

拉曼光谱的 分析与应用

Raman Spectroscopy Analysis and Application

杨序纲 吴琪琳 著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

拉曼光谱的分析与应用

RAMAN SPECTROSCOPY Analysis and Application

杨序纲

吴琪琳

著



国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

拉曼光谱的分析与应用/杨序纲,吴琪琳著.—北京:
国防工业出版社,2008.11

ISBN 978-7-118-05772-0

I.拉... II.①杨...②吴... III.拉曼光谱法-研究
IV.0657.37

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第078042号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 10 $\frac{1}{4}$ 字数 257千字

2008年11月第1版第1次印刷 印数1—2500册 定价38.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革

开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金

评审委员会

国防科技图书出版基金 第五届评审委员会组成人员

主任委员 刘成海

副主任委员 王峰 张涵信 程洪彬

秘书长 程洪彬

副秘书长 彭华良 蔡镛

委员 于景元 王小谟 甘茂治 刘世参
(按姓氏笔画排序)

李德毅 杨星豪 吴有生 何新贵

佟玉民 宋家树 张立同 张鸿元

陈冀胜 周一宇 赵凤起 侯正明

常显奇 崔尔杰 韩祖南 傅惠民

舒长胜

本书主审委员 刘世参

前 言

拉曼散射效应是早在 70 多年前就发现的物理现象。拉曼光谱术是一种非破坏性测试技术,几乎无需试样准备,用少量试样就能获得足够强的信号,适用于物质的各种物理态。过去 10 多年来,由于激光技术、弱信号检测技术、计算机应用和仪器学本身的快速发展,拉曼光谱学的应用获得了突破性进展。其应用范围已不再主要局限于物理学和化学领域的理论研究,而以很快的速度从各个学科分支拓展到材料、化工、生物医学、环保、考古、地质以至商业贸易和刑事司法等广泛的应用技术领域。其仪器设备已经开始从主要为资深研究人员使用的实验室仪器扩展到工业生产线的监控装置。国内外有关这一课题发表的论文和专题评论显著增多。一类是关于光谱学本身的,另一类是关于拉曼光谱术在各学科领域的应用。本书著者确信,有为数众多的应用技术领域的读者希望系统了解拉曼光谱在自己从事的学科领域里能解决什么类型的问题和解决问题的主要技术。本书正是试图满足这部分读者的需求。同时,著者也希望对专业光谱工作者有参考价值。

本书主要内容涉及拉曼光谱在一些技术学科领域的应用和相关光谱分析。第 1 章和第 2 章扼要叙述了拉曼散射基本原理、仪器学以及技术的最新进展。第 3 章为聚合物拉曼光谱的分析及其应用,着重于近年来迅速发展的领域,例如成分和结构的拉曼象以及远距离在线测试等。第 4 章有关拉曼光谱在复合材料微观力学中的应用是本书的重点内容,这是近 10 多年发展起来的十分活跃的学科领域,主要内容取材于本书著者在英国曼彻斯特材料科学中心的研究成果。第 5 章涉及碳、半导体和其它无机物。对于一些新发现的物质,例如纳米碳管和球碳,拉曼光谱术是最重要的研

究工具之一,往往能获得其它任何测试方法所不能得到的资料。第6章是拉曼光谱在生物医学和药理学领域的应用,并探讨了拉曼光谱作为医学诊断工具的进展。本章由杨潇医师(Dr Xiao Yang, Children's Hospital of Philadelphia PA USA)撰写初稿。

本书内容力求新颖,取材着重于近10年来的前沿研究和最新应用成果。著者也努力使本书清晰易懂且生动有趣。力求阐述清楚在所讨论的各学科领域中拉曼光谱能解决什么样的问题和解决问题的主要手段。文中列举了应用实例,试图据此阐明应用拉曼光谱研究有关问题的程序,力求本书能对即便在拉曼光谱领域所知不多的读者也具有好的参考价值。

当然,没有一种测试手段是万能的,因此本书也指出了拉曼光谱的局限性,并同时给出了可供选择的其它测试方法。

本书涉及的学科领域较为广泛,著者学识有限,书中难免存在失误之处,著者在此预先感谢来自读者的批评指正。

著者深切感谢国防科技图书出版基金和程邦仁先生对本书得以出版给予的支持。

目 录

第 1 章 应用拉曼光谱学基础	1
1.1 拉曼光谱和拉曼光谱术	1
1.2 拉曼效应及其经典理论	3
1.2.1 拉曼效应	3
1.2.2 光散射	5
1.3 拉曼散射的偏振	7
1.4 拉曼峰的强度	9
1.5 振动频率和转动频率	11
1.6 温度和压力对拉曼峰的影响	13
1.7 定量分析和定性分析	16
1.7.1 定量分析	16
1.7.2 定性分析	18
1.8 拉曼光谱的噪声及其减除方法	19
1.8.1 发射噪声	20
1.8.2 荧光和磷光	20
1.8.3 黑体辐射	23
1.8.4 其它背景光	25
1.9 增强拉曼光谱术	26
1.9.1 表面增强拉曼光谱术(SERS)	26
1.9.2 共振增强拉曼光谱术(RRS)	29
参考文献	30

第2章 拉曼光谱仪器学	32
2.1 概述	32
2.2 拉曼光谱仪	33
2.2.1 滤光器型拉曼光谱仪	33
2.2.2 分光仪型拉曼光谱仪	34
2.2.3 迈克尔逊干涉仪型拉曼光谱仪	36
2.3 拉曼探针——显微拉曼光谱术	38
2.3.1 横向分辨率——显微镜系统	38
2.3.2 轴向分辨率——共焦显微拉曼光谱术	39
2.3.3 成像拉曼光谱术	41
2.4 拉曼探针——纤维光学拉曼光谱术	42
2.4.1 不成像纤维光学探针	42
2.4.2 聚焦纤维光学探针	44
2.4.3 不成像探针和聚焦探针的适用场合	46
2.5 激光器	46
2.6 探测器	49
2.7 试样准备和安置	51
参考文献	53
第3章 聚合物的拉曼光谱及其应用	54
3.1 概述	54
3.2 聚合物的拉曼光谱鉴别	55
3.2.1 参照光谱法	56
3.2.2 光谱剥离法	58
3.2.3 拉曼光谱与红外光谱的联合应用	60
3.3 聚合物成分的定量分析	61
3.4 聚合物的分子结构	65

3.5	聚合物的结晶结构	68
3.5.1	与聚合物结晶态相关的拉曼峰	69
3.5.2	PET 纤维结晶度的测定	70
3.5.3	全同立构聚丙烯(iPP)结晶度的定量 测定	71
3.6	聚合物的取向结构	75
3.7	共混聚合物的相结构	78
3.8	聚合反应动力学	84
3.9	聚合物加工的在线测试	91
3.9.1	固态聚合物	91
3.9.2	熔融态聚合物	92
3.9.3	在线测试的困难和解决方法	94
3.10	聚合物形变的拉曼光谱行为	99
	参考文献	103
第4章	复合材料微观力学的拉曼光谱分析	107
4.1	复合材料界面微观力学的主要实验方法	107
4.1.1	单纤维拉出(pull-out)试验	108
4.1.2	微滴结合(micro-bonding)拉出试验	109
4.1.3	单纤维断裂(fragmentation)试验	111
4.1.4	纤维压出(push-out or push-in) 试验	112
4.1.5	四支点弯曲试验	113
4.2	陶瓷纤维的微观结构和形变微观力学	114
4.2.1	碳化硅纤维	114
4.2.2	氧化铝—氧化锆纤维	118
4.2.3	纯氧化铝纤维	120
4.3	高性能合成纤维的形变微观力学	120

4.3.1	PPTA 纤维	120
4.3.2	PBO 纤维	122
4.3.3	UHMWPE 纤维	125
4.3.4	高性能合成纤维分子形变的共性	129
4.4	碳纤维的形变微观力学	129
4.5	陶瓷纤维增强复合材料的界面行为	132
4.5.1	碳化硅纤维/玻璃复合材料的单纤维拉出 试验	132
4.5.2	压负荷下的 SiC/SiC 复合材料	138
4.5.3	陶瓷基复合材料界面微观结构的拉曼 测定	141
4.6	高性能合成纤维增强复合材料的界面行为	144
4.6.1	单纤维断裂试验	145
4.6.2	单纤维拉出试验	149
4.6.3	微滴结合拉出试验	152
4.7	碳纤维增强复合材料的界面行为	153
4.7.1	碳纤维/聚合物复合材料	153
4.7.2	碳纤维/碳(C/C)复合材料	160
4.8	高模量天然纤维的形变微观力学	161
4.8.1	高模量纤维素纤维	162
4.8.2	蜘蛛网丝纤维	165
4.9	复合材料的残余应变/应力	170
4.9.1	玻璃基复合材料	171
4.9.2	金属基复合材料	175
4.9.3	陶瓷基复合材料和陶瓷材料	176
4.9.4	Al-Si 共晶体	182
4.10	荧光光谱术——基本原理和 R 线的性质	184
4.11	荧光光谱术——纤维增强复合材料中的应用	190

4.11.1	陶瓷纤维/玻璃复合材料的热残余应变和 界面行为	190
4.11.2	玻璃基复合材料的四点弯曲试验	197
4.11.3	金属基复合材料的纤维压出试验	201
4.11.4	聚合物基复合材料的纤维断裂试验	204
	参考文献	204
第5章	碳、矿物质和半导体的拉曼光谱	210
5.1	石墨类碳和无定形碳	211
5.1.1	石墨类碳和无定形碳的拉曼光谱	211
5.1.2	碳纤维的拉曼光谱	214
5.1.3	碳纤维和碳/碳复合材料的微观结构	217
5.1.4	石墨插层碳化合物	220
5.2	金刚石类碳	220
5.2.1	单晶金刚石	221
5.2.2	微米晶金刚石	221
5.2.3	纳米晶金刚石	223
5.2.4	金刚石型碳氢化合物	224
5.3	球碳	225
5.4	碳纳米管	225
5.4.1	碳纳米管的拉曼光谱	225
5.4.2	碳纳米管形变的拉曼光谱行为	229
5.4.3	碳纳米管/聚合物复合材料	234
5.4.4	碳纳米管取向的拉曼测定	239
5.5	矿物质的拉曼光谱鉴别	244
5.5.1	宝石	244
5.5.2	珍珠	246
5.6	半导体的拉曼光谱表征	250

5.6.1	半导体材料的成分	250
5.6.2	结晶结构和晶体取向	252
5.6.3	界面和界相结构	255
5.6.4	局部温度的检测	258
5.6.5	应力和应变	260
	参考文献	263
第6章	拉曼光谱在生物医学和药物学中的应用	267
6.1	拉曼光谱的生物医学应用概述	267
6.2	基本生物体组成物的拉曼光谱特性	269
6.2.1	核酸	269
6.2.2	多肽和蛋白质	271
6.2.3	类脂和生物膜	273
6.3	拉曼光谱的生物医学应用	274
6.3.1	血管学	274
6.3.2	结石	277
6.3.3	骨科学和牙科学	279
6.3.4	眼科学	285
6.3.5	病理学	287
6.4	拉曼光谱的药物学应用概述	291
6.5	拉曼光谱的药物学应用实例	293
6.5.1	药物原材料和成品药物的鉴别	293
6.5.2	药物物质的分子结构和聚集态结构	297
6.5.3	药物的反应动力学监测	298
6.5.4	药物成分和结构分布的拉曼成像	300
6.6	拉曼光谱的生物医学和药物学应用前景	302
	参考文献	303

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Raman spectrum and Raman spectroscopy	1
1.2 Raman effect and its classic theory	3
1.2.1 Raman effect	3
1.2.2 Light scattering	5
1.3 Polarization of Raman scattering	7
1.4 Intensity of Raman bands	9
1.5 Vibrational and rotational frequencies	11
1.6 Effect of temperature and pressure on Raman spectra	13
1.7 Quantitative and qualitative analysis	16
1.7.1 Quantitative analysis	16
1.7.2 Qualitative analysis	18
1.8 Noise in Raman spectra	19
1.8.1 Shot noise	20
1.8.2 Fluorescence and phosphorescence	20
1.8.3 Blackbody radiation	23
1.8.4 Other background light	25
1.9 Enhanced Raman spectroscopy	26
1.9.1 Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)	26
1.9.2 Resonance enhanced Raman spectroscopy	

	(RRS)	29
	Reference	30
Chapter 2	Instrumentation	32
2.1	Introduction	32
2.2	Raman spectrographs	33
2.2.1	Filter – type instrument	33
2.2.2	Spectrometer – type instrument	34
2.2.3	Interferometer – type instrument	36
2.3	Raman probe—micro – Raman spectroscopy	38
2.3.1	Transverse solution	38
2.3.2	Axial solution	39
2.3.3	Imaging Raman spectroscopy	41
2.4	Raman probe—Fiber – optic Raman spectroscopy	42
2.4.1	Non – imaging Raman probe	42
2.4.2	Focused Raman probe	44
2.4.3	Applicable field of non – imaging and focused probe	46
2.5	Lasers	46
2.6	Detectors	49
2.7	Sample preparation	51
	Reference	53
Chapter 3	Application of Raman spectroscopy to Polymer	54
3.1	Introduction	54
3.2	Identification of polymer	55
3.2.1	Reference spectrum	56
3.2.2	Spectral stripping	58

3.2.3	Joint application of IR and Raman spectroscopy	60
3.3	Quantitative measurement of polymer composition	61
3.4	Molecular structure of polymer	65
3.5	Crystallinity of polymer	68
3.5.1	Raman bands related to polymer crystallinity	69
3.5.2	Crystallinity measurement of PET fibers	70
3.5.3	Quantitative measurement of ipp crystallinity	71
3.6	Molecular orientation of polymer	75
3.7	Phase structure of polymer	78
3.8	Reaction kinetics of polymerization	84
3.9	In - line measurement of polymer processing	91
3.9.1	Solid - state polymer	91
3.9.2	Fused state polymer	92
3.9.3	Difficult of in - line measurement	94
3.10	Raman spectrum behavior of deformed polymer	99
	Reference	103
Chapter 4	Raman spectroscopy for composite micromechanics	107
4.1	Brief of experimental for interface micromechanics of composites	107
4.1.1	Single fiber pull - out test	108
4.1.2	Microbonding test	109