

# 拉曼光谱.预习报告

唐延宇, PB22030853, 20250330

## 一、绪言

### 1. 拉曼散射效应发展历史

- 发现: 1928年由C.V. Raman发现, 获1930年诺贝尔物理学奖
- 发展历程:
  - 1928-1940: 因可见光技术发展, 成为分子结构研究主要手段
  - 1940-1960: 因信号弱(约入射光强的 $10^{-6}$ )及样品限制(需无色、无荧光等), 地位下降
  - 1960年后: 激光技术复兴拉曼光谱, 应用扩展至物理、化学、医药等领域

### 2. 散射类型与能量公式

散射类型	特征	能量变化
瑞利散射	弹性碰撞, 无能量交换	无能量变化
拉曼散射	非弹性碰撞, 方向与能量均改变	斯托克斯线: $\Delta E = h(\nu_0 - \Delta\nu)$ 反斯托克斯线: $\Delta E = h(\nu_0 + \Delta\nu)$

### 3. 拉曼光谱特点

- 指纹特性: 不同物质的拉曼位移( $\Delta\nu$ )不同;
- 对称性: 斯托克斯线(强)与反斯托克斯线(弱)对称分布于瑞利线两侧;
- 独立性: 拉曼位移与入射光频率无关, 仅取决于分子能级结构.

### 4. 拉曼光谱与红外光谱对比

对比项	拉曼光谱	红外光谱
光源类型	可见光(散射光谱)	红外光(吸收光谱)
机理	分子极化率变化(非极性分子活性)	永久偶极矩变化(极性分子活性)
制样要求	无需制样, 可直接测水溶液	需压片、溶解等复杂制样

此外, 还具有以下活性规则:

- 相互排斥: 有对称中心的分子, 拉曼活性与红外活性互斥
- 相互允许: 无对称中心的分子, 多数同时具有活性

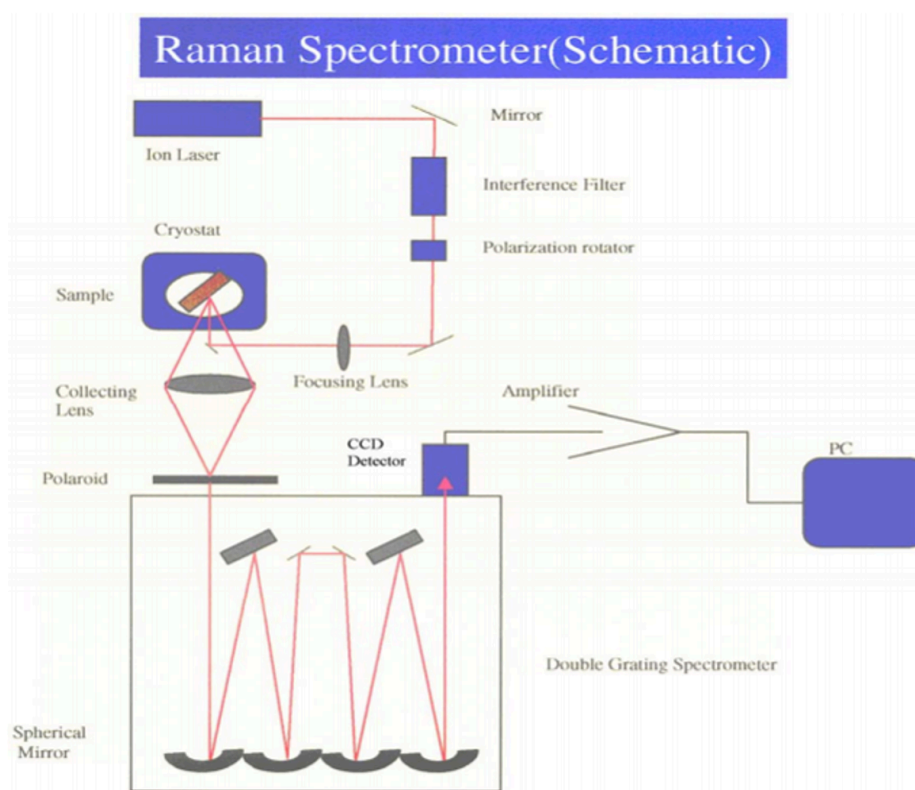
3. 相互禁止: 少数振动模式 (如乙烯扭曲振动) 均无活性

## 5. 拉曼光谱应用

1. 物相分析: 区分同素异形体 (如金刚石、石墨、微晶石墨)
2. 同位素分析: 通过  $^{12}\text{CHCl}_3$  与  $^{13}\text{CHCl}_3$  的拉曼峰强度比测定  $^{13}\text{C}$  含量
3. 年代估计: 玻璃样品中  $1080\text{ cm}^{-1}$  峰与荧光峰强度比与年代相关。

## 二、激光拉曼光谱仪

### 仪器组成



主要包含激光器、试样室以及单色仪。

## 三、实验内容

### 实验设备与材料

- 设备: 拉曼光谱仪 (自搭)、单晶硅片、毛细管、载玻片
- 材料:  $\text{CCl}_4$  (液)、 $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}$  (粉末)、 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$  (粉末)

### 实验步骤

### 1. 硅片拉曼峰校正

- 测量 $520\text{ cm}^{-1}$ 峰, 利用软件校正峰位

### 2. 液体与粉末样品测试

- $\text{CCl}_4$ 液体: 改变激光功率与积分时间优化信噪比
- $\text{YVO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 粉末: 压平后采集光谱

### 3. 荧光模式测试

- $\text{YVO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ 粉末, 测量520-900 nm荧光谱, 识别拉曼峰

# 拉曼光谱

唐延宇\* PB22030853

2025 年 4 月 30 日

## 摘要

本实验主要研究拉曼光谱的基本原理与应用。通过对单晶硅片、金刚石、碳化硅和四氯化碳等样品进行拉曼光谱测量，分析其拉曼谱图并归属谱峰。实验结果表明，拉曼光谱具有良好的分辨率和指纹特性，能够有效区分不同物质的分子振动模式。通过对比不同样品的拉曼光谱，进一步验证了拉曼光谱在材料科学和化学分析中的重要应用价值。

关键词：拉曼光谱，分子振动，谱峰归属，材料分析

## 1 引言

### 1.1 实验目的

本实验的主要目的是掌握拉曼光谱的基本测量方法与应用技巧。具体目标如下：

1. 学习激光拉曼光谱仪的使用方法，了解各部件的作用与调节步骤；
2. 熟悉瑞利散射与拉曼散射的物理本质，掌握拉曼谱峰的归属与指纹分析方法；
3. 比较不同激光波长和样品条件对拉曼信号的影响，培养实验设计与数据处理能力；
4. 掌握利用拉曼光谱进行物相鉴定、同位素分析及应力检测等常见应用技术。

### 1.2 拉曼散射效应的发展历史

拉曼散射效应最初由印度物理学家 C. V. Raman 于 1928 年提出，并在 1930 年因此获得诺贝尔物理学奖。随着可见光技术的迅速发展，拉曼散射在分子结构分析领域中迅速崭露头角。在 1928 年至 1940 年间，科研人员利用白炽灯及早期单色仪对拉曼效应进行了大量研究，使其成为分子结构表征的主要手段之一。

然而，由于拉曼信号强度通常仅为入射光的  $10^{-6}$  量级，且样品必须无色且无荧光背景，导致该技术在 1940 年至 1960 年间应用受限，其科研关注度一度下降。自 1960 年代以来，随着激光技术的出现与发展，拉曼光谱学再次焕发活力。高功率和窄线宽的激光为拉曼散射提供了稳定高亮的光源，使拉曼光谱在物理、化学、材料科学、医药等众多领域得以广泛应用。

### 1.3 散射类型与能量变化公式

在光与物质的相互作用过程中，光散射大致可分为弹性散射和非弹性散射两类。

**瑞利散射** 瑞利散射是指光子与分子发生弹性碰撞，能量与频率保持不变。散射光与入射光频率相同，因而不会在光谱中产生新的谱线。

---

\*近代物理系，19942431972, [yanyutang@mail.ustc.edu.cn](mailto:yanyutang@mail.ustc.edu.cn)

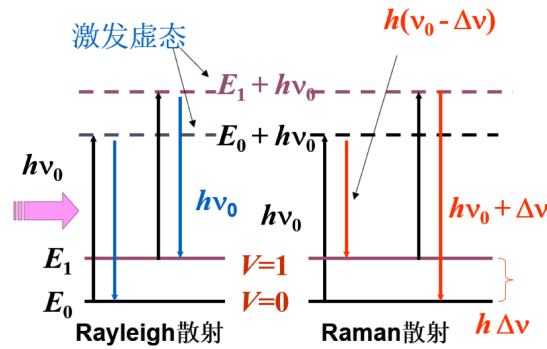


图 1: 拉曼散射与瑞利散射对比

**拉曼散射** 与常见的瑞利散射不同, 拉曼散射是指光子在与分子振动或转动能级发生相互作用后, 频率发生偏移的非弹性散射过程. 根据散射光谱中的频移方向, 拉曼散射又可分为两类:

- 斯托克斯散射: 散射光频率低于入射光频率, 在瑞利线左侧, 其能量变化为

$$\Delta E = h(\nu_0 - \nu_s) = h\Delta\nu,$$

其中  $\nu_0$  为入射光频率,  $\nu_s$  为散射光频率;

- 反斯托克斯散射: 散射光频率高于入射光频率, 在瑞利线右侧, 其能量变化为

$$\Delta E = h(\nu_0 + \nu_s) = h(2\nu_0 + \Delta\nu),$$

一般强度弱于斯托克斯散射.

**拉曼光谱的主要特点** 拉曼光谱具有如下三大显著特征:

1. 指纹特性: 每种物质的拉曼位移  $\Delta\nu$  都与其分子振动模式密切相关, 因而可以作为分子“指纹”用于定性分析;
2. 对称分布: 在拉曼谱中, 强度较高的斯托克斯线与强度较弱的反斯托克斯线关于瑞利线对称分布;
3. 独立性: 拉曼位移值与入射光频率无关, 仅取决于分子振动能级差. 不同激光波长下测得的位移数值保持一致.

**拉曼光谱与红外光谱的比较** 为了更好地理解拉曼光谱的优势与局限, 下面对比拉曼光谱与红外光谱的基本特性:

表 1: 拉曼光谱与红外光谱对比

对比项	拉曼光谱	红外光谱
光源类型	可见光激光散射	红外吸收光源
活性原理	分子极化率变化	分子永久偶极矩变化
样品要求	无需特殊制样, 可测水溶液	多需研磨压片或溶剂制样
测量模式	非弹性散射谱	吸收谱
适用分子	极性与非极性分子均可	主要对极性分子敏感

此外, 拉曼与红外活性之间存在如下选择规则:

- 相互排斥:具有中心对称性的分子,其某一振动模式在拉曼与红外中只能选一;
- 相互允许:不具中心对称性的分子,大多数振动模式在拉曼与红外中均可观测;
- 相互禁止:极少数振动模式(如乙烯的横向扭曲振动)在两种光谱中都不活跃.

## 1.4 拉曼光谱的应用领域

拉曼光谱因其非破坏性、高选择性和较少制样要求,在多个领域中得到了广泛应用:

1. 物相分析:利用拉曼峰可以快速区分同素异形体,例如金刚石与石墨及微晶石墨的特征谱峰显著不同;
2. 同位素分析:通过比较  $^{12}\text{CHCl}_3$  与  $^{13}\text{CHCl}_3$  的拉曼峰强度比例,可定量测定  $^{13}\text{C}$  的丰度;
3. 年代测定:在考古样品中,玻璃基质的  $1080\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰与荧光峰强度比可作为年代信息的参考;
4. 生物医学:在生物组织或细胞水平上,拉曼成像可用于病理诊断及活体监测;
5. 材料科学:对纳米材料、薄膜及应力状态进行原位监测.

## 2 实验装置与步骤

### 2.1 激光拉曼光谱仪的组成与原理

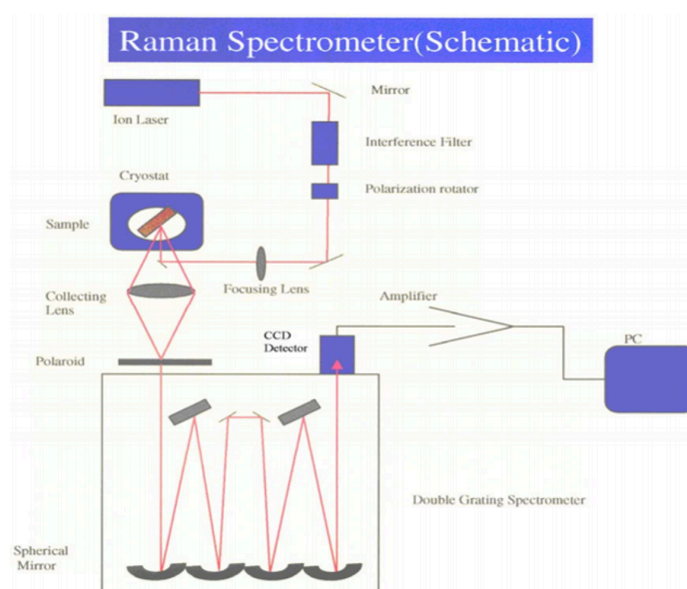


图 2: 激光拉曼光谱仪示意图

如图2所示,激光拉曼光谱仪主要由三部分组成:激光光源、样品室和单色分光系统.激光光源提供单色、高亮度的入射光,样品室中光束与样品相互作用后,产生包含瑞利光和拉曼光的散射光.单色器用于滤除强烈的瑞利散射,只允许拉曼散射光进入探测器,从而获得高信噪比的拉曼光谱.

## 2.2 实验仪器与材料

- **激光器:** 40 mW 半导体激光器, 波长为 532 nm. 常用的 Ar 激光器波长为 488.0 nm 或 514.5 nm, 频率更高, 拉曼散射强度更大.
- **试样室:**
  - 发射透镜: 用于将激光聚焦到样品上;
  - 收集透镜: 用于将拉曼光聚焦到单色仪的入射狭缝中.
- **单色仪:** 配备 1 个光栅和 2 个狭缝, 以减少杂散光的干扰.
- **测试样品:** 包括用于定标的单晶硅片、用于测试的  $\text{CCl}_4$  (液体)、金刚石晶体、SiC 晶体.
- **样品承载工具:** 毛细管、载玻片等.

## 2.3 实验步骤

1. 测量硅片的 Raman 指纹峰 (应在  $520.7\text{ cm}^{-1}$ ), 利用软件校正峰位;
2. 用毛细管取少量  $\text{CCl}_4$  液体, 两端封住, 改变激光功率及积分时间, 采集一幅信噪比良好的 Raman 谱图, 测量范围为  $100\text{ cm}^{-1}$  到  $1500\text{ cm}^{-1}$ ;
3. 测量金刚石晶体在  $100\text{ cm}^{-1}$  到  $1500\text{ cm}^{-1}$  范围内的拉曼谱图, 改变激光功率和积分时间以获得信噪比高的谱图;
4. 测量 SiC 晶体在  $100\text{ cm}^{-1}$  到  $1300\text{ cm}^{-1}$  的拉曼谱图, 并与金刚石拉曼谱进行对比分析;
5. 作图并分析拉曼峰位的振动模式归属.

## 3 实验结果

**硅片指纹峰定标** 实验中测得硅片的指纹峰位于  $520.74\text{ cm}^{-1}$ , 测的都光谱如图3所示, 实验中利用此数据进行定标.

**金刚石样品** 实验测得的光谱如图4所示, 从图中可以看出, 只有一个明显的峰, 位于  $1334.11\text{ cm}^{-1}$ , 对应于 C-C 键的伸缩振动.

**SiC 样品** 实验测得的光谱如图5所示, 从图中可以看出, 有 4 个明显的峰, 分别位于  $150.1040\text{ cm}^{-1}$ ,  $767.8360\text{ cm}^{-1}$ ,  $789.65\text{ cm}^{-1}$  和  $967.318\text{ cm}^{-1}$  处, 分析其振动模式, 给出:

- Si - C 键反对称伸缩振动, 对应峰为  $150.1040\text{ cm}^{-1}$ ;
- Si - C 的  $a_1$  对称伸缩振动, 对应峰  $767.8360\text{ cm}^{-1}$ ;
- Si -  $\text{C}_2$  的 f 对称弯曲振动, 对应峰  $789.65\text{ cm}^{-1}$ ;
- Si -  $\text{C}_2$  的 e 对称弯曲振动, 对应峰  $967.318\text{ cm}^{-1}$ .

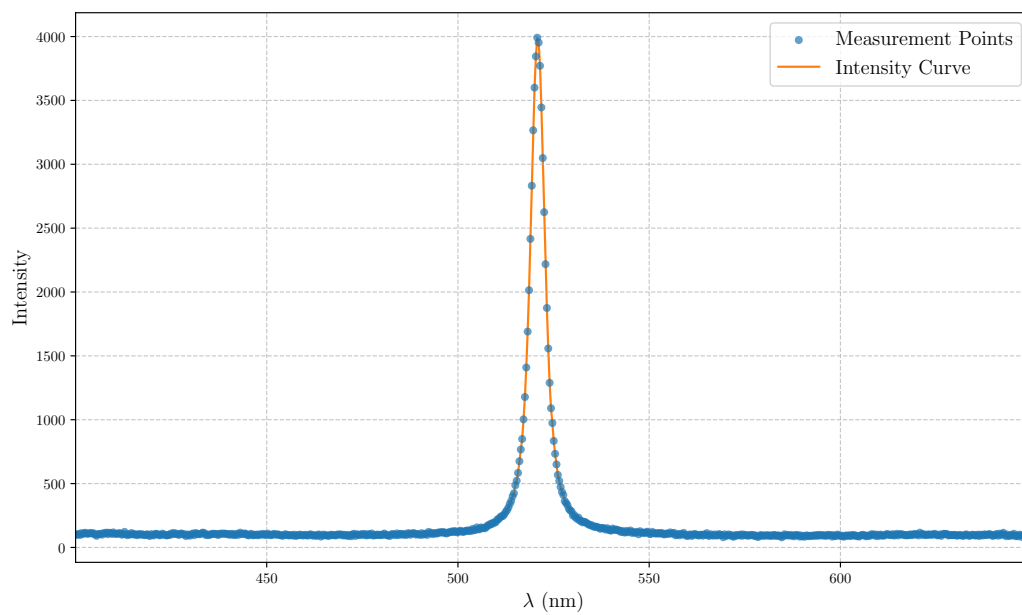


图 3: 硅片样品拉曼光谱

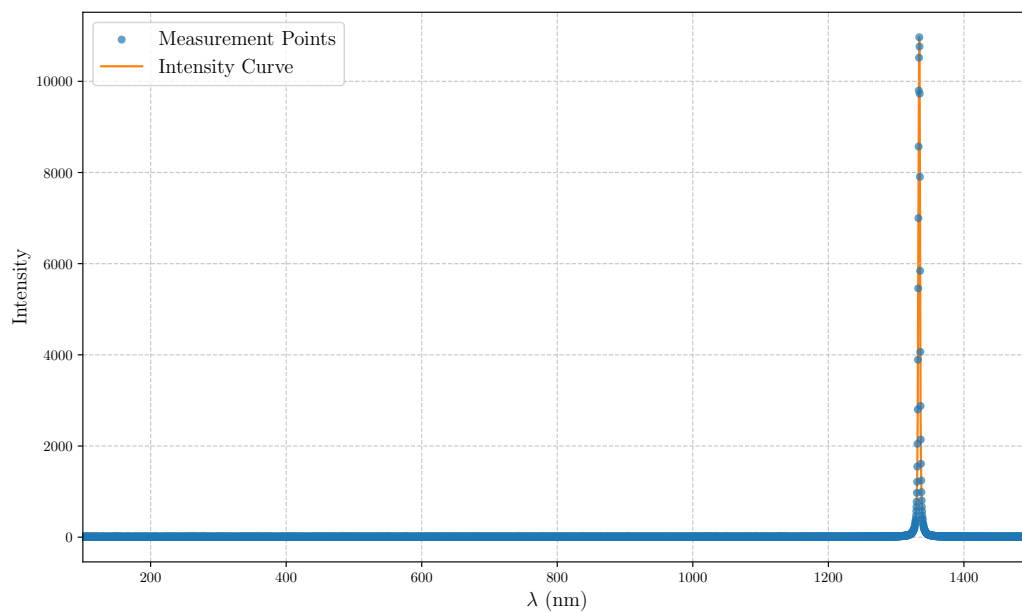


图 4: 金刚石样品拉曼光谱



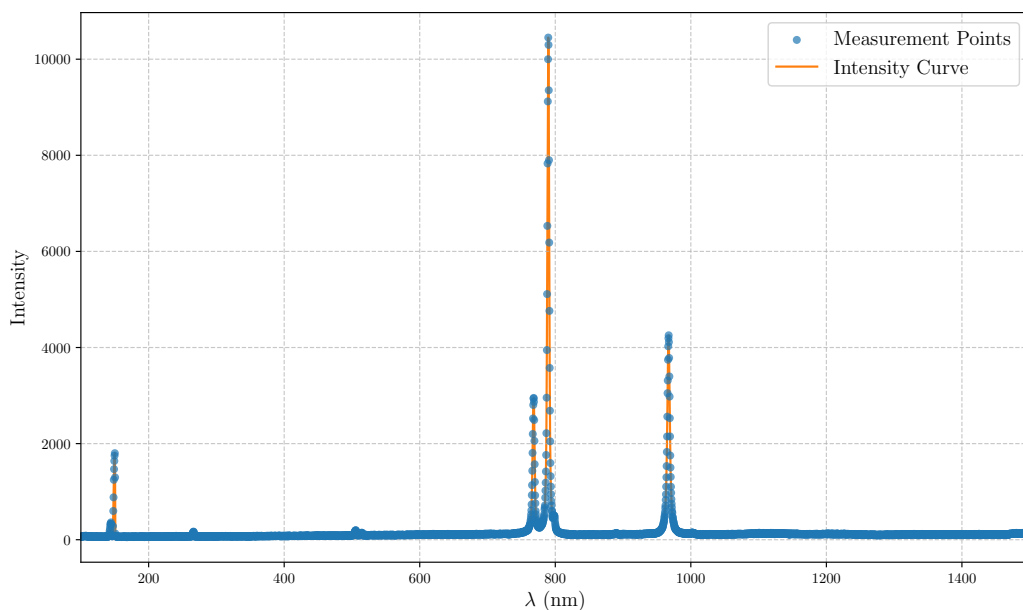


图 5: 碳化硅样品拉曼光谱

**CCl<sub>4</sub> 液体样品** 实验测得的光谱如图6所示, 从图中可以看出, 有 5 个明显的峰, 分别位于  $218.136\text{ cm}^{-1}$ ,  $314.58\text{ cm}^{-1}$ ,  $460.397\text{ cm}^{-1}$ ,  $761.934\text{ cm}^{-1}$  和  $788.267\text{ cm}^{-1}$ . 分析其振动模式, 给出:

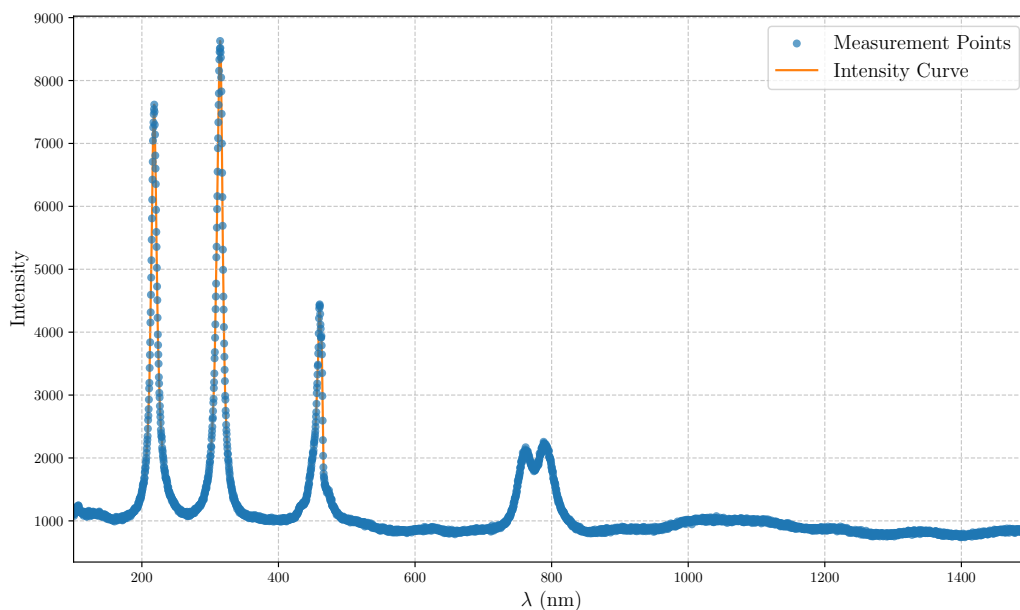
- C - Cl<sub>2</sub> 的 e 对称弯曲振动: 相邻两对 Cl 原子在与 C 连线方向上、或在该连线垂直方向上同时作反向运动, 对应峰为  $218.136\text{ cm}^{-1}$ ;
- C-Cl<sub>2</sub> 的 f 对称弯曲振动: 相邻一对 Cl 原子作舒张运动, 另一对作压缩运动, 对应峰  $314.58\text{ cm}^{-1}$ ;
- C - Cl 的 a<sub>1</sub> 对称伸缩振动: 4 个 Cl 原子沿与 C 连线方向作伸缩振动, 对应峰  $460.397\text{ cm}^{-1}$ ;
- C - Cl 反对称伸缩振动: 4 个 Cl 原子与 C 作反向运动, 对应峰  $761.934\text{ cm}^{-1}$  和  $788.267\text{ cm}^{-1}$ .

## 4 实验讨论（思考题）

### 4.1 如何改变光路设置以测量 anti-Stokes 部分

在常规的拉曼光谱测量中, 系统通常配置为测量 Stokes 信号, 即检测比入射激光波长更长的散射光. 要测量 anti-Stokes 部分, 需要将光路中的滤光元件从长波通 (long-pass) 或带阻 (notch) 滤光器切换为短波通 (short-pass) 或移除对短波方向的阻挡, 并调节光谱仪的光栅或单色器以覆盖比激光波长更短的波段. 具体做法如下:

1. 拆下或更换用于阻挡瑞利散射及 Stokes 光的长波通 (或带阻) 滤光器, 改用能透过波长小于激光线的短波通滤光器.
2. 在光谱仪内部, 将光栅或光栅旋转机构调节到适合检测短波段的角度, 以确保光谱仪的探测范围包括 anti-Stokes 区域.
3. 重新校准波长刻度, 使用具有已知短波拉曼峰的标准样品, 以确认波长标定的准确性.

图 6:  $\text{CCl}_4$  液体样品拉曼光谱

## 4.2 拉曼光谱测量中可改变的参数及注意事项

拉曼光谱测量的主要可调参数包括激光波长、激光功率、积分时间、累积次数、光谱分辨率(由狭缝宽度和光栅刻线密度决定)、探测器温度及样品对焦位置。在实际测量中应注意以下几点:

- 激光功率不宜过大, 以免引起样品热损伤或热荧光背景增大。
- 积分时间和累积次数需在信噪比和测量速度间权衡; 积分时间过长可能导致暗电流累积, 积分时间过短则信号过弱。
- 光谱分辨率需根据待测峰的宽度来设定, 狭缝过窄会降低信号强度, 狭缝过宽则分辨率不足。
- 探测器一般需要低温冷却以减小暗电流噪声, 常见温度在  $-60^{\circ}\text{C}$  至  $-80^{\circ}\text{C}$  之间。
- 每次测量前应进行背景和暗电流校正, 并在测量结束后进行背景扣除, 以消除环境和仪器自身光学杂散光的影响。
- 样品表面需清洁且平整, 对焦时应保证激光聚焦在样品的有效体积内, 避免因焦点漂移导致信号强度波动。

## 4.3 如何判断峰类型: Raman 信号、荧光信号或杂散信号

判断光谱中的峰归属可以从峰形、光谱位置、温度依赖性和仪器响应等方面进行分析。

- Raman 信号通常呈现为对称且窄的峰, 其拉曼位移应满足能量守恒, 并且 Stokes 与 anti-Stokes 峰的强度比符合玻尔兹曼分布预测。
- 荧光信号一般表现为宽带连续谱, 其峰形为宽而平缓的发射带, 且不随拉曼位移对称分布, 常与辐射激发中心的能级结构相关。
- 杂散信号多为仪器光学元件或环境散射引入的伪峰, 其波长位置可能对应激光谐波、激光自发辐射或透射滤光器边带等, 应通过空白对比(如无样品或使用非拉曼活性材料)来鉴别。

- 为进一步确认, 可记录不同温度或不同激发波长下的光谱变化: Raman 峰位置和相对强度会随温度轻微变化且在不同激发波长下保持相同的拉曼位移, 而荧光峰常随激发波长和温度变化明显.

## 参考文献

- [1] 中国科学技术大学物理实验教学中心. 拉曼光谱. 实验讲义. 2025.03.31.