

# 激光拉曼光谱实验报告

**摘要：**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。拉曼谱线的数目，位移的大小，谱线的长度直接与试样分子振动或转动能级有关。因此，与红外吸收光谱类似，对拉曼光谱的研究，也可以得到有关分子振动或转动的信息。目前拉曼光谱分析技术已广泛应用于物质的鉴定，分子结构的研究谱线特征。

**关键词：**拉曼效应 拉曼光谱

## 0 引言

1928 年，印度物理学家拉曼（C.V.Raman）和克利希南（K.S.Krisman）实验发现，当光穿过液体苯时被分子散射的光发生频率变化，这种现象称为拉曼散射。几乎与此同时，苏联物理学家兰斯别而格（G.Landsberg）和曼杰尔斯达姆（L.Mandelstamm）也在晶体石英样品中发现了类似现象。在散射光谱中，频率与入射光频率 相同的成分称为瑞利散射，频率对称分布在 两侧的谱线或谱带 即为拉曼光谱，其中频率较小的成分 又称为斯托克斯线，频率较大的成分 又称为反斯托克斯线。这种新的散射谱线与散射体中分子的震动和转动，或晶格的振动等有关。

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。拉曼谱线的数目，位移的大小，谱线的长度直接与试样分子振动或转动能级有关。因此，与红外吸收光谱类似，对拉曼光谱的研究，也可以得到有关分子振动或转动的信息。目前拉曼光谱分析技术已广泛应用于物质的鉴定，分子结构的研究谱线特征。

20 世纪 60 年代激光的问世促进了拉曼光谱学的发展。由于激光极高的单色亮度，它很快被用到拉曼光谱中作为激发光源。而且基于新激光技术在拉曼光谱学中的使用，发展了共振拉曼、受激拉曼散射和番斯托克斯拉曼散射等新的实验技术和手段。

## 1 实验目的

- 1.学习和了解拉曼散射的基本原理；
- 2.学习使用激光拉曼光谱仪测量 CCL4 的谱线；

## 2 实验仪器

LRS-3 型激光拉曼光谱仪、CCL4、计算机

## 3 实验原理

### 3.1 拉曼散射

当平行光投射于气体、液体或透明晶体的样品上，大部分按原来的方向透射

而过，小部分按照不同的角度散射开来，这种现象称为光的散射。散射是光子与物质分子相互碰撞的结果。由于碰撞方式不同，光子和分子之间会有多种散射形式。

#### 3.1.1 弹性碰撞

弹性碰撞是光子和分子之间没有能量交换，只是改变了光子的运动方向，使得散射光的频率与入射光的频率基本相同，频率变化小于  $3 \times 10^5 \text{HZ}$ ，在光谱上称为瑞利散射。瑞利散射在光谱上给出了一条与入射光的频率相同的很强的散射谱线，就是瑞利线。

#### 3.1.2 非弹性碰撞

光子和分子之间在碰撞时发生了能量交换，这不仅使光子改变了其运动方向，也改变了其能量，使散射光频率与入射光频率不同，这种散射在光谱上称为拉曼散射，强度很弱，大约只有入射线的  $10^{-6}$ 。

由于散射线的强度很低，所以为了排除入射光的干扰，拉曼散射一般在入射线的垂直方向检测。散射谱线的排列方式是围绕瑞利线而对称的。在拉曼散射中散射光频率小于入射光频率的散射线被称为斯托克斯线；而散射光频率大于入射光频率的散射线被称为反斯托克斯线。斯托克斯线和反斯托克斯线是如何形成的呢？在非弹性碰撞过程中，光子与分子有能量交换，光子转移一部分能量给分子，或者从分子中吸收一部分能量，从而使它的频率改变，它取自或给予散射分子的能量只能是分子两定态之间的差值。在光子与分子发生非弹性碰撞过程中，光子把一部分能量交给分子时，光子则以较小的频率散射出去，称为频率较低的光(即斯托克斯线)，散射分子接受的能量转变成为分子的振动或转动能量，从而处于激发态  $E_1$ ，这时的光子的频率为  $\nu_1$ （入射光的频率为  $\nu_0$ ）；当分子已经处于振动或转动的激发态  $E_1$  时，光量子则从散射分子中取得

了能量 (振动或转动能量),以较大的频率散射,称为频率较高的光(即反斯托克斯线),这时的光量子的频率为  $\nu_0 + \nu_L$ 。

最简单的拉曼光谱如图 1 所示,在光谱图中有三种线,中央的是瑞利散射线,频率为  $\nu_0$ ,强度最强;低频一侧的是斯托克斯线,与瑞利线的频差为  $\nu_L$ ,强度比瑞利线的强度弱很多,约为瑞利线的强度的几百万分之一至上万分之一;高频的一侧是反斯托克斯线,与瑞利斯托克斯线的频差亦为  $\nu_L$ ,和斯托克斯线对称的分布在瑞利线两侧,强度比斯托克斯线的强度又要弱很多,因此并不容易观察到反斯托克斯线的出现,但反斯托克斯线的强度随着温度的升高而迅速增大.斯托克斯线和反斯托克斯线通常称为拉曼线,其频率常表示为  $\nu_0 \pm \nu_L$ ,称为拉曼频移,这种频移和激发线的频率无关,以任何频率激发这种物质,拉曼线均能伴随出现。

拉曼散射强度正比于入射光的强度,并且在产生拉曼散射的同时,必然存在强度大于拉曼散射至少一千倍的瑞利散射。因此,在设计或组装拉曼光谱仪和进行拉曼光谱实验时,必须同时考虑尽可能增强入射光的光强和最大限度地收集散射光,又要尽量地抑制和消除主要来自瑞利散射的背景杂散光,提高仪器的信噪比。

### 3.2 激光拉曼光谱仪的基本结构

激光拉曼/荧光光谱仪的总体结构如图 1 所示。

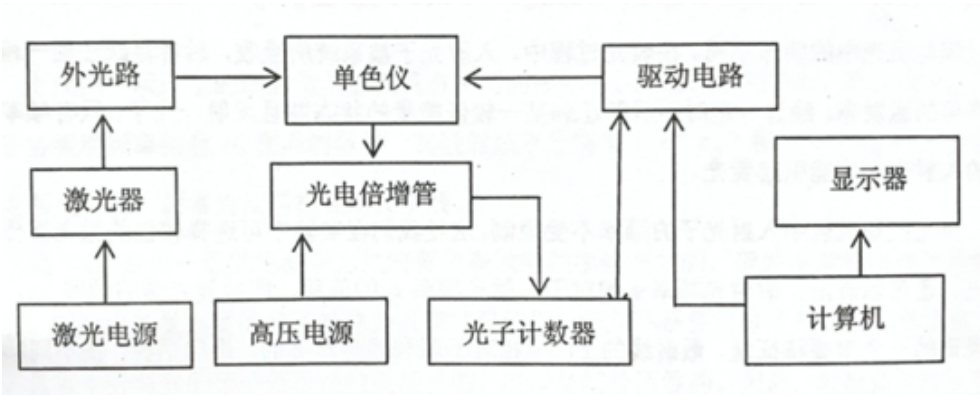


图 1 结构图

### 3.3 图 2 激光拉曼/荧光光谱仪的结构示意图

单色仪：

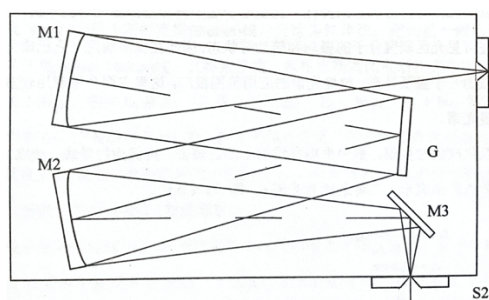


图2 单色仪的光学结构示意图

S1 为入射狭缝，M1 为准直镜，G 为平面衍射光栅，衍射光束经成像物镜 M2 会聚，平面镜 M3 反射直接照射到出射狭缝 S2 上，在 S2 外侧有一光电倍增管 PMT，当光谱仪的光栅转动时，光谱讯号通过光电倍增管转换成相应的电脉冲，并由光子计数器放大、计数，进入计算机处理，在显示器的荧光屏上得到光谱的分布曲线。

#### 4 实验步骤

1.拿一张白纸放在单色仪的入缝处，观察是否有绿色亮条纹像与狭缝平行。若此时绿色亮条纹清晰，并进入狭缝，就不需再调整了。若像清晰但未进入狭缝则可调整螺钉，让像进入狭缝。

2.打开仪器的电源；

3.启动应用程序，出现对话框，重新初始化（光栅重新定位）；

4.在参数设置区设置阈值和积分时间及其他参数：

模式:波长方式； 间隔:0.1 nm； 负高压（提供给倍增管的负高压大小）：

8；

阈值：27；工作波长：515nm-560nm；最大值:16500,最小值:0；

积分时间：120ms；如使用陷波滤波器，选择打勾。

5.单击“单程”扫描，获得谱图。

6.与给定的标准谱图对照，峰值较低时，说明进入狭缝的拉曼光较少，进一步调整外光路。方法如下：利用“自动寻峰”找到最高峰值对应的波长，记录下来；单击“定点”，输入最高峰值对应的波长，输入时间长度 100s。依次调节外光路中物镜的俯仰按钮，使对话框出现的能量（左边为时间，右边为能量）出现最大值。

7.单击“检索”，对话框中输入波长 515 nm，单击“单程”扫描，获得谱

图。

8.存储打印（显示波长和峰值）；

9.关闭应用程序；

10.关闭仪器电源和激光器电源。

## 5 数据分析

### 5.1 实验图像

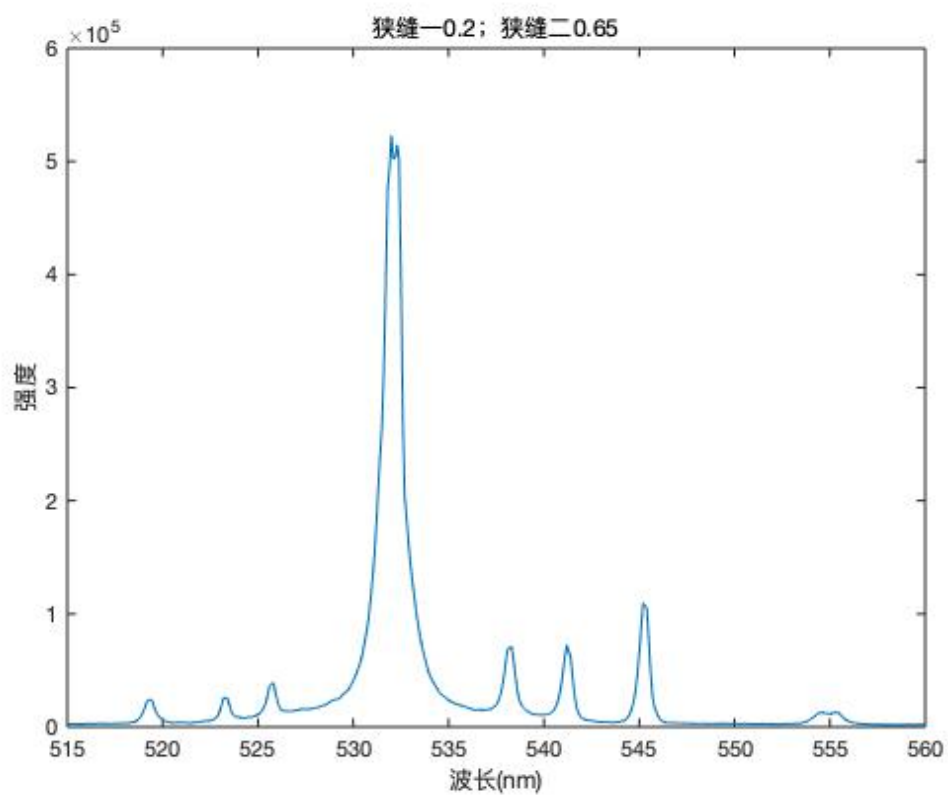


图 3 全图

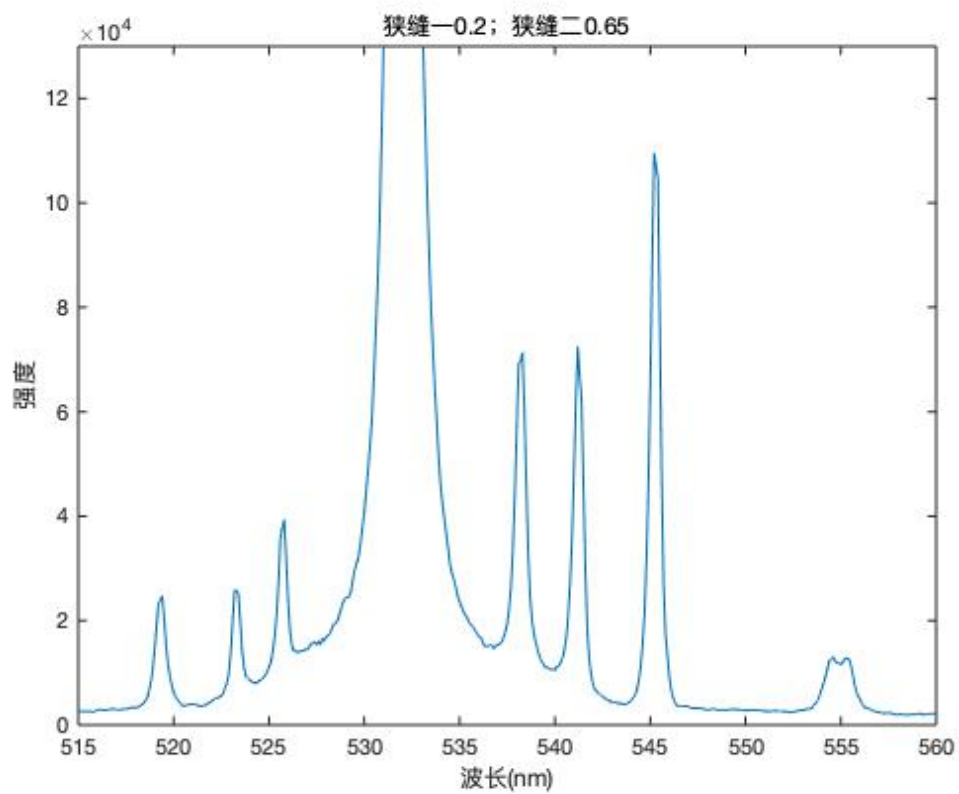
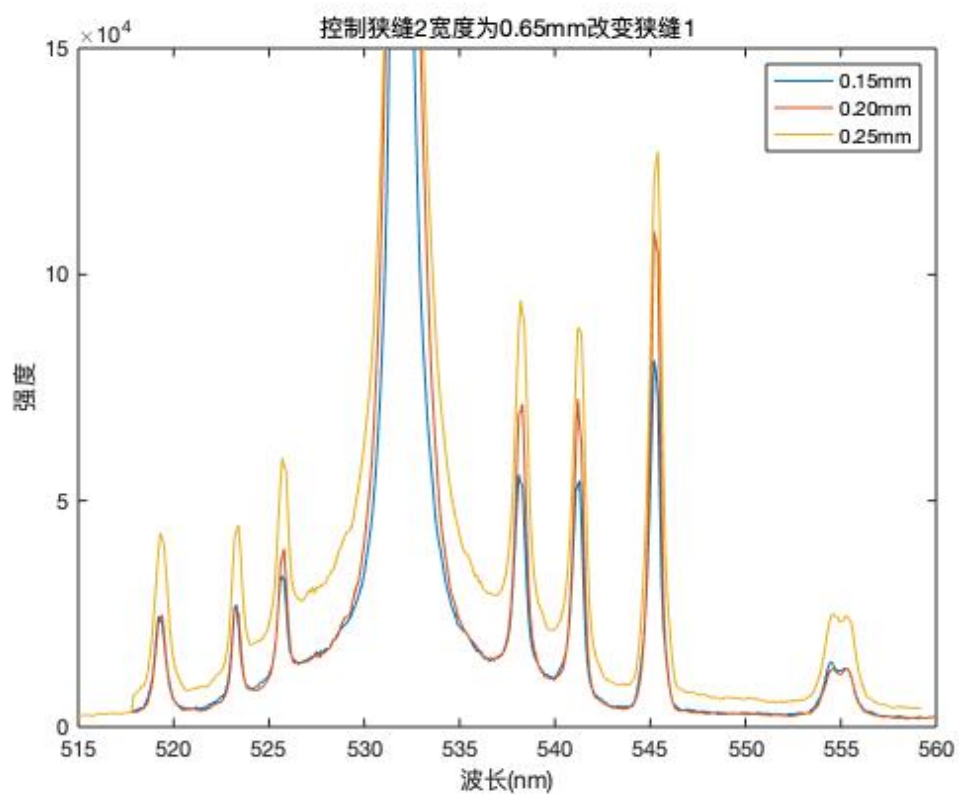


图4 下端放大

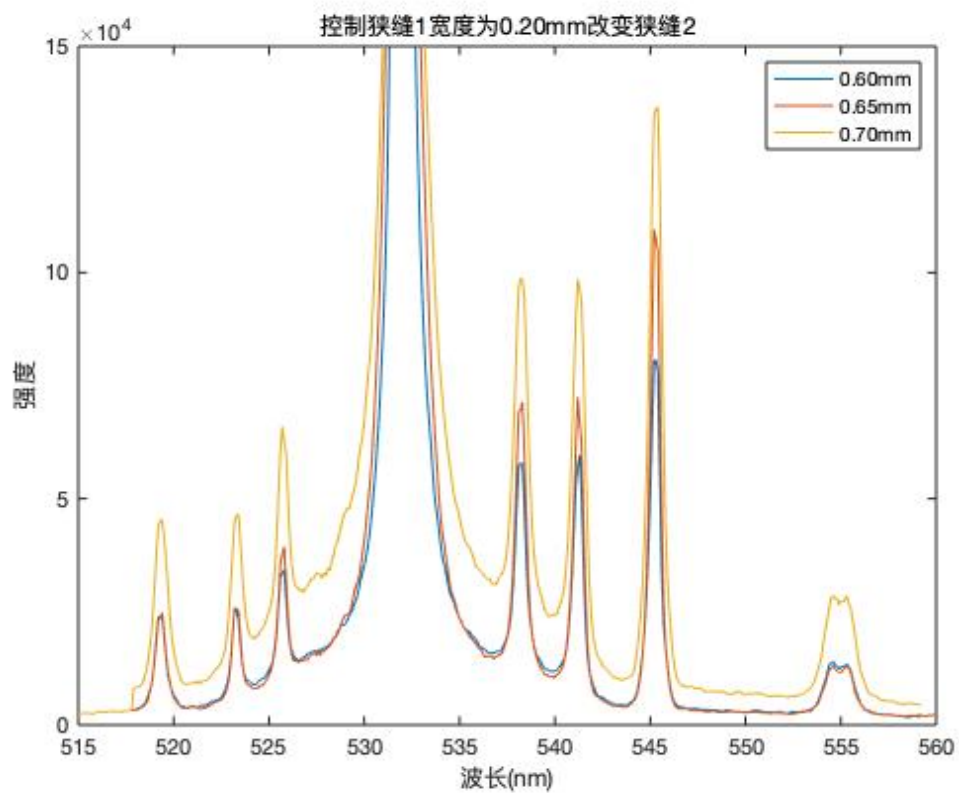
表1 峰值-强度

波长(nm)	519.4	523.2	525.8	532.0	532.3	538.3	541.2	545.2
强度( $\times 10^4$ )	2.54	2.62	3.92	5.23	7.15	7.12	7.11	10.9

## 5.2 改变缝宽



当狭缝 2 增大时，峰值变高，但是峰值所处的波长基本不变。



当狭缝 1 增大时，峰值变高，但是峰值所处的波长基本不变。

## 6 思考题

### 6.1 拉曼图谱的峰强度与哪些因素有关？

- 1.振动基团的拉曼活性。有的基团的振动只有红外活性或拉曼活性很弱，这时基团含量再高，在拉曼光谱也只会表现出弱峰。
- 2.振动基团的含量
- 3.所用激发光的波长和功率
- 4.样品的照射点，对不均匀的样品，不同的照射点相对强度和绝对强度都可能不同。
- 5.激光照射样品的方式，如背照射或 90 度散射
- 6.散射光接收的角度和散射光的接收立体角的大小
- 7.扫描次数
- 8.偏振选择方式
- 9.所用的分光光栅的类型，如每毫米 600 道的光栅与每毫米 2400 道的光栅检测的拉曼谱峰强度就有较大差别。
- 10.所用的检测器类型及其响应特性。早期的光电倍增管，在一个大谱区范围（如 300nm-900nm）的响应都比较均匀，不象现在的 CCD 探测器，只在 600-700nm 谱区有较好的响应。

### 6.2 拉曼光谱的应用特点

拉曼光谱是物质结构的指纹光谱，拉曼光谱常包含有许多确定的能分辨的拉曼峰，应用拉曼光谱分析可以区分各种各样的试样，拉曼频率的确认可以知道物质的组成，拉曼偏振可以知道晶体对称性和取向，拉曼峰高可以知道晶体质量好坏，拉曼峰高可以知道物质总量。

对样品无接触，无损伤；样品无需制备；快速分析，鉴别各种材料的特性与结构；能适合黑色和含水样品；高、低温及高压条件下测量；光谱成像快速、简便，分辨率高；仪器稳固，体积适中，维护成本低，使用简单，这些都是它的特点和优点，但是拉曼散射信号弱（比荧光光谱平均小 2—3 数量级）；激光激发强；拉曼信号频率离激光频率很近；激光瑞利散射比拉曼信号强  $10^{10}$ — $10^{14}$ ，对拉曼信号干扰很大；拉曼光谱仪器的设计，必须能排除瑞利散射光，并具有高灵敏度（体现在弱信号检测的高信噪比），才能有效地收集拉曼



谱。

**参考文献:**

《近代物理实验讲义》-浙江师范大学数理信息学院近代物理实验室