

拉曼光谱在化学中的应用

朱自莹
顾仁敖 编著
陆天虹

东北大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

拉曼光谱在化学中的应用/朱自莹等编著. —沈阳:东北大学出版社, 1998. 12

ISBN 7-81054-364-4

I. 拉… II. 朱… III. 拉曼光谱法 IV. O657.37

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 20620 号

内容简介

本书简述拉曼光谱学基础、振动分析要点及拉曼光谱仪器;较详细论述拉曼光谱在有机化学、无机化学和生物化学中的应用;介绍表面增强拉曼光谱、付里叶变换拉曼光谱和非线性拉曼光谱以及它们在各领域里的应用。

本书可作为研究生教材和本科生参考书,也适用于科研人员使用。

©东北大学出版社出版

(沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号 邮政编码 110006)

辽宁矿产地质研究所印刷厂印刷 东北大学出版社发行

开本:850×1168 1/32 字数:323 千字 印张:9.875

印数:1~1050 册

1998 年 12 月第 1 版

1998 年 12 月第 1 次印刷

责任编辑:高原
封面设计:唐敏智

责任校对:米戎
责任出版:杨华宁

定价:20.00 元

作者的话

在全国第七届分子光谱学术报告会(1992年,成都)上,我们做了“中国拉曼光谱研究十年(1982—1992)”的报告,之后全文又发表在“光谱学与光谱分析”(1993年第3期)上。文中总结了我国学者在拉曼光谱研究方面所做的工作,展示了我国学者在拉曼光谱研究领域取得的具有较高学术水平和良好应用性的结果。文章发表后,不少同志建议我们写一本有关拉曼光谱在化学中应用的参考书。虽然我们知道拉曼光谱在化学中的应用涉及诸多的专业领域,而我们的学识有限,要写成这样一本书的确有很大的困难。但在大家的鼓励下,我们从1995年开始了这本书的编写工作,经过二年多的努力,才基本完成了书稿。

由于我们想使本书比较有实用价值,因此,除了叙述拉曼光谱的基本原理和现代拉曼光谱仪器外,重点介绍了拉曼光谱在无机、有机、高分子和生物化学方面的应用,其中我们特别注意介绍我国学者在这些方面的一些重要研究成果。另外,我们也简述了拉曼光谱研究方面的一些最新进展,如表面增强拉曼光谱、付立叶变换拉曼光谱和非线性拉曼光谱以及它们的应用。

在本书的编写过程中,苏州大学的乔专虹和吴芸同志参加了部分编写工作,中国科学院长春应用化学研究所的景凤英同志和中国科学院上海有机化学研究所的王泽荣同志在打印和绘图等方面做了不少工作,我们在此向他们表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限,书中的错误和缺点在所难免,敬请同行和读者批评指正。

1997年12月

目 次

1 绪 论	(1)
1.1 前 言	(1)
1.2 拉曼光谱的发现和发展	(2)
参考文献	(5)
2 拉曼光谱学基础	(7)
2.1 光散射现象	(7)
2.2 拉曼散射的经典理论	(9)
2.3 拉曼散射的量子理论	(10)
2.4 拉曼光谱图	(12)
2.5 拉曼光谱的强度	(13)
2.6 振动自由度的确定	(14)
2.7 光谱选律	(15)
2.8 互不相容原理	(24)
2.9 拉曼光谱的退偏比	(26)
2.10 共振拉曼效应	(31)
2.11 同位素光谱	(34)
2.12 荧光的抑制和消除	(35)
参考文献	(37)
3 简正振动分析要点	(39)
3.1 分子的对称性、对称操作、对称元素和点群	(39)
3.2 直角坐标、简正坐标、简正振动和内坐标	(40)

3.3	GF 方法原理、久期方程和对称坐标	(42)
3.4	G 矩阵和 F 矩阵	(44)
3.5	水分子的振动光谱分析	(49)
	参考文献	(53)
4	现代拉曼光谱仪	(54)
4.1	光源	(54)
4.2	外光路系统	(57)
4.3	样品池	(60)
4.4	单色器	(64)
4.5	信号处理及输出系统	(66)
	参考文献	(70)
5	拉曼光谱在有机化学中的应用	(71)
5.1	有机化合物的特征频率及鉴别	(71)
5.2	有机化合物的结构和构象研究	(136)
5.3	高分子	(158)
	参考文献	(172)
6	拉曼光谱在无机化学中的应用	(174)
6.1	催化剂	(174)
6.2	玻璃	(181)
6.3	无机晶体	(187)
6.4	半导体	(199)
	参考文献	(204)
7	拉曼光谱在生物化学中的应用	(206)
7.1	引言	(206)
7.2	多肽和蛋白质	(206)

7.3	酶	(220)
7.4	生物膜	(229)
7.5	核糖核酸	(234)
7.6	生物无机化合物	(237)
	参考文献	(241)
8	表面增强拉曼光谱	(242)
8.1	引 言	(242)
8.2	SERS 的实验方法	(245)
8.3	SERS 光谱的实验特性	(250)
8.4	SERS 的增强机理	(257)
8.5	SERS 的应用	(260)
	参考文献	(266)
9	付里叶变换拉曼光谱及其应用	(267)
9.1	付里叶变换拉曼光谱仪的结构	(268)
9.2	付里叶变换拉曼光谱仪的特点	(271)
9.3	商品付里叶变换拉曼光谱仪情况	(272)
9.4	付里叶变换拉曼光谱的应用	(273)
	参考文献	(282)
10	非线性拉曼效应	(283)
10.1	引 言	(283)
10.2	超拉曼效应	(283)
10.3	受激拉曼效应	(287)
10.4	逆拉曼效应	(289)
10.5	相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)效应	(291)
	参考文献	(293)

附录 1 特征拉曼频率 (295)

附录 2 各种基团的特征红外谱带 (302)

1 绪 论

1.1 前 言

印度物理学家拉曼 (C. V. Raman) 于 1928 年发现了光的非弹性散射效应^[1], 以此为基础发展起来的光谱学称为拉曼光谱学, 属于分子振动和转动光谱范畴。拉曼光谱与红外光谱联合使用, 在化学、物理学、生物化学、材料科学、分子光谱学诸领域有重要应用价值。在中国, 本世纪 30 年代, 著名物理学家吴大猷等发表了一系列拉曼光谱研究论文^[2]。40~60 年代, 中国的拉曼光谱研究工作甚少^[3]。拉曼光谱研究工作在中国较大规模地展开, 大约始于 70 年代中期^[4], 其间, 在引进了少量现代拉曼光谱仪器的同时, 开始研制由光栅光谱仪和激光为激发光源组成的现代拉曼光谱仪。80 年代开始较大量地引进拉曼光谱仪。当前, 在很多科研机构、高等院校和工业部门的研究所建立了拉曼光谱实验室。中国的拉曼光谱研究已经取得了一批较高水平的研究成果, 发表了近千篇研究论文^[4,5]。已经出版的一些拉曼光谱专著^[6~8]中, 有关拉曼光谱应用的内容都比较少, 涉及的面也比较狭窄。另外, 在一些红外光谱和分子光谱专著^[9~11]中, 虽或多或少地介绍了拉曼光谱的原理和应用, 但其篇幅一般都很少, 内容也较简单。翻译的几本专著^[12~14], 其内容也是侧重于拉曼光谱原理的论述, 应用的篇幅不多。翻译的另一本专著^[15], 虽然较为实用, 但由于其内容只限于有机化合物的特征拉曼频率, 因而其应用范围有限。

拉曼光谱学涉及物理学科的光学、量子力学、电磁学、群论和化学学科的分子结构、分子光谱等。拉曼光谱学的应用遍及物理学、化学、生物学、环境科学、材料科学等领域。拉曼光谱仪器则是激光技术、光学精密机械、弱光和微电检测技术, 电子技术及计算机技术的综合。因此, 要把拉曼光谱学的方方面面都写在一本书中似乎是不现实的。

作者试图使本书成为一本较实用的拉曼光谱学的参考书, 其内容包括拉曼光谱的基本原理, 现代拉曼光谱仪器和在化学上的应用三大部分。但在

篇幅安排上,拟用较短的篇幅叙述拉曼光谱基本原理和仪器结构,而用较长的篇幅叙述拉曼光谱的应用。因此,基本原理的论述尽量简单扼要,以便于更好的理解和运用拉曼光谱解决实际问题,并有选择地介绍一些重要的概念和参数。现代拉曼光谱仪器的型号繁多,功能多种多样,限于篇幅也只能介绍典型的光谱仪器结构及其功能。拉曼光谱的应用是极为广泛的。本书只限于介绍拉曼光谱在化学上的应用,包括:有机化学、无机化学、生物化学,另外还介绍表面增强拉曼散射(SERS)和非线性拉曼散射及其应用。

1.2 拉曼光谱的发现和发展

印度物理学家拉曼于1928年研究苯的光散射时发现,在散射光中除了有与入射光频率相同的谱线外,还有与入射光频率发生位移(频率增加和减少)且强度极弱的谱线。前者是已知的瑞利(Rayleigh)散射光,称为瑞利效应,而后者是新发现的,后来以发现者拉曼的名字命名的拉曼散射光,称为拉曼效应^[1]。为此,拉曼获得了1930年度的诺贝尔物理学奖金。几乎在同时,前苏联物理学家兰斯别尔格(Landsberg)和曼捷斯塔姆(Mandelstam)研究石英的光散射时发现了相同的效应^[16],而法国的学者罗卡德(Rocard)^[17]和卡巴尼斯(Cabannes)^[18]则是在研究气体的光散射时也观察到了这种效应。拉曼效应的发现并非偶然。本世纪20年代,光散射的量子理论蓬勃发展,斯迈卡尔(Smekal)^[19],海森伯格(Heisenburg)^[20],薛定谔(Schrödinger)^[21]和狄拉克(Dirac)^[22]等著名物理学家在1923~1927年间根据量子力学理论先后预言单色光被物质散射时可能有频率改变的散射光,即随后不久在实验上被拉曼等人发现的拉曼效应。在散射光谱中,位于瑞利线低频一侧的谱线称为斯托克斯(Stokes)线,高频一侧的谱线称为反斯托克斯(Anti-Stokes)线,两者统称为拉曼光谱。

每个分子产生的拉曼光谱谱带的数目多少,位移大小,谱带强度和形状等都直接与分子的振动及转动相关联,所以拉曼光谱属于分子的振动和转动光谱,通常简称分子光谱。由于分子光谱与分子结构有关,所以研究分子的拉曼光谱可以得到有关分子结构的信息。因此,拉曼效应被发现后的十余年间,拉曼光谱在分子结构和分析化学研究中发挥过巨大的作用。这十年间,共发表了约2000篇研究论文,报道了约4000个化合物的拉曼光谱

图^[15]。与此同时,由于得到了大量的分子光谱数据,使分子光谱学理论的发展也日趋完善。在此期间,尽管拉曼光谱在实验技术上有很多困难,例如,拉曼散射光的强度很弱,只有瑞利散射强度的 $10^{-3} \sim 10^{-6}$,激发光源(汞弧灯)的能量低,曝光时间长达数小时到数十天,样品用量大,只限于测试无色液体样品和荧光干扰大等,但与当时刚发展起来的红外光谱在实验技术上的困难相比,拉曼光谱仍不失为方便易行的测试方法。在当时,拉曼光谱技术是分子结构研究和分析化学的主要手段。

在第二次世界大战期间,军事技术得以迅速发展。军事技术的发展大大促进了战后科学技术的进步。红外光谱技术就是在这种历史背景下迅速发展起来的。1946年前后,廉价的商品双光束红外分光光度计问世,使红外光谱测试技术大为简化,对各种状态的样品都能得到满意的光谱图,其方便程度大大超过了拉曼光谱。于是,在分子光谱研究中,红外光谱技术基本上取代了拉曼光谱技术。红外光谱处于主要地位,而拉曼光谱则退居次要地位并逐渐趋于衰退,这种状态大约一直持续到本世纪的50年代末期。

60年代初期问世的激光技术给拉曼光谱带来了新的生机并很快导致了拉曼光谱的复苏。激光很快被用作拉曼光谱仪器的激发光源。与早期使用的汞弧灯光源相比,激光具有输出功率大且能量集中,单色性和相干性能好,几乎是线偏振等优点。此外,在此期间研制成功了高分辨率、低杂散光的双联和三联光栅单色仪以及高灵敏度光电接收系统(光电倍增管和光子计数器),还实现了计算机与拉曼光谱仪联机。所有这些技术上的进步促使实现了拉曼光谱仪器操作自动化和数据处理计算机化。由激光器,双联或三联单色仪,光子计数系统和计算机组成的现代拉曼光谱仪器,使拉曼光谱测量达到与红外光谱一样方便的水平。此外,拉曼光谱还具有制样简单,一次扫描范围广(从几十到四千个波数),水的拉曼信号弱,可作溶剂而对拉曼光谱没有干扰等优点。红外光谱和拉曼光谱同属分子光谱。分子振动时,如果分子偶极矩改变,则产生红外吸收光谱而不产生拉曼光谱,如果分子极化率改变,则产生拉曼光谱而不产生红外吸收光谱。因此,红外和拉曼光谱在研究分子结构及振动光谱时是相互补充的,不可缺少的两种测试手段。

进入70年代,激光技术的新进展进一步促进拉曼光谱技术的发展和應用。激光器的多谱线输出和可调谐激光器的连续谱线输出,对在很大光谱范围有吸收的样品,可以很方便地选择合适的激发线进行共振拉曼光谱测量^[23]。共振拉曼效应较正常拉曼效应强 $10^2 \sim 10^4$ 倍。共振拉曼光谱在生物化

学、无机络合物,特别是过渡金属络合物的研究中起着重要的作用。当用大功率激光器的强激光束照射样品时,感生偶极矩不仅与入射光的电场强度一次方项有关,而且还与电场强度的高次方项有关。与一次方项有关的效应对应于正常拉曼效应,而与高次方项有关的效应对应于非线性拉曼效应。非线性拉曼效应主要有相干反斯克斯拉曼散射(CARS)效应,受激拉曼散射效应,超拉曼散射效应,逆拉曼散射效应等。这些非线性拉曼效应在各个领域中有不同的应用^[24,25]。

1974年,弗来希曼(Fleischmann)^[26]发现,当吡啶吸附在银电极上时,其拉曼散射强度有异常的增强,增强倍数达 $10^4 \sim 10^6$ 。后来相继发现吡啶吸附在金、铜等电极上有相似的增强效应,同时也发现很多含氮化合物亦有增强效应。这种现象称为表面增强拉曼散射(SERS)效应。近年来SERS效应的理论研究和应用都有很大进展,是拉曼光谱研究中十分活跃的一个分支。

拉曼微探针技术^[27]可用于矿石及其他样品的微区分析,不均匀表面检测等。实际上是一种空间分辨拉曼光谱技术。多道检测和短脉冲激光技术配合,实现了时间分辨拉曼光谱测试。目前可记录 10^{-12} s的时间分辨拉曼光谱。这种拉曼光谱技术可用于研究短寿命自由基,化学反应的中间态,物质或系统的瞬间过程等。

尽管激光技术和其他技术的发展给拉曼光谱带来复苏,并在过去的30年间有很大的发展,但常规的拉曼技术仍然存在很多难以克服的缺点,限制了它的应用和发展。由于荧光的干扰,致使70%~80%的有机化合物得不到理想的拉曼光谱图。激光照射样品产生的热效应也使得相当数量的有机化合物和生物样品发生热分解作用而不能做拉曼光谱测试。分辨率低,波数精度差等缺点也是不可忽视的。付里叶变换(FT)技术已在光谱学领域广泛应用。科学家和仪器制造商早已探讨实现FT—拉曼技术的可能性。直到近几年,用近红外激光($1.06\mu\text{m}$)为光源和能够有效地滤掉瑞利线的滤光片,制造出了FT—拉曼光谱仪器^[28]。由于FT—拉曼光谱仪器使用近红外激光激发样品,从而彻底解除了荧光对拉曼光谱的干扰。因此,使绝大多数有机化合物和生物样品可以很方便地得到满意的拉曼光谱图。同时还因为近红外激发光的波长远离样品的吸收带,因而避免了受激光照射样品产生的热分解作用。FT—拉曼仪器的分辨率和波数精度大为提高,这是常规拉曼光谱仪器无法比拟的。FT—拉曼光谱已经显示出其广泛的应用前景^[29]。

自1969年第一届国际拉曼光谱学术会议以来,到1994年共召开了十四

次。在这些国际拉曼光谱学术会议上,充分反映了拉曼光谱学的理论和实验技术的发展以及它们在各个领域里的应用^[30]。

纵观拉曼光谱的发现和发 展,可以看到一种新技术的出现对科学研究所发挥的巨大作用,同时也可以看出这种新技术的发展强烈地依赖于其他技术的发展。随着拉曼光谱技术的发展,其应用的范围和在科学研究中所起的作用也日趋广泛和重要。当前,拉曼光谱在有机化学、无机化学、生物化学、催化、表面化学、分子结构、矿物学、半导体材料等研究领域中都有广泛的应用,已经成为这些学科的重要研究手段。

参 考 文 献

- 1 C. V. Raman, *Nature*, 1928, 121, 501, 619, 721
- 2 沈克琦, 张树霖. 光散射学报, 1992, 4 (1): 1
- 3 王文韵, 曾广赋. 光谱学与光谱分析, 1983, 3 (1): 3
- 4 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. 光谱学与光谱分析, 1993, 13 (1): 47
- 5 中国物理学会光散射专业委员会, 南开大学物理系资料室, 中国光散射学术论文, 著作及成果目录, 1991
- 6 潘家来. 激光拉曼光谱在有机化学上的应用. 北京: 化学工业出版社, 1986
- 7 郑顺旋. 激光拉曼光谱学. 上海: 上海科学技术出版社, 1985
- 8 朱贵云, 杨景和. 激光光谱分析法. 北京: 科学出版社, 1989
- 9 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学. 北京: 石油工业出版社, 第2版, 1990
- 10 梁映秋, 赵文运. 分子振动和振动光谱. 北京: 北京大学出版社, 1990
- 11 徐亦庄. 分子光谱理论. 北京: 清华大学出版社, 1988
- 12 D. A. 朗著 (顾本源等译). 喇曼光谱学. 北京: 科学出版社, 1983
- 13 E. B. 小威尔逊, J. C. 德修斯, P. C. 克罗斯著 (胡皆汉等译). 分子振动——红外和拉曼振动光谱学理论. 北京: 科学出版社, 1985
- 14 G. 赫兹堡著 (王鼎昌译). 分子光谱与分子结构, 第一卷, 双原子分子光谱. 北京: 科学出版社, 1983; 第二卷, 多原子分子的红外光谱与喇曼光谱. 北京: 科学出版社, 1986
- 15 F. R. 多林希, W. G. 佛特利, F. F. 本特利著 (朱自莹译). 有机化合物的特征拉曼频率. 中国化学会, 1980
- 16 G. Landsberg and L. Mandelstam, *Naturwissenschaften*, 1928, 16, 557, 772
- 17 Y. Rocard, *Compt. Rend.*, 1928, 186, 107
- 18 J. Cabannes, *Compt. Rend.*, 1928, 186, 1201
- 19 A. Smekal, *Naturwissenschaften*, 1923, 11, 873

- 20 H. A. Kramers and W. Heisenberg, *Z. Phys.*, 1925, 31, 681
- 21 E. Schrödinger, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1926, 81, 109
- 22 P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, 1927, 114, 710
- 23 江天颖, 光谱学与光谱分析, 1984, 4 (3): 7
- 24 A. B. Harvey (edited), *Chemical Applications of Nonlinear Raman Spectroscopy* Academic Press, New York, 1981
- 25 W. Kieffer and D. A. Long (edited), *Non Linear Raman spectroscopy and Its Chemical Applications*, D. Reidel Publishing Company, 1982
- 26 M. Fleishmann, J. P. Hendra and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26, 163
- 27 G. H. Atkinson, In R. J. H. Clark and R. E. Hester (Eds.), *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 9, Heyden and Sons Ltd., Philadelphia, 1982, p1
- 28 闻再庆. 化学通报, 1990 (1): 45
顾仁敖. 乔专虹, 光谱学与光谱分析, 1993, 13 (2): 15
许振华. 光谱学与光谱分析, 1993, 13 (1): 83
- 29 P. J. Hendra, *Fourier Transform Raman Spectroscopy—Instrument and Chemical Application*, New York, Ellis Harwood, 1991
- 30 Nai—Teng Yu, *Proceedings of 14th ICORS*, 1994, Hong Kong

2 拉曼光谱学基础

2.1 光散射现象

光散射是自然界常见的现象。当一束光照射到介质时,大部分的光被介质反射或透过介质,另一部分的光被介质向四面八方散射。晴朗的天空呈蓝色,早晚东西方的空中出现红色霞光,广阔的大海是一幅深蓝色的景象。早在1871年,这些现象已经用大气和海水对太阳光的瑞利散射予以圆满的解释。瑞利散射光的强度与波长有关,波长愈短散射愈强。太阳光是由各种波长的光组合而成白色光。太阳光进入大气层,有较多部分短波长的蓝色光被散射而布满天空,有较多部分长波长的红光进入地球表面。因此,中午的天空呈蓝色的,而早晚人们看到的是掠过地球表面的光,含有较多长波长的红光而呈现红霞。当太阳光射入海水时,蓝色的光被海水散射而布满海水表层,而红色光射入到较深的海中,所以海面呈深蓝色的。另一种光散射现象是由不均匀的介质或悬浮尘埃颗粒的介质所引起的,称丁铎尔(Tyndall)散射(1908)。瑞利散射光和丁铎尔散射光的频率都与入射光的频率相同。后来发现,介质对入射光的散射还产生一种频率发生变化的散射光,称为布里渊(Brillouin)散射(1922),其频率变化很小,一般在 $0.1 \sim 2\text{cm}^{-1}$ 。布里渊散射是由介质中存在弹性波引起的光散射现象。

拉曼散射是1928年由印度物理学家拉曼发现的,分子对入射光所产生的频率发生较大变化的一种散射现象(图2.1)。这种散射效应在1923~1927年间为许多理论物理学家所预言过。同时,前苏联和法国的学者也相继在实验上观察到这种效应。

拉曼效应应有以下一些特点:

(1) 每一种物质(分子)有自己的特征拉曼光谱,因之可以作为表征这一物质之用。

(2) 每一物质的拉曼频率位移(即入射频率与散射频率之差)与入射光的频率无关。拉曼散射是瞬时的,即入射光消失时,拉曼散射在 $10^{-11} \sim 10^{-12}\text{s}$

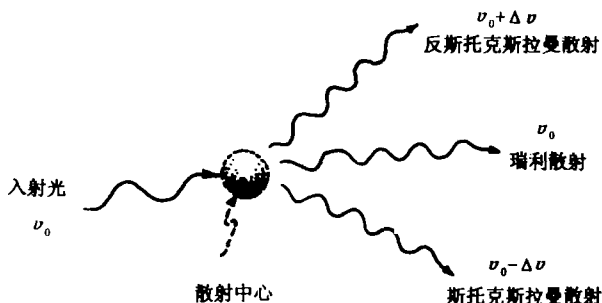


图 2.1 瑞利散射和拉曼散射

后消失。

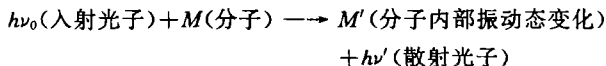
(3) 拉曼谱线的线宽一般较窄,并且成对出现,即具有数值相同的正负频率差。在短于入射光波长一边的称为反斯托克斯线,在长波长一边的称为斯托克斯线。

(4) 拉曼频率位移的数值可从几个波数(cm^{-1})到 3800 个波数。

(5) 一般的拉曼频率是分子内部振动或转动频率,有时与红外吸收光谱所得的频率部分重合,波数范围也是相同的。

(6) 拉曼谱线的强度和偏振性质,对于各条谱线是不同的。

(7) 量子论说明拉曼效应为光子与分子发生非弹性碰撞而发生的,即



$$\nu' = \nu_0 \pm \nu_R$$

$$M' = M \pm h\nu_R$$

$h\nu_R$ 为分子内部运动的能级差,通常为振动能级差,有时也可为转动能级差或其他能级差。故斯托克斯线的强度与反斯托克斯线的强度比代表分子在基态与在第一激发态的布居数(population)之比,这个比值是温度的函数,可由玻尔兹曼(Boltzmann)公式算出。温度愈低则反斯托克斯线愈弱。拉曼频率 ν_R 愈小,则斯托克斯和反斯托克斯谱线的强度比愈接近 1。

(8) 在分子作拉曼散射的同时, 还有比拉曼散射强几个数量级的瑞利散射, 其波长与入射光的波长相同。

(9) 拉曼效应普遍存在于一切分子中, 无论是气体、液体或固体。

2.2 拉曼散射的经典理论

按照经典电磁理论, 光是由互相垂直的电场 $\vec{E}$ 和磁场 $\vec{H}$ 组成的电磁波, 光的传播方向与电场 $\vec{E}$ 和磁场 $\vec{H}$ 垂直。电磁波频率, 即光的频率, 固定不变的光叫单色光。单色光与分子相互作用所产生的散射现象, 可以用光波的电场与分子的相互作用来解释。根据电磁辐射的经典理论, 单色入射光辐照到样品, 使分子产生振荡的感生电偶极矩。这个振荡的感生偶极矩又可视为一个辐射源, 发射出瑞利散射光和拉曼散射光。分子是由处于负电子云中且带正电荷的原子核组成, 因此它可以被入射光的电场 $\vec{E}$ 极化而产生感生电偶极矩 $\vec{P}$ 。按照一级近似, 当入射光不很强时, 感生偶极矩与分子极化率以及电场强度之间的近似关系为:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.1)$$

式中, α 是分子的极化率, 一般情况下, 分子极化率是各向异性的, 是原子坐标的函数。因此, 需要用一个张量 (α_{ij}) ($i, j = x, y, z$) 表示, 于是 (2.1) 式可分解为三个表示式:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (2.2)$$

或写成矩阵形式:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

分子总是在振动, 即各原子核在其平衡位置附近振动, 因而分子的极化率亦将随之发生变化, 所以极化率的各个分量可以按简正坐标展开成泰勒 (Taylor) 级数形式:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.4)$$

式中, $(\alpha_{ij})_0$ 是分子在平衡位置的 α_{ij} 值, 通常是不变的, $Q_k, Q_l, \dots$ 是分子振