

Study on Raman Spectra of Some Carbon Materials*

Feng Wang, Xiaodong Ma, Changjian Dai[#]

School of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin
Email: daicj@126.com

Received: Mar. 5th, 2013; revised: Mar. 15th, 2013; accepted: Mar. 27th, 2013

Copyright © 2013 Feng Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Some carbon materials are experimentally studied by using the laser Raman spectroscopy, such as vegetable oil, cosmetics, engine oil and diesel engine oil. Based on the analysis of the Raman spectra, not only the Raman shift is obtained accurately, but also the understanding of Raman scattering effect is enhanced. The spectral characteristics of these materials, including the Raman activity, relative intensity, the FWHM line width, and the spectral resolution, are discussed. The investigations not only enrich the microscopic information about the materials measured, but also obtain the relevant method of the spectral identification.

Keywords: Raman Spectra; Carbon Materials; Spectral Analysis

部分碳系材料的拉曼光谱研究*

汪峰, 马小东, 戴长建[#]

天津理工大学理学院, 天津
Email: daicj@126.com

收稿日期: 2013年3月5日; 修回日期: 2013年3月15日; 录用日期: 2013年3月27日

摘要: 本文利用激光拉曼光谱技术分别研究了植物油, 化妆品、汽油机油和柴油机油这四类不同的碳系材料的拉曼光谱。通过对其拉曼光谱的分析, 不仅精确测定了其拉曼位移的数值, 还提高了对拉曼散射效应的认识。结合所测的多种碳系材料的光谱结果, 讨论了其拉曼活性、相对强度、谱线线宽和分辨率等光谱特性。本文的研究结果不仅丰富了上述四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; 碳系材料; 光谱分析

1. 引言

拉曼(Raman)光谱是一种基于光散射效应的光谱技术。首先利用一束激光照射被测物质, 使该物质分子的振动能级发生跃迁, 然后探测其分子的散射光谱。由于该技术的光谱原理不同于其它基于光吸收的光谱技术(如: 吸收光谱、光电离光谱和荧光光谱等), 所以已经发展成为研究物质光谱结构和特性的重要手段^[1]。

众所周知, 物质分子在激光的照射下既可产生无

频移的瑞利散射, 也可产生有频移的拉曼散射, 而频移的大小与所用激光的波长无关。所以, 拉曼光谱技术的优势在于其对光源并无波长要求。另外, 其探测灵敏度在 0.1 ppm 到 100 ppm 之间。虽然许多基于光吸收的光谱技术, 如: 激光诱导荧光法和共振双光子电离法也可用于测量物质分子的光谱, 但它们要求被测分子具有很强的红外活性, 或者要求激光器的频率可调。因此, 对于那些具有较强拉曼活性而红外活性又比较弱的物质, 拉曼光谱技术就成了最佳, 甚至是唯一的选择了^[2]。

近年来, 许多新的拉曼光谱技术如: 近红外 - 傅

*项目基金: 国家自然科学基金(项目资助号: 11174218)。

[#]通讯作者。

立叶变换拉曼光谱(NIR-FT Raman), 激光共振拉曼光谱(RRS), 表面增强拉曼光谱(SERS), 和时间分辨拉曼光谱等^[3]都已相继出现。它们彼此互补, 使拉曼光谱技术的使用前景更为广阔, 但是所使用的设备却非常昂贵。

在实际应用中, 拉曼光谱技术具有与红外光谱技术互补的优越性, 由于其信息丰富、简单易行等优点而广泛应用于生物分子、高聚物、半导体、陶瓷、药物、禁违毒品、爆炸物及化工产品的研究中。然而, 日常生活中一些常见的碳系材料(如: 食用油, 日用化妆品, 汽油机油和柴油机油等)的拉曼光谱研究却未见报道。本文通过对实验结果的对比和分析, 不仅讨论了其拉曼活性, 也进一步拓宽了拉曼光谱技术的应用范围。

2. 实验原理和装置

2.1. 实验原理

按照量子理论, 光的散射是光子与分子碰撞的结果, 碰撞时光子可以弹性或非弹性地被分子所散射。在弹性散射中, 如: 瑞利散射, 光子与分子不交换能量, 因而光子的能量和频率不变。在非弹性散射中, 如: 拉曼散射, 光子与分子之间发生了能量交换 $\Delta E = h\Delta\nu$, 从而导致在频率上发生 $\Delta\nu$ 的改变, 称为拉曼位移^[4]。通常可认为该位移与入射光的频率无关, 只与待测物质的分子结构有关。由于每一种物质都有自己的特征拉曼光谱, 包括拉曼谱线的数目、位移和谱带的强度等。这一原理为人们利用拉曼光谱测量技术来认识物质的特性奠定了基础^[5]。

2.2. 实验装置

本实验所用仪器为 LR-III型激光拉曼光谱仪, 它主要由激光器系统、外光路系统、散射光产生系统和信号采集系统构成。半导体激光器的输出波长为 532.80 nm, 扫描波长 300~800 nm。其工作原理如图 1 所示。

由图 1 可见, 入射激光照射到样品上并发生散射, 这些具有不同波长的散射光经光学聚焦系统聚焦后进入单色仪入射狭缝。经光栅分光后, 由光电倍增管(PMT)将光信号转换并放大成电信号, 经过模数(A/D)转换后的数字信号通过配套软件采集到计算机中, 便于储存或输出相应的光谱图像。

由于瑞利散射的信号强度远大于拉曼散射信号, 所以在实验中必须采用一个凹陷滤波器来降低瑞利

散射峰的强度, 从而增强拉曼散射峰的相对强度, 以便能在同一量程内展示两者。实验中, 需对凹陷滤波器的角度进行精细调节, 通过反复优化使其达到最佳效果。实际上这一步骤也成为了本实验的难点之一。通常需要先旋转其方位角, 使其基准线处于水平方向; 然后调控其张角 θ , 使其在 $30^\circ \sim 50^\circ$ 之间反复优化, 直至寻找到那个能使瑞利散射峰最弱, 而拉曼散射峰相对最强的位置。

3. 实验结果及讨论

本实验首先对一些拉曼光谱已知的材料(如: 乙醇、甲醇、乙醚、乙二醇和乙酸乙酯等)进行了测量, 以便对所使用的激光拉曼光谱仪的状态、相关的光路和光学元件进行调整和优化。同时, 也利用这些机会对采集数据的相关软、硬件等进行了测试和检验。图 2 展示了使用该光谱仪所测得的 CCl_4 溶液的拉曼光谱图。

由图 2 可知: 处于图中央强度最大的峰为瑞利散射峰, 其对应波长为 532.80 nm。它与入射激光的波长相等, 表明它属于弹性散射。另一方面, 在瑞利散射峰的两侧, 对称分布着两组拉曼散射峰, 它们都相对于入射激光的波长发生了移动。经过反复测量和确认, 上述三对拉曼散射峰的波长位移值依次为 6.20

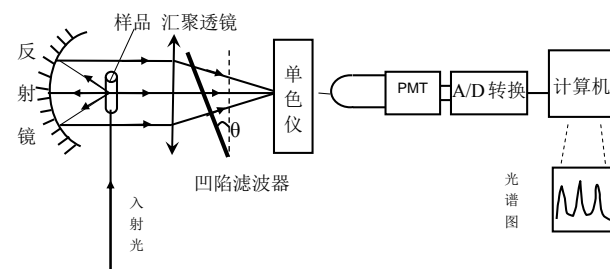


Figure 1. Schematic diagram of experiments
图 1. 实验原理图

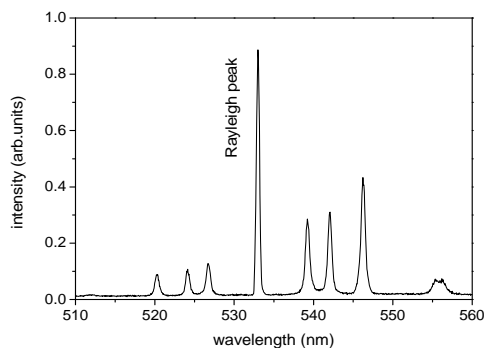


Figure 2. The Raman spectrum of carbon tetrachloride
图 2. CCl_4 的拉曼光谱图

nm、9.00 nm 和 13.00 nm。显然，上述测量结果和众所周知的 CCl_4 材料的标准拉曼光谱完全一致，从而表明本实验的条件和设备所处状态以及所得到的实验结果都是正常的、可靠的。

在优化设备的状态、实验方法以及光路调整的基础上，便进入了正式实验阶段。为了能够系统地了解碳系材料的光谱特性，本文有针对性地选择了四种不同类别的碳系材料作为开展研究的对象。换言之，本文对包括日用化妆品、食用油、汽油机油和柴油机油这四类碳系材料的多种样品进行了拉曼光谱的测量分析。

对于日用化妆品类，本文分别测量了啫喱水、洗发露、沐浴露和大宝 SOD 蜜等物质的拉曼光谱。作为举例，图 3 展示了啫喱水的拉曼光谱，其中横轴为波长，纵轴为瑞利散射峰和拉曼散射峰的相对强度。其中，利用前述的凹陷滤波器对瑞利散射峰进行了大幅度地衰减，以便能够最大限度地突显拉曼散射峰的细节。显然，啫喱水的拉曼散射峰与前述的 CCl_4 溶液的拉曼光谱有了显著的区别。

由图 3 可知，啫喱水的拉曼光谱图像呈现出了一个显著的特征：除了一个很宽的包络之外，还有一个波长为 537.80 nm，波长位移为 5.00 nm 的尖峰。根据分子和原子光谱的特征，可以推测：那个很宽的拉曼散射包络显示了分子的带状光谱的特征，而那个很尖锐的拉曼散射峰则体现了啫喱水中的原子的分立光谱特征。

实验过程中发现在其他条件不变的情况下，随着激光照射啫喱水时间的增加，其拉曼光谱的强度有增大的趋势。这表明入射激光对啫喱水所含物质的结构和性质会产生某种影响。另外，实验还发现其他几种日用化妆品的拉曼光谱图像也可以得到，但其拉曼散射的信号非常弱，难以进行深入的光谱分析，这可归咎于其透明度不足或拉曼活性太低。

随后，本实验对调和油、芝麻油、芥末油以及调和香麻油等食用油类物质进行了拉曼光谱的测量。作为举例，图 4 展示了调和油的拉曼光谱图，可清晰地看出拉曼强度与拉曼频移的关系。

在调和油的拉曼光谱中，除了一个很宽的包络之外，还能够清晰的观测到几个强度和宽度各不相同的窄峰，其对应的波长和拉曼位移如表 1 所示。

由表 1 可知：上述五个拉曼散射峰的波长都处于

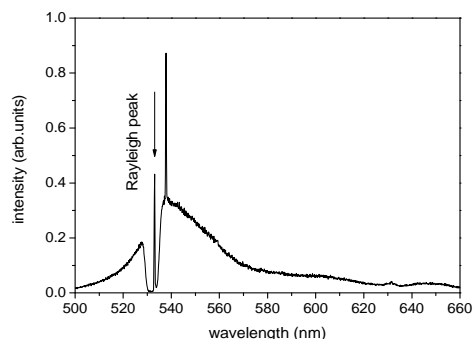


Figure 3. The Raman spectrum of gel water
图 3. 啫喱水的拉曼光谱图

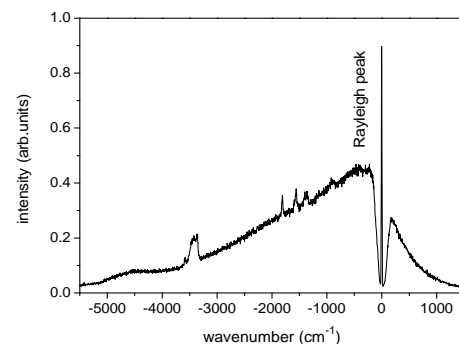


Figure 4. The Raman shift of blending oil
图 4. 调和油的拉曼频移图

Table 1. The observed results of Raman spectra of blending oil
表 1. 调和油的拉曼光谱测量结果

序号	波长 λ (nm)	波长移动 $\Delta\lambda$ (nm)	拉曼频移 $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
1	565.00	32.20	1134.29
2	572.40	39.60	1394.98
3	576.80	44.00	1549.97
4	584.20	51.40	1810.65
5	628.20	95.40	3360.62

565 nm~628 nm 之间，对应的拉曼频移介于 1134~3361 cm^{-1} 之间，的确符合碳系材料的 Raman 光谱特征。

另外，本实验也对其它几种食用油的拉曼光谱进行了测量。结果表明：各种食用油的拉曼光谱都包含一个很宽的包络，而且其光谱结构也大致相同。这表明：不同种类的食用油所含的主要化学成分基本相同，只是相对含量有所不同。本实验的数据显示：食用油的拉曼散射光谱的结构比较复杂，尖锐的拉曼散射峰的数目也较多，而且其相对强度也会有变化。该结果说明：一方面，其化学成分比化妆品要复杂一些；另一方面，人们可根据这些尖锐的拉曼散射峰的数目和相对强度等信息确定对食品油的质量检测标准，或

作为对其成分进行鉴定的依据。

最后，本实验还对长城牌、黄壳牌汽油机油和 Mobil 柴油机油(橙红色)等车用机油进行了拉曼光谱的测量。作为举例，图 5 展示了本实验所测量得 Mobil 柴油机油的拉曼光谱结果。由图可知：其拉曼光谱非常特别，除了一个很宽的包络之外，几乎未观察到任何尖锐的散射峰。该包络虽然也呈现出非对称的线形，但是远比化妆品和食用油的包络更接近于对称。另外，其半高宽(FWHM)约为 50 nm，与食用油的大致相当，但远比化妆品的要宽。其次，该包络的峰值位于 605 nm 附近。这说明：由于该柴油机油的散射，入射激光的波长发生了显著的位移，它比图 3 和 4 所展示的位移都要大很多。

需要说明的是，该包络从黄橙色开始覆盖了大部分红光波段，该波段基本与该机油的颜色相吻合(橙红色)。该实验结果表明：被测物质的颜色除了主要来源于反射过程之外，也有部分来源于散射过程。这种推测也与拉曼本人在探究海水颜色时曾经得出海水的颜色部分来自海水本身的散射的结论吻合^[6]。

实际上，本实验也对另外两种机油(长城牌和黄壳牌汽油机油)进行了拉曼光谱的测量。虽然，其拉曼光谱中也有一个很宽的包络，但其强度却相对较弱。为了便于对所研究的部分碳系材料的拉曼光谱进行比较，本文根据实验结果对其拉曼光谱进行了分析，并列出了其主要区别和共同特点，如表 2 所示。

除此之外，本实验还尝试对其它含碳的生物材料，如：蝉、鱼鳞、海带、鹿茸等动、植物进行了拉曼光谱的测量。结果表明：这些物质的拉曼效应并不明显，甚至在本仪器的量程内未观察到任何拉曼光谱。据此，我们推测其成因是：1) 对入射光的波长而言，上述物质均属于非透明体，发生在其表面上的弹性散射远强于非弹性散射，导致拉曼散射信号非常弱。2) 其拉曼活性很低，也许可采用红外吸收光谱对其进行研究。

4. 结论

本文系统研究了多种不同类别材料的拉曼光谱特性。通过展示啫喱水、食用油和车用机油等材料的拉曼光谱，分析和讨论了它们的拉曼散射峰的拉曼位移和拉曼活性等特性。通过对被测物质的拉曼光谱进行比较，发现这些碳系物质即具有一些共性，比如：

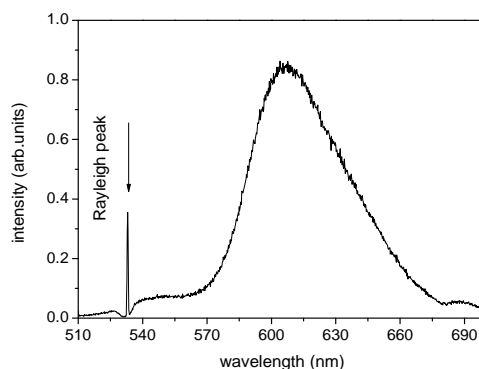


Figure 5. The Raman spectrum of Mobil diesel engine
图 5. Mobil 柴油机油的拉曼光谱图

Table 2. Comparison of Raman spectra of carbon materials
表 2. 四种碳系材料的拉曼光谱对比

样品种类	区别	共性
化妆品	包络无明显对称性，个别物质有特征峰。	组成物质的成分多为大分子有机物，所测拉曼光谱表现为一个大的包络，显示了分子的带状光谱的特征。
食用油	包络对称性不明显，且都有特征峰。	
柴油机油	包络呈现明显的对称性，但没有突出的峰值。	
汽油机油	包络对称性不明显，无明显特征峰。	

都有一个很宽的包络，也具有明显的差异，如：其包络的线形从基本对称到完全不对称；其宽度也从 20 nm 到 50 nm 不等；所具有的尖锐散射峰的数目和相对强度也有明显不同。

另外，实验表明：拉曼光谱的强度与激光照射的时间长短有某些关联；对那些透明度稍差的物质，不宜用拉曼光谱进行测量；被测物质的颜色除了主要来源于反射过程之外，也可能部分来源于散射过程。

总之，本文通过系统研究了多种碳系材料的微观信息，不仅提高了对其光谱特性的认识，还展现了拉曼光谱技术的优越性和广泛适用性。

参考文献 (References)

- [1] I. Lewis, G. Howell and M. Edwards. Handbook of Raman spectroscopy. Raton: Chemical Rubber and Composites, 2001.
- [2] R. McCreery. Raman spectroscopy for chemical analysis. New York: Wiley Interscience, 2007.
- [3] M. D. Fayer. Ultrafast infrared and Raman spectroscopy. Raton: Chemical Rubber and Composites, 2001.
- [4] G. Marowsky, V. V. Smirnov, Eds. Coherent Raman spectroscopy. Berlin, Heidelberg: Springer, 1992.
- [5] G. Eckardt. Selection of Raman laser materials. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1966, 2(1): 1-8.
- [6] 张树霖. 拉曼光谱学与低维纳米半导体[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 第一章, 12-13.