

# 拉曼光谱实验

PB19000132 苗立扬

**摘要：**拉曼光谱（Raman spectra），是一种散射光谱。拉曼光谱分析法是基于印度科学家 C.V. 拉曼（Raman）所发现的拉曼散射效应，对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动方面信息，并应用于分子结构研究的一种分析方法，可以用于物质的鉴别。本次实验中，我们分别学习不同分子拉曼光谱的分布与如何鉴别。我们利用已知的硅单晶矫正拉曼光谱测量仪器，并测量  $\text{CCl}_4$  的拉曼光谱，总结其拉曼光谱特征；我们测量金刚石与碳化硅两种物理性质相似的物质，并结合数据为二者作区分。我们分辨出一号物质为碳化硅，二号物质为金刚石。

**关键词：**拉曼散射、拉曼光谱、物质鉴别、光谱分析

## 1 引言

拉曼散射是单色光与分子或者晶体物质发生非弹性散射的结果。介质分子本身振动或转动造成入射光与介质分子之间交换能量，使得散射光频率发生改变。于是研究拉曼光谱可以有效地研究分子振动能级。拉曼光谱已经称为物质鉴定的有效手段。

其发展历程如下：

- 拉曼散射效应是印度物理学家拉曼（C.V.Raman）于 1928 年首次发现的，本人也因此荣获 1930 年的诺贝尔物理学奖；
- 1928 1940 年，受到广泛的重视，曾是研究分子结构的主要手段。这是因为可见光分光技术和照相感光技术已经发展起来的缘故；
- 1940 1960 年，拉曼光谱的地位一落千丈。主要是因为拉曼效应太弱（约为入射光强的  $10^{-6}$ ），并要求被测样品的体积必须足够大、无色、无尘埃、无荧光等等。所以到 40 年代中期，红外技术的进步和商品化更使拉曼光谱的应用一度衰落；
- 1960 年以后，激光技术的发展使拉曼技术得以复兴。由于激光束的高亮度、方向性和偏振性等优点，成为拉曼光谱的理想光源。随探测

技术的改进和对被测样品要求的降低，目前在物理、化学、医药、工业等各个领域拉曼光谱得到了广泛的应用，越来越受研究者的重视。

研究拉曼散射的光谱，称为拉曼光谱。拉曼光谱是分子或者凝聚态物质的散射光谱。如果光线射向透明物体，光与物体内的粒子发生碰撞时就产生了散射现象。大部分的散射光子与入射光具有相同的频率。具有不同频率的散射光现象就是拉曼散射。

自从把激光引入拉曼光谱仪后，拉曼光谱显示出多方面的优越性，得到迅速发展，形成了一个十分活跃的光谱学分支。特别是新型显微拉曼光谱仪采用先进的滤光技术和高效 CCD 探测器，克服了传统谱仪需要较大功率激光器，灵敏度低等不足，具有检测灵敏度高，时间短，样品无需制备等特点，其应用范围不断扩大，这里只介绍其中的部分应用。

- 物相的分析和表征：  
如金刚石、石墨、微晶石墨、非晶碳等虽然同是 C 元素，但是因其分子结构不同，所以其拉曼光谱完全不同；
- 同位素分析：  
通常碳同位素  $^{13}\text{C}$  富集于  $\text{CHCl}_3$  中，在它的拉曼谱中  $670\text{cm}^{-1}$  的两个峰分属于  $^{12}\text{CHCl}_3$  和  $^{13}\text{CHCl}_3$ ，由它们的强度比  $I_{13}/(I_{12}+I_{13})$

可精确测定样品中  $^{13}\text{C}$  的含量;

- 年代估计:

Bertoluzza 等对 28 个年代在 1750 1940 年之间的工艺玻璃杯进行了拉曼光谱分析, 仅从拉曼峰的位置和强度并不能反映出与样品的年代有什么关系, 但发现  $1080\text{cm}^{-1}$  的拉曼峰的强度与位于高波数的荧光峰强度的比值与年代有关。

- 可以获得有机化合物的各种结构信息等。

## 2 实验原理

### 2.1 拉曼光谱的产生

如果光线射向透明物体, 光和物体内的粒子发生碰撞时就产生了散射现象。大部分的散射光子与构成物体的原子发生的都是弹性散射, 即不存在能量的交换, 和入射光具有相同的频率, 但仍有少部分光子发生非弹性散射, 能量发生改变。具有不同频率的散射光现象就是拉曼散射。

原子物理学告诉我们, 能量的改变量应该正好是原子电子的能级差。因此, 拉曼散射可以揭示原子内部一般的电子能级分布, 故其可以用于物质的鉴别。

拉曼散射是最弱的, 通常小于入射光的  $10^{-6}$ 。

### 2.2 拉曼光谱的特点

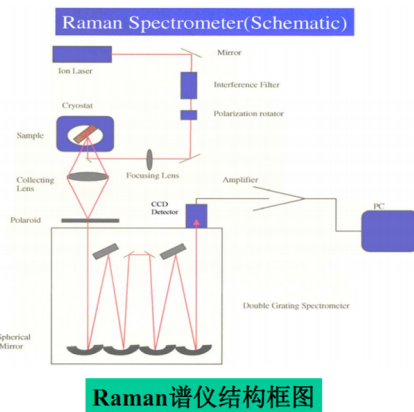
实验得到的拉曼散射光谱图具有以下的特点:

1. 不同物质其拉曼光谱是不同的, 就像人的指纹, 可以用于光谱表征
2. 对同种物质, 拉曼散射的频率差 (拉曼位移) 与入射光频率无关, 只与分子能级结构有关; 因此其作为表征振动-转动能级的特征物理量, 可以称为定性分析与结构的依据。
3. 拉曼散射与分子所处的状态无关
4. 斯托克斯线和反斯托克斯线对称分布于瑞利线两侧, 通常是测 stokes 线

现有的实验技术都要实现尽量增强拉曼光, 抑制其他干扰信号。于是现代实验多采用高强度, 高单色性, 高方向性的激光光源。

## 3 实验仪器与实验步骤

**实验仪器** 本次实验采用的拉曼光谱仪如下:



### 仪器使用注意事项

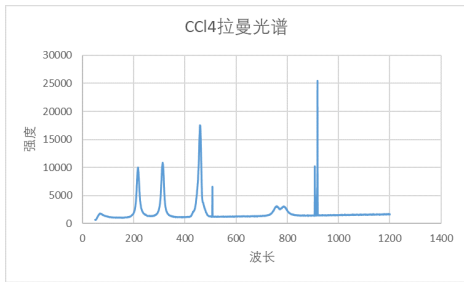
1. 保证使用环境: 具备暗室条件; 无强震动源、无强电磁干扰; 不可受阳光直射。
2. 光学器件表面有灰尘, 不允许接触擦拭, 可用气球小心吹掉。
3. 实验结束, 首先取出样品进行回收或废弃处理。
4. 注意激光器电源开、关机的顺序正好相反。

**实验内容** 1、了解 Raman 测试系统组成及要求。  
2、学习使用拉曼谱仪并测量材料的拉曼光谱。  
3、学习处理分析拉曼光谱数据。

## 4 实验数据分析

### 4.1 测量 $\text{CCl}_4$ 分子的拉曼光谱

实验测得光谱如图:

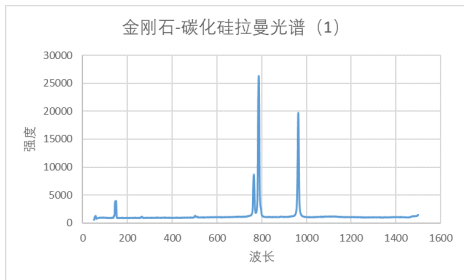


图中有三条尖细的谱线是实验中的噪声，可以忽略不计

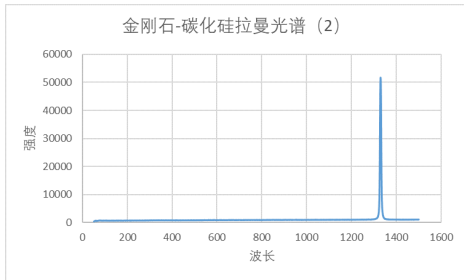
## 4.2 测量金刚石和碳化硅的拉曼光谱，并通过拉曼光谱区分二者

测绘得到的光谱如下：

一号物质：



二号物质：



有关文献指出金刚石与碳化硅的拉曼光谱分别为：

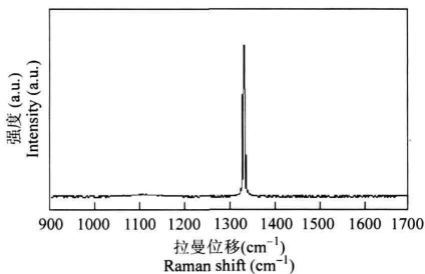


图 1 单晶金刚石的 Raman 谱图

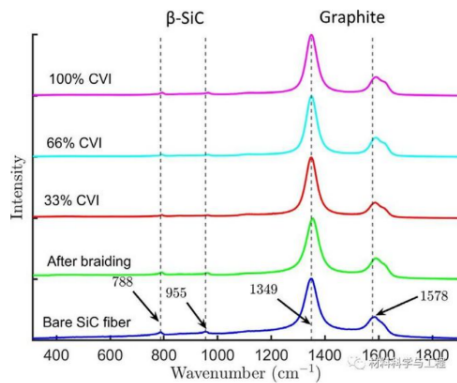


图3 碳化硅纤维在制备过程中各阶段的拉曼光谱

将两张图的峰位信息与峰值波长进行对比，我们可以分辨一号物质为碳化硅，二号物质为金刚石。

## 5 总结

本次实验中，我们学习了拉曼光谱仪的有关操作。我们在利用单晶硅矫正仪器的基础上，测量了  $CCl_4$  的拉曼光谱特征；我们通过测量拉曼光谱，结合有关资料给出的碳化硅与金刚石的光谱，成功区分了这两组物理性质相似的晶体。通过本次实验，我们熟悉了拉曼光谱的特征与如何运用，为以后的生产生活打下坚实基础。

## 6 思考题

1、本实验所用拉曼光谱仪测试的为 **stokes** 部分，如何改变光路设置以能测试 **anti-stokes** 部分？减小采集的光谱的波长。因为 **anti-stokes** 部分频率较高，波长较短。

2、在拉曼光谱测量中有哪些可以改变的参数？测试过程中应注意什么？样品的浓度，激光功率，以及软件中设置的参数（光谱采集时间等）

合适选择积分时间可以更好表示峰位特征。在测量过程中应该注意防止激光照射眼睛，以及减少对仪器的震动，以及对焦的时候要尽可能让光聚焦在样品的剖面上。

3、如何判断测试峰是 **Raman** 信号还是荧光信号还是杂散信号？选择不同激发波长，**Raman** 信

号频移不变波长改变, 荧光信号频移改变波长不变。如果是荧光信号, 则该谱线应该有一定宽度, 如果是杂散信号, 则该谱线会非常尖细。可以通过增加积分时间来区分杂散信号, Raman 峰和荧光峰度随积分时间增加 上升, 杂散信号不会, 甚会在重复测量后消失。

4. 为什么金属没有拉曼信号? 金属原胞中只有 1 个原子, 所以只有声学支没有光学支, 不容易产生极化率的改变, Raman 活性是根据极化率是否改变进行判断的, 因而金属没有 Raman 活性。

5. 金刚石的 Raman 峰大约在  $1333\text{cm}^{-1}$ , 请计算在  $514.5\text{nm}$  和  $632.8\text{nm}$  激光激发下绝对波数? 利用公式计算激光波数, 加入偏移后得到  $514.5\text{nm}$  下对应  $18103.35\text{cm}^{-1}$ ,  $632.8\text{nm}$  下对应  $14469.78\text{cm}^{-1}$ .

## 鸣谢

感谢中国科学技术大学第一教学楼物理实验教学中心提供的器材支持与教师指导

感谢朱庆庆同学和朱彤同学和助教在我有关实验细节上的无私解答与帮助

## References

- [1] 拉曼光谱实验实验 PPT

中国科学技术大学物理实验教学中心 著

- [2] 拉曼光谱实验实验报告

朱庆庆 著

- [3] 拉曼光谱实验实验报告

朱庆庆 著