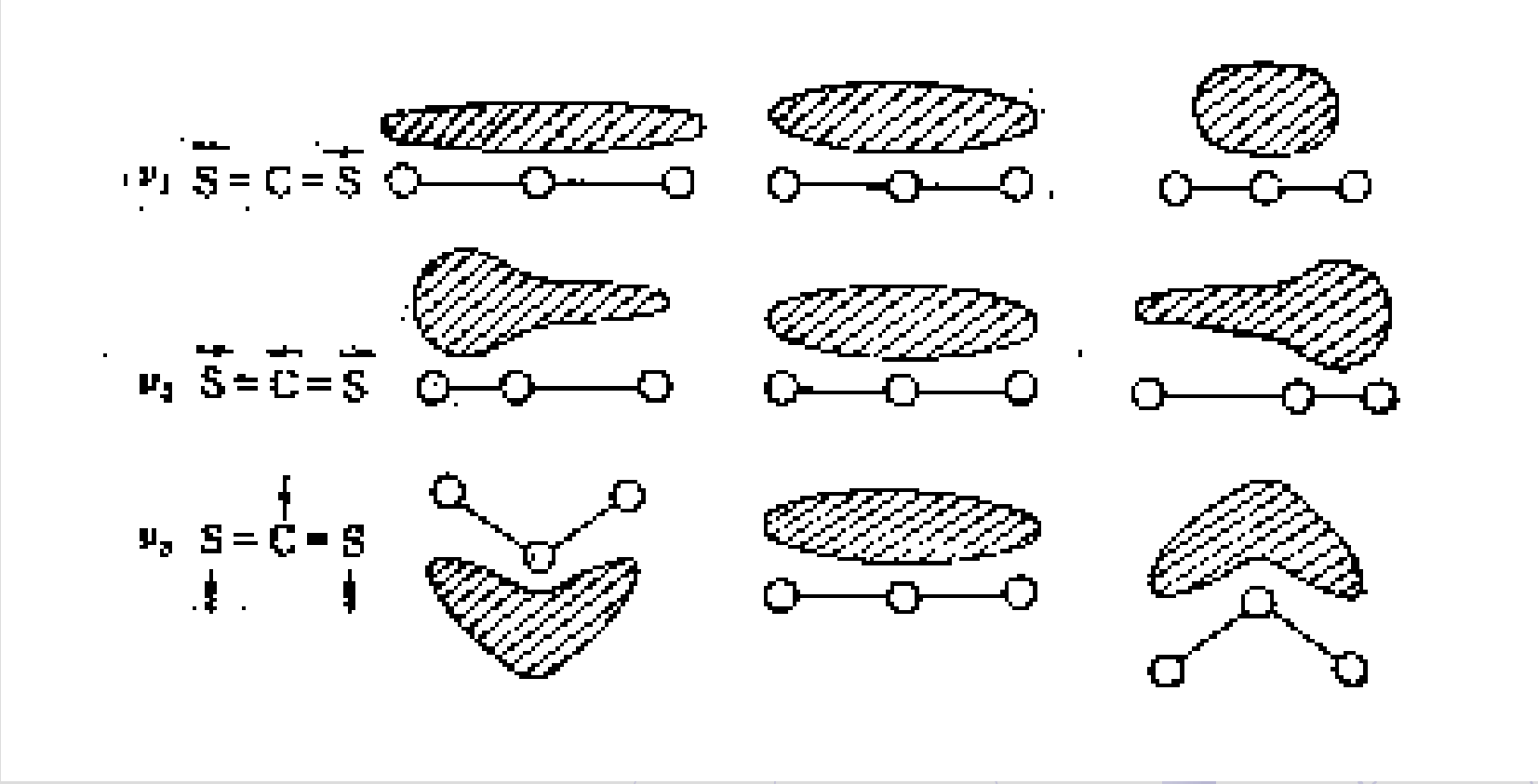


## 6.4 激光拉曼散射光谱法



# 拉曼光谱与分子极化率的关系



二硫化碳的振动及其极化度的变化

## 拉曼(Raman)光谱的一些特点

**拉曼效应**是能量为 $h\nu_0$ 的光子同分子碰撞所产生的光散射效应，也就是说，拉曼光谱是一种**散射光谱**。

拉曼效应很弱，同时它会受到高分子样品中或杂质中的荧光干扰，只有在**60**年代引入激光光源和**80**年代后期引入**FT**技术后，**FT-Raman**光谱才能检测**80%**以上的合成和天然大分子，以及生物大分子的样品。

在各种分子振动方式中，强力吸收红外光的振动能产生高强度的红外吸收峰，但只能产生强度较弱的拉曼谱峰；反之，能产生强的拉曼谱峰分子振动却产生较弱的红外吸收峰。因此，**拉曼光谱与红外光谱相互补充**，才能得到分子振动光谱的完整数据，更好地解决分子结构的分析问题。

进一步，由于拉曼光谱的一些特点，如水和玻璃的散射光谱极弱，因而在水溶液、气体、同位素、单晶等方面的应用具有突出的优点。

## 拉曼散射光谱的基本概念

**拉曼散射**：拉曼光谱为散射光谱。当一束频率为  $\nu_0$  的入射光照射到气体、液体或透明晶体样品上时，绝大部分可以透过，大约有 **0.1%** 的入射光与样品分子之间发生非弹性碰撞，即在碰撞时有能量交换，这种光散射称为 **拉曼散射**；

**瑞利散射**：若入射光与样品分子之间发生弹性碰撞，即两者之间没有能量交换，这种光散射，称为瑞利散射。

**斯托克斯(Stokes)线**：在拉曼散射中，若光子把一部分能量给样品分子，得到的散射光能量减少，在垂直方向测量到的散射光中，可以检测频率为  $(\nu_0 - \Delta E/h)$  的线，称为斯托克斯(Stokes)线，如图6-33所示。

**反斯托克斯线**：在拉曼散射中，若光子从样品分子中获得能量，在大于入射光频率处接收到散射光线，则称为反斯托克斯线。

拉曼散射光谱的基本概念

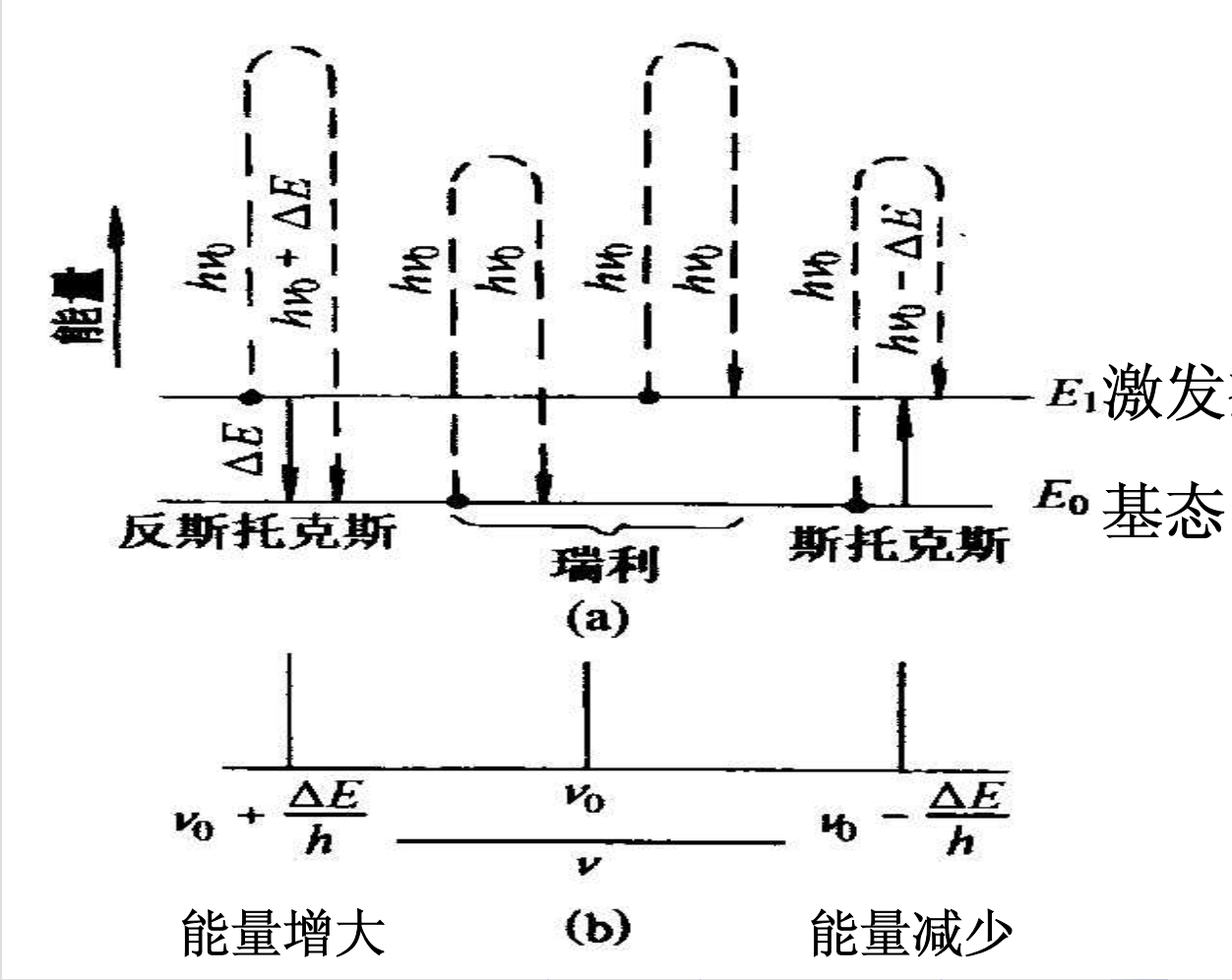


图6-33 散射效应示意图

(a) 瑞利和拉曼散射的能级图 (b) 散射谱线

## 拉曼散射光谱的基本概念

处于基态的分子与光子发生非弹性碰撞，获得能量跃迁到激发态可得到**斯托克斯线**，反之，如果分子处于激发态，与光子发生非弹性碰撞就会释放能量而回到基态，得到**反斯托克斯线**。

**拉曼位移**：斯托克斯线或反斯托克斯线与入射光频率之差称为拉曼位移。拉曼位移的大小和分子的跃迁能级差一样。因此，对应于同一分子能级，斯托克斯线与反斯托克斯线的拉曼位移应该相等，而且跃迁的几率也应相等。在正常情况下，由于分子大多数是处于基态，测量到的斯托克斯线强度比反斯托克斯线强得多，所以在一般拉曼光谱分析中，**都采用斯托克斯线研究拉曼位移**。

拉曼位移的大小与入射光的频率无关，只与分子的能级结构有关，其范围为 **$25 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$** 。因此入射光的能量应大于分子振动跃迁所需能量，小于电子能跃迁的能量。

## 拉曼散射光谱的基本概念

红外吸收要服从一定的选择定则，即分子振动时只有伴随分子偶极矩发生变化的振动才能产生红外吸收。

同样，在拉曼光谱中，分子振动要产生位移也要服从一定的选择定则，也就是说只有伴随分子极化度  $\alpha$  发生变化的分子振动模式才能具有拉曼活性，产生拉曼散射。极化度是指分子在电场的作用下，分子中电子云变形的难易程度，因此只有分子极化度发生变化的振动才能与入射光的电场  $E$  相互作用，产生诱导偶极矩  $\mu$ ：

$$\mu = \alpha E \quad (6-16)$$

与红外吸收光谱相似，拉曼散射谱线的强度与诱导偶极矩成正比。



## 拉曼散射光谱的基本概念

在多数的吸收光谱中，只具有二个基本参数(频率和强度)，但在激光拉曼光谱中还有一个重要的参数即退偏振比(也可称为去偏振度)。

由于激光是线偏振光，而大多数的有机分子是各向异性的，在不同方向上的分子被入射光电场极化程度是不同的。在红外中只有单晶和取向的高聚物才能测量出偏振，而在激光拉曼光谱中，完全自由取向的分子所散射的光也可能是偏振的，因此一般在拉曼光谱中用退偏振比(或称去偏振度) $\rho$  表征分子对称性振动模式的高低。

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (6-17)$$

式中 $I_{\perp}$ 和 $I_{\parallel}$ ——分别代表与激光电矢量相垂直和相平行的谱线的强度。 $\rho < 3/4$ 的谱带称为偏振谱带，表示分子有较高的对称振动模式； $\rho = 3/4$ 的谱带称为退偏振谱带，表示分子的对称振动模式较低，即分子是不对称的。



激光拉曼光谱与红外光谱比较

激光拉曼光谱	红外光谱
拉曼效应产生于入射光子与分子振动能级的能量交换。	红外光谱是入射光子引起分子中成键原子振动能级的跃迁而产生的光谱。
拉曼频率位移的程度正好相当于红外吸收频率。因此红外测量能够得到的信息同样也出现在拉曼光谱中。	互补
红外光谱解析中的定性三要素(即吸收频率、强度和峰形)对拉曼光谱解析也适用。但拉曼光谱中还有退偏振比 $\rho$ 。	红外光谱解析中的定性三要素(即吸收频率、强度和峰形)
非极性官能团的拉曼散射谱带较为强烈，因为非极性对称分子价电子振动时偶极矩变化较小，例如，许多情况下C=C伸缩振动的拉曼谱带比相应的红外谱带较为强烈。	极性官能团的红外谱带较为强烈，C=O的伸缩振动的红外谱带比相应的拉曼谱带更为显著。
而碳链的振动用拉曼光谱表征更为方便	对于链状聚合物来说，碳链上的取代基用红外光谱较易检测出来

# 激光拉曼光谱与红外光谱比较

红外与拉曼光谱在研究聚合物时的区别可以聚乙烯为例加以说明（图6-34）。

聚乙烯分子中具有对称中心，红外与拉曼光谱呈现完全不同的振动模式。在红外光谱中，**CH<sub>2</sub>**振动为最显著的谱带。而拉曼光谱中，**C-C**振动有明显的吸收。

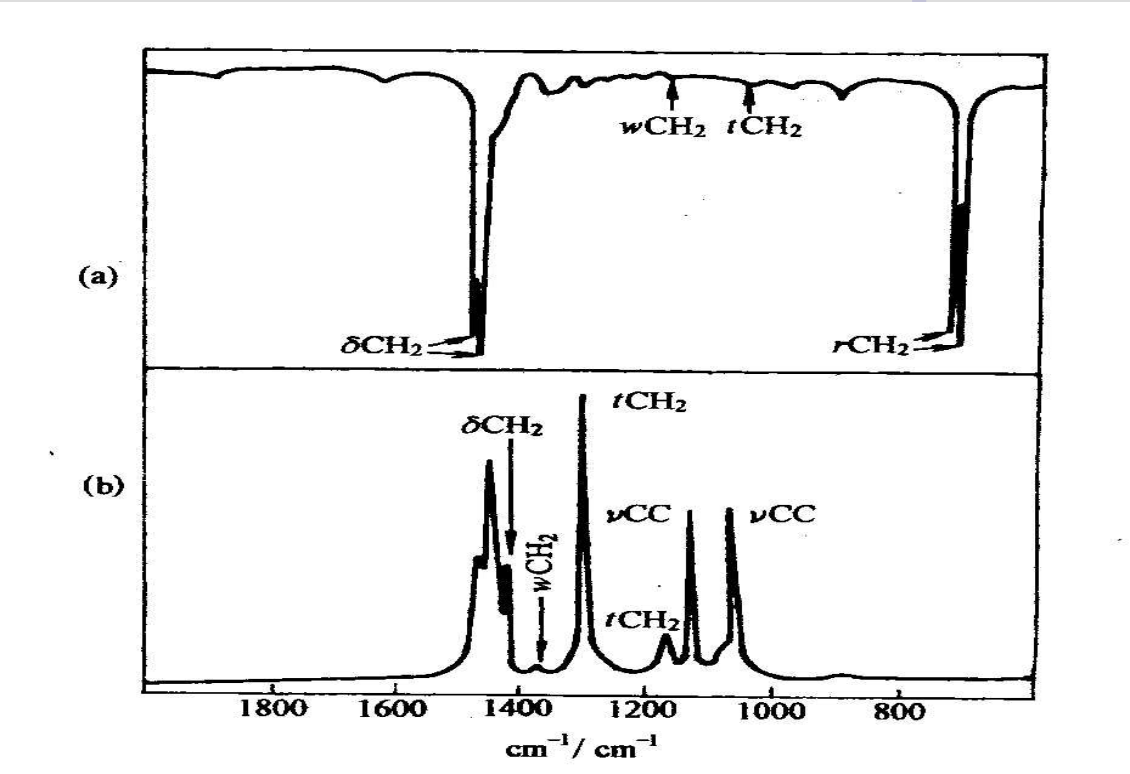


图6-34 线型聚乙烯的红外(a)及拉曼(b)光谱

## 激光拉曼光谱与红外光谱比较

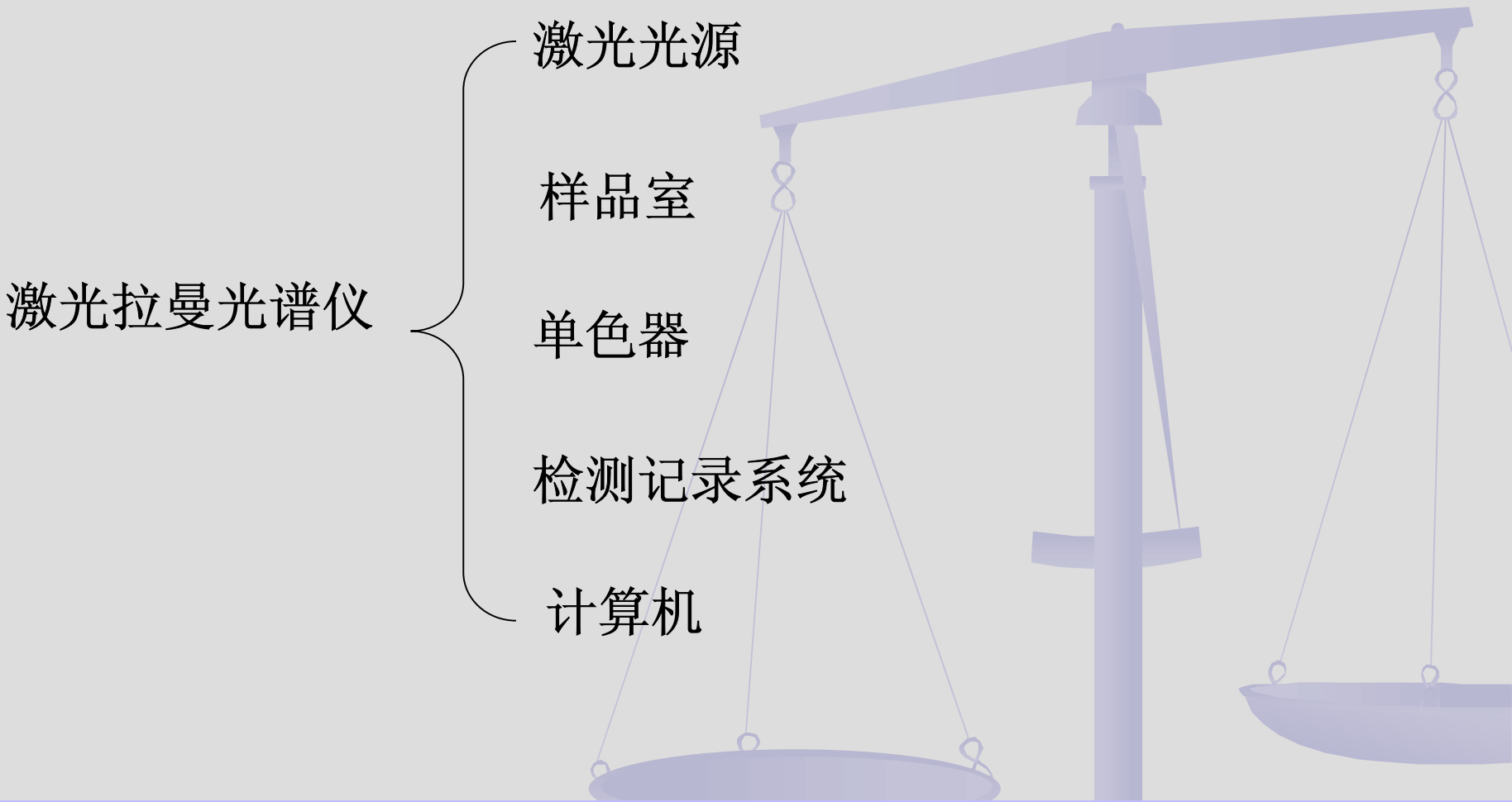
与FTIR相比，**Raman**具有如下优点：

(1) 拉曼光谱是一个散射过程，因而任何尺寸、形状、透明度的样品，只要能被激光照射到，就可直接用来测量。由于激光束的直径较小，且可进一步聚焦，因而极微量样品都可测量。

(2) 水是极性很强的分子，因而其红外吸收非常强烈。但水的拉曼散射却极微弱，因而水溶液样品可直接进行测量。此外，玻璃的拉曼散射也较弱，因而玻璃可作为理想的窗口材料，例如液体或粉末固体样品可放于玻璃毛细管中测量。

(3) 对于聚合物及其他分子，拉曼散射的选择定则的限制较小，因而可得到更为丰富的谱带。**S-S**，**C-C**，**C=C**，**N=N**等红外较弱的官能团，在拉曼光谱中信号较为强烈。

试验设备和实验技术



## 试验设备和实验技术

### 1. 激光光源

激光是原子或分子受激辐射产生的。激光和普通光源相比，具有以下几个突出的优点：

(1) 具有极好的单色性。激光是一种单色光，如氦氖激光器发出的**6328Å**的红色光，频率宽度只有 **$9 \times 10^{-2} \text{Hz}$** 。

(2) 具有极好的方向性。激光几乎是一束平行光，例如，红宝石激光器发射的光束，其发射角只有**3分**多。激光是非常强的光源。由于激光的方向性好，所以能量能集中在一个很窄的范围内，即激光在单位面积上的强度远远高于普通光源。

拉曼光谱仪中最常用的是**He-Ne**气体激光器。

**Ar+**激光器是拉曼光谱仪中另一个常用的光源。

## 试验设备和实验技术

### 1. 激光光源

由于激光的这些特点，它是拉曼散射光谱的理想光源，激光拉曼谱仪比用汞弧灯作光源的经典拉曼光谱仪具有明显的优点：

- (1) 被激发的拉曼谱线比较简单，易于解析；
- (2) 灵敏度高，样品用量少，普通拉曼光谱液体样品需50ml左右，而激光拉曼光谱只要1 $\mu$ l即可，固体0.5  $\mu$ g，气体只要 $10^{11}$ 个分子；
- (3) 激光是偏振光，测量偏振度比较容易。

# 试验设备和实验技术

## 2. 制样技术及放置方式

拉曼实验用的样品主要是溶液（以水溶液为主），固体（包括纤维）。

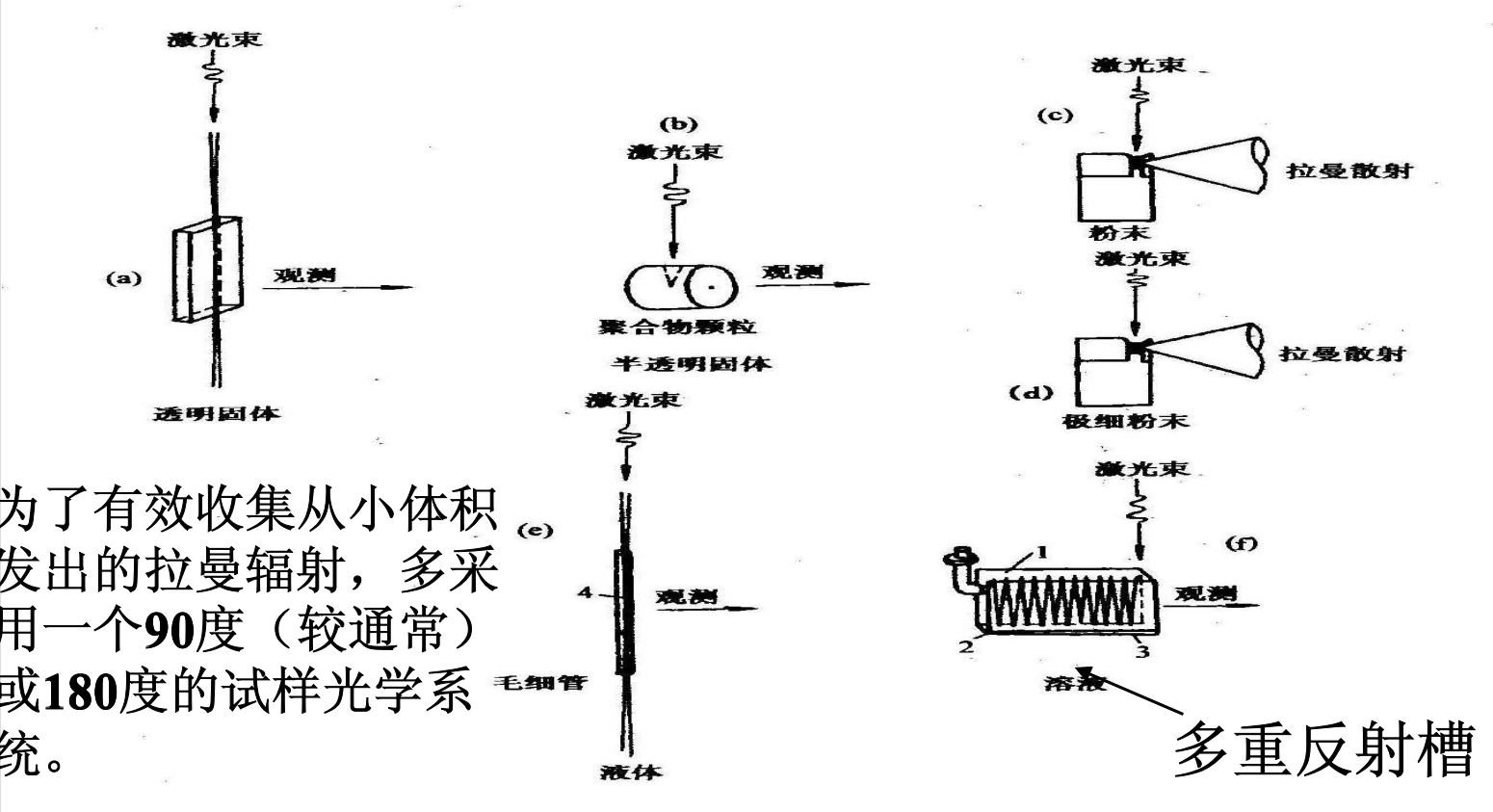


图6-34 各种形态样品在拉曼光谱仪中放置方法

(a) 透明固体 (b) 半透明固体 (c) 粉末 (d) 极细粉末 (e) 液体 (f) 溶液

1—反射镜 2—多通道池 3—楔型镜 4—液体



## 拉曼光谱在材料研究中的应用

### 拉曼光谱的选择定则与高分子构象

由于拉曼与红外光谱具有**互补性**，因而二者结合使用能够得到更丰富的信息。这种互补的特点，是由它们的选择定则决定的。凡具有对称中心的分子，它们的红外吸收光谱与拉曼散射光谱没有频率相同的谱带，这就是所谓的“互相排斥定则”。例如聚乙烯具有对称中心，所以它的红外光谱与拉曼光谱没有一条谱带的频率是一样的。

## 拉曼光谱在材料研究中的应用

### 拉曼光谱的选择定则与高分子构象

上述原理可以帮助推测聚合物的构象。例如聚硫化乙烯(**PES**)的分子链的重复单元为(**CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S**)，假设**C-C**键是反式构象，**C-S**为旁式构象，那它就具有对称中心，从理论上可以预测**PES**的红外及拉曼光谱中没有频率相同的谱带。假如**PES**采取像聚氧化乙烯(**PEO**)那样的螺旋结构，那就不存在对称中心，它们的红外及拉曼光谱中就有频率相同的谱带。实验测量结果发现，**PEO**的红外及拉曼光谱有**20**条频率相同的谱带。而**PES**的两种光谱中仅有二条谱带的频率比较接近。因而，可以推论**PES**具有与**PEO**不同的构象：在**PEO**中，**C-C**键是旁式构象，**C-O**为反式构象；而在**PES**中，**C-C**键是反式构象，**C-S**为旁式构象。

## 拉曼光谱在材料研究中的应用

### 拉曼光谱的选择定则与高分子构象

分子结构模型的对称因素决定了选择原则。比较理论结果与实际测量的光谱，可以判别所提出的结构模型是否准确。这种方法在研究小分子的结构及大分子的构象方面起着很重要的作用。

# 拉曼光谱在材料研究中的应用

## 高分子的红外二向色性及拉曼去偏振度

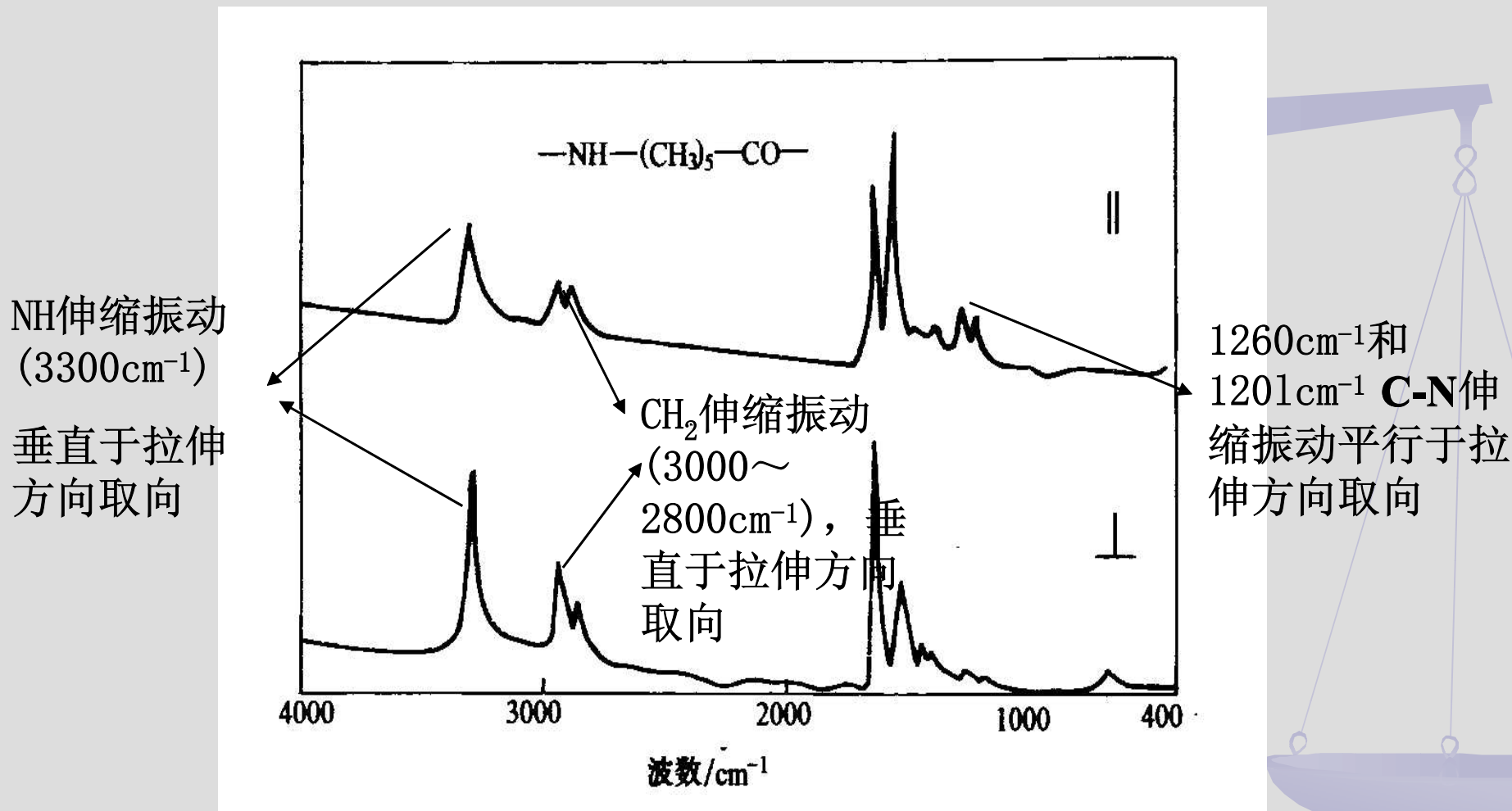


图6-36 聚酰胺-6薄膜被拉伸250%后的红外偏振光谱

# 拉曼光谱在材料研究中的应用

## 高分子的红外二向色性及拉曼去偏振度

**C-C、C-N**伸缩振动平行于拉伸方向取向。

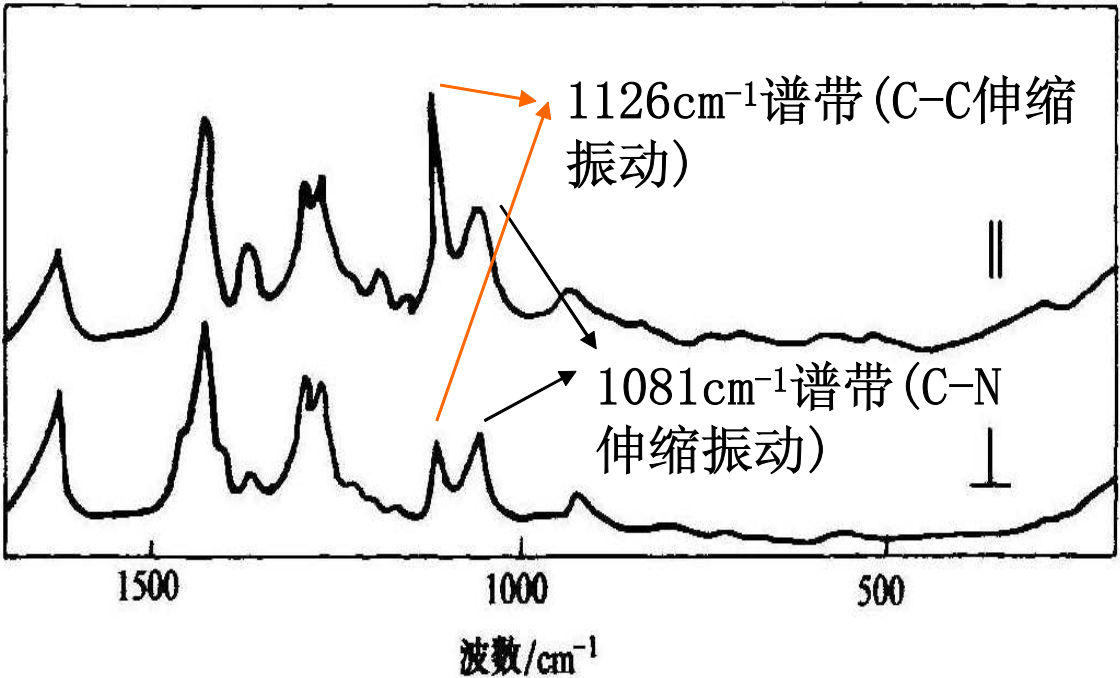


图6-37 聚酰胺-6薄膜拉伸400%后的激光拉曼散射光谱  
|| 表示偏振激光电场矢量与拉伸方向平行  
⊥ 表示偏振激光电场矢量与拉伸方向垂直