

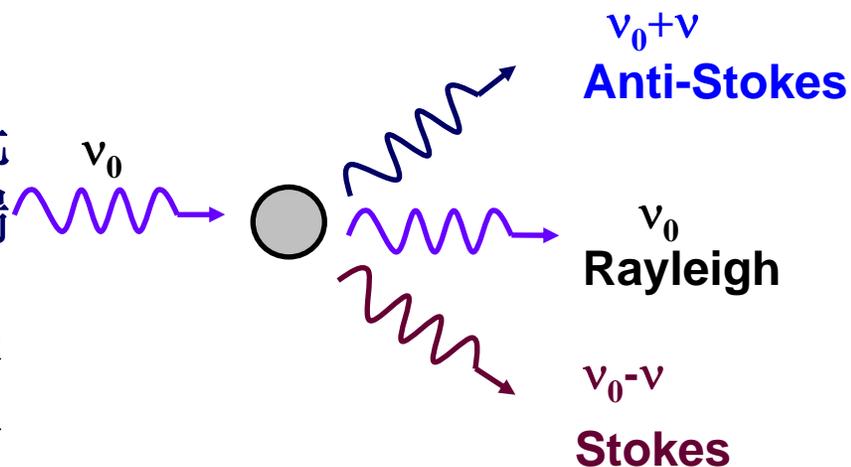
# 第七章 激光拉曼光谱法

Raman Spectroscopy

# 背景介绍

**1928年拉曼在实验中发现：**

当光入射某些物质时，其散射光除了与入射光频率相同的成分瑞利线( $\nu_0$ )外，还会在瑞利线两侧对称分布斯托克线( $\nu_0 - \nu$ )和反斯托克线( $\nu_0 + \nu$ )，后来将这种散射命名为拉曼散射



**1930年诺贝尔物理学奖授予印度加尔各答大学的拉曼，以表彰他研究了光的散射和发现了以他的名字命名的定律。**



# 一、激光拉曼光谱基本原理

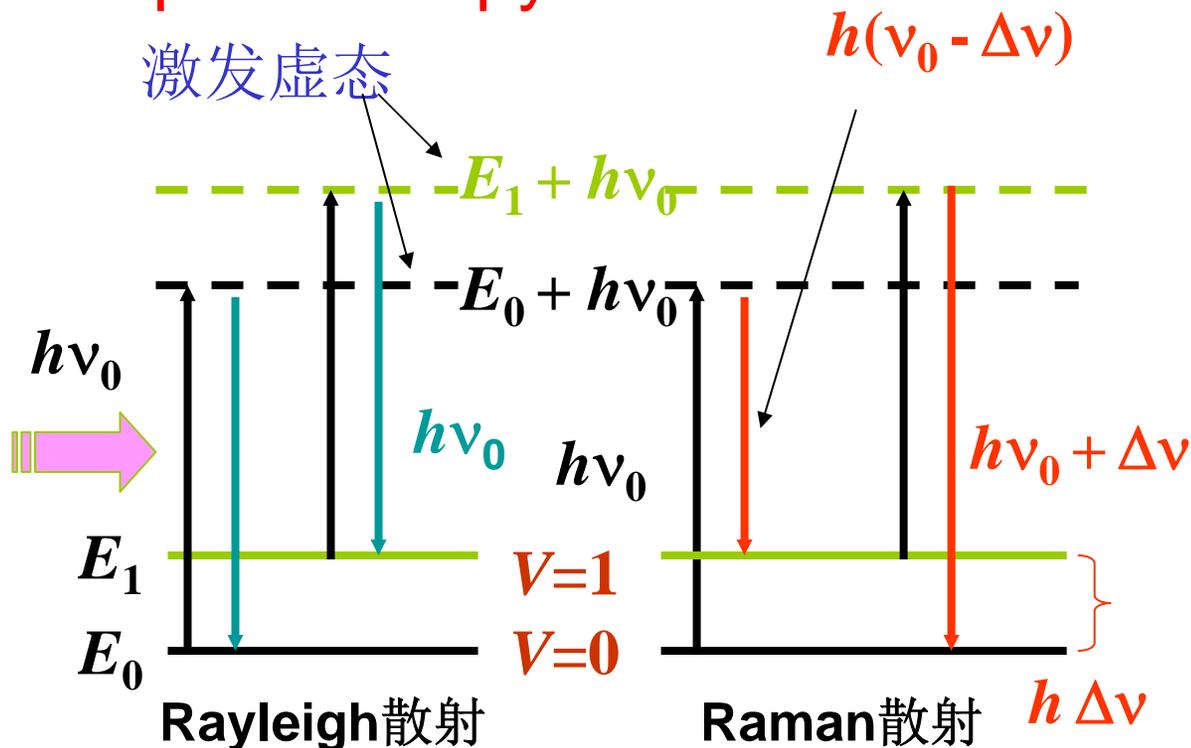
## principle of Raman spectroscopy

**Rayleigh**散射:

弹性碰撞;  
无能量交换, 仅  
改变方向;

**Raman**散射:

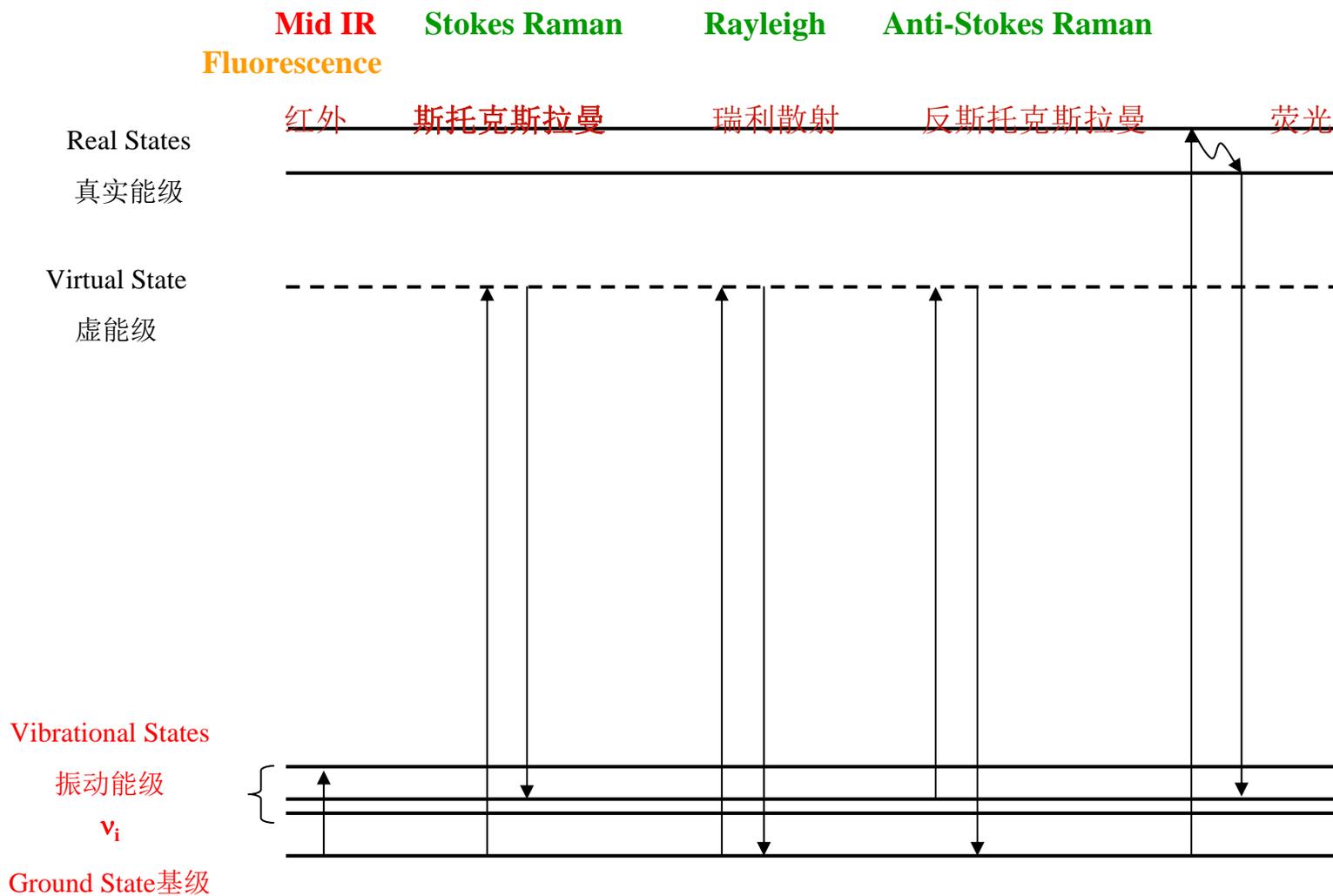
非弹性碰撞  
; 方向改变且有  
能量交换;



$E_0$ 基态,  $E_1$ 振动激发态;  $E_0 + h\nu_0$ ,  $E_1 + h\nu_0$ 激发虚态;  
获得能量后, 跃迁到激发虚态.

(1928年印度物理学家Raman C V 发现; 1960年快速发展)

# 拉曼测量的是什么？

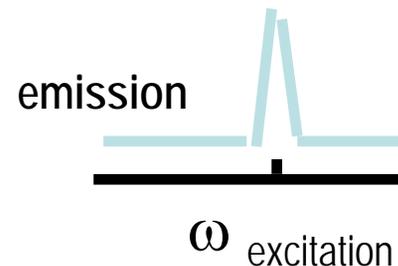


# 光散射 - 瑞利散射

- 散射光中，弹性 (瑞利) 散射占主导
- 前... 后...

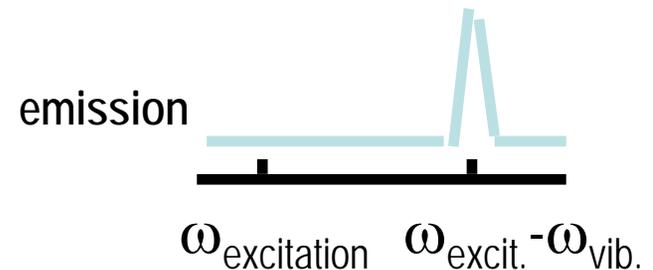


散射光与入射光有相同的频率



# 光散射 - 拉曼

- 散射光中的 $10^{10}$ 光子之一是非弹性散射（拉曼）
- 前...



# 基本原理

## 1. Raman散射

Raman散射的两种  
跃迁能量差：

$$\Delta E = h(\nu_0 - \Delta\nu)$$

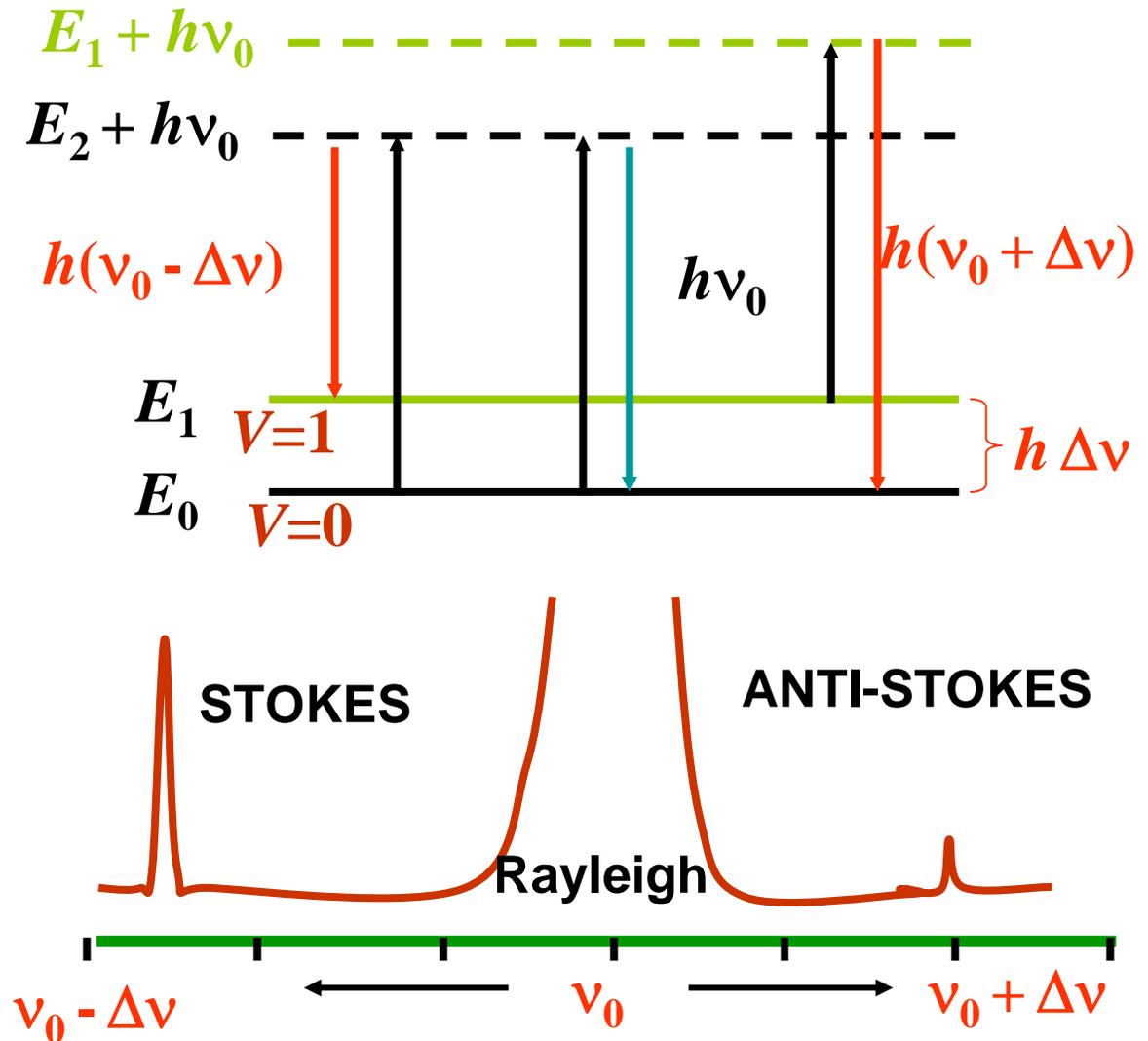
产生 stokes 线； 强  
； 基态分子多；

$$\Delta E = h(\nu_0 + \Delta\nu)$$

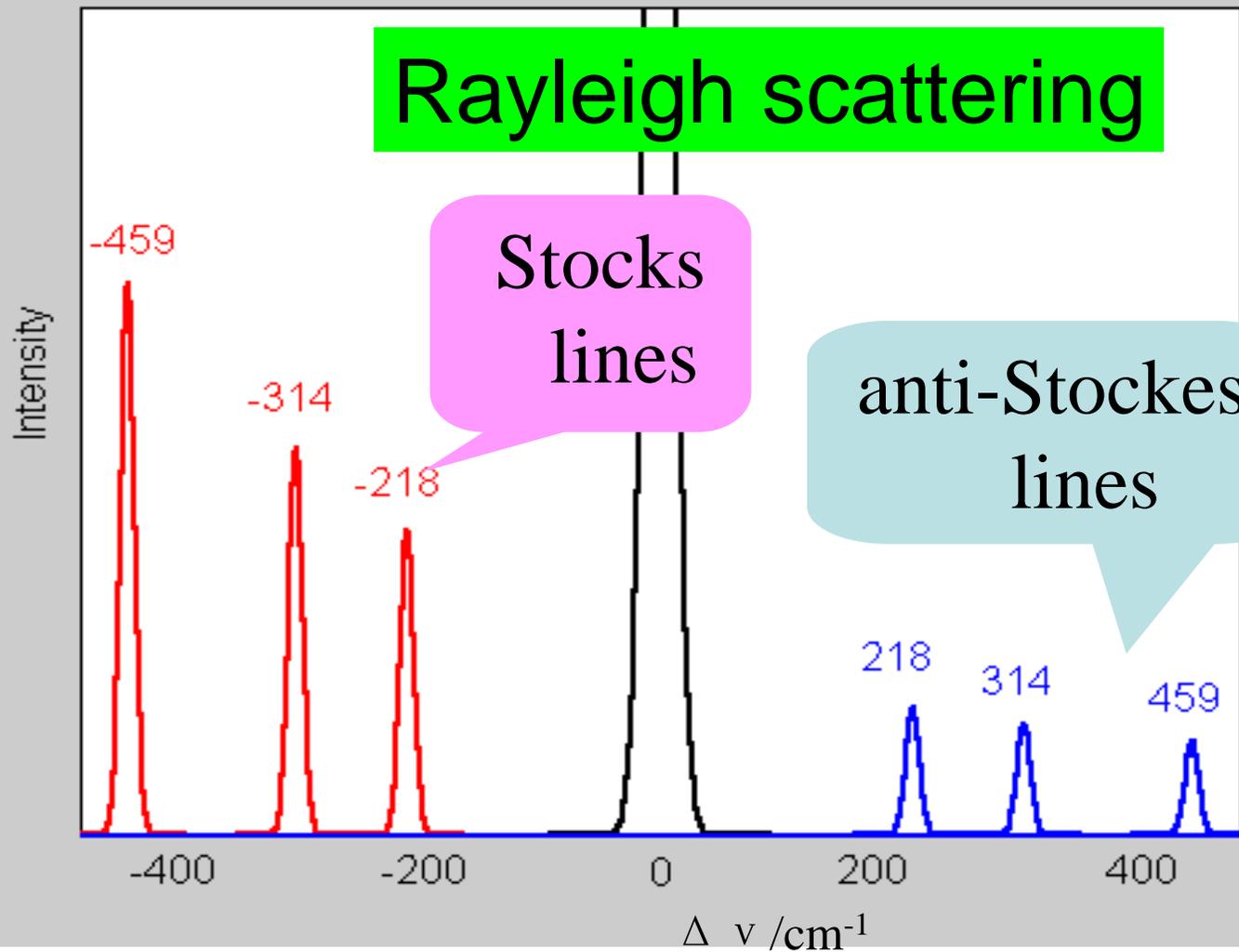
产生反 stokes 线；  
弱；

Raman位移：

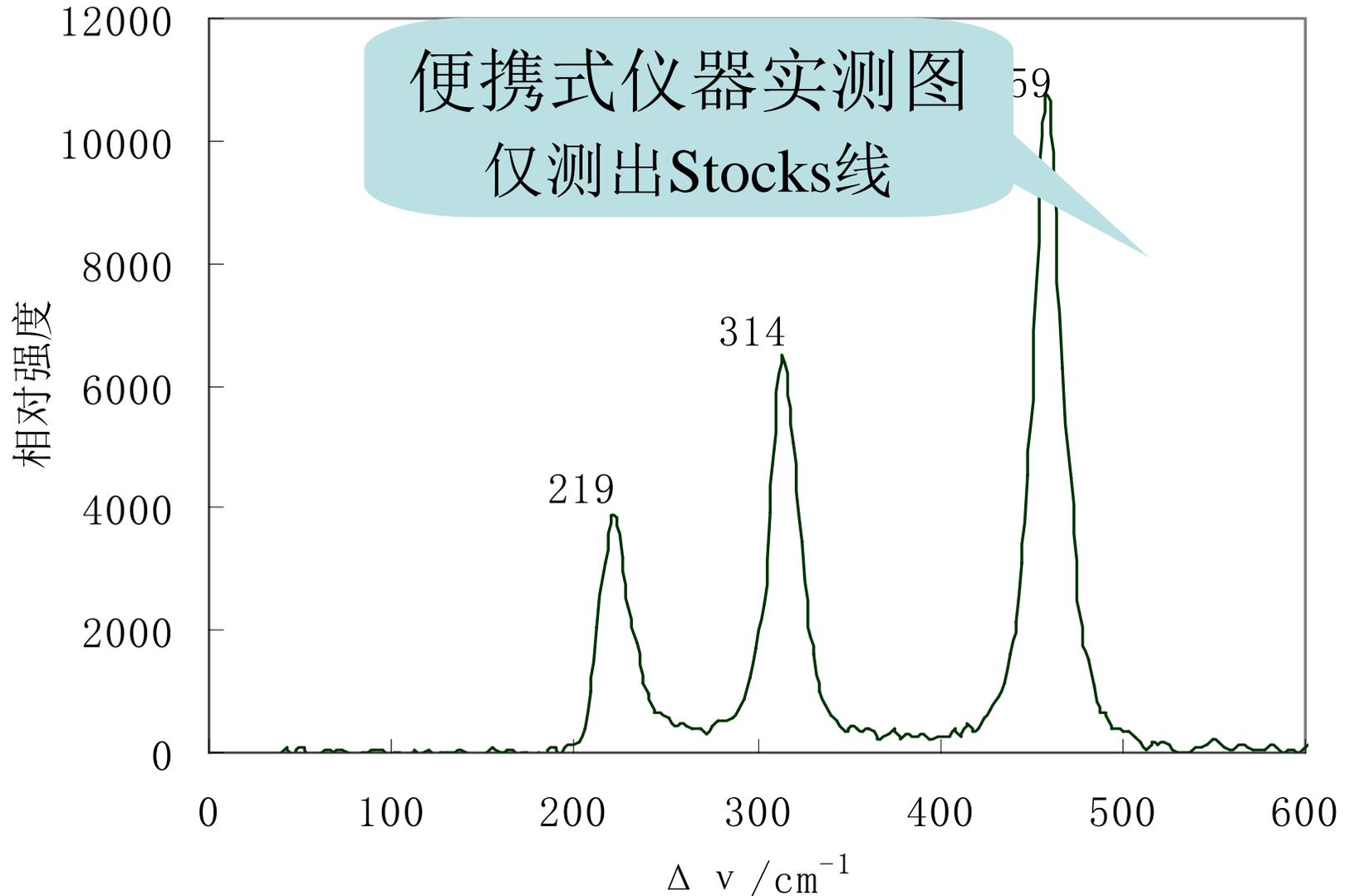
Raman 散射光与入  
射光频率差 $\Delta\nu$ ；



# CCl<sub>4</sub>的拉曼光谱



# CCl<sub>4</sub>的拉曼光谱



## 2. Raman位移

对不同物质： $\Delta\nu$ 不同；

对同一物质： $\Delta\nu$ 与入射光频率无关，而仅与分子振动能级的改变有关；表征分子振-转能级的特征物理量；定性与结构分析的依据；

Raman散射的产生：光电场 $E$ 中，分子产生诱导

偶极距 $\alpha$

- 诱导偶极矩与外电场的强度之比为分子极化率
- 分子中两原子距离最大时， $\alpha$ 也最大
- 拉曼散射强度与极化率成正比例关系

$\alpha$

# 极化率与分子振动有关

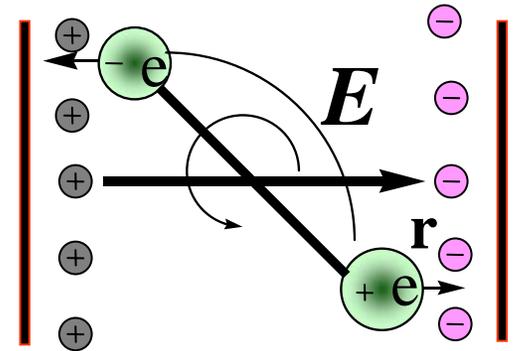
$$\alpha = \alpha_0 + (d\alpha/dq)_0 q$$

下标0表示平衡位置

$q = r - r_e$  为双原子的振动坐标

$r_e$  平衡位置时双原子分子核间距

### 3. 红外活性和拉曼活性振动



#### ① 红外活性振动

- i 永久偶极矩；极性基团；
- ii 瞬间偶极矩；非对称分子；

**红外活性振动**—伴有偶极矩变化的振动可以产生红外吸收谱带。

#### ② 拉曼活性振动

诱导偶极矩  $\rho = \alpha E$

非极性基团，对称分子；

**拉曼活性振动**—伴随有极化率变化的振动。

对称分子：

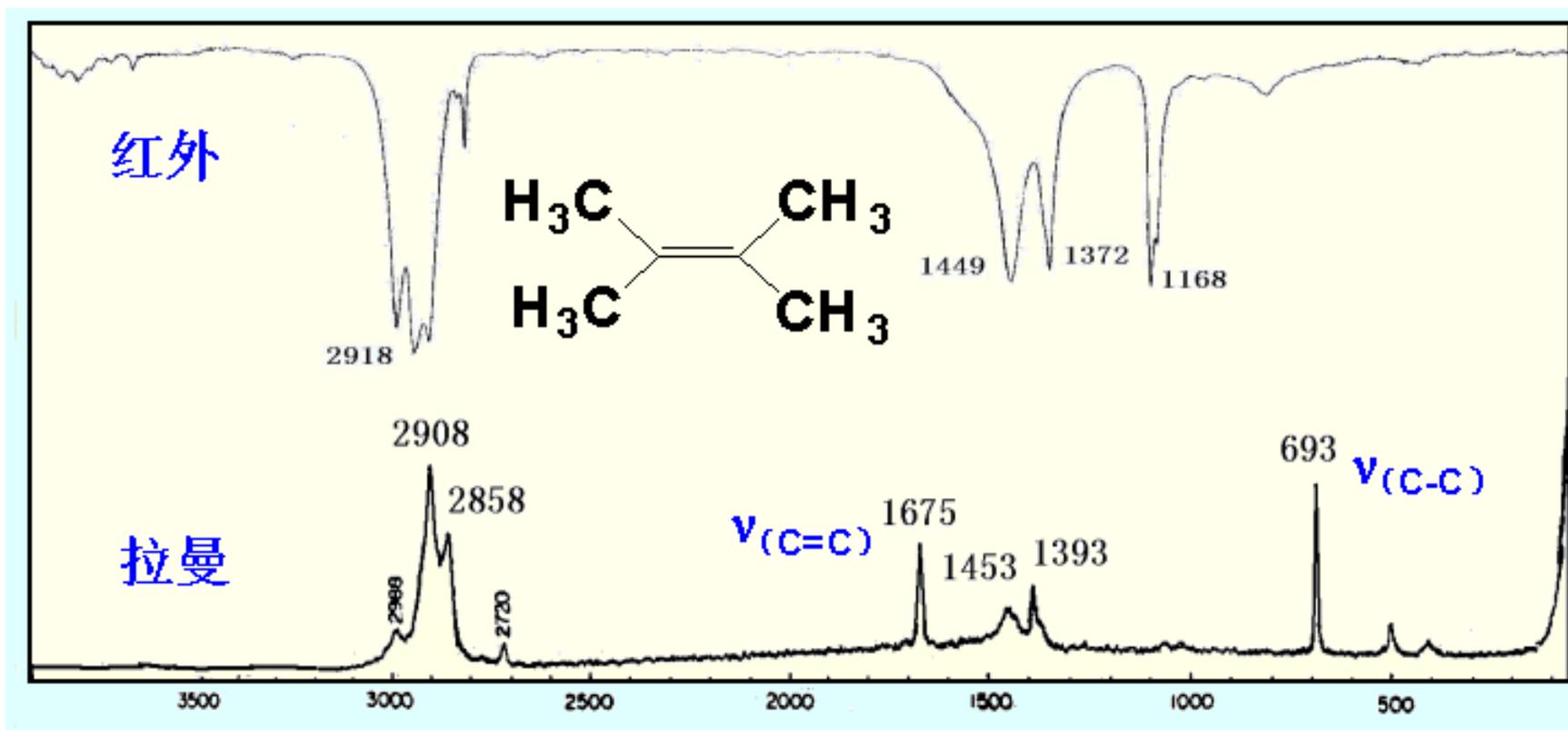
对称振动→拉曼活性。

不对称振动→红外活性

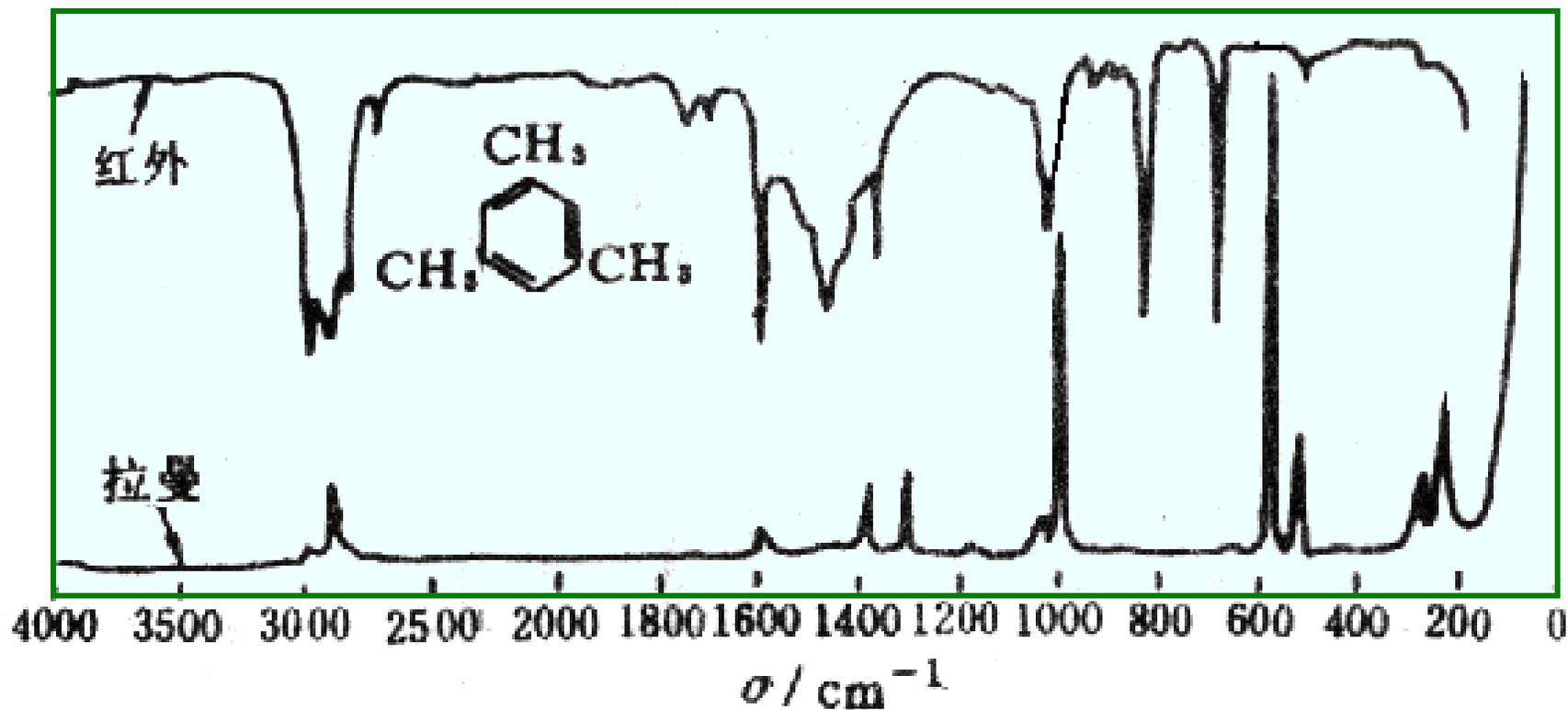
## 4. 红外与拉曼谱图对比

红外光谱：基团；

拉曼光谱：分子骨架测定；

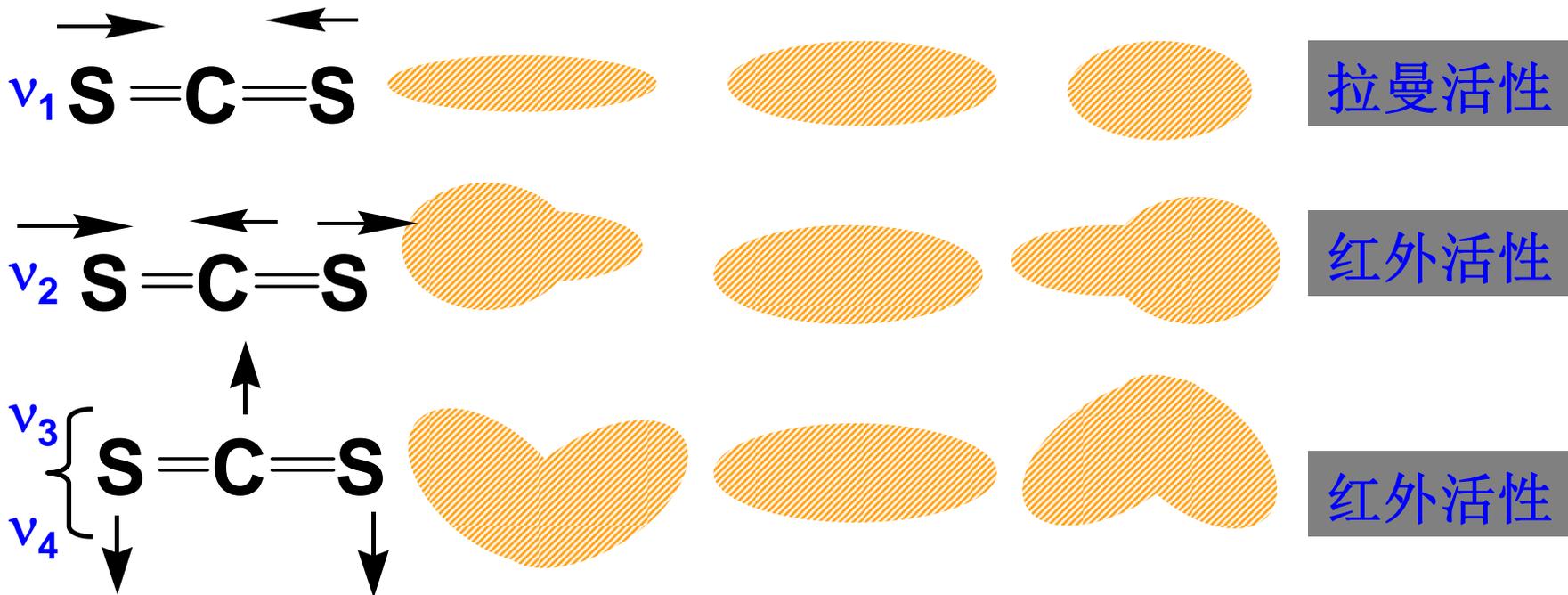


# 红外与拉曼谱图对比



## 5. 选律

振动自由度:  $3N - 4 = 4$



红外光谱—源于偶极矩变化

拉曼光谱—源于极化率变化

对称中心分子 $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ 等, 选律不相容。

无对称中心分子(例如 $\text{SO}_2$ 等), 三种振动既是红外活性振动, 又是拉曼活性振动。

## 6. 拉曼光谱与红外光谱的关系

(1)、从产生光谱的机理来看，拉曼光谱时分子对激发光的散射，而红外光谱是分子对红外光的吸收。但两者都是研究分子振动的重要手段，同属于分子光谱。

(2)、一般，分子的非对称性振动和极性基团的振动，都会引起分子电偶极矩的变化，故这类振动具有红外活性；而分子对称振动和非极性基团的振动，会使分子变形，极化率随之变化，具有拉曼活性。

(3)、拉曼光谱最适于研究同原子的非极性键的振动，如C-C, S-S, N-N键等，对称分子的骨架振动，均可从拉曼光谱得到丰富的信息。

(4)、不同原子的极性键，如C=O, C-H, N-H和O-H等，在红外光谱上有反映，相反，分子对称骨架振动在红外光谱上几乎看不到。可见拉曼光谱和红外光谱是互相补充的。

# 活性判断依据

- **相互排斥规则**：凡具有对称中心的分子，若其分子振动对拉曼是活性的，则对红外就是非活性的，反之，也成立。
- **相互允许规则**：对于没有对称中心的分子，其红外和拉曼光谱都是活性的(除一些罕见的点群和氧分子)。
- **相互禁阻规则**：对于少数分子的振动，其红外和拉曼都是非活性的。

拉曼光谱与红外光谱相似，指认时除考虑基团的特征频率外，还要考虑到谱带的形状和强度，以及因化学环境的变化而引起的改变。

## 7. 拉曼光谱与红外光谱分析方法比较

拉曼光谱	红外光谱
光谱范围40-4000 $\text{cm}^{-1}$	光谱范围400-4000 $\text{cm}^{-1}$
水可作为溶剂	水不能作为溶剂
样品可盛于玻璃瓶，毛细管等容器中直接测定	不能用玻璃容器测定
固体样品可直接测定	需要研磨制成 KBr 压片

## 二、拉曼光谱的应用

### applications of Raman spectroscopy

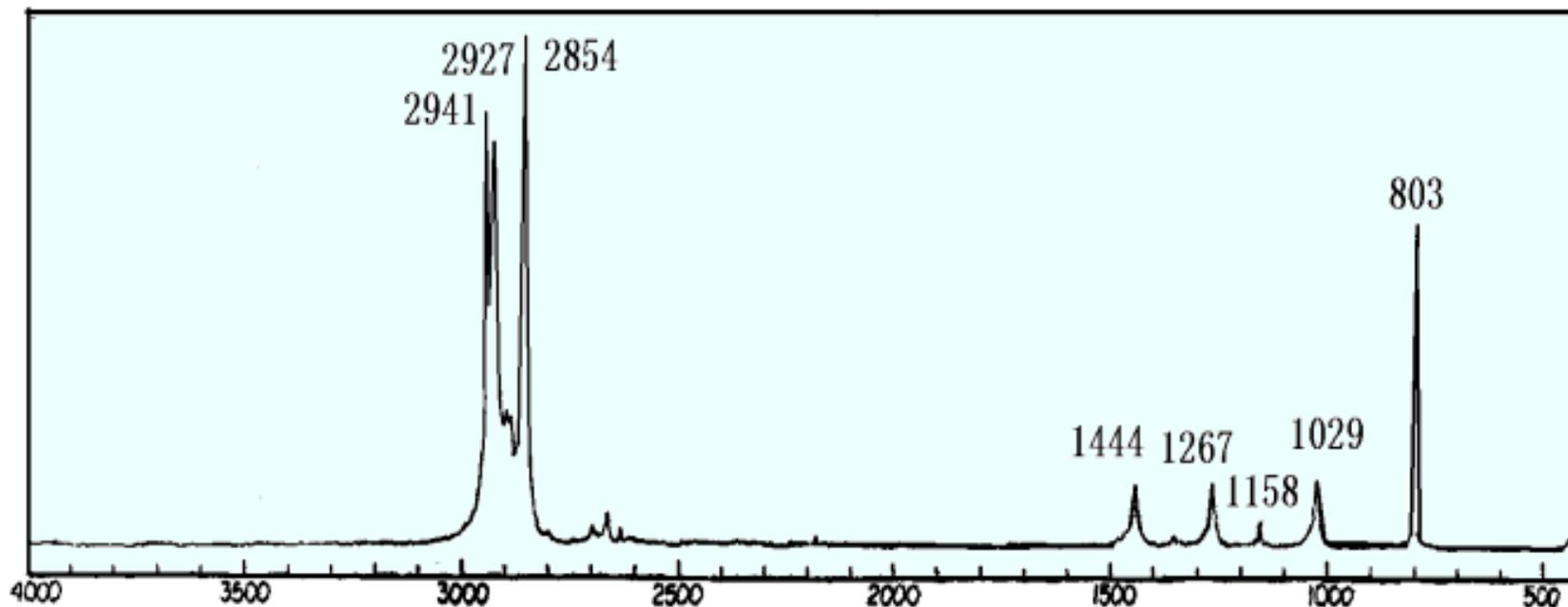
由拉曼光谱可以获得有机化合物的各种结构信息：

- 1) 同种分子的非极性键S-S, C=C, N=N, C≡C产生强拉曼谱带，随单键→双键→三键谱带强度增加。
- 2) 红外光谱中，由C≡N, C=S, S-H伸缩振动产生的谱带一般较弱或强度可变，而在拉曼光谱中则是强谱带。
- 3) 环状化合物的对称呼吸振动常常是最强的拉曼谱带。

4) 在拉曼光谱中,  $X=Y=Z$ ,  $C=N=C$ ,  $O=C=O$  这类键的对称伸缩振动是强谱带, 反这类键的对称伸缩振动是弱谱带。红外光谱与此相反。

5) C-C伸缩振动在拉曼光谱中是强谱带。

6) 醇和烷烃的拉曼光谱是相似的: I. C-O键与C-C键的力常数或键的强度没有很大差别。II. 羟基和甲基的质量仅相差2单位。III. 与C-H和N-H谱带比较, O-H拉曼谱带较弱。



环己烷, 纯液体

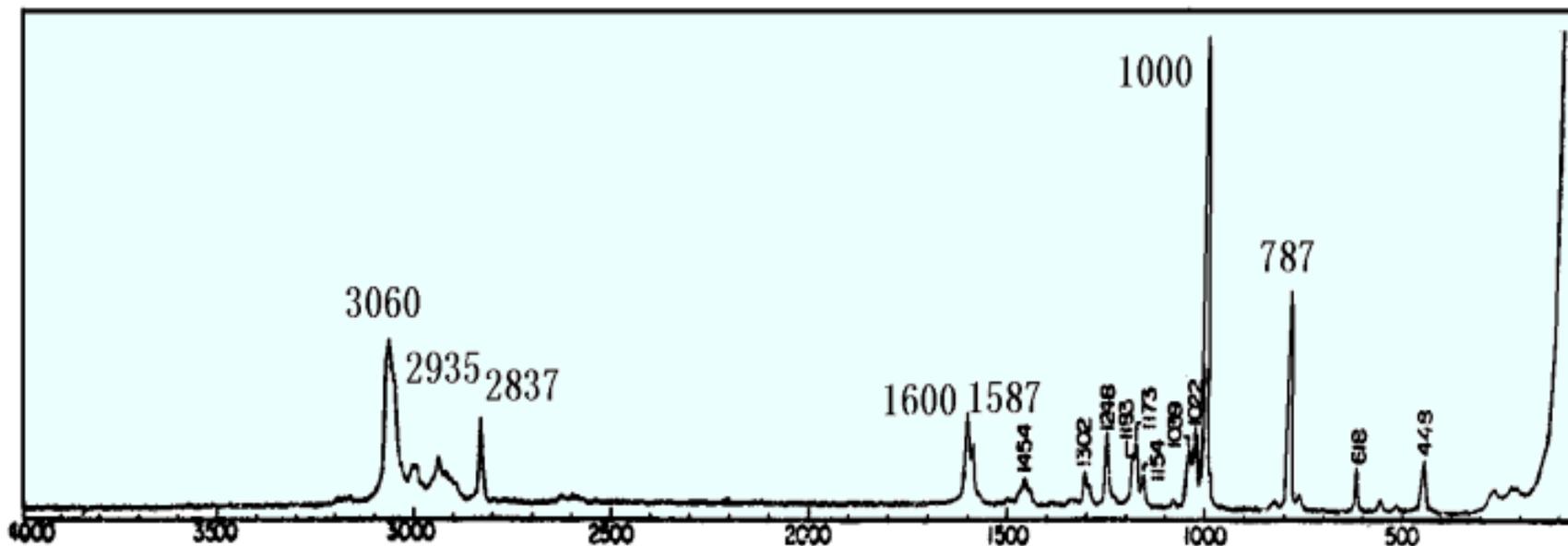
$2941, 2927\text{cm}^{-1} \nu_{\text{AS}}\text{CH}_2$

$1029\text{cm}^{-1} \nu_{\text{(C-C)}}$

$2854\text{cm}^{-1} \nu_{\text{S}}\text{CH}_2$

$803\text{cm}^{-1}$  环呼吸

$1444, 1267\text{cm}^{-1} \delta\text{CH}_2$



苯甲醚，纯液体

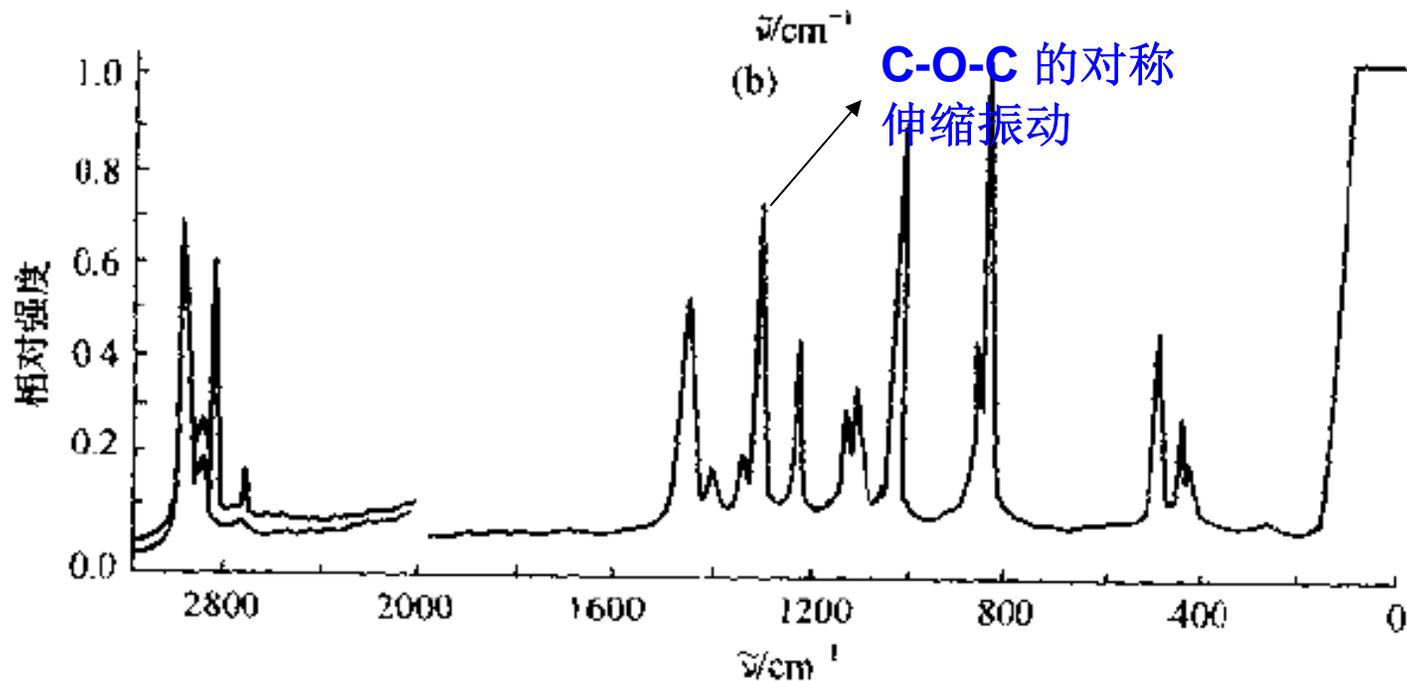
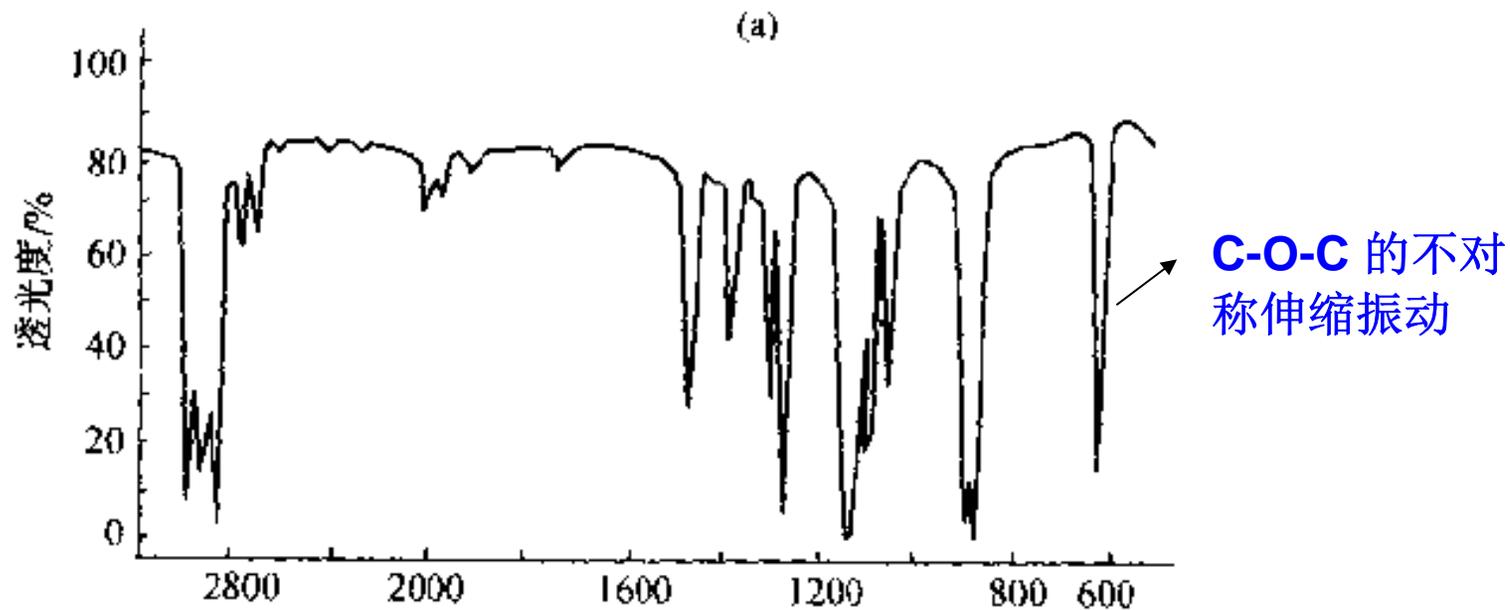
$3060\text{cm}^{-1} \nu_{(\text{Ar-H})}$

$1000\text{ cm}^{-1}$ 环呼吸

$1600, 1587\text{cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{C})}$  苯环

$787\text{ cm}^{-1}$ 环变形

$1039, 1022\text{cm}^{-1}$ 单取代



1,4-二氧环己烷的IR(a)和Raman(b)光谱

# 三、激光Raman光谱仪

laser Raman spectroscopy

激光光源：He-Ne激光器，波长632.8nm；

Ar激光器，  
波长514.5nm，  
488.0nm；

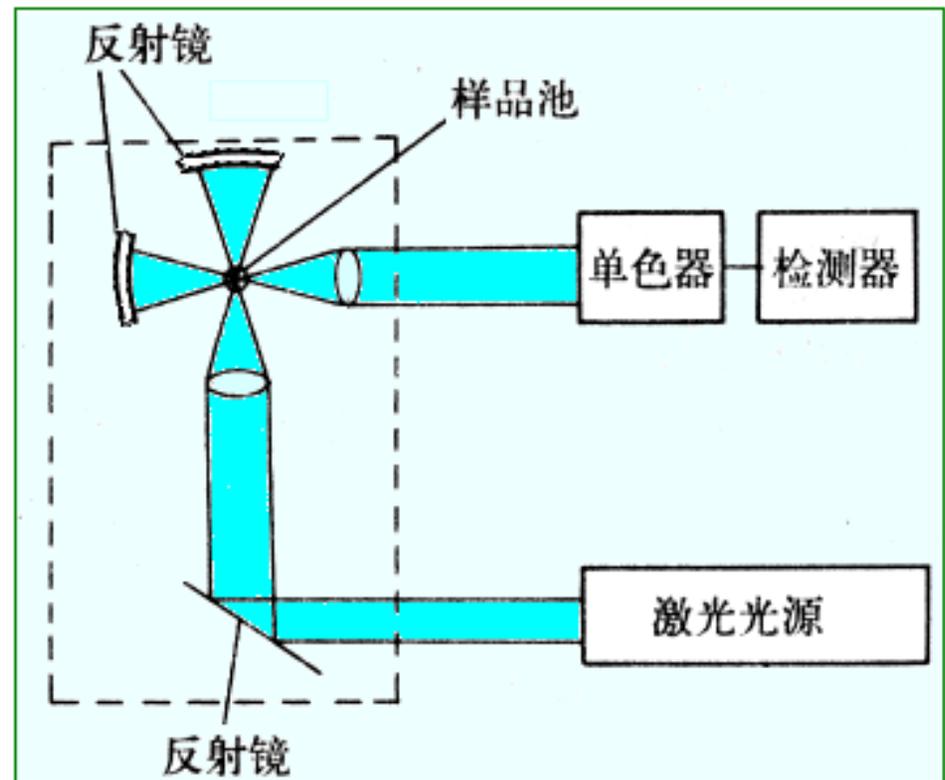
散射强度 $\propto 1/\lambda^4$

单色器：

光栅，多单色器；

检测器：

光电倍增管，  
光子计数器；



激光拉曼光谱仪示意图

# 傅立叶变化拉曼光谱仪

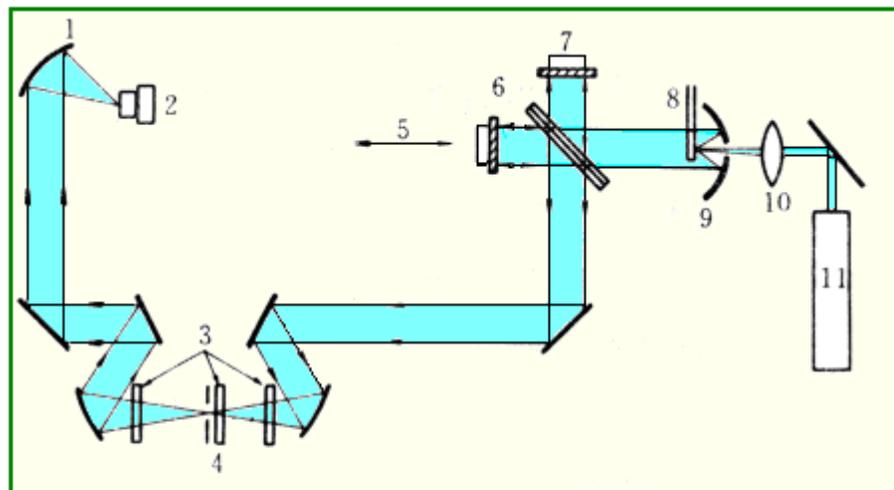
## FT-Raman spectroscopy

光源：Nd-YAG钕铝石榴石激光器（ $1.064\mu\text{m}$ ）；

检测器：高灵敏度的锗镓砷探头：

### 特点：

- (1) 避免了荧光干扰；
- (2) 精度高；
- (3) 消除了瑞利谱线；
- (4) 测量速度快。



FT-Raman 光路图

1—聚焦镜；2—Ge 检测器(液氮冷却)；3—介电滤光器；  
4—空间滤光片；5—动镜；6—分束器；7—定镜；  
8—样品；9—抛物面会聚镜；10—透镜；11—激光器

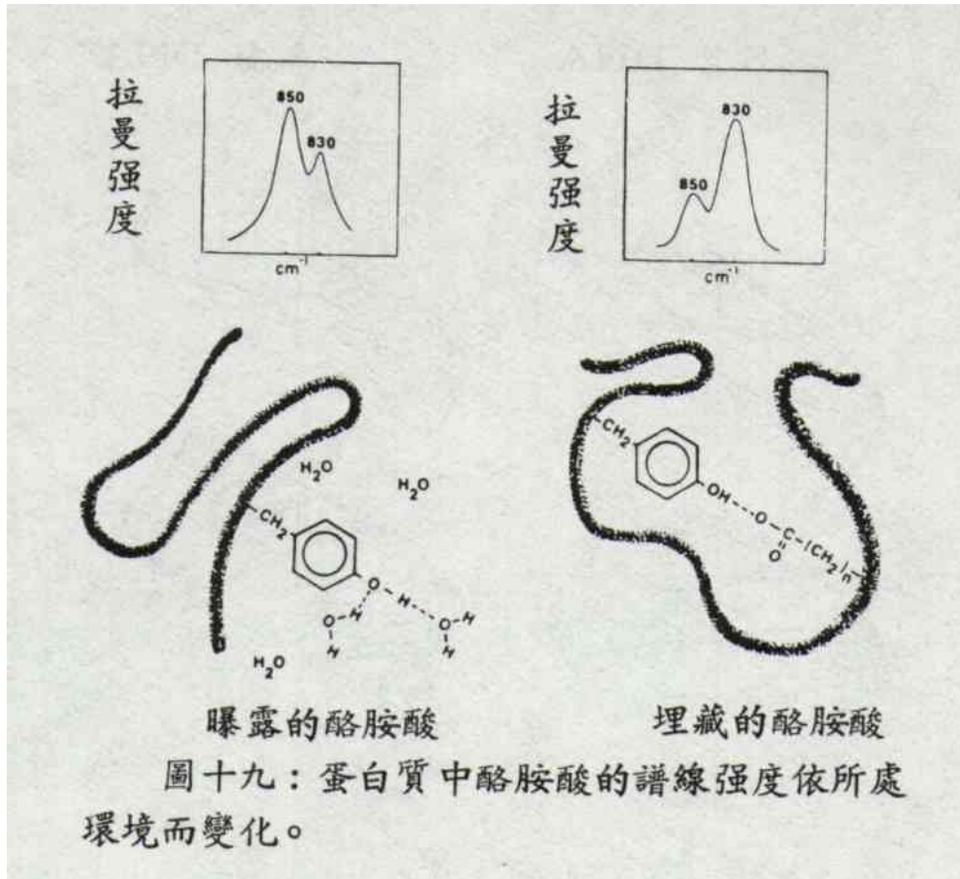
# 拉曼光谱的优点和特点

- 对样品无接触，无损伤；
- 样品无需制备；
- 快速分析，鉴别各种材料的特性与结构；
- 能适合黑色和含水样品；
- 高、低温及高压条件下测量；
- 光谱成像快速、简便，分辨率高；
- 仪器稳固，体积适中，
- 维护成本低，使用简单。

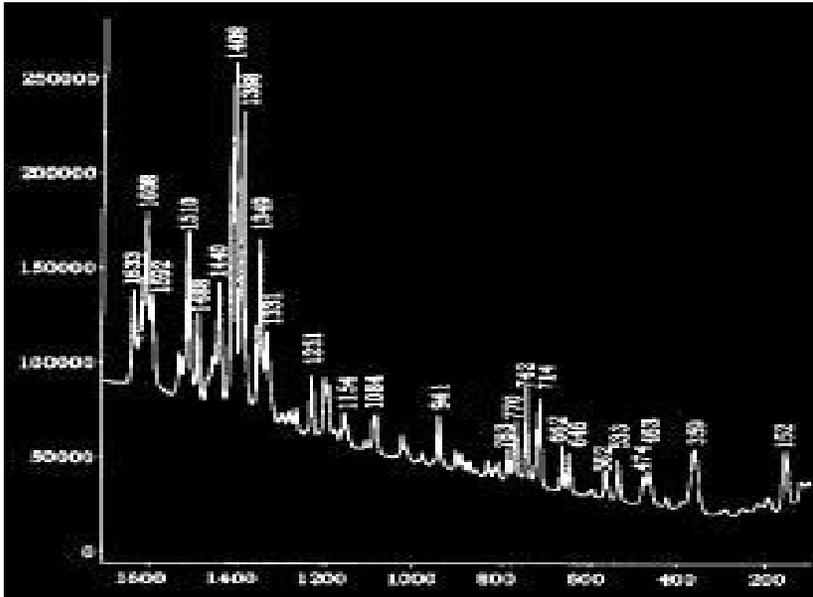
# 四.拉曼光谱及其联用技术应用

- 生物分子鉴定

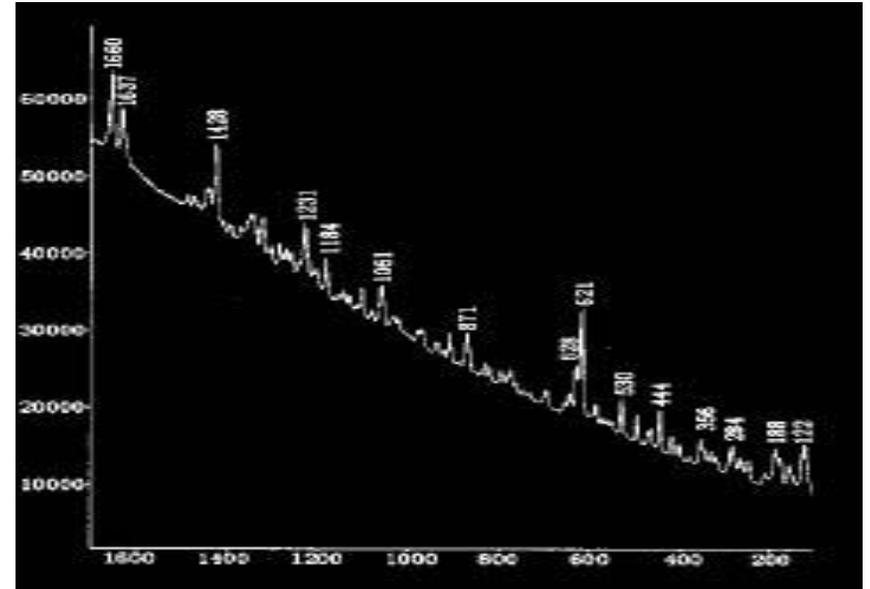
拉曼光谱法对于蛋白质中的酪氨酸可以测出它是埋藏在内或曝露于外。如果酪氨酸是被埋藏在内部，则它可做为强的氢键供给者（即提供氢原子原子给邻近的氢键接受者）。此时拉曼光谱上 $850\text{cm}^{-1}/830\text{cm}^{-1}$ 的比值为**0.5**，即 $830\text{cm}^{-1}$ 的光谱峰较高。反之，若酪氨酸曝露在蛋白质外部，则比值将升高，亦即 $850\text{cm}^{-1}$ 的光谱峰较高。



## 四.拉曼光谱及其联用技术应用



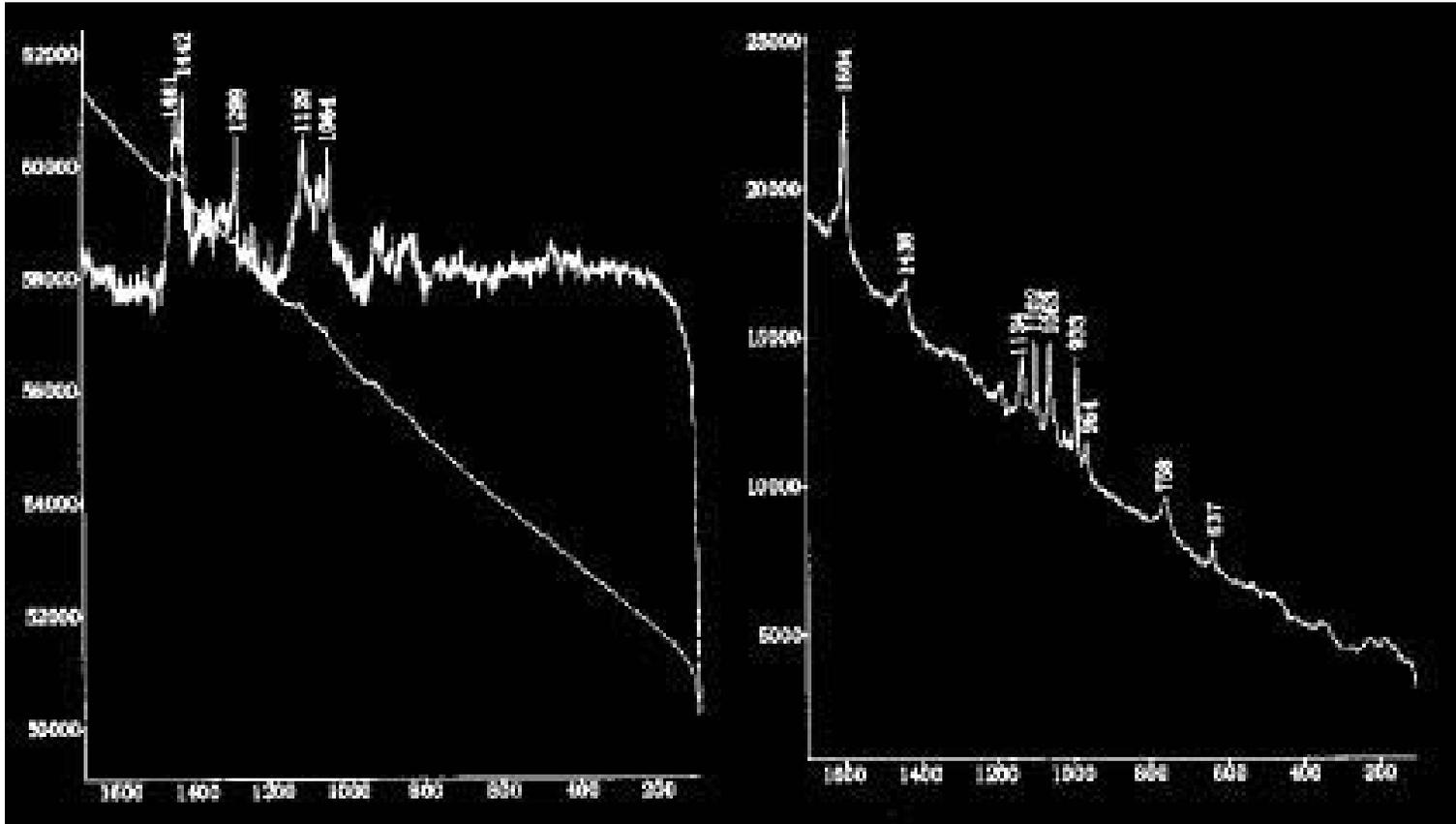
海洛因



罂粟碱

如果毒品种混有其他白色粉末，怎么办？

# 四.拉曼光谱及其联用技术应用



- 奶粉与洗衣粉的拉曼光谱图
- 从图中可以明显的看出来与毒品的光谱图形状不一样