

什么是拉曼光谱?

拉曼光谱是一种分析技术，利用散射光测量样品的振动能量方式。这是以印度物理学家 CV Raman 命名的，在 1928 年 1 月，c.v.拉曼和他的研究伙伴 k.s.克里希,是最早观察到拉曼散射现象。拉曼光谱可以提供化学和结构的信息,以及通过特征拉曼“指纹”特征进行物质的识别。拉曼光谱可以通过检测样品中的拉曼散射来提取这些信息。

当光被分子散射时，光子的振荡电磁场会诱导分子电子云的极化，从而是分子处于较高的能量状态，而光子的能量则转移到分子上。这可以被认为光子与分子之间非常短暂的复合物的形成，通常成为分子的虚拟状态，虚拟状态非常不稳定，光子几乎立即会作为散射光被重新发射。

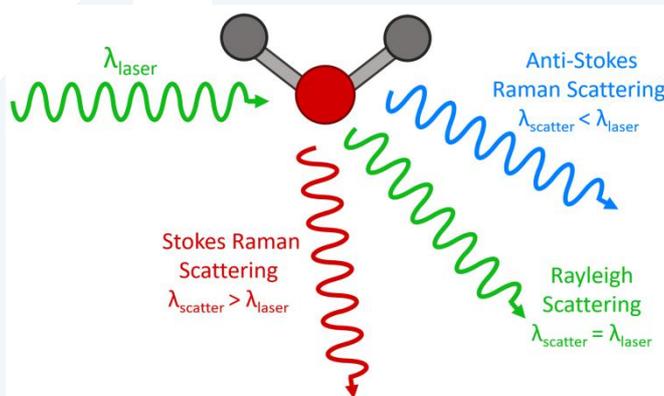


图 1, 当光与分子相互作用时, 会发生三种类型的散射过程

绝大多数的散射中，分子与光子相互作用后的能量不变。散射光子的能量和波长等于入射光子的波长。这称为弹性（散射粒子的能量是守恒的）或瑞利散射，是主要过程。

拉曼散射的发生是一个非常小概率的事件（大约一千万个光子中有一个）²，这是一种非弹性散射过程，在分子和散射光子之间转移了能量。如果分子在散射过程中从光子获得能量（激发到更高的振动水平），则散射的光子会损失能量，其波长会增加，这称为斯托克斯拉曼散射（在 G.G.斯托克斯之后）。

相反，如果分子通过降低到更低的振动能级而损失能量，则散射光子会获得相应的能量，并且波长会减小；这称为反斯托克斯位移拉曼散射。量子力学上斯托克斯和反斯托克斯是等可能的过程。但是，在一个分子集合中，大多数分子将处于基态振动水平（玻尔兹曼分布），而斯托克斯散射是统计上更可能的过程。因此，斯托克斯拉曼散射总是比反斯托克斯更强烈，因此，在拉曼光谱测量中测量的几乎总是斯托克斯拉曼散射。

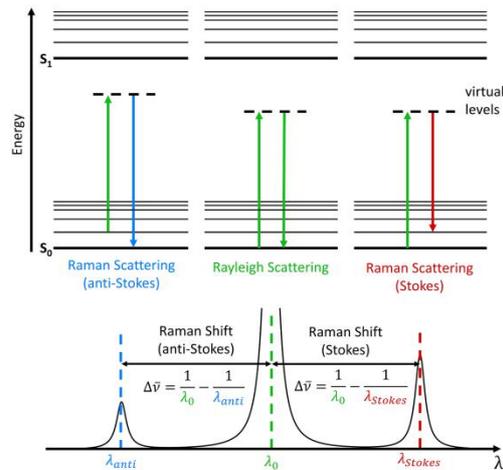


图 2. 贾布朗斯基能级图显示瑞利，斯托克斯和反斯托克斯拉曼散射的原理

拉曼位移

从上面可以清楚地看出，拉曼散射光的波长将取决于激发光的波长。这使得拉曼散射波长成为一个非固定值，无法比较不同激光测得的光谱。因此，拉曼散射位置被转换成距离激发光波长的拉曼位移：

$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_0(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_1(\text{nm})} \right) \times \frac{(10^7 \text{nm})}{(\text{cm})}$$

振动模式

图 2 显示拉曼光谱法可测量分子振动能级之间的能隙。图 2 所示的振动水平阶梯是分子的单个振动模式。多原子分子将包含许多的振动模式，每个振动模式都有自己的振动水平阶梯。

对于带有 N 个原子的非线性分子，振动模式的数量由下式给出：

$$3N - 6$$

3N 是分子的总自由度，减去 3 个平移自由度和 3 个转动自由度即 3N-6 的振动模式个数。对于线性分子，会少一个旋转自由度，因此，振动模式的数量由下式给出：

$$3N - 5$$

不是振动模式都可以通过拉曼光谱探测得到。对于要测量的振动模式，他必须具有“拉曼活性”，取决于振动过程中分子极化率发生变化。

CCl₄ 的拉曼光谱

图 3 是一个案例，四氯化碳 (CCl₄) 的拉曼光谱。四面体分子，在 100 cm⁻¹-500 cm⁻¹ 波数范围内带有 3 个明显拉曼活性的振动模式（还有一个在 780 cm⁻¹ 的峰未显示）。在光谱中心是激光波长下

的瑞利散射峰。这个峰的信号强度比拉曼散射强度高数百万倍，因此通常被拉曼光谱仪中的陷波或边缘滤光片阻挡，但为清楚起见显示在这里。对于分布在瑞利峰的两侧的是三个斯托克斯和三个反斯托克斯位移峰，它们对应的 CCl_4 的三个最强拉曼活性振动。可以看出，反斯托克斯比斯托克斯线弱得多，这是因为每种模式在基态振动水平上的分子较多。 CCl_4 是具有最简单的拉曼光谱的分子之一，但是相同的原理适用于所有样品：拉曼光谱用于测试样品的独特振动指纹谱，从指纹谱信息可以获得化学，结构和物理特性。

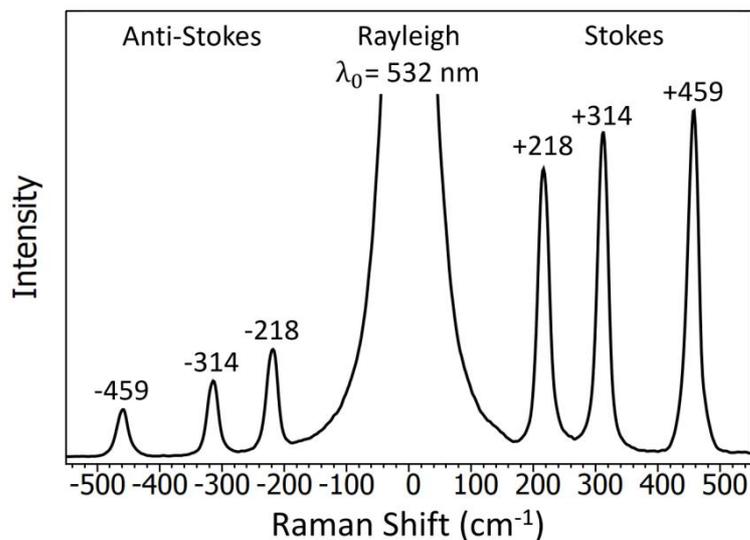


图 3. 使用 532 nm 激光测得的 CCl_4 拉曼光谱

参考文献

- [1] V. Raman & K. S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, Nature 121, 501- 502 (1928)
- [2] Smith & G. Dent, Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach 1st ed. , Wiley (2005)