

啦曼散射的量子理论及 对结构研究的探讨

王 由 义

(电子工程系)

摘 要

本文用半经典理论的描述方法,即量子力学理论范围的处理方法来阐明啦曼散射的物理机制。在问题的处理过程中,把幅射场与物质的相互作用理解为经典电磁场与量子化原子体系间的相互作用。在此基础上简要说明一下对物质结构研究的探讨。

一、 引 言

当一束频率为 ν_0 的单色光入射于一透明的介质时,大部分的入射光将透过介质和在介质的界面上产生少量的反射光外,同时还出现向空间各个方向辐射出微弱的散射光。若用一台光谱仪来观察散射光的光谱时,将会发现这些散射光是由许多不同频率的成分组成的,其中大部分散射的频率发生与原入射的频率 ν_0 相同,少部分散射光的频率发生变化,而且可能包含有若干个不同频率的成分。产生散射的原因有多种,若由于入射光的电场作用下介质产生极化所引起的,称为瑞利散射,若由于介质不均匀或介质中存在尘埃微粒而引起的称廷德尔散射。这两种散射光的频率都与入射光的频率 ν_0 相同,而频率发生改变的散射光中,一种是由于介质中存在弹性波而引起的称为布里渊散射。这类散射的频率的变化极小,通常在 $0.1\text{cm}^{-1}\sim 2\text{cm}^{-1}$ 。除了上述几种散射之外,还有一种频率发生改变的散射,就是所谓啦曼散射,它是由于介质内部运动所引起的,因此它能够给出介质内部运动的信息,为研究物质结构提供重要线索。后面拟用半经典的描述方法,阐明啦曼散射的机理,及简要说明对物质结构研究的探讨。

二、啦曼散射的量子理论

因为啦曼散射的产生基础是分子在外界电磁场的作用下,在吸收和发射光的同时,将由一个能级跃迁至另一个能级,分子的状态发生了改变,是一个非定态问题,必须通过解含时

的薛定格方程来解决。下面我们先讨论含时的微扰理论,然后再根据这一理论阐明啦曼散射的物理机制。

1. 含时的微扰理论

设分子系统在没有外场作用时,其哈密顿量 \hat{H}^0 , 它不显含时间, 这时该系统的运动为定态运动, 其定态波函数为:

$$\phi_1^{(0)} = \varphi_1 e^{-i\omega_1 t}, \quad \phi_2^{(0)} = \varphi_2 e^{-i\omega_2 t} \dots\dots, \quad \phi_n^{(0)} = \varphi_n e^{-i\omega_n t} \quad (1)$$

並且有

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_n^{(0)} = \hat{H}^0 \phi_n^{(0)} \quad (2)$$

$$\hat{H}^0 \varphi_n = \varepsilon_n^{(0)} \varphi_n \quad (3)$$

其中 $\varepsilon_n^{(0)} = \hbar\omega_n$ 是系统处在 n 状态时的能量, 而 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \dots\dots \varphi_n$, 是与时间无关的正交归一化的波函数。

今设分子系统处于入射光电场 \hat{E}

$$\hat{E} = \hat{E}_0 e^{-i\omega_0 t} + \hat{E}_0^* e^{i\omega_0 t} \quad (4)$$

在 \hat{E} 的作用下, 哈密顿量变为

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^0 + \hat{H}'(t) = \hat{H}^0 - \hat{P} \cdot \hat{E} \quad (5)$$

式中 \hat{P} 为分子的偶极矩, 这时受微扰系统的薛定格方程式为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(t) = \hat{H}(t) \psi_n(t) \quad (6)$$

式中 $\psi_n(t)$ 为在外界光场作用下分子系统的波函数, 下面就是求 (6) 的解, 为此, 根据系统可能存在的状态, 我们可以把系统波函数展开为下列的形式:

$$\psi_n(t) = \varphi_n e^{-i\omega_n t} + a_n e^{-i(\omega_n - \omega_0)t} + b_n e^{-i(\omega_n + \omega_0)t} \quad (7)$$

以 (7) 式代入 (6), 在一级近似下可略去 \hat{H}'_{an} 和 \hat{H}'_{bn} 项, 並利用 $\phi_n^{(0)}$ 所满足的薛定格方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_n^{(0)} = \hat{H}^0 \phi_n^{(0)}$$

的关系, 于是可以得到

$$\begin{aligned} & \hbar(\omega_n - \omega_0) a_n e^{i\omega_0 t} + \hbar(\omega_n + \omega_0) b_n e^{-i\omega_0 t} \\ & = \hat{H}^0 a_n e^{i\omega_0 t} + \hat{H}^0 b_n e^{-i\omega_0 t} - \hat{P} \cdot (\hat{E}_0 e^{-i\omega_0 t} + \hat{E}_0^* e^{i\omega_0 t}) \varphi_n \end{aligned} \quad (8)$$

令上式两边的傅里叶分量的系数相等, 可得出 a_n 和 b_n 的关系式:

$$\left. \begin{aligned} \hbar(\omega_n - \omega_0) a_n &= \hat{H}^0 a_n - \hat{P} \cdot \hat{E}_0^* \varphi_n \\ \hbar(\omega_n + \omega_0) b_n &= \hat{H}^0 b_n - \hat{P} \cdot \hat{E}_0 \varphi_n \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

为解这方程式, 我们可以把 a_n, b_n 按正交函数系 φ_n 展开:

$$\left. \begin{aligned} a_n &= \sum_l A_{nl} \varphi_l \\ b_n &= \sum_l B_{nl} \varphi_l \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

把 (10) 式代入 (9) 式, 並利用本征方程

$$\hat{H}^{(0)} \varphi_n = \varepsilon_n^0 \varphi_n$$

可以得出

$$\left. \begin{aligned} \hbar \sum_l A_{nl} (\omega_n - \omega_l - \omega_0) \varphi_l &= -\hat{P} \cdot \hat{E}_0^* \varphi_n \\ \hbar \sum_l B_{nl} (\omega_n - \omega_l + \omega_0) \varphi_l &= -\hat{P} \cdot \hat{E}_0 \varphi_n \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

用 φ_k^* 乘方程两边, 并对整个空间求积分, 由于用 φ_k , φ_k^* 的正交性, 可得:

$$\left. \begin{aligned} \hbar (\omega_n - \omega_k - \omega_0) A_{nk} &= -\int \varphi_k^* \hat{P} \cdot \hat{E}_0^* \varphi_n d\tau = -\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0^* \\ \hbar (\omega_n - \omega_k + \omega_0) B_{nk} &= -\int \varphi_k^* \hat{P} \cdot \hat{E}_0 \varphi_n d\tau = -\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

所以

$$A_{nk} = \frac{\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0^*}{\hbar (\omega_{kn} + \omega_0)}, \quad B_{nk} = \frac{\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0}{\hbar (\omega_{kn} - \omega_0)} \quad (13)$$

式中

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kn} &= \int \varphi_k^* \hat{P} \varphi_n d\tau \\ \omega_{kn} &= \omega_k - \omega_n \end{aligned}$$

因此分子系统的波函数

$$\begin{aligned} \psi_n(t) &= \varphi_n e^{-i\omega_n t} + \frac{1}{\hbar} e^{-i(\omega_n - \omega_0)t} \sum_k \frac{\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0^*}{\omega_{kn} + \omega_0} \varphi_k + \frac{1}{\hbar} e^{-i(\omega_n + \omega_0)t} \sum_k \frac{\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0}{\omega_{kn} - \omega_0} \varphi_k \\ &= \phi_n^{(0)} + \phi_n^{(1)} \end{aligned} \quad (14)$$

其中

$$\phi_n^{(0)} = \varphi_n e^{-i\omega_n t} \quad (15)$$

$$\phi_n^{(1)} = \frac{1}{\hbar} e^{-i(\omega_n - \omega_0)t} \sum_k \frac{\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0^*}{\omega_{kn} + \omega_0} \varphi_k + \frac{1}{\hbar} e^{-i(\omega_n + \omega_0)t} \sum_k \frac{\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0}{\omega_{kn} - \omega_0} \varphi_k \quad (16)$$

2. 光散射的量子理论

在入射光作用下的受微扰分子系统, 状态将会发生改变, 而产生电偶极矩由 n 状态到 m 状态的跃迁, 则产生光的散射, 其规律可以从受微扰分子系统波函数 $\psi_n(t)$ 定出分子电偶极矩的跃迁来确定, 在这种情况下其跃迁矩的矩阵元为:

$$\hat{P}_{mn}(t) = \int \psi_m^* \hat{P} \psi_n d\tau \quad (17)$$

今令

$$\hat{P}_{mn}(t) = \hat{P}_{mn}^{(0)} + \hat{P}_{mn}^{(1)} + \hat{P}_{mn}^{(2)} + \dots \quad (18)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \hat{P}_{mn}^{(0)}(t) &= \int \phi_m^{(0)*} \hat{P} \phi_n^{(0)} d\tau \\ \hat{P}_{mn}^{(1)}(t) &= \int \phi_m^{(1)*} \hat{P} \phi_n^{(0)} d\tau \\ \hat{P}_{mn}^{(2)}(t) &= \int \phi_m^{(1)*} \hat{P} \phi_n^{(1)} d\tau + \int \phi_m^{(2)*} \hat{P} \phi_n^{(0)} d\tau + \int \phi_m^{(0)*} \hat{P} \phi_n^{(2)} d\tau \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

$\hat{P}_{mn}^{(0)}$ 是无微扰作用下的 n 态至 m 态的跃迁矩, 与散射效应无关, $\hat{P}_{mn}^{(1)}$ 与线性的瑞利散射和拉曼散射有关, 而 $\hat{P}_{mn}^{(2)}$ 与非线性的散射效应有关, 因为我们只限于讨论一级近似的 $\hat{P}_{mn}^{(1)}$, 所以将 (15)、(16) 两式代入 (19) 的第二式得

$$\begin{aligned} \hat{P}_{mn}^{(1)} = & \frac{1}{\hbar} \sum_k \left[\frac{(\hat{P}_{mk} \cdot \hat{E}_0) \hat{P}_{kn}}{\omega_{km} + \omega_0} + \frac{\hat{P}_{mk} (\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0)}{\omega_{kn} - \omega_0} \right] e^{-i(\omega_0 - \omega_{mn})t} \\ & + \frac{1}{\hbar} \sum_k \left[\frac{(\hat{P}_{mk} \cdot \hat{E}_0^*) \hat{P}_{kn}}{\omega_{km} - \omega_0} + \frac{\hat{P}_{mk} (\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0^*)}{\omega_{kn} + \omega_0} \right] e^{+i(\omega_0 + \omega_{mn})t} \quad (20) \end{aligned}$$

上式两项含时的跃迁矩均为复数, 因为一个复数跃迁矩具有 $\hat{P}_{mn} e^{-i\omega_{mn}t}$ 的形式, 如果 $\omega_{mn} > 0$ 时, 它就相当于一个实数的跃迁矩,

$$\hat{P}_{mn} e^{-i\omega_{mn}t} + \hat{P}_{mn}^* e^{+i\omega_{mn}t} \quad (21)$$

则将产生辐射。如果 $\omega_{mn} < 0$ 则无辐射。

对于讨论中的 (20) 式, 其第一项的跃迁矩来说, 如果存在

$$\omega_0 - \omega_{mn} > 0 \quad (22)$$

则引起光散射, 散射光的频率为 $\omega_0 - \omega_{mn}$ 。当入射光是紫外线或可见光, 而分子的电子态不发生改变, 只发生转动态跃迁或振动态跃迁。

通常

$$\omega_{mn} < \omega_0$$

故 (22) 式的条件是能满足的, 这时可能存在三种情况:

(1) $\omega_{mn} = 0$, 即终态 m 和始态 n 的能量相等时, 散射光的频率等于 ω_0 , 这就是瑞利散射。

(2) $\omega_{mn} > 0$, 即终态 m 的能量大于始态 n 的能量时, 散射光的频率为 $\omega_0 - |\omega_{mn}|$, 这就是拉曼散射的斯托克斯线。

(3) $\omega_{mn} < 0$, 即终态 m 的能量小于始态 n 的能量时, 散射光的频率等于 $\omega_0 + |\omega_{mn}|$, 这就是拉曼散射的反斯托克斯线。

以上三种情况, 在只考虑两个最低的本征能级上的分子散射谱线时可用图 1 表示:

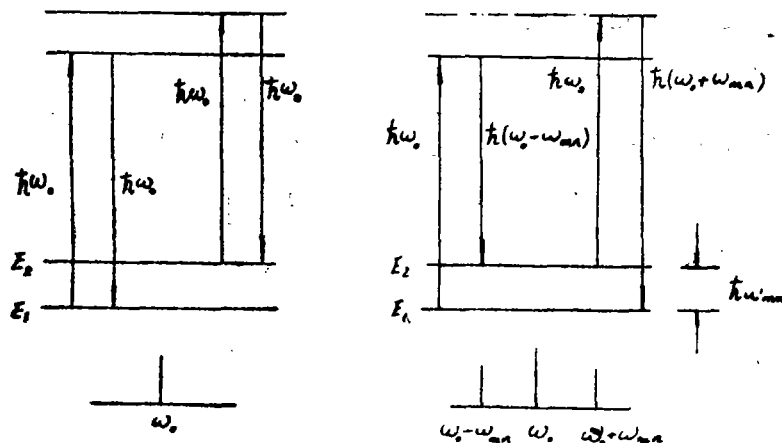


图 1

a—瑞利散射

b—拉曼散射

对于(20)式中的第二项跃迁矩要能产生辐射, 必须满足下列条件:

$$\left. \begin{aligned} & -\omega_0 - \omega_{mn} > 0 \\ \text{或} & \omega_n - \omega_m > \omega_0 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

它要求始态 n 的能量 $\hbar\omega_n$ 与终态 m 的能量 $\hbar\omega_m$ 之差要大于入射光子的能量 $\hbar\omega_0$, 如果入射光是可见光, 则始态必须是分子的电子激发态, 这种条件在实验中通常难于实现, 我们不再加予讨论。

对(20)式第一项的跃迁矩, 记为

$$[\hat{P}_0^{(1)}]_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_k \left\{ \frac{(\hat{P}_{mk} \cdot \hat{E}_0) \hat{P}_{kn}}{\omega_{km} + \omega_0} + \frac{\hat{P}_{mk} (\hat{P}_{kn} \cdot \hat{E}_0)}{\omega_{kn} - \omega_0} \right\} \quad (24)$$

因为

$$\left. \begin{aligned} \hat{P}_{mk} \cdot \hat{E}_0 &= [P_x]_{mk} E_{x0} + [P_y]_{mk} E_{y0} + [P_z]_{mk} E_{z0} \\ \hat{P}_{nk} \cdot \hat{E}_0 &= [P_x]_{kn} E_{x0} + [P_y]_{kn} E_{y0} + [P_z]_{kn} E_{z0} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

以(25)式代入(24)式可得

$$\left. \begin{aligned} [\hat{P}_{x0}^{(1)}]_{mn} &= [\alpha_{xx}]_{mn} E_{x0} + [\alpha_{xy}]_{mn} E_{y0} + [\alpha_{xz}]_{mn} E_{z0} \\ [\hat{P}_{y0}^{(1)}]_{mn} &= [\alpha_{yx}]_{mn} E_{x0} + [\alpha_{yy}]_{mn} E_{y0} + [\alpha_{yz}]_{mn} E_{z0} \\ [\hat{P}_{z0}^{(1)}]_{mn} &= [\alpha_{zx}]_{mn} E_{x0} + [\alpha_{zy}]_{mn} E_{y0} + [\alpha_{zz}]_{mn} E_{z0} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

其中

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_k \left\{ \frac{[P_z]_{mk} [P_i]_{kn}}{\omega_{kn} + \omega_0} + \frac{[P_i]_{mk} [P_z]_{kn}}{\omega_{kn} - \omega_0} \right\} \quad (27)$$

$i, j = x, y, z$

$[\alpha_{ij}]_{mn}$ 称为 n 态到 m 态跃迁的极化率张量分量 α_{ij} 的矩阵元, 或称为跃迁极化率张量 $[\alpha]_{mn}$ 的分量。

3. 啦曼散射的强度及退偏振度

a. 啦曼散射的强度

设分子系统在外光场作用下由 n 态跃迁至 m 态且 $m > n$, N_n 为 n 态的粒子数, 则所产生啦曼散射的强度, 根据偶极矩辐射的理论可以直接得出斯托克斯线的强度为:

$$I_{\text{斯}} = K N_n (\omega_0 - \omega_{mn})^4 \left[\hat{P}_0^{(1)} \right]_{mn}^2 \quad (28)$$

式中 K 为一常数。反斯托克斯线的强度为:

$$I_{\text{反斯}} = K N_n (\omega_0 + \omega_{mn})^4 \left[\hat{P}_0^{(1)} \right]_{mn}^2 \quad (29)$$

为方便起见这里设 m 为始态, n 为终态, 而 $m > n$, N_m 为 m 态粒子数。

因为

$$\left[\hat{P}_0^{(1)} \right]_{mn}^2 = \left[\hat{P}_0^{(1)} \right]_{nm}^2 \quad (30)$$

在热平衡条件下, 粒子服从玻尔兹曼分布, 于是有

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{\exp\left(\frac{-\hbar\omega_n}{KT}\right)}{\exp\left(\frac{-\hbar\omega_m}{KT}\right)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_{mn}}{KT}\right) \quad (31)$$

$$\therefore \frac{I_{\text{斯}}}{I_{\text{反斯}}} = \frac{(\omega_0 - \omega_{mn})^4}{(\omega_0 + \omega_{mn})^4} \exp\left(\frac{\hbar\omega_{mn}}{KT}\right) \quad (32)$$

如果系统是振动态跃迁 $\exp(\hbar\omega_{mn}/KT) \gg 1$, 故 $I_{\text{斯}} \gg I_{\text{反斯}}$, 如果是纯转动跃迁, 则 $\exp(\hbar\omega_{mn}/KT) \approx 1$ 故 $I_{\text{斯}} \approx I_{\text{反斯}}$, 所以, 在振动的拉曼散射光谱中, 斯托克斯线比反斯托克斯线强得很多, 而在纯转动的拉曼散射光谱中, 斯托克斯线与反斯托克斯线的强度近乎相等。

b. 拉曼散射的退偏振度

关于拉曼散射的退偏振度问题, 数学运算很麻烦, 这里只作简单的叙述。当入射光沿 y 方向进行, 而在 x 方向观察散射光。令包含入射光方向和观察方向的平面 (xy 平面) 称为散射面。在讨论问题的过程中, 由于极化率是对称张量, 分子在空间的取向是自由转动的, 而且任何取向机会是均等的, 所以应该考虑有关参量的平均效应。下面分三种情况进行讨论:

1) 设入射光是平面单色光, 电矢量为 E_z , 即电矢量垂直于散射面, 这时 $E_x = E_y = 0$, 按 (26) 式有:

$$\left. \begin{aligned} [P_{y0}]_{mn} &= [\alpha_{yz}]_{mn} E_{z0} \\ [P_{z0}]_{mn} &= [\alpha_{zz}]_{mn} E_{z0} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

散射光强度为:

$$\left. \begin{aligned} I_{\perp} &= K(\omega_0 \pm \omega_{mn})^4 [\alpha_{yz}]_{mn}^2 E_{z0}^2 \\ I_{\parallel} &= K(\omega_0 \pm \omega_{mn})^2 [\alpha_{zz}]_{mn}^2 E_{z0}^2 \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

式中 K 为常数, I 的左上角符号 \perp 表示入射光电矢量垂直散射面, 左下角符号 \parallel 表示散射光电矢量平行于散射面。表示散射光电矢量垂直于散射面。则散射光的退偏振度定义为:

$$\rho_{\perp} = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{[\alpha_{yz}]_{mn}^2}{[\alpha_{zz}]_{mn}^2} \quad (35)$$

2) 设入射光电矢量为 E_x , 即电矢量平行散射面, 这时 $E_y = E_z = 0$ 则有

$$\left. \begin{aligned} [P_{y0}]_{mn} &= [\alpha_{yx}]_{mn} E_{x0} \\ [P_{x0}]_{mn} &= [\alpha_{xx}]_{mn} E_{x0} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

散射光强度为:

$$\left. \begin{aligned} I_{\perp} &= K(\omega_0 \pm \omega_{mn})^4 [\alpha_{yx}]_{mn}^2 E_{x0}^2 \\ I_{\parallel} &= K(\omega_0 \pm \omega_{mn})^4 [\alpha_{xx}]_{mn}^2 E_{x0}^2 \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

散射光的退偏振度定义为:

$$\rho_{\perp} = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{[\alpha_{yx}]_{mn}^2}{[\alpha_{xx}]_{mn}^2} \quad (38)$$

3) 如果入射光是自然光, 这时 $E_y = 0$, $E_x = E_z \neq 0$ 但二者并无固定相位关系, 故散射光强度等于由 E_x 和 E_z 引起的散射光强之和:

$$\begin{aligned} {}^nI_{\parallel} &= K(\omega_0 \pm \omega_{mn})^4 \left\{ [\overline{\alpha_{yx}}]_{mn}^2 + [\overline{\alpha_{yz}}]_{mn}^2 \right\} E_{x0}^2 \\ {}^nI_{\perp} &= K(\omega_0 \pm \omega_{mn})^4 \left\{ [\overline{\alpha_{zx}}]_{mn}^2 + [\overline{\alpha_{zz}}]_{mn}^2 \right\} E_{x0}^2 \end{aligned} \quad (39)$$

散射光退偏振度为

$$\rho_n = \frac{{}^nI_{\parallel}}{{}^nI_{\perp}} = \frac{[\overline{\alpha_{yx}}]_{mn}^2 + [\overline{\alpha_{yz}}]_{mn}^2}{[\overline{\alpha_{zx}}]_{mn}^2 + [\overline{\alpha_{zz}}]_{mn}^2} \quad (40)$$

因为

$$\begin{aligned} [\overline{\alpha_{xx}}]_{mn}^2 &= [\overline{\alpha_{yy}}]_{mn}^2 = [\overline{\alpha_{zz}}]_{mn}^2 = \frac{1}{45} \left\{ 45[\overline{\alpha}]_{mn}^2 + 4[\overline{\gamma}]_{mn}^2 \right\} \\ [\overline{\alpha_{xy}}]_{mn}^2 &= [\overline{\alpha_{yz}}]_{mn}^2 = [\overline{\alpha_{zx}}]_{mn}^2 = \frac{1}{15} [\overline{\gamma}]_{mn}^2 \end{aligned} \quad (41)$$

其中

$$[\overline{\alpha}]_{mn} = \frac{1}{3} \langle \varphi_m | \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz} | \varphi_n \rangle \quad (42)$$

$$\begin{aligned} [\overline{\gamma}]_{mn}^2 &= \frac{1}{2} \left\{ \left[\langle \varphi_m | \alpha_{xx} - \alpha_{yy} | \varphi_n \rangle \right]^2 + \left[\langle \varphi_m | \alpha_{yy} - \alpha_{zz} | \varphi_n \rangle \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \left[\langle \varphi_m | \alpha_{xx} - \alpha_{zz} | \varphi_n \rangle \right]^2 + 6 \left[\langle \varphi_m | \alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2 | \varphi_n \rangle \right] \right\} \end{aligned} \quad (43)$$

因此(35)、(38)和(40)式变为

$$\rho_n = \frac{3[\overline{\gamma}]_{mn}^2}{45[\overline{\alpha}]_{mn}^2 + 4[\overline{\gamma}]_{mn}^2} \quad (35')$$

$$\rho_n = 1 \quad \text{如果 } [\overline{\gamma}]_{mn}^2 \neq 0 \quad (38')$$

$$\rho_n = \frac{6[\overline{\gamma}]_{mn}^2}{45[\overline{\alpha}]_{mn}^2 + 7[\overline{\gamma}]_{mn}^2} \quad (40')$$

因为 $\rho_n = 1$ 无实际意义, 不加考虑。

三、拉曼散射对物质结构研究的探讨

在理论上正确解释拉曼散射效应物理过程的基础上, 通过对拉曼散射光谱规律性(频移、强度、偏振态等)的研究为人们了解分子结构对称性, 运动状态, 力学常数和大量分子统计规律, 提供了有效的途径, 在激光问世以后, 用它作为激发光源是很理想的, 由于激光束的高亮度和探测系统的高灵敏度, 可以测量极微量的样品(液体可达 10^{-6}cm^3 , 固体可达 10^{-12}cm^3); 由于激光的谱线宽度很窄, (例如 Ar^+ 激光器单模运转时宽度窄至 $0.15 \sim 0.001 \text{cm}^{-1}$) 可以研究高分辨率的分子转动光谱, 由于激光束的方向性和偏振度都很好, 可以准确测量散射光的退偏振度等, 使它能够在物理、化学、化工、生物、医药各领域中得到广泛的应用, 下面简单说明凡种在结构方面的应用。

1. 对分子构型的对称性及正则振动对称类型的判断

从(35)、(40)式看, 如果 n 至 m 的跃迁是振动态基频的跃迁, 这时 φ_n 为分子的振动基态波函数, $[\varphi_m]$ 为第 m 个正则振动量子数为 1, 其他振动量子数为零的波函数, 因为

$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ 属于全对称的, 因此只有当正则振动 Q_m 的振动模式也是全对称的 $[\alpha]_{mn} \neq 0$, 否则, $[\alpha]_{mn} = 0$ 由此可得对于基频振动的拉曼散射光谱, 如果分子的正则振动 Q_m 不是全对称的其退偏振度

$$\rho_s = \frac{3}{4} \quad \rho_n = \frac{6}{7} \quad (44)$$

如果正则振动 Q_m 是全对称, 则

$$\rho_s < \frac{3}{4} \quad \rho_n < \frac{6}{7} \quad (45)$$

如果分子是各向同性的, Q_m 也是全对称的, 则

$$\begin{aligned} [\alpha]_{mn} &\neq 0 & [\gamma]_{mn} &= 0 \\ \rho_s &= 0 & \rho_n &= 0 \end{aligned} \quad (46)$$

可见, 测量拉曼散射的退偏度, 可以判断分子构型的对称性及正则振动的对称性类型。

测量退偏振度的装置如图 2 所示, S 为光源, 被测气体置于十字型容器中, 两个“牛角尖”把无用光吸收掉, 而不致反射回去被接收。 P 为沃啦斯顿棱镜, 将散射光分解为沿 x 与 z 方向的两个偏振成分, (z 垂直纸面) 转动尼科耳棱镜 N , 使光强相等, 若这时尼科耳主截面与 x 轴成 α 角, 则偏振度为

$$\rho = \tan^2 \alpha \quad (47)$$

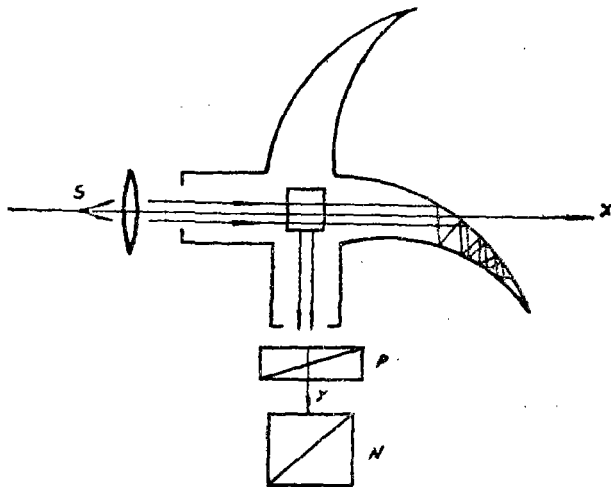


图 2

2. 分子常数的测定

从 (32) 式知, 如果在拉曼散射光谱中, 其强度是 $I_{\text{斯}} \approx I_{\text{反斯}}$, 则这种光谱是纯转动拉曼光谱, 利用这种光谱, 可以测定分子的一些常数, 如转动惯量或链长, 离心畸变常数等, 下面以直线分子为例加以说明, 对于直线分子其三个主轴方向的转动惯量是 $I_a = I_b$, $I_c = 0$, 其转动能量有以下的公式:

$$\frac{E_r}{hC} = F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (48)$$

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

其纯转动跃迁满足 $\Delta J = 0, \pm 2$ 的选择定则, 对 $\Delta J = 2$ 的纯转动拉曼光谱为

$$\Delta\nu = (4B - 6D) \left(J + \frac{3}{2}\right) - 8D \left(J + \frac{3}{2}\right)^3 \quad (49)$$

式中 $B = \frac{h}{8\pi^2 CI_b}$ 称为分子的转动常数, D 为分子的离心奇变数, $D \ll B$ 为测定各分子常数可把 (49) 作如下的改变:

$$\frac{\Delta\nu}{(J + \frac{3}{2})} = (4B - 6D) - 8D \left(J + \frac{3}{2}\right)^2 \quad (50)$$

可见 $\frac{\Delta\nu}{(J + \frac{3}{2})}$ 与 $\left(J + \frac{3}{2}\right)^2$ 是一直线关系, 见图 3, 该直线与纵坐标的交点是 $4B - 6D$, 而直线的斜率为 $-8D$, 据此可以求出 B 和 D , 从而求出 I_b 和 γ ,

$$I_b = \sum_i m_i r_i^2 \quad (51)$$

m_i 为第 i 个原子核的质量, r_i 为该核距分子质心的距离。

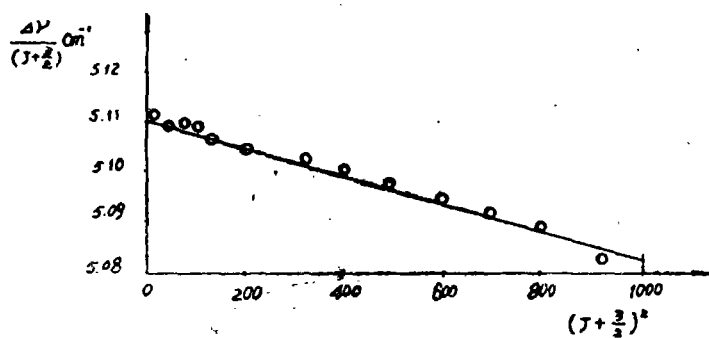


图 3 $^{16}\text{O}_2$ 分子 (50) 式关系直线

根据实验结果

$$B_0 = 1.27803 \pm 0.00005 \text{ cm}^{-1}$$

$$10^6 D_0 = 4.7 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_0 = 1.21064 \pm 0.00004 \text{ \AA}$$

这里所谈的只限于气体分子常数的测定, 至于液体和固体分子的转动受到严重的阻碍, 一般观察不出纯转动光谱的精细结构, 因此很难测定。

3. 分子间相互作用的研究

除了谱线的自然线宽外, 引起谱线增宽的还有两个原因, 即为都卜勒效应和压力增宽, 一般拉曼散射的宽度与分子的密度 ρ 有下列关系:

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = \frac{K^2 D_0}{\pi \rho} + B\rho \quad (52)$$

式中 K 是入射光子与散射光子波矢之差, D_0 为分子的自扩散系数, B 为压力增宽系数, 式中第一项表起始由于分子密度增大, 都卜勒宽度变小, 当密度增大到一定值时, 压力增宽效

应将开始超过都卜勒宽度变小的效应,谱线宽度变到一最小值后开始随密度的增大而直线上升,所以,在测出线宽与密度增大的曲线关系可以研究分子间相互作用行为。从而也可对分子结构进行探讨。

振动拉曼光谱是由分子感应偶极矩变化引起的,同样可用于测定分子的结构,各分子键力常数,以及分子间的相互作用等,由于篇幅较大不再讨论。总之,自激光出现以来的二十多年,对激光拉曼光谱的研究,发展很快,已成为研究物质微观结构与微观动力学过程的一种重要方法,是值得重视的。

参 考 文 献

- [1] D. A Long, Raman Spectroscopy (chapt. 4, 5) McGraw-Hill Inc (1977).
- [2] A. Anderson ed The Raman Effect (vol. 1—2), Marcel Dekker Inc, (1972), (1973).
- [3] G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules, D. Van. Nostrand, Co. Inc. , (1945).
- [4] T. R. Gilson & P. T. Hendra, Laser Raman Spectroscopy, Wiley-Interscience, (1970).
- [5] H. Walther ed, Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules, Springer-verlag, (1976).
- [6] D. A. Long, Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, (1977).
- [7] I. N. Levin, Molecular Spectroscopy, John Wiley & Sons. Inc. , (1974).