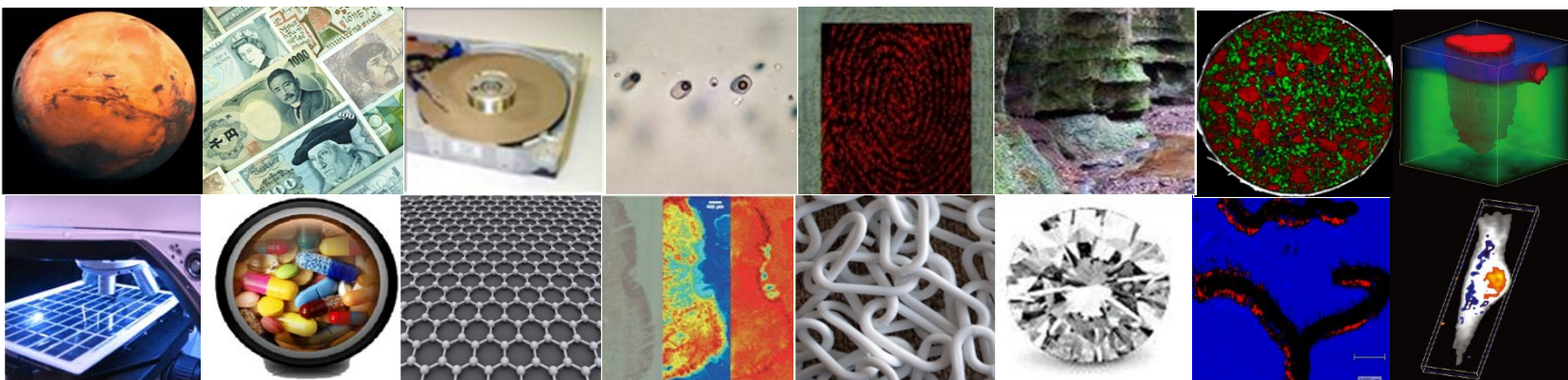


雷尼绍拉曼光谱技术及其应用进展

王志芳 应用工程师

Renishaw Raman事业部



- 拉曼光谱的原理与发展
- 拉曼光谱与其他光谱技术的区别与联系
- 拉曼光谱技术的发展
- 拉曼光谱在各个领域的应用
- 拉曼光谱测试经验的分享



Renishaw公司

Renishaw plc - Wotton-under-Edge, Gloucestershire, UK



Renishaw公司简介——应用创新

不断创新的Renishaw:

- **1973**年发明了全球首个接触式触发测头
—成功解决了协和飞机喷气发动机燃油管的测量难题
- 受专利保护的创新技术促进公司持续发展
- **1983**年伦敦证交所上市
- **1992**年Renishaw与Leeds Univ. 首创现代激光共焦显微拉曼光谱仪



David McMurtry爵士
董事长兼首席执行官

Renishaw公司—— 全球业务

子公司

- 美国 (1981)
- 爱尔兰 (1981)
- 日本 (1982)
- 德国 (1986)
- 法国 (1988)
- 意大利 (1989)
- 西班牙 (1991)
- 瑞士 (1991)
- 香港 (1993)
- 巴西 (1996)
- 韩国 (1999)
- 印度 (2000)
- 比利时 (2000)
- 澳大利亚 (2001)
- 荷兰 (2001)
- 斯洛维尼亚 (2001)
- 捷克 (2002)
- 波兰 (2002)
- 俄罗斯 (2002)
- 奥地利 (2002)
- 瑞典 (2003)
- 加拿大 (2003)
- 以色列 (2003)

办事处

- 新加坡 (1994)
- 中国 (北京) (1994)
- 印度尼西亚 (1995)
- 台中 (2000)



2005年 雷尼绍（上海）贸易有限公司

Our expertise – Industrial metrology



CMM probe systems



Machine tool probe systems



Styli for touch probes



Machine calibration



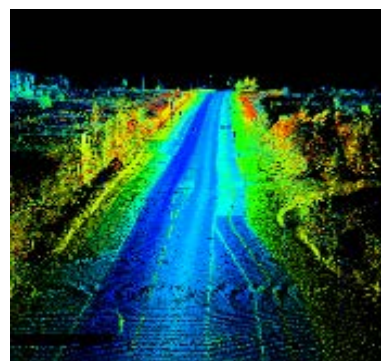
Fixtures



Versatile gauging



Position encoders



Spatial laser measurement



Additive manufacturing

Our expertise – Healthcare



**Stereotactic
neurological
systems**



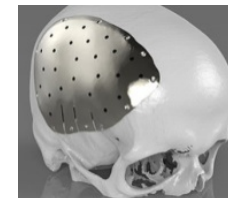
**Dental
CAD/CAM**



**Raman
spectroscopy**



Diagnostics



原理与发展

拉曼光谱的发现



- **1928年**，印度物理学家**C. V. Raman**在研究苯的光散射时发现，在散射光中除了有与入射光频率相同的谱线外，还有与入射光频率发生位移且强度极弱的谱线。后者即为**拉曼效应**。
- **C. V. Raman**于**1930年**荣获诺贝尔物理学奖。



拉曼散射效应的进展

- **1928年**，印度物理学家拉曼（C.V.Raman）**首次**发现曼散射效应，荣获**1930年**的诺贝尔物理学奖。
- **1928-1940年**，**拉曼光谱成为研究分子结构的分析手段**。因为拉曼光谱喇曼频率及强度、偏振等标志着散射物质的性质。从这些资料可以导出物质结构及物质组成成分的知识。这就是喇曼光谱具有广泛应用的原因。
- **1940-1960年**，拉曼光谱的地位一落千丈。主要是因为拉曼效应太弱（约为入射光强的 10^{-6} ），并要求被测样品的体积必须足够大、无色、无尘埃、无荧光等。**40年代中期**，**红外技术**的进步和商品化更使拉曼光谱的应用一度衰落。
- **1960年以后**，**激光技术的发展使拉曼技术得以复兴**。由于激光束的高亮度、方向性和偏振性等优点，成为拉曼光谱的理想光源。
- 随探测技术的改进和对被测样品要求的降低，目前在物理、化学、医药、工业等各个领域拉曼光谱得到了广泛的应用，越来越受研究者的重视。



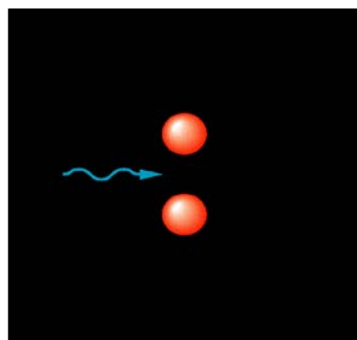
拉曼光谱仪的发展简史

- 70~80年代后才出现商品化的**三光栅拉曼光谱仪**，需要较大的激光功率，消耗大、灵敏度差、难于调节，多用在基础的拉曼原理的物理研究上。
- 1993年**全球第一个推出商品化的新型拉曼光谱仪**，开创了拉曼光谱仪实验室应用的新时代，获得多项专利。
- 2003年**全球第一个推出功能最全、自动化程度最高的新一代拉曼光谱仪**，加速了拉曼光谱仪在大多数常规实验室的应用；
- 2002-2003年全球首先推出与其他类型仪器的**联用（原位检测）**，开创了现代拉曼光谱仪应用的新领域，已实现与以下仪器联用的商品化：
 - 拉曼 – 扫描电子显微镜(Raman-SEM)；
 - 拉曼 – 原子力/近场光学显微镜(Raman-AFM / NSOM)；
 - 拉曼 – 激光扫描共焦显微镜(Raman-CLSM)；
 - 拉曼 – X射线衍射（Raman-XRD）；
 - 。。。



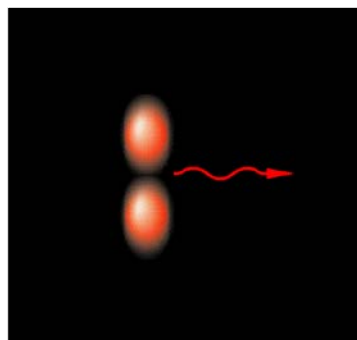
Raman光谱的原理——拉曼光谱产生

拉曼光谱是用于研究物质内分子振动和转动的光谱技术

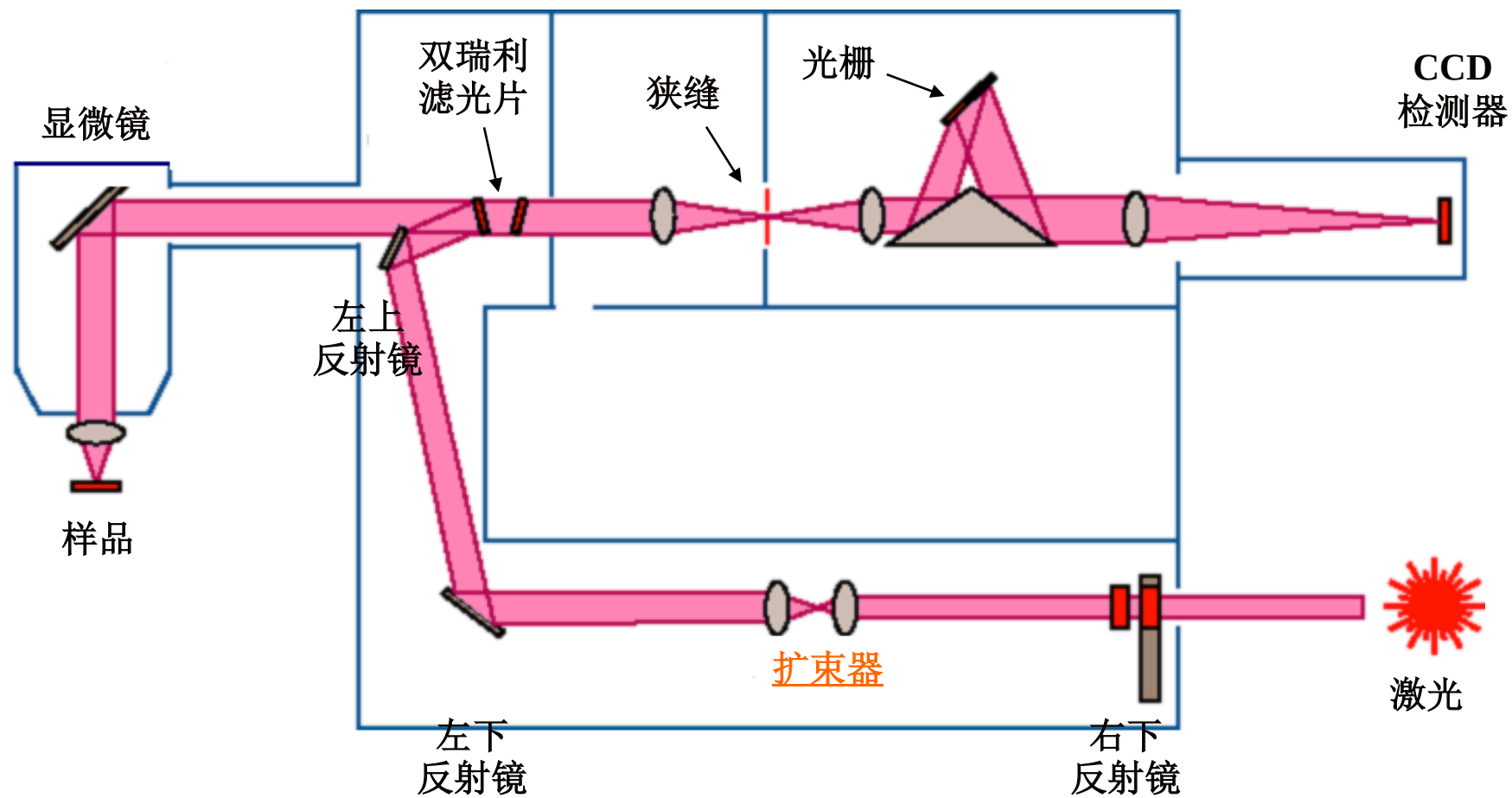


激发光照射到样品上，发生散射

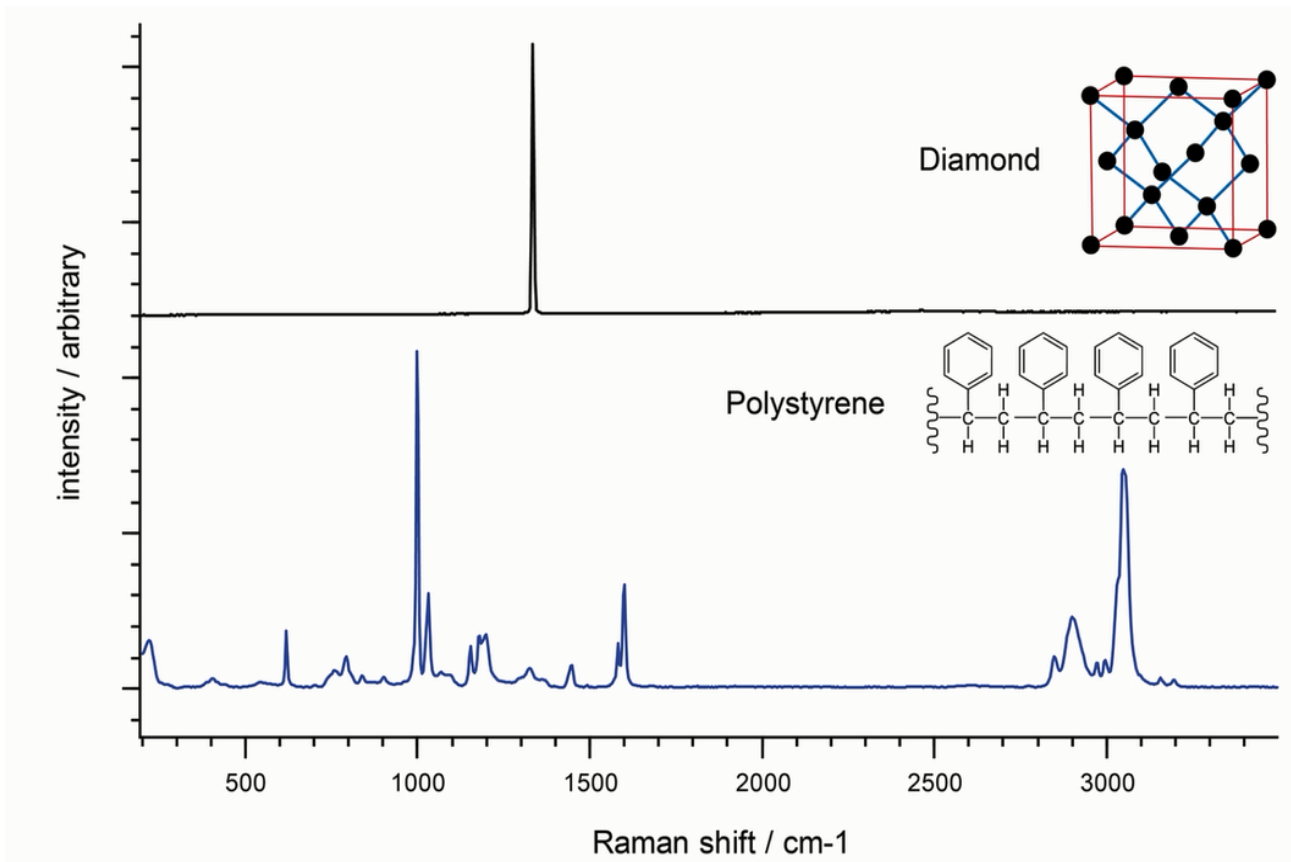
- 弹性散射，频率不变，为瑞利散射
- 非弹性散射，频率变化，为拉曼散射（与分子发生能量交换）



Renishaw inVia系统光路图



拉曼光谱

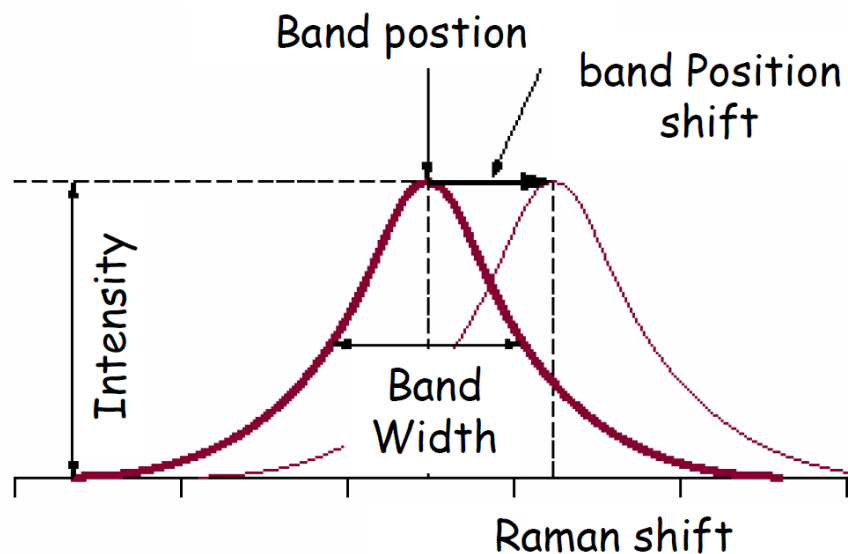


物质分子的振动和转动光谱 — 物质的指纹性



拉曼光谱给出的信息

拉曼光谱是用于研究物质内分子振动和转动的光谱技术



➤ 峰位→晶体结构 / 类型

化学成分

↓
变化→应力（拉力 / 压力）

相变

➤ 峰强→量（例如，浓度）

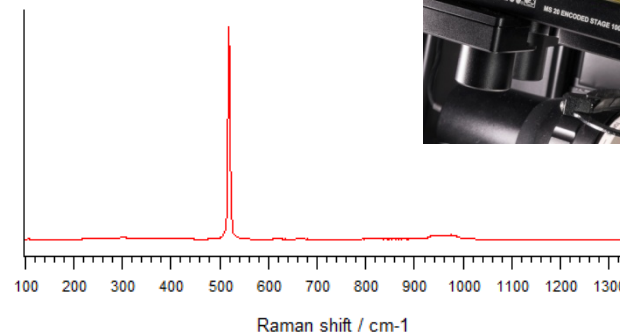
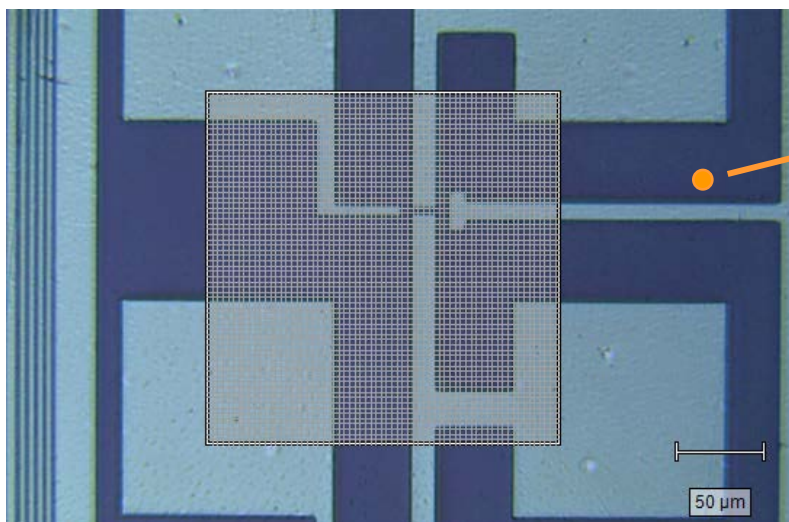
晶体取向

➤ 峰宽→晶体质量

➤ 原位→化学结构随环境的变化

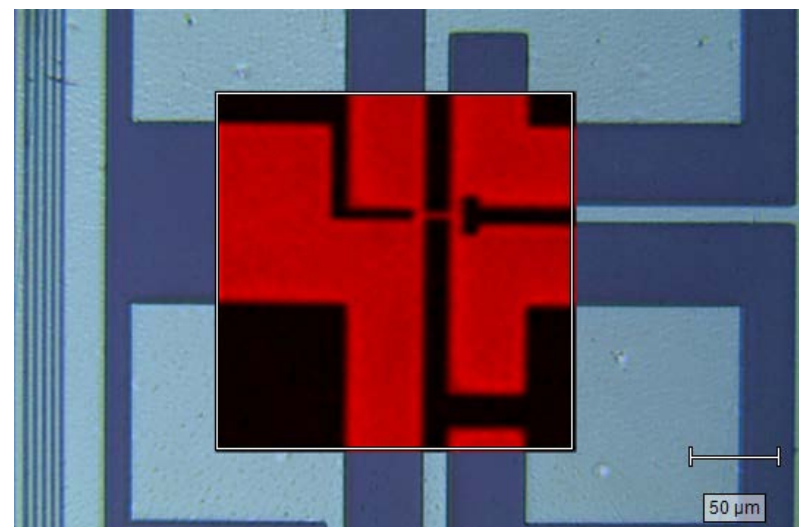
➤

拉曼成像

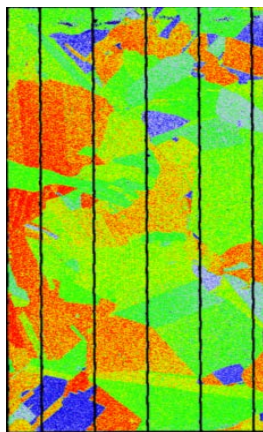
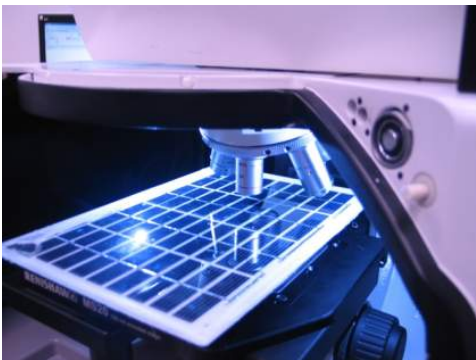


拉曼成像

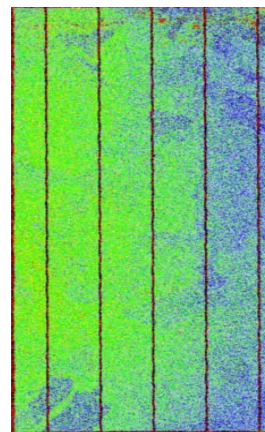
白光成像



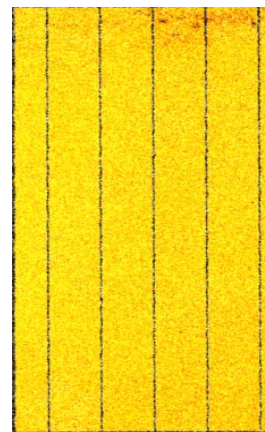
拉曼成像给出的信息



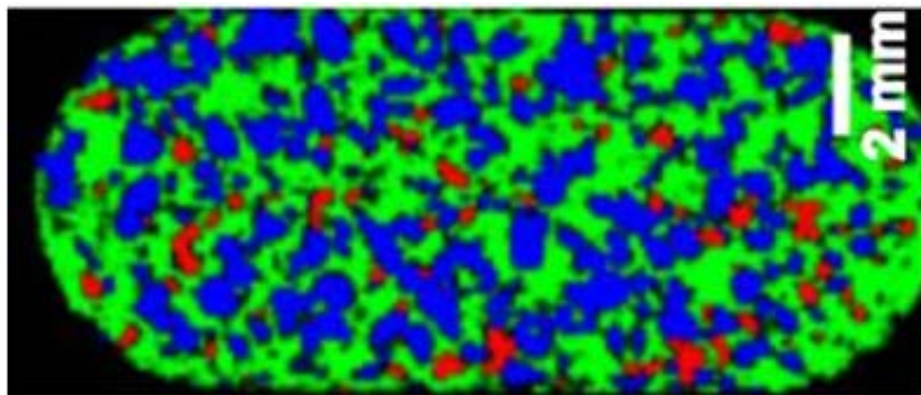
晶粒取向



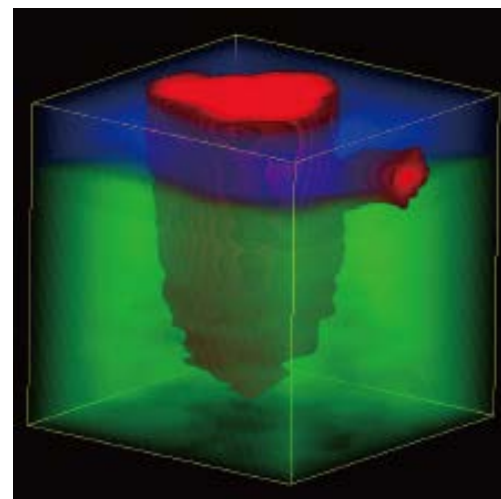
应力分布



质量



成分分布



3D

拉曼光谱的优势

拉曼光谱技术：

- 无需制样；
- 无需标记；
- 对样品无接触，无损伤。

样品：

- 固体、气体、液体；
- 微量样品（显微拉曼）
- 能适合黑色和含水样品；

拉曼测试：

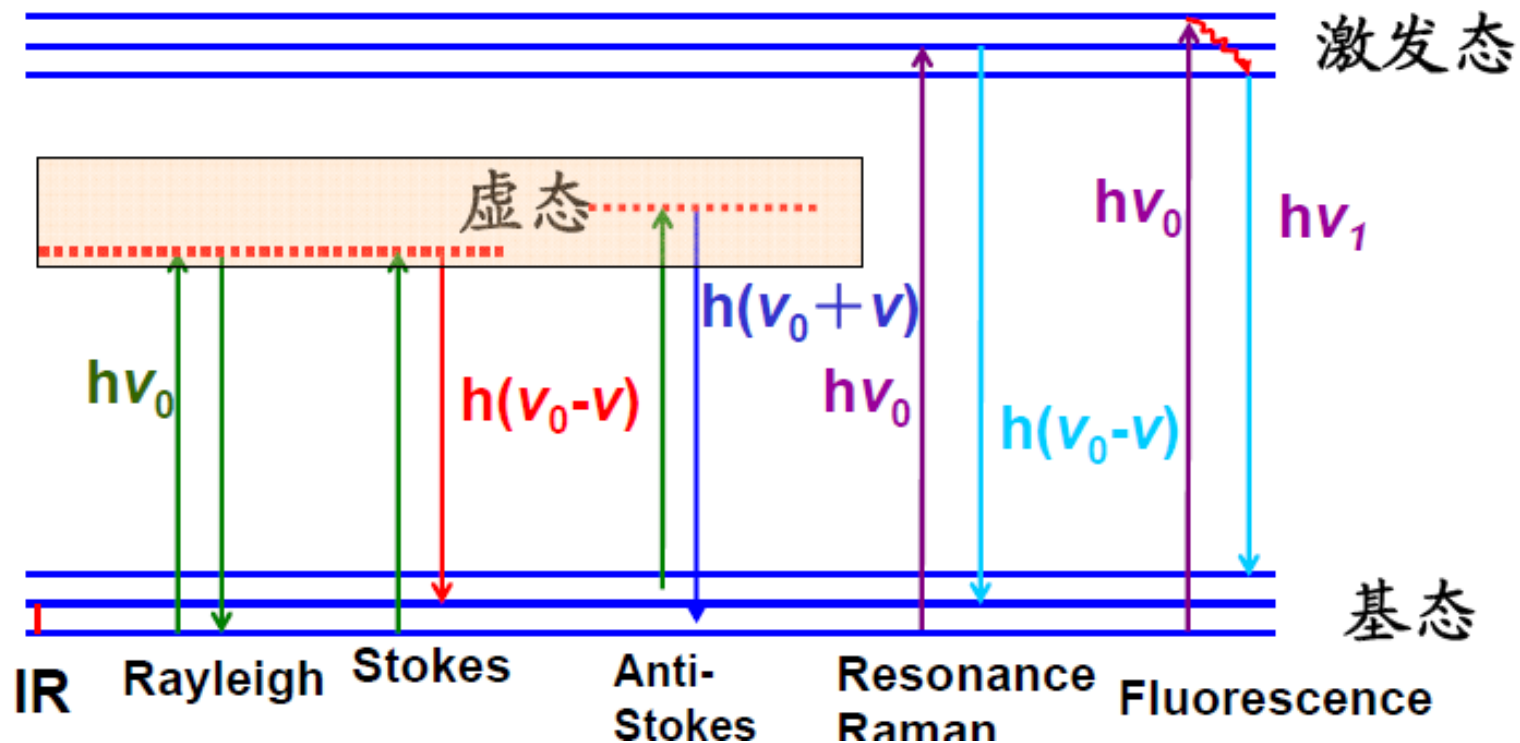
- 高、低温环境下测量；
- 高压条件下测量；
- 原位反应过程中测试。

拉曼谱仪：

- 光谱成像快速、简便，分辨率高；
- 仪器稳固，体积适中；
- 维护成本低，使用简单。

与其他光谱技术 的区别与联系

几种光谱法能级示意图



拉曼与红外：给出相似的化学结构信息（互补）

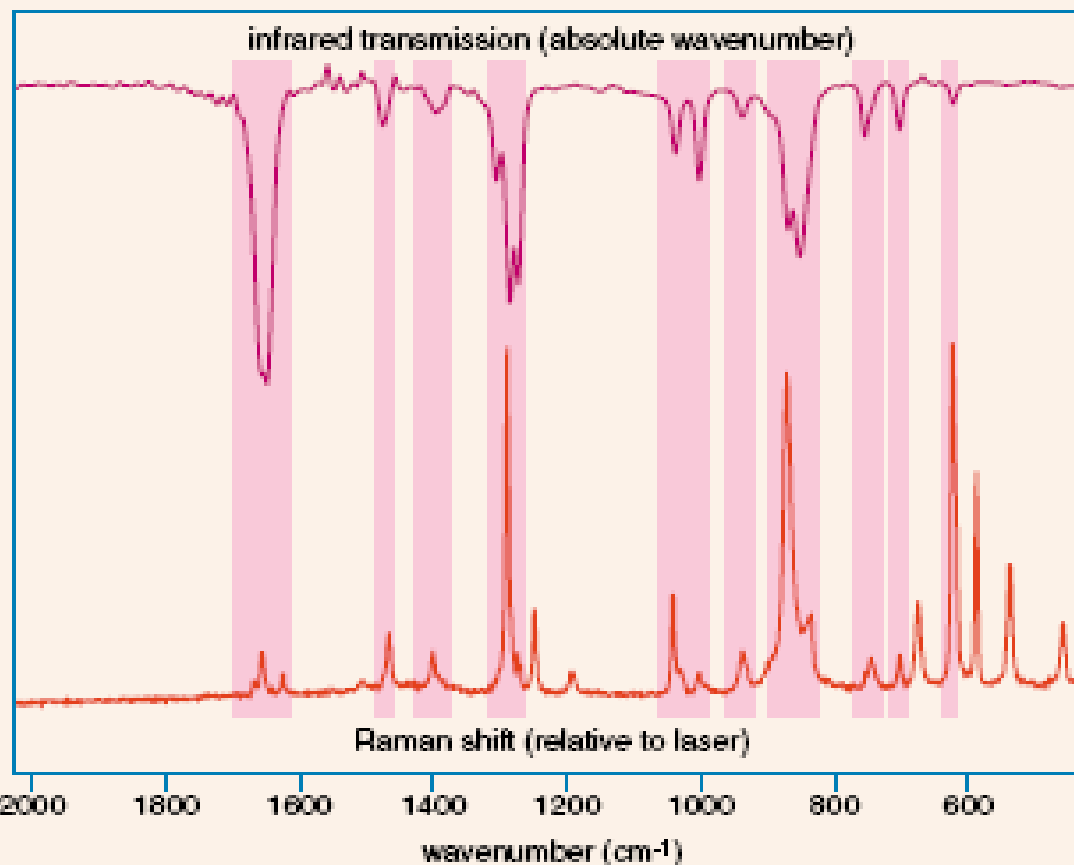
拉曼与荧光：相似的光谱实现过程

拉曼与红外

红外光谱

拉曼光谱

Raman and IR spectra

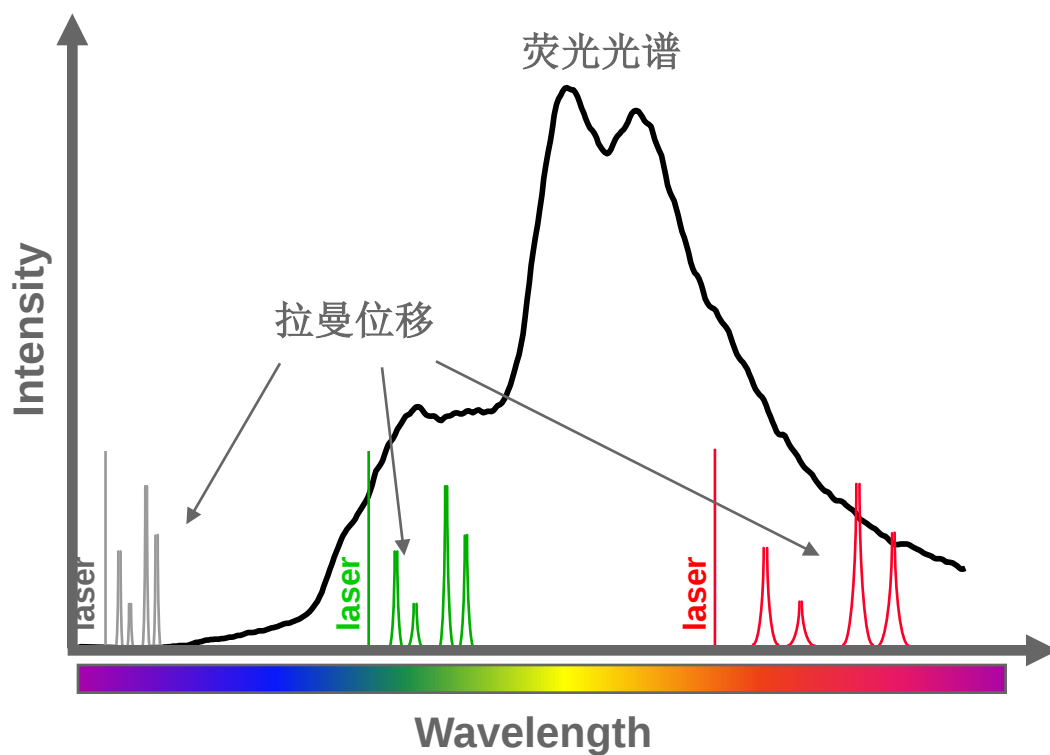


- 互补性
- 拉曼光谱的信息更丰富（尤其是低波数）、峰更锐、更易识别
- 无机物质红外信号很弱，而拉曼通常信号很丰富
- 拉曼光谱一般不需制样，且对样品的形态、颜色没有选择性

拉曼与红外

拉曼光谱	红外光谱
测试在可见波段进行，有时受样品荧光干扰，可采用近红外激发	测试在中远红外进行，不受荧光干扰
低波数没有问题	低波数（远红外）困难
共焦显微微区测试，光斑尺寸可小到1微米，空间分辨率好	微区测试较难，光斑尺寸约10微米，空间分辨率差
不对称振动，拉曼活性	对称振动，红外活性
无须制备样品，且可远距离测试	多数须制备样品
深色样品可测	黑色样品测试难
水溶液可测	不可测水溶液
样品不可在玻璃容器中测量	样品不可在玻璃容器中测量

拉曼与荧光



- 荧光具有固定的波长范围
- 拉曼位移的位置随着激发光波长的不同而不同
- 改变激光波长可以避开荧光干扰。

拉曼与荧光

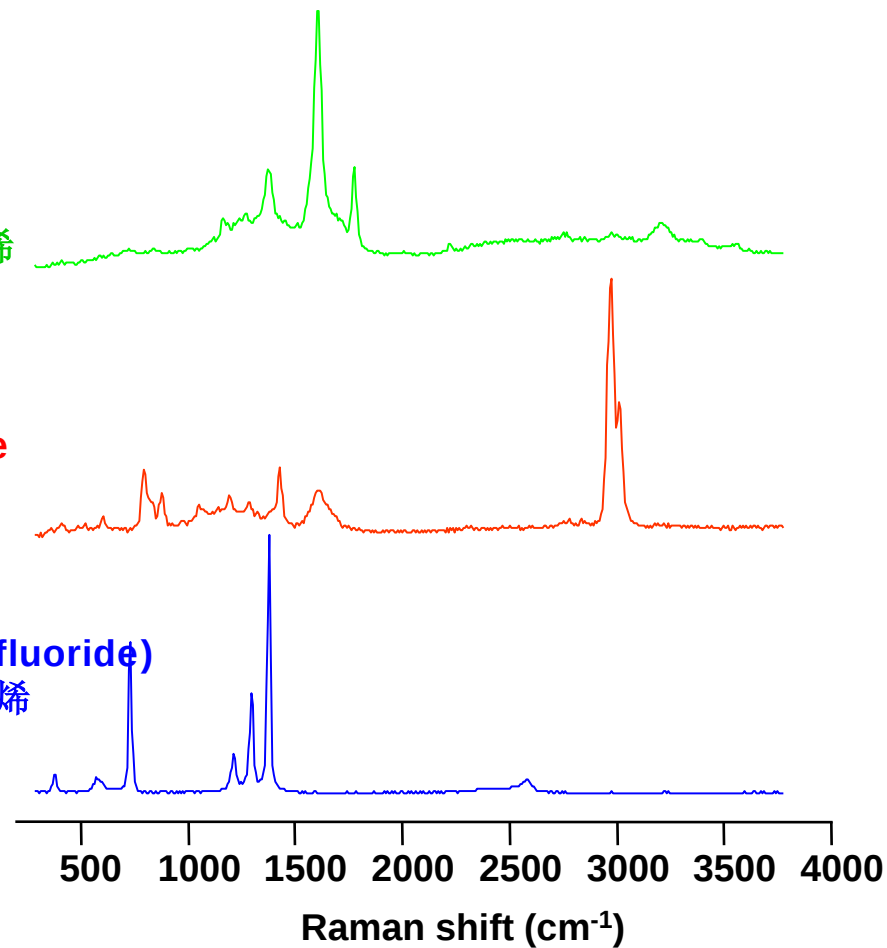
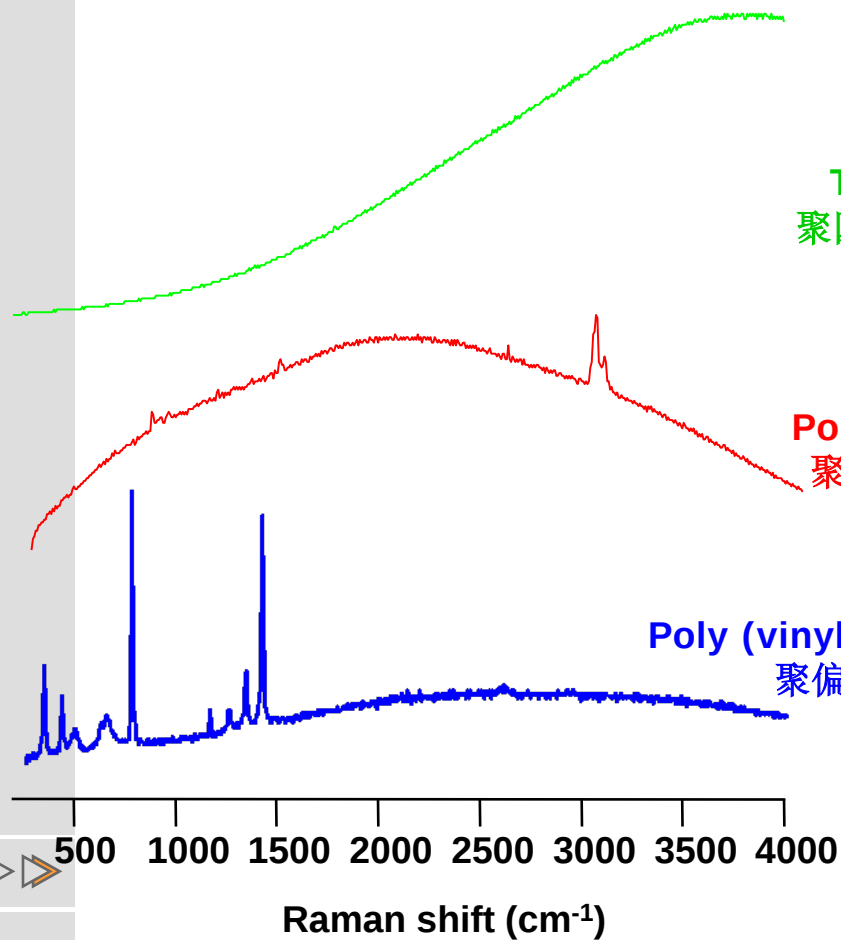
514 nm excitation

244 nm excitation

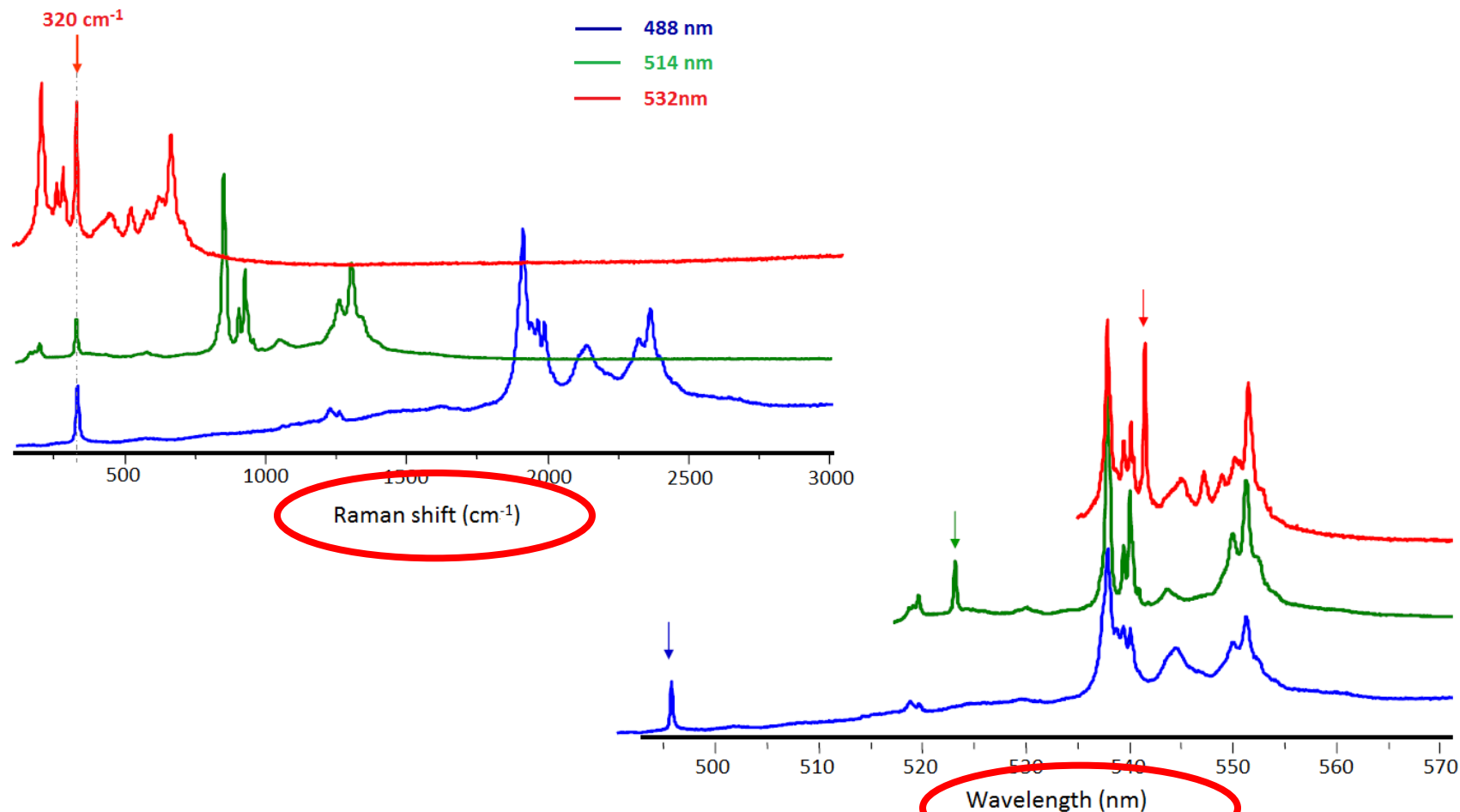
Teflon
聚四氟乙烯

Polyimide
聚酰亚胺

Poly (vinylidene fluoride)
聚偏二氟乙烯



拉曼与荧光区别



拉曼光谱应用

材料科学



碳材料/纳米材料



半导体/光伏



催化/能源



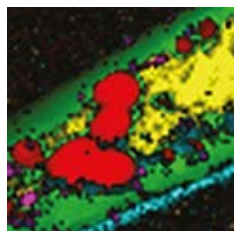
生命科学



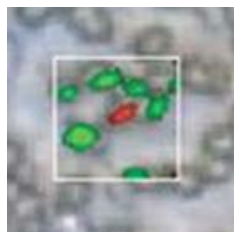
细胞



组织/模式生物



微生物/病毒



化学科学



有机/无机



药物



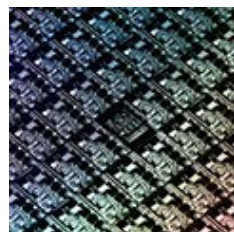
化学制剂



分析科学



污染物分析



刑侦



文博/考古



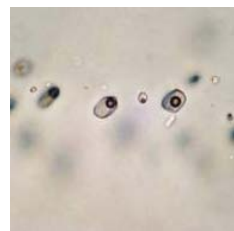
地理科学



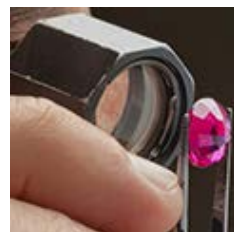
矿物/岩石



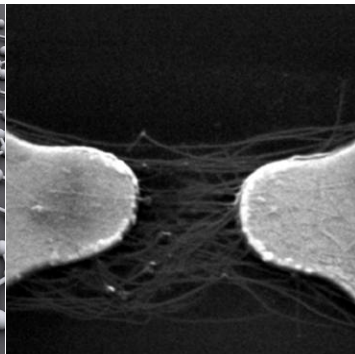
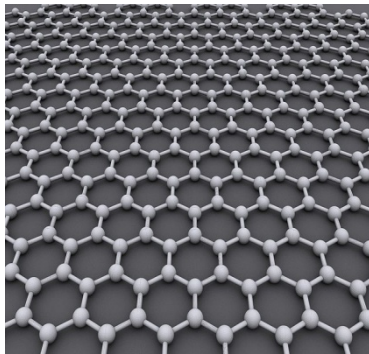
包裹体



宝石



材料领域



材料领域主要研究对象

- 碳材料：碳纳米管、石墨烯、DLC膜、PDC膜、碳纤维。。。。
- 光伏材料：硅基太阳能电池、染料敏化太阳能电池、有机物太阳能电池、化合物半导体太阳能电池。。。。
- 有机材料：层压材料、高分子材料。。。。
- 催化材料：金属氧化物、担载型金属氧化物、担载型金属硫化物、分子筛、表面吸附研究、原位反应
-

1: 石墨烯

- 层数: I_{2D}/I_G

- $I_{2D}/I_G > 2$ 单层

- $1 < I_{2D}/I_G < 2$ 双层

- $I_{2D}/I_G < 1$ 多层

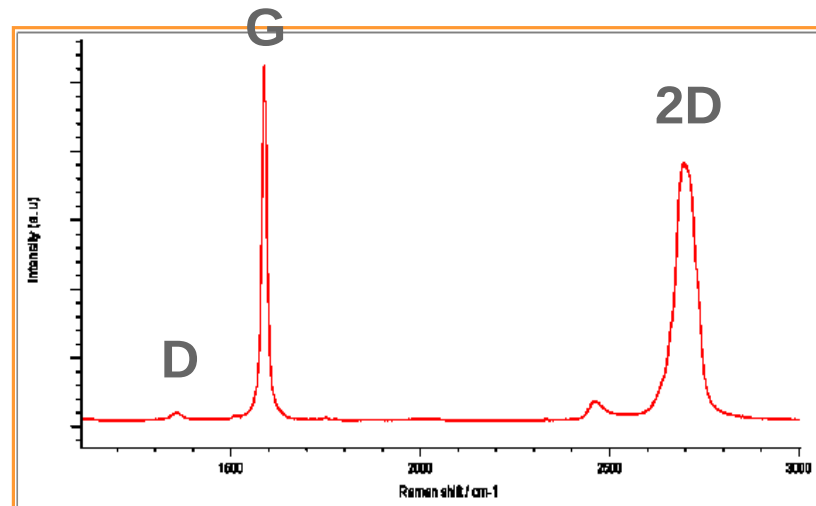
- 缺陷: D band

- 应力: 2D or G band 峰位

- 电子掺杂: 2D or G band 峰位

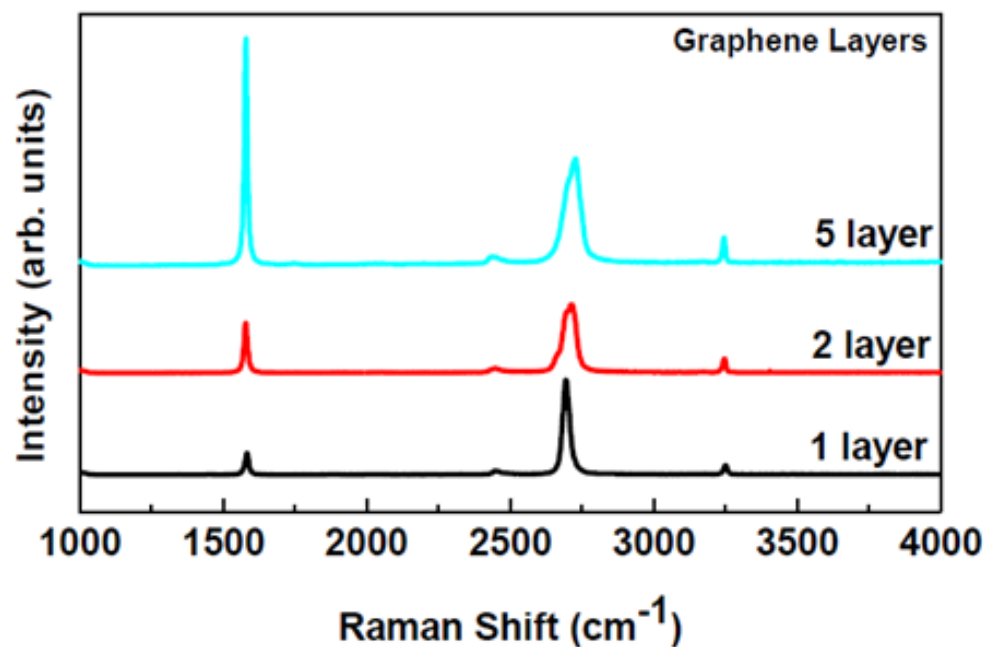
- G band 增大, 电子空穴掺杂

- 2D band 增大, 空穴掺杂; 2D band 减小, 电子掺杂





拉曼光谱判断层数



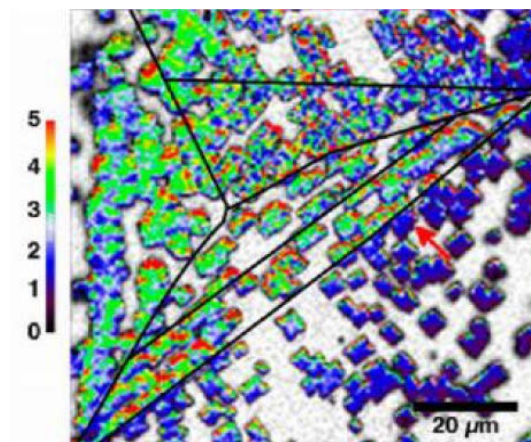
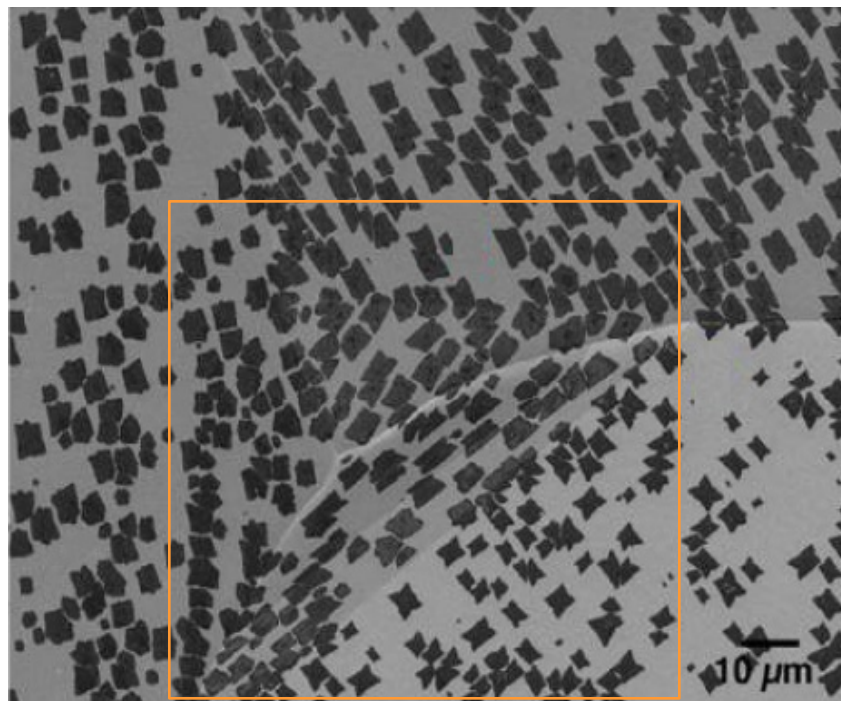
单层: $I_{2D}/I_G > 2$,

双层: $1 < I_{2D}/I_G < 2$,

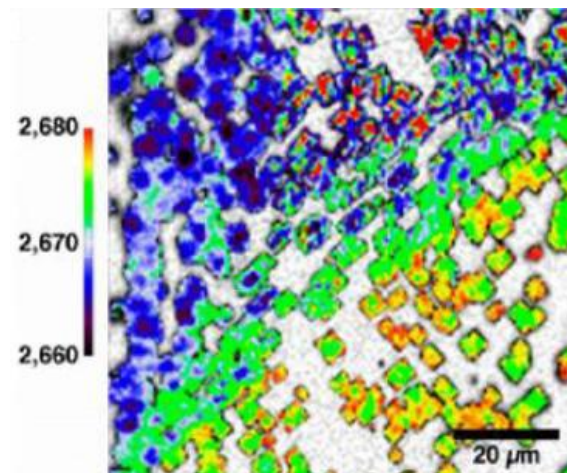
多层: $I_{2D}/I_G < 1$,



石墨烯——生长研究（层数、应力、取向等）



层数



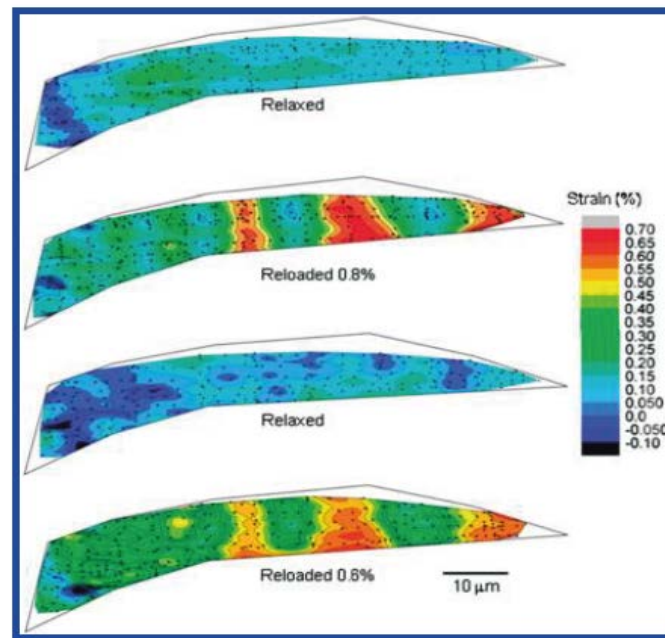
应力



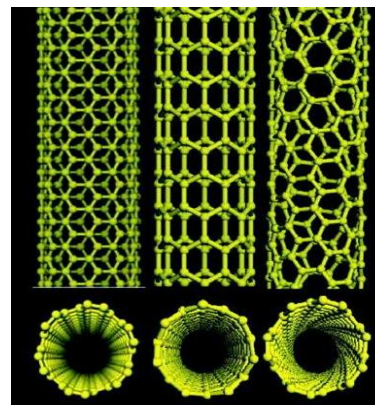
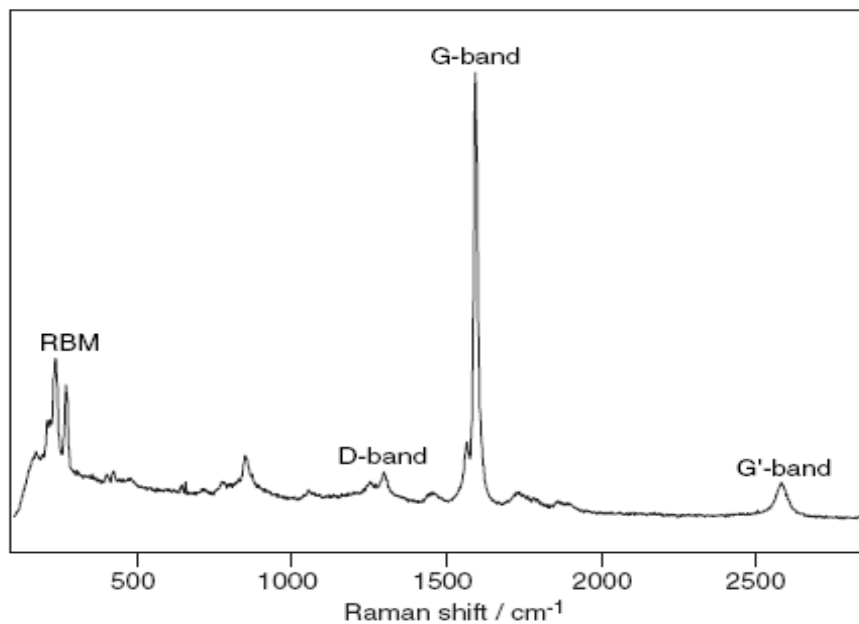
石墨烯——应力研究



力在基底与graphene
之间的传递
对于实际应用具有一定的指
导意义



2: 碳纳米管

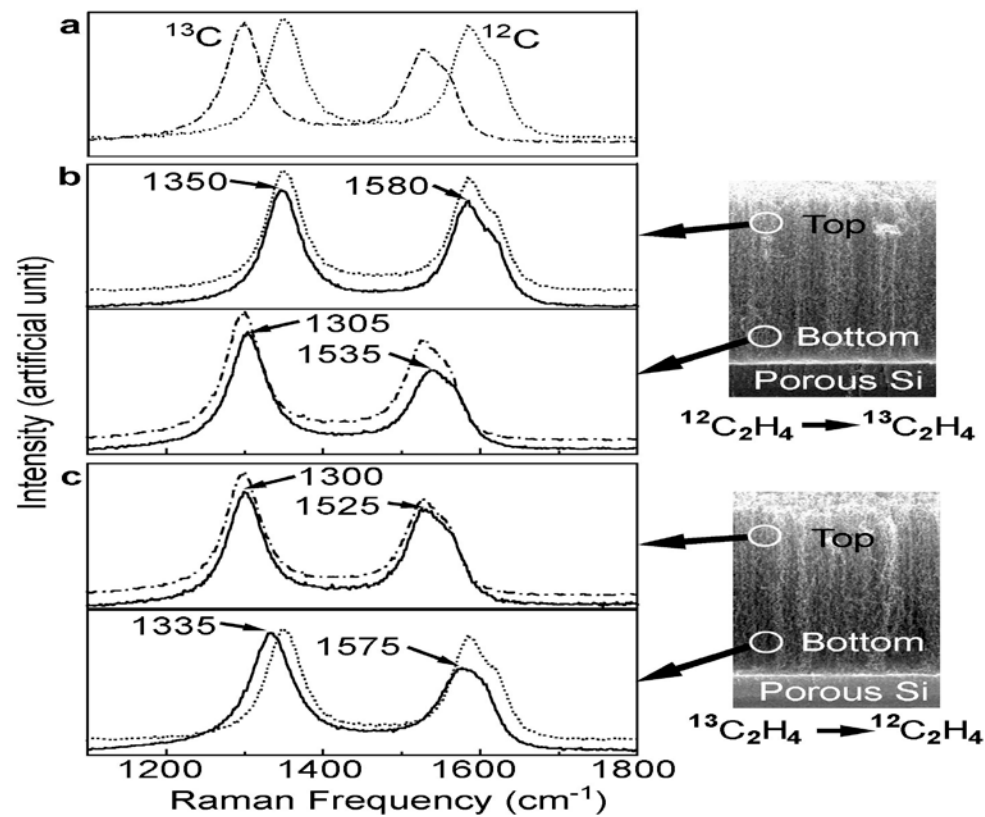
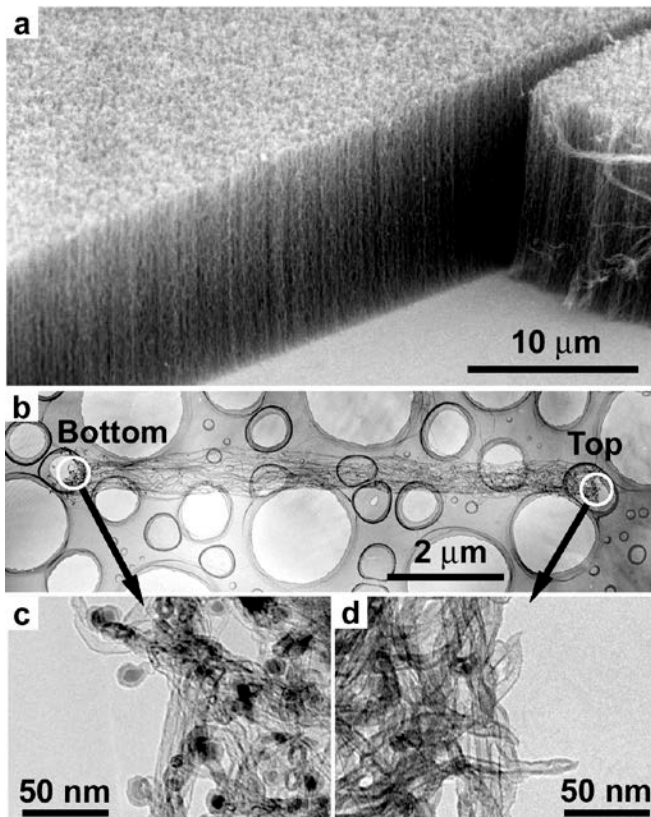


RBM: 管径

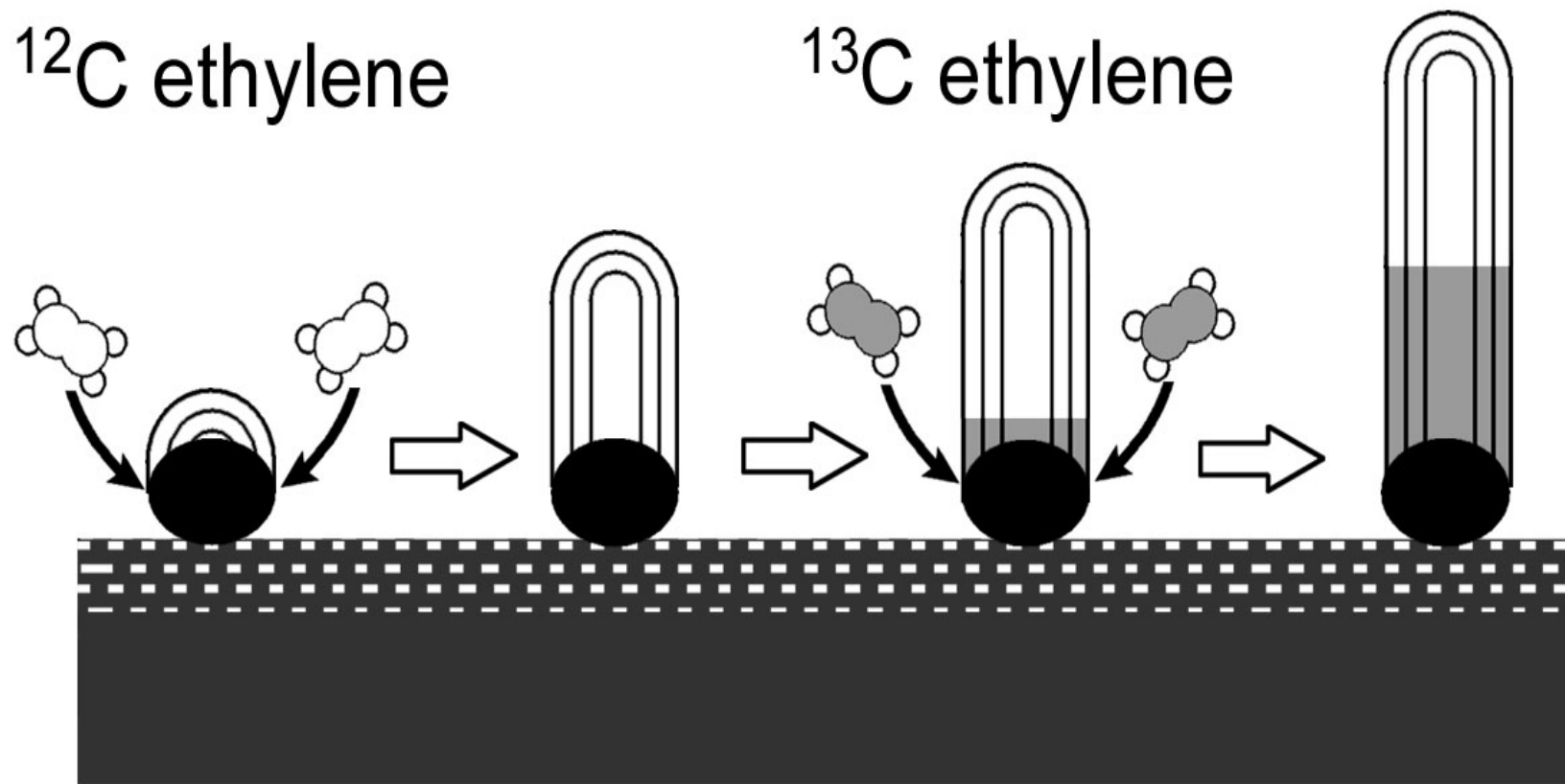
I_D/I_G : 杂质含量

G band: 导电性

碳纳米管——生长机理

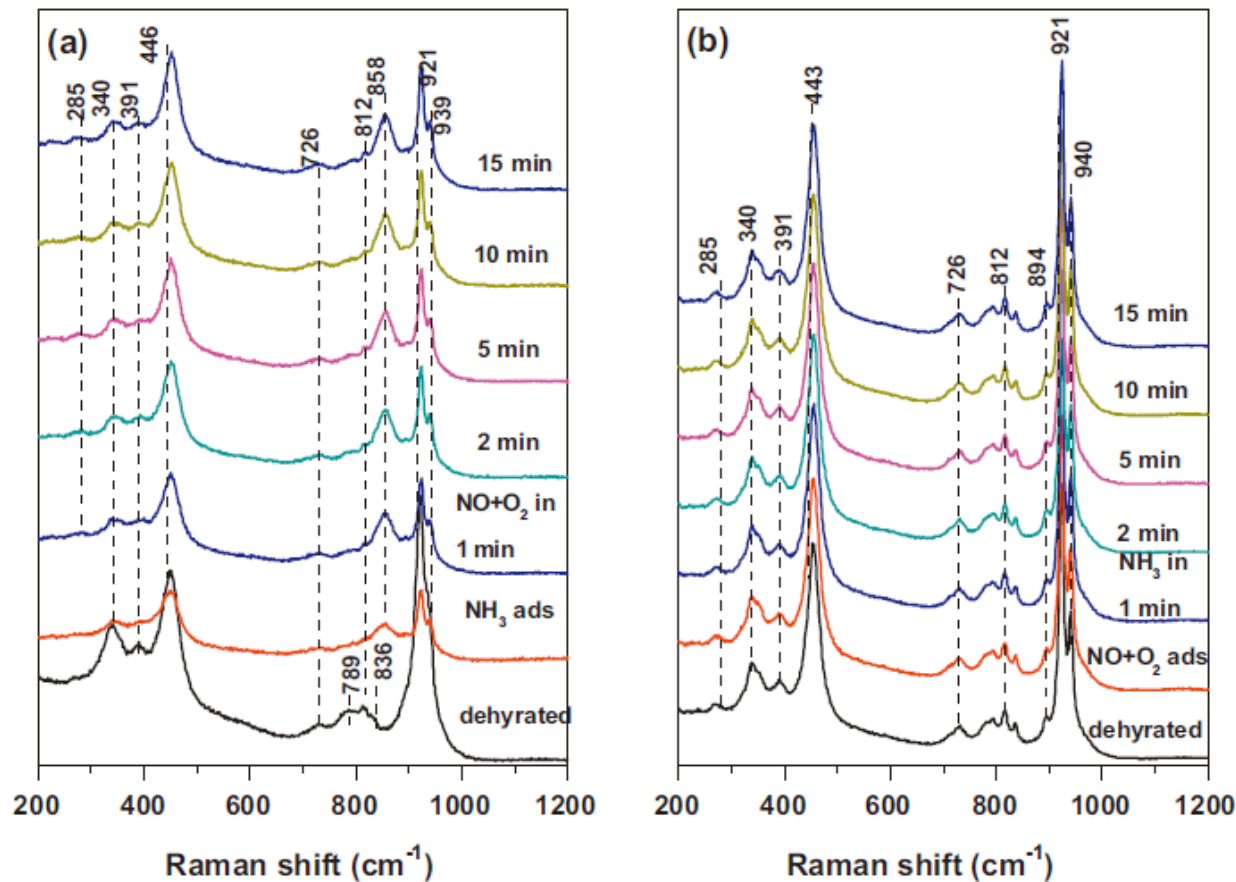


模拟过程



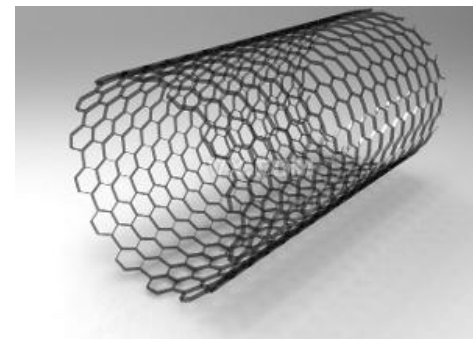
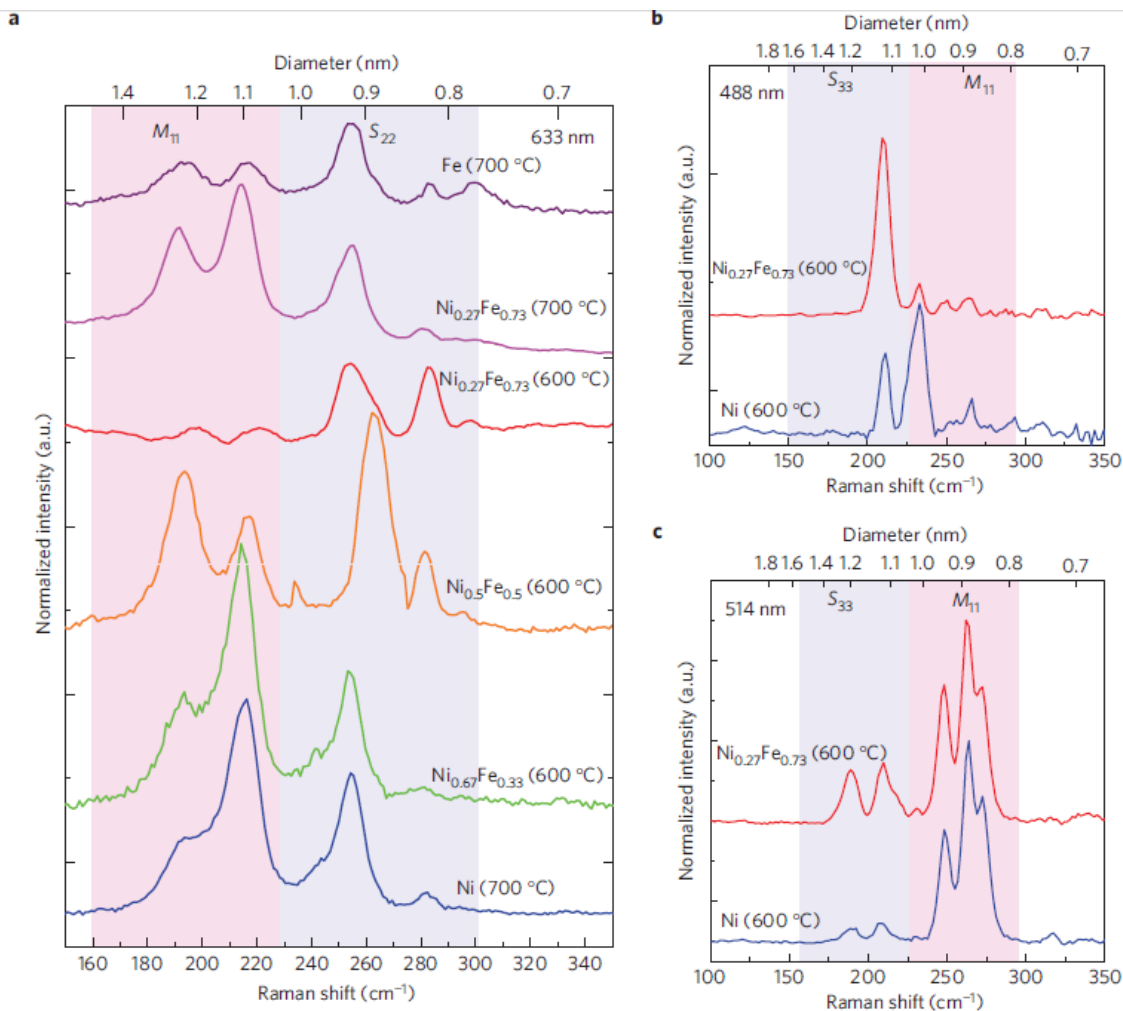


3: 原位测试——催化剂在整个反应过程中结构变化



200 $^{\circ}\text{C}$ 下, W_1Ce
在不同环境下原位
拉曼光谱测试

4: 催化剂及反应结果的关系

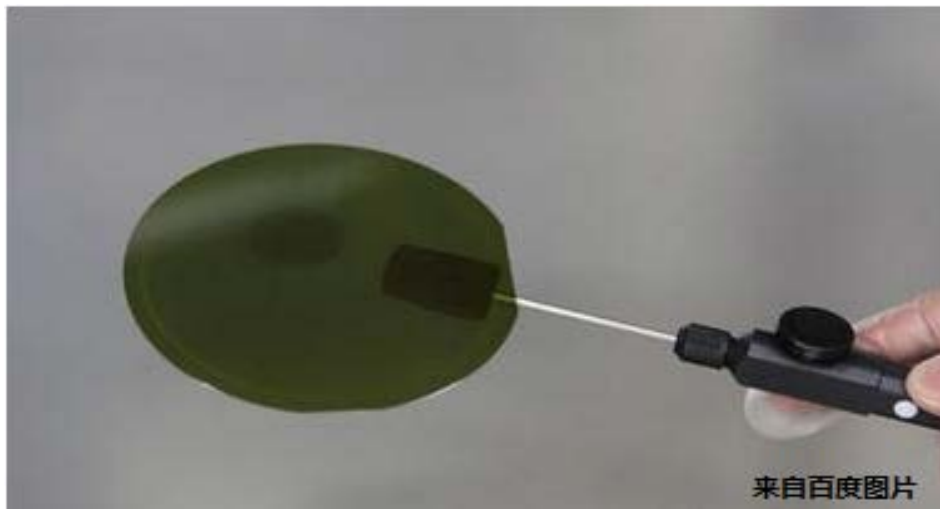


结论：
不同成分催化剂合成的碳纳米管管径分布不同



5: 碳化硅

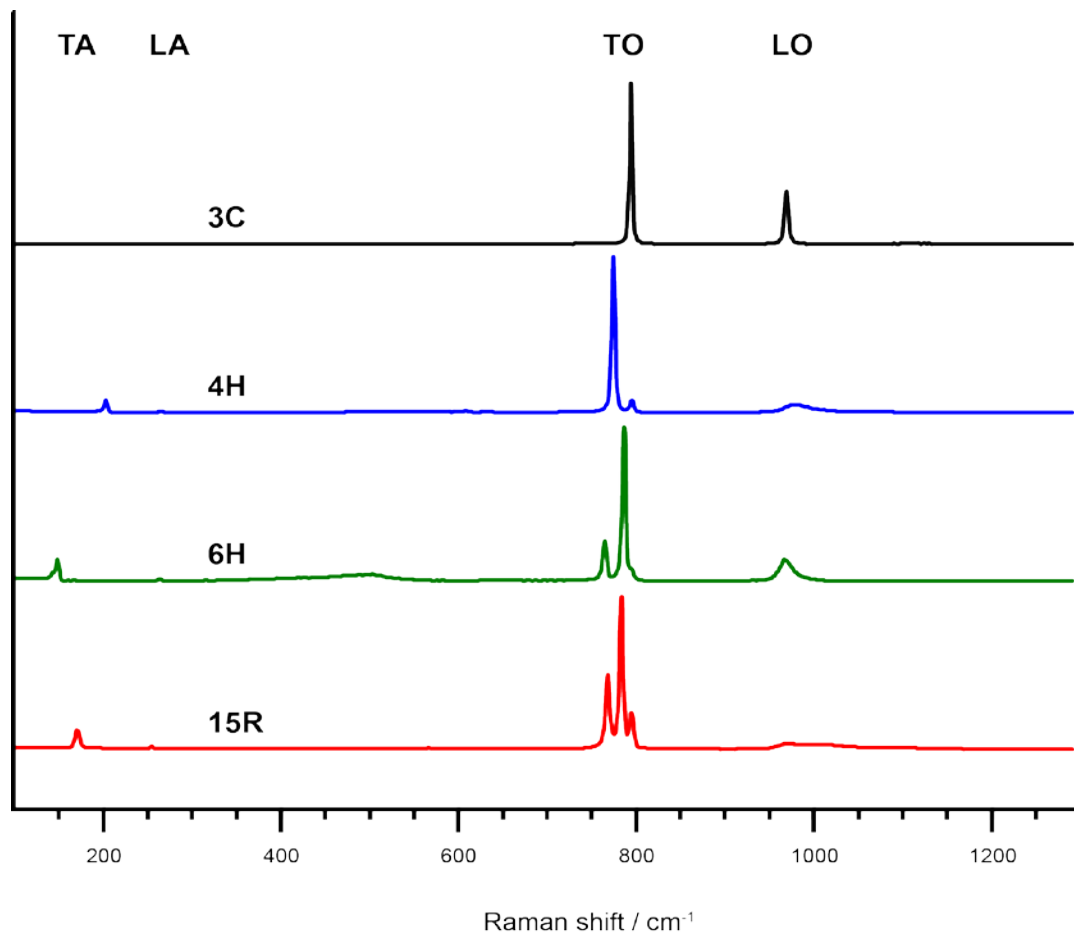
- 相较于硅，碳化硅优势：
 - 更宽的带隙
 - 更高的热导率
 - 更高的击穿场强
 - 高的化学稳定性和热稳定性
- 晶体管(JFETs, MOSFETs, etc.)
- 快速高压器件，用于：
 - 高效电力传输
 - 高温操作
 - 用于运输系统的电力电子器件



来自百度图片



拉曼光谱——鉴定SiC多型体



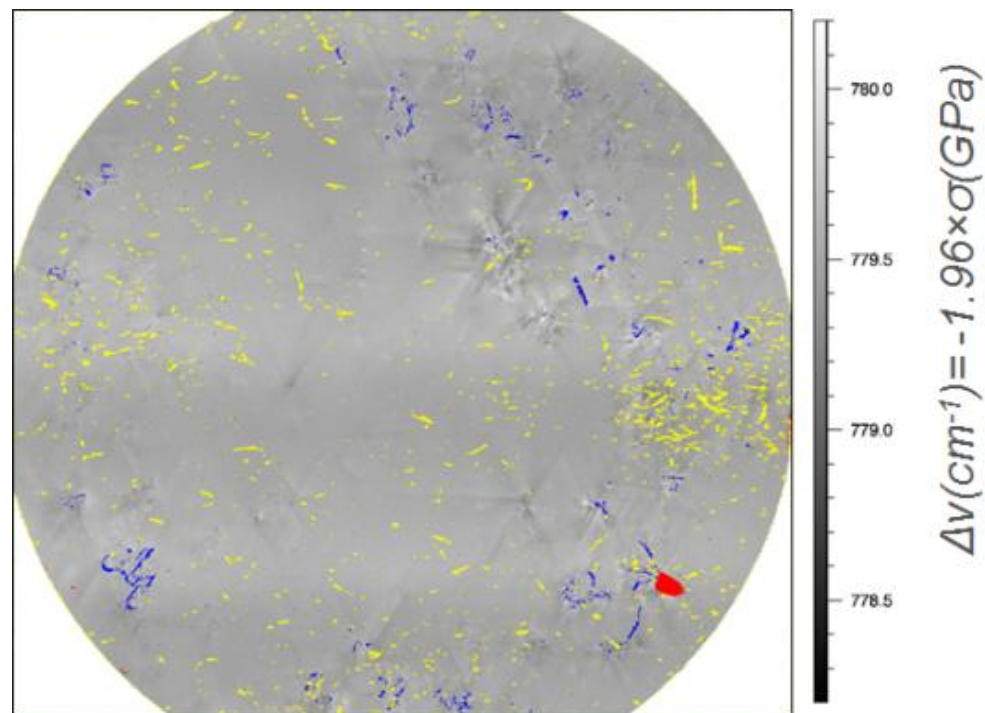
确定多型体，利用

- TA（横向声学振动模）
- LA（纵向声学振动模）
- TO（横向光学振动模）
- LO（纵向光学振动模）

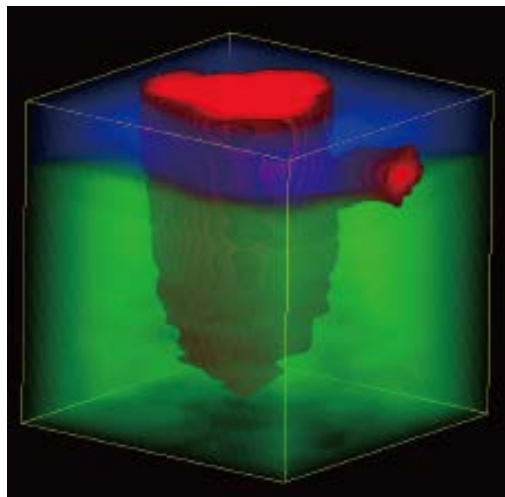


拉曼成像：4H-SiC晶片

- 6H-SiC包裹体（红）
- 540 nm 处发光 – 生长缺陷（黄）
- 纵向光学等离子体耦合模 - 电子性能变化（蓝）
- 灰度标尺表示应力大小



SiC的3D拉曼成像

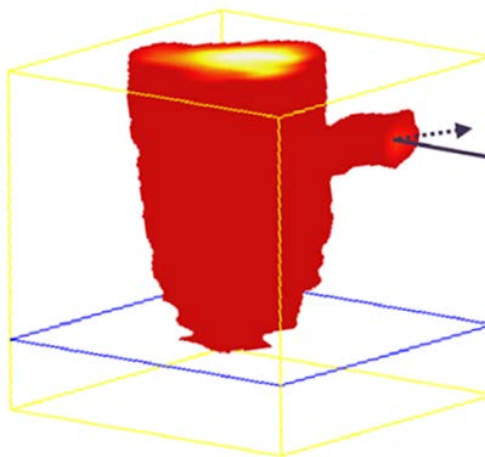


3C-SiC

4H-SiC外延层

4H-SiC基底

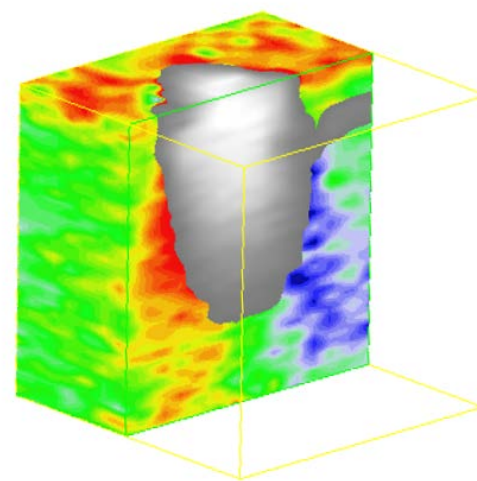
3C-SiC的形状及大小



4H-SiC的应力分布

红色：压力

蓝色：张力



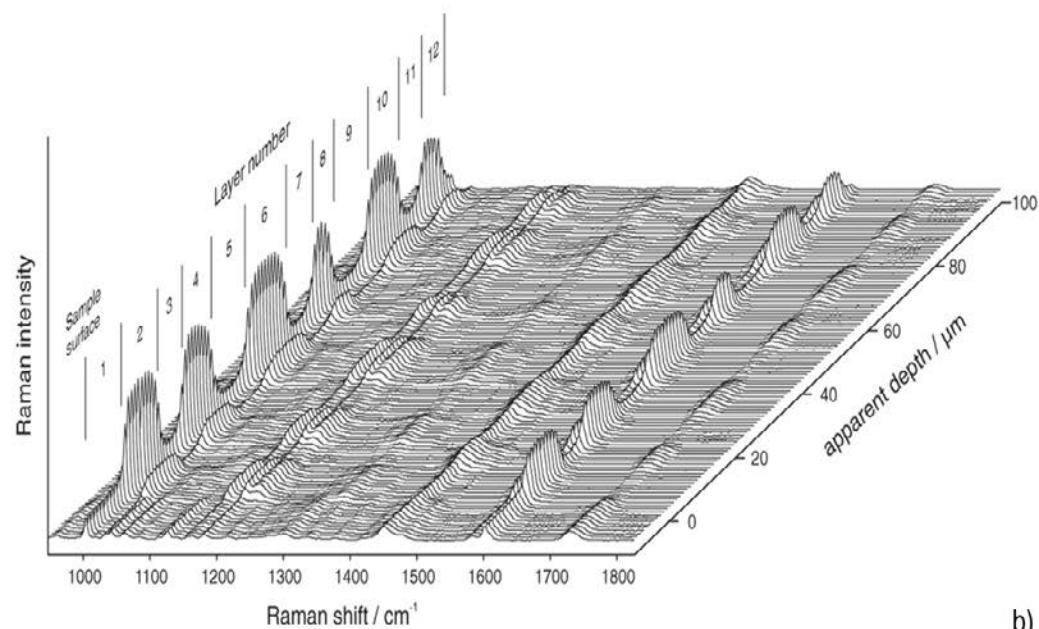


6: 有机层压材料—光谱及截面成像

- 聚合物层压材料
 - 与PMMA两种聚合物的层压材料
 - 利用树脂材料封装
- 拉曼成像表示:
 - 红色: **PMMA**
 - 紫色: **PS**
 - 绿色: **Epoxy**

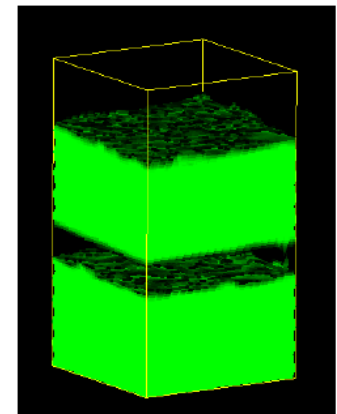
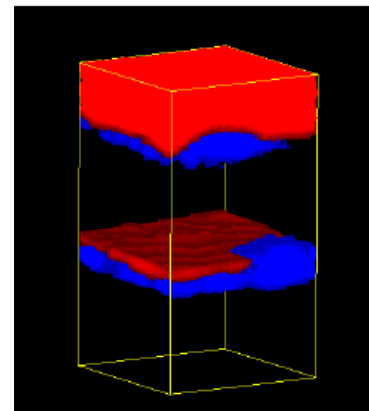
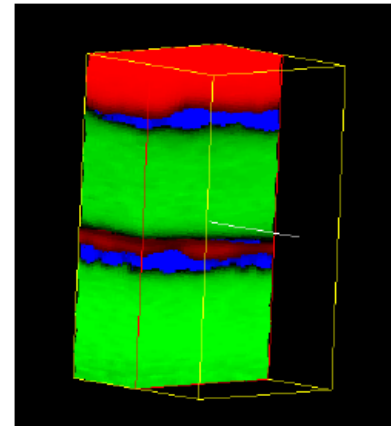
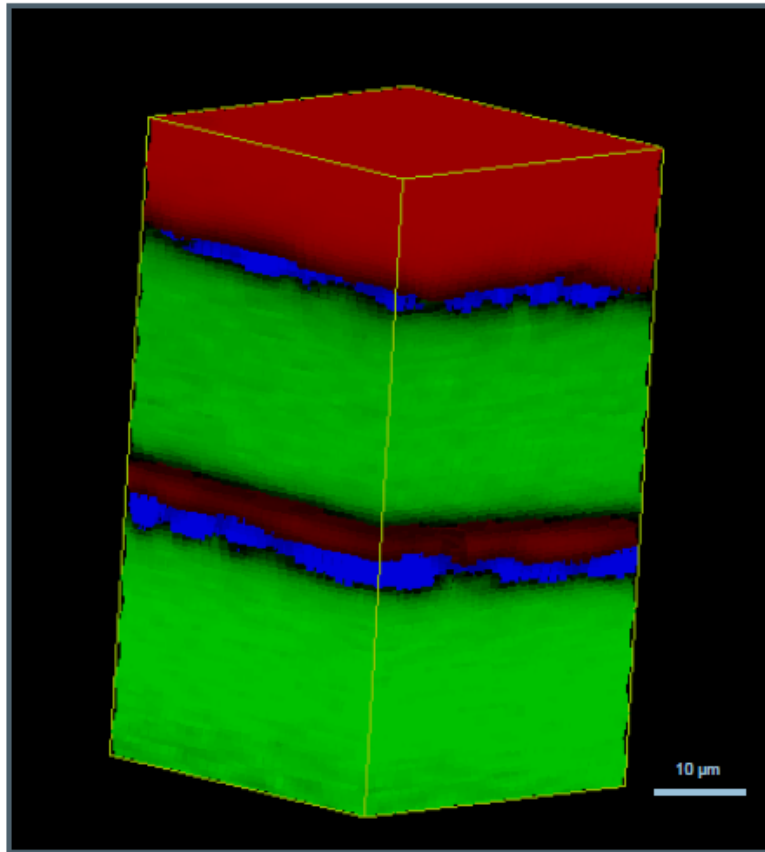


a)



b)

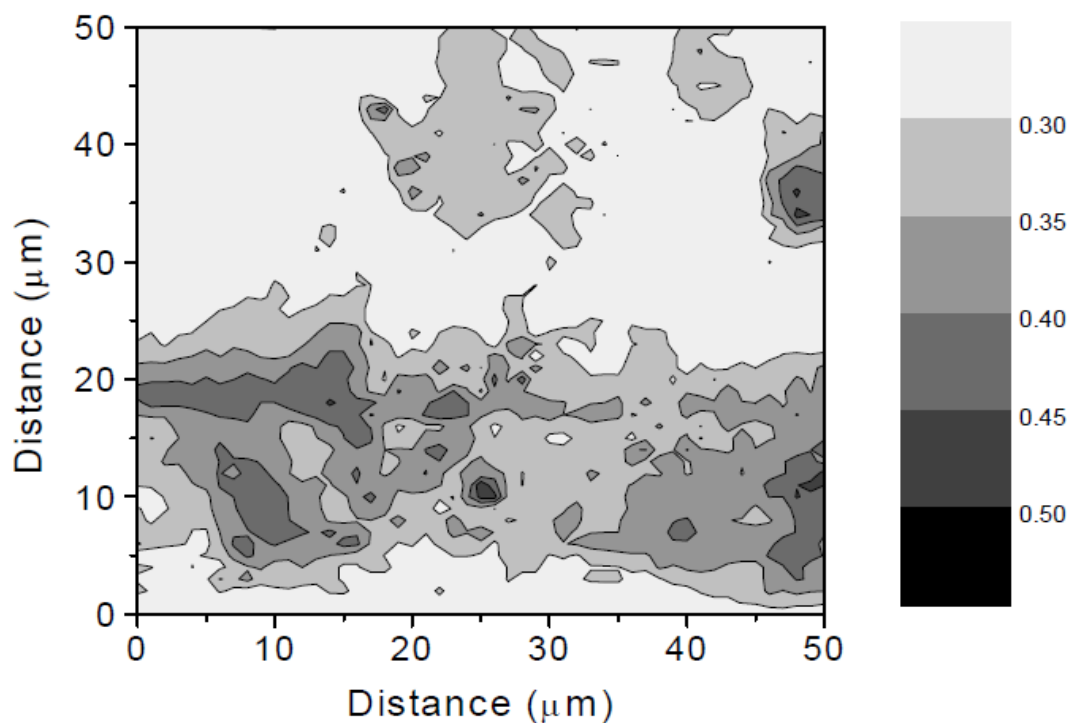
层压材料拉曼光谱成像—3D



•Oil •Polyethylene •Polypropylene



7: PP结晶度



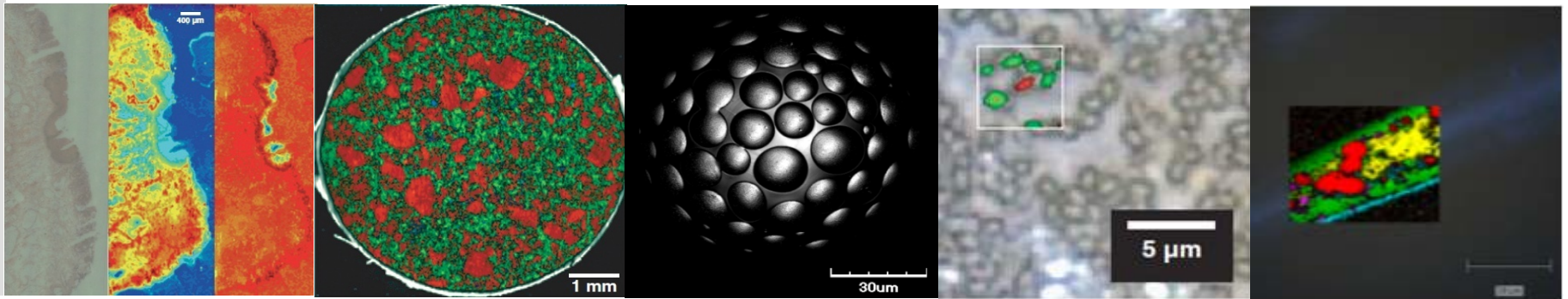
聚丙烯（PP）表面结晶度分析：

998 cm⁻¹ :晶体PP的C-C键的伸缩振动；

973 cm⁻¹ :非晶PP的C-C键的伸缩振动；

$I_{998\text{cm}^{-1}}/I_{973\text{cm}^{-1}}$ ：PP的结晶度；

生命科学





拉曼光谱法与常用生物学分析技术的区别

拉曼光谱及成像

常用技术

无需标记

需标记（可能引入假信息）

无接触、无损伤

- 可分析活细胞
- 样品的下游分析
- 提供空间信息
- 高分辨率（ $< \mu\text{m}$ ）

固定—阻止动态过程
均质化—空间信息的损失

简单制样或无需制样

实验室准备过程

测试条件易于优化

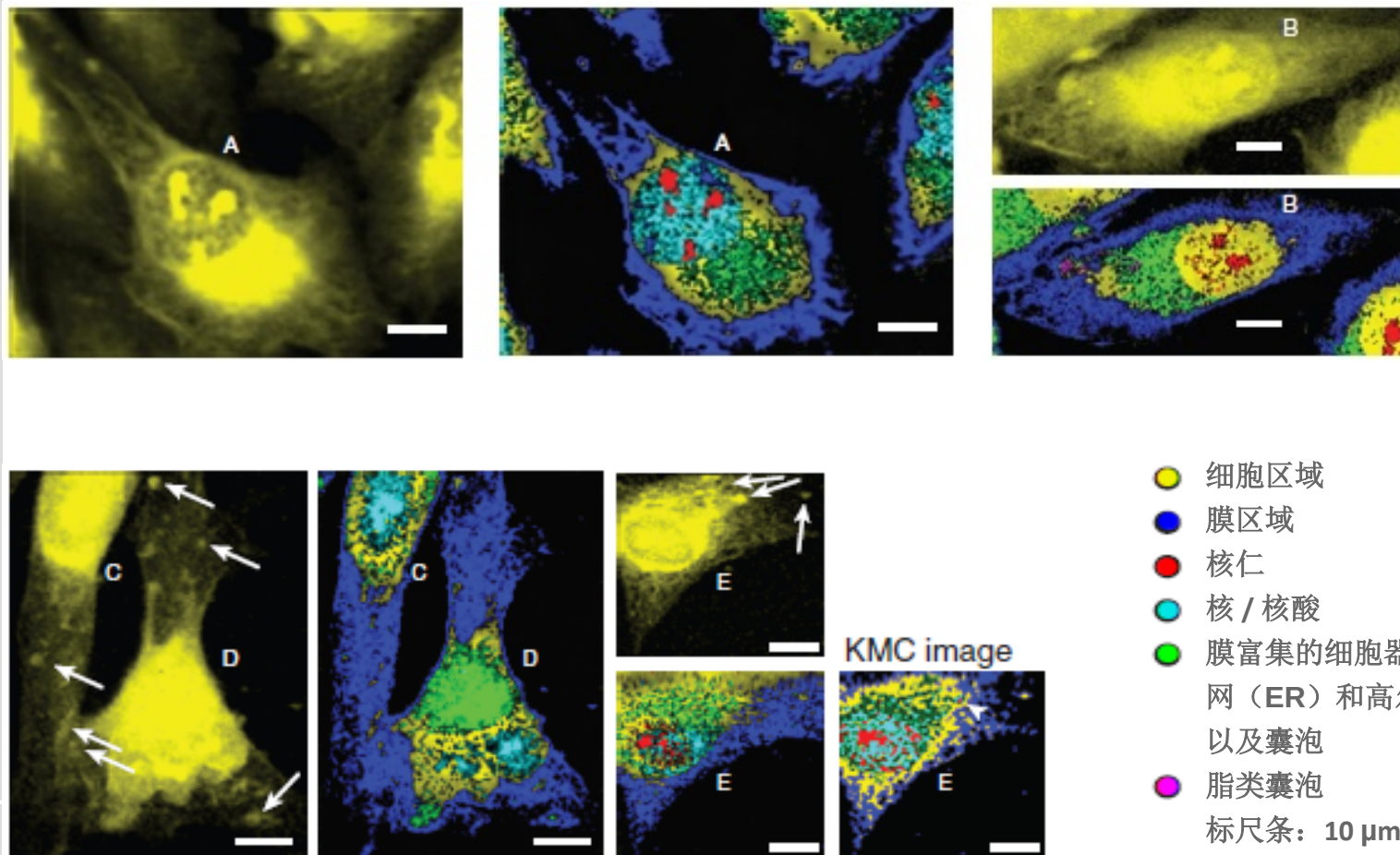
需要优化方案



拉曼光谱在生物学领域的应用

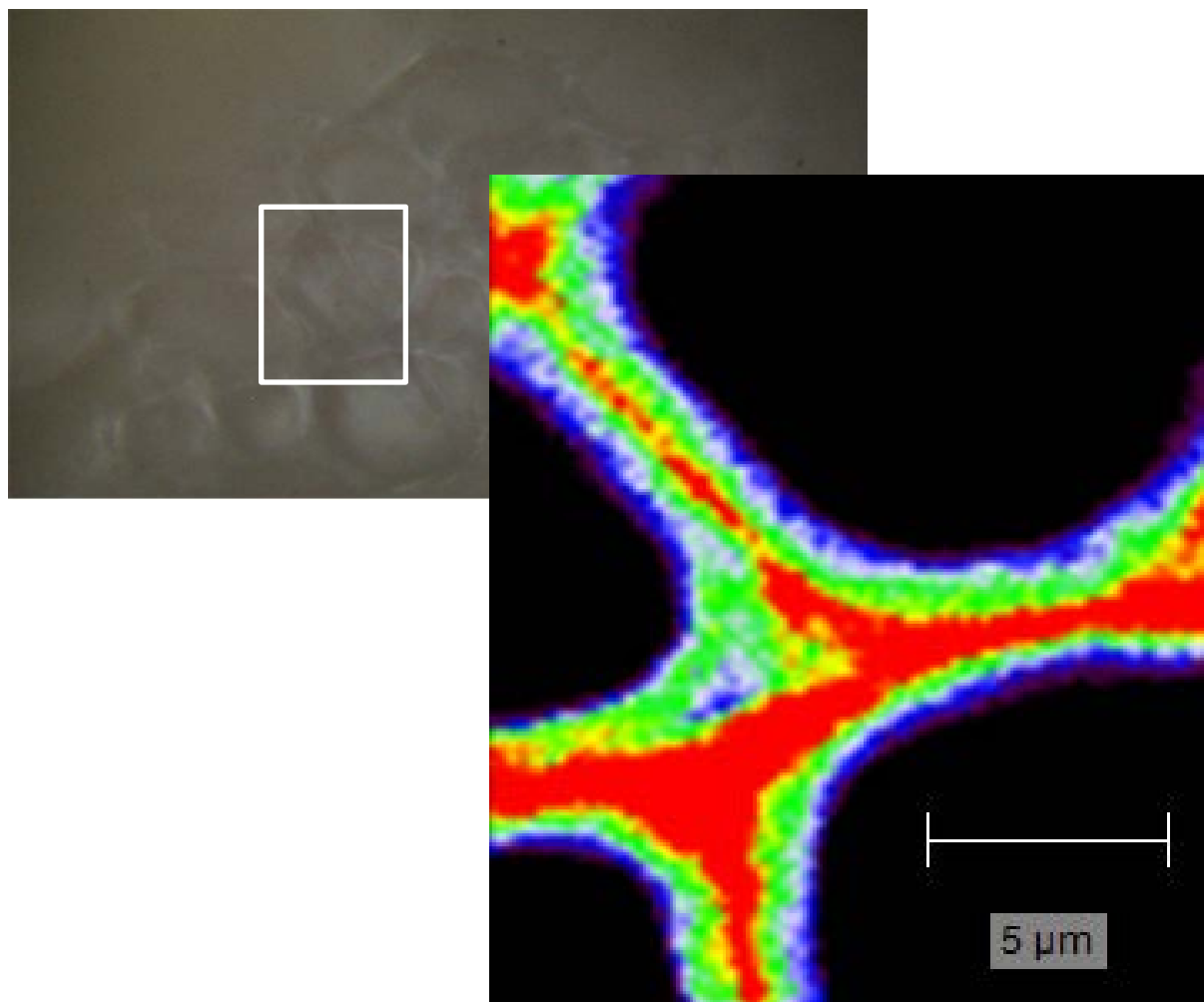


1: 动物细胞——成骨肉瘤细胞自噬作用后细胞变化





2: 植物细胞——玉米细胞拉曼成像



玉米根（封装在树脂中，并切片）

Lignin木质素

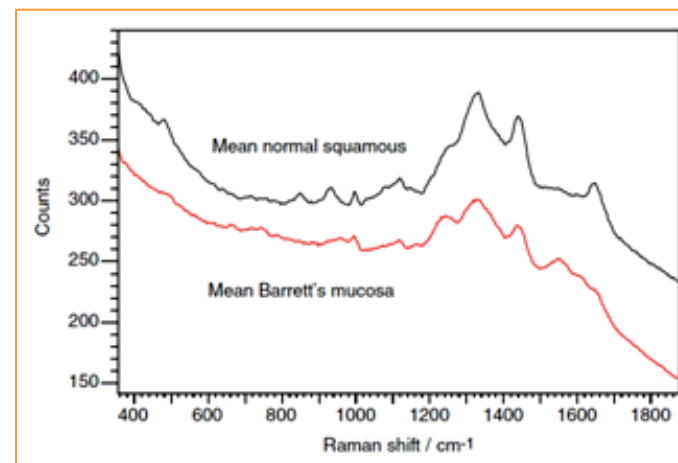
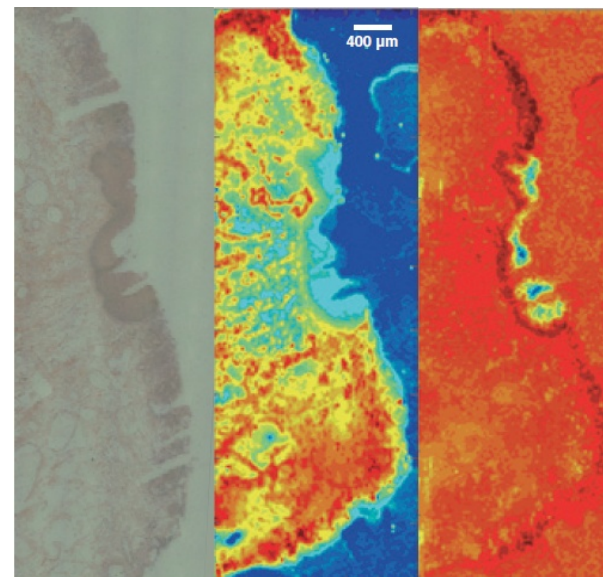
Cellulose纤维素



3: 食管组织的拉曼成像

食管组织切片的StreamLine拉曼成像

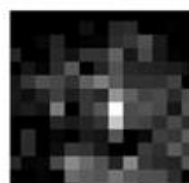
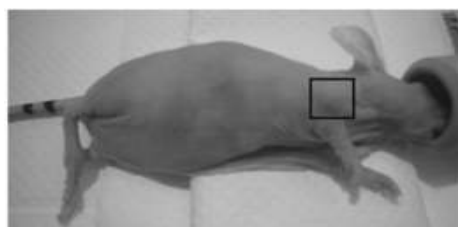
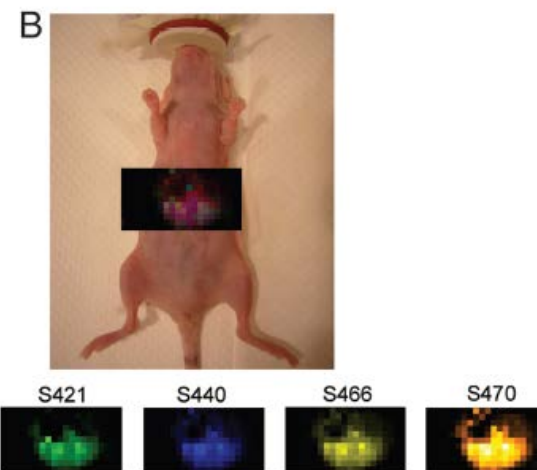
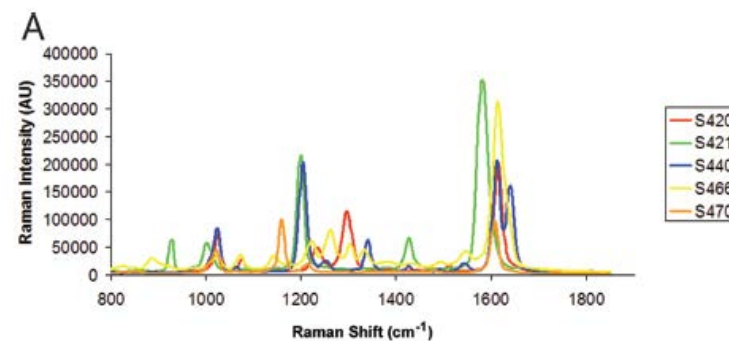
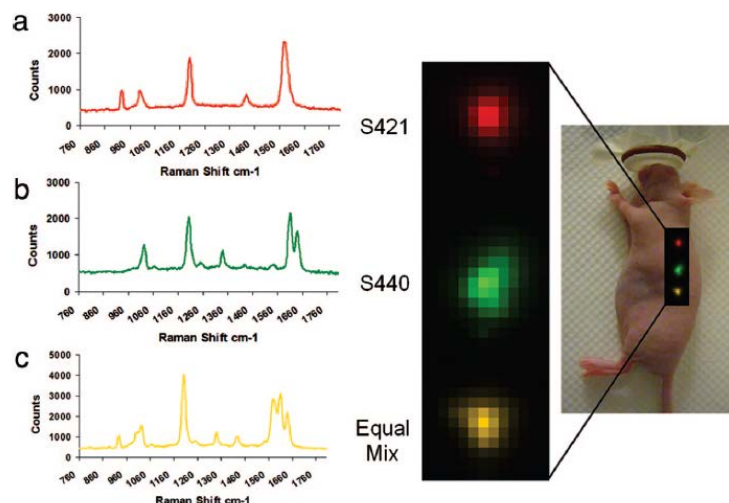
- 左：组织切片白光成像
- 中：拉曼图像辨认肌肉组织（红）
- 右：拉曼数据成分分析
 - 蓝色区域表示正常鳞状上皮细胞，
 - 暗色区域表示巴雷特（**Barrett's**食管癌变）黏膜



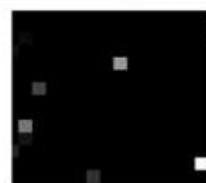
数据所属：

Jo Hutchings and Nick Stone,
Biophotonics Research Group,
Gloucester Royal Hospital, UK.

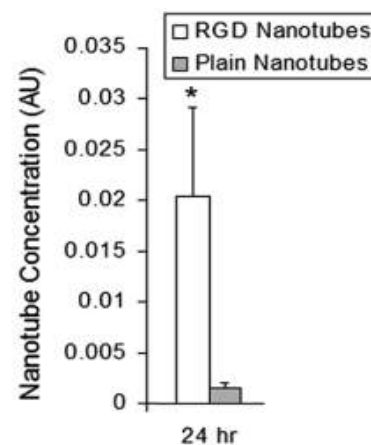
4: 生物医药——药物动力学研究



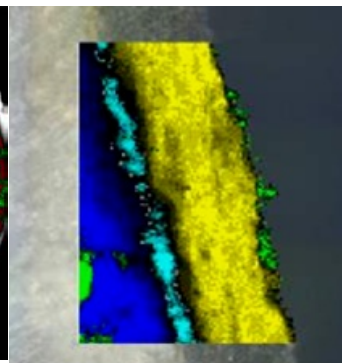
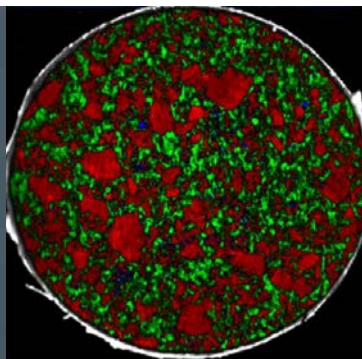
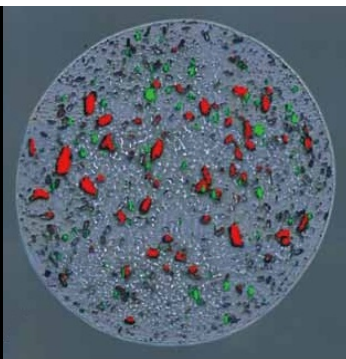
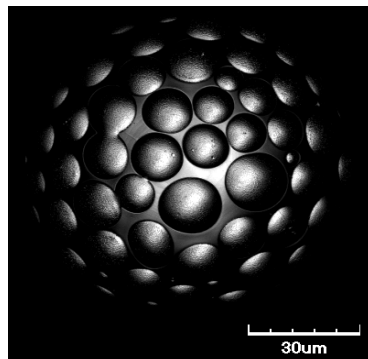
RGD Nanotubes



Plain Nanotubes



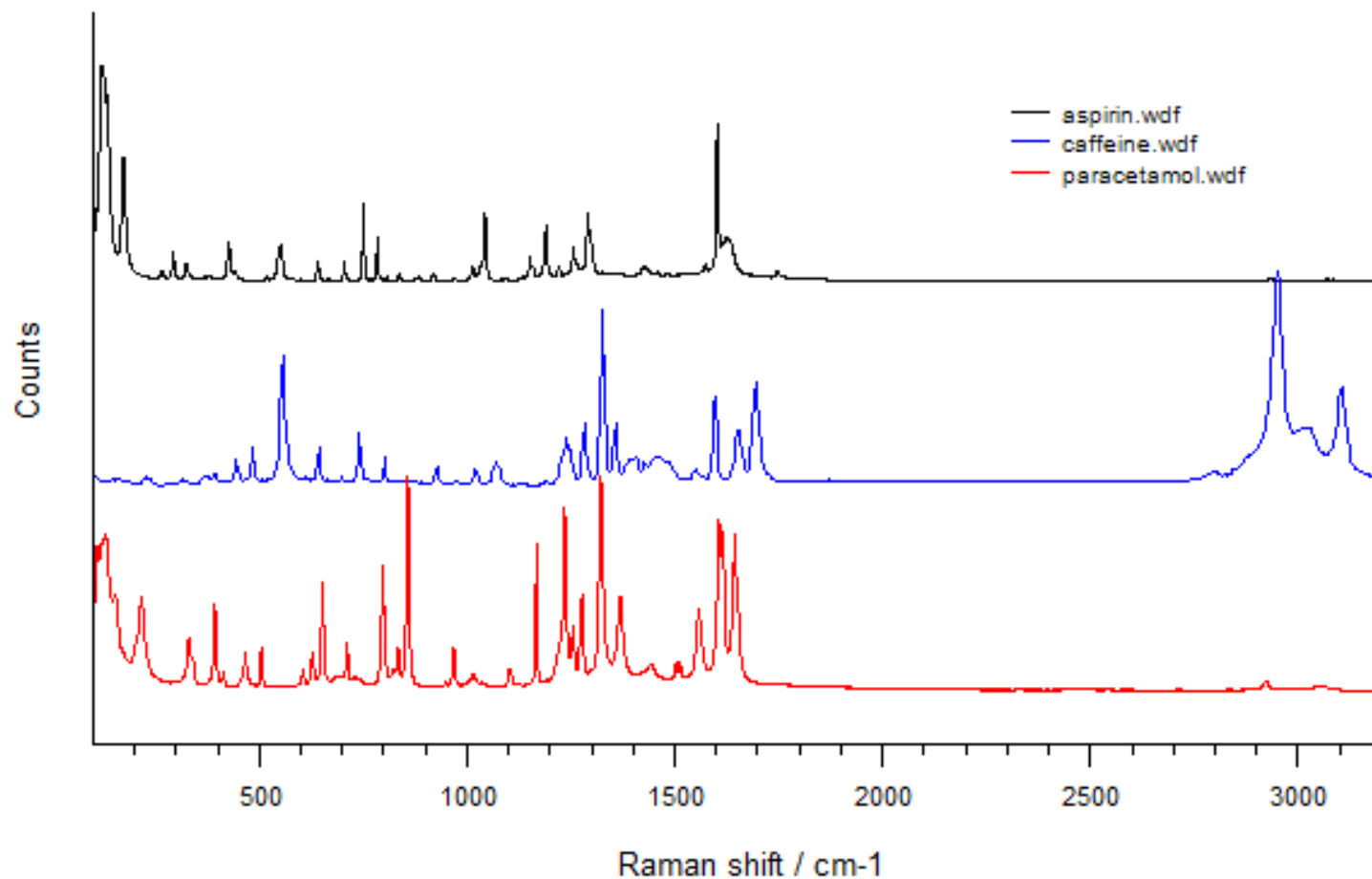
药物领域



拉曼光谱在药物领域的应用

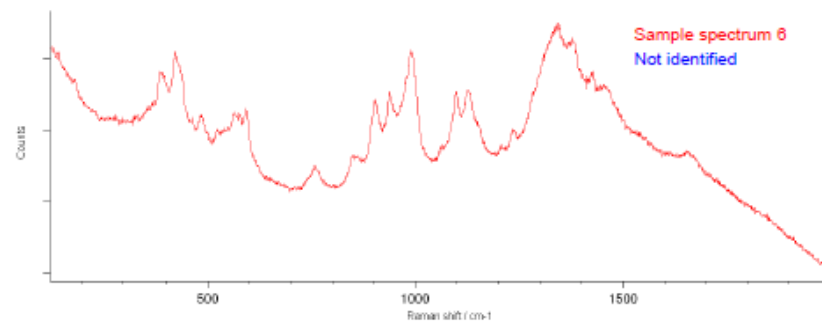
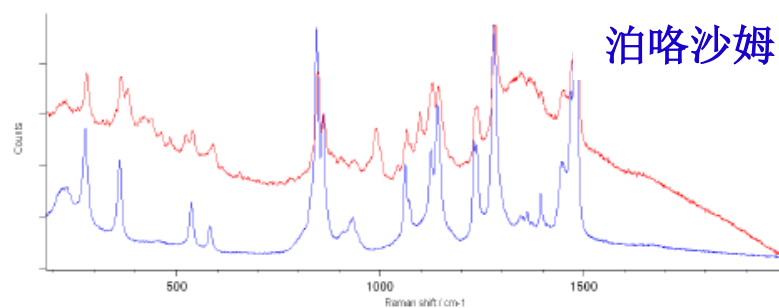
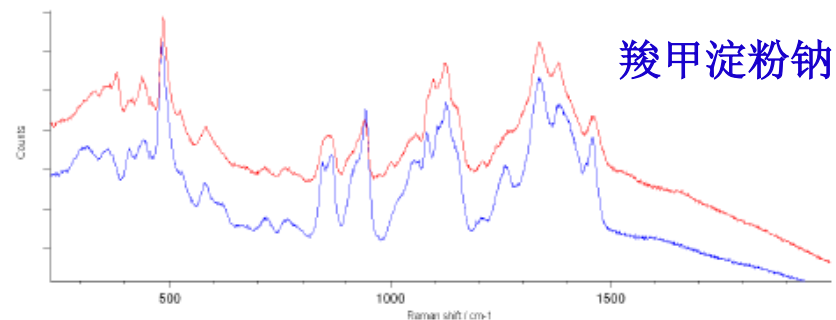
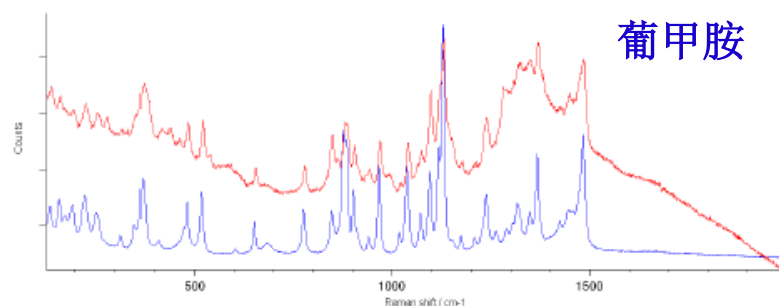
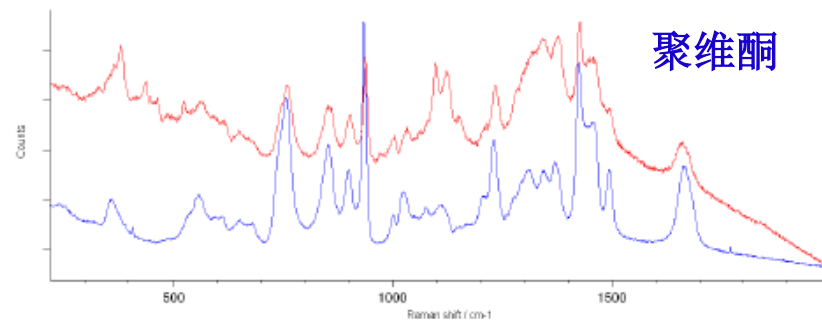
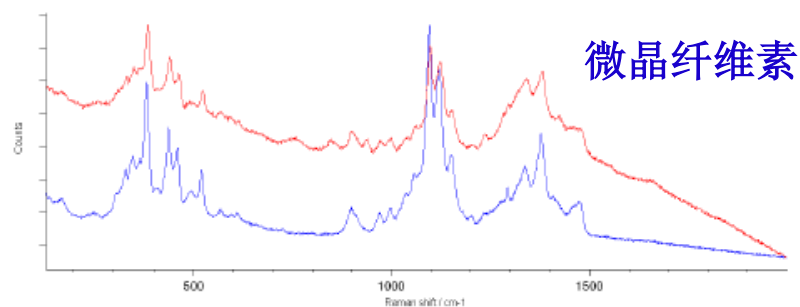
- 药物鉴定（成分、真假）
- 晶型分析
- 定量半定量分析
- 制药领域
 - 药物研磨
 - 批量溶解度分析
 - 生物药效率分析
 -
- 药物载体
- 药物动力学

1: 药物鉴定——主要成分

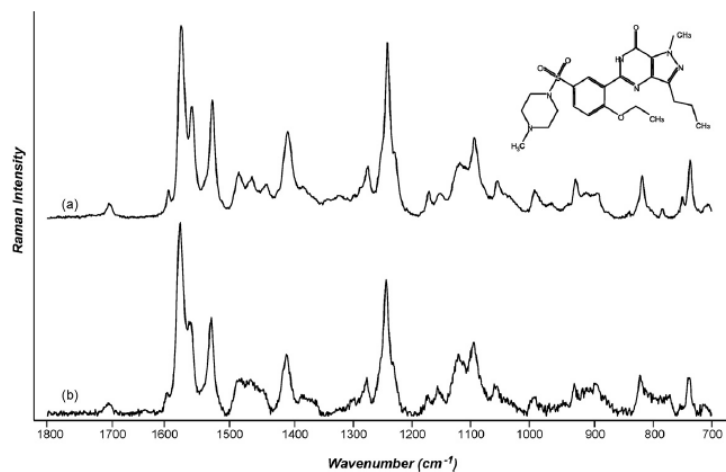




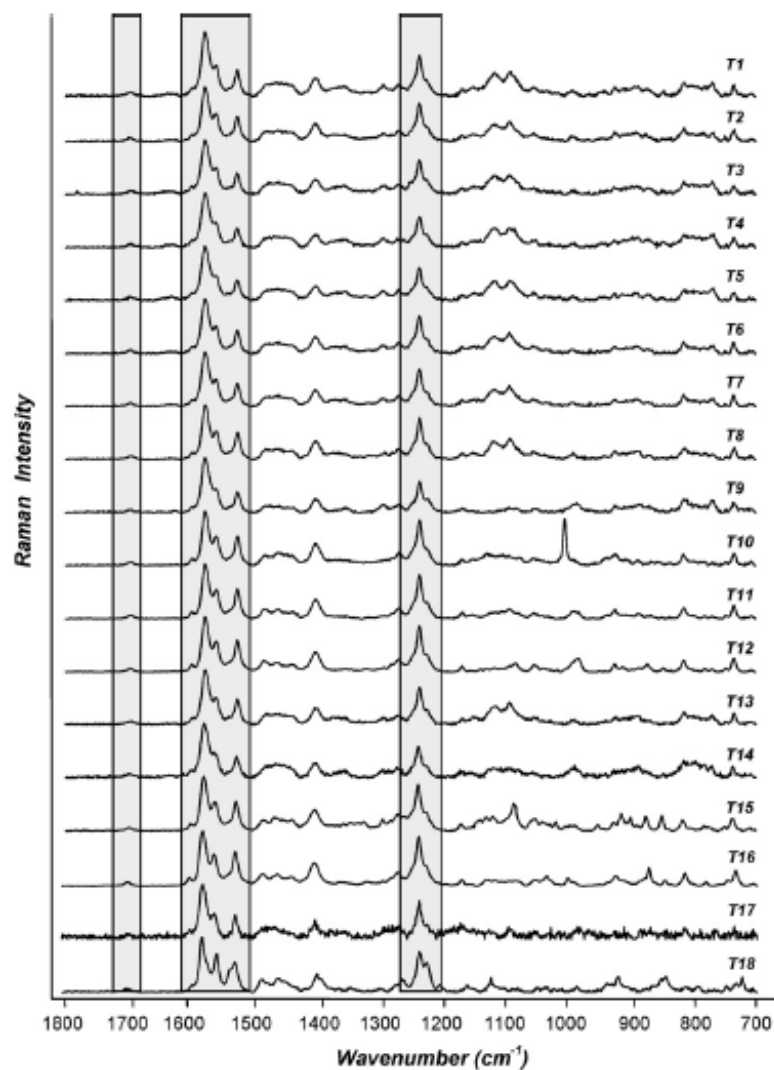
药物鉴定—辅料鉴定



药物鉴定——假药

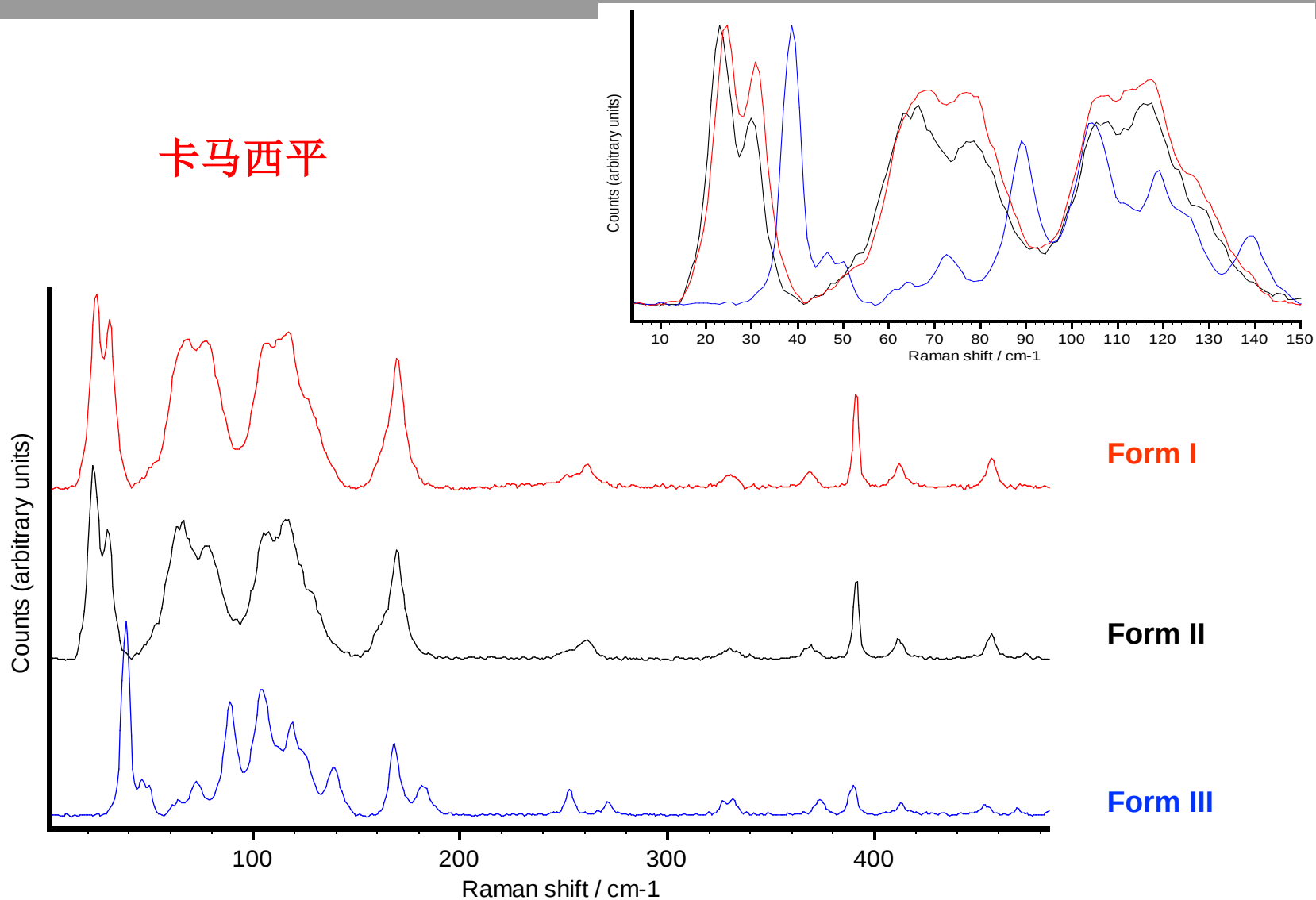


API: 西地那非



2: 晶型分析—多种晶型

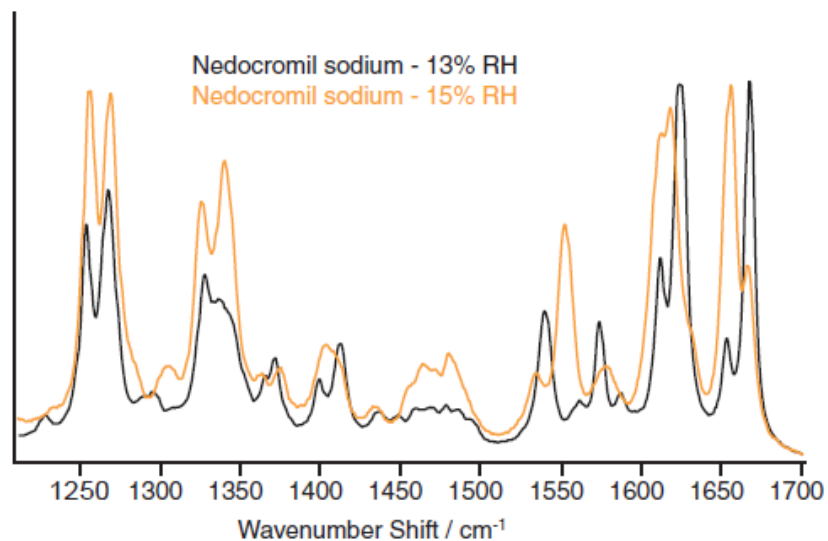
卡马西平



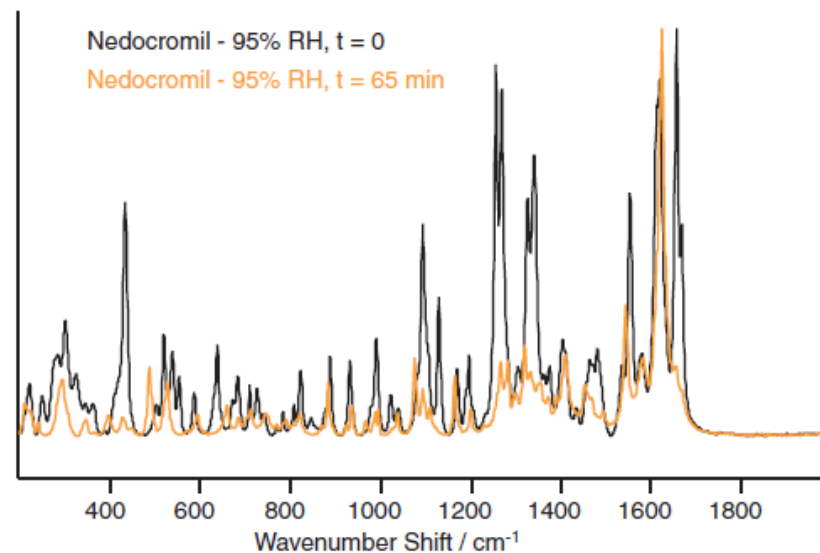
晶型分析—原位研究晶型与湿度的影响

奈多罗米钠（平喘药）

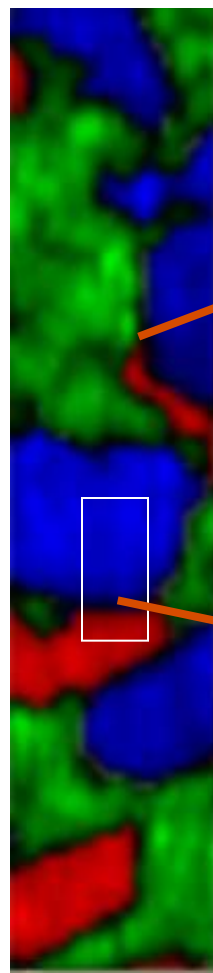
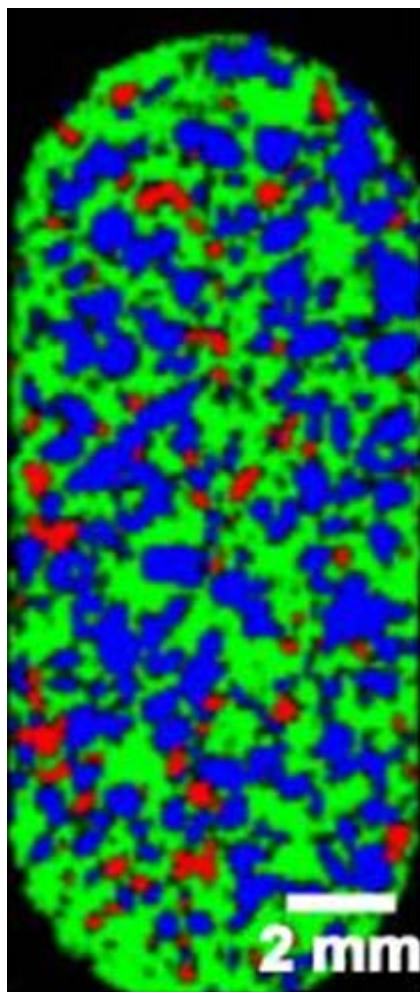
湿度引起晶型的变化



高湿度环境下，时间引起晶型的变化



3: 定量/半定量分析——安乃定

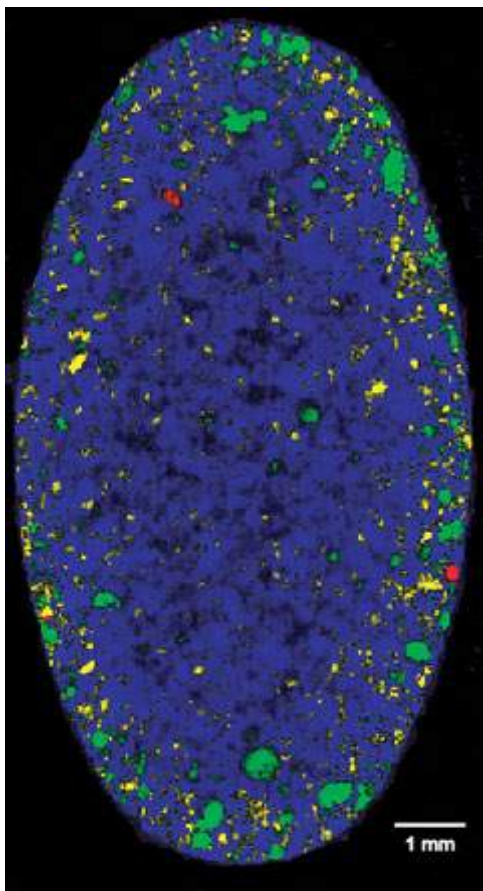


咖啡因 17.46%
阿斯匹林 41.50%
扑热息痛 41.04%

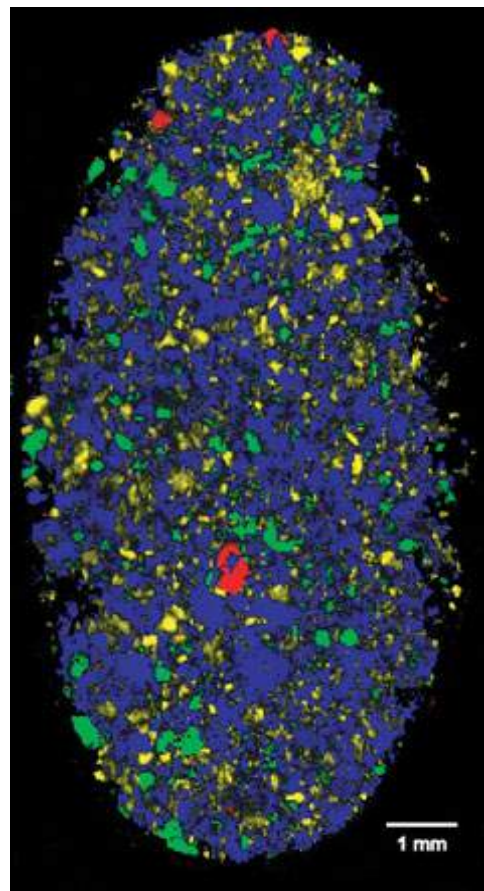
咖啡因 12.91%
阿斯匹林 83.65%
扑热息痛 3.44%



4: 药物分布与药效对制药的指导



药片A



药片B

分布的重大区别:

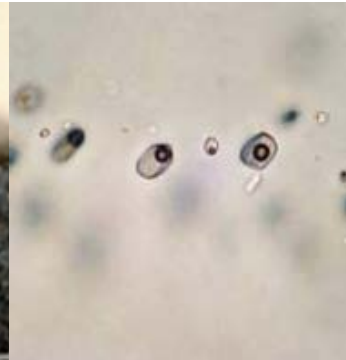
- 成分1
- 成分3

结论:

药片A - 分布不均匀, 溶解度差

药片B - 分布均匀, 溶解度好

地质科学

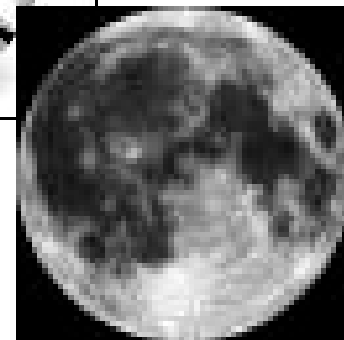
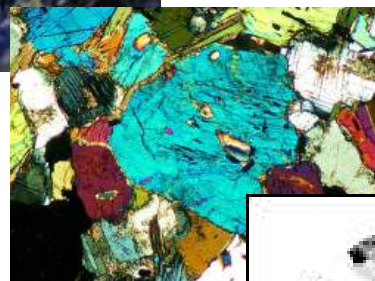




应用范围

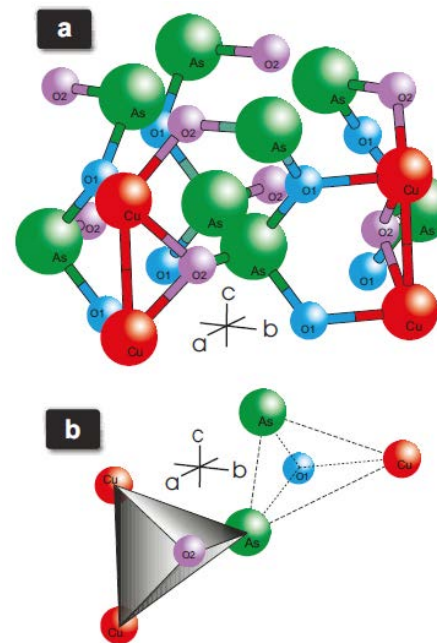
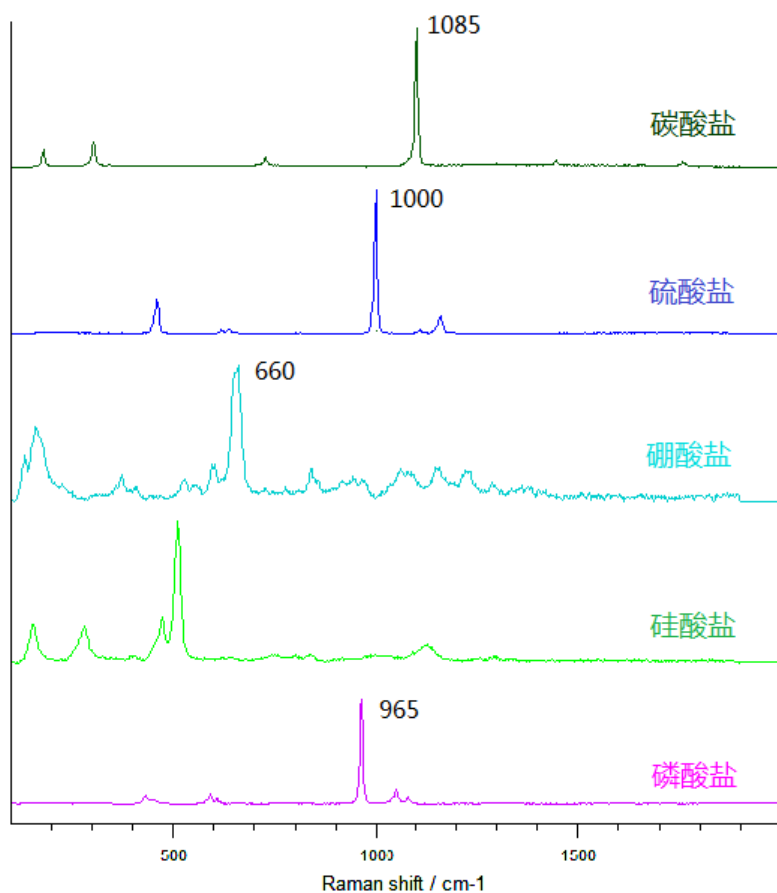
- 矿物学/岩石学
- 包裹体
- 宝石学

○ ○ ○



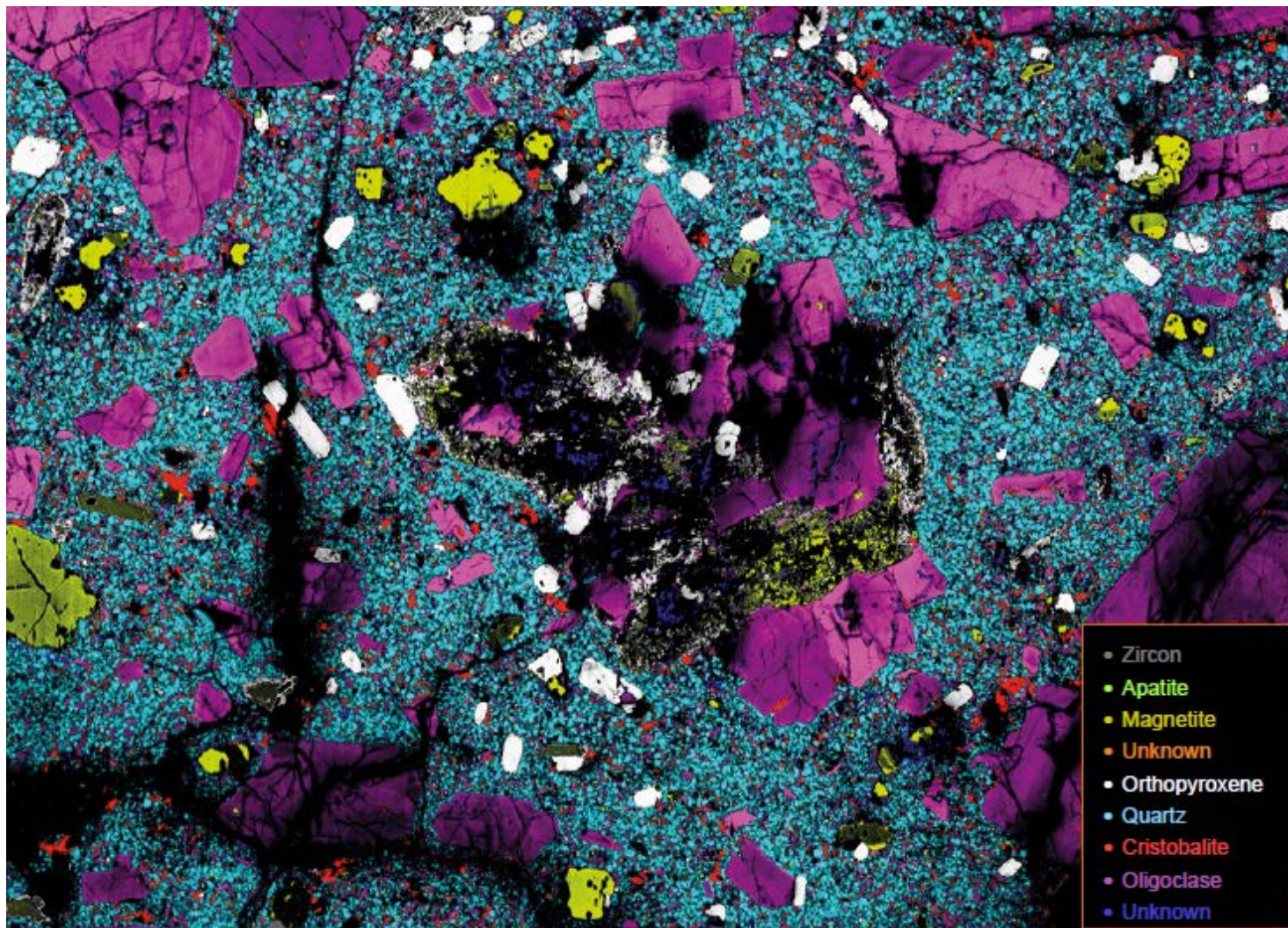
1: 矿物/岩石鉴定——特征基团的鉴定

络阴离子基团[BX_n]



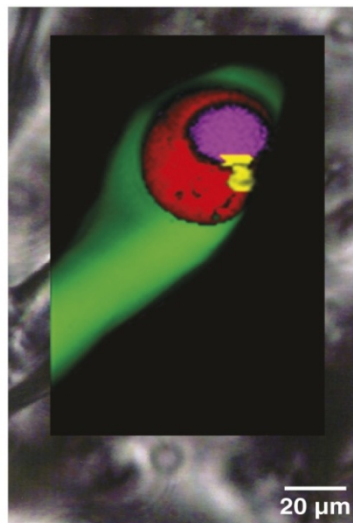
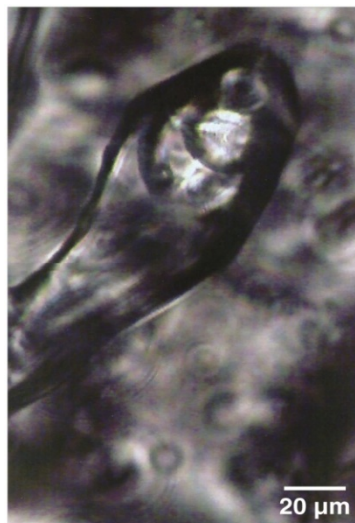
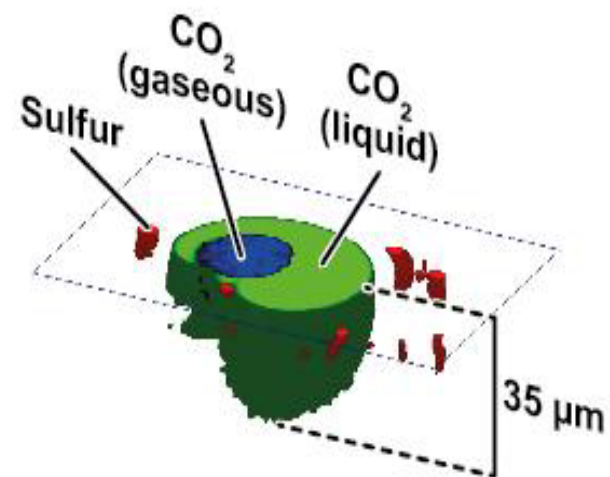
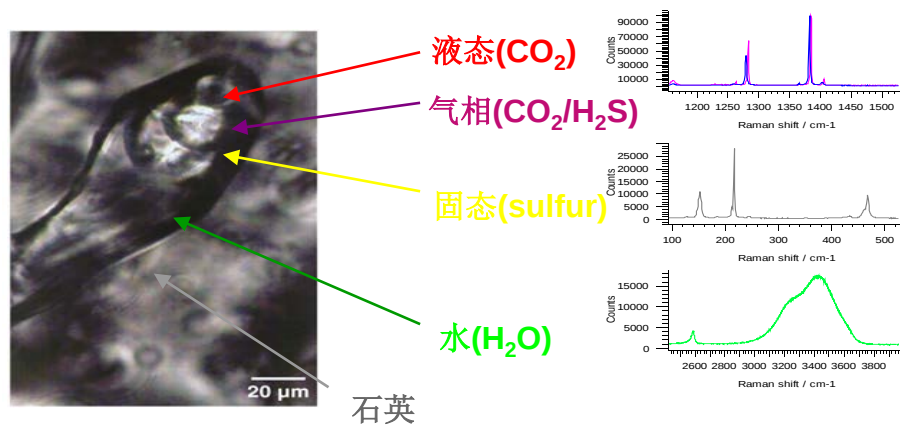
砷铜矿

2: 岩石/矿物成像



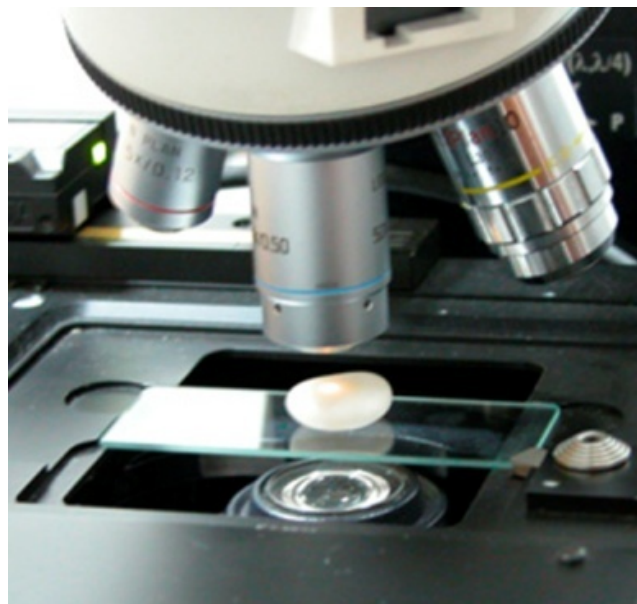
锆石
磷灰石
磁铁矿
斜方辉石
石英
方石英
奥长石

3: 包裹体研究

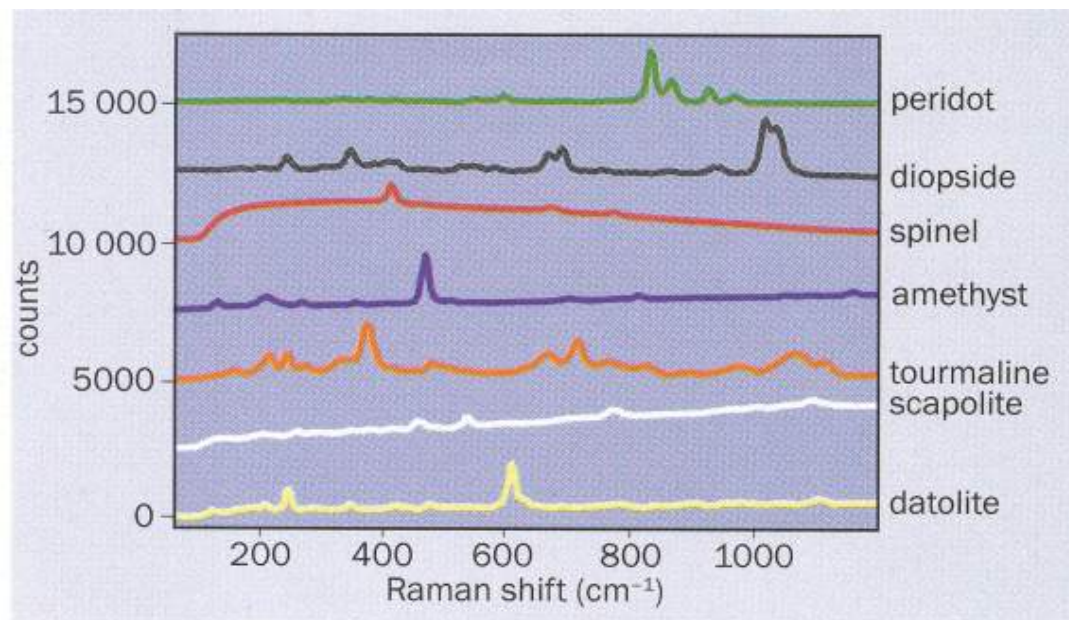


3: 宝石学应用

- 材质鉴定
- 产地鉴定
- 质量鉴定



材质鉴定

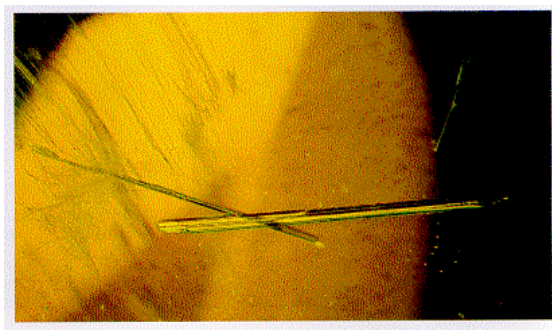
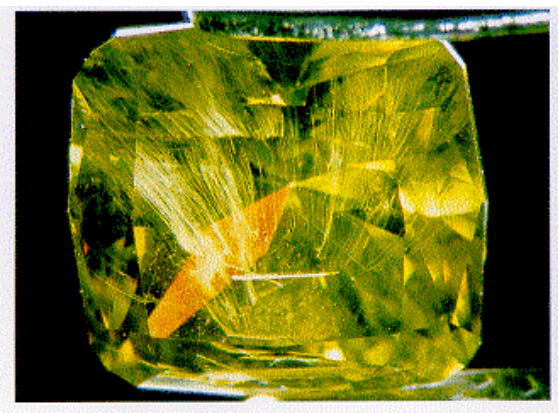


橄榄石
透辉石
尖晶石
紫水晶
电气石
方柱石
硅钙硼石



产地鉴定——包裹体

针状包裹体



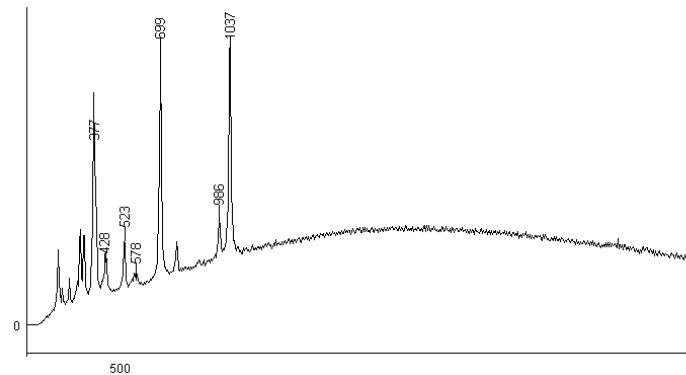
Ural山出产的翠榴石（Dermantoid）

- 所有的俄罗斯翠榴石均包含有温石棉纤维
- 还包含有与‘马尾状’温石棉纤维不同的无色针状物
- 利用拉曼光谱鉴定‘新’的包裹体

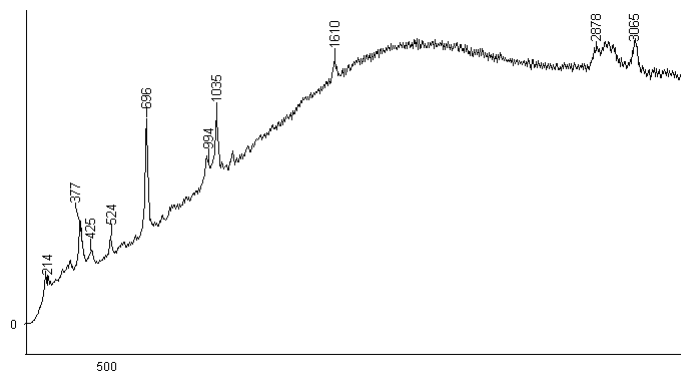
质量鉴定



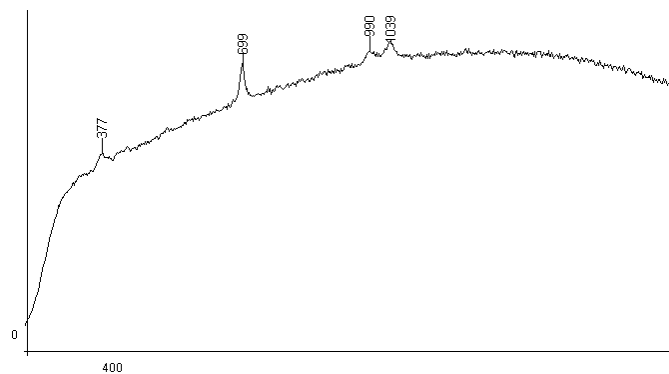
翡翠



A货



B货



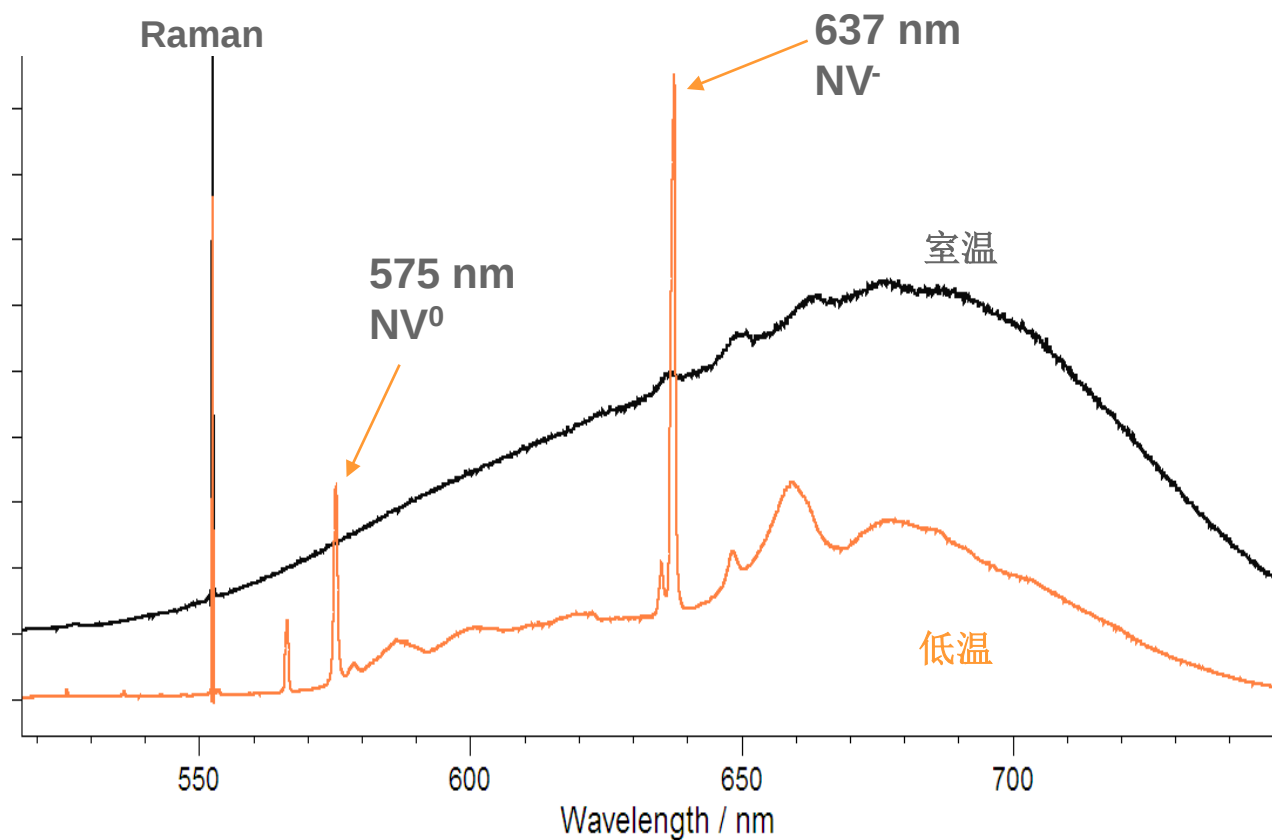
C货



质量鉴定

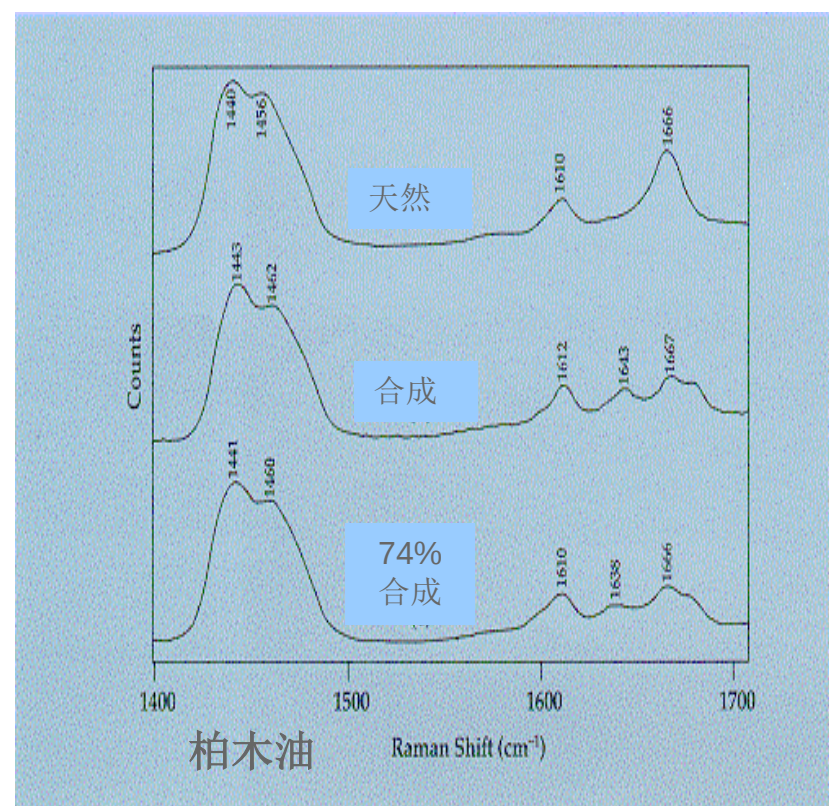
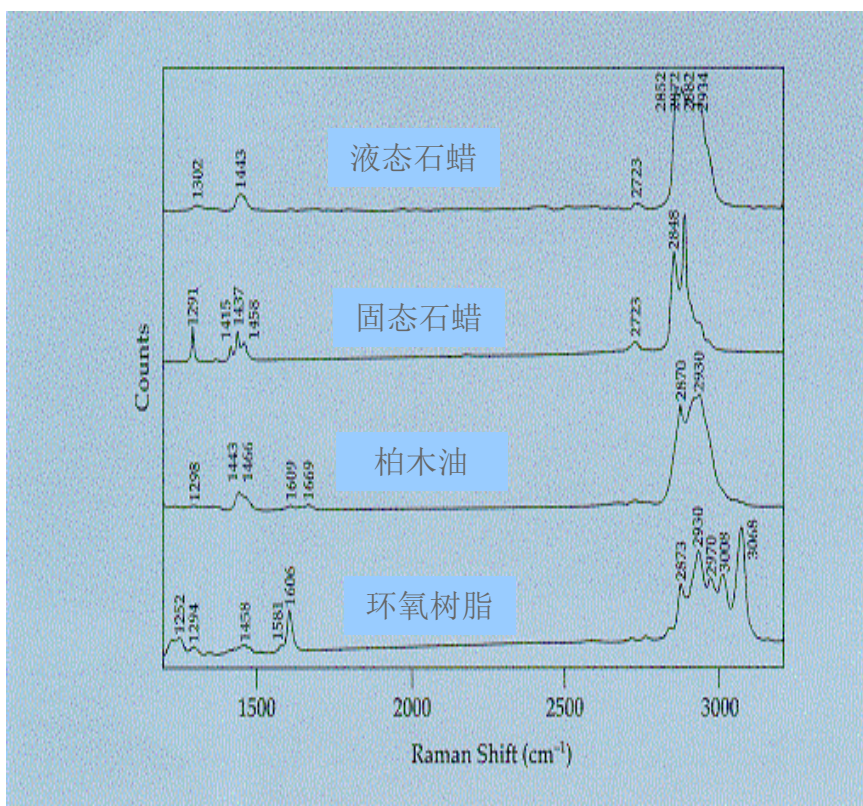


钻石——天然、处理、合成

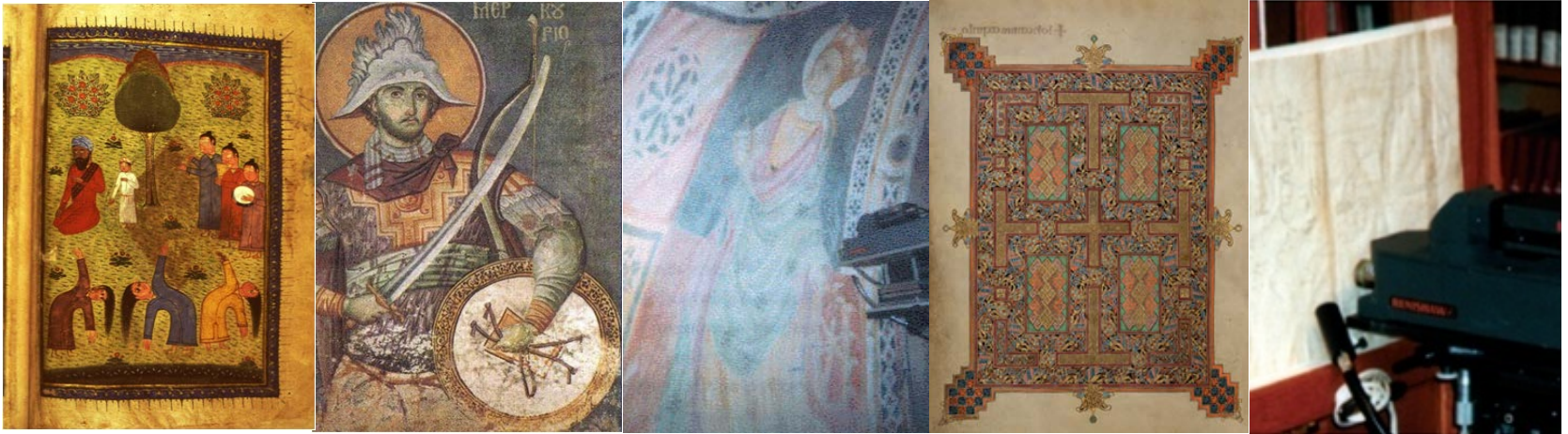


宝石裂缝填充物

几种典型宝石裂痕填充物的拉曼光谱



文化遗产





艺术品、文化遗产方面应用

- 真假鉴定
- 保存保护
- 保护及修复

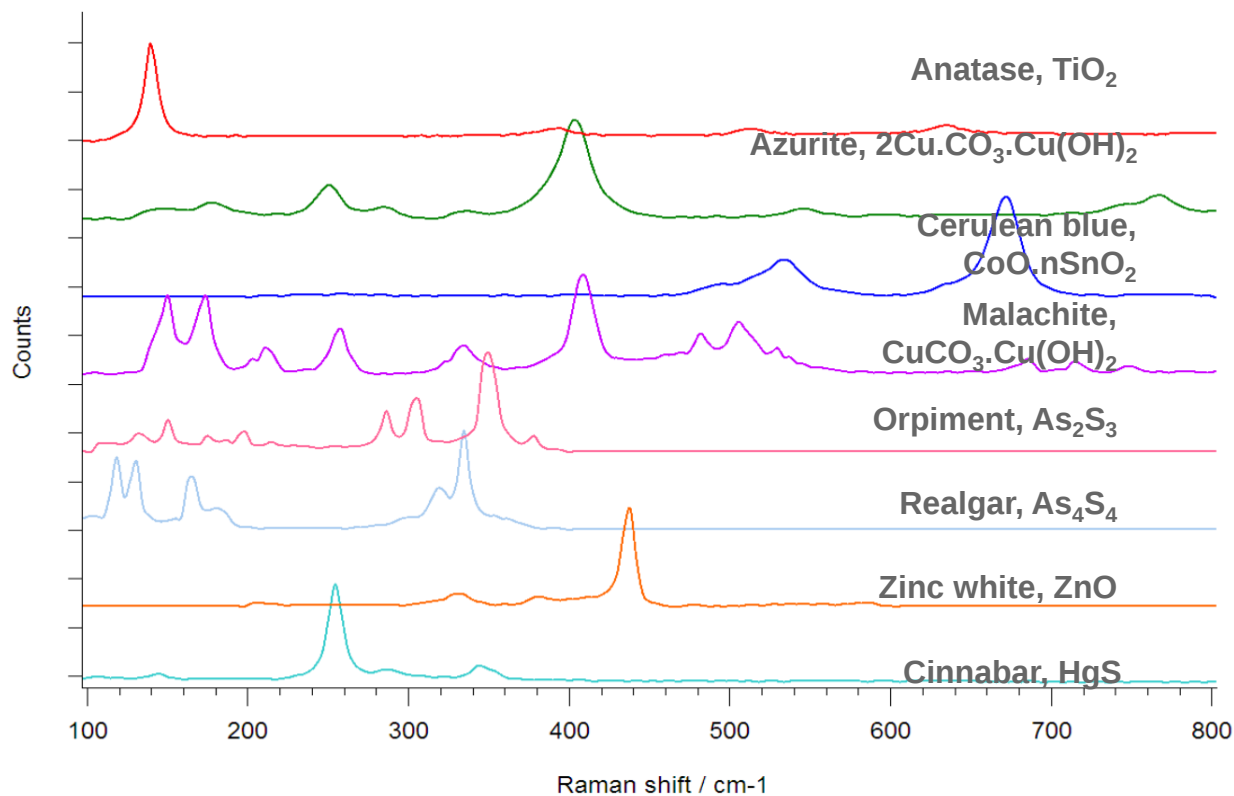
1: 真假鉴定——地图鉴定Vinland map

- 15世纪中叶（约1440年）哥伦布发现北美大陆的世界地图
- 自从1965年出土后其真实性一直是个迷
- 2000年11月Renishaw拉曼谱仪测定其颜料中存在1917年人类才开始使用的锐钛矿



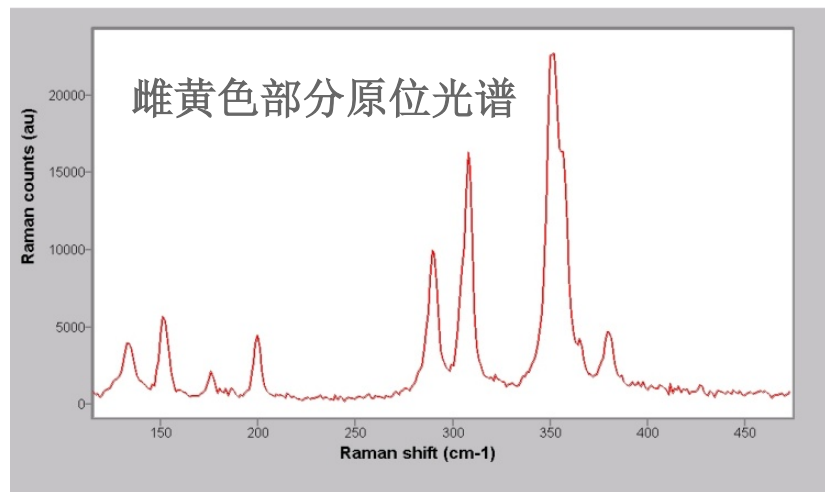
2: 颜料鉴定

- 很多文物艺术品颜料中含有矿物成分
- 颜料中矿物成分的鉴定
 - 古代、现代
 - 真伪鉴定
 - 修复





3: 文物保护 - British library - Shahanama

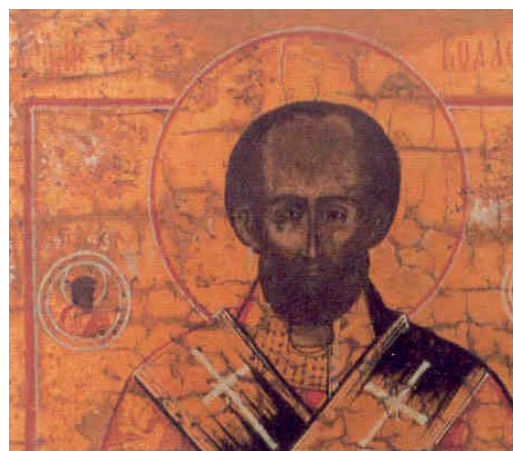


Persian shahanama原稿珍藏在大英博物馆，并未展览，原因：

- 拉曼光谱研究，黄色颜料为三硫化二砷
- 若暴露于空气时，其雌黄色会降解为灰色，所以不能长期展览。
- 因为含有砷，不宜长期展示给观众。

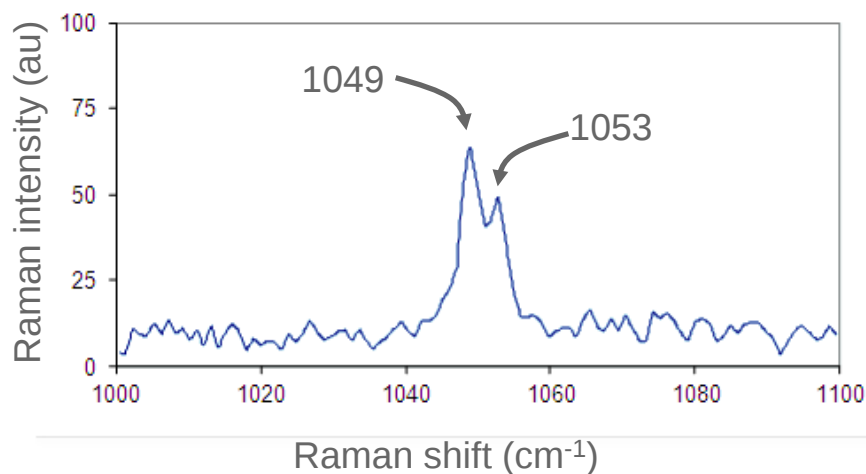


4: 文物保护修复



19世纪俄罗斯尼古拉斯钱币的大部分得以修复，这依赖于对原始材料的准确定性。

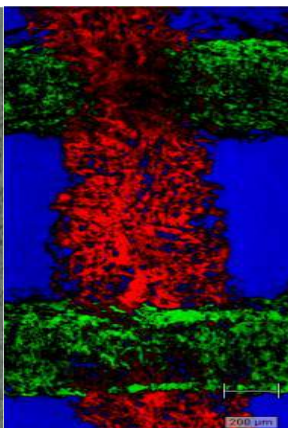
铅白的拉曼信号



拉曼光谱能够**准确确定**各种颜料的**化学成分**

白色十字的颜料成份是**ZnO**

刑侦科学



拉曼光谱优势

样品特点	显微拉曼光谱优势
保持样品的完整性	无需制样 测试无接触、无损伤
样品成分复杂	灵敏度高，指纹性鉴定
样品仅有微量 样品形状结构精细复杂	所需样品量小 光谱空间分辨率高
样品的形态多样 样品的颜色复杂	对固、液、气态均可测 无颜色选择
	光谱测量快速简便 仪器稳固 维护成本低，使用简单

目录

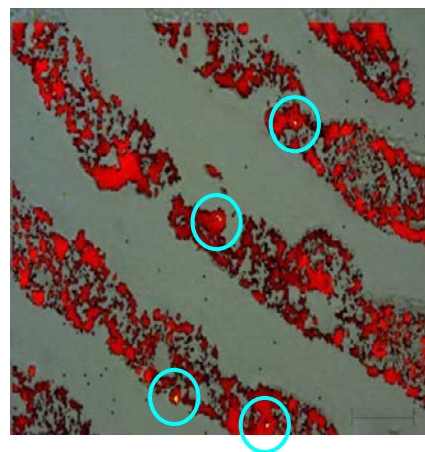
➤ 法医毒物鉴定



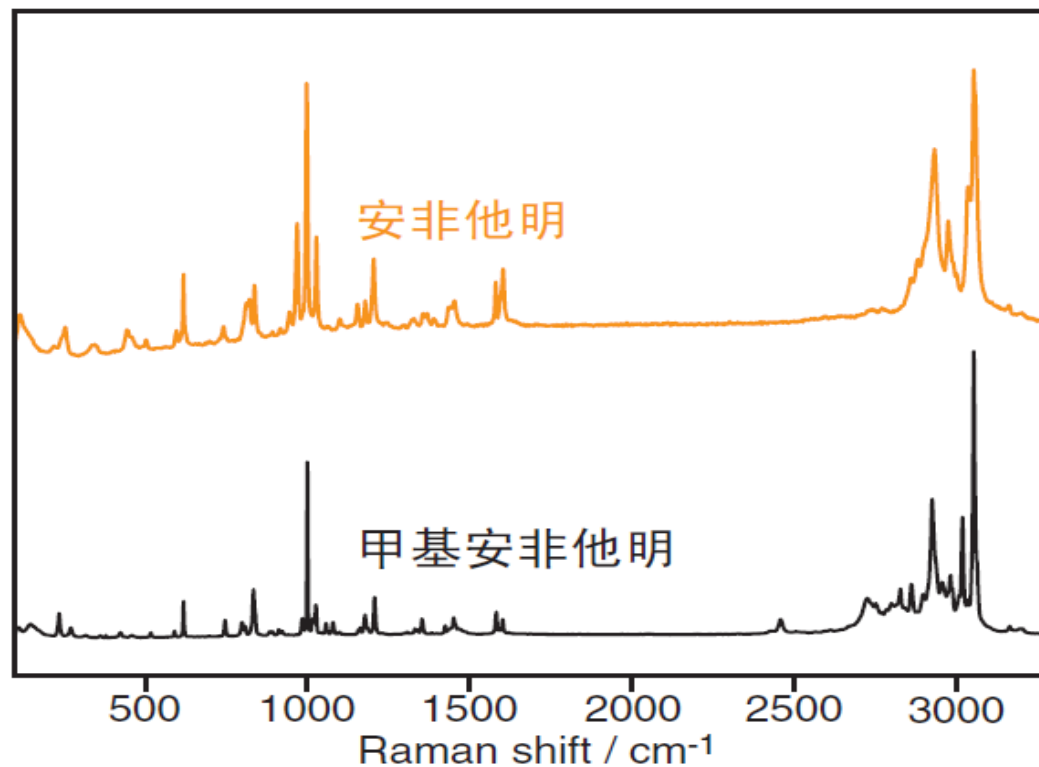
➤ 文书司法鉴定



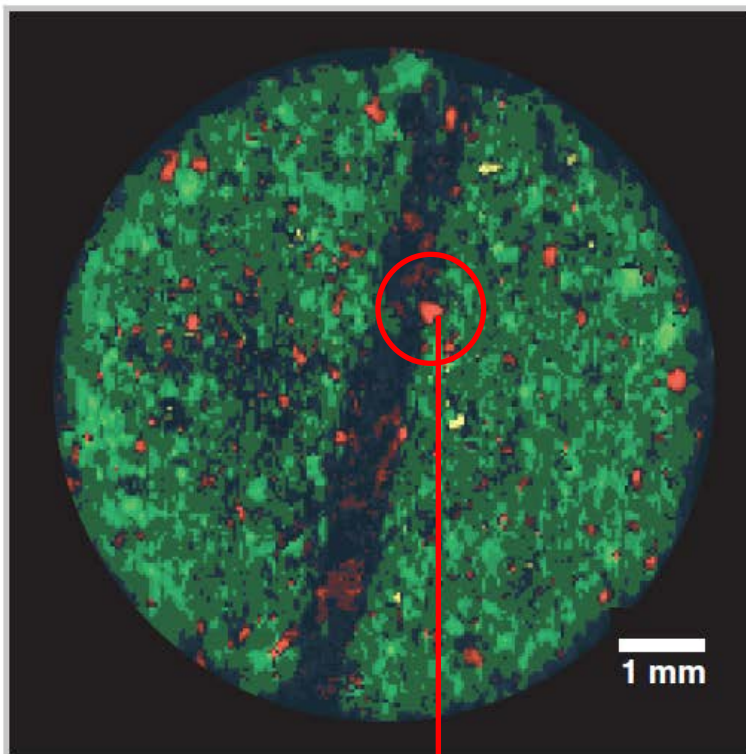
➤ 微量物证鉴定



1: 毒品鉴别——区分苯丙胺和甲基苯丙胺

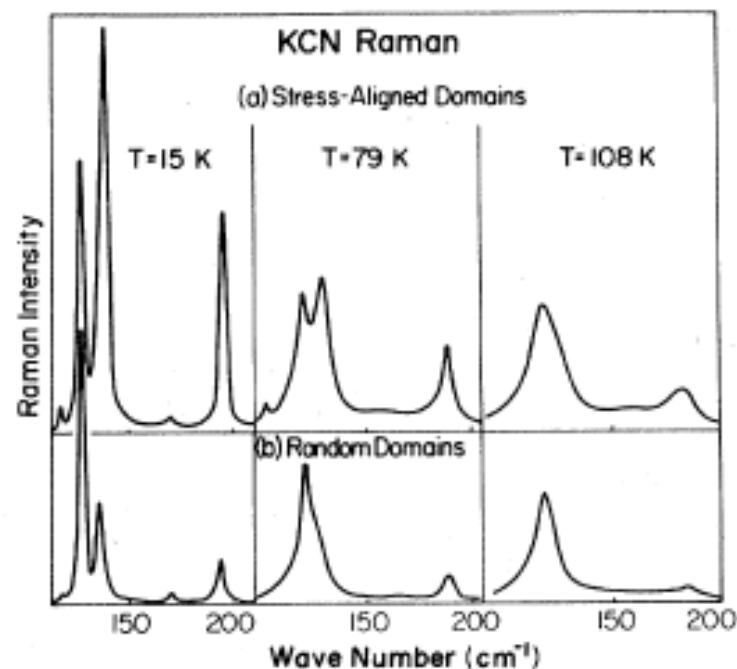
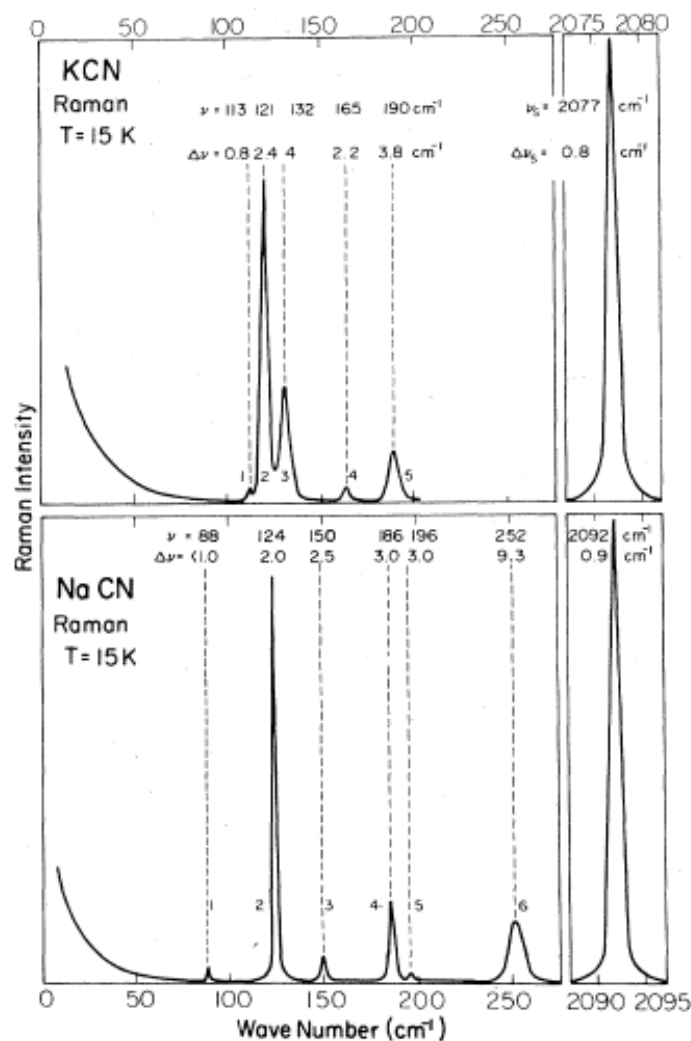


毒品鉴别——药片中毒品成分鉴定

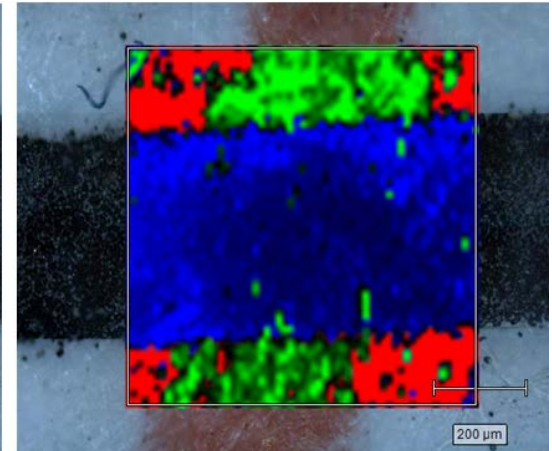
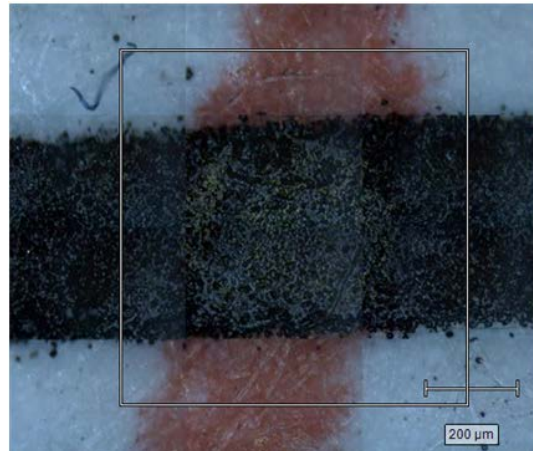
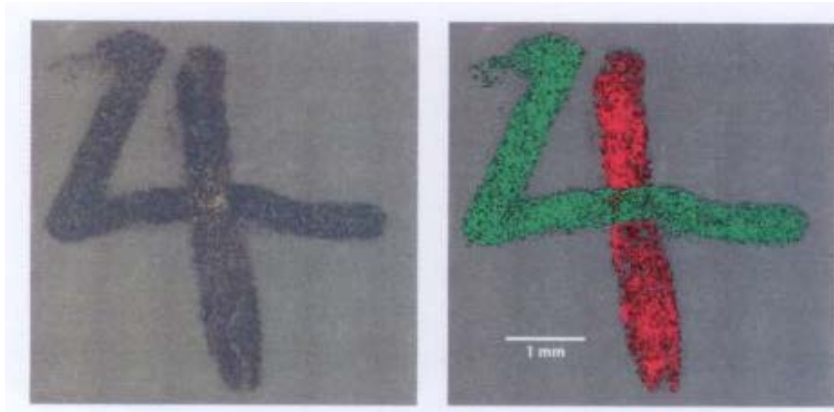


搖頭丸中存在 MDMA（迷魂药）成分

毒物鉴定——氰化物的拉曼光谱



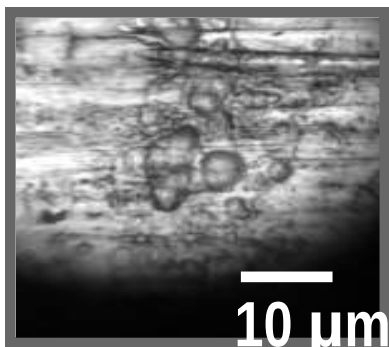
文检——书写顺序



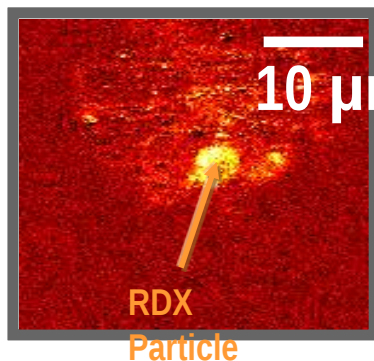


3: 微量物证——指纹中微量爆炸物

白光成像



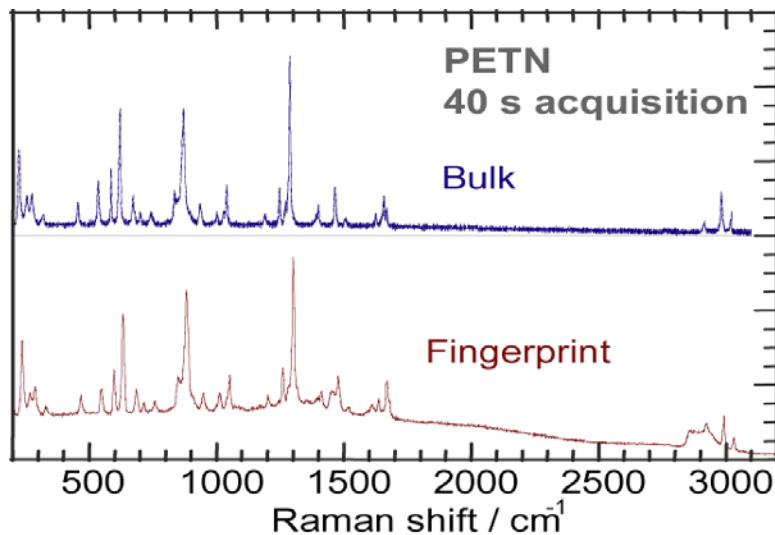
Raman



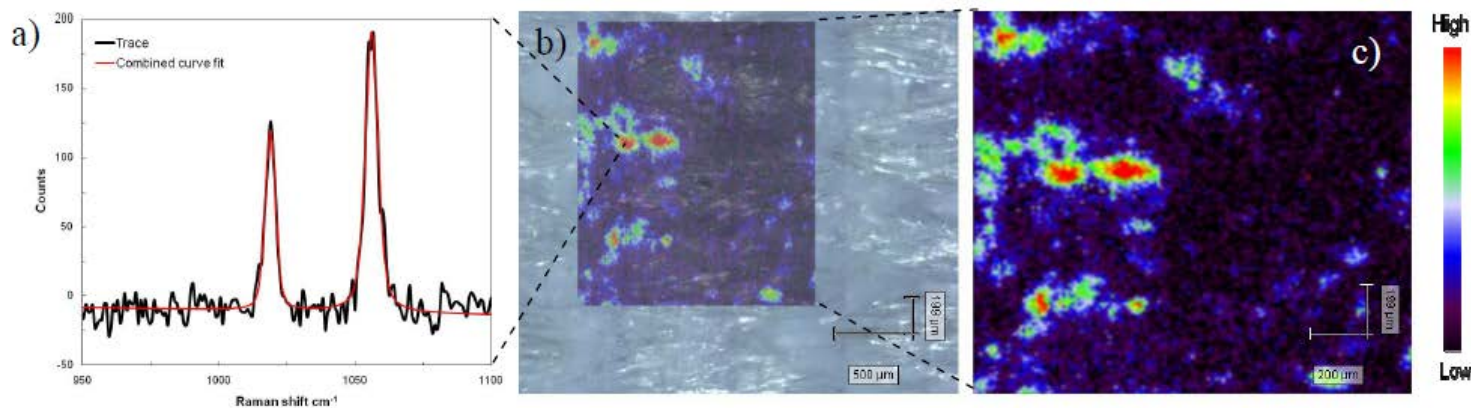
具体操作:

- 白光成像锁定可疑物质
- 拉曼光谱确定爆炸物

PETN和SEMTEX成分的存在



微量物证——纺织品上微量爆炸物

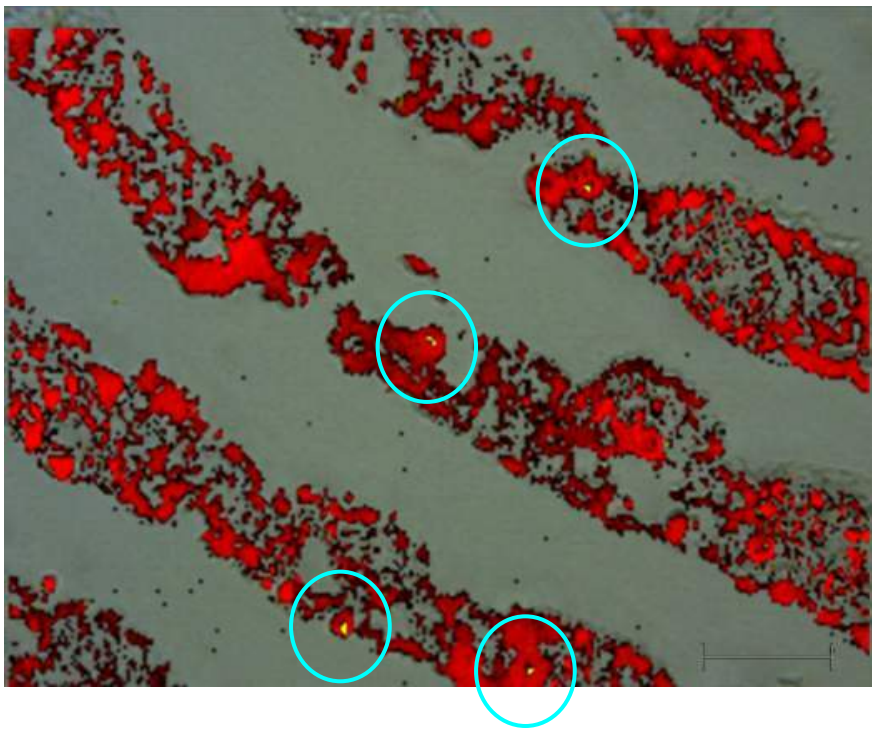


- 硝酸尿素（化肥）经常被用于制作简易爆炸物，拉曼光谱能够准确检测出化学成分。
- 白光成像：硝酸尿素在是不可见的
- **StreamLine拉曼成像：**清晰显示纺织品上的爆炸物

R.Stokes et al; Rapid screening and identification of improvised explosive and hazardous materials by Raman spectroscopy, **SPIE Europe Security + Defence**, 2008



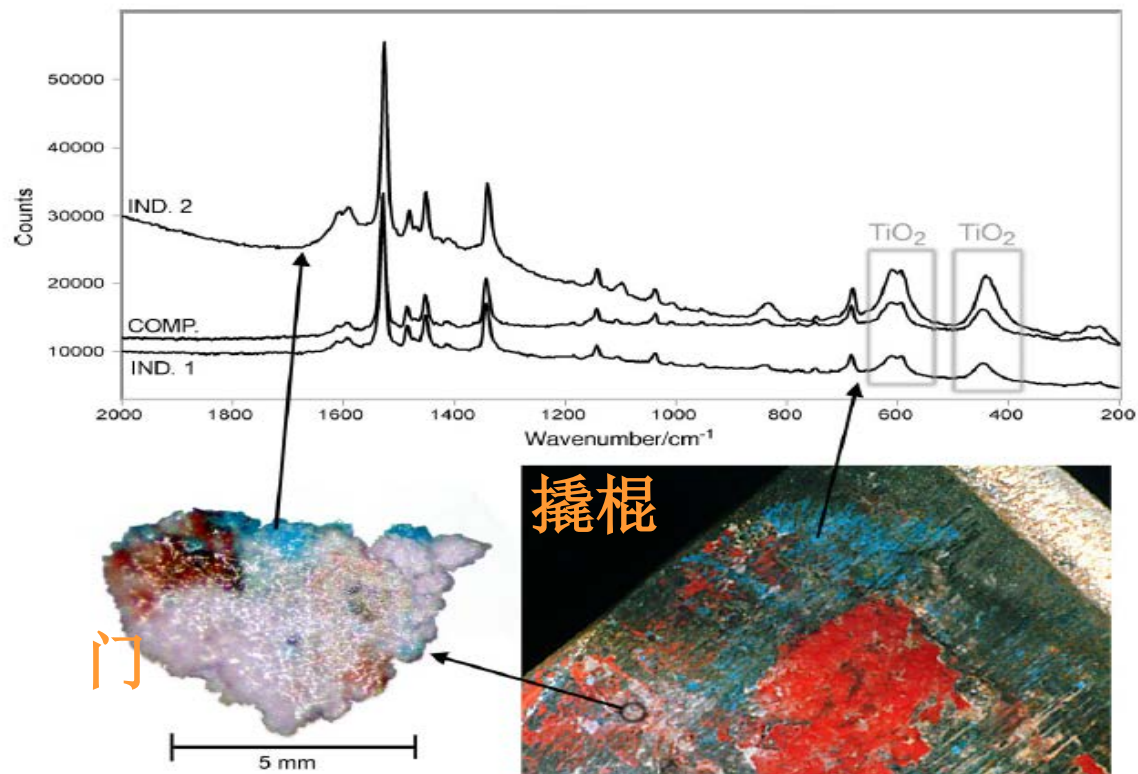
微量物证——指纹中的微量毒品



指纹中可卡因的StreamLine拉曼成像

- **StreamLine拉曼成像显示指纹中含有毒品成分**
- 分析“黄色”成分的光谱，确定为可卡因
- 痕量：颗粒仅**10微米**
- 拉曼光谱优势：
 - 指纹并不需要擦拭或溶解
保存保护证据
 - 由计算机进行数据分析，客观
不需要拉曼专家操作

4: 同一起来源认证——入室抢劫



确定入室抢劫的证据

- P Buzzini, G Massonnet, FM Sermier, J. Raman Spectrosc. 2006; 37: 922–931

高分子应用

- 化学结构、定性分析
- 组分定量分析
- 晶相及无定型
- 高分子取向
- 动力学过程



雷尼绍拉曼光谱联用技术

- 拉曼 — 扫描探针显微镜（Raman—AFM/SNOM）
- 拉曼 — 扫描电镜（Raman—SEM）
- 拉曼 — 激光扫描共焦显微镜（Raman—CLSM）
- 拉曼 — X射线衍射（Raman—XRD）
- 拉曼 — 光电子能谱（XPS）
- 拉曼 — 纳米压痕仪（Nano indenter）

Raman-AFM联用技术



Why conduct Raman AFM?

Raman

- 化学成分
- 晶体结构 / 取向
- 晶体质量
- 应力（拉力 / 压力）
- 掺杂/杂质
- 化学结构随环境的变化
-
- **化学结构**
- **空间分辨率：~250 nm**

SPM

- 表面结构/形貌
- 摩擦力/附着力/弹性系数/硬度
- 静电势能
- 电位分布/势差
- 磁性/电磁性能
- 热学性能
-
- **物理性能**

联用优势:

- 两种分析技术各自保持原有的性能及测试功能
- 同时同区域成像，获得更丰富的信息
 - 节省时间
 - 防止细节丢失
- 自动聚焦
- **TERS:** 获得高空间分辨率下弱拉曼信号

Raman-SCA-SEM



Raman—SEM可测量的参数

SEM

- 形貌: **SEM**, 二次电子成像和背散射电子成像 (**SEI and BEI**)
- 元素组成: 能量散射谱 (**EDS**)

Raman

- 化学结构
- 晶体结构 / 类型 / 质量 / 取向
- 应力 (拉力 / 压力)
- 掺杂浓度
- 化学结构随环境的变化



Raman-SCA-SEM

- 不影响SEM与Raman各自表征性能
- 二次电子成像与拉曼光谱扫描同时进行
- 亚微米量级PL、CL



Thank you !



联系方式:

雷尼绍（上海）贸易有限公司

www.renishaw.com

T: 010-84200202-1020, 13701224710

E: zhifang.wang@renishaw.com