第五章、拉曼光谱技术

- 拉曼光谱历史
- 拉曼光谱原理
- 拉曼光谱仪器
- 拉曼选择定律
- 拉曼光谱应用

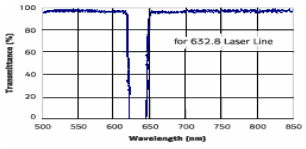
一、拉曼光谱历史

二、Raman光谱历史

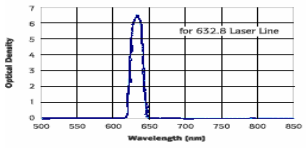


- 1928年, C.V. Raman 在材料的散射光中发现了0.0001%的非弹性散射部分（ 1,000,000个光子中只有1个 被非弹性散射），因此成就获得1930年诺贝尔奖。
- 20世纪三十年代，拉曼光谱成为主要的非破坏性化学分析手段.
- 二次世界大战后，电子器件和探测器的发展使得红外光谱取代了拉曼光谱
- 1960激光的诞生使得拉曼光谱焕发了新的青春

- 1986年, 生产出第一台商用傅立叶拉曼光谱仪.
- 20世纪八十年代末, notch filters 提高了拉曼光谱仪的测量精度.



Transmission vs. Wavelength of typical Raman Notch Filter for 632.8nm laser line



Optical Density vs. Wavelength of typical Raman Notch Filter for 632.8nm laser line.

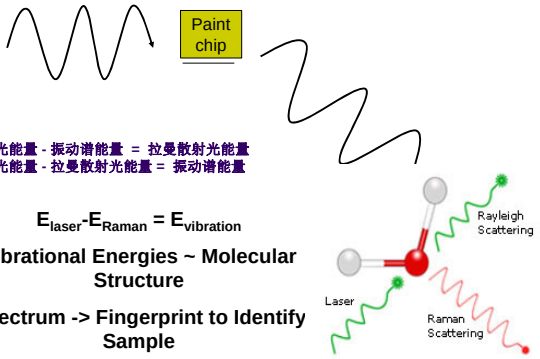


- 1992年,第一个全息透射光栅引入到拉曼光谱仪中。
- 1996年,第一个非接触光纤探测器引入到拉曼光谱仪中.



一、拉曼光谱原理

Raman Effect = Light Scattering



激光能量 - 振动谱能量 = 拉曼散射光能量
激光能量 - 拉曼散射光能量 = 振动谱能量

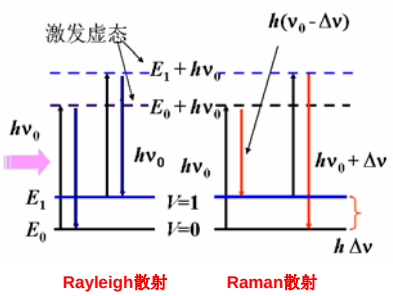
E_{laser}-E_{Raman} = $E_{vibration}$

Vibrational Energies ~ Molecular Structure

Spectrum -> Fingerprint to Identify Sample

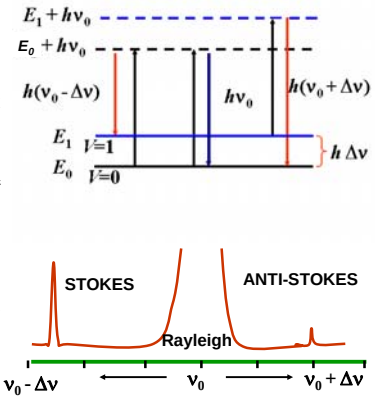
Rayleigh散射：
弹性碰撞；无能量交换，仅改变方向；与入射四次方成反比

Raman散射：
非弹性碰撞；方向改变且有能量交换

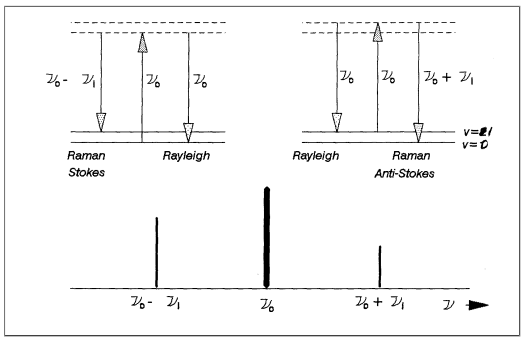


E_0基态，E_1振动激发态；$E_0+h\nu_0$，$E_1+h\nu_0$激发虚态；获得能量后，跃迁到激发虚态.

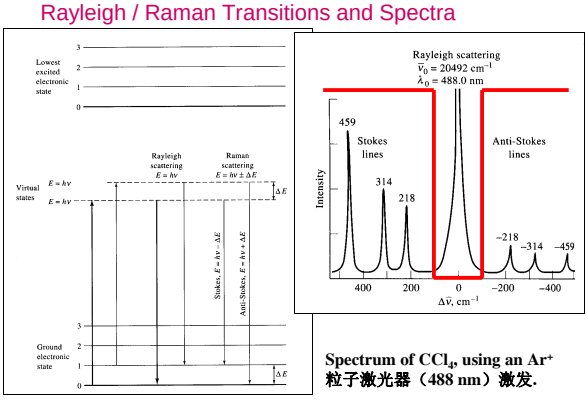
Raman散射
Raman散射的两种跃迁能量差：
$\Delta E=h(\nu_0-\Delta\nu)$
产生stokes线；强；基态分子多；
$\Delta E=h(\nu_0+\Delta\nu)$
产生反stokes线；弱；
Raman位移：
Raman散射光与入射光频率差**$\Delta\nu$；**



Rayleigh / Raman Transitions and Spectra



Rayleigh / Raman Transitions and Spectra



Spectrum of CCl_4, using an Ar^+ 粒子激光器（488 nm）激发.

三、拉曼光谱仪器

激光Raman光谱仪

laser Raman spectroscopy

激光光源：

He-Ne激光器：632.8nm

Ar⁺激光器：514.5nm 488.0nm；

Kr⁺激光器： 530.9 nm 、 647.1 nm

激光二极管：782 and 830 nm

Nd: YAG: 1064 (倍频532) nm

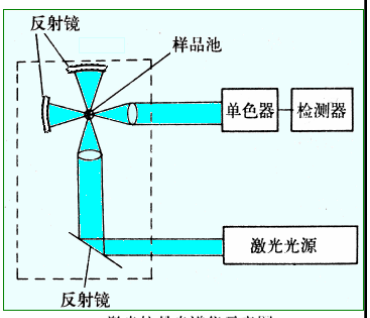
散射强度∝$1/\lambda^4$

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

光 源：

拉曼光谱强度较弱，激发源必须强才能产生有效信号；激发源单频，能量大于振动能级差但小于电子能级间的能量差，远离分析物的紫外－可见吸收峰，拉曼光谱谱线简单。

Ion 激光器： 40 W cw
He:Ne激光器：10 W cw
YAG激光器: 1 J/10 ns pulse
(100 MW / pulse)
激光二极管：25 mW



Here is a 500 mW Ar ion laser

探测器

1、高增益光电倍增管（红外）

2、制冷面阵CCD

制冷红外探测器

1024 x 256 象素

正方形象素26× 26 μm²

Jobin Yvon.公司



共振增强拉曼效应

- 拉曼效应是非常弱的，如果虚态能级靠近分子真实能级，跃迁几率可大大增强，共振拉曼增强10^2~10^6。所有拉曼过程都是相干的（10^{-14}s），光子在的时候存在激发态，不存在吸收后辐射的荧光过程。

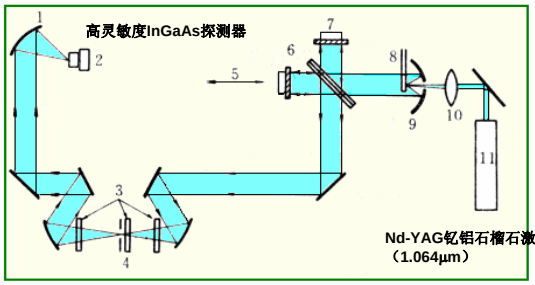
表面增强拉曼效应

1974年，Fleishmann等人发现，当吡啶分子被吸附在适当氧化还原处理过的银电极表面时，该分子的拉曼散射截面增加10^6倍！

吸附在粗糙金属表面的化合物由于表面局域等离子激元被激发所引起的电磁场增强(即物理增强)，以及粗糙表面上的原子簇及吸附其上的分子构成拉曼增强的活性点(即化学增强)，这两者的作用使被测定物的拉曼散射产生极大的增强效应。其增强因子可达10^3~10^7，已发现能产生表面拉曼增强的金属有Ag，Au，Cu和Pt等少数金属，以Ag的增强效应为最佳，最为常用。

共振增强拉曼效应+表面增强拉曼效应可使拉曼强度增大10^{12}倍

傅立叶变换-拉曼光谱仪（FT-Raman spectroscopy）



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

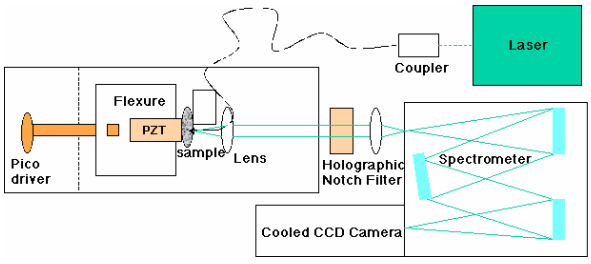
特点：

（1）避免了荧光干扰；（2）精度高；

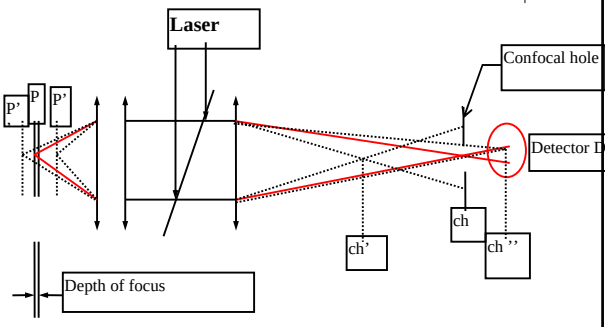
（3）消除了瑞利谱线；（4）测量速度快。



多通道拉曼谱仪



共焦拉曼光路示意

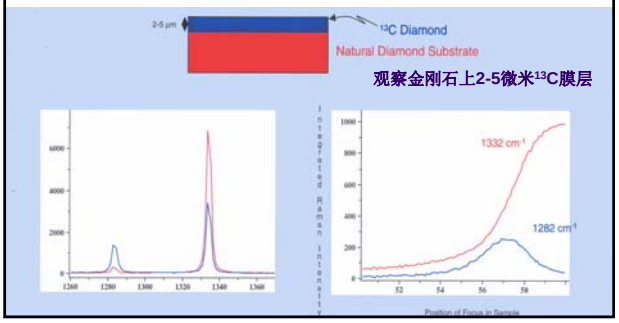


共焦拉曼光路的优点

提高空间分辨率

进行深度方向的信号测量

特别适用于对分层样品和包裹体样品的测量



四、拉曼选择定律

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；

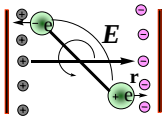
ii 瞬间偶极矩；非对称分子；

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

分子的偶极矩一般可以写为

$$\mu = \mu(Q) + \alpha(Q)E$$

原子间的相对位置有关

与外电场有关，并取决于分子极化率 α

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E} = -\left[\mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial Q}Q + \alpha_0 E + \frac{\partial \alpha}{\partial Q}QE\right]E$$

分子振动引起的红外吸收　瑞利散射

分子振动引起的具有频移的散射，即拉曼散射

入射光电场强度

$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$

样品分子键上的电子云与入射光电场作用时诱导出电偶极矩

$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$

α为键的极化度，分子振动产生的原子原子间距离的改变引起分子极化度改变时，才产生拉曼散射，分子才是拉曼活性

$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq})\frac{d\alpha}{dr}$

α_0分子中键处于平衡位置的极化度

r_{eq}为分子中键平衡位置时的核间距

r为分子中键处于任意位置时的核间距

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{d\alpha}{dr} r_m \cos(2\pi\nu t)$$

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_0 \frac{d\alpha}{dr} r_m \cos(2\pi\nu_0 t)\cos(2\pi\nu t)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{E_0}{2}\frac{d\alpha}{dr} r_m \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \frac{E_0}{2}\frac{d\alpha}{dr} r_m \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t$$

瑞利散射项　反Stokes频率　Stokes频率

$\frac{d\alpha}{dr} \neq 0$，才会观察到拉曼谱线

只有振动时极化度发生变化的分子才是拉曼活性的

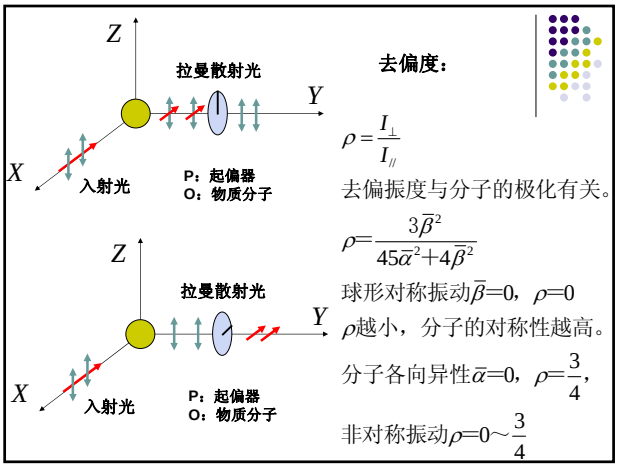
拉曼光谱参数

- **频移：用Stokes位移表示，结构鉴定的重要依据。**
- **强度：**

$$I = K(\nu_0 - \nu)^4 I_0 \left(\frac{d\alpha}{dr}\right)$$

I_0为光源强度，K为常数。当样品分子不吸收时，选择短波长的激光灵敏度高。拉曼散射强度与样品分子的浓度成正比关系

- **去偏振度 ρ （确定分子的对称性）**



去偏度：

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{//}}$$

去偏振度与分子的极化有关。

$$\rho = \frac{3\bar{\beta}^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\bar{\beta}^2}$$

球形对称振动$\bar{\beta}=0$，$\rho=0$

ρ越小，分子的对称性越高。

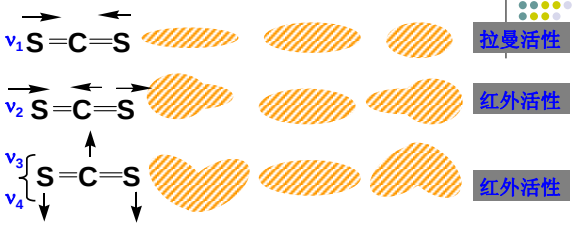
分子各向异性$\bar{\alpha}=0$，$\rho=\frac{3}{4}$，

非对称振动$\rho=0\sim\frac{3}{4}$

例子：

- CCl_4的拉曼光谱 491cm^{-1}源于4个氯原子的对称伸缩振动引起， ρ =0. 005（极化线）
- 218cm^{-1}， 314cm^{-1}源于4个氯原子的非对称振动， ρ =0. 75

选律



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CO_2, CS_2等，选律不相容。

无对称中心分子（例如SO_2等），三种振动既是红外活性振动，又是拉曼活性振动。

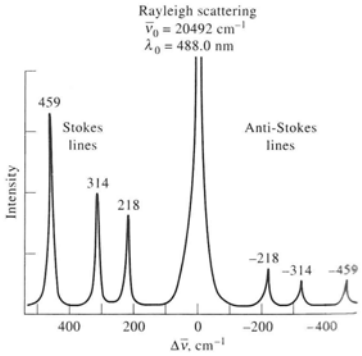
拉曼散射选择定律

- 极化率必须改变
  - 非极性键 C-S, S-S, C=C, C≡C, N=N 重原子 (I, Br, Hg) 产生强烈散射拉曼光
  - 对称伸缩振动比非对称伸缩振动强

五、拉曼与红外光谱比较

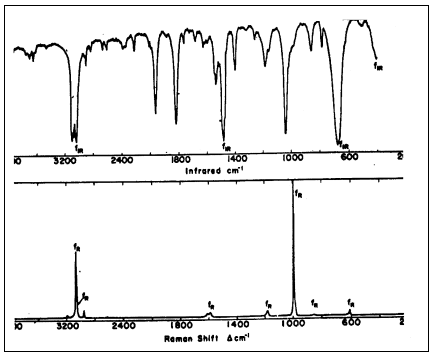
完整的拉曼光谱包括：

- Rayleigh 散射峰 （频率等于入射光频率）
- 一系列的反Stokes峰（频率大于入射光频率）
- 一系列的Stokes峰（频率小于入射光频率
- 光谱与激发波长无关 (488, 632.8, or 1064 nm)



Spectrum of CCl_4, using an Ar^+ 粒子激光器（488 nm）激发.

苯的红外吸收谱和拉曼光谱



IR

Raman

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40-4000Cm^{-1}	光谱范围400-4000Cm^{-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

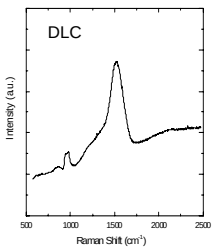
溴化钾

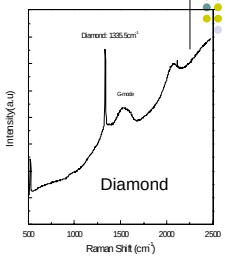
五、拉曼的应用

拉曼光谱的特点

- 波长位移在中红外区。有红外及拉曼活性的分子，其红外光谱和拉曼光谱近似。
- 适用于各种溶剂，尤其是能测定水溶液，样品处理简单。
- 容易测定低波数段。而红外光谱的远红外区不适用于水溶液，选择窗口材料和检测器很困难。
- 由Stokes线、反Stokes线的强度比可以测定样品体系的温度。
- 显微拉曼的空间分辨率很高，为1微米。
- 时间分辨测定可以跟踪10^{-12}s量级动态反应过程。
- 利用共振拉曼、表面增强拉曼可以提高测定灵敏度。

Raman Spectroscopy

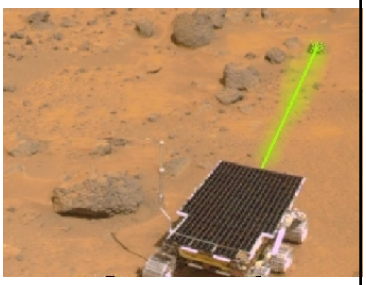




- 相对简单、非破坏性分析不同结构的C
- 鉴别金刚石、无定形C的强有力工具

Remote Raman Analysis on Planetary Missions

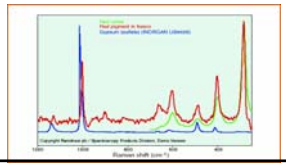
- To allow Raman spectroscopy at range of 10's of meters.
- This NASA（National Aeronautics and Space Administration）-funded project is aimed at Mars landers or landers on other planets, but also has terrestrial uses.



Applications - Art Restoration

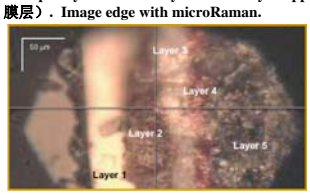


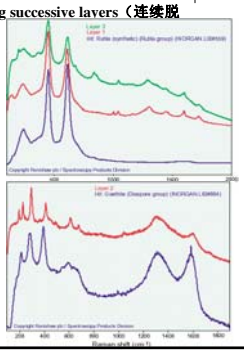
This12 century fresco on a church wall in Italy needed to be restored. What paints to use?Raman analysis clearly identified the paints and pigments that were originally present, permitting a correct choice of cleaning materials and subsequent repainting to restore its original condition.



Applications - Paint Chips

Forensicanalysis (法医鉴定) of paint chips in vehicle accidents. Often multiple layers. Can analyze with IR by stripping successive layers（连续脱膜层）. Image edge with microRaman.



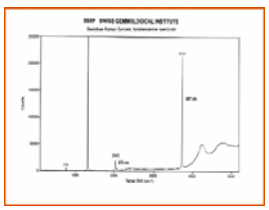


Layers 1 and 3 turned out to be rutile（金红石）phase TiO_2 - a white paint. Layer 2 was a Goethite（针铁矿）, a red pigment（颜料） and corrosion inhibitor（防腐剂）. Layer 4 was molybdate（钼酸盐） orange, a common red paint in the 70's in North America and still used in the U.K.(英国) today. Layer 5 was a silicate based paint. Data arising from a case investigated by LAPD.

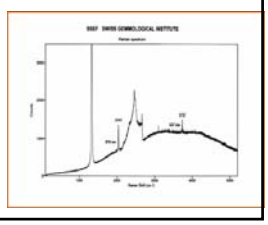
Applications - Gem Forgery

In 1999 a new process was developed – called GE POL – whereby brown type IIa diamonds could be treated to become indistinguishable from naturally clear diamonds. Raman presented way to distinguish them.

Originally brown diamond



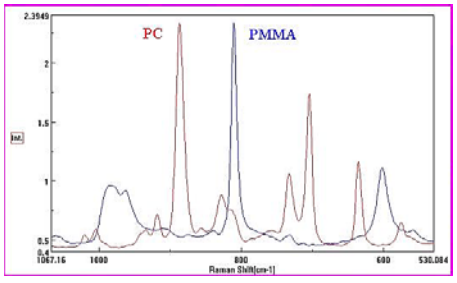
Naturally clear diamond



防弹玻璃的拉曼光谱

鉴别poly(carbonate) 和 poly(methylmethacrylate)

做防弹玻璃的材料



防晒霜拉曼光谱

五种重要的防晒霜包含成分

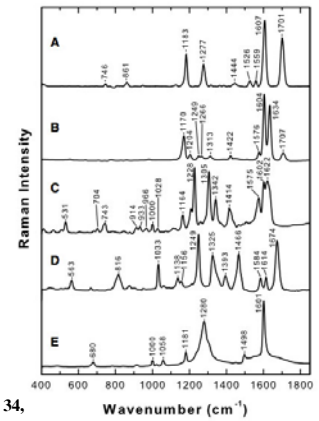
A: ODPABA (octyl N,N-dimethyl-p-aminobenzoic acid)

B: OMC (octyl p-methoxycinnamate)

C: BZ3 (oxybenzone)

D: OCS (octyl salicylate)

E: DBM (dibenzoylmethane)



G.R. Luppnow et al., J. Raman. Spec. 34, 743 (2003).