

有机化合物CCL₄与C₂H₆O的拉曼红移光谱研究

梁延博, 范理想, 张源菴, 许珂, 曾丽娜*, 李林, 李再金, 陈浩, 曲轶, 徐东昕, 乔忠良, 刘国军

海南师范大学物理与电子工程学院, 海南省激光技术与光电功能材料重点实验室, 海南 海口

收稿日期: 2022年5月10日; 录用日期: 2022年6月8日; 发布日期: 2022年6月15日

摘要

本文基于785 nm拉曼激光作为激发光源设计检测系统研究液体样品四氯化碳CCL₄分子和乙醇溶液的拉曼光谱, 并通过对拉曼激光系统的优化以及拉曼光谱的分析, 不仅精确测定了CCL₄分子和乙醇溶液拉曼位移的数值, 还提高了对拉曼散射效应的认识。结合所测的乙醇与CCL₄分子的光谱结果并进行数据优化, 讨论了其拉曼活性、相对强度、分子振动模式和拉曼特征峰的关系等光谱特性。本文的研究结果不仅丰富了上述两类被测材料的微观信息, 还系统认识了它们的光谱识别方法。

关键词

拉曼光谱, 检测系统, 乙醇, CCL₄分子

Research on Raman Redshift Spectra of Organic Compounds CCL₄ and C₂H₆O

Yanbo Liang, Lixiang Fan, Yuanchong Zhang, Ke Xu, Lina Zeng*, Lin Li, Zaijin Li, Hao Chen, Yi Qu, Dongxin Xu, Zhongliang Qiao, Guojun Liu

Key Laboratory of Laser Technology and Optoelectronic Functional Materials of Hainan Province, College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou Hainan

Received: May 10th, 2022; accepted: Jun. 8th, 2022; published: Jun. 15th, 2022

Abstract

In this paper, based on the 785 nm Raman laser as the excitation light source, a detection system was designed to study the Raman spectra of the liquid samples of carbon tetrachloride CCL₄ molecules and ethanol solutions. Numerical values of Raman shifts for molecules and ethanol solutions also improve understanding of Raman scattering effects. Combined with the measured spec-

*通讯作者。

文章引用: 梁延博, 范理想, 张源菴, 许珂, 曾丽娜, 李林, 李再金, 陈浩, 曲轶, 徐东昕, 乔忠良, 刘国军. 有机化合物 CCL₄ 与 C₂H₆O 的拉曼红移光谱研究[J]. 应用物理, 2022, 12(6): 320-330. DOI: 10.12677/app.2022.126037

tral results of ethanol and CCL₄ molecules and optimizing the data, the spectral characteristics such as Raman activity, relative intensities, molecular vibration modes and the relationship between Raman characteristic peaks were discussed. The results of this paper not only enrich the microscopic information of the above two types of tested materials, but also systematically recognize their spectral identification methods.

Keywords

Raman Spectroscopy, Detection System, Ethanol, CCL₄ Molecule

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1928年,印度物理学家C. V. Raman利用汞灯作为光源研究液态苯的光散射现象时,发现通过棱镜分光后,在散射光中除了有频率和入射光相同的谱线外,还有频率增大和减小的2条强度极弱的谱线,后来这种现象被称为拉曼散射,所对应的光谱称为拉曼光谱[1]。由于拉曼散射信号十分微弱,早期的拉曼光谱研究受到了很大的限制,直到20世纪60~70年代,激光器出现,将能量高、单色性好的激光作为拉曼激发光源,使拉曼光谱相关的研究得到了长足的发展[1]。拉曼光谱能够探测材料的化学结构,它提供的信息包括:化学结构和化学鉴别、相和形态、应力、污染物和杂质,在拉曼光谱数据库中包含着数千条光谱,通过快速搜索,找到与被分析物质相匹配的光谱数据,即可鉴别被分析物质。拉曼光谱检测技术是利用拉曼光谱来研究分子振动、转动的一种光谱学方法,光子照射到分子上时,会与检测物质分子发生相互作用,产生散射光,散射光谱可以表征分子振动或转动能级差的特征频移,从而来反应物质中的分子结构和成分[2]。拉曼光谱(包括峰位和相对强度)提供了物质独一无二的化学指纹,能够用于快速确认材料种类或者区分不同的材料,按照“同物同谱”的原理用于识别该物质并区别于其他物质,拉曼光谱分析是分子成分和结构检测的主流方法之一。

激光拉曼光谱法作为一种新型无损检测技术广泛应用于样品的定性、定量分析[3]。它是基于光和材料的相互作用而产生的。拉曼光谱可以提供样品化学结构、相和形态、结晶度及分子相互作用的详细信息。拉曼散射是光散射的一种,光照射到物质分子上发生弹性散射和非弹性散射。在弹性碰撞过程中,弹性散射的散射光是与激发光波长相同的成分,无能量交换,光子只改变运动方向且不改变频率,这种散射称为瑞利散射(Rayleigh scattering);而在非弹性散射的散射光有比激发光波长长的和短的成分,非弹性碰撞过程中光子与分子之间发生能量交换,光子不仅仅改变运动方向,同时光子的一部分能量传递,转动给分子,导致改变了光子的频率,这种散射简称拉曼散射[4]。随着科学技术的发展进步,拉曼光谱技术在石油、化工、材料、生物、环保、地质等多个领域得到应用,为各行业的发展提供了更多的分子结构方面的信息[5]。拉曼光谱学在化学领域广泛被运用,是因为化学键以及对称分子都有其特殊振动的信息,因此提供作为分子鉴别时的重要特征。本文针对有机物乙醇与CCL₄分子设计搭建拉曼检测系统来进行测量和分析,为拉曼分析技术提出新的创新思路和研究方法。

2. 实验原理和装置

2.1. 实验原理

当频率为 ν_0 的激发光入射到介质上时,除了被介质吸收、反射和透射外,总有一部分被散射。当激

发光的光子与作为散射中心的分子发生相互作用时，大部分光子仅是改变了方向，而光的频率仍与激发光源一致，这种散射称为瑞利散射，但也存在很微量的光子不仅改变了光的传播方向，而且也改变了光波的频率，这种散射称为拉曼散射，拉曼散射光的强度约占总散射光强度的 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ 。

如图 1 所示，按量子论的观点，频率为 ν_0 的入射单色光可以看作是具有能量为 $h\nu_0$ 的光子，当光子与物质分子碰撞时有两种可能，一种是弹性碰撞，另一种是非弹性碰撞。在弹性碰撞过程中，没有能量交换，光子只改变运动方向，这就是瑞利散射；而非弹性碰撞不仅改变运动方向，而且有能量交换，这就是拉曼散射。处于基态的分子受到入射光子 $h\nu_0$ 激发跃迁到一受激虚态，而受激虚态是不稳定的，很快向低能级跃迁。如果跃迁到基态，把吸收的能量 $h\nu_0$ 以光子的形式释放出来，这就是弹性碰撞，为瑞利散射。如果跃迁到电子基态中的某振动激发态上，则分子吸收部分能量 $h\nu_k$ ，并释放出能量为 $h(\nu_0 - \nu_k)$ 的光子，这是非弹性碰撞，产生 Stokes 线。若分子处于某振动激发态上，受到能量为 $h\nu_0$ 的光子激发跃迁到另一受激虚态，如果从虚态仍跃迁到激发态则产生瑞利散射，如果从虚态跃迁到基态，则释放出能量为 $h(\nu_0 + \nu_k)$ 的光子，产生反 Stokes 线。

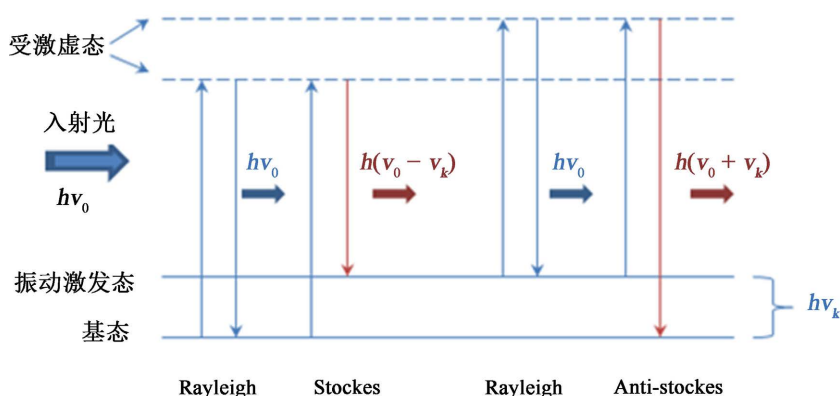


Figure 1. Schematic diagram of semi-classical quantum theory of Raman scattering
图 1. 拉曼散射的半经典量子理论示意图

2.2. 实验装置

由于拉曼散射光强小于入射光强的 10^{-6} 倍，故实验技术和装置都是围绕如何实现尽量增强拉曼光，抑制杂散光及将湮没于背景噪声中的信号提出设计的。

拉曼光谱的测量装置由图 2 所示，用 785 nm 窄线宽半导体激光器作为光源，输出的激发光经由光纤进入拉曼探头，拉曼探头的功能是向采样池里的被测样品发射激光，并在背向接收光路中滤除非拉曼信号(瑞利散射和激发光反射部分)，将分离出的拉曼散射信号从收集光纤导出，输入到拉曼光谱仪，拉曼光谱仪具有高灵敏的光谱响应能力和高分辨率性能，将其与电脑连接，通过软件对采集到的拉曼光谱进行处理和分析。

2.2.1. 拉曼光谱测量的基本器件

拉曼光谱测量的基本器件主要包括拉曼激光器、拉曼探头和拉曼光谱仪。

2.2.2. 拉曼激光器

本实验使用的是输出波长为 785 nm 的窄线宽半导体激光器，可输出 600 mW 的连续激光。半导体激光器具有体积小、效率高、寿命长等优点。用近红外波长激发，荧光信号弱，因此荧光干扰也小，但在使用中需注意近红外激发热效应大，容易使样品受热分解。拉曼散射强度与激发光波长的四次方成反比，

相对于 1064 nm 红外光, 使用 785 nm 激发光拉曼效果更明显。此外, 激光器采用稳频技术将波长锁定在 ± 0.5 nm、带宽 0.2 nm 范围内, 窄线宽激光器由于其中心波长稳定度高, 能量集中, 因此广泛应用于拉曼测量。

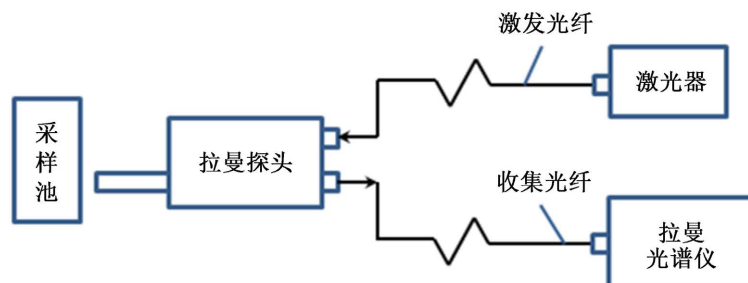


Figure 2. Measuring device for Raman spectroscopy

图 2. 拉曼光谱的测量装置

2.2.3. 拉曼探头

拉曼探头的结构如图 3 所示, 激发光从激发光纤进入探头, 经过透镜 1 变为平行光, 然后依次通过窄带通滤光片、双色镜、透镜 2, 透镜 2 将激发光聚焦于被测样品, 被测样品产生的拉曼散射光连同瑞利散射光一起反方向进入探头, 由透镜 2 收集并准直, 再依次经过双色镜和反射镜的两次 90 度光束转折后通过长波通滤光片滤除瑞利散射光, 所剩的拉曼散射光由透镜 3 会聚进入收集光纤。其中, 窄带通滤光片对激发光具有高透过率, 对输入光纤产生的拉曼散射光具有低透过率, 可以滤除由于激发光在输入光纤中传输而激发的拉曼散射光。双色镜对激发光具有高透过率, 对被测样品产生的拉曼散射光具有高反射率, 它在光路中正向透过激发光, 背向透过瑞利散射光并反射拉曼散射光。反射镜对被测样品产生的拉曼散射光具有高反射率, 对激发光具有低反射率, 它在反射拉曼散射光的同时还可以滤除一部分瑞利散射光。长波通滤光片对被测样品产生的拉曼散射光具有高透过率, 对激发光具有低透过率, 它与双色镜、反射镜配合满足了对瑞利散射光的阻透。

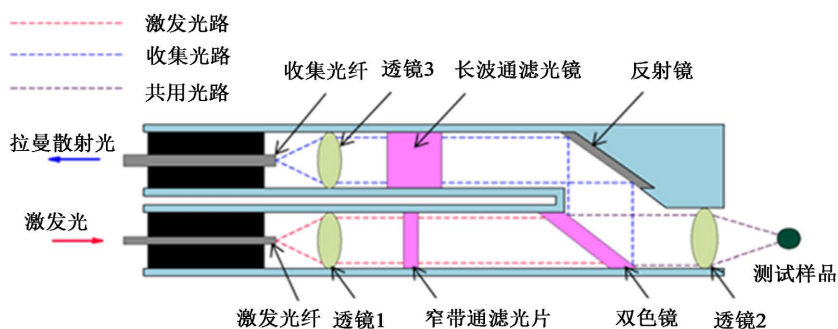


Figure 3. Structure diagram of Raman probe

图 3. 拉曼探头结构图

2.2.4. 拉曼光谱仪

拉曼测量对光谱仪的要求是具备高的光谱分辨率和高灵敏度。本实验采用台式拉曼光谱仪(785 nm)。

3. 斯托克斯 - 拉曼线分析方法

斯托克斯 - 拉曼线 Stokes-Raman line 在拉曼光谱中散射光的频率低于入射光的频率时所产生的光谱线。

斯托克斯线拉曼散射又分为两种类型：样品分子由基态跃迁到激发态，由于激发态不稳定分子释放能量回到振动态，这一过程中散射的分子能量比原基态能量高，称为斯托克斯散射；样品分子从振动态跃迁到虚态能级，释放能量后回到基态，这一过程中散射回来的分子的能级比原基态能量低，称为反斯托克斯散射，其电子能级如图 4。在正常情况下，由于物质分子多处于基态，故斯托克斯-拉曼线较强。在本实验拉曼光谱分析采用该种线。

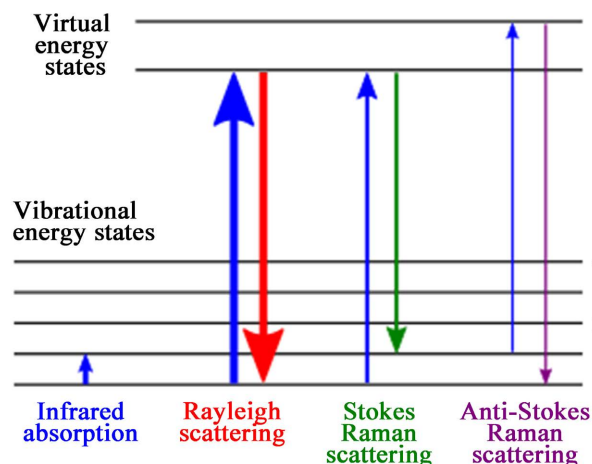


Figure 4. Raman signals corresponding to different energy levels
图 4. 不同的能级相对应的拉曼讯号

4. 四氯化碳分子结构的拉曼光谱

四氯化碳分子是一正四面体结构，碳原子 C 处于正四面体的中央，四个氯原子 Cl 处于四个不相邻的顶角上，当四面体绕其自身的某一轴旋转一定角度，分子的几何构形不变的操作称为对称操作，其旋转轴称为对称轴， CCL_4 有 13 个对称轴，有 24 个对称操作，N 个原子构成的分子有 $(3N-6)$ 个内部振动自由度，因此， CCL_4 分子可以有 9 个 $(3 \times 5 - 6)$ 自由度，或称为 9 个独立的简正振动，根据分子的对称性，这 9 种简正振动可归为四类如图 5。

第一类，只有一种振动方式，C 原子不动，四个 Cl 原子沿各自与 C 原子的连线方向作伸缩振动，表示非简并振动；

第二类，有两种振动方式，C 原子不动，一种是相邻两对 Cl 原子在与 C 原子的连线方向上作相反振动，另一种是在该连线垂直方向上作相反运动，故此类振动是二重简并的；

第三类，有三种振动方式，四个 Cl 原子与 C 原子作反向运动，由于是三维空间，故它是三种振动方式的三重简并；

第四类，有三种振动方式，C 原子不动，任意两对 Cl 原子组合，作伸张与压缩运动，由于是四个 Cl 原子，故它是有三种组合方式的三重简并振动。

上面所说的“简并”，是指在同一类振动中，虽然包含不同的振动方式但具有相同的能量，它们在拉曼光谱中对应同一条谱线，因此， CCL_4 分子的拉曼光谱应有四条基频谱线，考虑到振动之间可能相互耦合引起的微扰，有的谱线可分裂成两条，这即是 CCL_4 拉曼谱中最弱线分裂成两条的原因。

5. 乙醇分子结构的拉曼光谱

当光线照射到乙醇分子并且和其分子中的电子云及分子键结产生相互作用，就会发生拉曼效应。对于自发拉曼效应，光子将分子从基态激发到一个虚能量状态。当激发态的分子放出一个光子后并返回到

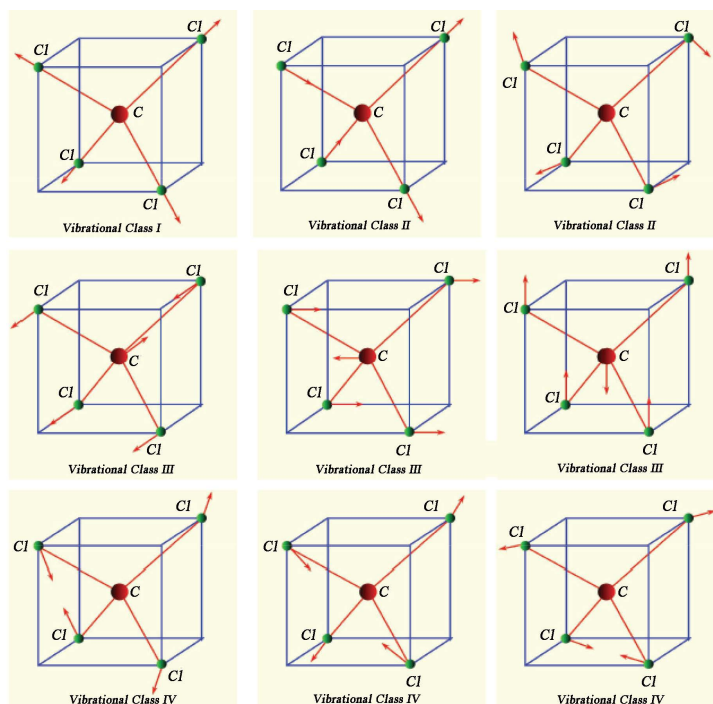


Figure 5. Nine normal vibrations of the carbon tetrachloride molecule
图 5. 四氯化碳分子的 9 种简正振动

一个不同于基态的旋转或振动状态。在基态与新状态间的能量差会使得释放光子的频率与激发光线的波长不同。最终振动状态的分子比初始状态时能量高，所激发出来的光子频率则较低，以确保系统的总能量守恒。

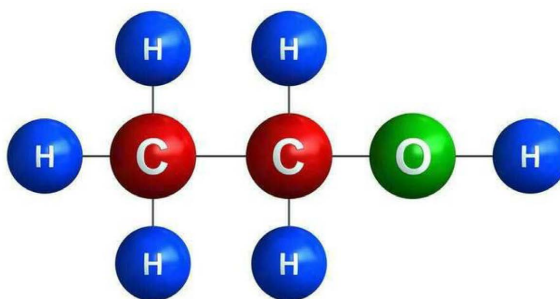


Figure 6. Molecular structure of ethanol
图 6. 乙醇分子结构

乙醇分子，如图 6，拉曼散射的能量透过光子和乙醇分子之间的相互作用而传递，乙醇分子 CH、OH 伸缩振动引发的不同拉曼峰强度，本文通过实验通过乙醇拉曼光谱分析分子振动引起的拉曼散射特征峰。

6. 实验调试优化设计

在光学实验平台将激光光源通过一系列参数调试设置工作电流调节至 1.1 A，波长为 785 nm，由于拉曼光谱属于微光测量，因此需要将积分时间设置的较长，将积分时间设置为 500 ms，激光光束测试优化装置，如图 7。

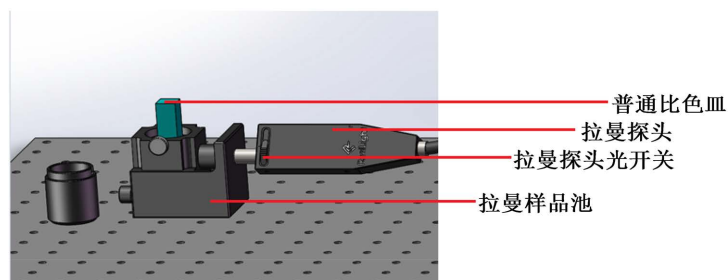


Figure 7. Optical path design of laser debugging optimization experiment
图 7. 激光调试优化实验光路设计

电脑利用 Raman Spectral Analysis software 进行光谱分析。将拉曼探头标有“laser”的一端与拉曼激光器相连，标有“spectrometer”的一端与拉曼光谱仪相连，光谱仪通过 USB 线连接电脑。将空的比色皿放置在样品池内，罩上盖子。将拉曼探头前端的不锈钢镜筒插入样品池的探测孔内，用顶丝固定。打开光谱软件界面，在正式测试前需要先扣除暗背景。设置积分时间 integration time (建议 100 ms)，罩上样品池的盖子，调节纵轴的显示范围，此时显示的暗光谱，保存暗光谱，再勾选 Remove Background Light 显示去除暗背景后的信号。

打开拉曼激光器电源，打开拉曼探头上的光闸，慢慢加大工作电流，同时不断调节纵轴的显示范围，观察采集到的光谱，该光谱是激发光打到空的比色皿侧壁上反射回来的光，加大工作电流可以增强采集到的信号强度，注意不要使信号饱和(即峰值强度不超过 4000)，工作电流不宜超过 1.1 A，如图 8。

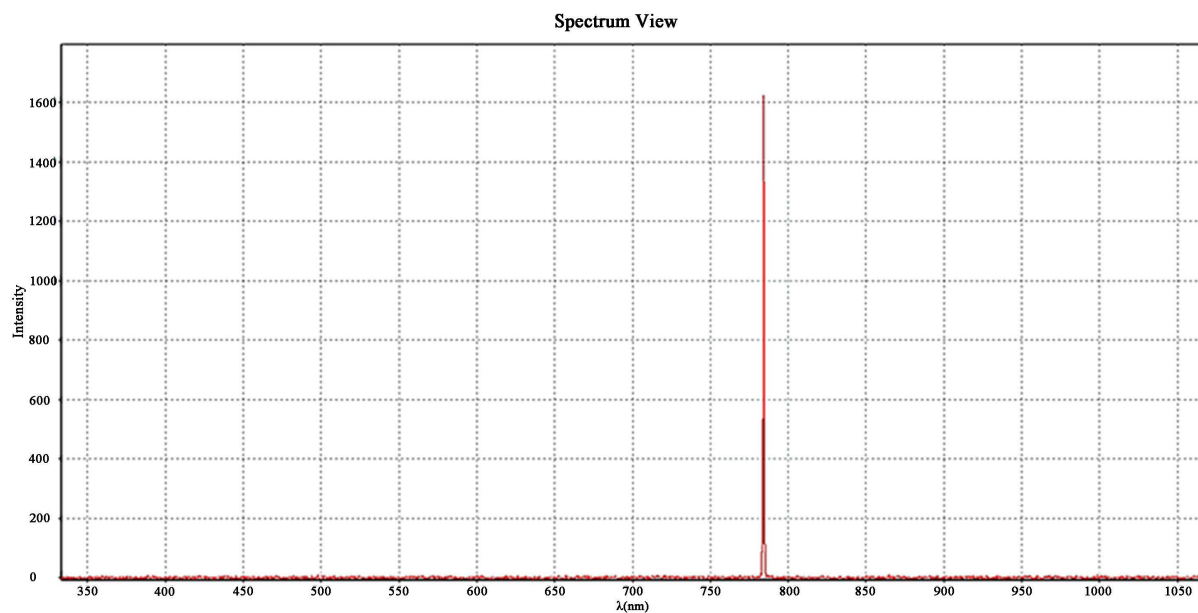


Figure 8. Excitation light spectrum
图 8. 激发光光谱

7. 实验结果和分析

将调试好的激光光源和光谱仪应用于拉曼光谱的测量装置对 CCL_4 进行测量得出光谱如图 9，并借住光谱软件进行一系列优化，设置 x 轴显示范围为 790~850 nm，如图 10 所示，方便观察 CCL_4 的特征峰，保存光谱数据。

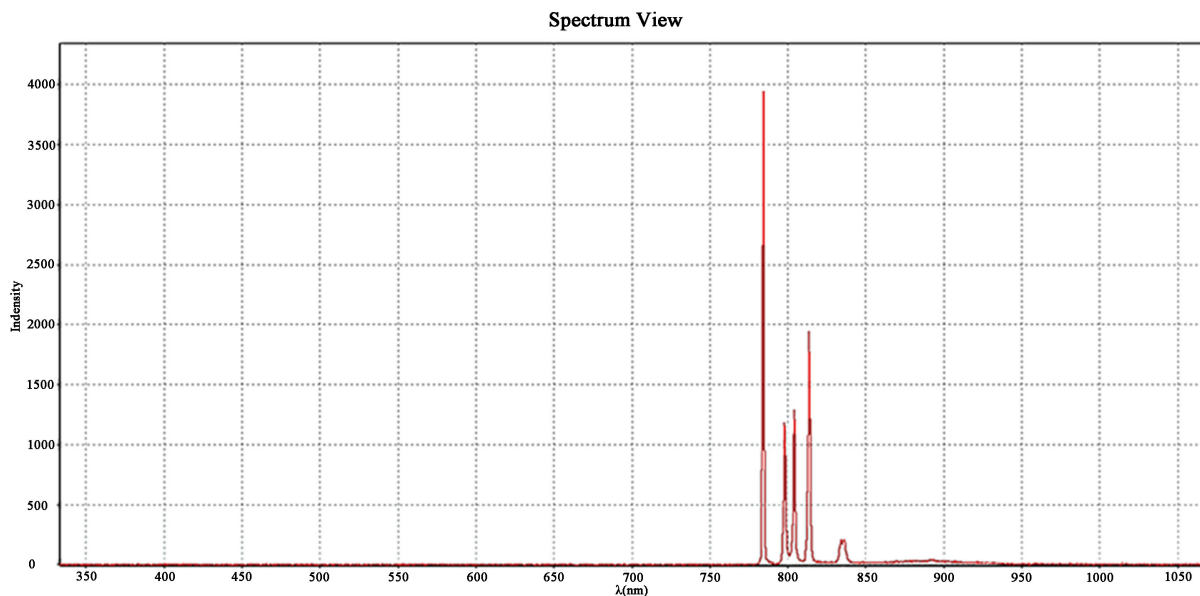


Figure 9. CCL_4 Raman spectroscopy
图 9. CCL_4 拉曼光谱

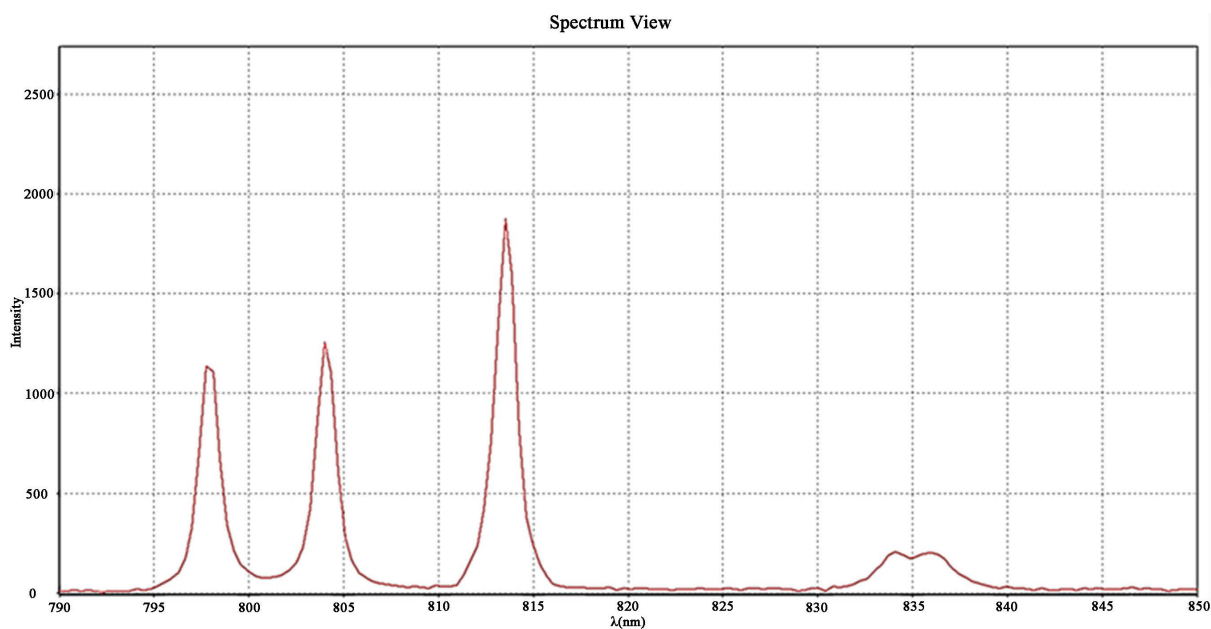


Figure 10. Transform display range to observe Stokes line characteristic peaks of CCL_4
图 10. 变换显示范围观察斯托克斯线 CCL_4 特征峰

通过分析 CCL_4 的拉曼光谱, 如图 9 所示, 得出如下特征:

- 1) 拉曼谱线的波数虽然随入射光的波数不同, 但对同一样品, 同一拉曼谱线的位移与入射光的波长无关, 只与样品的振动转动能级有关。
- 2) 拉曼红移现象明显, 测量斯托克斯线(Stokes)位移部分峰值波长处在 795 nm~840 nm 区间。
- 3) 根据玻尔兹曼分布, 在常温下, 处于基态的分子占绝大多数, 所以通常 Stokes 线比反 Stoke 线强很多与实验结果拟合。

变换显示 X 轴坐标分析斯托克斯线，利用斯托克斯线显示拉曼频移 ν_0 是拉曼光谱的惯用单位，即拉曼散射光相对激发光波长偏移的波数，以 cm^{-1} 为单位，波数就是波长的倒数，其换算关系为：

$$\Delta\nu = \frac{10000000}{\lambda_0} - \frac{10000000}{\lambda_k}$$

其中，波长以 nm 为单位。

利用拉曼软件读取原始光谱文件输入激发光波长 785 nm，点击“计算频移”，谱图上的波长标度即转换成波数差标度设置“最小宽度”和“最小高度”值分别为 20 和 20，标识出特征峰，显示峰值列表，如图 11 所示。

“最小宽度”是指特征峰的全谱宽度。“最小高度”是指在寻峰算法中对谱线取二阶导数后曲线最低峰的高度。

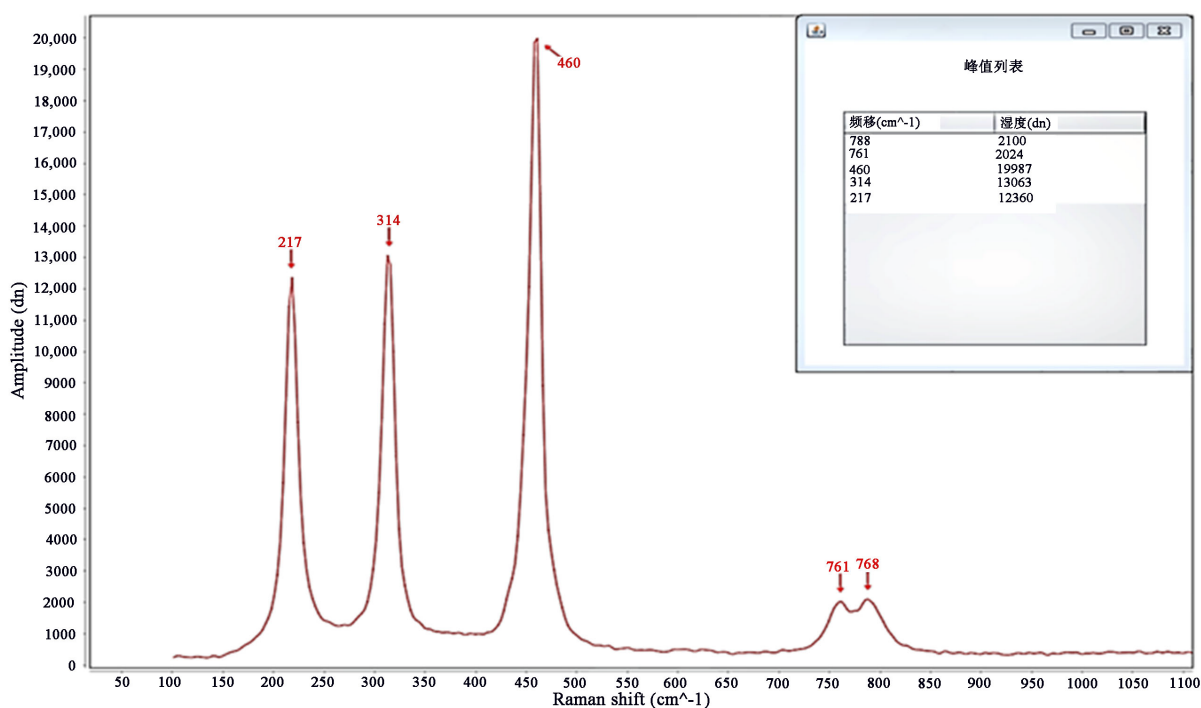


Figure 11. Characteristic peak positions of CCL_4 Raman Stokes lines

图 11. CCL_4 拉曼斯托克斯线光谱特征峰位

CCL_4 分子的四类简并振动与拉曼频移的对应关系是：第一类对应 460 cm^{-1} 和 788 cm^{-1} 处谱线，第二类对应 217 cm^{-1} 处谱线，第三类对应 761 cm^{-1} 处谱线，第四类对应 314 cm^{-1} 处谱线，如表 1。

Table 1. Raman characteristic peaks of Stokes lines corresponding to vibration modes

表 1. 斯托克斯线拉曼特征峰对应振动模式

拉曼峰/ cm^{-1}	217	314	460	761	788
振动模式	Q2	Q4	Q1	Q3	Q1

其中 Q1、Q2、Q3、Q4 分别代表 CL 与 C 一类、二类、三类、四类 4 种不同分子振动模式。

重复上述步骤用同样方法测量乙醇溶液的拉曼光谱，如图 12。

通过分析乙醇的拉曼光谱和乙醇分子价键的振动特征得出对应关系，得出乙醇拉曼斯托克斯线光谱特征峰值特征：

883 cm^{-1} 附近的特征峰是 C-C-O 面内伸缩产生的；1052~1095 cm^{-1} 附近的特征双峰 C-C-O 外面伸缩产生的；1275 cm^{-1} 附近的特征峰是 C-O-H 弯曲振动产生的；1453 cm^{-1} 附近的拉曼峰是由于 CH₂ 不对称变形产生的。

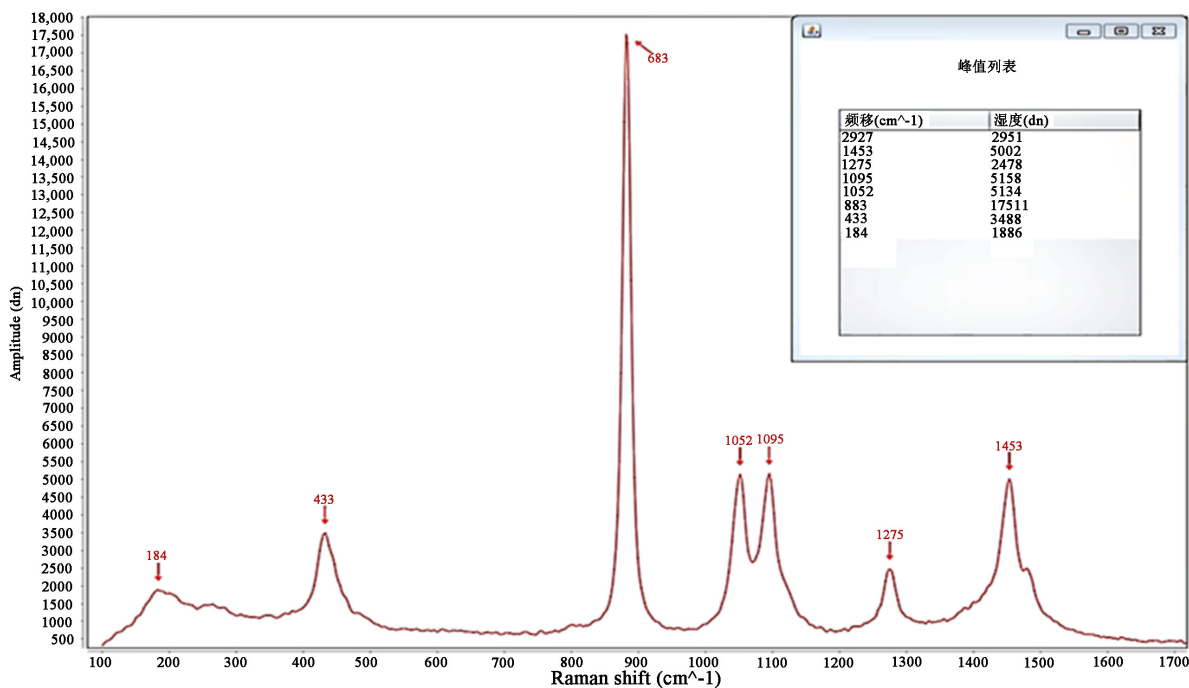


Figure 12. Characteristic peak positions of the Raman Stokes line spectrum of ethanol

图 12. 乙醇拉曼斯托克斯线光谱特征峰位

Table 2. CCL₄ Raman spectrum peak list

表 2. CCL₄ 拉曼光谱峰值列表

频移(cm^{-1})	强度(dn)
788	2100
761	2024
460	19,987
314	13,063
217	12,360

Table 3. Ethanol Raman spectrum peak list

表 3. 乙醇拉曼光谱峰值列表

频移(cm^{-1})	强度(dn)
2927	2951
1453	5002

Continued

1275	2478
1095	5158
1052	5134
883	17,511
433	3488
184	1886

8. 实验表明

CCL₄拉曼光谱的五个拉曼散射峰的波长都处于 200~800 cm⁻¹之间,其中 460 cm⁻¹处光谱峰值为 CCL₄红移拉曼光谱的强度最高值, 460 cm⁻¹处光谱峰值可作为 CCL₄最具参考的特征指纹, 在 217 cm⁻¹和 314 cm⁻¹处光谱峰值也可作为重要特征指纹参考, 而 761 cm⁻¹和 788 cm⁻¹拉曼散射信号相对微弱不建议作为 CCL₄光谱特征判别标准, 如表 2。

乙醇拉曼光谱的八个拉曼散射峰的波长都处于 150~3000 cm⁻¹之间相比 CCL₄拥有更宽的频移范围其中 883 cm⁻¹处光谱峰值为乙醇红移拉曼光谱的强度最高值, 883 cm⁻¹处光谱峰值可作为乙醇最具参考的特征指纹, 在 1052 cm⁻¹、1095 cm⁻¹、1453 cm⁻¹三处光谱峰值也可作为重要特征指纹参考, 而 184 cm⁻¹、433 cm⁻¹、1275 cm⁻¹和 2927 cm⁻¹处光谱峰值拉曼散射信号相对微弱不建议作为乙醇光谱特征判别标准, 如表 3。

9. 结论

从 CCL₄与 C₂H₆O 的拉曼红移光谱实验结果可以得出, 由于不同的原子振动 CCL₄的分子拉曼指纹光谱有五处特征峰值分别在 788 cm⁻¹、761 cm⁻¹、460 cm⁻¹、314 cm⁻¹、217 cm⁻¹拉曼偏移位置, 乙醇的分子拉曼指纹光谱有八处特征峰值分别在 2927 cm⁻¹、1453 cm⁻¹、1275 cm⁻¹、1095 cm⁻¹、1052 cm⁻¹、883 cm⁻¹、433 cm⁻¹、184 cm⁻¹拉曼偏移位置。

本文通过设计拉曼检测装置并对检测结果进行优化, 系统研究了乙醇和 CCL₄两种有机化合物的拉曼光谱特性。研究分析分子级振动状态引起的拉曼特征峰值, 分析和讨论了它们对应拉曼散射峰的拉曼位移特性。研究了 CCL₄和乙醇溶液的分子微观信息, 并优化实验结果分析其拉曼散射特征, 提高了对两种有机化合物光谱特性的认识, 还突出了拉曼光谱检测技术的优越性。

基金项目

海南省高等学校科学研究项目(Hnky2020ZD-12, Hnky2020-24), 海南省自然科学基金(2019RC190, 2019RC192, 120MS031), 大学生创新训练项目(202111658013)、大学生创新创业开放基金(202111658021X, 202111658022X, 202111658023X)和海南省院士创新平台科研专项资金(YSPTZX202127)资助。

参考文献

- [1] 马品一, 梁芳慧, 高德江, 宋大千. 拉曼光谱检测系统的搭建及在仪器分析基础实验教学中的应用[J]. 化学教育(中英文), 2021, 42(14): 64-67.
- [2] 赵淑平, 何栩栩, 卢静, 童瑞君, 王宝英. 拉曼光谱检测技术应用[J]. 科技经济市场, 2018(1): 1-2.
- [3] 郝世明, 龚辉, 申晓波, 胡亚菲. 利用拉曼光谱测定四氯化碳浓度[J]. 实验科学与技术, 2009, 7(5): 34-36.
- [4] 阿迪力·伊敏, 艾尼瓦尔·吾术尔, 沙依甫加马力·达吾来提. 拉曼光谱的研究进展[J]. 西部皮革, 2017, 39(12): 6-7.
- [5] 张巍巍, 牛巍. 拉曼光谱技术的应用现状[J]. 化学工程师, 2016, 30(2): 56-58+64.