

在。

例 4 刚体定点运动的稳定性问题。

已知刚体对定点的三个惯量主轴方向为 e_1, e_2 和 e_3 , 相应的转动惯量满足关系 $I_1 > I_2 > I_3$ 。求证: 此刚体对于绕 e_2 轴的转动是不稳定的, 而对于绕 e_1 轴或 e_3 轴的转动则是稳定的。

取固定于刚体的主轴坐标架, 则角动量守恒可表为

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial t} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{G} = 0$$

代入

$$\mathbf{G} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} I_1 \omega_1 \\ I_2 \omega_2 \\ I_3 \omega_3 \end{pmatrix},$$

即得欧勒方程

$$\begin{cases} I_1 \dot{\omega}_1 = (I_2 - I_3) \omega_2 \omega_3, \\ I_2 \dot{\omega}_2 = (I_3 - I_1) \omega_1 \omega_3, \\ I_3 \dot{\omega}_3 = (I_1 - I_2) \omega_1 \omega_2. \end{cases} \quad (17)$$

这就是本问题的基本运动方程。

对于绕 e_1 轴的转动, 即平衡解为

$$\boldsymbol{\omega}_0 = \begin{pmatrix} \omega_{10} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

ω_{10} 是常数。令 $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_0 + \Delta\boldsymbol{\omega}$, 代入(17)式, 并线性化, 即得扰动方程为

$$\begin{cases} \Delta \dot{\omega}_1 = 0, \\ \Delta \dot{\omega}_2 = \frac{I_3 - I_1}{I_2} \omega_{10} \Delta \omega_3, \\ \Delta \dot{\omega}_3 = \frac{I_1 - I_2}{I_3} \omega_{10} \Delta \omega_2. \end{cases} \quad (18)$$

由(18)式可知

$$\Delta \ddot{\omega}_{2,3} = \frac{(I_3 - I_1)(I_1 - I_2)}{I_2 I_3} \omega_{10}^2 \Delta \omega_{2,3}.$$

由于 $I_1 > I_2 > I_3$, 等式右端系数是负的, 所以 $\Delta \omega_2$ 和 $\Delta \omega_3$ 只能作简谐振动, 也即绕 e_1 轴的转动是稳定的。对于绕 e_2 轴和 e_3 轴的转动的稳定性问题, 可用类似的方法进行之。

参 考 文 献

- [1] 李心灿编, 常微分方程组及运动稳定性, 国防工业出版社, 1982年。

(冯庆荣 整理, 经本人修改)

新实验技术在材料研究中的应用讲座

第十讲 激光喇曼光谱及其应用

汪燮卿 王宗明

(石油化工科学研究院)

一、前 言

1928年 C. V. Raman 和 K. S. Krishnan^[1] 公开发表了苯和甲苯的喇曼光谱。50多年来, 喇曼光谱已成为研究分子振动的重要手段。特别在1961年 Herzberg 和 Stoicheff 提出使用激光作光源以后, Porto 和 Wood^[2] 在 Columbus 会议上报道了使用的效果, 比用汞灯作为激发光

源显示出巨大的优越性, 使喇曼光谱进入了“文艺复兴”的新阶段。在此基础上, 又发现了新的喇曼效应, 应生了非线性喇曼光谱学^[3], 包括受激喇曼效应、倒喇曼效应、超喇曼效应、相干反斯托克斯喇曼散射以及电子喇曼效应等, 在物理、化学、生物学和材料学等领域开展了广泛的探索研究, 不仅是物质结构的研究手段, 而且正在逐步成为工业产品质量控制的工具。

二、喇曼光谱的基本原理

喇曼光谱基于一种光的散射现象。当具有频率为 ν_0 的光量子与某一物质(可为固体、液体或气体)碰撞时,若发生的是弹性碰撞,则光量子与物质分子之间没有能量交换,碰撞后的光量子能量仍为 ν_0 , 这种散射称为瑞利散射(Rayleigh Scattering); 若发生的是非弹性碰撞,光量子把部分能量传给被碰撞的分子,则散射光量子的能量为 $\nu_s = \nu_0 - \Delta\nu$, 即散射光的频率比辐射源的频率小 $\Delta\nu$ 。图 1 中的 ν_s 称为斯托克斯喇曼散射(Stokes Raman Scattering)。另一种是光子与处于激发态的分子发生非弹性碰撞,光子从激发态的分子得到了能量,散射光的能量为 $\nu_{as} = \nu_0 + \Delta\nu$, 即散射光的频率比辐射源的频率高 $\Delta\nu$, 称作反斯托克斯喇曼散射(Antistokes Raman Scattering)。

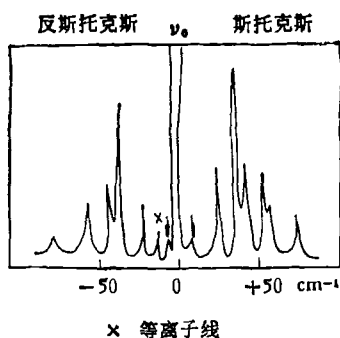


图 1 瑞利和喇曼散射

由玻耳兹曼定律可知,在室温下处于激发态的分子仅占 1%, 因而发生斯托克斯散射的几率比反斯托克斯散射要大 100 倍, 而弹性碰撞又比非弹性碰撞的几率要大得多, 瑞利散射几率是喇曼散射几率的 10^6 倍。

在喇曼效应中涉及的是分子在入射光电场作用下诱导偶极矩的变化。在分子中,各荷正电的原子核是处于与其相联系的‘电子云’之中的,因而在电学上说来是可以极化的,外电场 E 可以使其产生一诱导偶极矩 p , 此偶极矩与无外部电场作用时的分子可能具有的偶极矩不

物理

同, p 与 E 有下列关系:

$$p = \alpha E$$

α 为分子的极化率。

在分子振动中,凡是能引起极化率发生变化的就具有喇曼活性,凡是能引起偶极矩发生变化的就具有红外活性。因此在研究分子振动状态时,喇曼与红外是互相补充的。例如 CO_2 分子的振动状态,它的喇曼和红外活性如下:

		喇曼	红外
ν_1	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}=\text{O} \\ \rightarrow \qquad \leftarrow \end{array}$	活性	无活性
ν_2	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}=\text{O} \\ \leftarrow \qquad \leftarrow \end{array}$	无活性	活性
ν_3	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}=\text{O} \\ \downarrow \qquad \downarrow \end{array}$	无活性	活性

喇曼散射的另一特点是它的偏振性。光与物质作用后会改变偏振方向,而激光可以是高度偏振的电磁波,激光喇曼散射对入射激光偏振方向的改变与分子的对称性有着密切的关系,测定退偏振度可确定喇曼谱线的归属,还可把全对称振动所掩盖的邻近弱喇曼谱带显露出来,有利于分子振动的分析。

三、激光喇曼的实验技术

激光喇曼光谱的实验技术与红外有很多相似之处,但也有它的特点。表现在样品的制备和消除荧光等方面。

1. 样品的制备技术

与红外光谱比较,喇曼光谱的优点是适于测量水溶液样品,而对样品槽材料的要求不严格,用普通无荧光的玻璃容器即可。对于在激光照射下易分解的样品必须采用旋转样品台。

(1) 气体: 置于直径 1—2 cm 光程为 10 cm 的玻璃或石英槽中。由于气体密度低,散射线弱,可在气槽两端使用布儒斯特窗,使激光束在槽内往返多次,形成外部谐振腔,使散射强度增加,以提高灵敏度。

(2) 液体: 置于玻璃或石英液槽或毛细管中,采用 90° 或 180° 照明方式(相对于观测方向)。

(3) 固体：粉末或多晶材料用毛细管法或压片法，对于大的固体样品常用背向散射法。

(4) 易分解的样品：使用转速为 600—1800 转/min 的旋转样品台。

(5) 高低温试验：使用小型电加热炉把样品加热至所需温度，低温试验可用 Harney-Miller 槽用电热液氮所得的氮气流吹过样品使之冷却。

2. 荧光的消除

喇曼光谱法目前最主要的缺陷是样品的荧光干扰。由于荧光的强度比喇曼散射强得多，往往将喇曼信号淹没，使得喇曼观测变得困难或不可能。因此消除或减少荧光是一很重要但未彻底解决的问题。通常有以下几种办法：

(1) 采用时间分辨光谱技术，利用短脉冲激光光源和快速响应的探测器，靠定时选通的方法避开荧光。荧光的产生要延时到微秒和毫微微秒级，而喇曼散射在微微秒内即可发生，所以本法是最有效的消除或降低荧光的方法。

(2) 把试样暴露在激光束中一段时间。

(3) 添加抑制剂，如加 1% 的硝基苯。

(4) 把液体试样通过氧化铝和活性炭过滤。

(5) 用气相色谱或薄层色谱收集试样。

(6) 将晶体重结晶。

(7) 改变激光的频率，这方法有时也很有效。

四、激光喇曼光谱的应用

在物理、化学和生物学领域中，喇曼光谱已被广泛用来鉴定化合物的结构和确认官能团，对于含 $C=C$, $C\equiv C$, $Si-O$, $S-S$, $C-X$ (卤素) 以及芳香族化合物，喇曼的谱线很强，特别在 $200-20\text{ cm}^{-1}$ 范围内晶格振动有很强的喇曼散射。

由于红外和喇曼有不同的振动选律，二者结合可以给出更完全的分子振动信息。一般说来，喇曼对于对称振动，特别是非极性键的伸缩振动，以及较大原子的振动很灵敏，而红外则对于非对称振动，特别是强极性键的振动很灵敏。表 1 为部分化学键在红外和喇曼有较强谱峰的对照表。

表 1 强喇曼和红外谱峰对照表

强 喇 曼 峰		强 红 外 峰		强 红 外 强 喇 曼 峰	
芳 C-H 伸缩	3000—3100	C=O 伸缩	1600—1800	C-H 伸缩	2800—3000
C=C 伸缩	1600—1700	C-O 伸缩	900—1300	C≡N 伸缩	2200—2300
C≡C 伸缩	2100—2250	O-H 伸缩	3000—3400 (H键)	Si-H 伸缩	2100—2300
S-S 伸缩	400—500	芳 C-H 面外变形	650—850	C-X 伸缩	500—1400
C-S 伸缩	600—700	N-H 伸缩	3100—3300 (H键)	芳 C=C 伸缩	1580—1600
芳环呼吸	950—1050	Si-O-Si 非对称伸缩	1000—1100		
C=S 伸缩	1000—1250				
O-O 伸缩	845—900				
N=N 伸缩	1575—1630				
Si-O-Si 对称伸缩	450—550				

1. 物相和组成的研究

喇曼散射线很尖锐，在 50 至 400 cm^{-1} 范围内能对无机物和有机金属化合物提供较多的结构和组成的信息。仅举数例来说明。

(1) 氧化铋晶型分析^[4]：氧化铋是含氯塑

料的阻燃剂，其纯度和晶型能影响塑料的强度、硬度和热稳定性，用喇曼光谱分析 Sb_2O_3 中的杂质是很有效的。氧化铋有多种组成和物相。 Sb_2O_3 有方铋矿(立方)和铋华(斜方)两种晶型， Sb_2O_4 有黄铋矿(α 相，斜方)和 β 相(单斜)两种

晶型, 锑酸 $Sb_2O_3 \cdot xH_2O$ 脱水 and 热分解为 Sb_6O_{13} , 进一步加热形成 Sb_2O_4 . 配合差热分析, 可用喇曼光谱法观测物相的变化和控制工业原料的质量(图2). 聚氯乙烯中含1%的氧化锑也可用喇曼光谱快速测定.

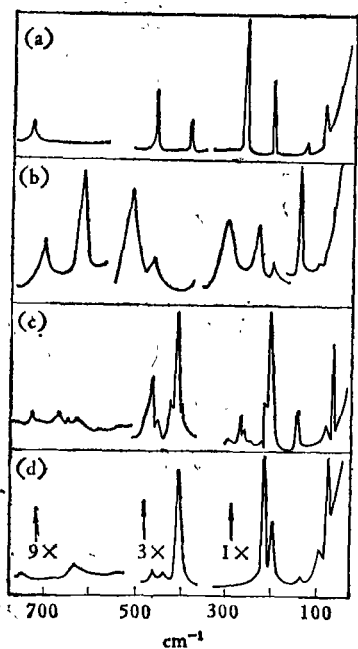
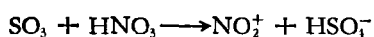


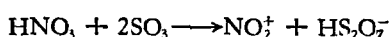
图2 氧化锑的喇曼光谱

(a) 方锑矿 (b) 锑华 (c) $\alpha-Sb_2O_4$; (d) $\beta-Sb_2O_4$

(2) 硝酸-硫酸体系的组成及 NO_2^- 浓度的测定^[5]: 硝酸和硫酸混合体系是重要的硝化剂, 研究其组成和测定 NO_2^- 的含量也是与制造炸药有关的. 无水 HNO_3 有少量按碱式电离形成 NO_2^- 和 NO_3^- , 分别在喇曼光谱中出现特征峰 1050 和 1400 cm^{-1} . 在无水 HNO_3 中加入不同量的 SO_3 后, 随着 SO_3 的增加, 1050 和 1400 cm^{-1} 谱峰强度也提高, 表明 NO_2^- 和 HSO_4^- 的浓度增加了



当 SO_3 增至 11% 后, 在 1090 cm^{-1} 出现 $HS_2O_7^-$ 的峰; 当 SO_3 达到 42.7% 时, 出现 735 cm^{-1} 谱峰, 表明下列反应的存在:



(3) 硫化磷的组成和杂质分析^[6]: 硫化磷是农药和石油添加剂的重要原料, 最常见的是

物理

P_4S_{10} . 用喇曼光谱可以检出 0.1% 的 P_4S_{10} 杂质, 用一般方法很难测准, 即使 P_4S_{10} 含量高达 10%, 也很难测出来.

2. 用喇曼光谱研究离子注入硅的性质

利用离子注入技术把硼、磷、砷等离子掺入单晶硅中, 经退火后形成 P 型或 n 型区硅, 所制成的集成电路已被广泛采用. 离子注入是在 $10-300\text{ keV}$ 的能量下进行的. 注入离子会引起晶格损伤, 损伤的程度与注入剂量密切相关, 用喇曼光谱可测定这种损伤程度. 结果表明, 单晶硅的喇曼谱峰在 520 cm^{-1} , 峰半宽度为 4.6 cm^{-1} , 随着注入量的增加, 峰强度降低, 而宽度增加, 并在 170 和 480 cm^{-1} 分别出现平坦的谱带. 退火后, 520 cm^{-1} 再次增强, 表明晶格得以恢复, 退火温度升高能使此谱峰增强. 注入硼后, ^{11}B 的局域模对应的峰位在 619 cm^{-1} , 线宽 10 cm^{-1} . 注入磷后, ^{31}P 局域模对应的峰位在 441 和 650 cm^{-1} . 注入砷后, ^{75}As 局域模对应的峰位在 366 cm^{-1} . 图 3 为在单晶硅中注入 10^{14} As/cm^2 的喇曼谱.

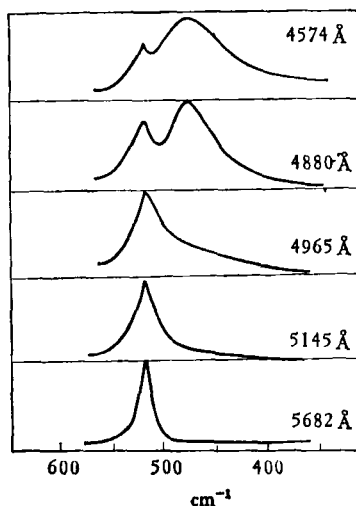


图3 在硅单晶中注入砷的喇曼谱峰(光源为氦离子激光器)

3. 催化剂表面的研究

与红外光谱相似, 喇曼光谱也可用来研究催化剂的表面性质, 以及测定金属氧化物表面的 Lewis 酸和 Brönsted 酸. 喇曼谱的特点是谱峰锐, 谱区宽, 不易受吸附剂谱峰的干扰, 只显示所吸附的有机介质的谱峰, 故易于观测表

面反应。但是必须解决荧光的干扰问题。用喇曼光谱追踪表面反应的例子见文献[7](丙腈在氧化铝表面的分解作例子)。

4. 分子振动的简正坐标分析

通过分子振动分析,能够鉴定各个光谱带的归属,并测出分子的力场和化学键的力常数,从而计算出键级和解离能。分子振动的分析必须结合喇曼和红外光谱的数据来进行。如果能获得喇曼光谱带的偏振数据,能够直接确定 A_1 振动,从而减少运算工作量并提高准确度。

由于分子振动能量是分子中各原子的振动动能和位能之和,因此原则上来说,如果列出了振动动能和位能的方程,就能计算出振动频率和力常数。从振动运动方程可以得到久期方程

$$|F - G^{-1}\lambda| = |GF - I\lambda| = 0$$

确定了表征分子振动动能的 Wilson 矩阵 G 和表征分子振动位能的矩阵 F ,就可用计算机求出其本征值和本征矢量,亦即分子的振动频率和相应的振动振幅。为了使计算值符合实验值,须不断调节力常数的数值,进行力常数的精化,并求出势能分布矩阵,从而鉴定出各谱带的归属。

五、与喇曼散射光谱有关的其他效应

1. 电子喇曼散射

1930年 Rossetti 发现^[8],当入射辐射频率 ν_0 大于电子的能级跃迁能量时,能引起所谓电子喇曼散射。稀土和过渡族金属离子有一系列的低能级,当它们包含在宿主晶格中时,能引起这些能级与另外的电子构型有联系的激发态的‘混合’,发生弱的偶极跃迁,出现电子喇曼散射。例如 E_2^+ 在 CaF_2 单晶中 ($E_2^+/\text{Ca}^{2+} = 5 \times 10^{-3}$) 时被 x 方向的辐射激发,在晶体 4 重轴的 Z 方向观测,能看到 ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ 电子跃迁谱带 $260-500 \text{ cm}^{-1}$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁谱带 797 cm^{-1} 。在研究固体激光器件工作物质的能级时,电子喇曼散射很有用。

2. 共振喇曼效应 (Resonance Raman Effect)

当激发光的频率与可观测的分子电子跃迁

谱带的振动结构共振时,则喇曼散射显著增强,叫做共振喇曼效应,简写作 RRE。按激发辐射频率相对于电子跃迁谱带的位置,又可分为共振、前共振和后共振喇曼效应。通常可用可调染料激光器作为激发光源来观测共振喇曼效应。共振喇曼效应的强度可比一般喇曼效应增加 10^6 倍,各喇曼线增强的程度也不同,某些倍频和组合频可增强至能与基频相比较,退偏振度出现异常值。

共振喇曼效应特别适于测定浓度极低的(例如 10^{-5} 克分子)生物大分子生色团、自由基和基质孤离子。由激发波长与喇曼线强度的关系,可以研究分子振动与电子运动的相互作用,激发态的形状。从共振喇曼谱线退偏振度的测量,能得到难得的分子对称性信息。例如,由细胞色素喇曼线退偏振度的测量得知其卟啉环发生变形,不呈 D_{4h} 的对称性^[9]。

3. 表面增强喇曼效应 (SERS)

某些分子吸附于金属银、铜和金的表面上时,能产生比一般喇曼散射强得多(10^6-10^2 倍)的喇曼散射,叫做表面增强喇曼效应。这是 Fleischman^[10] 等人在 1974 年发现的。已经观测到吡啶、吡嗪, CN^- , CO_3^{2-} , Cl , CO , 苯甲酸, 结晶紫和异菸酸等吸附于 Ag 表面时均能引起此效应,但 Cu 和 Au 的表面增强效应远不如 Ag。曾用各种物理和化学方法制造出各种表面,来观测它对吸附分子的喇曼增强效应,并提出多种理论解释。但都不能圆满的解释现有的全部实验事实,仍有待于作更多的研究工作。

六、非线性喇曼效应

1. 相干反斯托克斯喇曼散射 (Coherent Anti-stokes Raman Scattering)

简写作 CARS, 是在 1963 年由 Terhune^[11] 首先发现的。如果在介质中分别有频率为 ν_1 和 ν_2 的相干辐射相互混合(在空间和时间上相符合),而且辐射的强度足够大,则能引起频率为 $\nu_3 = \nu_1 + (\nu_1 - \nu_2)$ 的相干散射。在效果上相当于用 ν_1 激发介质时,其分子发生了频率为 ν_3

的反斯托克斯喇曼散射,其相对频率为 $\nu_M = \nu_1 - \nu_2$, ν_M 相当于介质分子的某一振动或转动频率。为了满足这一条件,通常要求 ν_2 是可调的,可用可调染料激光器来实现。CARS 不同于一般喇曼散射在于它是一个高度准直的相干光束,有激光的性质;而一般的散射则为主体角等于 4π 的非相干散射。其次, CARS 的转化效率比一般喇曼散射高几个数量级。因为 CARS 是一激光状的准直光束,它的收集效率可以很高,用一带小孔的屏就可以挡住讨厌的荧光和热发射,而只让 CARS 通过小孔。CARS 的分辨能力不取决于光谱仪,而取决于激发线的线宽,因此分辨能力很高,一般优于 0.02 cm^{-1} 。除了 CARS 之外,目前还发现有共振 CARS 和相干斯托克斯喇曼散射 (CSRS),并均已获得应用。CARS 广泛应用于燃烧过程的研究^[2],例如,测定气体火焰中 H_2 , 甲烷,丙烷的分布,以及纯转动和振转喇曼跃迁。

2. 超喇曼效应 (Hyper Raman Scattering)

简写作 HRS,是由 Terhune 等在 1965 年发现的^[3]。当用频率为 ν_0 的巨脉冲激光聚焦于散射介质上时,如果激光束的照度足够高,能在散射辐射中观测到 $2\nu_0$ 和 $2\nu_0 \pm \nu_m$ 的辐射。其中 ν_m 相当于散射分子的某一频率。 $2\nu_0$ 称作超瑞利散射,而 $2\nu_0 + \nu_m$ 和 $2\nu_0 - \nu_m$ 分别叫做反斯托克斯和斯托克斯超喇曼散射。这些散射是由于在强电磁场的作用下,散射介质分子非线性诱导偶极矩 $P^{(2)}$ 引起的,并受超极化率张量 β 的制约。只要超极化率张量的分量之一不为零,就能产生超瑞利散射;而只要超极化率张量微商的分量之一不为零时,就能产生超喇曼散射。超喇曼散射的选律与一般的喇曼散射不同。一般喇曼和红外都不出现的谱带能在超喇曼散射中出现。所有在红外光谱中出现的谱带也在超喇曼谱中出现,并且是偏振的;而在红外光谱中不出现的谱带,在超喇曼谱中是退偏振的。因此,超喇曼散射光谱能为分子振动光谱提供新的信息。但因其非常弱,用大功率的 Q 开关脉冲激光传输 10^{17} 个光子/脉冲至样品,仅能产生 $10-0.01$ 个光子/脉冲的超喇曼散射。

物理

通常多采用多道探测的方法,并对多个脉冲得到的信号进行累加,作平均处理。单靠提高激发光的功率来提高信噪比,能够破坏样品或产生其他效应。

3. 受激喇曼散射 (Stimulated Raman Scattering)

简写作 SRS,是由 Woodbury 等在 1962 年发现的^[4]。当用足够强的巨脉冲激光 ν_0 照射散射介质时,在前向散射中出现频率为 ν_0 和 $\nu_0 \pm n\nu_m$ 的辐射。其中 ν_m 是散射介质分子的一条喇曼线, $n = 1, 2, 3$, 用串激的方法可以达到 $6-7^{[5]}$ 。这一现象叫做受激喇曼散射。其特点是散射具有方向性,呈激光状,在前向散射中有一很小的角分布。斯托克斯散射趋于向中心聚焦,而反斯托克斯散射趋于向外发散。由于其转换效率很高,故能用来产生相干的激光源。这就使得巨脉冲激光在化学上变为可调的。但是,只有当激光功率高于某一阈值时才能出现这一散射,而且散射线中只出现最强的自发喇曼线,故在分子结构诊断上的用途不大。其次,要想得到强的激光状光源,通常要用强的人射光,但入射光的强度不能无限增强,且能引起其他效应,多次散射后的线宽也逐渐增加。

Owyoung^[6] 用功率比脉冲激光低 5—6 个数量级的连续激光作光源,也观测到了受激喇曼效应,专门称为连续波受激喇曼效应 (CWSRS)。这种受激喇曼散射适于观测有发光背景的气体。

4. 倒喇曼效应 (Inverse Raman Scattering)

简写作 IRS,是 Stoicheff 和 Jones 在 1963 年观测到的^[7]。当用一巨脉冲激光 ν_0 和覆盖 $\nu_0 + 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的连续光照射样品时,在连续光中 $\nu_0 + \nu_M$ 各处出现辐射被吸收的现象(并有 ν_0 发射),称为倒喇曼效应。 ν_M 为介质分子喇曼活性频率。这种受激散射的现象无阈值,很灵敏,适合于观测气体的光谱,因为呈激光状,所以收集效率高,并能排除荧光的干扰。光谱选律与一般的喇曼效应相同,故适于研究振动和转动光谱。近年来,倒喇曼效应已经获得相

(下转第 32 页)