



# 物理学专业基础实验——拉曼光谱

刘元彻 PB21020505 21 级物理学院 1 班

2024 年 5 月 31 日

**摘要：** 随探测技术的改进和对被测样品要求的降低，目前在物理、化学、医药、工业等各个领域拉曼光谱得到了广泛的应用，越来越受研究者的重视。本实验通过对不同样品进行拉曼光谱测量，帮助理解拉曼光谱在物质结构探测中的重要作用。

**关键词：** 拉曼光谱，拉曼散射

## 1 实验目的

1. 了解 Raman 测试系统组成及要求；
2. 学习使用拉曼谱仪并测量材料的拉曼光谱；
3. 学习处理分析拉曼光谱数据。

## 2 实验原理 [1]

### 2.1 Raman 散射

与常见的 Rayleigh 散射不同，Raman 散射是一种非弹性散射，被散射粒子会有运动方向的改变，并伴随能量交换。光线发生 Raman 散射后，由于能量损失频率（波数）改变，将会产生一个频率差  $D_n$ ，被称为 Raman 位移。理论表明，Raman 散射会产生如下两种跃迁能量差：

- Stokes 线：位移  $D_E = h(n_0 - D_n)$ ，在 Rayleigh 线左侧，由于基态分子数量众多，发生概率很大，因而谱线很强；
- 反 Stokes 线：位移  $D_E = h(n_0 + D_n)$ ，在 Rayleigh 线右侧，谱线较弱

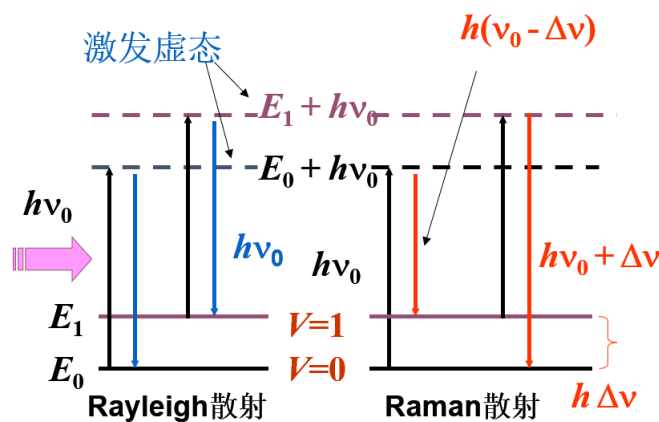


图 1: Rayleigh 散射和 Raman 散射对比



## 2.2 Raman 光谱

不同物质其拉曼光谱是不同的，所以可以用于光谱表征；拉曼位移对不同物质不同；而对同种物质，拉曼位移与入射光频率无关，只与分子能级结构有关；所以可以作为表征振动-转动能级的特征物理量、定性与结构分析的依据。

在实验中，斯托克斯线和反斯托克斯线对称分布于瑞利线两侧，通常是测 stokes 线；另外，拉曼散射与分子所处的状态无关。

## 3 实验仪器

- 激光器：40mW 半导体激光器，波长 532nm，最常用 Ar 激光器 488.0/514.5nm 频率高，拉曼光强大。
- 试样室：发射透镜：使激光聚焦在样品上；收集透镜：使拉曼光聚焦在单色仪的入射狭缝。
- 单色仪：1 个光栅，2 个狭缝，以减少杂散收光。
- 测试样品，包括用于定标的单晶硅片，用于测试的  $\text{CCl}_4$ (液)，金刚石晶体，SiC 晶体。
- 用于承载样品的毛细管，载玻片等。

## 4 实验内容

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 Raman 谱图，测量范围  $100\text{cm}^{-1} \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 。
3. 测量金刚石晶体  $100\text{cm}^{-1} \sim 1500\text{cm}^{-1}$  的拉曼谱，改变激光功率和积分时间采集一幅信噪比较好的 Raman 谱图。
4. 测量 SiC 晶体  $100\text{cm}^{-1} \sim 1300\text{cm}^{-1}$  的拉曼谱，并于金刚石拉曼谱作对比。
5. 作图并分析 Raman 峰位的振动模式归属。

## 5 实验结果

### 5.1 硅片指纹峰定标

测得矫正后硅片指纹峰在  $520.75\text{cm}^{-1}$  处，用此数据来定标。

### 5.2 $\text{CCl}_4$ 液体样品

测试结果如下图所示：

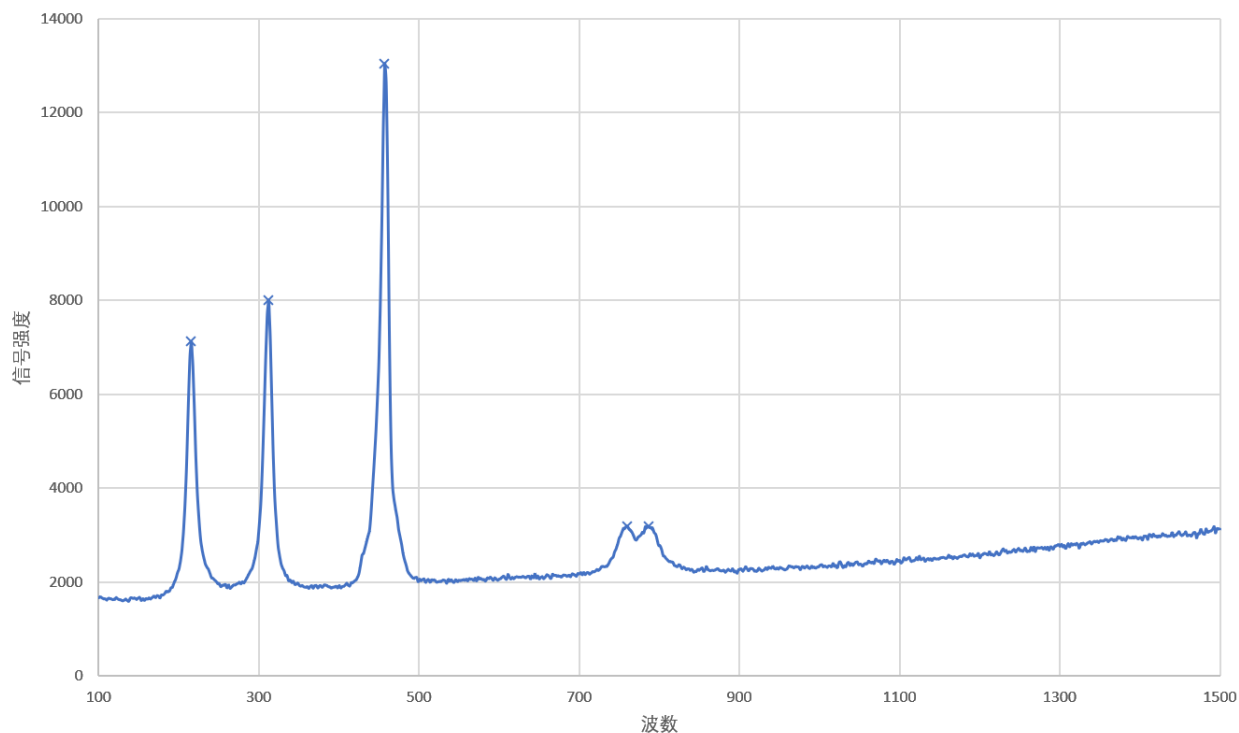


图 2:  $\text{CCl}_4$  信号强度-波数关系

从图中可以读出，总共有五个明显的峰（用 × 记号标出），分别读出为：

$215.6799\text{cm}^{-1}$ ,  $312.2316\text{cm}^{-1}$ ,  $457.0592\text{cm}^{-1}$ ,  $762.1991\text{cm}^{-1}$ ,  $787.7033\text{cm}^{-1}$ 。分析其振动模式，给出：

- C -  $\text{Cl}_2$  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  $215.6799\text{cm}^{-1}$ 。
- C -  $\text{Cl}_2$  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  $312.2316\text{cm}^{-1}$ 。
- C - Cl 的  $a_1$  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  $457.0592\text{cm}^{-1}$ 。
- C - Cl 反对称伸缩振动：4 个 Cl 原子与 C 作反向运动，对应峰  $762.1991\text{cm}^{-1}$ ,  $787.7033\text{cm}^{-1}$ 。

### 5.3 金刚石样品

测试结果如下图所示：

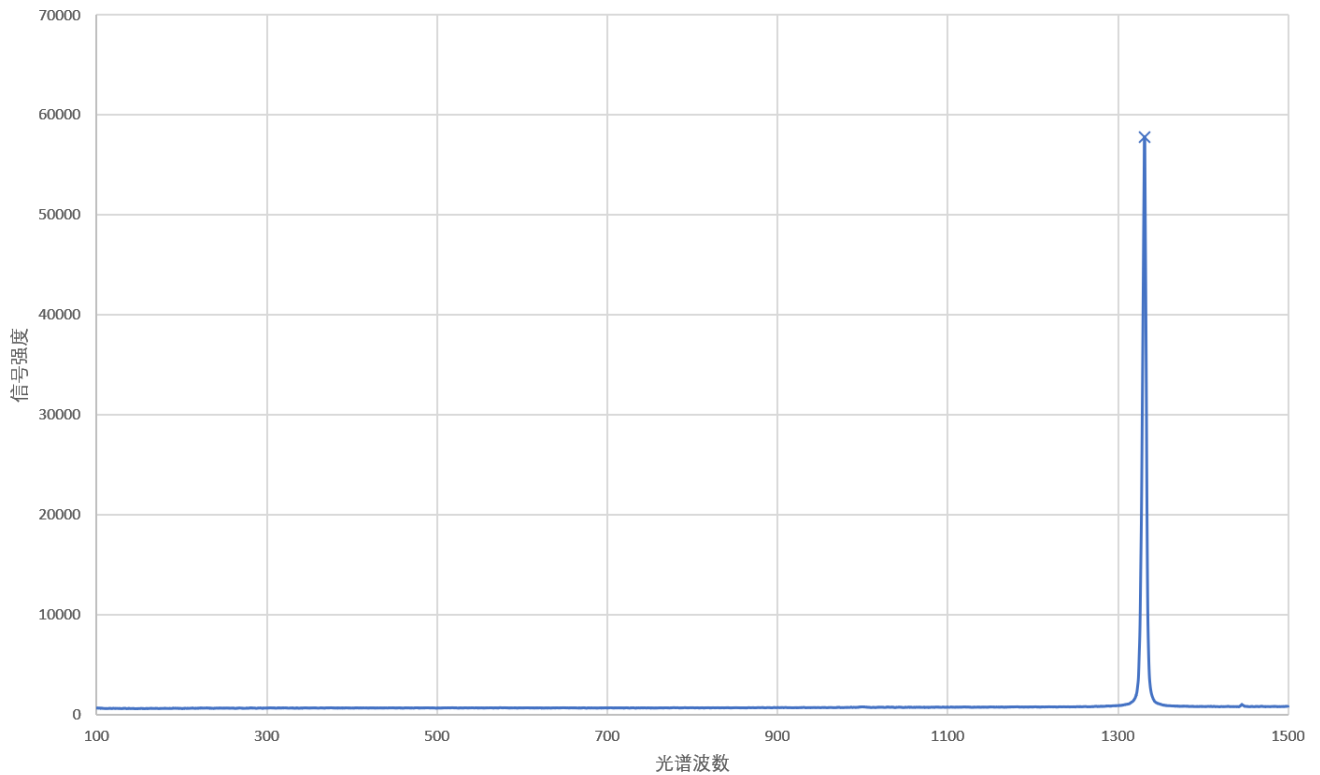


图 3: 金刚石信号强度-波数关系

从图中可以读出，只有一个明显的峰（用 × 记号标出），读数为： $1331.4899\text{cm}^{-1}$ ，对应的是 C-C 键伸缩振动。

#### 5.4 碳化硅样品

测试结果如下图所示：

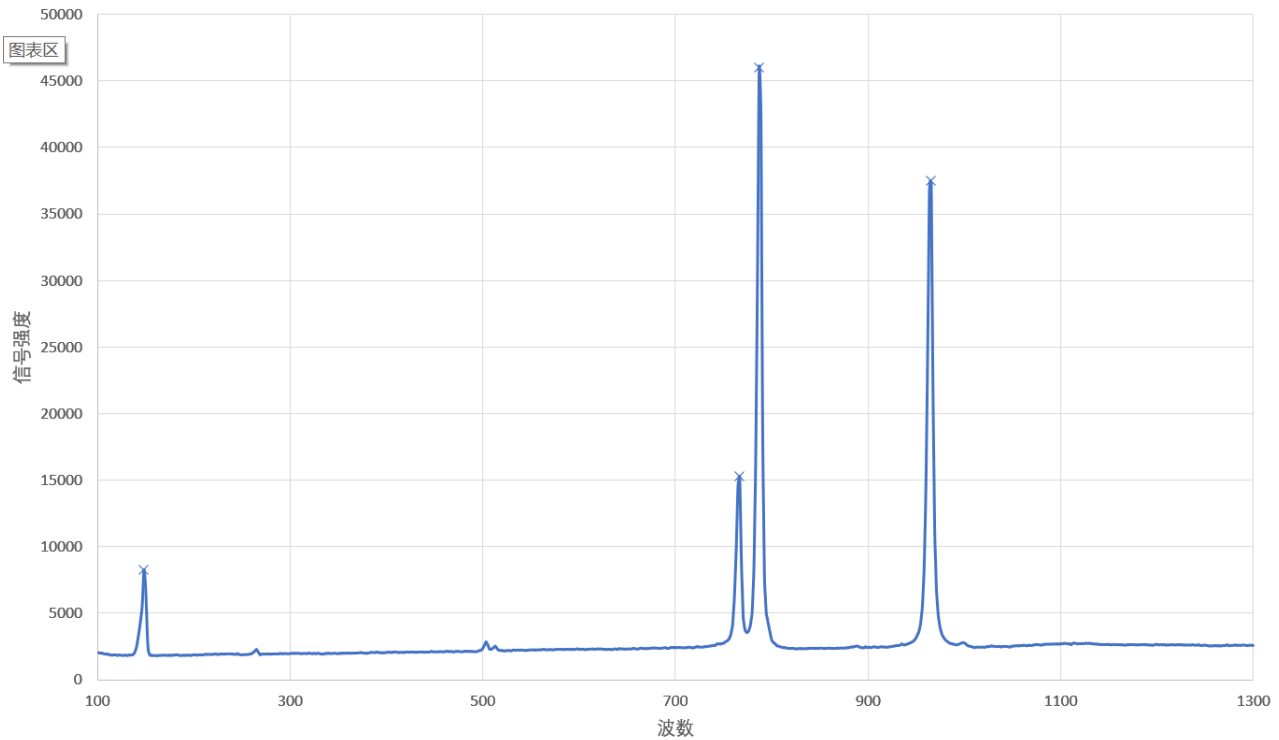


图 4: 碳化硅信号强度-波数关系

从图中可以读出，总共有四个明显的峰（用 × 记号标出），分别读出为：  
 $147.8895\text{cm}^{-1}$ ,  $767.7690\text{cm}^{-1}$ ,  $787.0299\text{cm}^{-1}$ ,  $964.7736\text{cm}^{-1}$ 。分析其振动模式，给出：

- Si-C 键反对称伸缩振动，对应峰为  $147.8895\text{cm}^{-1}$ 。
- Si-C 的 a<sub>1</sub> 对称伸缩振动，对应峰  $767.7690\text{cm}^{-1}$ 。
- Si-C<sub>2</sub> 的 f 对称弯曲振动，对应峰  $787.0299\text{cm}^{-1}$ 。
- Si-C<sub>2</sub> 的 e 对称弯曲振动，对应峰  $964.7736\text{cm}^{-1}$ 。

## 6 思考题

### 6.1 反 Stokes 线的测量

可以在光路中引入一个滤光片，将 Rayleigh 线一侧的所有 Stokes 部分的散射光线过滤掉，并在反 Stokes 线部分进行扫描，这样就可以测出反 Stokes 线。

### 6.2 可改变参数和注意事项

可改变的参数包括：样品与激发光的相对位置、角度，Raman 激发光的波长和强度，测试的积分时间，测试的波数范围等。

注意事项：

- 保证测试环境没有其他杂光透入，保持实验环境恒温。



- 根据材料选择合适的激光波长以抑制荧光光谱、增强拉曼光谱，且不会损坏样品。
- 调整测量范围使峰值能被全部测量到，但又不过于广以至于耗费太多时间。可以借助理论的光谱特征试探测量范围。
- 选取合适的积分时间使测量强度较大，但不超过测量量程以免烧坏传感器等。

### 6.3 区别杂散信号、Raman 信号和荧光信号

考虑这些信号的特征：杂散信号主要是随机噪声和系统固有背景组成，Raman 信号与物质结构有关，峰形状明确尖锐，位置固定；荧光信号与物质结构无关，峰较宽且位置不定。

基于此，我们可以尝试改变 Raman 激发光的波长。如果多次调整后峰总是在同一位置出现，则可以认为是 Raman 信号。如果没有这种对应关系，则是荧光信号。杂散信号一般峰值远低于 Raman 信号和荧光信号，无需刻意区别，只要调整光照强度足够，杂散信号会自然被淹没。

### 6.4 金属和 Raman 信号

Raman 光谱是分子光谱，来自于分子内部的振动转动结构对应的吸收发射，而金属都是原子结构的，不具有以上结构特性，更没有成键，所以金属没有拉曼光谱。

### 6.5 计算激光激发下的绝对波数

对于 514.5nm，波数  $n = \lambda^{-1} = 1943.64\text{cm}^{-1}$ ，绝对波数为  $n_a = 1943.64 - 1333 = 610.63\text{cm}^{-1}$ 。

对于 632.8nm，波数  $n = \lambda^{-1} = 1580.28\text{cm}^{-1}$ ，绝对波数为  $n_a = 1580.28 - 1333 = 247.28\text{cm}^{-1}$ 。

## 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. Sept. 10, 2020. URL: <http://pems.ustc.edu.cn/uploads/project/20200910/926b61191618b42ca3a1133aa84f638e.ppt> (visited on 05/30/2024).