

喇曼光谱学

D. A. 朗 著



科学出版社

喇曼光谱学

D. A. 朗 著

顾本源 许政一 李晨曦 叶良修 译

叶良修 校

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书系统地阐述喇曼光谱学的原理和应用。主要内容包括经典辐射理论,光散射的经典理论,半量子力学和更一般的量子力学的处理方法,有关的实验技术,喇曼光谱学的应用,最后简要介绍一些有关的其它形式散射效应。本书还为读者搜集了必要的基本公式和文献。

本书可供光学、喇曼光谱学等方面的科技人员、研究生及高等院校有关专业的师生参考。

D. A. Long

RAMAN SPECTROSCOPY

McGraw-Hill, 1977

喇 曼 光 谱 学

D. A. 朗 著

顾本源 许政一 李晨曦 叶良修 译

叶良修 校

责任编辑 陈菊华

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1983年9月第一版

开本: 787×1092 1/32

1983年9月第一次印刷

印张: 12 1/4 插页: 1

印数: 0001—4,800

字数: 275,000

统一书号: 13031·2357

本社书号: 3229·13—3

定价: 2.00 元

序 言

由于作为强单色辐射源的各种激光器的发展以及探测技术的重大改进,使得目前至少已能像红外光谱一样,很容易从许多材料获得喇曼光谱。因此,喇曼光谱学已成为光谱研究的重要领域之一。有关这一课题所发表的论文数量显著增多,并且近年来还发表了不少专题评论,深入地讨论了喇曼效应的各个方面。不过我认为,读者会欢迎另一类型的评论:对整个课题进行最新评述,展望喇曼光谱学的前景,建立统一的基本理论,指出喇曼光谱技术的应用和潜力,并指导读者去查阅专门文献。

本书就是努力为读者提供上述的评论。全书的结构与安排都在第一章中说明,因而只有几个一般性的问题需要在这里提及。书中除保留 Å 和 cm^{-1} 外,其余统统采用国际单位制。为了使本书确实成为一本有用的参考工具书,所以将许多重要公式都收集在书末参考节中;附录包括对称表及专门文献目录。作者力图使本书生动有趣,同时也使它清晰易懂。

希望本书对各类人员都能有所裨益。本书阐述理论循序渐进,并列举了大量实例,以便供大学生使用;那些刚开始研究喇曼光谱的读者将发现,本书提供了必要的基本工具,并且对更专门的技术作了指导性的介绍;甚至那些对喇曼光谱造诣较深的读者,也将会对作者选择和编排材料的方式感到兴趣。

G. Placzek 于 1934 年对喇曼散射理论作出了透彻的叙

述，所有撰写这个课题的作者都会从中得到极大益处。 G. Placzek 预言了几乎所有近年来采用激光光源所观察到的新现象，这足以体现他的远见卓识。

我非常感谢所有帮助本书出版的人们。（下略）

D.A. 翔

目 录

第一章 引论	1
1.1 瑞利散射与喇曼散射的本性	1
1.2 喇曼散射与瑞利散射的能量转移模型	5
1.3 关于喇曼光谱图式的若干概括	7
1.4 选择定则 喇曼光谱学与红外光谱学的互 补性质	10
1.5 红外光谱学和喇曼光谱学的历史剖析	10
1.6 本书其余部分的安排	14
参考文献	14
第二章 电磁辐射的性质	16
2.1 平面简谐电磁波的传播方程	16
2.1.1 三角表示	16
2.1.2 指数表示	18
2.2 能量的考虑	19
2.3 单色辐射的偏振态	24
2.3.1 线偏振	24
2.3.2 椭圆偏振和圆偏振	24
2.3.3 斯托克斯参数	28
2.4 准单色辐射的偏振态	31
2.5 偏振的改变 退偏比, 反转系数和圆度	34
2.6 电磁辐射源	38
2.6.1 振荡电偶极子辐射源	38
2.6.2 振荡磁偶极子辐射源	44

2.6.3 振荡电四极子辐射源	46
2.7 在空气中的传播	48
参考文献	49
第三章 瑞利散射和振动喇曼散射的经典理论	50
3.1 引言	50
3.2 感生电偶极子 若干一般考虑	50
3.3 实对称极化率张量	53
3.3.1 方向特性	53
3.3.2 极化率椭球	55
3.3.3 坐标轴的旋转	57
3.3.4 空间平均	58
3.3.5 张量分解为各向同性张量与对称张量	59
3.4 瑞利散射和喇曼散射的经典理论	60
3.4.1 频率依赖性	60
3.4.2 固定于空间的分子的散射的方向特性和偏振	64
3.4.3 自由转动分子的散射的方向特性和偏振	71
3.4.4 对称性和退偏比、反转系数及圆度	77
3.4.5 说明	80
3.4.6 晶体的喇曼散射	80
3.4.7 经典理论与量子理论的关系	82
3.5 基波振动的选择定则	82
3.5.1 一般考虑	82
3.5.2 双原子分子	83
3.5.3 多原子分子	87
3.6 泛音和组合音的选择定则	92
参考文献	93
第四章 瑞利散射与转动喇曼散射和振动喇曼散射的半量子力学处理	94

4.1	引言	94
4.2	辐射散射的跃迁矩的振幅	95
4.2.1	一般考虑	95
4.2.2	极化率分量的矩阵元	56
4.2.3	振动和转动的分离	96
4.3	振动跃迁	98
4.3.1	振动跃迁极化率张量的一般考虑	98
4.3.2	振动跃迁极化率张量分量按简正坐标展开	99
4.3.3	普遍选择定则	100
4.3.4	固定于空间的单个分子的散射	103
4.3.5	晶体的散射	104
4.3.6	无规取向分子系集的散射的退偏比, 反转系 数和圆度	104
4.3.7	无规取向分子系集的散射强度	105
4.3.8	无规取向分子系集散射的斯托克斯参数	108
4.3.9	振动选择定则	112
4.3.10	振动波数的图式	120
4.4	转动喇曼跃迁和振动-转动喇曼跃迁	122
4.4.1	转动跃迁极化率和振动-转动跃迁极化率的 一般考虑	122
4.4.2	双原子分子的转动跃迁极化率和振动-转动 跃迁极化率	123
4.4.3	双原子分子的转动波数图式与振动-转动波 数图式	126
4.4.4	双原子分子的转动喇曼散射与振动喇曼散 射的强度和偏振特性	132
4.4.5	多原子分子的转动喇曼散射的选 择 定 则和 波数移动的公式	138
4.4.6	多原子分子的振动-转动喇曼谱	143

参考文献	144
第五章 含时间微扰论与瑞利散射和喇曼散射	145
5.1 引言	145
5.2 含时间的微扰处理 一般考虑	145
5.3 含时间的微扰处理 一级微扰和偶极近似	147
5.4 跃迁极化率	151
5.4.1 r 态的作用	151
5.4.2 散射辐射的相干性质	152
5.4.3 选择定则	153
5.4.4 频率依赖关系	153
5.4.5 跃迁极化率张量的对称性质	155
5.5 Placzek 极化率理论	156
5.6 共振喇曼散射	158
5.6.1 一般考虑	158
5.6.2 非对称实散射张量	159
5.6.3 反对称张量对散射辐射强度和偏振性质的 贡献	161
5.6.4 反对称张量对散射辐射的斯托克斯参数的 贡献	164
5.6.5 共振散射对频率的依赖关系	165
5.6.6 虚极化率张量	166
5.7 包含磁偶极项和电四极项的含时间微扰处理	166
5.7.1 一般考虑	166
5.7.2 张量 $\hat{\alpha}$, $\hat{G}$ 和 $\hat{A}$ 的分解: 瑞利旋光性和喇曼 旋光性	168
5.7.3 瑞利旋光性与喇曼旋光性中的强度和偏振	170
5.7.4 Placzek 理论推广到喇曼旋光性 振动选择	

定则	173
5.7.5 磁的瑞利旋光性和磁的喇曼旋光性	174
5.7.6 电的瑞利旋光性和电的喇曼旋光性	174
参考文献	174
第六章 实验方法	175
6.1 引言	175
6.2 单色辐射源	175
6.3 样品装置	178
6.4 色散系统	181
6.5 探测装置	185
6.6 喇曼散射偏振性质的测量	192
第七章 喇曼光谱学的应用实例	193
7.1 引言	193
7.2 转动喇曼光谱和振动-转动喇曼光谱	195
7.2.1 引言	195
7.2.2 双原子分子的转动喇曼谱	196
7.2.3 线型分子的转动喇曼谱	200
7.2.4 对称陀螺分子的转动喇曼谱	201
7.2.5 振动-转动喇曼谱	203
7.2.6 非对称陀螺分子的转动喇曼谱	206
7.3 有机化学	206
7.4 无机化学	215
7.5 基体隔离光谱学	225
7.6 离子平衡的定量研究	229
7.7 离子相互作用	230
7.8 共振喇曼光谱学	232
7.9 大分子(包括生物学上关注的大分子)	238
7.10 定性分析和定量分析	242

7.11	快速扫描喇曼光谱学	246
7.12	电子跃迁	249
7.13	液体中的带宽和分子运动	251
7.14	振动喇曼强度和键参数	252
7.15	喇曼旋光性	254
7.16	磁的喇曼旋光性	255
7.17	固体	255
7.17.1	引言	255
7.17.2	方解石的喇曼谱	256
7.17.3	秦的低波数喇曼谱	260
7.17.4	相变	261
7.17.5	自旋反转跃迁	265
7.17.6	玻璃的喇曼谱	267
7.17.7	结束语	269
	参考文献	269
第八章	非线性喇曼效应	273
8.1	引言	273
8.2	巨脉冲激光系统的特性	273
8.3	超喇曼效应	274
8.3.1	一般考虑	274
8.3.2	经典处理	275
8.3.3	量子力学处理	277
8.3.4	选择定则	279
8.3.5	实验技术	283
8.3.6	典型的超喇曼光谱	284
8.4	受激喇曼效应	288
8.4.1	一般特征	288
8.4.2	应用于振动态寿命的研究	291
8.5	逆喇曼效应	297

8.6 相干反斯托克斯喇曼散射	301
参考文献	304
附录 I 喇曼光谱学文献导引	306
附录 II 关于 $x, y, z; R_x, R_y, R_z$ 以及 α 和 β 的诸 分量的对称类	329
附录 III 取向单晶的喇曼光谱研究一实例	343
参考节 振动、转动和振动-转动瑞利散射与喇曼散射 的强度、偏振性质及斯托克斯参数	349

第一章 引 论

1.1 瑞利散射与喇曼散射的本性

当波数为 $\tilde{\nu}_0$ 的单色辐射入射到像无尘的透明气体和液体,或者光学上完整的透明固体这类系统上时,大部分辐射将毫无改变地透射过去,但此外还会有一部分受到散射.如果对散射辐射所包含的频率进行分析,就会观察到不仅出现与入射辐射相联系的波数 $\tilde{\nu}_0$,而且一般地还会出现 $\tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_M$ 类型的新波数对.在分子系统中,波数 $\tilde{\nu}_M$ 基本上落在与分子的转动能级、振动能级和电子能级之间的跃迁相联系的范围内.散射辐射的偏振性质通常与入射辐射的不同,而且散射辐射的强度和偏振都依赖于观测方向.

这种频率(或波数)发生改变的辐射散射称为喇曼散射.这是以印度科学家喇曼(C. V. Raman)^[1]来命名的,因为他与 K. S. Krishnan 在 1928 年首先在液体中观察到这种现象.早在 1923 年, A. Smekal^[2]就已经在理论上预言了这个效应.在喇曼和 Krishnan 的论文发表之后不久, Landsberg 和 Mandelstam^[3]就在俄国报道了他们在石英中观察到频率发生改变的光散射现象;并且 Cabannes^[4]和 Rocard^[5]在法国也证实了喇曼和 Krishnan 的观察结果.到 1928 年底,关于喇曼效应的论文已发表了约六十篇之多.

在散射辐射的光谱中,新波数的谱线称作喇曼线或喇曼带,合起来就说它们构成一个喇曼光谱.波数小于入射波数(即 $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M$ 类型的)的喇曼带称作斯托克斯带,而波数大于

入射波数(即 $\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M$ 类型的)的带称为反斯托克斯带。

在本质上,多普勒效应引起的改变频率(或波数)的散射也能在气体,液体及固体中观察到.1922年,布里渊(Brillouin)^[6]已经预言了这种类型的散射,但是,直到1930年才被 Gross^[7]观察到.在布里渊散射中,波数改变很小,约为 0.1 cm^{-1} .因此,在大多数研究喇曼散射使用的实验条件下,布里渊散射与波数为 $\tilde{\nu}_0$ 的散射难于分开.本书将不讨论布里渊散射.

在发现喇曼效应之前一段时间,人们就已发现了不改变频率(或波数)的辐射散射.这类散射是由某种散射中心(例如分子)引起的,散射中心的尺寸要比入射辐射的波长小得多,这类散射称为瑞利散射,1871年瑞利(Lord Rayleigh)^[8]用经典辐射理论首次解释了这个现象的主要特征.瑞利散射总是和喇曼散射一起出现的,因此,除非采用选择性的滤波器,否则瑞利散射总是与喇曼散射同时被观察到.波数为 $\tilde{\nu}_0$ 的瑞利散射带自然地出现于喇曼谱中,这具有一定的好处,因为可用它作参考带,从 $\tilde{\nu}'$ 确定 $\tilde{\nu}_M$.

不改变频率(或波数)的辐射散射也可以由较大的散射中心(例如尘埃粒子)引起,通常将它称作米氏(Mie)散射^[9].由于这类散射的强度可能很大,所以,除非付出极大的努力去消除系统中的灰尘以及其它米氏散射体,否则米氏散射完全不出现是极为罕见的.因此,在平常不严谨的说法里称之为波数 $\tilde{\nu}_0$ 的瑞利散射,实际上通常包含了真正的瑞利散射与波数为 $\tilde{\nu}_0$ 的一些米氏散射以及分辨不开的布里渊散射.不过,在随后的理论讨论中,瑞利散射这个词总是指真正的瑞利散射.

对瑞利散射和喇曼散射的相对强度作出概括是有点困难的,这是由于它们依赖于许多因素,例如物理状态,化学成分以及所观察的散射光相对于入射光的取向.然而,就涉及到的

强度水平来说,瑞利散射强度通常约为入射激发辐射强度的 10^{-3} ,而强喇曼带的强度一般约为瑞利散射强度的 10^{-3} .

瑞利散射和喇曼散射现象在图 1.1 中加以说明,图中示出了首次由喇曼与 Knishnan^[10] 所发表的谱图中的两幅影印件.图 1.1 (a) 表示用照相方法所记录的汞弧灯的基本上为单色辐射(用它来激散发射)的光谱.光谱中有一条强带,波数是 $\tilde{\nu}_0 = 22938 \text{ cm}^{-1}$ (或波长^[11]为 $4358.3 \text{ \AA}$, 435.83 nm). (汞弧灯光谱在这个频段内还含有另外几条线,不过它们的强度弱得多,这里不必考虑.)图 1.1 (b) 示出用照相方法所记录的四氯化碳(液体)散射后的辐射光谱.这支光谱含有一条强带,波数 $\tilde{\nu}_0$ 等于 22938 cm^{-1} , 它是由入射辐射的瑞利散射所引起的,并且还含有若干条弱带,其波数为: $\tilde{\nu}_0 \pm 218 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_0 \pm 314 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_0 \pm 459 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_0 - 762 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\tilde{\nu}_0 - 790 \text{ cm}^{-1}$. 头三对线是由斯托克斯喇曼散射与反斯托克斯喇曼散射所引起的,与它们相联系的 $\tilde{\nu}_M$ 值是: 218 cm^{-1} , 314 cm^{-1} 和 459 cm^{-1} . 其余的两条线是与 $\tilde{\nu}_M$ 值为 762 cm^{-1} 和 790 cm^{-1} 相联系的斯托克斯喇曼散射产生的,与之相对应的反斯托克斯线未观察到.所有这些 $\tilde{\nu}_M$ 值都和四氯化碳分子中与振动能级相联系的跃迁过程对应.

瑞利散射和喇曼散射目前更经常用适当的激光器产生的单色辐射来激发,而且采用光电方法来检测.为了与图 1.1(b) 相比较,在图 1.1 (c) 中示出了由氩离子激光器产生的辐射激发(波数为 20487 cm^{-1} , 即 $4879.9 \text{ \AA}$, 487.99 nm) 并直接记录得到的四氯化碳(液体)的瑞利散射谱与喇曼散射谱.这支谱除了包含先前观察到的全部谱带外,还含有波数为 $\tilde{\nu}_0 + 762 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\tilde{\nu}_0 + 790 \text{ cm}^{-1}$ 的反斯托克斯带,而在图 1.1 (b) 的谱中没有这两条带.它们的强度非常弱,这说明了为什么在早期的实验工作中观察不到它们.

(a)

(b)

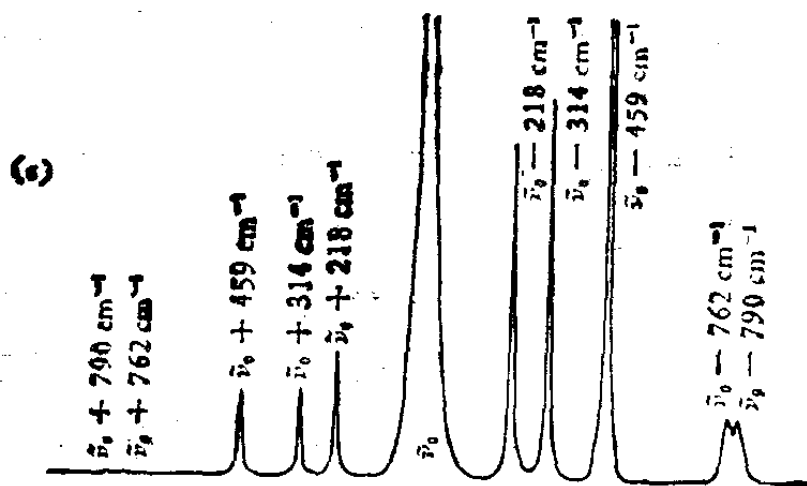


图 1.1 (a) 汞弧灯在 $4358.3 \text{ \AA}$ (即 435.83 nm , $\tilde{\nu}_0 = 22938 \text{ cm}^{-1}$) 附近区域内的谱图; (b) 用汞弧灯辐射激发的四氯化碳 (液体) 的瑞利散射谱与喇曼散射谱, $\tilde{\nu}_0 = 22938 \text{ cm}^{-1}$; (c) 用氩离子激光器激发的四氯化碳 (液体) 的瑞利散射谱与喇曼散射谱, $\tilde{\nu}_0 = 20487 \text{ cm}^{-1}$ ($4879.9 \text{ \AA}$, 487.99 nm). 图 1.1 (a) 和 (b) 中的谱图是喇曼和 Krishnan 所记录的谱图的影印件 (*Proc. Roy. Soc.*, vol. 122, p. 23, 1929), 这些图是用照相方法记录的.

1.2 喇曼散射与瑞利散射的能量转移模型

在喇曼散射中观察到的频率(或波数)变化的起因,可以用散射系统与入射辐射之间的能量转移加以解释. 当某一系统与波数为 $\tilde{\nu}_0$ 的入射辐射相互作用时,可使系统从低能级 E_1 跃迁到高能级 E_2 . 这时,系统就必然要从入射辐射中获得所需的能量 $\Delta E = E_2 - E_1$. 这个能量 ΔE 可用波数 $\tilde{\nu}_M$ 表示为 $\Delta E = hc\tilde{\nu}_M$, 这里 $\tilde{\nu}_M$ 是与跃迁过程中涉及的两个能级相联系的. 这个过程所需要的能量可以认为是通过湮没一个能量为 $hc\tilde{\nu}_0$ 的入射辐射光子并同时产生一个能量较小 $[hc(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)]$ 的光子来提供,因此便出现波数较低 $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)$ 的散射辐射[见图 1.2 (a)]. 另一方面,如果系统起始恰好已经处于激发能级 E_2 上,那末辐射与系统的相互作用也可以使系统由高能级 E_2 向下跃迁到低能级 E_1 . 在这个过程中,系统可提供能量 $E_2 - E_1 = hc\tilde{\nu}_M$. 再次是能量为 $hc\tilde{\nu}_0$ 的入射辐射光子被湮没,但是在此情形下同时产生一个能量更高 $[hc(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)]$ 的光子,因此出现波数更大 $(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)$ 的散射辐射[见图 1.2 (b)].

在瑞利散射情形下,虽然系统的能量状态最终没有改变,但是系统仍然直接参与散射作用,它使一个能量为 $hc\tilde{\nu}_0$ 的入射辐射光子湮没,而同时产生一个能量与入射光子相同的散射辐射光子,由此便出现波数 $\tilde{\nu}_0$ 不改变的辐射散射[见图 1.2 (c)]. 虽然,系统的参与从散射辐射的波数来看并非显而易见,但是散射辐射的其它性质还是会表现出散射系统的特性,因而证实系统参与了散射作用.

显然,就波数来说,一支喇曼带的特性不是表现在它的波数绝对值 $\tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_M$ 上,而表现在它的波数移动的大小