

激光拉曼光谱预习报告

舒星宇 201632600237

1 实验目的:

掌握拉曼光谱的原理和使用方法,知道简单的谱线分析方法。

测四氯化碳的拉曼光谱,计算拉曼频移。

2 实验原理:

拉曼散射是印度科学家 Raman 在 1928 年发现的,拉曼光谱因之得名。光和媒质分子相作用时引起每个分子作受迫振动从而产生散射光,散射光的频率一般和入射光的频率相同,这种散射叫做瑞利散射,由英国科学家瑞利于 1899 年进行了研究。但当拉曼在他的实验室里用一个大透镜将太阳光聚焦到一瓶苯的溶液中,经过滤光的阳光呈蓝色,但是当光束进入滤液之后,除了入射的蓝光之外,拉曼还观察到了很微弱的绿光。拉曼认为这是光与分子相互作用而产生的一种新频率的光谱带。因这一重大发现,拉曼于 1930 年获诺贝尔奖。

但由于拉曼光谱很弱,受当时光源和检测手段的限制,它的发展曾停滞了一段时期。19 世纪 60 年代激光技术的出现使拉曼光谱得以迅速发展,再加上近年来发展的高分辨率的单色仪和高灵敏度的光电检测系统,使拉曼光谱学进入崭新的阶段,应用领域遍及物理、化学、生物、医学等。利用各种类型的材料作为散射物质,几乎都可能得到相应的拉曼谱。这种新型的实验技术正日益显示其重要意义。

样品分子被入射光照射时,光电场使分子中的电荷分布周期性变化,产生一个交变的分子偶极矩。偶极矩随时间变化二次辐射电磁波即形成光散射现象。单位体积内分子偶极矩的矢量和称为分子的极化强度,用 \mathbf{P} 表示。极化强度正比于入射电场

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$$

α 被称为分子极化率。在一级近似中 α 被认为是一个常数,则 \mathbf{P} 和 \mathbf{E} 的方向相同。

入射光为频率 ν 的单色光,其电场强度 $E = \cos 2\pi \nu t$, 则

$$\mathbf{P} = \alpha \cos 2\pi \nu t$$

如果认为分子极化率 α 由于各原子间的振动而与振动有关,则它应由两部分组成:一部分是一个常数 α_0 ,另一部分是以各种简正频率为代表的分子振动对 α 贡献的总和,这些简正频率的贡献应随时间做周期性变化,所以

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \alpha \cos 2\pi V_n t$$

式中,表示第 n 个简正振动频率,可以是分子的振动频率或转动频率,也可以是晶体中晶格的振动频率或固体中声子散射频率。因此

上式第一项产生的辐射与入射光具有相同的频率 ν ,因而使瑞利散射;第二项为包含有分子各振动频率信息 V_n 在内的散射,其散射频率分别为 $(\nu - V_n)$ 和 $(\nu + V_n)$,前者为斯托克斯拉曼线,后者为反斯托克斯拉曼线。式是用一般的电磁学方法解释拉曼散射频率的产生的,但并不能给出拉曼谱线强度。能给出拉曼强度的分子被称为具有拉曼活性,但并不是任何分子都具有拉曼活性,例如,具有中心对称的分子就不是拉曼活性的,但却是红外活性的,因此对拉曼散射的精确

3 实验仪器

3.1 仪器的结构

LRS-II 激光拉曼/荧光光谱仪的总体结构如图 1 所示。

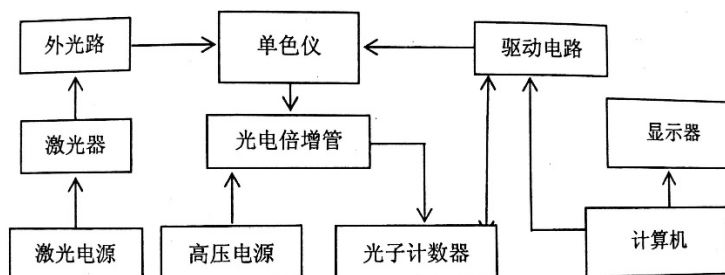


图 1

3.2 单色仪

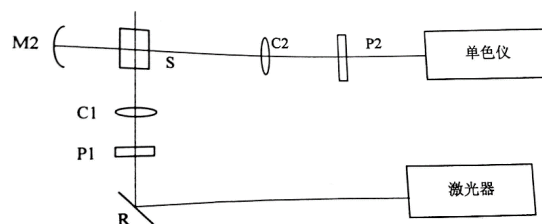


图 2 单色仪的光学结构示意图

单色仪的光学结构如图 2 所示。 S_1 为入射狭缝, M_1 为准直镜, G 为平面

衍射光栅，衍射光束经成像物镜 M2 汇聚，经平面镜 M3 反射直接照射到出射狭缝 S2 上，在 S2 外侧有光电倍增管 PMT,当光谱仪的光栅转动时，光谱信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。

3.3 外光路系统

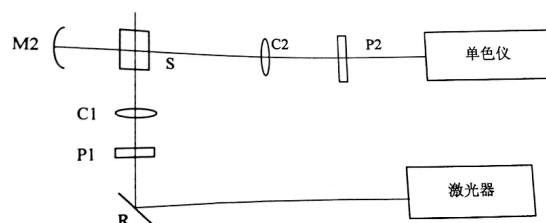


图 3 外光路系统示意图

外光路系统主要由激发光源(半导体激光器)、五维可调样品支架 s、偏振组件 p1 和 p2 以及聚光透镜 C1 和 C2 等组成(见图 12-4-3)。激光器射出的激光束被反射镜 R 反向后，照射到样品上。为了得到较强的激发光，采用一聚光镜 C1 使激光聚焦，使在样品容器的中央部位形成激光的束腰。为了增强效果，在容器的另一侧放一凹面反射镜 M2。凹面镜 M2 可使样品在该侧的散射光返回，最后由聚光镜 C2 把散射光会聚到单色仪的入射狭缝上。调节好外光路是获得拉曼光谱的关键，首先应使外光路与单色仪的内光路共轴。一般情况下，它们都已调好并被固定在一个钢性台架上。可调的主要是激光照射在样品上的束腰，束腰应恰好被成像在单色仪的狭缝上。是否处于最佳成像位置，可通过单色仪扫描出的某条拉曼谱线的强弱来判断。

3.4 信号处理部分

光电倍增管将光信号变成电信号并进行信号放大，最后送入电脑显示系统，在电脑上显示出拉曼光谱。

4 实验步骤

- 一、准备样品用滴管将 CCL₄ 注入到药品匙，然后将药品匙放置在样品架上。
- 二、打开激光器电源。
- 三、调整外光路
 - 1.放入药品匙之前观察激光束是否与底板垂直，若不垂直，进行调节。

2.聚光部件的调整将药品匙放置在样品架上，调节样品台上的微调螺钉使聚焦后的激光束位于样品管的中心。

3.集光部件的调整集光部件是为了最有效的收集拉曼光。该仪器采用一物镜组及物镜 2 完成。拿一张白纸放在单色仪的入境处，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。

4.打开仪器的电源；

5.启动应用程序，出现对话框，重新初始化(光栅重新定位)；

6.在参数设置区设置阈值和积分时间及其他参数；

7.单击"单程"扫描，获得谱图。

8.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。

9.关闭应用程序，关闭仪器电源和激光器电源。

5 注意事项

1.拉曼分光计是精密的光学系统。因此要注意防震，工作时仪器外光路的门、盖要轻开轻闭。

2.本仪器应避免强光直接照射，以免光噪声的增强。

3.光电倍增管及其与单色仪出射狭缝接口处发生漏光是直接进入光电管的，应特别引起注意。