极的增殖。因此它们的幅度大致接近，对应图中幅度较高的单光子峰。
- 2) 各倍增极的热发射电子经受倍增的次数要比光阴极发射的电子经受的少，因此前者在阳极上形成的脉冲幅度要比后者低。对应图中脉冲幅度较小的光电倍增管噪声。
- 3) 各倍增极的倍增系数不是一定值，有一统计分布，大体上遵守泊松分布。因此，脉冲幅度在某个范围内形成一个峰值分布。

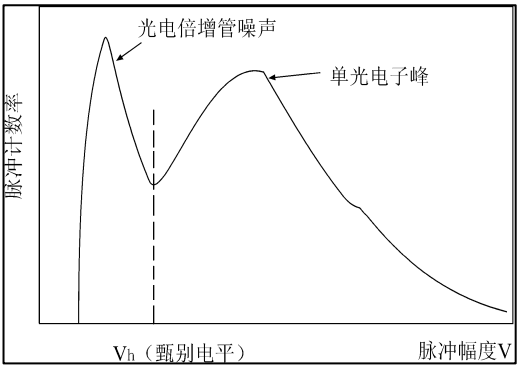


图 8 在弱光条件下 PMT 输出的脉冲幅度曲线

(2) 脉冲高度甄别器

脉冲高度甄别器有连续可调的甄别电平。只有当输入脉冲的幅度大于甄别电平时，甄别器才输出一个有一定幅度和形状的标准脉冲。在用于光子计数时，可以将甄别电平调节到图 3 中的谷点。这时各倍增极所引起热噪声脉冲因小于甄别电平而不能通过，经甄别器后只

有光阴极形成的光电子脉冲和热电子脉冲的输出。所以，如果用脉冲高度甄别器将幅度高于图 3 中谷点的脉冲加以甄别、输出并计数显示，就可以实现高信噪比的单光子计数，大大提高检测灵敏度。

### (3) 放大器和计数器

放大器的作用是将 PMT 阳极回路输出的光电子脉冲(连同其他噪声脉冲)线性地放大。放大器的增益可根据单光电子脉冲的高度和甄别器甄别电平的范围来选定。另外还要求放大器具有较宽的线性动态范围，上升时间 3ns (即通频带宽达 100MHz)，噪声系数小等等。PMT 与放大器的连线应尽量短以减少分布电容，有利于光电脉冲的形成与传输。

计数器(或称为定标器)的作用是将甄别器输出的脉冲累计起来并予以显示。用于光子计数的计数器要满足高计数率的要求，既要能够分别时间间隔为 10ns 的二脉冲，相应的计数率为 100MHz。不过当光子计数器用于微弱光的测量时，它的计数率一般很低。因此采用计数率低于 10MHz 的计数器亦可。这部分还必须有控制计数时间的功能。

## 3. 光子计数器的噪声来源

### (1) 统计噪声

用 PMT 探测光源发射的光子，相邻的光子打到光阴极上的时间间隔是随机的，对于大量粒子的统计结果服从泊松分布。由于这种统计特性，测量到的信号计数中就有一定的不确定度，这种不确定度是一种噪声，称为统计噪声。

### (2) 暗计数

PMT 的光阴极和各倍增极还有热电子发射，即在没有入射光时，还有暗计数。虽然可以用减低管子的工作温度、选用小面积光阴极以及选择最佳的甄别电平使暗计数降到最小，但相对于极微弱的光信号，仍是一个不可忽视的噪声来源。

### (3) 脉冲堆积效应

在任何一个实际的单光子计数系统中，光电倍增管和甄别器的响应时间都不为零，就可能出现脉冲堆积效应。系统的脉冲堆积效应限制了光子计数测量动态范围的上限。

## 三、实验装置

实验装置如图 9 所示，现将其主要部分分述如下：

### 1. 光源

激光是研究拉曼散射的理想光源。它提供了一种高亮度、高单色性，高准直性和高度偏振的光束。实验中常用的激光是功率在几十毫瓦量级的氦氖激光或功率更强的氩离子激光。使用连续运转的可调谐染料激光器可进行共振拉曼光谱的测量。共振拉曼光谱大大提高了拉曼信号的强度，并在一定程度上抑制了在常规拉曼散射中经常出现的背景荧光。我们的实验中使用半导体激光器泵浦的  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  晶体并倍频后得到的波长为 532nm 激光。

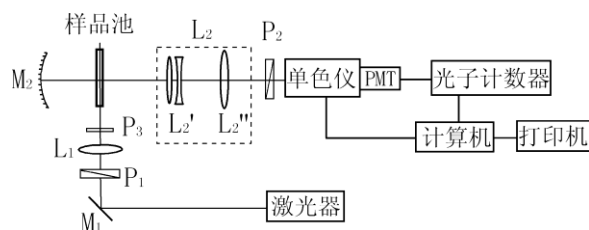


图 9 实验装置示意图

M<sub>1</sub>: 平面反射镜; M<sub>2</sub>: 凹面反射镜; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>: 偏振片;  
P<sub>3</sub>: 半波片; L<sub>1</sub>: 聚光透镜; L<sub>2</sub>: 成像透镜组

### 2. 样品部分及光路调节

实验设置如图 9 所示。拉曼散射的研究对象可以是固体、液体和气体，我们的实验样品是液态  $\text{CCl}_4$  分子，装在玻璃管样品池中。透镜  $L_1$  把激光束聚焦在样品池中心。 $L_2$  是收集拉曼散射光并成像的透镜组，一般选用高质量、相对孔径较大的照相物镜，以便尽可能多地收集拉曼散射光。透镜组  $L_2$  的选择和在光路中的配置还要与单色仪相对孔径匹配，以充分利用所收集的拉曼光和单色仪的最大分辨本领。样品池， $L_1$  和  $L_2$  都放在微调架上，以便精确



地对光和精细地调节光路。凹面镜  $M_2$  的作用是将这个方向的拉曼散射光反射回样品池中心, 从而增强单色仪所收集的拉曼光。样品光路的调节是实验的关键内容, 应认真细致地进行, 否则得不到足够强的拉曼信号。

### 3. 单色仪

用于拉曼散射的单色仪要求有足够大的相对孔径以收集较多的散射光, 有较大的分辨本领和极低的背景杂散光干扰。目前多使用双联甚至三联光栅单色仪, 杂散光的相对强度可被抑制到原来的  $10^{-3} \sim 10^{-7}$ 。

### 4. 拉曼信号检测系统

光电探测元件和电子学技术的发展为检测极弱的拉曼信号提供了有效手段。光电倍增管是常用的探测器。在需要的时候, 为有效降低暗电流引起的干扰, 光电倍增管往往工作在较低温度下, 从而可使干扰噪声降低 1-2 个数量级。探测器输出的信号可馈送给直流放大器, 选频放大器, 锁相放大器或光子计数器进行放大。本实验使用基于光电倍增管的光子计数器处理拉曼散射信号, 该光电倍增管在所研究的光谱范围有极高的灵敏度和较低的噪声, 光子计数器可从背景噪声中提取微弱的光散射信号。

## 四、实验内容

1. 设定光子计数器阈值: 利用主程序域值窗口, 测量暗计数与脉冲幅度的积分曲线, 根据单光子计数原理, 选择阈值。

2. 参照图 9 调节拉曼光谱装置的外光路。

(1) 先不加偏振片和半波片。调节  $M_1$  和样品架的位置, 使入射光束垂直通过样品架的中心。

(2) 细调样品架和样品池的位置, 使激光束处于柱型样品池的轴线上。从各水平方向进行观察, 以确认样品处于最佳的被照射状态。

(3) 反复调节成像透镜  $L_2'$  和  $L_2''$  前后左右的位置和俯仰角, 仔细观察样品在狭缝上的像, 使激光束腰在单色仪狭缝处成像最细最清晰。

(4) 调节凹面镜  $M_2$ , 使被反射的散射光沿激光束腰和在狭缝上的像的中心连线汇聚到样品池中心, 以增加进入单色仪的拉曼散射光强。

(6) 按实验室说明书测量散射光谱。在某一拉曼谱线处定点测量, 再按前面的步骤微调, 使仪器达到最好的状态。

3. 调节单光子计数器的积分时间常数和单色仪的扫描速度, 记录  $CCl_4$  的拉曼光谱。测量拉曼谱线相对瑞利线的位移, 确定  $CCl_4$  分子振动的固有频率

4. 测量  $CCl_4$  分子拉曼谱的偏振特性, 确定各拉曼谱线的退偏度。

(1) 根据公式 (10) 或 (11) 设计实验测量  $CCl_4$  分子拉曼谱的退偏度

(2) 根据实验中测得的退偏度分析  $CCl_4$  分子振动的对称性。

## 五、思考题

1. 与瑞利散射相比, 拉曼光谱的强度和频率分布有什么特点? 拉曼光谱有哪些应用?
2. 如何用经典和量子模型解释拉曼光谱产生的物理机制以及斯托克斯 (Stokes) 线和反斯托克斯 (Stokes) 线的强度分布?
3. 拉曼光谱的偏振特性反映了分子哪些信息? 如何测量拉曼光谱的退偏度?
4. 单光子计数器主要结构和工作原理以及在拉曼光谱测量中的作用是什么?
5. 实验中为什么要调节甄别器的阈值? 如何选择合适的阈值?

## 参考文献

- [1] 周永洽. 分子结构分析. 北京: 化学工业出版社, 1991
- [2] 郎(D.A.Long)著, 顾本源译. 喇曼光谱学. 北京: 科学出版社, 1983
- [3] 褚圣麟. 原子物理学. 北京: 高等教育出版社, 1979