

激光拉曼光谱

刘肖一¹, 指导教师: 弓文平²

(1. 北京师范大学 物理学系, 北京 100875, 学号: 201611140116; 2. 北京师范大学 物理学系, 北京 100875)

2019年3月8日

摘要: 利用波长 532nm 的激光光源和单光子计数系统, 测定了四氯化碳的拉曼光谱, 得到三对对称的拉曼谱线, 测定的振动频率对应的波数分别为 460.4cm^{-1} , 315.9cm^{-1} 和 217.2cm^{-1} , 与理论值进行了分析比较。利用两个偏振片测定了三条拉曼谱线的退偏度分别为 0.568, 0.679 和 0.05, 分析了误差产生的原因并提出了改进建议。在实验最后进一步探究了单光子计数器原理。

关键词: 拉曼光谱, 退偏度, 单光子计数

1 引言

1928 年, 印度物理学家拉曼 (C.V.Raman) 和克里希南 (K.S.Krishnan) 在笨的散射光谱中观察到当频率为 ν_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, 散射光频率为 $\nu_0 \pm \Delta\nu$, 称为拉曼散射 (Raman Scattering). 后来又在固体中观察到了类似现象。拉曼因此获得 1930 年诺贝尔物理学奖。拉曼光谱表现为在频率不变的瑞利 (Rayleigh) 散射线两侧对称地分布着若干条频移与入射光频率无关的谱线。低频称为 Stokes 线, 高频称为反 Stokes 线。并且前者的强度总比后者强。如图1所示为四氯化碳的拉曼光谱。

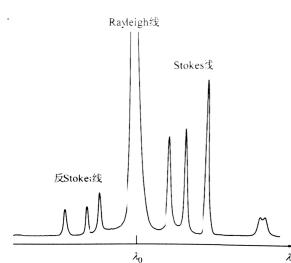


图 1 四氯化碳的拉曼光谱

拉曼线的诸多特征直接与样品的振动和转动能级等有关, 因而拉曼光谱可以用于研究分子中原子的空间排列和相互作用^[1]。但是拉曼散射光的强度较弱, 因而在激光问世之前并没有得到较大规模的应用。60 年代激光问世后, 以其极高的亮度和单色性, 很快被应用到拉曼光谱中作为激发光源, 发展了诸多新的实验技术和手段。

本实验用半导体激光器泵浦的 Nd³⁺:YVO₄ 晶体并倍频后得到的 532nm 激光作为激发光源,

结合单光子计数系统, 测定四氯化碳的拉曼光谱及退偏度, 并对其振动模式进行分析。

2 实验原理

2.1 拉曼散射的经典模型

在此我们只考虑由于分子振动而引起的拉曼光谱。由 N 个原子组成的分子的自由度为 3N, 对于非线性分子, 有 (3N-6) 个自由度 (线性分子为 3N-5) 是描述分子中的原子振动的, 在此我们只考虑非线性分子。分子内原子的振动通常表现为分子键的伸缩和摆动, 可以把复杂的振动分解为 (3N-6) 个独立的简正振动。用 (3N-6) 个以各自对应的简正频率 ω_i 振动的简正坐标描述:

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

简正坐标是一种振动坐标。引入简正坐标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。

分子在光电场的作用下将产生电偶极矩 \vec{P} :

$$\vec{P} = \overleftrightarrow{A} \vec{E} \quad (2)$$

其中

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

是一个二阶张量, 称为极化率张量, 与分子结构及其对称性有关, 通常用极化率椭球描述, 是描述分子振动的简正坐标的函数。

通过计算可知, 对于不同频率的简正振动, 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引起的。

当频率为 ω_0 的光被分子散射时，根据计算，可能产生与分子固有简正振动频率 $\{\omega_i\}$ 相对应的一系列频率为 $\{\omega_0 \pm \omega_i\}$, $i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6$ 的拉曼散射谱线。只有那些能引起分子极化率变化的简正振动才能引起相应的拉曼谱线^[1]。

2.2 拉曼散射的半经典解释

上述经典模型很好地解释了拉曼散射的产生机制、散射线的多少和频移的大小等，但完全不能解释 Stokes 线散射强度比反 Stokes 线强的现象。

量子理论中，频率为 ω_0 的单色光可看作是具有能量 $\hbar\omega_0$ 的光子。光的散射是由于入射光子和散射物分子发生碰撞后改变传播方向而形成的。光子与分子的碰撞可分为两种：

1. 弹性碰撞：光子运动方向发生改变，称为瑞利散射 (Rayleigh scattering)；
2. 非弹性碰撞：光子与分子之间有能量的交换。光子的频率与运动方向均发生改变，与此同时分子能量状态发生跃迁，称为拉曼散射。

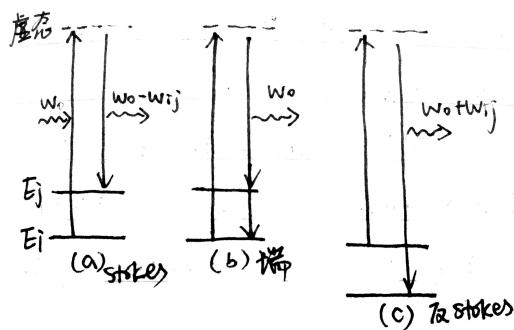


图2 光散射的半经典解释

图2可以帮助我们更好的理解拉曼散射与瑞利散射。其中 E_i, E_j 表示的是分子的两个振动能级。处于某一初态的分子与频率为 ω_0 的光子发生碰撞，经过受激虚态回到另一状态，同时辐射频率为 ω 的散射光。**(a)** 中分子初态能量比末态能量低，于是根据能量守恒，散射光频率为 $\omega = \omega_0 - \omega_{ij}$, $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ ，称为 Stokes 拉曼散射；反之，如**(c)** 所示，如果分子初态能量较高，则散射光子频率为 $\omega = \omega_0 + \omega_{ij}$ ，称为反 Stokes 拉曼散射；如果触摸态能量相同，如图**(b)** 所示，则散射光频率仍为 ω_0 ，对应于瑞利散射。

可见，拉曼散射频移只取决于散射物质分子的能级间距，与入射光频率无关。

考虑热平衡时的 Boltzmann 分布，分子按 $N = N_0 \exp(-E/kT)$ 分布在各能级，可见，处于较高的能级的分子数较少，因而可以解释反 Stokes 线的强度较小的现象。同时可以看出，如果温度升高，反 Stokes 线的强度将增大。

2.3 其他类型的散射与光谱

从上面的分析中可以看出，拉曼散射可以通过光子与材料分子的非弹性碰撞来解释；瑞利散射可以通过二者的弹性碰撞解释。另外还有一种重要的散射是布里渊散射 (Brillouin Scattering)。布里渊散射与拉曼散射都包括光子与散射物质材料之间的非弹性碰撞，但是布里渊散射来源于大尺度下的、低频的声子对光子的散射^[2]。

拉曼光谱是由分子的感应电偶极矩的变化引起的。根据分子的对称性可以确定哪些简正振动模式具有拉曼活性。所以拉曼光谱可以用于测定物质的化学组成和分子结构。红外吸收光谱也是入射光与分子相互作用的结果，但是他们的发生机制与遵循的选择定则均不同。红外吸收光谱是由分子的固有电偶极矩的变化引起的，可以用于研究物质的结构组成和化学键等^[3]。布里渊光谱则可以用于研究物质的弹性性质、弹性张量等^[2]。多种光谱之间的相互补充能够获得更加全面的信息。

2.4 拉曼散射的退偏度

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，而且可能变为完全非偏振的，这一现象称为散射光的退偏，与分子结构和振动的对称性有关^[1]。退偏度用于描述散射光相对入射光偏振态的改变。拉曼散射光的偏振性完全取决于极化率张量。退偏度的值越小则反应分子振动的对称性越高。研究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。

2.5 四氯化碳 (CCl_4) 简介

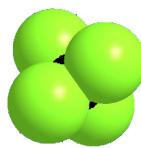


图3 四氯化碳的比例模型

四氯化碳分子呈正四面体形，碳原子位于四面体中心，体积较大的氯原子位于四面体的四个顶点，如图3所示。它的振动模式可以分为四种，

如图4所示^[1]:

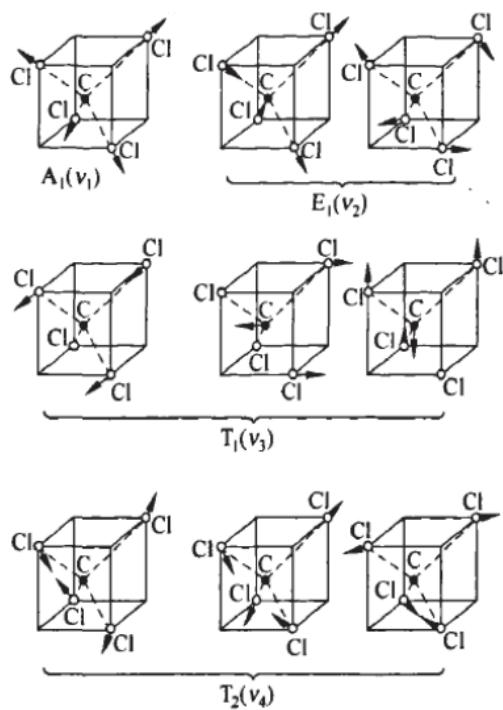


图 4 四氯化碳的振动模式示意图

1. 四个 Cl 原子沿各自与 C 的连线同时向外（内）运动（呼吸式），如图中 A_1 所示，无简并，保持分子对称性，理论退偏度为 0；
2. 四个 Cl 沿垂直于各自与 C 的连线的方向运动并保持重心不变，如图中 E_1 所示，二重简并，理论退偏度 $3/4$ ；
3. C 原子平行于正方形的一边运动，四个 Cl 原子同时平行于该边反向运动，如图中 T_1 所示，三重简并，理论退偏度 $3/4$ ；
4. 两个 Cl 原子沿立方体一面的对角线做伸缩运动，另两个在对面做位相相反的运动，如图中 T_2 所示，三重简并，理论退偏度 $3/4$ 。

2.6 单光子计数原理

单光子计数是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、脉冲甄别和数字技术技术，大大提高弱光检测的信噪比的方法。之前实验中用到的磁共振方法也是一种将弱信号（低频光子）转化为强信号（高频光子）的一种实验测量方法。

2.6.1 计数原理

光子能量 E 、光频率 ν 、光功率 P 、光子流量 R 之间的关系为：

$$E_P = h\nu, \quad P = RE_P \quad (3)$$

当光功率 $P < 10^{16} \text{ W}$ 时称为弱光，此时 R 降到 1ms 内不到一个光子，实验中要完成的是对单个光子进行检测，进而得到光功率，即单光子计数。

2.6.2 光子计数系统

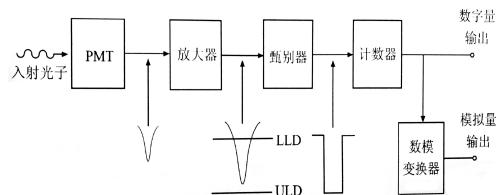


图 5 典型的光子计数系统

光子计数系统的工作流程是：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；输出信号经线性放大器放大并由脉冲甄别器甄别，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。于是实现单光子计数。

下面对计数系统中的重要元件进行说明：

• 光电倍增管 (PMT)

光电倍增管是一种从紫外到近红外都有极高灵敏度和超快响应时间的真空电子管类光探测器，用于各种微弱光的测量。在弱光测量中 PMT 输出信号为一个个离散的脉冲信号。其输出的脉冲幅度曲线如图6所示：由于

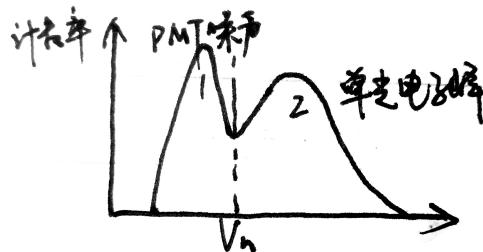


图 6 PMT 弱光条件下的输出脉冲

各倍增极的倍增系数不是一定值，大体遵守泊松分布，所以脉冲幅度在某一范围内形成一峰值分布。

• 脉冲高度甄别器

它有连续可调的甄别电平，只有当脉冲幅度大于谷点脉冲时才加以甄别，输出并计数显示就可以实现高信噪比的单光子计数，大大提高灵敏度。

• 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和噪声线性放大。计数器将甄别器输出的脉冲累计起来并予以显示

光子计数器的噪声来源有：统计噪声、暗计数、脉冲堆积效应。

3 实验装置

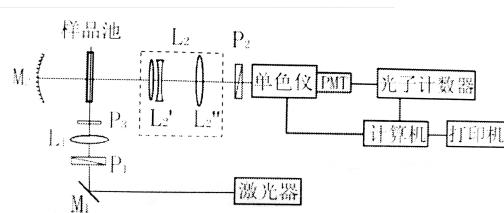


图 7 实验装置示意图

透镜组的选择和在光路中的配置要与单色仪相对孔径匹配，凹面镜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。

4 实验内容

4.1 初始化与阈值设定

初始化仪器完成后，关掉室内灯源，确保无光进入光谱仪，打开主程序界面阈值窗口得到无光时暗计数与脉冲幅度的积分曲线，根据 (2.6.2) 所述，将阈值设在图 6 中 V_n 的位置即可有效减少暗计数噪声的影响。

4.2 光路调节

反复调节光路，使样品处于最佳的被照射状态，激光束要在单色仪狭缝处成像最清晰，进入单色仪的拉曼散射光强最强。

4.3 拉曼光谱测量与分析讨论

在 510-560nm 范围内测量拉曼光谱，利用主程序寻峰。计算四氯化碳分子简正振动的频率对应的波数，分析对应的振动模式。

4.4 测量拉曼光谱退偏度

在激光出射口加一起偏振器确保入射到样品上的光是线偏振光，在狭缝前再加一个偏振片（作为检偏器），分别记录当检偏器的透振方向与无退偏时光的偏振方向平行和垂直时各拉曼谱线的强度 I_1 和 I_2 ，利用 $\rho = I_2/I_1$ 计算各条谱线的退偏度。

4.5 单光子计数器的进一步探究

利用检索，使单色仪光栅处于 545nm 附近，再打开阈值窗口，测量有光时脉冲计数与脉冲幅度的积分曲线，与 4.1 中的曲线相比较并进行分析。改变阈值的设定，重新测量 545nm 附近的光谱，与之前的光谱进行比较并分析。

5 数据处理与实验结果

5.1 初始化与阈值设定

关闭室内灯源，打开阈值窗口，测定的暗计数与脉冲幅度的积分曲线如图 8：

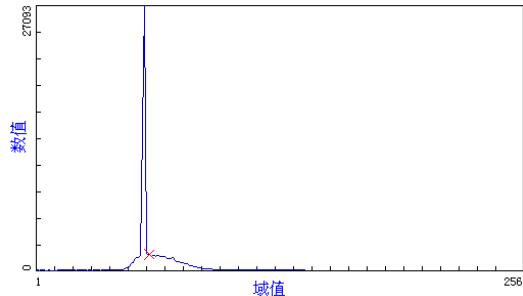


图 8 暗计数与脉冲幅度积分曲线

注：实验时由于没有考虑到实验报告的需要，并未保存阈值窗口暗计数的曲线。这张图非我使用的 4 号仪器的积分曲线，是我在百度上找到的类似的图片。但是我所使用的仪器的实际的积分曲线峰值下方并没有图中明显的波包，是几乎完全平坦，然后突然长起一个高峰，下降后迅速恢复到接近 0 点。

暗计数产生的原因是：只要仪器在运行过程，PMT 的各倍增极就会有热电子发射，这些热电子同样会经过倍增、放大、甄别和计数，因而就算没有光进入 PMT，仍然会有暗计数，属于 PMT 噪声。为了消除这部分噪声的影响，需要设定阈值。实验测定的积分曲线下降到谷所对应的横坐标值为 21，根据 (4.1) 的分析，将阈值设为 21。

5.2 拉曼光谱测量

反复调节光路直至达到(4.2)的要求,在510-560nm范围内测量拉曼光谱,如图9所示:

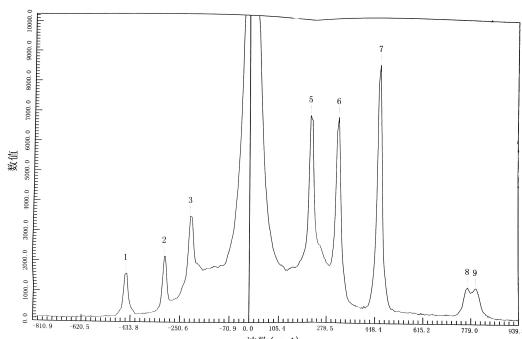


图9 四氯化碳分子拉曼光谱

为了后续计算方便,图9使用了以波数($1/\lambda$)为横坐标的形式。

实验过程中发现,以波长和波数作为横坐标的光谱图形状几乎完全相同(每次测量结果有略微不同,所以二者不可能完全相同),但是根据波数的定义,波长较长的(在前者中处于图像右侧)峰对应的波数较小应当处于后者的左侧。实际观察到并没有左右翻转的现象,程序在设计过程中已经考虑到了后续分析的需要,自动将波数(与中心的差值)变成了相反数。从图中可以明显看出,波长较短的反Stokes线的强度低于Stokes线。

另外在测量过程中应注意,由于瑞利峰(对应图中强度最大的第4个峰,并未完全显示)的强度比其他峰高得多,要注意观察瑞利峰是否达到饱和,如果达到饱和(光谱中显示瑞利峰分成两个)则应减小入射狭缝的宽度避免这种情况的出现,从而能够确定拉曼峰(对应图中的峰1,2,3,5,6,7)与中心的距离。

利用主程序寻峰测得各峰的波长、波数、峰值如表1所示:

表1 拉曼谱线各峰数据表			
序号	波长(nm)	波数(cm⁻¹)	峰值
1	519.5	-452.3	1593.000
2	523.4	-308.9	2171.448
3	526.0	-214.4	3508.964
4	532.1	3.5	811136.508
5	538.3	220.0	7010.640
6	541.3	322.9	6936.015
7	545.6	468.5	8676.321
8	554.7	769.2	1238.009
9	555.5	795.2	1208.611

根据实验测定的数据,根据拉曼频移的对称性可知峰1,7、峰2,6、峰3,5分别对应同一种振动模式。可以计算出各拉曼谱线相对于瑞利峰的波数差的绝对值的平均即为 CCl_4 分子各种振动模式的频率所对应的波数,进而分析对应的振动模式,如表2所示:

序号	波数	表2 拉曼谱线各峰数据分析	
		模式	波数理论值
1, 7	460.4cm⁻¹	A_1	458cm⁻¹
2, 6	315.9cm⁻¹	T_2	314cm⁻¹
3, 5	217.2cm⁻¹	E_1	218cm⁻¹

可见,在测量范围内共探测到了3中振动频率对应的峰。根据(2.5),三种振动模式的简并度分别为1,3,2。测定的波数与理论值误差较小,说明实验仪器的精确度很高。

5.3 拉曼光谱退偏度测量

根据退偏度的理论值,当检偏器的透振方向与散射面垂直时,峰1,7的强度理论上应降为0。但是从图中可以看出二者的强度是拉曼峰中最高的。为了在“定点”的情况下确定是否已经达到了垂直状态就不应该选用这两个峰的波长进行定点,否则很难在强度很小的情况下观察到强度的微小变化。考虑到Stokes线的强度较大,可以选用峰5或6进行定点判断是否达到了垂直状态(检测到的光的强度最小)或平行状态(检测到的光的强度最大)。

实验测定的散射光平行于散射面和垂直于散射面的各峰强度如表3所示,由于实验过程中噪声过大,只测量了Stokes线的退偏度,但是由于Stokes线与反Stokes线的退偏度相同,这样做并不影响实验结果。

序号	强度 \parallel	强度 \perp	表3 拉曼谱线各峰退偏度	
			退偏度	
5	668.3	380.1	0.568	
6	627.5	426.0	0.679	
7	1150.4	63.6	0.055	

可见,序号5,6对应的振动模式的退偏度与理论值($3/4=0.75$)相差较大。这是因为实验过程中本底过强,强度最大的瑞利线对临近的两个拉曼峰的强度产生了较大的影响,从图9中也可以看出,在光谱强度应当接近于0的瑞利峰两侧、拉曼峰之间,光强仍然很大,甚至与拉曼峰的强度

在同一量级，因而不可避免的对退偏度的测量造成了很大的影响。而对于峰 7，由于离瑞利峰较远，本底较小，因而测量的退偏度与理论值 0 很接近，但是仍然避免不了仪器的噪声造成了一定的影响。其余可能造成误差的因素见“误差分析与实验建议”。

5.4 单光子计数器的进一步探究

利用检索，使单色仪光栅处于 545nm 附近，再打开阈值窗口，测量有光时脉冲计数与脉冲幅度的积分曲线如图10所示：

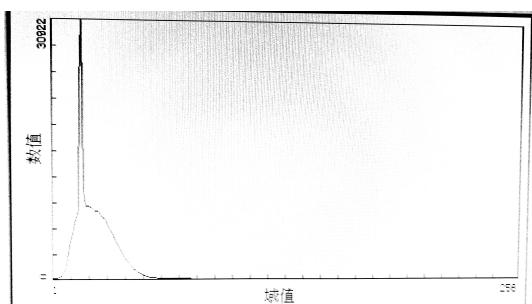


图 10 有光时的积分曲线

会发现有光时，在原来尖锐的峰的下方会鼓起一个波包。对于不同仪器体现的情况也是不同的。

减小或增大阈值设定（之前是 21），重新测量 545nm 附近的光谱，会发现当阈值取为 21 时测量到的光谱强度是最高的，其余两种情况相对于此均有所下降。对于增大阈值强度减小的情况，通过图6可知，由于增大了阈值，原本应当参与计数的一部分光子没有参与计数，因而强度会减小。对于减小阈值的情况，当阈值设定接近 0 时光谱强度会消失，这是因为仪器在此设定下并不进行计数输出；但是对于阈值设定较高的情况，按照之前的分析，强度应当增大，但是实验测定却是减小的，原因不详。

6 误差分析与实验建议

- 在拉曼光谱退偏度测量的过程中会看到本底对于实验结果的影响很大，应设法消去这部分的影响。主要有两种方法：1. 反复调节光路与狭缝，直至呈现出最好的光谱状态；2. 在计算退偏度的过程中在强度中减去本底的部分。实验过程中我多次调节已经达到了最佳状态，但是仍然有很大的本底，因而只能采取第二种方法。但是由于本底的具体强度无法确定，在实际操作中其实是并不可行的。

建议检修仪器减小噪声。

- 退偏度测量结果与理论值的悬殊还有其他很多原因，例如通过手动调节很难将检偏器的透振方向调节到完全平行或垂直于偏振面的情况；利用定点判断光强是不是已经达到了最大或者最小时，由于仪器自身的驰豫与数值的起伏问题也很难做到最精准的判断。
- 这个实验用到了单光子计数方法，但是我们之前并没有做过相关的实验，只是将它作为这个实验的一个测量方法，导致理解仍然不够。建议如果可以的话能够将单光子计数的实验重新开放，这样的话我们能够对原理有更加深刻的理解。

7 结论

利用波长 532nm 的激光作为激发光源，结合单光子计数系统，测定了四氯化碳的拉曼光谱如图9所示，与理论图像极为相似。共得到三对对称的拉曼谱线，分别对应着三种简正振动模式 A_1 , T_2 和 E_1 ，测定的振动频率对应的波数分别为 460.4cm^{-1} , 315.9cm^{-1} 和 217.2cm^{-1} ，与理论值误差不超过 0.7%。利用两个偏振片测定了三条拉曼谱线的退偏度，分别为 0.568, 0.679 和 0.05，前两者与理论值 0.75 相差较大，分析了误差产生的原因并提出了改进建议。并在实验最后进一步探究了单光子计数器，测量了有光时的脉冲计数与脉冲幅度的积分曲线并与无光时进行了比较分析。

参考文献

- [1] 北京师范大学物理实验教学中心. 近代物理实验讲义. 2018
- [2] https://en.wikipedia.org/wiki/Brillouin_scattering
- [3] <https://baike.baidu.com/item/红外光谱/2524666?fr=aladdin>