

拉曼光谱

廖荣

中国科学技术大学 微尺度物质科学国家研究中心 物理学院, 合肥 230026

合肥国家实验室, 合肥 230088

摘要: 拉曼光谱是分子或凝聚态物质的散射光谱, 入射光是强单色光, 散射光除含有频率未变的光 (这叫瑞利散射), 还含有相当弱的有频率增减的光, 其中带有散射体结构和状态的信息。本实验中, 我们对 CCl_4 和 C_6H_6 的拉曼光谱进行了测量, 观测到了样品的瑞利峰、斯托克斯峰和反斯托克斯峰。

关键词: 拉曼光谱; 四氯化碳; 苯

Raman Spectra

Rong Liao

Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale and School of Physical Sciences,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Hefei National Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230088, China

Abstract: Raman spectrum is the scattering spectrum of molecular or condensed matter, the incident light is strong monochromatic light, scattered light in addition to the frequency of unchanged light (this is called Rayleigh scattering), but also contains quite weak light with frequency increases and decreases, which carries the scatterer structure and state information. In this experiment, we measured the Raman spectra of CCl_4 and C_6H_6 .

Keywords: ;Raman spectra; CCl_4 ; C_6H_6

1 简介

当光照射到物质上时会发生非弹性散射, 散射光中除有与激发光波长相同的弹性成分 (瑞利散射) 外, 还有比激发光波长长的和短的成分, 后一现象统称为拉曼效应。由分子振动、固体中的光学声子等元激发与激发光相互作用产生的非弹性散射称为拉曼散射, 一般把瑞利散射和拉曼散射合起来所形成的光谱称为拉曼光谱。

2 原理

当光线照射到分子并且和分子中的电子云及分子键结产生相互作用, 就会发生拉曼效应。对于自发拉曼效应, 光子将分子从基态激发到一个虚能量状态。当激发态的分子放出一个光子后并返回到一个不同于基态的旋转或振动状态。在基态与新状态间的能量差会使得释放光子的频率与激发光线的波长不同。

如果最终振动状态的分子比初始状态时能量高, 所激发出来的光子频率则较低, 以确保系统的

总能量守恒。这一个频率的改变被名为 Stokes shift。如果最终振动状态的分子比初始状态时能量低, 所激发出来的光子频率则较高, 这一个频率的改变被名为 Anti-Stokes shift。拉曼散射是由于能量透过光子和分子之间的相互作用而传递, 就是一个非弹性散射的例子。

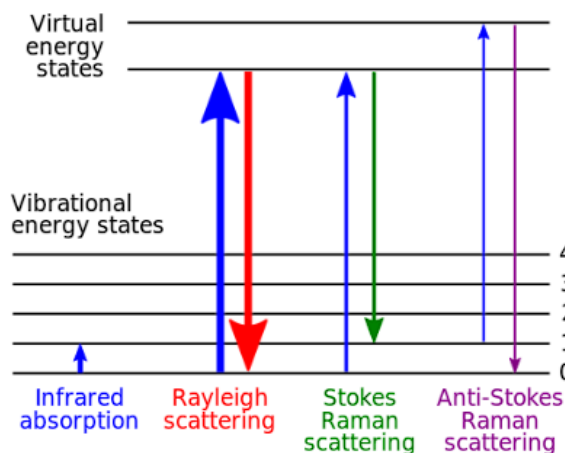


图 1: 能级图表示出不同的能级相对应的拉曼讯号。线的粗细大至成比例约略描述讯号的大小。

3 实验内容

1. 获取分子的振动拉曼光谱、振动拉曼偏振光谱。调节拉曼光谱仪的外光路，注意两个要点：a. 观察到瑞利光的成象清晰，并进入摄谱仪的入射狭缝；b. 调整聚光部件，使汇聚光的腰部正好位于样品管中心，从各个方面观察，激光束都应通过样品的中心。

2. 拟定实验方案拍摄四氯化碳 (CCl_4) 和苯 (C_6H_6) 样品，并以激光光源的瑞利线校正摄谱仪的读数，精确标出各谱峰位置，求出各相应的拉曼位移。(用 cm^{-1} 表示) 的拉曼光谱，分析其异同点及其原因。

4 思考题

4.1.1. 本实验中为什么只测量苯的斯托克斯成份，请给出说明。

平衡态时第 k 个振动能级上的粒子数遵守玻尔兹曼分布，于是斯托克斯线光强和反斯托克斯线光强之比为

$$I_{k,s}/I_{k,as} \propto \exp(h\nu_k/k_B T) \quad (1)$$

因此一般情况下，斯托克斯线比反斯托克斯线的强度大，故只测量斯托克斯成分。

4.2.2. 研究单光子计数器的作用，实验中如何选取脉冲幅度甄别器的甄别电平（域值）。

单光子计数器利用光电倍增管，通过对电子计数器鉴别并测量单位时间内的光子数，从而检测离散微弱光脉冲信号功率。

在选取脉冲幅度甄别器的阈值时，需要先关闭激光器，测量环境中的杂散光产生的阴极电流，将阈值设定在此电流的最大值之上。

4.3.3. 记录四氯化碳 (CCl_4) 和苯 (C_6H_6) 的拉曼光谱。计算各自的拉曼线波数移动，并分析其振动模式。

实验中测得的四氯化碳拉曼光谱峰如下：

序号	波数 (cm^{-1})	峰值
1	-467.1	2347.862
2	-319.8	3128.000
3	-225.3	3949.340
4	213.1	7105.085
5	309.3	7405.765
6	451.7	9950.869
7	756.2	3543.000

表 1: 四氯化碳拉曼光谱峰原始数据

我们提取其中的瑞利峰和斯托克斯峰，并与参考数据比对可以知道其振动模式。

No.	实验 (cm^{-1})	参考 (cm^{-1})	分子振动模式
1	213.1	218	Cl 垂直于 C 的连线振动
2	309.3	314	两个 Cl 沿对角线振动，另外两个对面作位相反振动
3	451.7	459	C-Cl 键伸缩振动
4	756.2	762	C 平行于正方体的一边振动，Cl 平行于该边反向振动

表 2: 与参考四氯化碳拉曼谱比较，分析振动模式

实验中测得的苯拉曼光谱峰如下：

序号	波数 (cm^{-1})	峰值
1	601.9	5727.389
2	987.6	11560.000
3	1175.8	4391.500
4	1585.3	3555.441
5	3061.4	1778.000

表 3: 苯拉曼光谱峰原始数据

这些峰都是斯托克斯峰，与参考数据比对可以知道其振动模式。

No.	实验 (cm^{-1})	参考 (cm^{-1})	分子振动模式
1	601.9	606	环呼吸振动
2	987.6	992	环伸缩振动
3	1175.8	1178	C-H 键弯曲振动
4	1585.3	1596	环伸缩振动
5	3061.4	3062	C-H 键伸缩振动

表 4: 与参考苯拉曼谱比较，分析振动模式

4.4.4. 调研相关文献，给出生活中某种物品可以使用 Raman 光谱来研究或者鉴别的例子。

我的研究型实验课题为“应用于光晶格原子钟的超高反射率和极低布朗热噪声薄膜的研究和制备”。其中制备高反射率晶体膜时涉及到衬底转移工作，需要借助表面等离子体活化真空键合技术，这一技术常常使用拉曼光谱来测量键合前后表面活化的效果 [1]，因此下面据此展开：

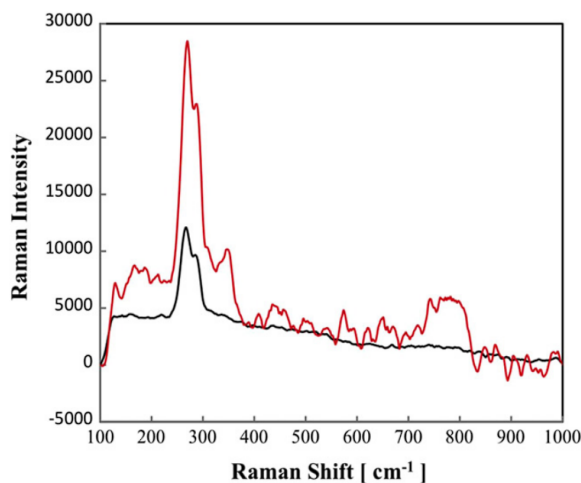


图 2: GaAs 表面活化前后的拉曼光谱

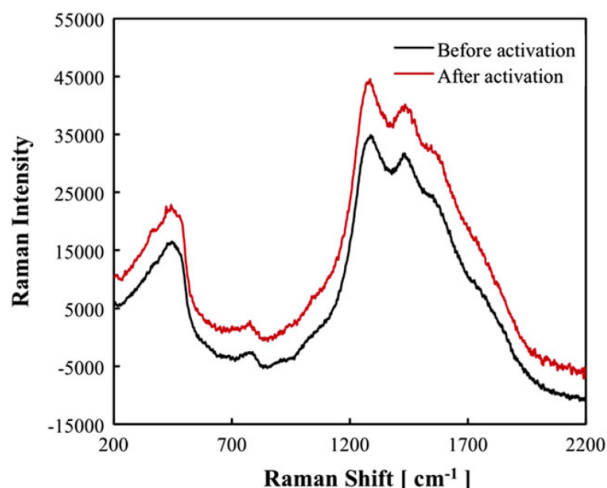


图 3: 熔融石英表面活化前后的拉曼光谱

可以看出处理后，GaAs 表面的氧化层去除非常有效。这对键和质量的提升有着非常大的意义。

Specimen	Range of wavenumbers (cm ⁻¹)	Peaks of deconvolved spectra				
		Before activation		After activation		Identification of peaks
GaAs	200–400	264.4	Figure 3	269.2	Figure 3	
		272.5		Disappear		Native oxide
		288.5		290.5		GaAs (LO)
		—		308.6		As ₂ O ₅
		328.7		347.8		Ga ₂ O ₃
Glass	200–600	373.5	Figure 4	379	Figure 4	Alkaline–oxygen–alkaline stretches
		455		457.8		Si–O–Si networks
		488.4		489.4		Al–O/Al–O–B networks
	700–2100	1288.2		1289		Adventitious carbon
		1437		1436.3		Boroxol chain and ring
		1558.9		1557.2		Amorphous carbon
		1749.7		1767		Hydroxyl

图 4: 拉曼光谱特征峰

参考文献

- [1] Matiar M R Howlader et al 2013 Nanotechnology 24 315301.