

激光拉曼光谱实验报告

郑鹏凯^{*}, [†]

安徽师范大学 物理系, 安徽 241000

【摘要】 本实验利用 LRS-II 激光拉曼/荧光光谱仪, 测量液体四氯化碳和酒精样品的拉曼光谱, 掌握拉曼光谱仪的结构组成、外光路调节方法及计算机采集与处理光谱数据的基本步骤。通过调节激光与单色仪入射狭缝的共轭成像条件, 获取信噪比较高的样品散射光谱, 并依据散射光与入射光波长之差计算各特征峰的拉曼频移, 分析其与分子振动能级结构的关系。实验中首先以四氯化碳为标样, 对仪器进行标定和操作熟悉, 然后测量酒精的拉曼光谱, 体会拉曼光谱在未知样品成分分析与分子结构表征中的应用潜力。结果表明, 在合理的光路和参数设置下能够清晰分辨出样品的若干斯托克斯拉曼线, 计算得到的拉曼频移量级与文献报道值相符。实验加深了对拉曼效应电磁学极化模型和分子振动态能级的理解, 为进一步开展基于激光拉曼光谱的定性与定量分析实验奠定基础。

【关键词】 拉曼散射, 激光拉曼光谱, LRS-II, 四氯化碳, 酒精

Laser Raman Spectroscopy Experiment

Pengkai Zheng,

Department of Physics, Anhui Normal University, Anhui 241000, China

Abstract: In this experiment, an LRS-II laser Raman/fluorescence spectrometer is used to measure the Raman spectra of liquid carbon tetrachloride and ethanol. The purpose is to become familiar with the structure of the Raman spectrometer, the adjustment of the external optical path, and the basic procedures of computer-based spectral acquisition and processing. By imaging the laser focal waist inside the sample onto the entrance slit of the monochromator, Raman spectra with a satisfactory signal-to-noise ratio are obtained. The Raman shifts of several characteristic peaks are calculated from the difference between the wavelengths of the scattered light and the incident light, and their relation to the molecular vibrational energy levels is discussed. Carbon tetrachloride is first used as a standard sample to calibrate and test the instrument, and then ethanol is measured as an unknown sample in order to understand the application of Raman spectroscopy to component analysis and molecular structure identification. The results show that several Stokes Raman lines of the samples can be clearly resolved under proper optical alignment and parameter settings, and the measured Raman shifts agree in order of magnitude with reported values. This experiment deepens the understanding of the Raman effect, the electromagnetic polarization model, and molecular vibrational-rotational levels, and provides an experimental basis for further qualitative and quantitative analysis using laser Raman spectroscopy.

Key Words: Raman scattering, laser Raman spectroscopy, LRS-II, carbon tetrachloride, ethanol

1 引言

拉曼散射是印度科学家 C. V. Raman 于 1928 年在研究液体光散射时发现的一种非弹性散射现象：当单色光照射到透明介质时，除了一般与入射光频率相同的瑞利散射外，在散射光中还会出现频率为入射光频率加减一小量的新频率成分，即拉曼散射。由于这一发现首次直接揭示了光与分子内部振动、转动能级之间的能量交换过程，Raman 于 1930 年获得诺贝尔物理学奖。激光出现之后，窄线宽、高亮度的激光作为激发光源极大提高了拉曼散射的可观测性，激光拉曼光谱逐渐发展成为研究物质微观结构的重要工具。

拉曼光谱反映的是分子振动、转动能级结构的信息，其频率位置由分子本身的能级差决定，与所选入射光频率无关；而拉曼线的强度则与入射光强度、样品浓度和散射几何条件等有关。与红外吸收光谱相比，拉曼光谱对具有中心对称的分子更敏感，二者具有互补性，在有机和无机分析、生物化学、聚合物科学以及固体能带结构研究等领域得到广泛应用。

本实验在 LRS-II 激光拉曼/荧光光谱平台上，利用半导体激光作为激发光源，测量四氯化碳和酒精的拉曼光谱，熟悉单色仪、光电倍增管和光子计数系统的工作方式，掌握外光路调节及软件采集数据的基本方法，计算典型拉曼谱线的拉曼频移，并从分子振动模式的角度对实验结果进行定性分析。

2 实验

2.1 拉曼散射的经典解释

频率为 ν_0 的单色光入射到透明介质中时，散射光除包含频率仍为 ν_0 的瑞利散射外，还包含频率为 $\nu_0 \pm \nu_n$ 的分量，其中 ν_n 为分子某一振动或转动模式的特征频率。对应的两类谱线分别称为斯托克斯拉曼线 ($\nu = \nu_0 - \nu_n$) 和反斯托克斯拉曼线 ($\nu = \nu_0 + \nu_n$)。通常用波数来表征拉曼频移，其定义为

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}, \quad (1)$$

其中 λ_0 为入射光波长， λ 为某一拉曼散射线的波长， $\Delta\tilde{\nu}$ 的单位通常为 cm^{-1} 。实验中通过读取谱线的波长或波数位置即可计算各条拉曼线的频移。

从电磁学观点看，拉曼效应可以用分子极化率随时间周期性变化来解释。设入射光电场为

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (2)$$

单位体积内分子偶极矩的矢量和（极化强度）为

$$\mathbf{P}(t) = \alpha(t) \mathbf{E}(t), \quad (3)$$

其中 $\alpha(t)$ 为分子极化率。当分子发生振动或转动时，极化率将随各简正振动频率 ν_n 做周期性变化，可展开为

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \sum_n \alpha_n \cos 2\pi\nu_n t. \quad (4)$$

代入式(3)得

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) = & \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ & + \frac{\mathbf{E}_0}{2} \sum_n \alpha_n \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_n)t \\ & + \frac{\mathbf{E}_0}{2} \sum_n \alpha_n \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_n)t. \end{aligned} \quad (5)$$

式中第一项对应频率为 ν_0 的瑞利散射；第二项和第三项分别对应含频率为 $\nu_0 - \nu_n$ 和 $\nu_0 + \nu_n$ 的分量，分别对应斯托克斯线和反斯托克斯线。由此可见，拉曼频移只与分子振动（或转动）频率有关，而与入射光频率无关。

实验中拉曼散射光的强度与入射光照射到样品上的光通量 Φ_0 、样品单位体积分子数 N 、有效体积 H 以及拉曼散射系数 S_k 等近似成正比，即

$$\Phi_k \propto \Phi_0 S_k N H, \quad (6)$$

并受散射几何因子和聚光镜收集固角等因素影响。这意味着提高入射光强度、增大样品有效体积以及优化光路收集效率，有助于获得信号较强的拉曼谱线。

2.2 拉曼散射的量子解释

在量子力学中，频率为 ω_0 的入射单色光视作具有能量 $\hbar\omega_0$ 的光子，与振动分子相互作用可视作碰撞过程。有两种碰撞：弹性碰撞和非弹性碰撞。在弹性碰撞中，不发生能量交换，光子只改变运动方向，这就是瑞利散射。非弹性碰撞则不仅改变光子的运动方向，而且发生能量交换，这就是拉曼散射。

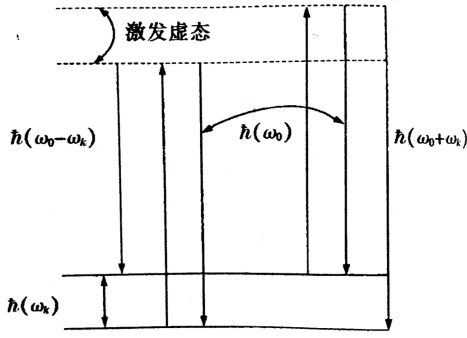


图 1 双原子分子拉曼散射能级跃迁图

发生碰撞时, 能量交换过程可用上面的能级跃迁图 (图 (1)) 来说明。在基态和激发态均有大量分子, 当它们受能量 $\hbar\omega_0$ 的入射光子碰撞后, 激发到各自的激发虚态。由于激发虚态不稳定, 故立即自发向下跃迁, 辐射一个光子。若光子能量仍为 $\hbar\omega_0$, 则分子仍回到初始能级, 这即对应弹性碰撞的瑞利散射, 若基态的分子通过碰撞后跃迁到激发态上, 则辐射光的频率为 $\hbar(\omega_0 - \omega_k)$, 这种非弹性碰撞所产生的散射光为斯托克斯线; 若激发态的分子通过碰撞跃迁到基态, 则辐射光的频率为 $\hbar(\omega_0 + \omega_k)$, 这种非弹性碰撞所产生的散射光为反斯托克斯线。

量子力学解释还可很好地说明斯托克斯线光强大于反斯托克斯线的问题。因为在热平衡时, 各能级的分子束遵守玻尔兹曼分布律, 该分子体系产生的斯托克斯线和反斯托克斯线的强度应分别对应各自能级上的分子数, 因此两者的强度比是

$$\frac{I_{ks}}{I_{kas}} \approx e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} \quad (7)$$

通常 $e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} \gg 1$, 因而量子理论正确地说明了斯托克斯线比反斯托克斯线强度大得多的问题。

2.3 拉曼散射的偏振态和退偏度

许多物质的分子通常有确定的空间取向, 因此对某一分子而言, 不论入射光是否是偏振光, 该分子 u 的拉曼散射也将呈某种偏振状态, 而且即使入射线偏振光, 其散射光的偏振方向也通常不一定与其一致, 他们之间的关系是由微商极化率张量 $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ 的具体形式确定的, 因此对拉曼散射偏振状态的测量, 可却日的那个分子结构的类型及其相应的振动方式。

然而在产生光散射的入射光照射区域中有大量的分子。每个分子虽然有确定的空间取向, 但由于各个分子的空间取向不同, 在宏观上则呈现无规分布, 因此即使入射平面偏振光, 整体散射光则是非完全偏振的, 这一现象称为散射光的“退偏”, “退偏度”便是定量描述退偏程度的物理量。

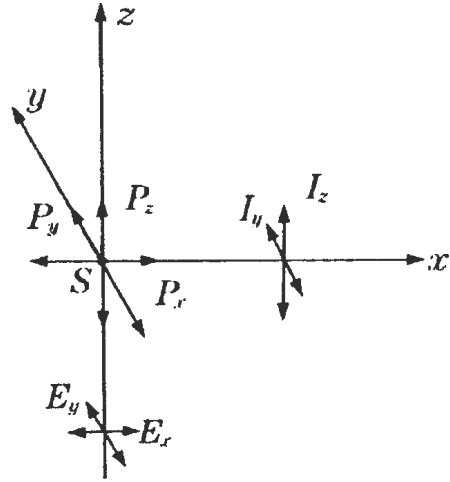


图 2 退偏比测量

为了描述退偏度, 可观察图 (2) 所示散射光的偏振示意图。入射光沿 z 轴传播, 照射样品 S 上, 使分子产生感应极化。当入射光为自然光时, 有

$$E_z = 0, E_x = E_y \neq 0$$

分子产生的感应偶极矩为

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y$$

若只探测沿 x 方向传播的散射光, 则 $P_x = 0$, 只有 P_y 和 P_z 产生的散射光, 它们的强度可分别用 I_y 和 I_z 表示, 因为分子有某一可见取向, 故同学 I_y 与 I_z 不相等。因此定义

$$\rho_n = \frac{I_y}{I_z} \quad (8)$$

为自然光入射时散射光的退偏振度, 当入射光为线偏振光则用符号 $\rho_p = \frac{I_y}{I_z}$ 表示。若入射光沿 y 方向传播, $E_x = 0, E_y \neq 0$, 由于 E_y 与 x 方向散射光垂直, 故用符号 ρ_{\perp} 表示, 同理若入射光沿 x 方向

偏振, 即 $E_x \neq 0$, $E_y = 0$, 由于 E_x 平行于散射光的方向, 故用符号 ρ_{\parallel} 表示。

理论计算已得各退偏度有如下结果:

$$\rho_n = \frac{6\gamma^2}{45\bar{a}^2 + 7\gamma^2}, \quad (9)$$

$$\rho_{\perp} = \rho_{\parallel} = \frac{3\gamma^2}{45\bar{a}^2 + 4\gamma^2}. \quad (10)$$

式中 \bar{a} 称平均电极化率, γ 称各向异性率, 为极化率各向异性的量度。

实验测得的退偏度可判断分子振动的对称性。例如对某震动, 当 $\rho_n = \rho_{\perp} = \rho_{\parallel} = 0$ 时, 即 $I_y = 0$, 表明此时散射是完全偏振的, 因此分子各向异性率 γ 必为零; 当 $\rho_n = \frac{6}{7}$, $\rho_{\perp} = \rho_{\parallel} = \frac{3}{4}$ 时, 散射光是完全退偏的, 表明平均极化率 \bar{a} 必为零; 而当 $0 < \rho_n < \frac{6}{7}$, $0 < \rho_{\perp} = \rho_{\parallel} = \frac{3}{4}$ 之间时, 散射光就是部分偏振的。散射光的这种偏振特性反映了分子振动模式的对称性质。例如某个振动模式拉曼线的退偏度 $\rho = 0$, 则说明不管入射光是否为偏振光, 它只激发感应偶极矩的 P_z 分量, 而 P_z 得散射光在 x-y 评面 2π 角度内具有相同得最大强度, 说明该振动必是对称振动。

3 实验装置与光路

本实验采用 LRS-II 激光拉曼/荧光光谱仪, 其由单色仪、激光光源、外光路系统和信号处理单元等部分组成。单色仪主要由入射狭缝 S_1 、准直镜 M_1 、平面衍射光栅 G 、成像物镜 M_2 、平面反射镜 M_3 和出射狭缝 S_2 构成。样品散射光经入射狭缝 S_1 进入后, 被准直镜整形成平行光照射到光栅上; 光栅对不同波长的光产生色散, 色散后的光由成像物镜重新聚焦, 通过平面镜反射后投射到出射狭缝 S_2 , 再由其后的光电倍增管将光信号转换为电信号, 并通过光子计数与计算机接口显示为强度随波长 (或波数) 变化的光谱曲线。

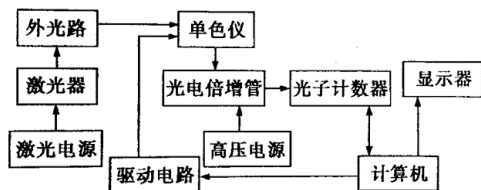


图3 LRS-II 激光拉曼/荧光光谱仪总体结构示意图

外光路系统由半导体激光器、反射镜、聚光透镜 C_1 和 C_2 、凹面镜 M_2 、多维可调样品支架以及

偏振光学元件等组成。激光器发出的线偏振激光先经反射镜折转后照射到样品液体池, 为在样品内部形成较强的激发光场, 利用聚光镜 C_1 将激光聚焦, 使样品容器中心附近形成光束束腰; 在样品另一侧放置凹面反射镜 M_2 用以反射并再次利用散射光, 从而提高有效散射通量。散射光经聚光镜 C_2 会聚到单色仪的入射狭缝 S_1 上, 实现样品散射光与单色仪内光路的匹配。

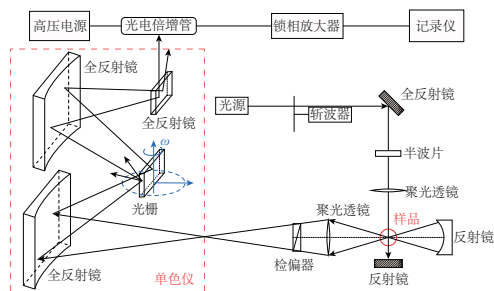


图4 外光路与样品照明及散射光收集光路示意图

调节好外光路是获得高质量拉曼光谱的关键。一般认为单色仪内部光路已预先调好并固定在共轴的刚性台架上, 实验中需要通过调整激光器高度和角度、样品支架位置以及聚光透镜位置, 使激光在样品中的束腰恰好共轭成像到入射狭缝上。是否处于最佳成像位置, 可通过单色仪扫描得到的某条拉曼谱线强度变化来判断。

3.1 实验步骤

本实验主要包括仪器预调、标样测量和未知样品测量三个环节。具体操作过程可概括为:

首先, 将四氯化碳倒入清洁的液体样品池中, 安装在多维可调样品支架上。开启半导体激光器, 适当调节输出功率, 使激光聚焦于样品中心位置, 并通过调整反射镜、聚光镜及样品位置, 使杂散光和拉曼散射光的成像落在单色仪入射狭缝附近, 将狭缝宽度初步设置在约 0.1 mm。

其次, 启动 LRS-II/III 控制软件, 完成硬件连接检测和参数初始化, 输入实验所用激光波长 λ_0 , 设定扫描的起止波长 (或波数) 范围、步进间隔与积分时间等采集参数, 并根据样品性质选择合适的增益与滤波方式。

然后, 对四氯化碳样品进行光谱扫描。通过软件执行扫描命令, 实时观察光谱曲线的变化, 根据拉曼峰的信噪比和基线状况微调外光路和狭缝宽度, 直至得到峰形对称、背景平稳的拉曼光谱。将

稳定的光谱数据存盘，利用软件的寻峰与拟合功能读取各主要拉曼峰的波长或波数位置，必要时进行波长轴校正。

在完成标样测量和仪器标定后，倒空并清洗样品池，重新注入酒精样品，按照与四氯化碳相同的步骤重新调节样品位置与外光路，采集酒精的拉曼光谱数据，注意控制曝光时间和增益以避免强荧光饱和或拉曼信号过弱。最终导出两种样品的光谱数据文件，为后续计算拉曼频移与分析分子振动模式提供基础。

4 实验结果与分析

4.1 四氯化碳拉曼光谱

实验中在固定入射激光波长 λ_0 条件下获得了四氯化碳样品的拉曼光谱，如图5所示。谱图中除靠近激光波长附近的强瑞利散射峰外，还可以看到若干位于长波一侧的斯托克斯拉曼线。利用软件对各个峰进行高斯或洛伦兹拟合，得到相应的峰位波长 λ_i ，再由式(1) 计算各条谱线的拉曼频移 $\Delta\tilde{\nu}_i$ 。

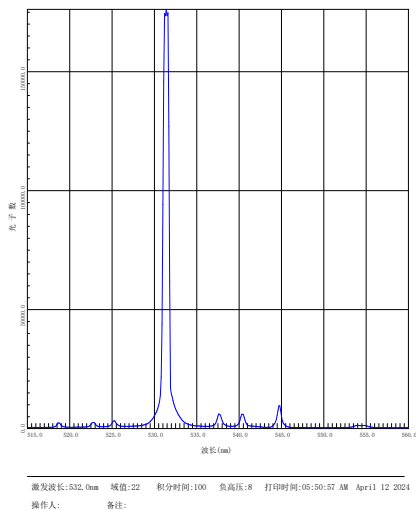


图 5 四氯化碳样品拉曼光谱

从表1 可以看出，谱图由一条强烈的瑞利散射峰、若干反斯托克斯线和斯托克斯线组成。根据拉曼理论，各特征拉曼频移只由分子振动或转动能级差决定，与入射光波长无关。四氯化碳分子为对称四面体结构，其拉曼谱线主要对应 C-Cl 键的对称伸缩振动和弯曲振动等模式。谱线强度受样品

表 1 CCl_4 拉曼谱线峰位及类型

序号	波长/nm	强度	频率/(cm^{-1})	频移频率/(cm^{-1})	类型
4	532.0	176216.4	18797	0	瑞利散射
1	519.3	2371.0	19257	460	反斯托克斯线 1
2	523.3	2613.4	19109	313	反斯托克斯线 2
3	525.8	3171.0	19019	222	反斯托克斯线 3
5	538.2	6174.2	18580	-217	斯托克斯线 3
6	541.0	5981.0	18484	-313	斯托克斯线 2
7	545.4	9584.1	18335	-462	斯托克斯线 1
8	554.5	1363.3	18034	-763	斯托克斯线
9	555.4	1333.5	18005	-792	斯托克斯线

浓度、激发光强度以及外光路收集效率等影响，同一振动模式的拉曼线在重复测量中的相对强度基本保持稳定，说明仪器工作状态和光路调节较为可靠。

4.2 酒精拉曼光谱

酒精样品的拉曼光谱如图6所示。与四氯化碳相比，谱图中在中高波数区域出现了更多与 C-H 伸缩振动、C-O 伸缩振动以及不同构型相关的振动模式，反映了有机分子内部多种化学键的存在。按照与四氯化碳相同的方法，对主要拉曼峰进行寻峰和波长读取，并计算对应的拉曼频移。

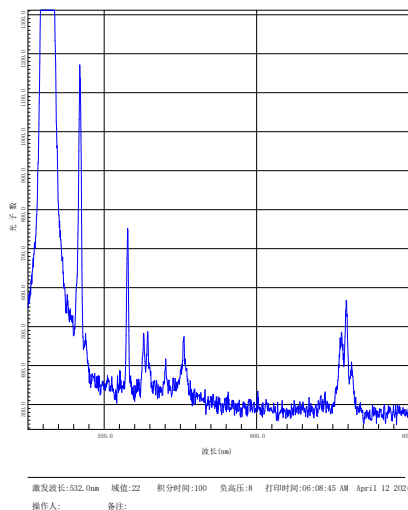


图 6 酒精样品拉曼光谱

通过比较表2 中各特征频移与有机光谱手册中的典型振动频率，可以将部分拉曼峰归属于 C-H 对称伸缩、C-O 伸缩及骨架振动等模式。理论上拉曼频移仅由分子振动（或转动）能级差决定，

表 2 C₂H₅OH 拉曼谱线峰位及振动模式

序号	波长/nm	强度	频率/(cm ⁻¹)	频移频率/(cm ⁻¹)	分子振动模式
1	532.0	171633.5	18797	0	瑞利散射
2	542.6	1171.3	18430	-367	未知
3	558.3	752.1	17912	-885	CCO 骨架伸缩
4	563.5	482.3	17746	-1051	CO 伸缩
5	564.9	487.0	17702	-1095	CCO 骨架变形
6	570.8	417.2	17519	-1278	CH ₂ 变形
7	576.8	474.5	17337	-1460	CH ₃ 变形
8	628.4	485.6	15913	-2884	CH ₃ 对称伸缩
9	630.0	567.5	15873	-2924	CH ₂ 反对称伸缩
10	631.7	409.0	15830	-2967	CH ₃ 反对称伸缩

与激发光波长无关。不同振动模式的散射截面和选择定则不同,导致谱线强度差别较大。实验结果表明,只要外光路调节合适、仪器参数设置合理,LRS-II 平台能够分辨常见有机分子的若干关键振动模式,为定性识别混合物成分提供了可能。

4.3 误差分析与影响因素讨论

本实验中影响拉曼谱线位置和强度的因素主要包括单色仪波长刻度精度、入射狭缝和出射狭缝宽度设置、外光路成像质量、样品浓度与均匀性以及光电倍增管增益与积分时间等。狭缝宽度过大虽然可以提高信号强度,但会导致谱线展宽、峰形畸变,过小则使信噪比变差,因此需要在分辨率和信号强度之间折中选择。

外光路调节不当(例如样品位置偏离焦点)会显著降低拉曼信号强度,使谱线变得不稳定甚至被噪声淹没。样品池污染或溶剂荧光背景过强也会影响基线稳定性,需要通过更换样品池或采用基线扣除等手段进行处理。

5 结论

本实验在 LRS-II 激光拉曼/荧光光谱仪平台上完成了四氯化碳和酒精样品的拉曼光谱测量,较系统地掌握了激光拉曼光谱仪的组成结构、外光路调节方法以及计算机控制下的光谱采集与数据处理流程。通过对四氯化碳标样的测量与拉曼频移计算,验证了拉曼频移只与分子振动能级差有关而与入射光频率无关的基本特性;对酒精样品的测量则展示了拉曼光谱在有机分子结构表征与化学键振动分析方面的应用前景。

实验结果表明,在合理的仪器参数和光路条

件下,可以获得峰形清晰、背景较平稳的拉曼光谱,典型拉曼频移的数量级与参考值相符。通过对误差来源和影响因素的分析,认识到单色仪波长标定、狭缝宽度选取以及外光路成像质量对实验结果具有关键影响。

6 思考题与解答

(1) 什么是拉曼散射?

拉曼散射是光与物质相互作用时产生的一种非弹性散射:入射光子使分子极化并瞬间跃迁到虚能级,分子再回到与初始状态不同的振动/转动能级,散射光子的能量因分子能量改变而与入射光不同,因此在瑞利散射线两侧出现频率(或波数)发生偏移的弱散射线,这些就是拉曼散射线。

(2) 什么是拉曼频移?与入射光有没有关系?取决于什么?

拉曼频移是散射光与入射光在频率(或波数)上的差值,常用波数差 $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}$ 表示。在非共振条件下,拉曼频移的位置只由分子的振动、转动能级间隔决定,与选用何种入射光频率无关;入射光只影响散射强度而不改变频移大小。

参考文献

- [1] 崔执凤. 安徽省高校重点课程建设教材近代物理实验 [M]. 芜湖: 安徽师范大学出版社, 2013.