

Спектроскопия

Спектроскопия 05: Применение комбинационного рассеяния света для изучения углеродных материалов



Павел В. Зинин

Применение спектроскопии комбинационного рассеяния

БИОЛОГИЧЕСКАЯ И МЕДИЦИНСКАЯ ДИАГНОСТИКА

Обнаружение скрытых изменений в молекулах, в том числе химическое взаимодействие препаратов, восстановление тканей, патологоанатомия.

Межклеточная SERS локализация и взаимодействие, анализ влияния препаратов на клетки и Drug-DNA, анализ взаимодействия клеток.

Исследование микроорганизмов в клетках; классификация дрожжевых клеток, единичных бактерий.

Выявление раковых заболеваний на молекулярном уровне (шейный, легочный и др.).

Кардиологическая диагностика (атеросклероз сосудов)

ФАРМАЦЕВТИКА

Анализ таблеток, растворов и гелей.

Методы тщательной сортировки и проверки высокой производительности.

Кристаллизация, определение момента завершения процесса.

Технология постоянного анализа процессов (PAT), контроль на линии и управление: контроль процессов сушки, покрытия оболочкой, смешивания препаратов.

Идентификация и анализ API, присадок и наполнителей.

Контроль состояния лекарств: чистота и качество.

Проверка сырья: 100% идентификация и проверка входных материалов.

КР МИКРОСКОПИЯ

Анализ лекарств: молекулярный и микроанализ образцов, представляющих собой сложные смеси, например, бета-каротин в мультивитаминах.

Тонкопленочный анализ в материаловедении, в том числе характеристика качества алмазной пленки.

Судебная экспертиза волокон, тканей, пигментов, пятен и др.

Применение спектроскопии комбинационного рассеяния

ПОЛИМЕРНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Контроль качества на входе и выходе.

Выявление загрязняющих веществ на производстве.

Контроль процесса полимеризации.

Прогноз морфологических свойств полимеров.

Многовариантный анализ/хеометрия для прогноза физических свойств: температура стеклования, температура кристаллизации и др.

Анализ химического состава.

Контроль процесса полимеризации.

Прогноз морфологических свойств полимеров.

Многовариантный анализ/хеометрия для прогноза физических свойств: температура стеклования, температура кристаллизации и др.

Анализ химического состава.

ИЗУЧЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Определение загрязнений по технологии SERS.

Обнаружение загрязнителей в воде.

Петрохимический анализ.

Идентификация и анализ осадка в воде.

СУДЕБНАЯ ЭКСПЕРТИЗА

Идентификация наркотиков неразрушающим методом.

Взрывчатые вещества: точный химический состав, PETN, RDX и связующие компоненты взрывчатых материалов.

Идентификация и анализ токсичных растворителей и биологического оружия.

Судебная экспертиза волокон, тканей, пигментов, пятен и др. с помощью КР спектроскопии.

Применение спектроскопии комбинационного рассеяния

ГЕММОЛОГИЯ

Идентификация и проверка драгоценных камней неразрушающим методом.

Идентификация неизвестных драгоценных камней КР методом.

Идентификация изоморфного соединения и подвида драгоценных камней.

Анализ происхождения драгоценного камня КР методом.

Контроль подделок, например, выявление «алмазов», выполненных из циркония.

ГЕОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

Идентификация геологических материалов.

Оценка включений в минералах.

Анализ цементного шлака КР методом.

Анализ древних артефактов.

СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ И ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Измерение нерастворимых жирных кислот в маслах.

Обнаружение бактерий и загрязнений в пищевых продуктах.

Идентификация наркотических веществ: нутрицевтиков во фруктовых соках.

Анализ компонентов в зерне.

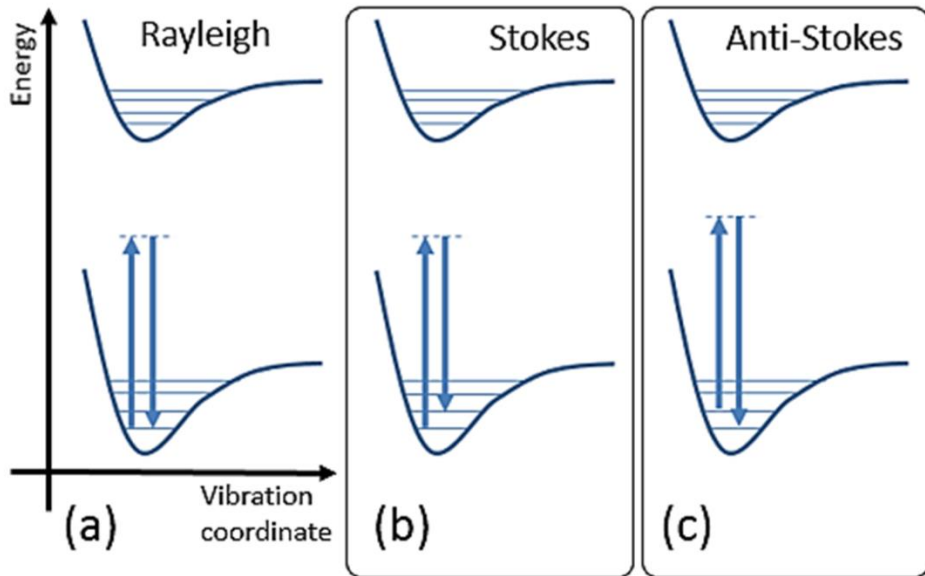
ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Характеристика силиконовой кристаллизации: контроль КР методом изменений в кристаллах от аморфной до поликристаллической структуры.

Анализ микрочастиц для получения информации о потенциальном загрязнении.

Контроль механической нагрузки в полупроводниках.

План лекции



1. КР спектроскопия графита
2. Фазовый переход графит-Алмаз методом КР спектроскопии
3. КР спектроскопия для идентификации минералов

Pre-resonant processes

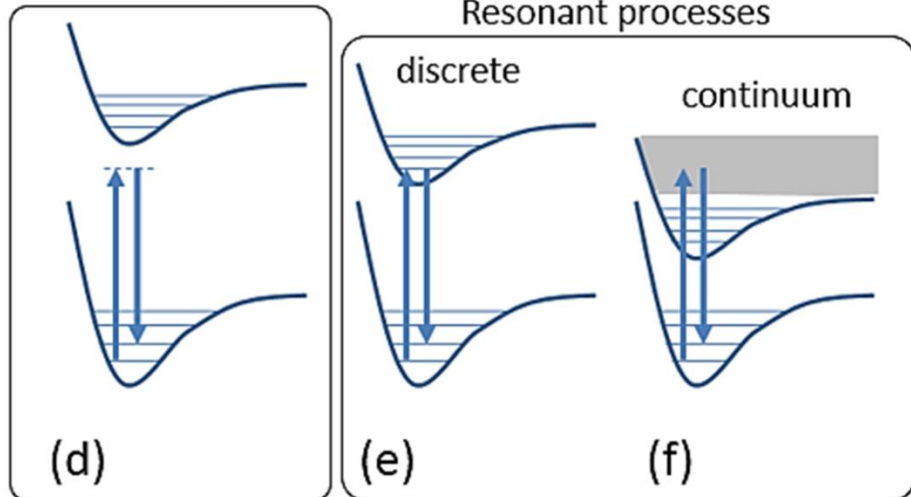
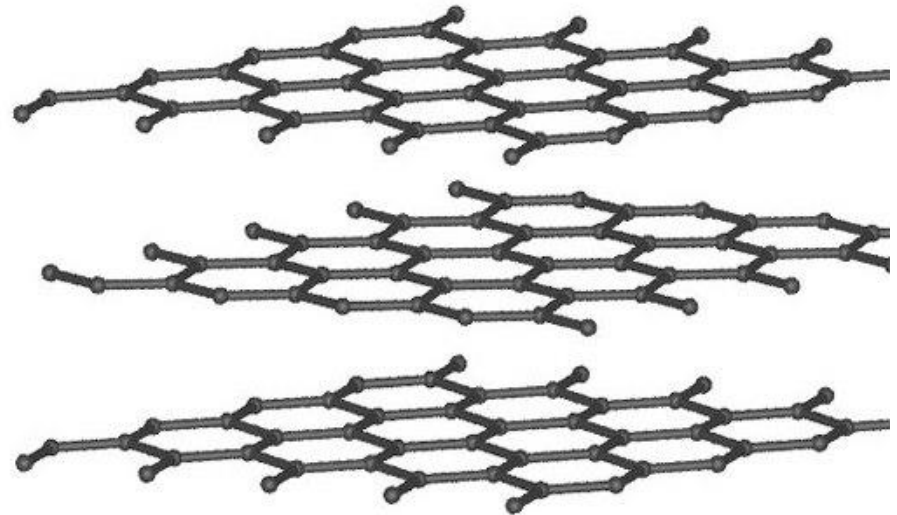
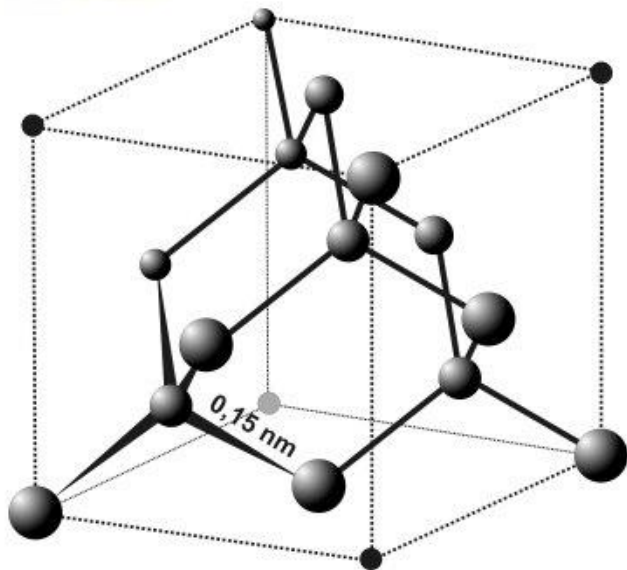


Диаграмма Яблонского (a) Рэлеевского рассеяния (b) нерезонансного Стоксова и (c) антистоксова комбинационного рассеяния, а также (d) предрезонансного и (e, f) резонансного комбинационного рассеяния.

Алмаз и графит

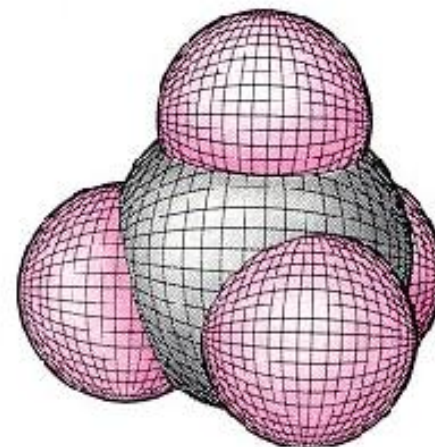
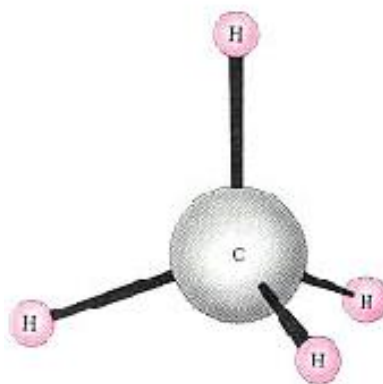
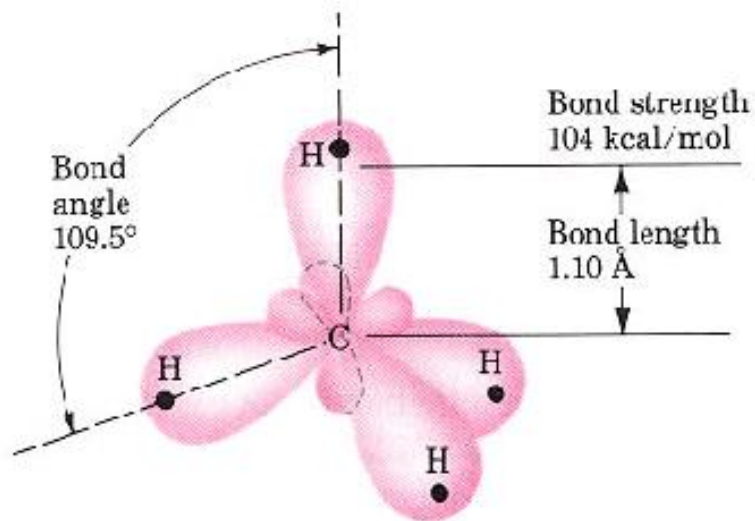


Химическая связь углерода

- Углерод имеет четыре валентных электрона и поэтому образует четыре связи для получения замкнутой оболочки.

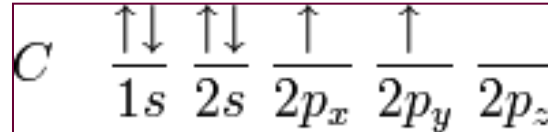
- Гибридизация sp^3 приводит к четырем локализованным связям тетраэдрической формы.

- Примеры веществ с углеродом, связанный с соседями связью с sp^3 гибридизацией.

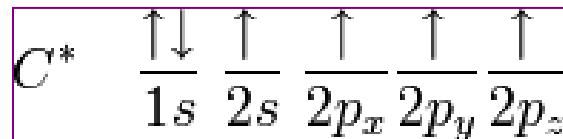


sp^x гибридизация

Концепция гибридизации валентных атомных орбиталей была предложена американским химиком Лайнусом Полингом для ответа на вопрос, почему при наличии у центрального атома разных (s , p , d) валентных орбиталей, образованные им связи в многоатомных молекулах с одинаковыми лигандами оказываются эквивалентными по своим энергетическим и пространственным характеристикам. Рассмотрим структуру электронных орбиталей основного состояния углерода.



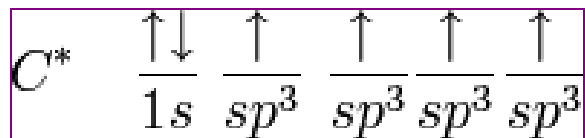
Электроны основного состояния не могут использоваться для соединения в CH_4 . Хотя возбуждение электрона $2s$ в орбиталь $2p$ теоретически допускало бы четыре связи в соответствии с теорией валентных связей, но это означало бы, что различные связи CH_4 будут иметь разные энергии из-за разных уровней орбитального перекрытия. Первым шагом в гибридизации является переход одного из $2s$ электронов на орбиталь $2p$:



Протон, образующий ядро атома водорода, притягивает к углероду один из валентных электронов с более низкой энергией. Это вызывает возбуждение, перемещая электрон $2s$ в орбиталь $2p$.

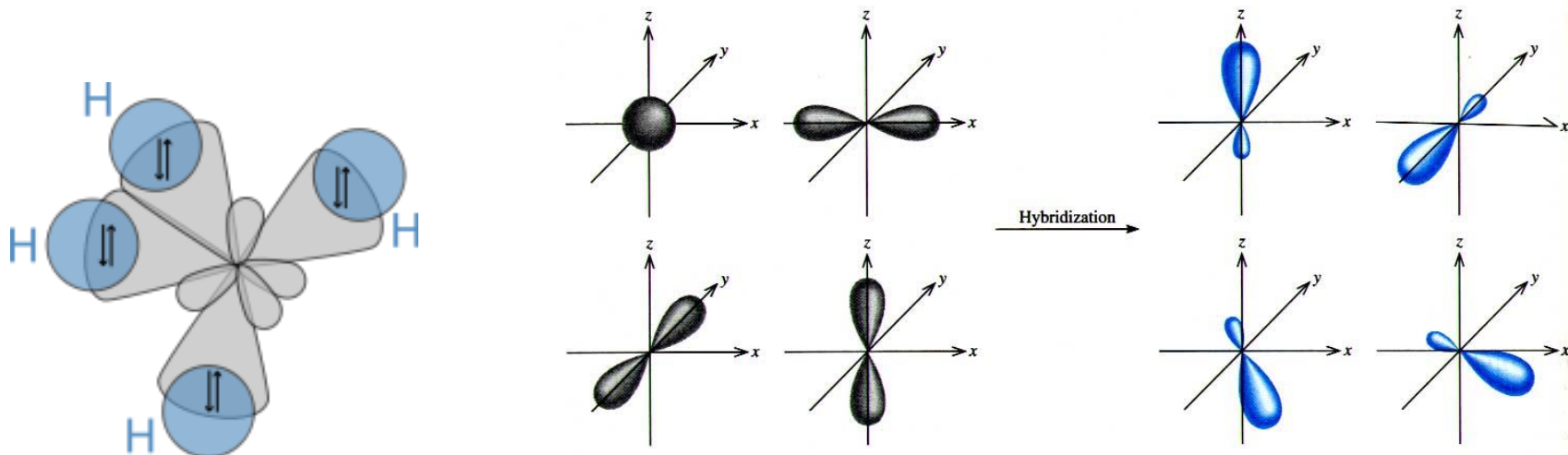
sp^3 гибридизация

Затем, Происходит при смешивании одной s- и трех p-орбиталей, образуя четыре равноценные по форме и энергии sp^3 -гибридные орбитали.



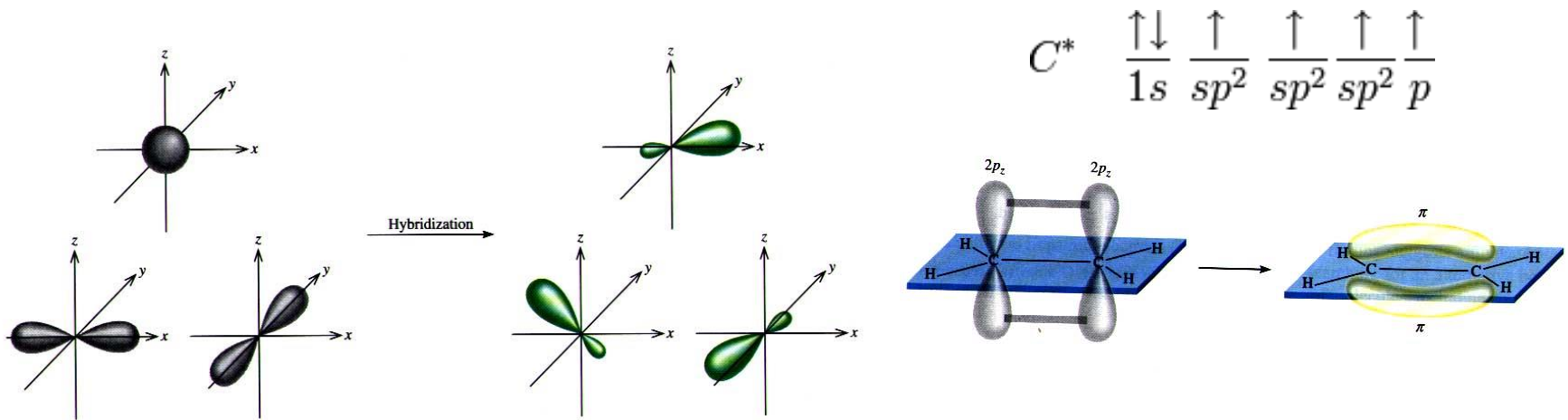
Оси sp^3 -гибридных орбиталей направлены к вершинам тетраэдра, тогда как ядро центрального атома расположено в центре описанной сферы этого тетраэдра. Угол между любыми двумя осями приближённо равен $109^\circ 28'$, что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов. Также sp^3 -орбитали могут образовывать четыре σ -связи с другими атомами или заполняться неподеленными парами электронов. Такое состояние характерно для атомов углерода в насыщенных углеводородах и соответственно в алкильных радикалах и их производных.

(Wikipedia, 2010).

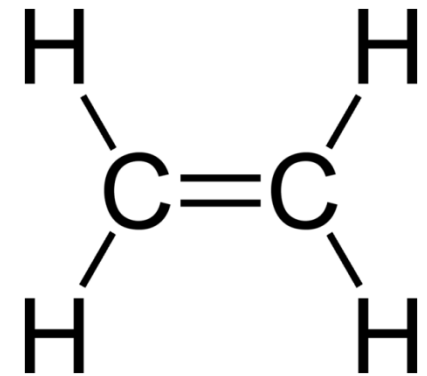


sp^2 гибридизация

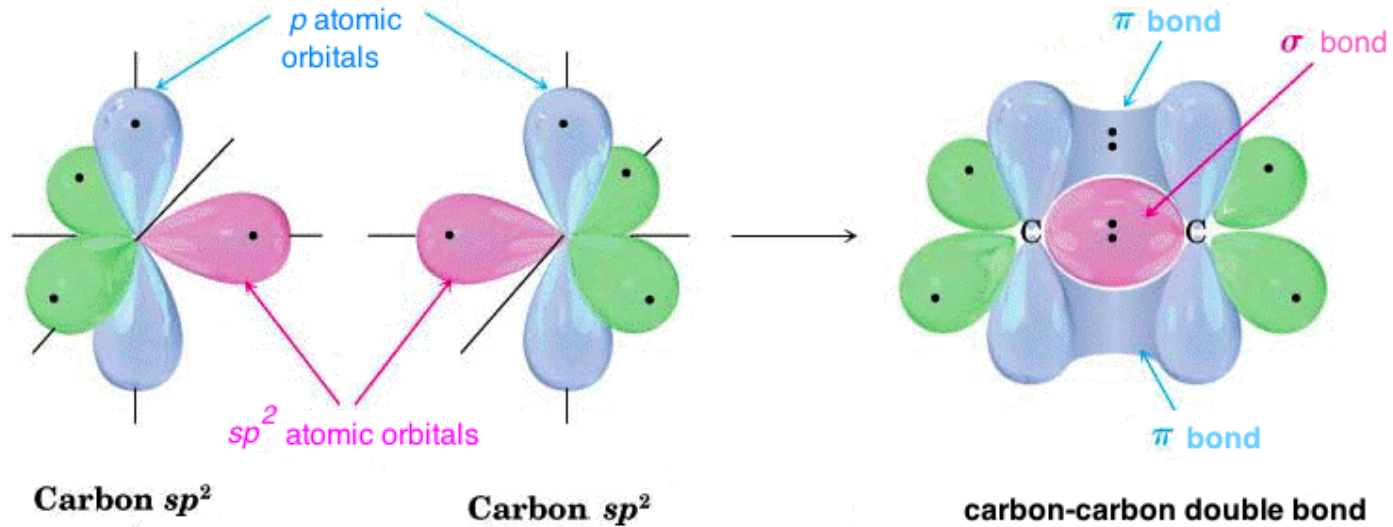
Этилен (C_2H_4) имеет двойную связь между углеродами. В молекуле этилена подвергаются гибридизации одна s - и две p -орбитали атомов C (sp^2 -гибридизация). При гибридизации sp^2 орбиталь $2s$ смешивается только с двумя из трех доступных орбиталей $2p$, образуя в общей сложности 3 орбитали sp^2 с одной оставшейся p -орбиталью.



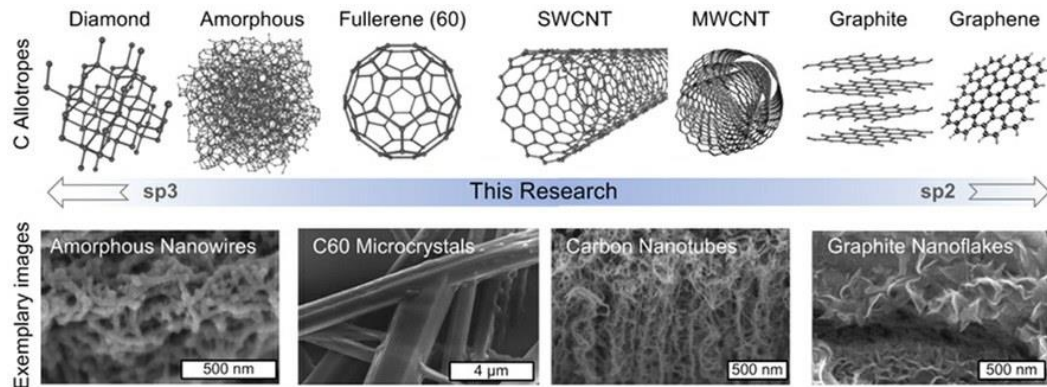
В этилене два атома углерода образуют σ -связь, перекрывая две орбитали sp^2 , и каждый атом углерода образует две ковалентные связи с водородом $s-sp^2$ перекрывают все с углами 120° . σ -связь между атомами углерода перпендикулярно молекулярной плоскости образуется перекрытием $2p-2p$. Водородно-углеродные связи имеют одинаковую прочность и длину (Wikipedia, 2010).



π и σ- СВЯЗИ В УГЛЕРОДЕ

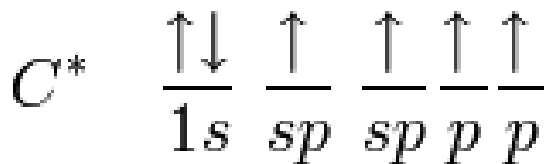


http://www.mistralab.it/approfondimenti/Telecomunicazioni_progetto2/grafene/Structure%20of%20graphene.html

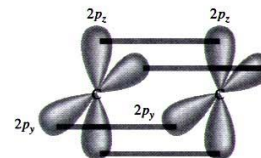


sp гибридизация

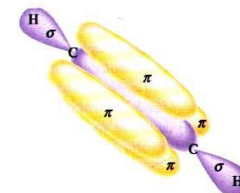
sp гибридизация происходит при смешивании одной *s*- и одной *p*-орбиталей. Образуются две равноценные *sp*-атомные орбитали, расположенные линейно под углом 180 градусов и направленные в разные стороны от ядра центрального атома. Две оставшиеся негибридные *p*-орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях и участвуют в образовании π -связей, либо занимаются неподелёнными парами электронов.



(a)



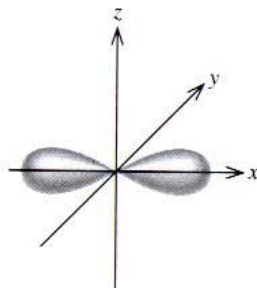
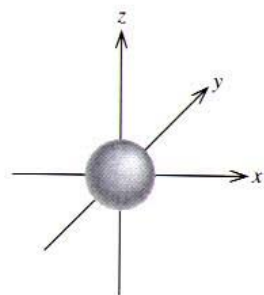
(b)



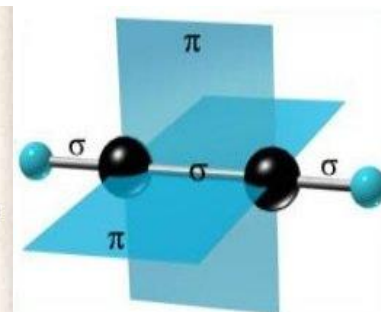
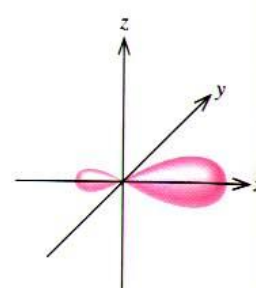
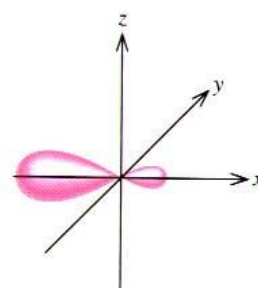
(c)



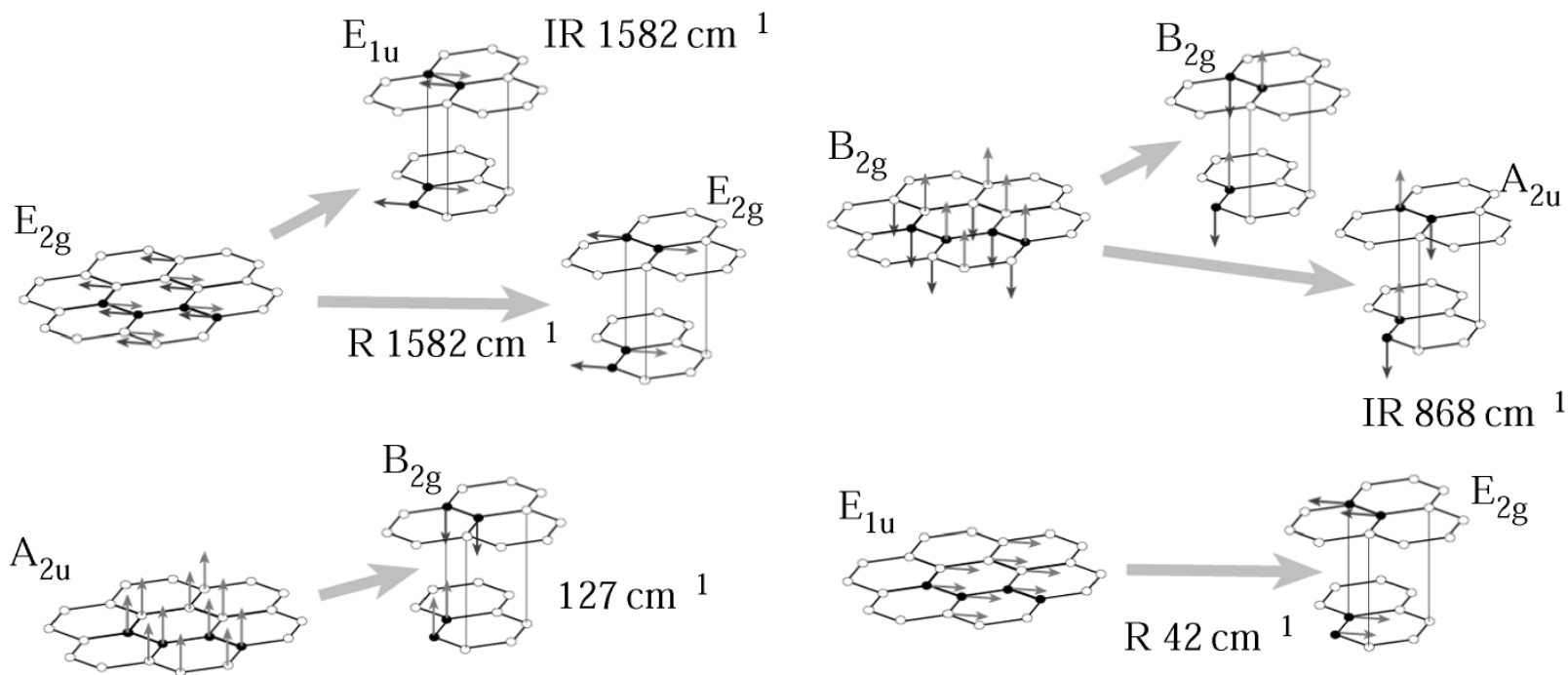
Соединяясь, два атома углерода в состоянии *sp*-гибридизации образуют одну σ -связь и две π -связи. Одна σ -связь и две π -связи между атомами углерода вместе образуют тройную связь. И наконец, происходит образование σ -связи между атомами водорода и углерода. Молекула ацетилена имеет линейное строение, все четыре атома лежат на одной прямой.



Hybridization \rightarrow



Собственные колебания графенового слоя



Вектора собственных колебаний (фононов) в графене и графите. Каждый собственный вектор графена порождает два колебания графита. Также указывается являются ли колебания КР (R) или инфракрасными (IR) активными и экспериментально наблюдаемыми частотами фононов.

Reich, Thomsen *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (2004) **362**, 2271–2288.

Собственные колебания бензола

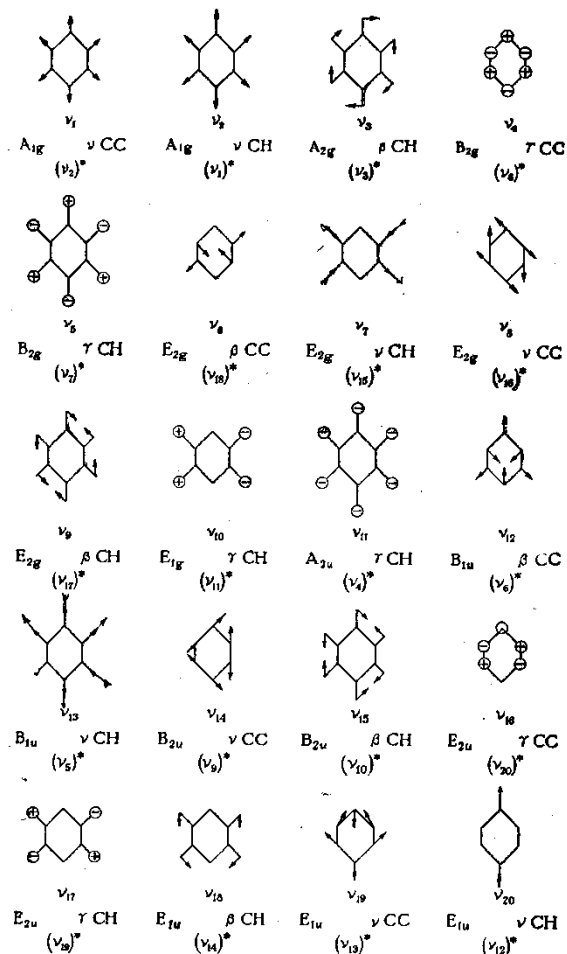
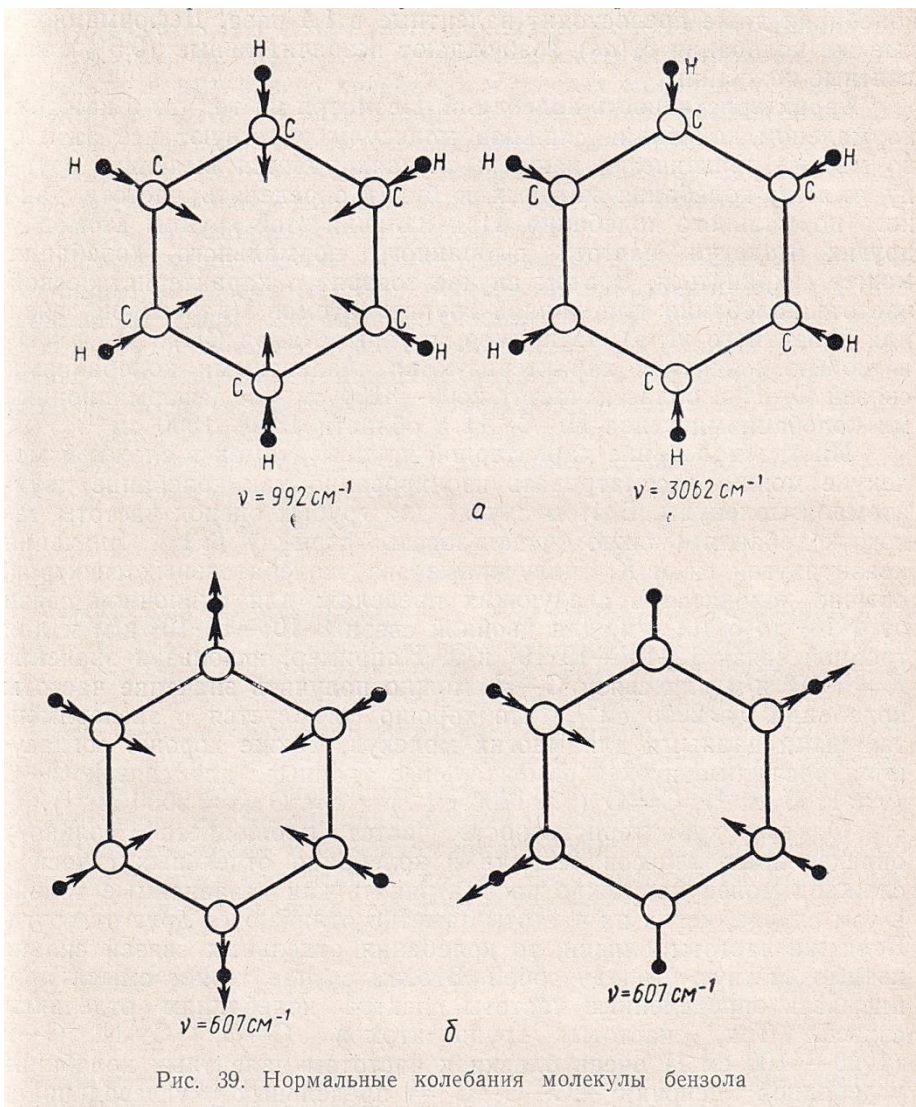
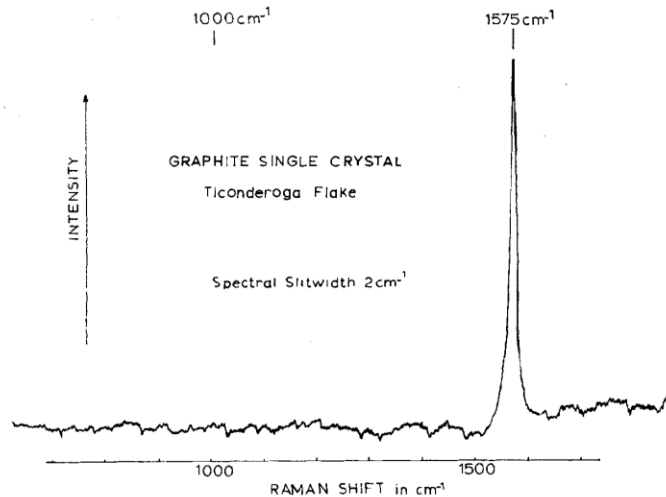


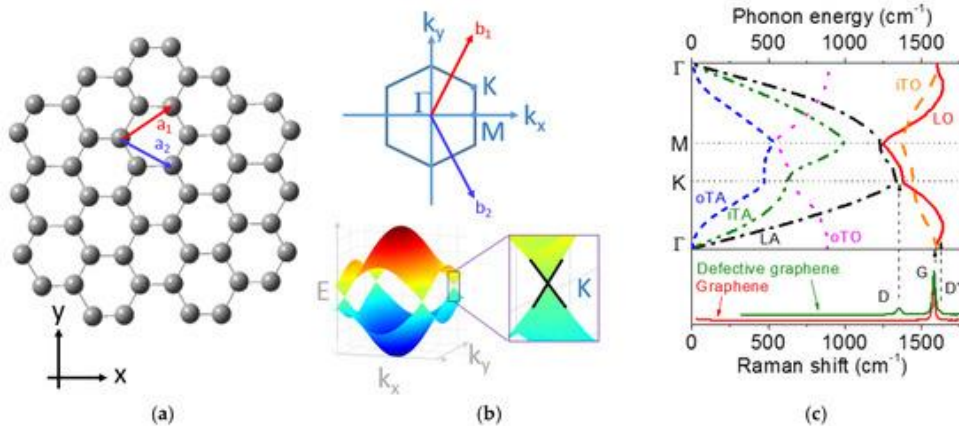
Рис. 1. Нормальные колебания бензола. Нумерация колебаний произведена по Уилсону [948a] (нумерация, используемая Герцбергом [389], указана в скобках и отмечена значком *). Для каждого колебания указан тип симметрии (точечной группы D_{6h}) и характер колебания (ν C—C, ν C—H, β C—C и т. п.).

При уменьшении симметрии ароматического шестичленного кольца (в замещенных бензолах, пиридинах, азидах) каждое из дважды вырожденных нормальных колебаний бензола (ν 6, 7, 8, 9, 10, 16, 17, 18, 19, 20) может расщепляться на два невырожденных нормальных колебания (ν 6a и ν 6b, ν 8a и ν 8b...).

КР спектроскопия графита

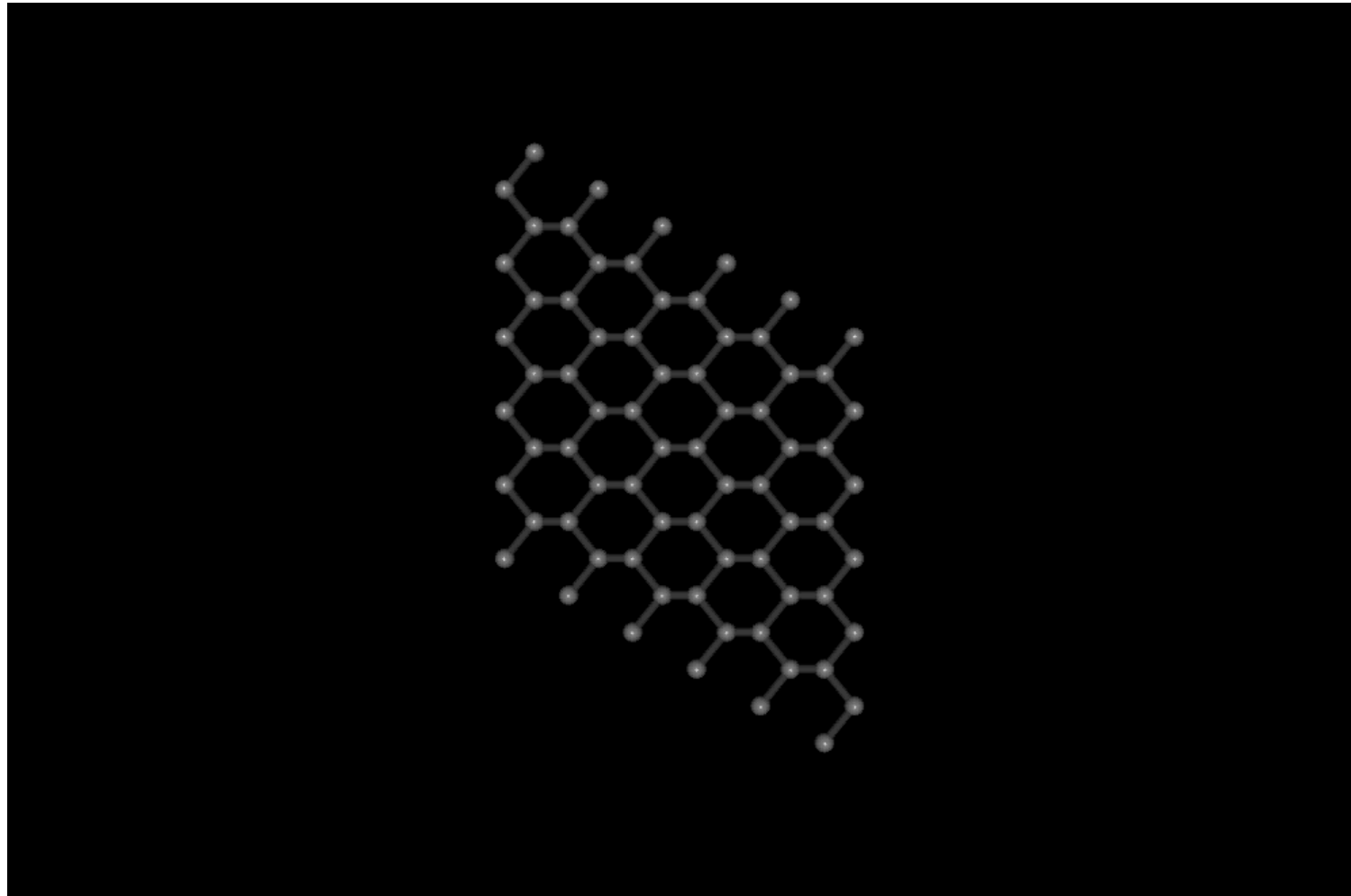


Спектры комбинационного рассеяния монокристалла графита (From Tuinstra, Koenig, *J. Chem. Phys.* **55** 1125, 1970).



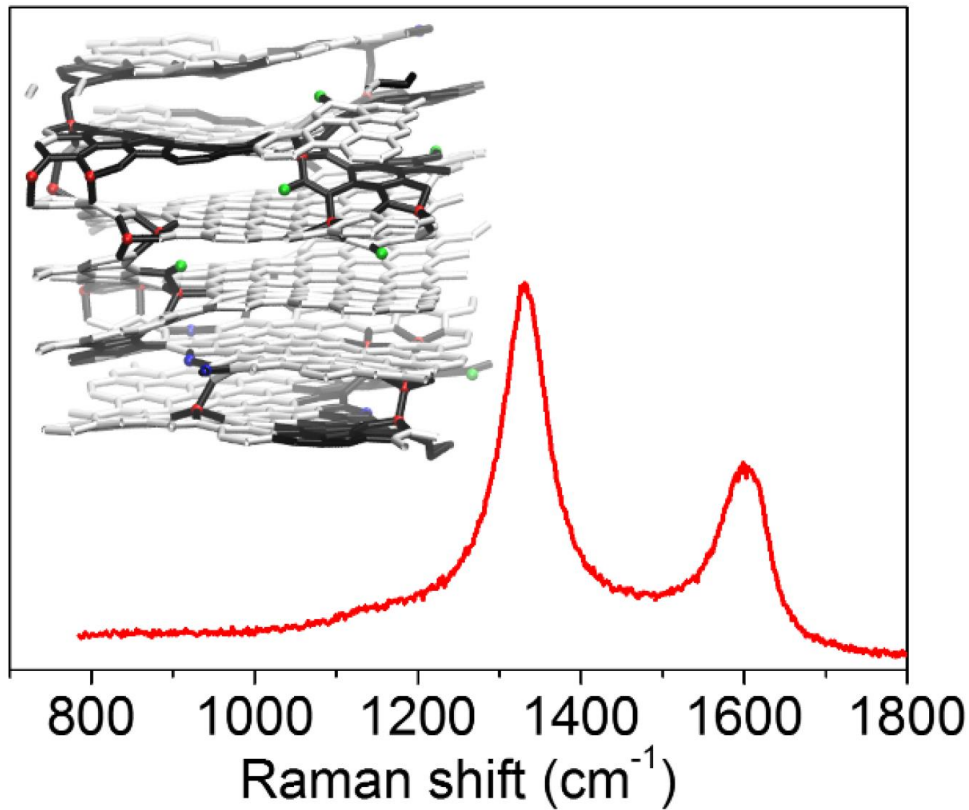
Атомная решетка графена. а) векторы единичных ячеек (a_1 и a_2). б) электронная структура обратной решетки. Γ , K и M -точки высокой симметрии в этом пространстве. в) кривая дисперсии фононов и спектры комбинационного рассеяния (LO , LA , iTO , iTA , oTO и oTA). O и A относятся к оптической и акустической ветвям фононов, L и T относятся к продольной и поперечной, а i и o относятся соответственно к плоскости или вне плоскости).

КР спектроскопия графита



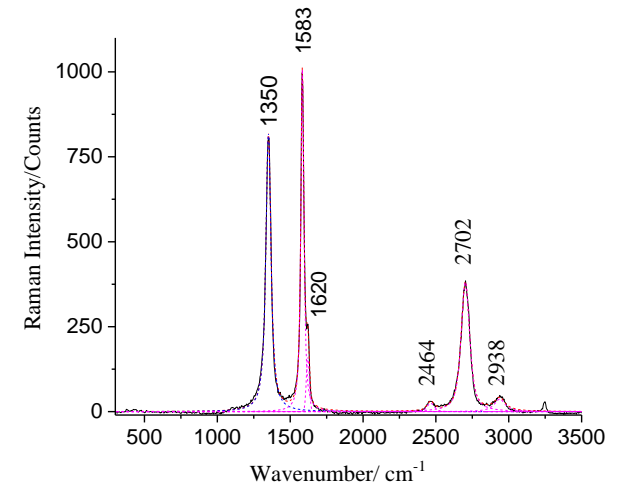
Created by T. Lowther

КР спектроскопия графита



Спектр КР пироуглерода. На вставке показана структура неупорядоченного (ламинарного) углерода с дефектами (черные связи), sp^3 связями (синий), sp связями (красный) и водородными связями (зеленый). ($\lambda_0 = 633$ нм).

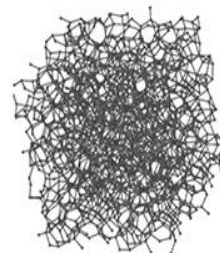
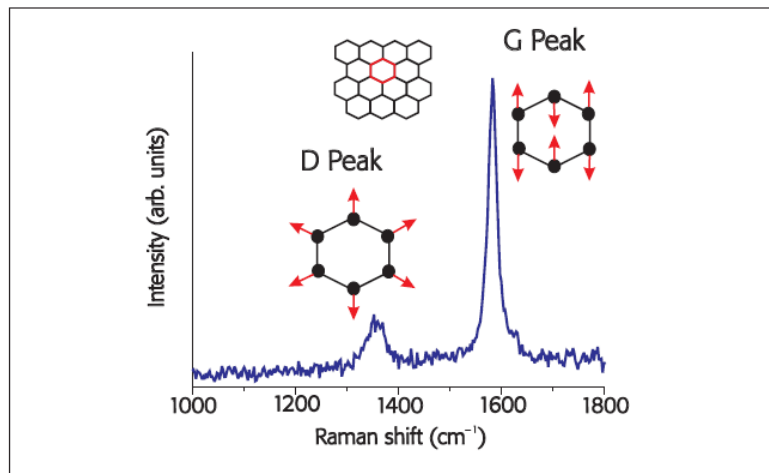
A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud, A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. *Coatings*, 7 (2017) 153.



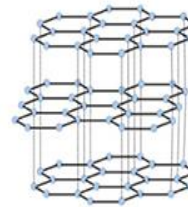
Спектр КР графита, измеренный КР микроскопом с объективом $\times 100$; время интегрирования - 1 мин; мощность лазера на образце - 2 МВт.

S. Otake, P. V. Zinin, E. Hellebrand, V. Prakapenka, Y. Liu, S. Hong, K. Burgess, L.C. Ming. "Formation of the high pressure graphite and BC_8 phases in a cold compression experiment by Raman scattering". *Journal of Raman Spectroscopy*, **44**(11), 1596-1602 (2013).

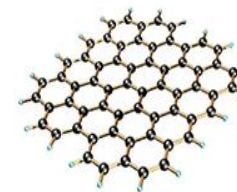
КР спектроскопия графита



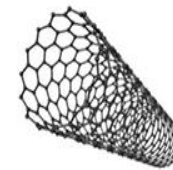
Углеродная сажа (аморфная)



Графит



Монослой графена



УНТ

Пик с центром на частоте 1571 см⁻¹ (называемый пиком "G", после кристаллического графита) является единственным активным режимом КР решетки графита. Другой пик (пик "D" из неупорядоченного графита) появляется в неупорядоченном графите вследствие нарушения правил отбора КР колебания.

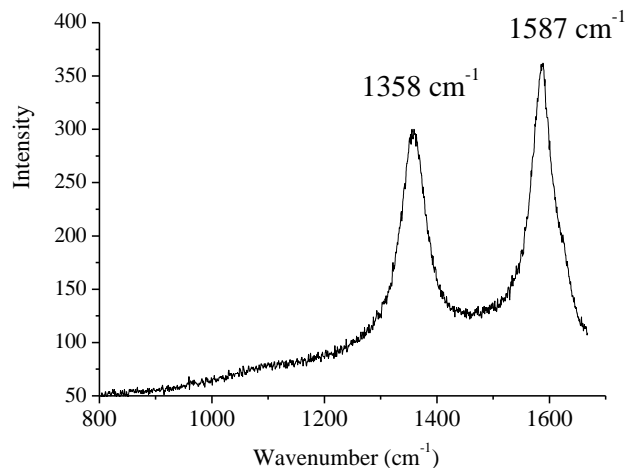
According to the Tuinstra and Koenig relation with the coefficient belonging to Knight and White:

$$L_a(\text{nm}) = 4.4 \text{ nm } I_D / I_G \text{ (at 514nm)}$$

The crystalline size can also be calculated by using the Cancado formula at different laser energy.

$$L_a(\text{nm}) = 560 / E^4 (I_D / I_G)^{-1}$$

where E is the excitation laser energy used in the Raman experiment in eV units.

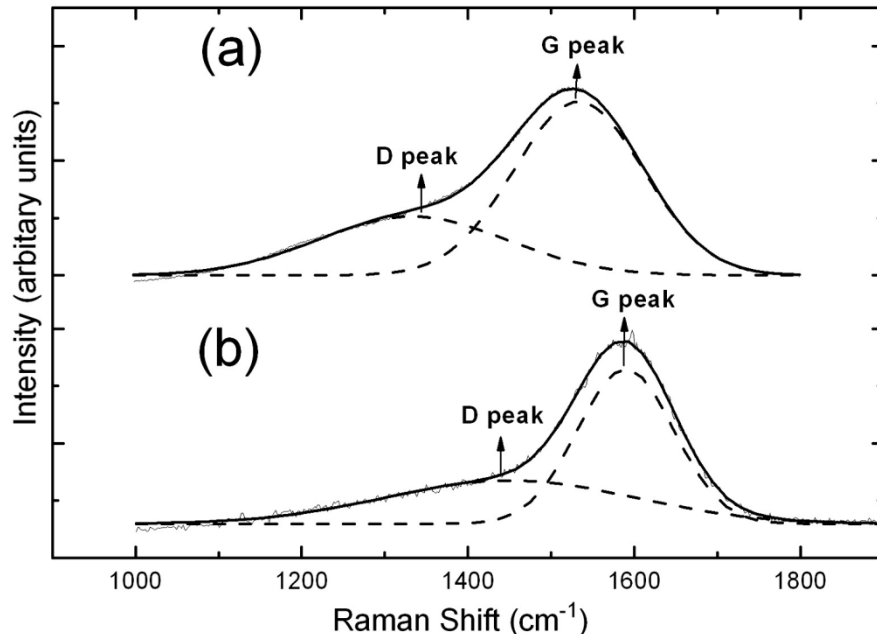


Комбинационный спектр турбоэстратного графита

КР спектроскопия графита: sp^3 fraction

Hydrogenated and H-free diamond-like carbon (DLC) samples were prepared and 244 nm and 514 nm Raman spectra were collected and analyzed by Cui *et.al.* (2010). Correlations between Raman spectra and sp^3 content of DLC samples from this and previous studies have been analyzed. The dispersion rate of the G peak is shown to correlate linearly with the sp^3 content of hydrogenated DLC samples, while the full-width-half-maximum of the G peak is shown to correlate nonlinearly with the sp^3 content of H-free DLC samples. Quantitative relations are presented for measuring the sp^3 content of both hydrogenated and H-free DLC.

$$sp^3 \text{ content} = -2.05 + 1.90 \times 10^{-2} W - 3.01 \times 10^{-5} W^2$$



Raman spectra of DLC fitted with double Gaussian peaks. (a) 514 nm Raman spectra with fits. (b) 244 nm Raman spectra with fits. The solid lines show the total fits, and the broken lines show the Gaussian peaks corresponding to the G peak and D peak

where W is the FWHM(G) of Raman spectra measured at a wavelength of 514 nm

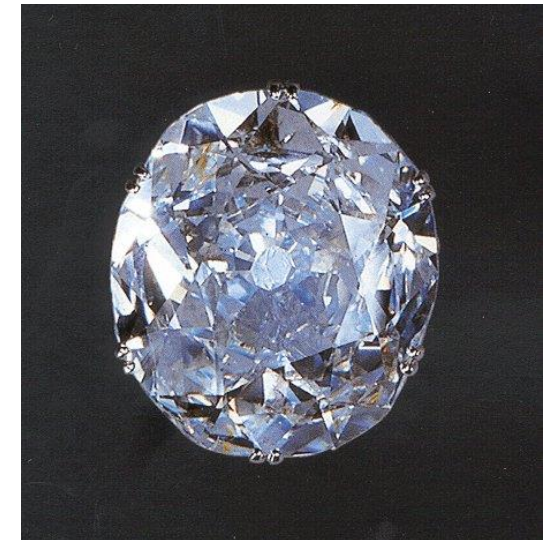
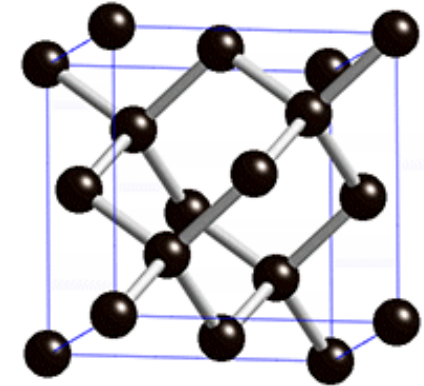
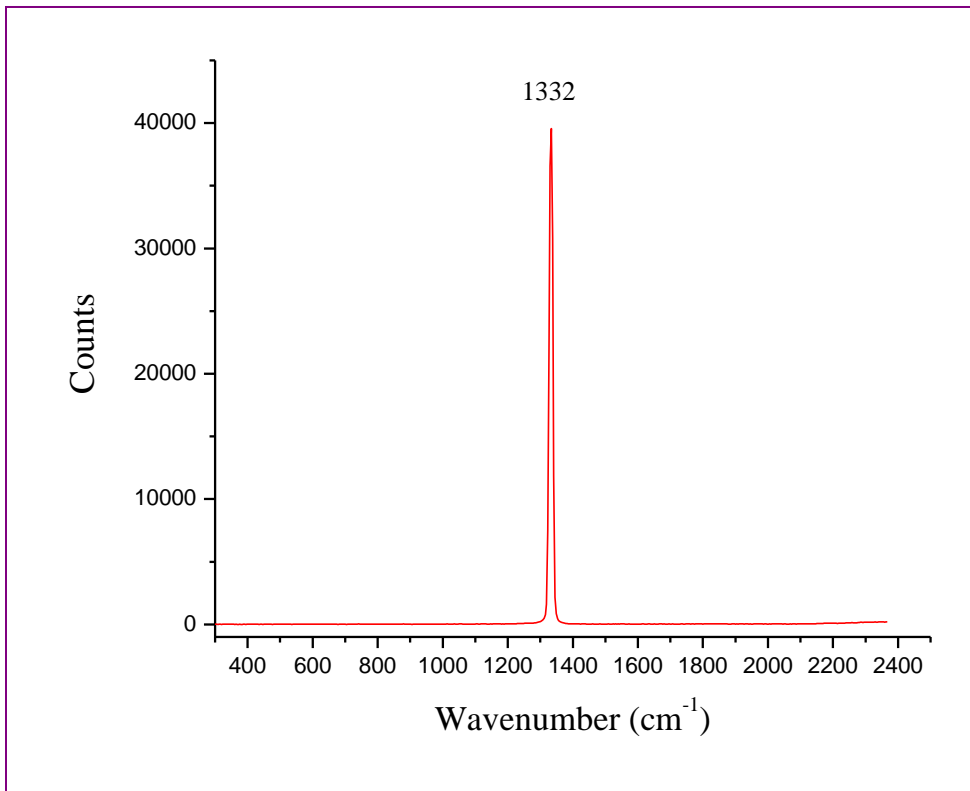
An average rate of change is estimated from the dispersion data and is used in the following equation:

$$\text{FWHM(G)}@514 = \text{FWHM(G)}@ \lambda + 0.21 * (514 - \lambda) [\text{cm}^{-1}]$$

where $\text{FWHM(G)}@514$ and $\text{FWHM(G)}@ \lambda$ refer to FWHM(G) measured at wavelengths of 514 nm and λ respectively.

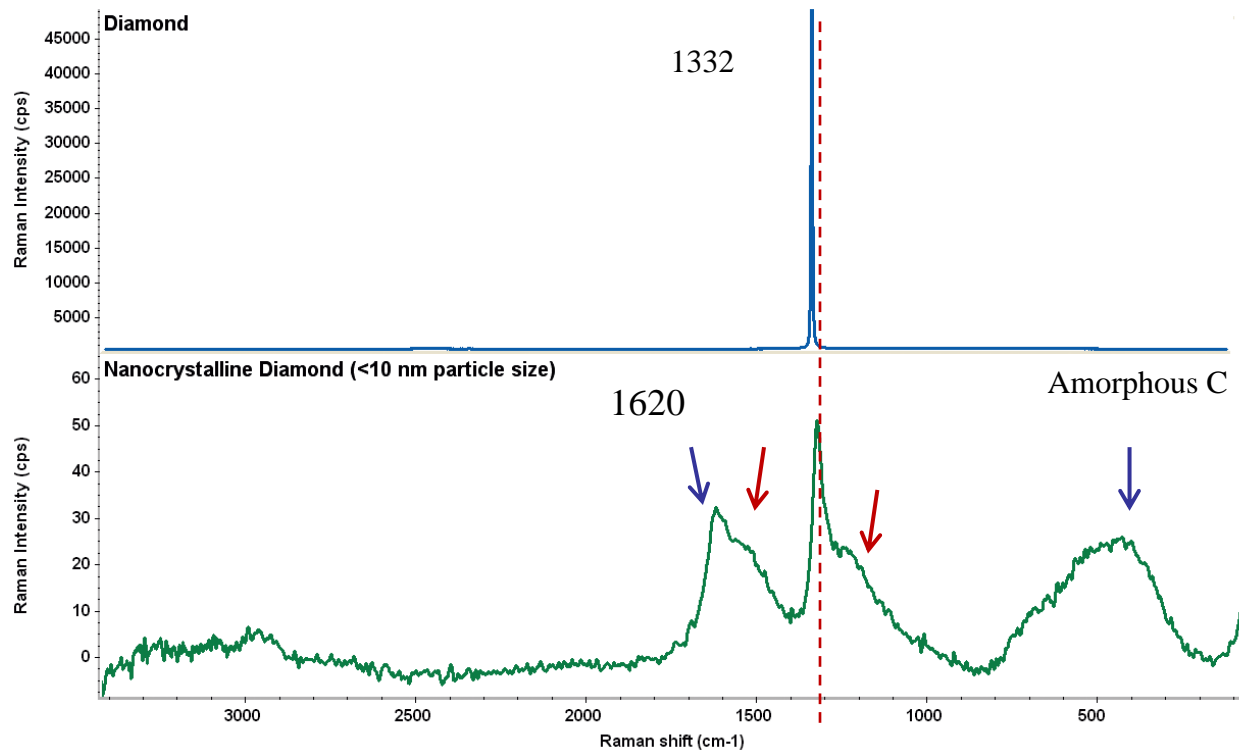
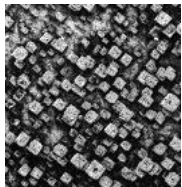
W.G. Cui, Q.B. Lai, L. Zhang, F.M. Wang, Quantitative measurements of sp^3 content in DLC films with Raman spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*, 205 (2010) 1995-1999..

КР спектроскопия алмаза



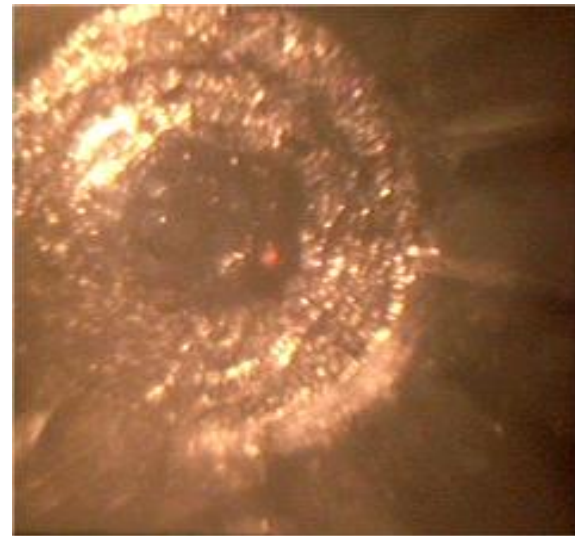
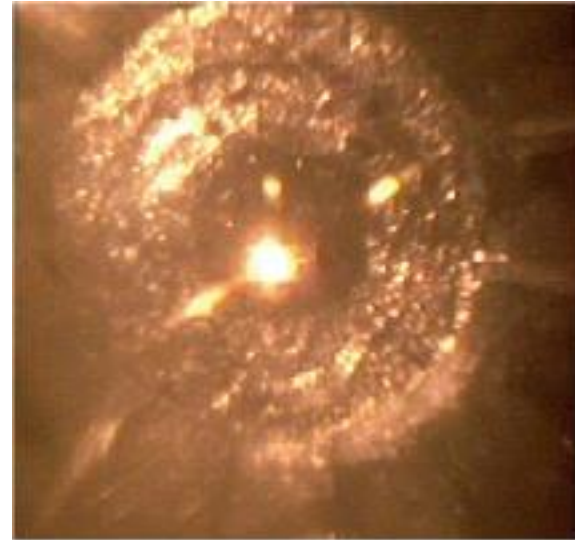
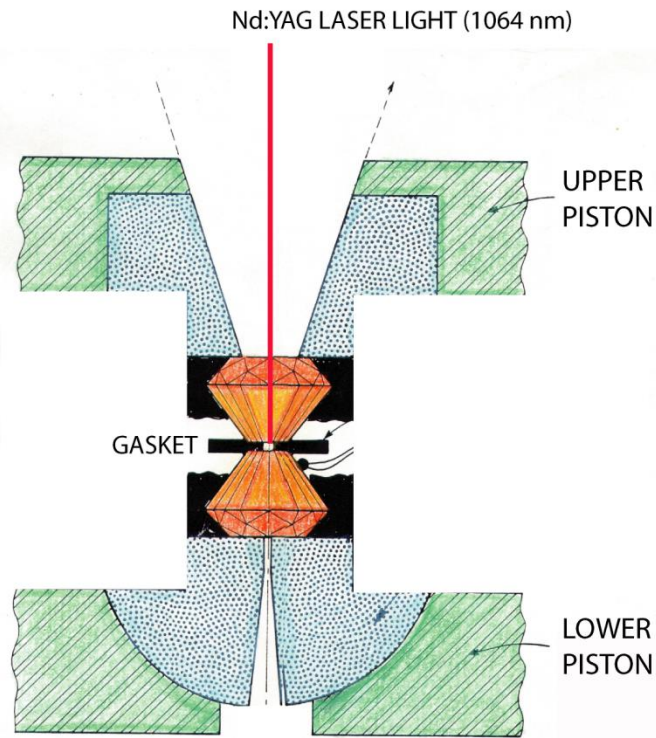
УФ (224 nm) спектр КР алмаза.

КР спектроскопия наноалмаза



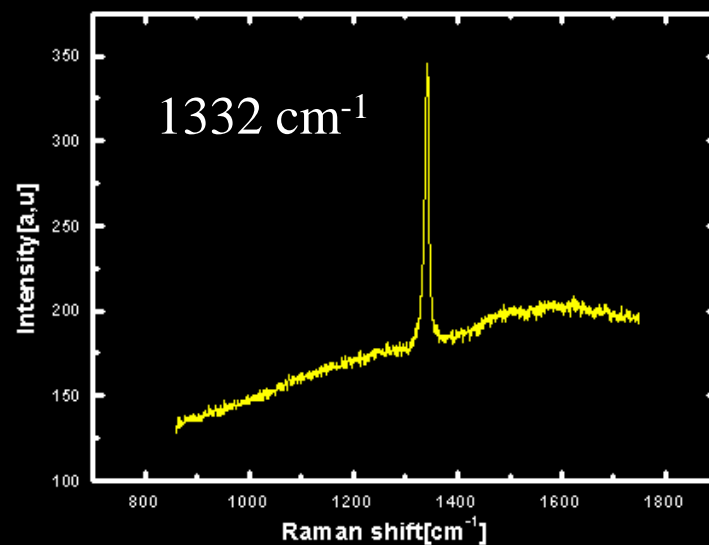
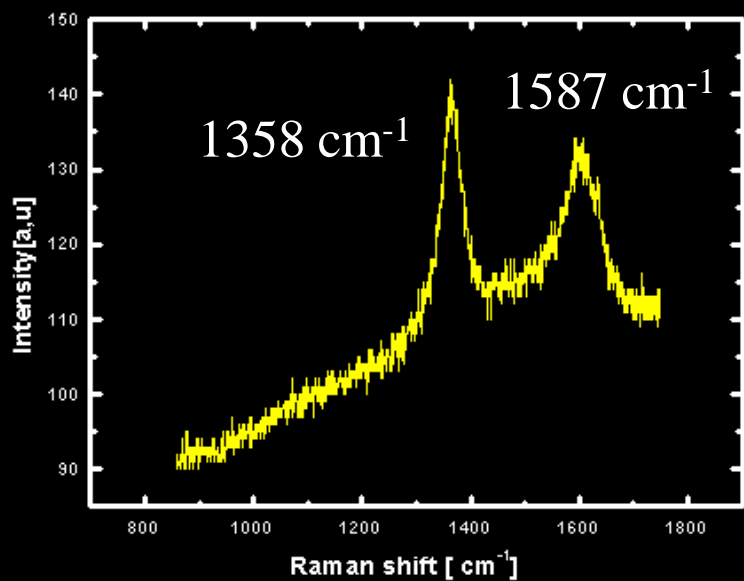
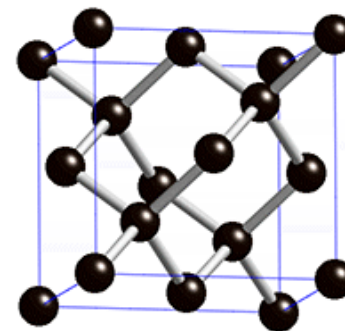
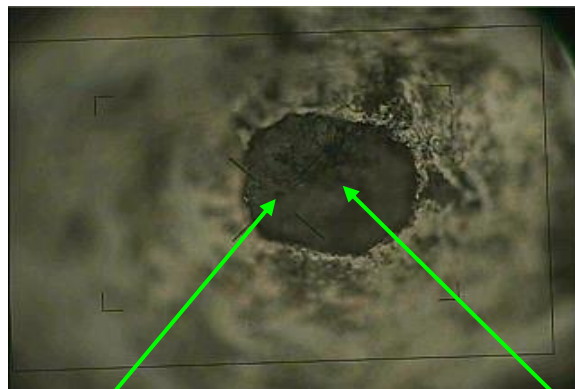
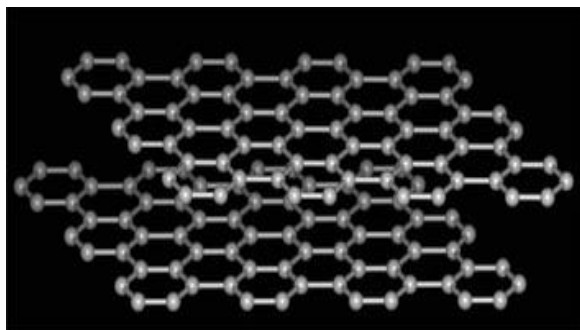
Малый размер частицы нанокристаллического алмаза приводит к эффекту искажения решетки. Это проявляется в КР спектре пониженик алмазного пика. Также появляется дополнительная полоса на 1620 см⁻¹, что свидетельствуют о наличии поверхностных дефектных дефектов, содержащих sp^3 связи. Заметно появление широкого пика с центром около 500 см⁻¹ указывающий на наличие аморфного sp^3 связанного углерода.

Лазерный нагрев в ячейке высокого давления

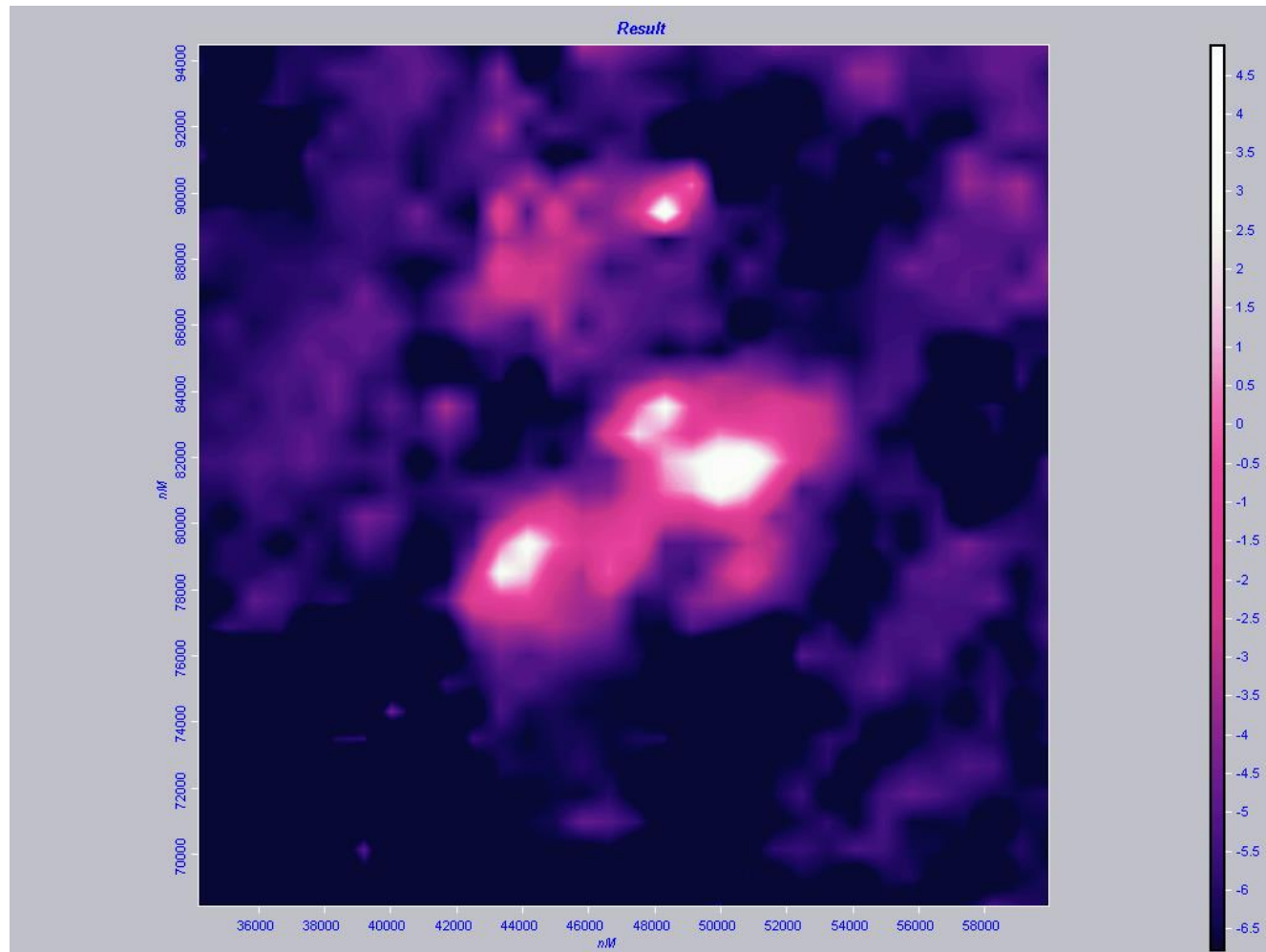


Laser Heating in DAC (BC, 45 GPa, 2200K)

Laser Heating in DAC of graphite, 50 GPa, 1500 K



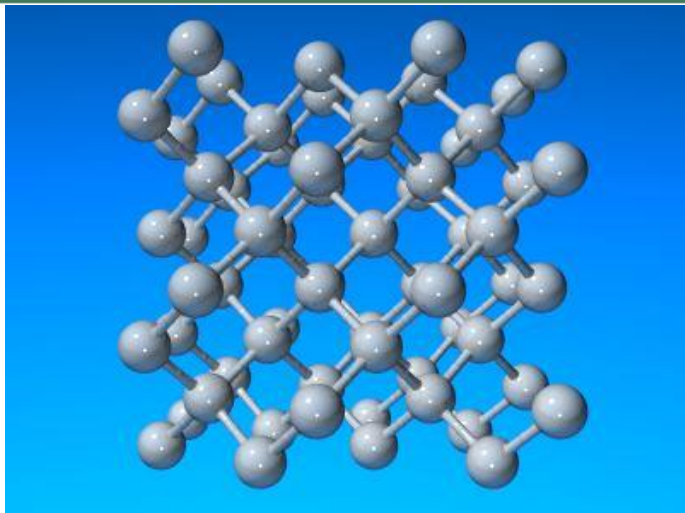
Graphite after laser heating at 50 GPa and 1500 K



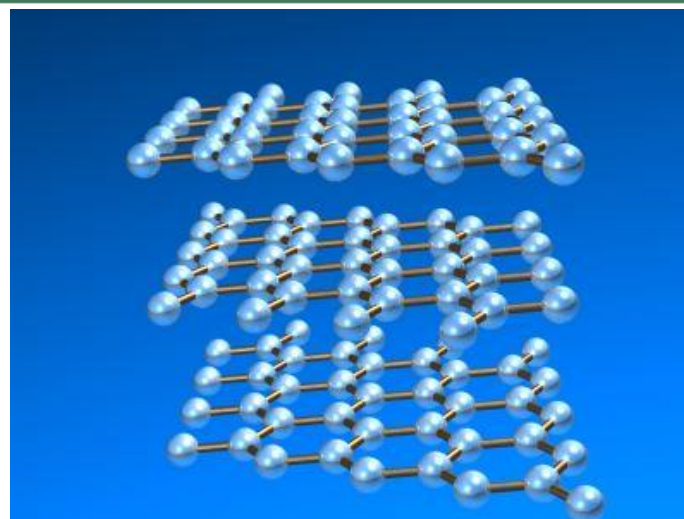
Intensity XY mapping (16 x 16 μm) of peak 1332 cm^{-1}

Zinin, I. Kudryashov, N. Konishi, L. Ming, V. Solozhenko, S. Sharma, Identification of the diamond-like B-C phase by confocal Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61 (2005) 2386-2389.

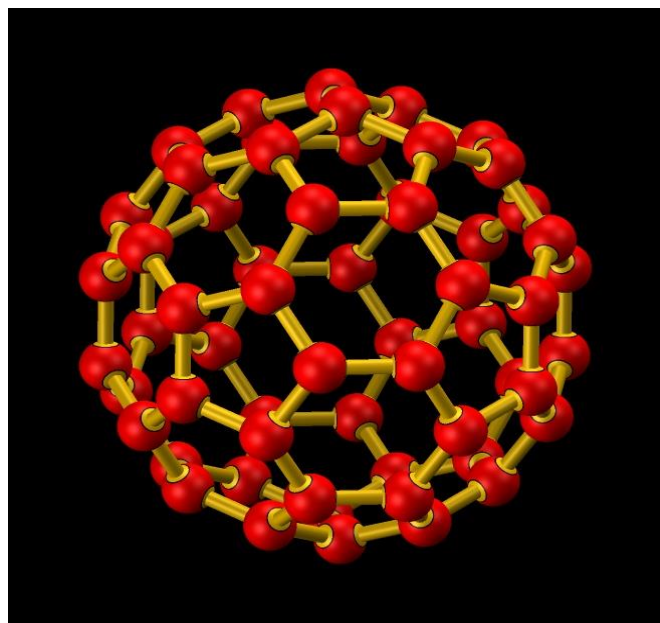
Алмаз, Графит, Фуллерен, Нанотрубки, Графен



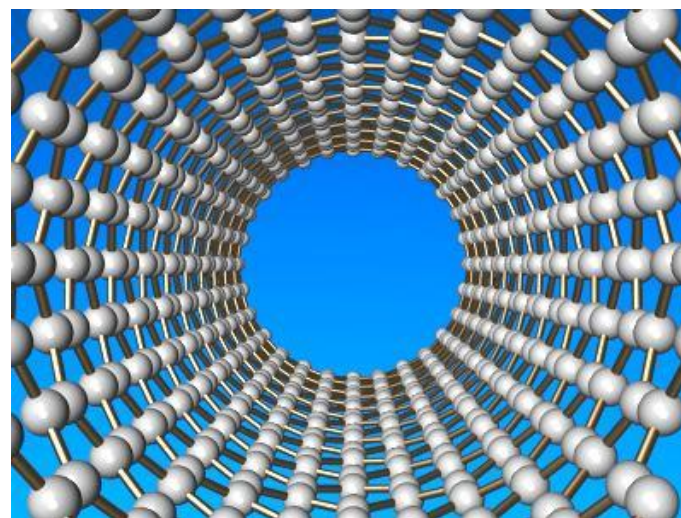
Алмаз, sp^3 связи.



Графит, графен, sp^2 связи.

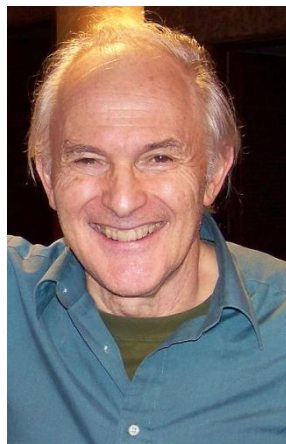
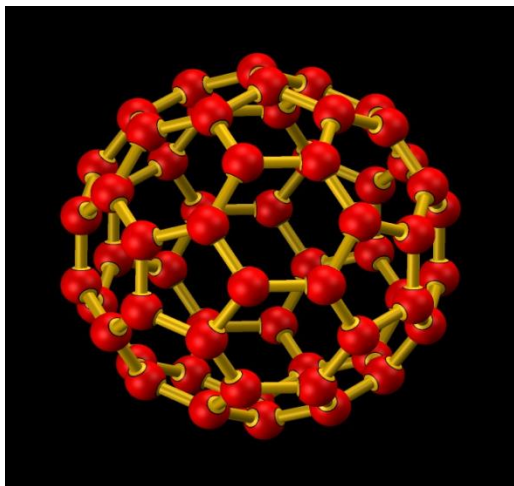


Фуллерен, sp^2 связи.

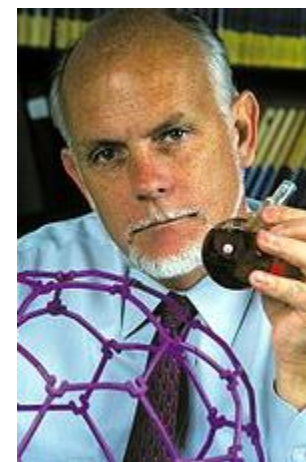


Нанотрубка, sp^2 связи.

Diamond, Graphite, Fullerene, Nanotube, Graphene



Harold Kroto

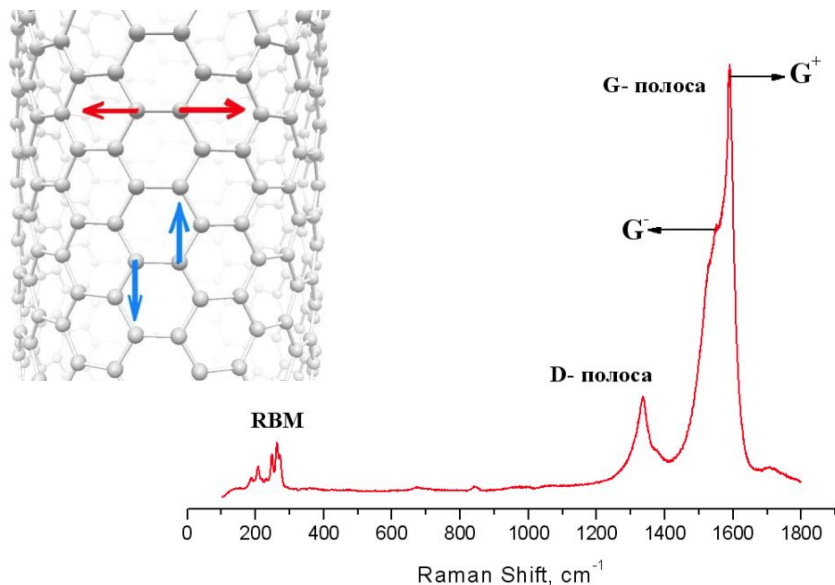


Richard Smalley

В 1985 году группа исследователей — Роберт Кёрл, Харольд Крото, Ричард Смолли, Хис и О’Брайен — исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении (абляции) твёрдого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам, состоящим из 60 и 70 атомов углерода. Они предположили, что данные пики отвечают молекулам C_{60} и C_{70} и выдвинули гипотезу, что молекула C_{60} имеет форму усечённого икосаэдра симметрии I_h . Полиэдрические кластеры углерода получили название фуллеренов, а наиболее распространённая молекула C_{60} — бакминстерфуллерена (англ. buckminsterfullerene) (также её называют бакибóлом или букибóлом, англ. buckyball), по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники, являющиеся основными структурными элементами молекулярных каркасов всех фуллеренов.

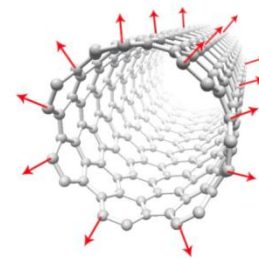
За открытие фуллеренов Крото, Смолли и Кёрлу в 1996 году была присуждена Нобелевская премия по химии. Единственным способом получения фуллеренов в настоящий момент (октябрь 2007) является их искусственный синтез. В течение ряда лет эти соединения интенсивно изучали в лабораториях разных стран, пытаясь установить условия их образования, структуру, свойства и возможные сферы применения. Установлено, в частности, что фуллерены в значительном количестве содержатся в саже, образующейся в дуговом разряде на графитовых электродах — их раньше просто не замечали.

Спектр КР одностенной нанотрубки



В спектре КРС нанотрубок G^+ пик отождествляют с TO модой, а LO мода имеет более низкую частоту, что вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием и аномалией Кона. Для полупроводниковых нанотрубок эта полоса имеет явную дублетную структуру. Причем один из пиков (G^+) вызван колебаниями атомов вдоль оси нанотрубки (LO мода), другой, более слабый по интенсивности и имеющий меньшую частоту пик G^- , связан с колебаниями в перпендикулярных оси направлениях (TO мода).

Наличие D -полоса данной области в спектре КРС указывает на присутствие определенных дефектов в нанотрубках. Эти дефекты могут быть вызваны как несовершенствами решетки нанотрубки, так и наличием примесей. Соотношение G и D полос помогает нам сказать какова же интенсивность различного рода дефектов. Для хороших образцов D полоса на несколько порядков меньше, чем G . Если же интенсивности этих полос соразмерны, это говорит о довольно большом количестве дефектов в образцах.



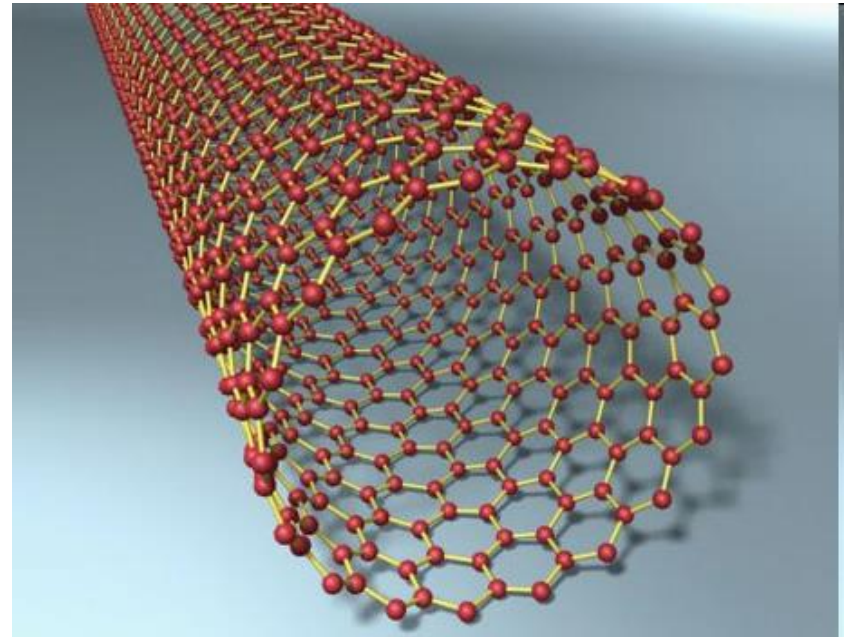
Второй важной особенностью спектров КРС углеродных нанотрубок является наличие в низкочастотной области, так называемой, радиальной дыхательной моды (*RBM-radial breathing mode*), характерной только для нанотрубок и связанной с симметричными колебаниями атомов углерода в радиальной направлении. Частота колебаний этой моды ω^{RBM} обратно пропорциональна диаметру нанотрубки ($\sim 1/d^2$). Это соотношение позволяет характеризовать распределение нанотрубок по диаметрам в образце

Nanotubes

A 2006 editorial written by Marc Monthieux and Vladimir Kuznetsov in the journal *Carbon* described the interesting and often misstated origin of the carbon nanotube. A large percentage of academic and popular literature attributes the discovery of hollow, nanometer-size tubes composed of graphitic carbon to Sumio Iijima of NEC in 1991

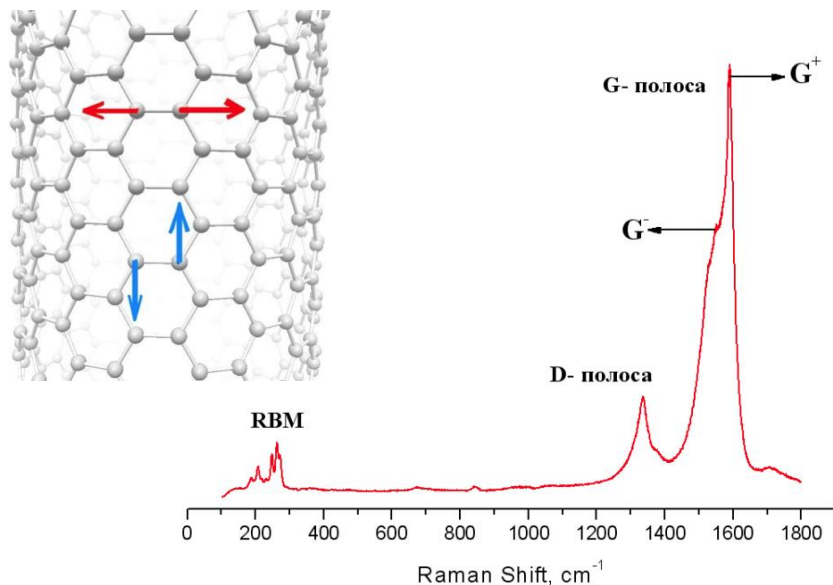
In 1952 L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich published clear images of 50 nanometer diameter tubes made of carbon in the *Soviet Journal of Physical Chemistry*. This discovery was largely unnoticed, as the article was published in the Russian language, and Western scientists' access to Soviet press was limited during the Cold War. It is likely that carbon nanotubes were produced before this date, but the invention of the transmission electron microscope (TEM) allowed direct visualization of these structures (Wikipedia).

Carbon nanotubes have been produced and observed under a variety of conditions prior to 1991. A paper by Oberlin, Endo, and Koyama published in 1976 clearly showed hollow carbon fibers with nanometer-scale diameters using a vapor-growth technique. Later, Endo has referred to this image as a single-walled nanotube



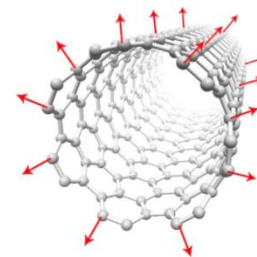
In 1979 John Abrahamson presented evidence of carbon nanotubes at the 14th Biennial Conference of Carbon at Pennsylvania State University. The conference paper described carbon nanotubes as carbon fibers which were produced on carbon anodes during arc discharge. A characterization of these fibers was given as well as hypotheses for their growth in a nitrogen atmosphere at low pressures (Wikipedia, 2010).

Спектр КР одностенной нанотрубки



В спектре КРС нанотрубок G^+ пик отождествляют с TO модой, а LO мода имеет более низкую частоту, что вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием и аномалией Кона. Для полупроводниковых нанотрубок это полоса имеет явную дублетную структуру. Причем один из пиков (G^+) вызван колебаниями атомов вдоль оси нанотрубки (LO мода), другой, более слабый по интенсивности и имеющий меньшую частоту пик G^- , связан с колебаниями в перпендикулярных оси направлениях (TO мода).

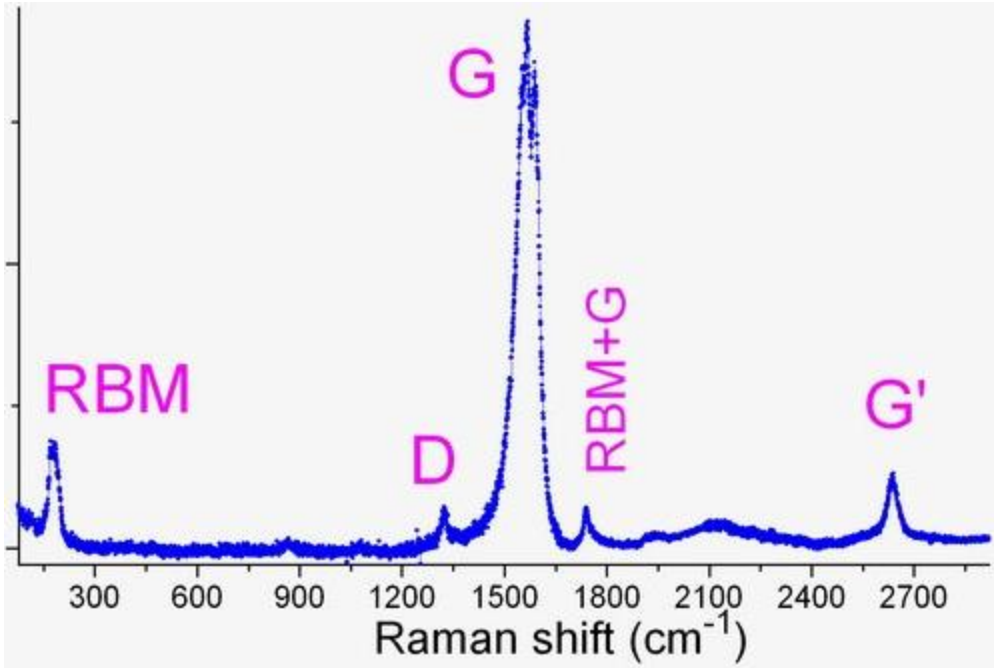
Наличие D -полоса данной области в спектре КРС указывает на присутствие определенных дефектов в нанотрубках. Эти дефекты могут быть вызваны как несовершенствами решетки нанотрубки, так и наличием примесей. Соотношение G и D полос помогает нам сказать какова же интенсивность различного рода дефектов. Для хороших образцов D полоса на несколько порядков меньше, чем G . Если же интенсивности этих полос соразмерны, это говорит о довольно большом количестве дефектов в образцах.



Второй важной особенностью спектров КРС углеродных нанотрубок является наличие в низкочастотной области, так называемой, радиальной дыхательной моды (*RBM-radial breathing mode*), характерной только для нанотрубок и связанной с симметричными колебаниями атомов углерода в радиальной направлении. Частота колебаний этой моды ω^{RBM} обратно пропорционально диаметру нанотрубки ($\sim 1/d^2$). Это соотношение позволяет характеризовать распределение нанотрубок по диаметрам в образце

Raman Spectroscopy of Nanotubes

Raman spectrum of single-wall carbon nanotubes (Wikipedia, 2010)



G' mode is actually the second overtone of the defect-induced D mode (and thus should logically be named D'). Its intensity is stronger than that of the D mode due to different selection rules. In particular, D mode is forbidden in the ideal nanotube and requires a structural defect, providing a phonon of certain angular momentum, to be induced. In contrast, G' mode involves a "self-annihilating" pair of phonons and thus does not require defects. The spectral position of G' mode depends on diameter, so it can be used roughly to estimate the SWCNT diameter.

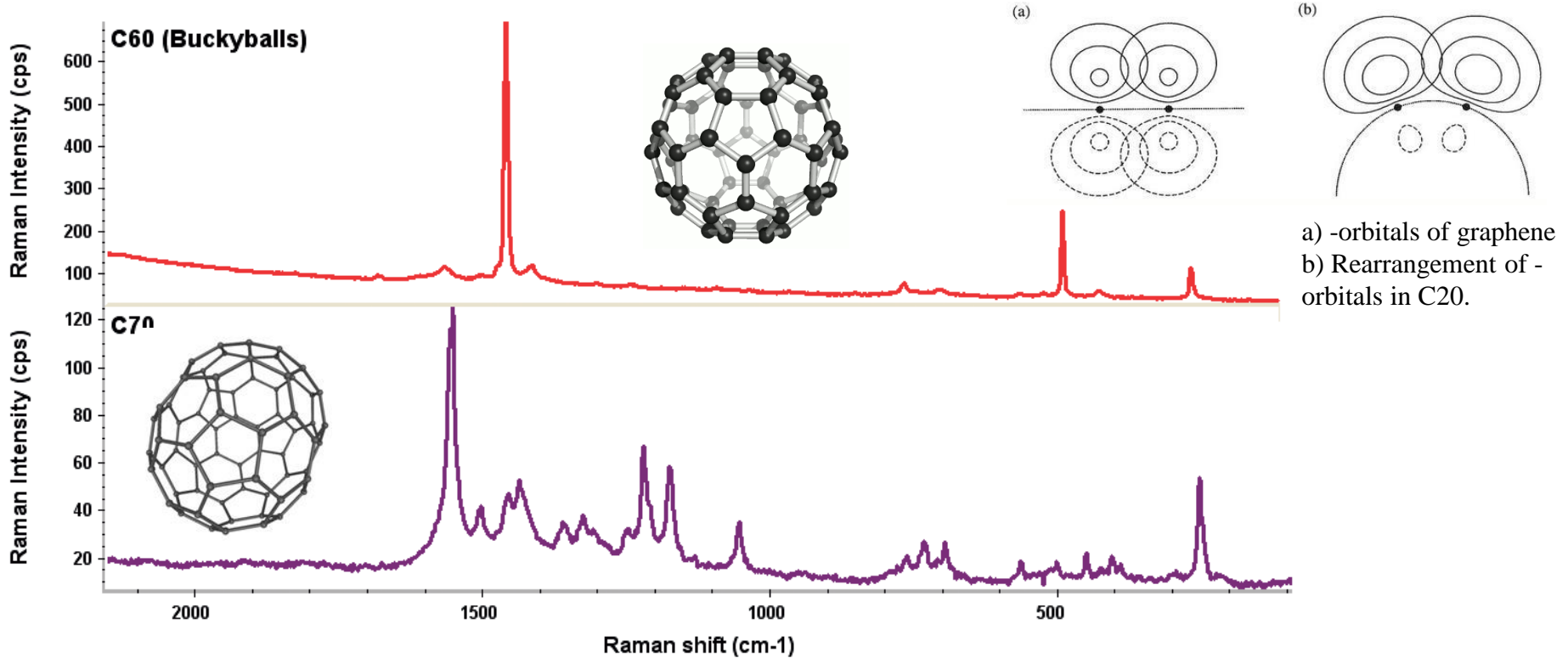
Other overtones, such as a combination of RBM+G mode at $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$, are frequently seen in CNT Raman spectra.

Radial breathing mode (RBM) corresponds to radial expansion-contraction of the nanotube. Therefore, its frequency f_{RBM} (in cm^{-1}) depends on the nanotube diameter d (in nanometers) and can be estimated as $f_{\text{RBM}} = 223/d + 10$, which is very useful in deducing the CNT diameter from the RBM position. Typical RBM range is 100–350 cm^{-1} (Wikipedia, 2010).

Another very important mode is the G mode (G from graphite). G band in SWCNT is shifted to lower frequencies relative to graphite (1580 cm^{-1}) and is split into several peaks. The splitting pattern and intensity depend on the tube structure and excitation energy; they can be used, though with much lower accuracy compared to RBM mode, to estimate the tube diameter and whether the tube is metallic or semiconducting.

D mode is present in all graphite-like carbons and originates from structural defects. Therefore, the ratio of the G/D modes is conventionally used to quantify the structural quality of carbon nanotubes. High-quality nanotubes have this ratio significantly higher than 100.

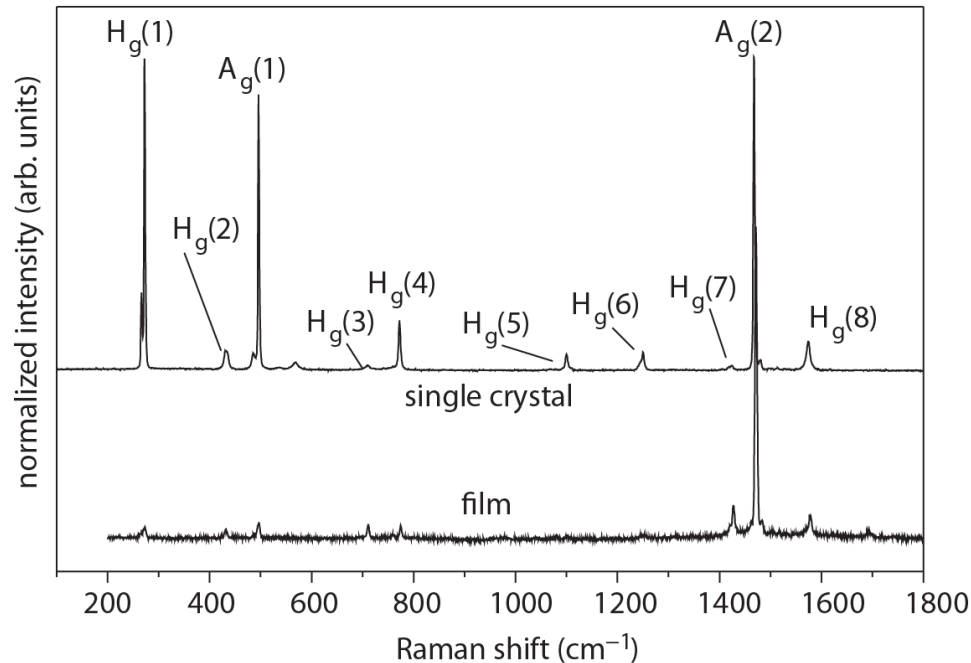
Raman spectroscopy of C_{60}



Fullerenes are essentially hollow carbon shells of various sizes. The most well known of these is a 60-carbon unit called Buckminster fullerene or C_{60} . There are many other fullerenes, from a few to many hundreds of carbon atoms. The main feature in the C_{60} spectrum is a relatively sharp line at around 1462 cm⁻¹, known as the pentagonal pinch mode. This tells us several things. Firstly, it tells us that C_{60} is composed of sp^2 bonded carbon. The sharpness of the band also tells us that the bonds are for the most part very uniform in nature. In fact, the carbon atoms in C_{60} are equivalent and indistinguishable. In contrast, the spectrum of C_{70} is littered with numerous bands. This is due to a reduction in molecular symmetry which results in more Raman bands being active.

Raman spectroscopy of C₆₀

Raman spectroscopy of carbon nanotubes

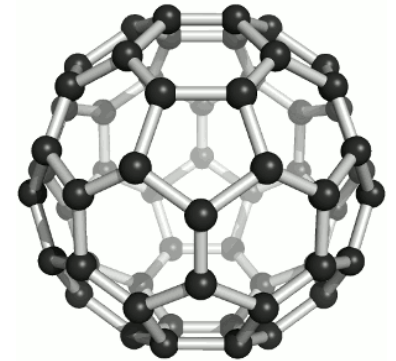
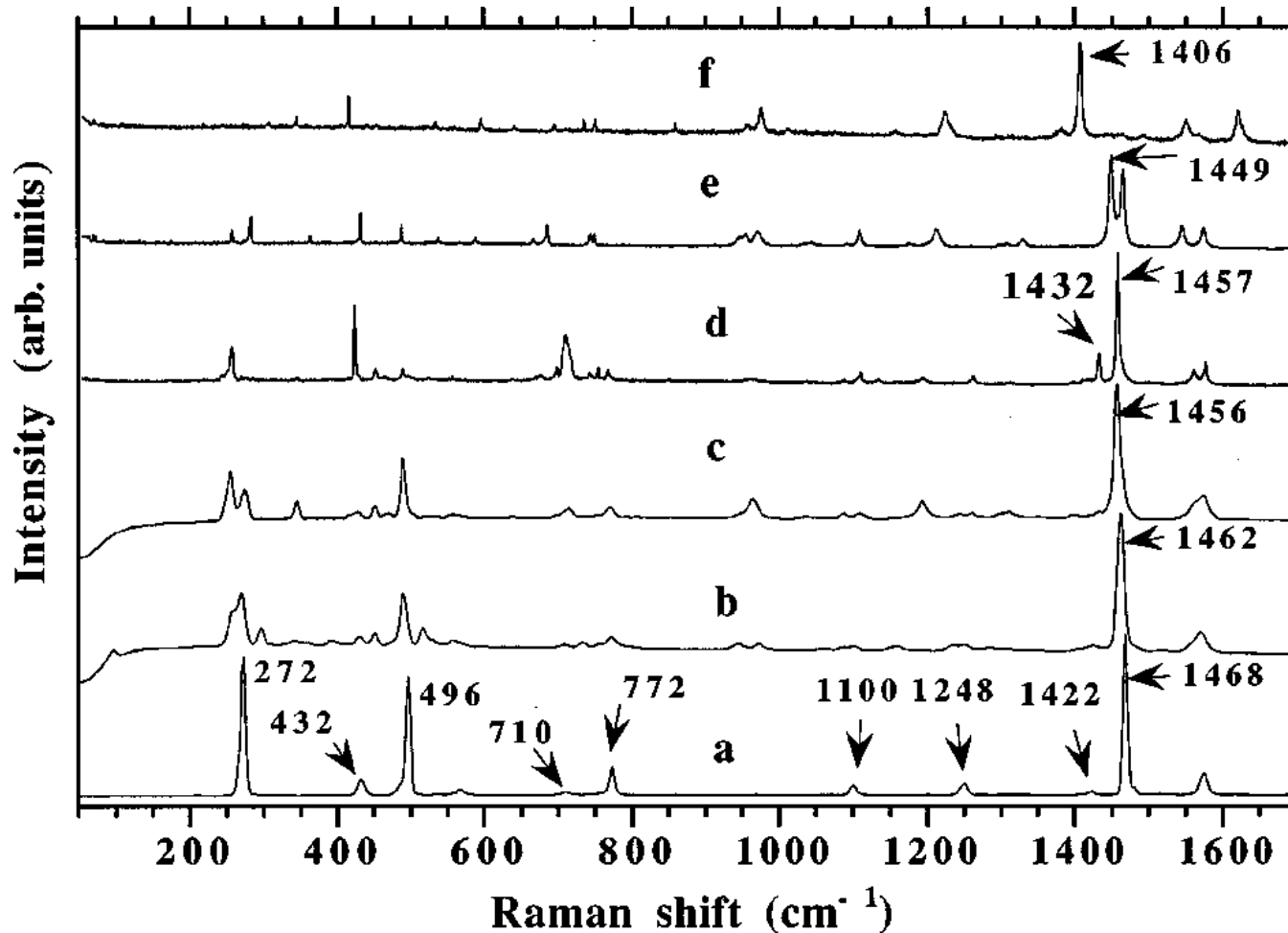


Raman spectrum of a C₆₀ single crystal (1064 nm) and a polycrystalline C₆₀ film (488.0 nm) recorded at 90 K for two different lasers. The spectra were normalized to a total height of unity. The pentagonal pinch mode A_g(2) is located at 1469 cm⁻¹ at room temperature.

Kuzmany, Pfeiffer, Hulman, Kramberger. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 2004 **362**, 2375-2406

The C₆₀ molecule has only 46 vibrational modes distributed over the 174 vibrational degrees of freedom. A group theoretical analysis reveals a total representation of vibrational species. All ungerade modes are either silent or IR active. As a consequence of the symmetry reduction there are now 37 gerade modes (in the high-temperature phase) and all of them are Raman active. As a consequence of the symmetry reduction there are now 37 gerade modes (in the high-temperature phase) and all of them are Raman active.

Raman spectroscopy of C₆₀



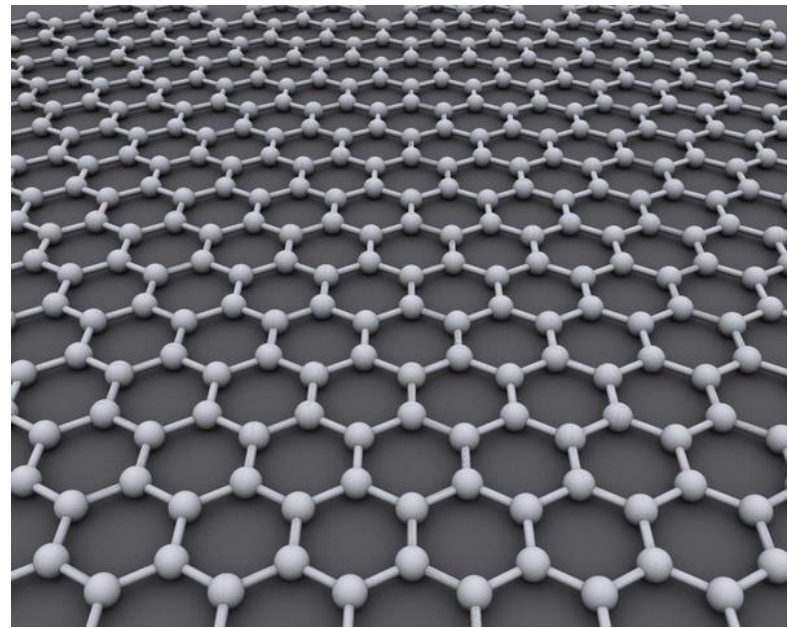
The isolated C₆₀ molecule possesses *I_h* symmetry, its 174 vibrations being distributed between 46 distinct modes according to irreducible representation. From these, because of selection rules, only four modes of *F_{1u}* symmetry are IR active and ten modes of *A_g* and *H_g* symmetry are allowed in Raman spectra; the remaining 32 modes are silent

Raman spectra of the pristine C₆₀ (a), dimerized state (b), and orthorhombic (O) phase (c), excited by a 1064-nm line; those of the *O* (d), tetragonal (e), and rhombohedral (f) phases, excited by a 568.2-nm line (Davidov, et al., *PRB* 2000)

Graphene

Graphene is a one-atom-thick planar sheet of sp^2 -bonded carbon atoms that are densely packed in a honeycomb crystal lattice. Graphene is most easily visualized as an atomic-scale chicken wire made of carbon atoms and their bonds. The name comes from graphite + -ene. The crystalline or "flake" form of graphite consists of many graphene sheets stacked together.

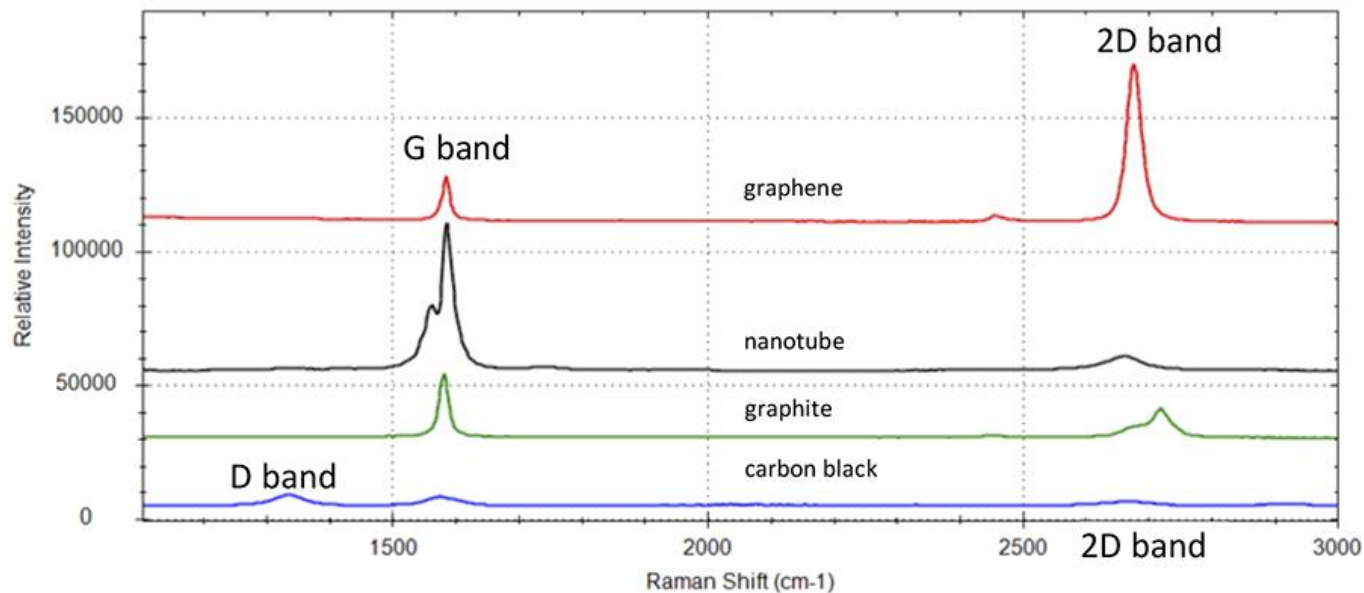
The carbon-carbon bond length in graphene is about 0.142 nm. Graphene sheets stack to form graphite with an interplanar spacing of 0.335 nm, which means that a stack of 3 million sheets would be only one millimeter thick. Graphene is the basic structural element of some carbon allotropes including graphite, charcoal, carbon nanotubes, and fullerenes. It can also be considered as an indefinitely large aromatic molecule, the limiting case of the family of flat polycyclic aromatic hydrocarbons. The Nobel Prize in Physics for 2010 was awarded to Andre Geim and Konstantin Novoselov "for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene".



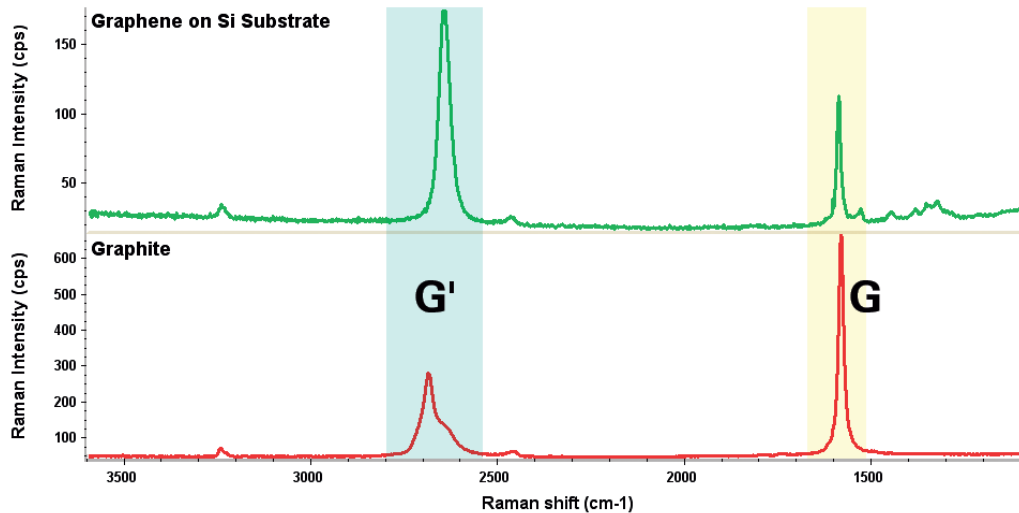
Professor Andre Geim, left, and Dr Konstantin Novoselov

Raman spectroscopy of the graphite

Максимум G пика находится вблизи 1582 см^{-1} и характеризует графен в плоскости колебательной моды sp^2 – данный параметр отображает степень кристаллизации материала. Максимум D пика находится вблизи 1350 см^{-1} и отображает степень структурного беспорядка (неупорядоченность) вблизи края микрокристаллической структуры, который уменьшает симметричность структуры. Отношение интенсивностей пиков КР двух данных полос (I_D/I_G) может использоваться для вычисления степени неупорядоченности материала. 2D-полоса обычно находится вблизи 2700 см^{-1} (в зависимости от длины волны источника возбуждения) и отображает число слоев графена в исследуемом материале.

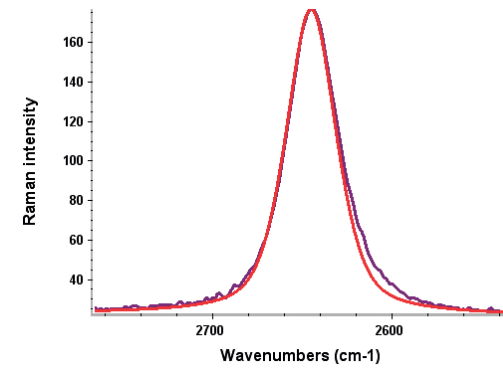


Raman spectroscopy of the graphite

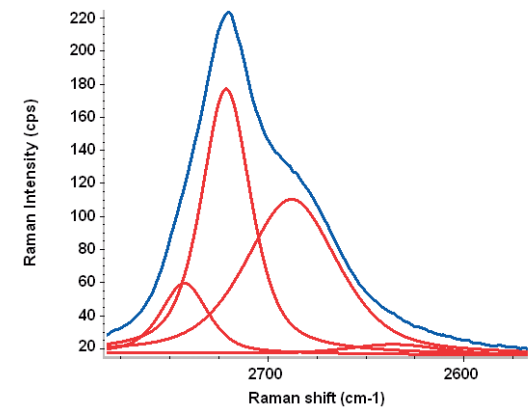


Comparison of Raman spectra of graphene and graphite

Graphite consists of stacks of sp^2 bonded planar graphene sheets. When comparing Raman spectra of graphene and graphite, at first glance the spectra look very similar. The most obvious difference is that the band at 2700 cm^{-1} , which is known as the G' band, is much more intense than the G band in graphene compared to graphite. The G' band referred to as the 2D band; both 2D and G' are accepted names for this band. The peak shift in graphite is a result of interactions between the stacked graphene layers which has a tendency to shift the bands to higher frequency. The G' band in a single layer graphene spectrum fits to a single band whereas curve fitting reveals several bands. These bands are a result of the different interlayer interactions that occur at different depths within the graphene.

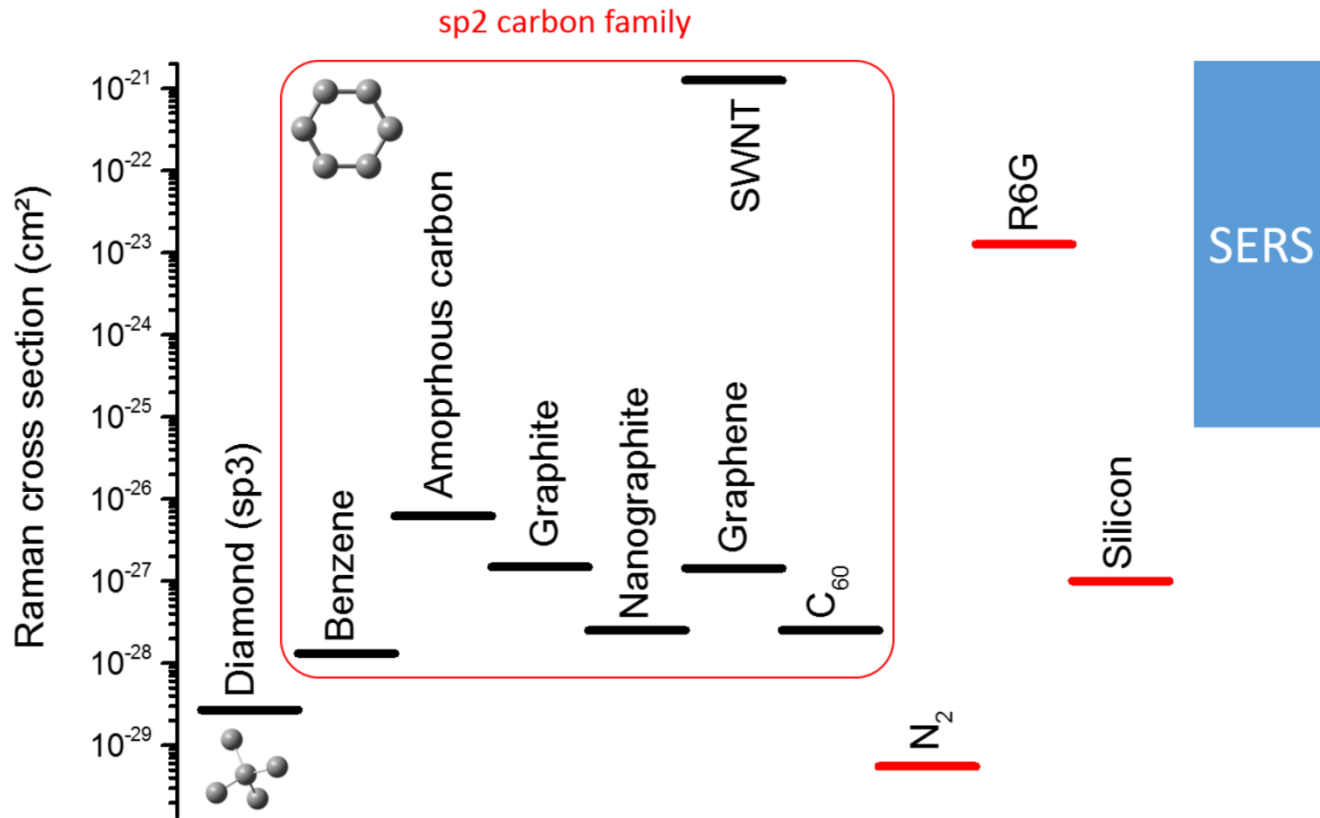


G' band of graphene with curve fitting results overlaid in red.



G' band of graphite with curve fitting results overlaid in red

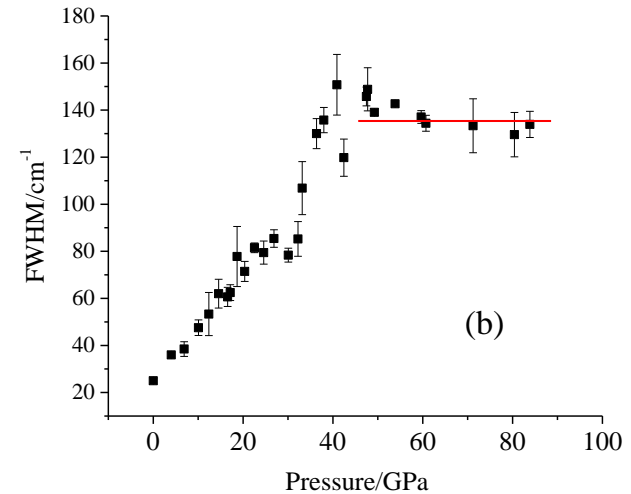
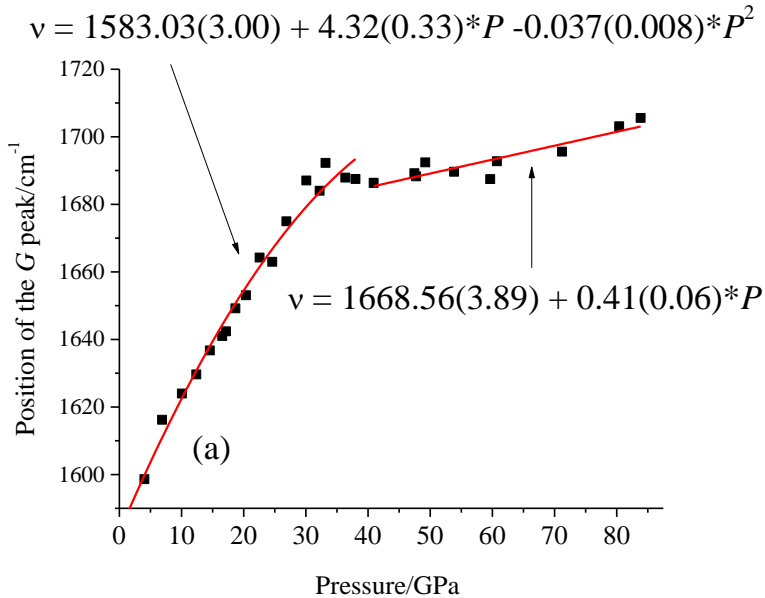
Raman spectroscopy of the graphite



Raman cross section for carbonaceous materials compared to reference materials. Sources: Diamond, graphene, nanographite, benzene, silicon, SERS. Note that Raman cross section of solids can sometimes be difficult to obtain because of substrate effects that can give rise to interference effects that depend on the thicknesses and optical indexes, as it was shown for graphene [48,158] and earlier for amorphous carbon.

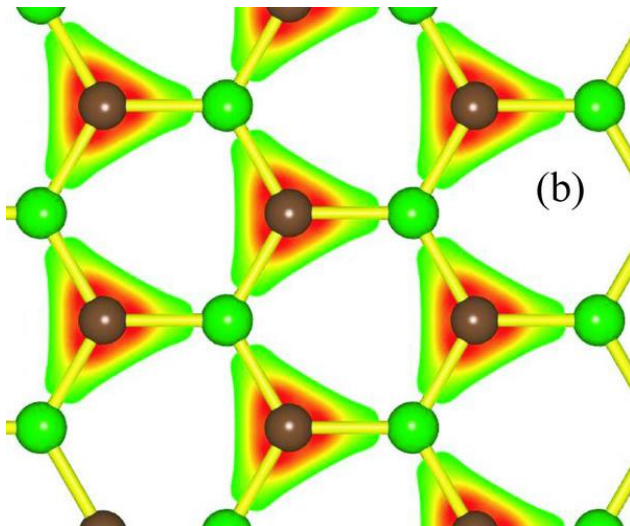
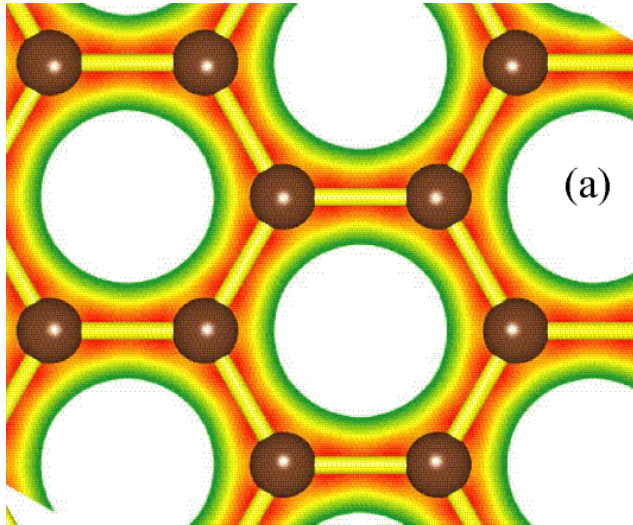
A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud, A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. *Coatings*, 7 (2017) 153.

Raman Scattering of Graphite under Pressure

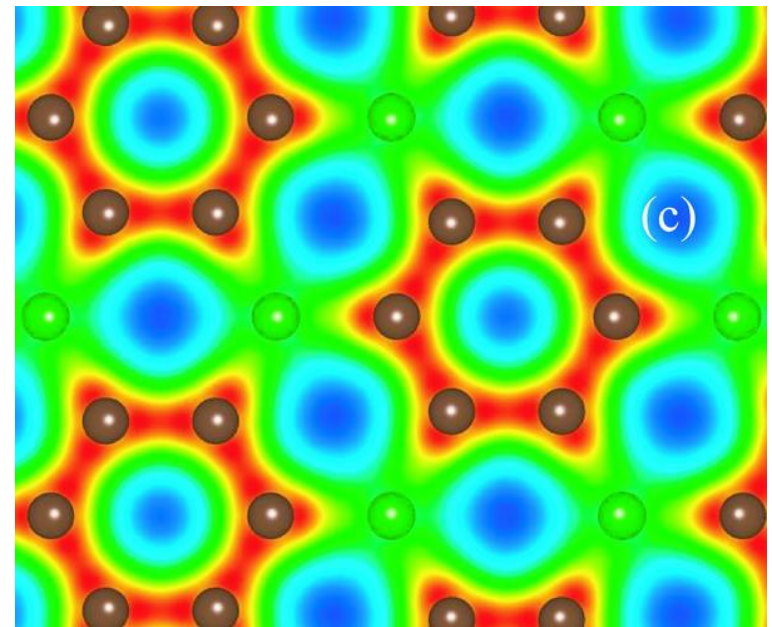


(a) Center of the Raman peak and (b) FWHM of the *G* band of graphite and *hp*-C phase as a function of pressure. The lines in graph (b) were added for ease of viewing (Otake, P. V. Zinin, E. Hellebrand, *et al.*, *J. Raman Spectrosc.*, **44**, 1596 (2013)). Detection of the Raman *G*-peak above 40 GPa seems to be in contradiction with the recent observation⁵ showing a fully *sp*³-bonded amorphous structure, which was recently observed after cold compressing glassy carbon above 40 GPa. Indeed, the *G*-peak is usually associated with vibration of the *sp*² carbon atoms. At this point, we do not have an explanation why we can detect the *G*-mode in the pressure range where only *sp*³ should exist.

Raman active modes of $g\text{-BC}_3$

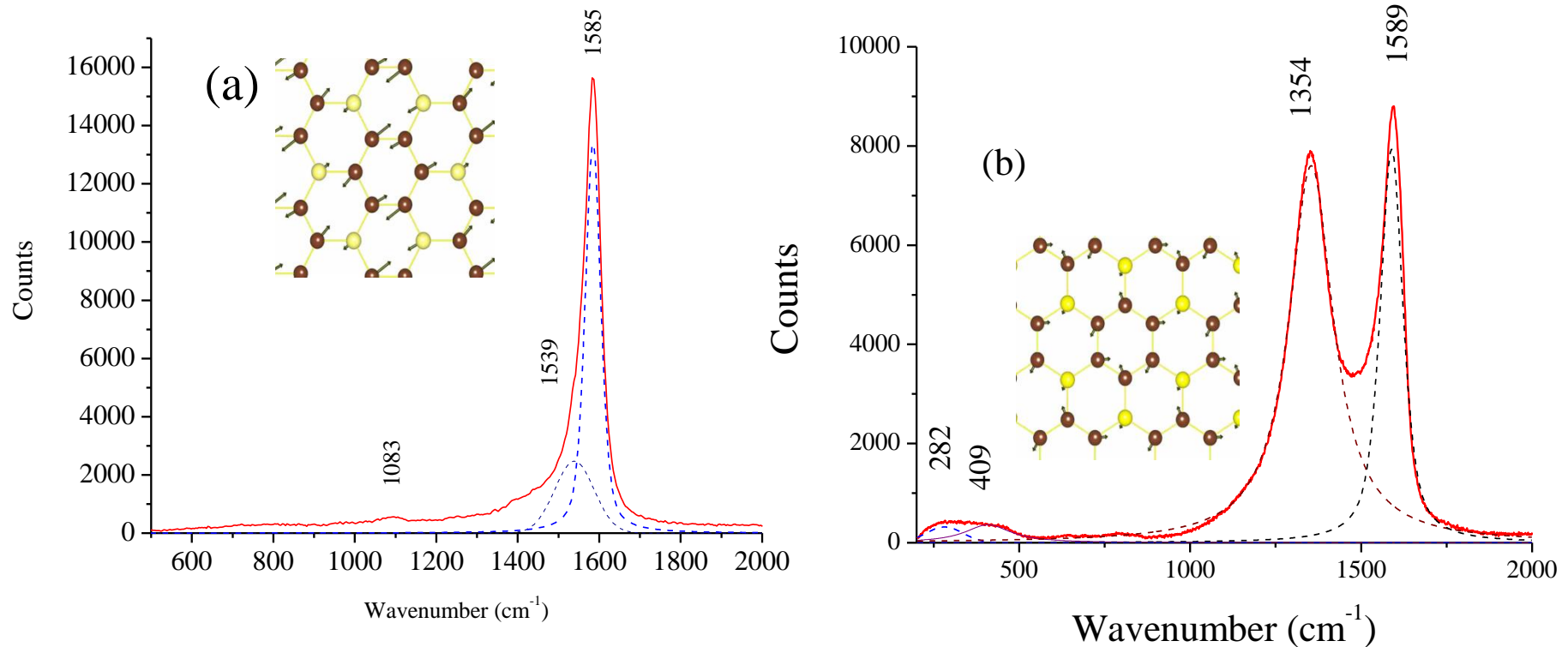


Electronic charge distribution (a) in graphene sheet, (b) in graphitic BC, and (c) in graphitic BC3.



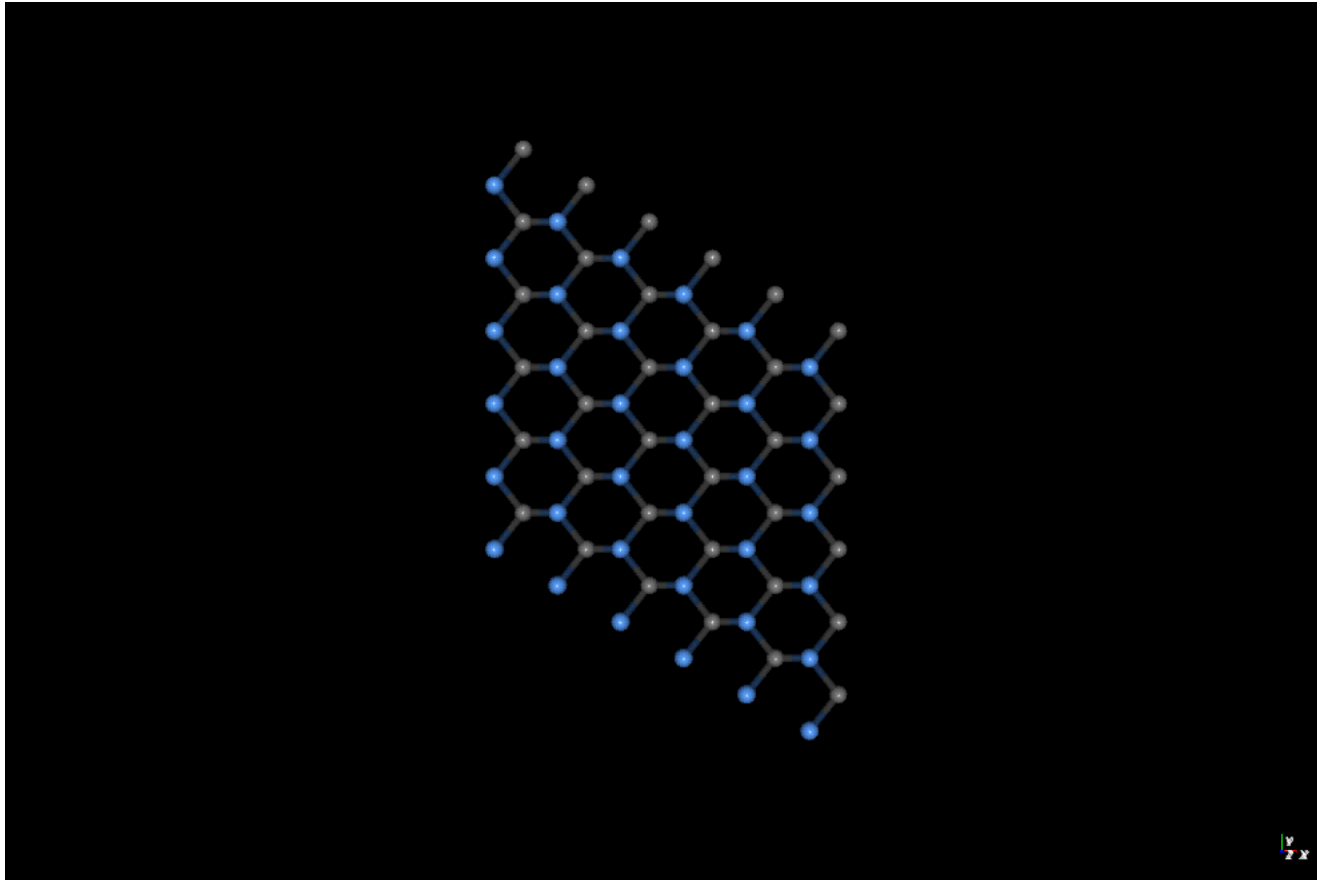
Images of the electronic structures were simulated by Prof. *Ted Lowther*, University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa

The UV (244 nm) and visible (514 nm) Raman spectra of the g -BC₄(I)



(a) the UV Raman spectrum taken with UV×40 objective; integration time was 10 min; laser power on sample was 0.05 mW; (b) visible Raman spectrum taken with ×20 objective; integration time was 1 min.; laser power on sample was 2 mW (Zinin *et al.* Diamond Related Mater. 2009).

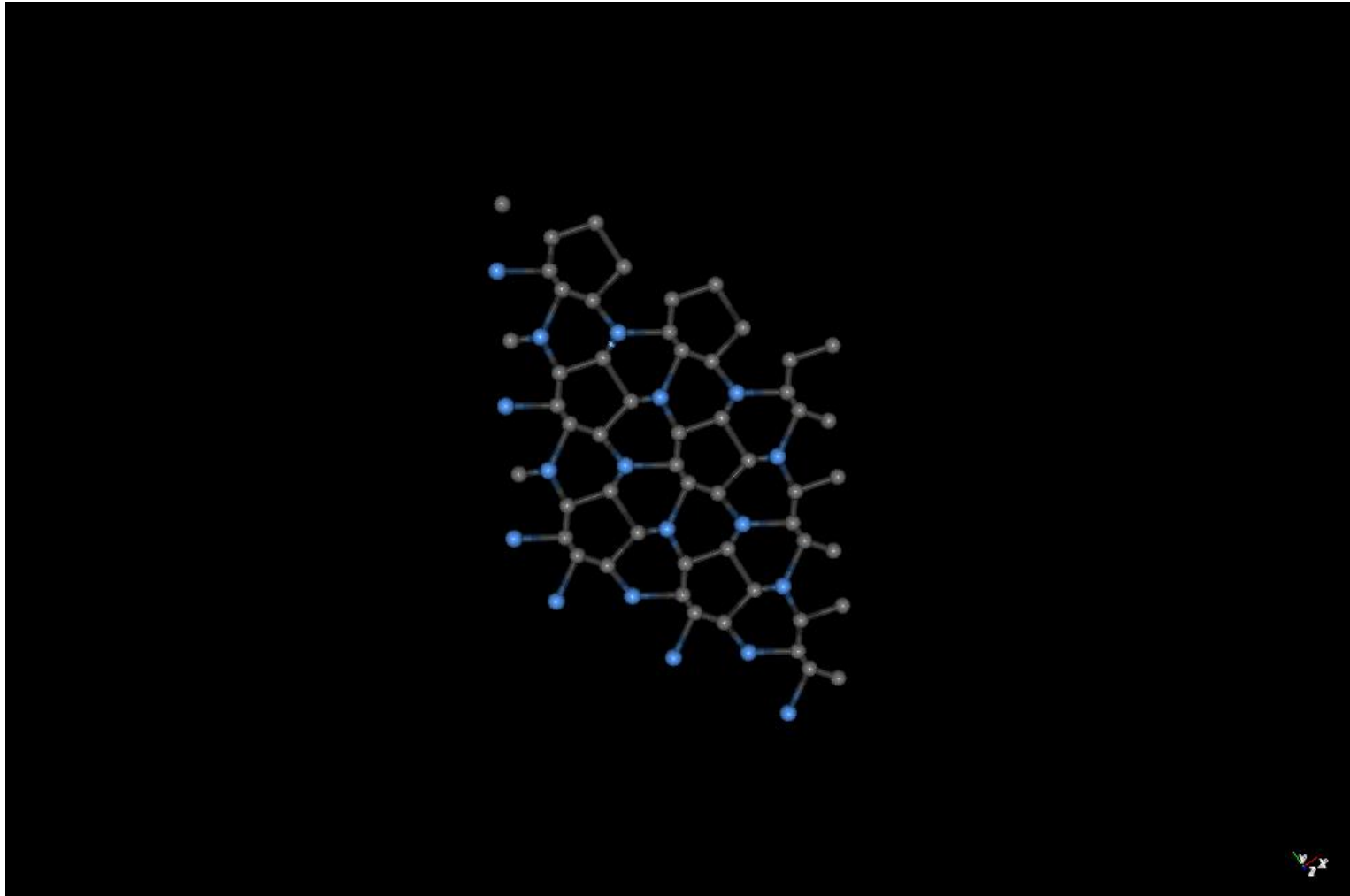
Raman active modes of $g\text{-BC}_3$



High energy vibration of $g\text{-BC}_3$ calculated at 1550 cm^{-1} . Atomic displacements are slightly away from the interatomic bond unlike graphene

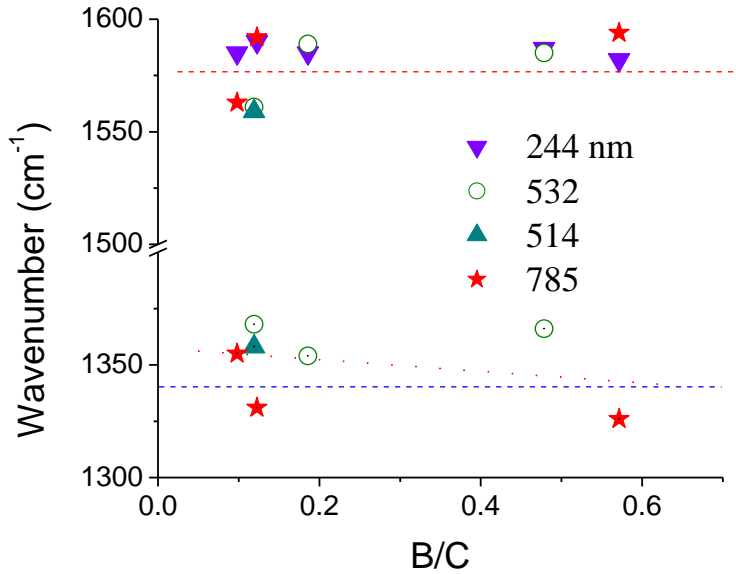
(Simulations by Prof. *Ted Lowther*, University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa).

Raman active modes of $g\text{-BC}_3$

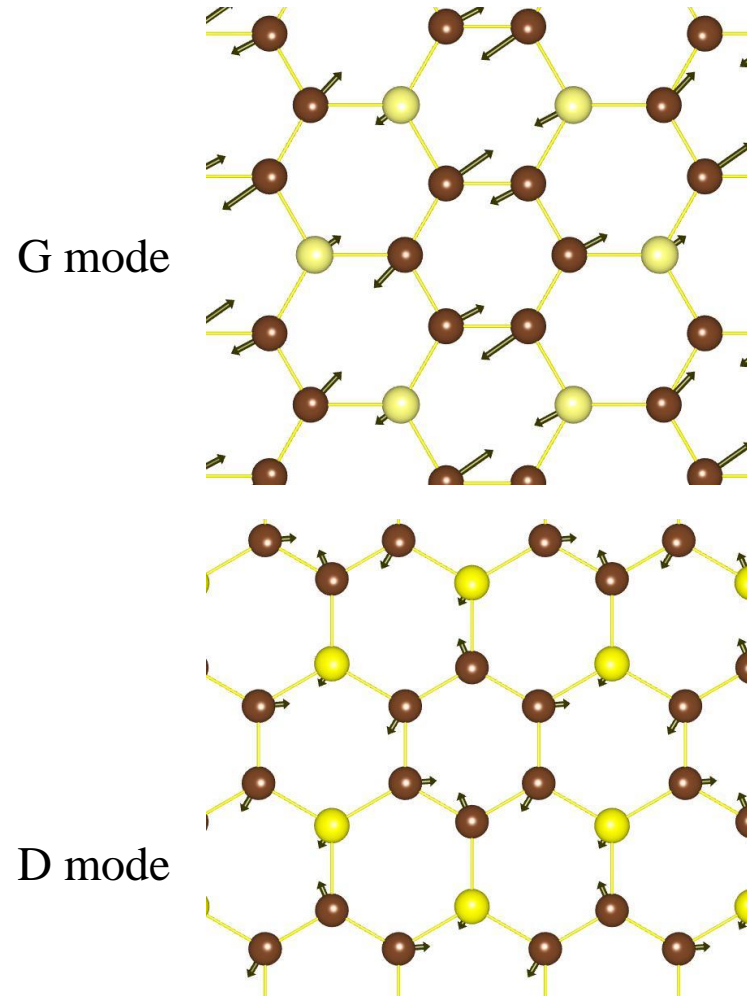


Second highest energy vibration of the $g\text{-BC}_3$ vibration structure calculated at 1347 cm^{-1} (Lowther *et al.*, *PRB*, 2009)..

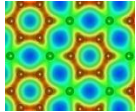
Effect of the B/C ratio on the D and G Raman peak positions



	“D”	“G”
Graphene		1582
<i>g</i> -BC ₇	1366	1554
<i>g</i> -BC ₃	1348	1555
<i>g</i> -BC	840	



Phase Transitions in BC_4

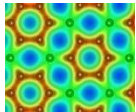


$g-BC_4$ (I) – hexagonal
(graphite-related phase)

24 GPa, 2020 K

44 GPa, 1984 K

$c-BC_4$ – cubic
(diamond-like phase)

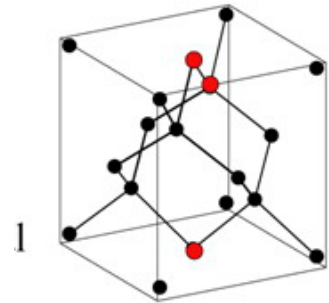


$g-BC_4$ (II) – hexagonal
(graphite-related phase)

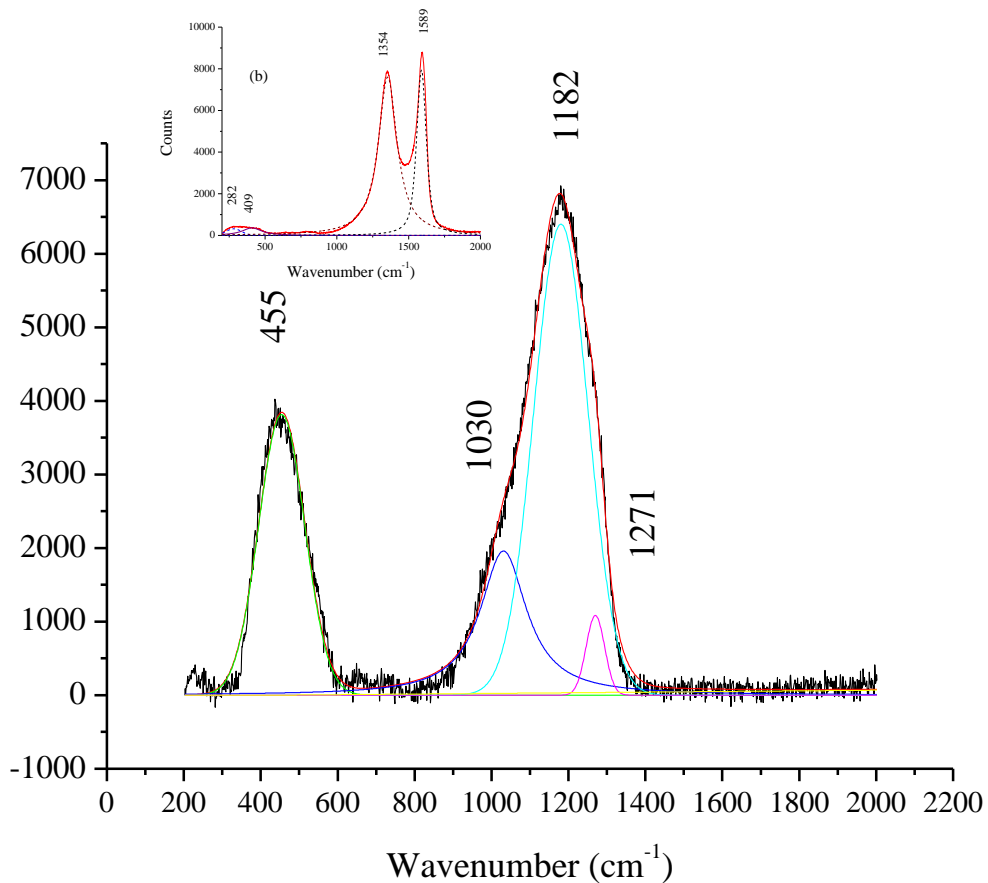
BC_4 diamond-like phases should have
3 vacancy defect in the structure.

Factors that could effect the lattice
parameter of the diamond-like
 BC_x phases

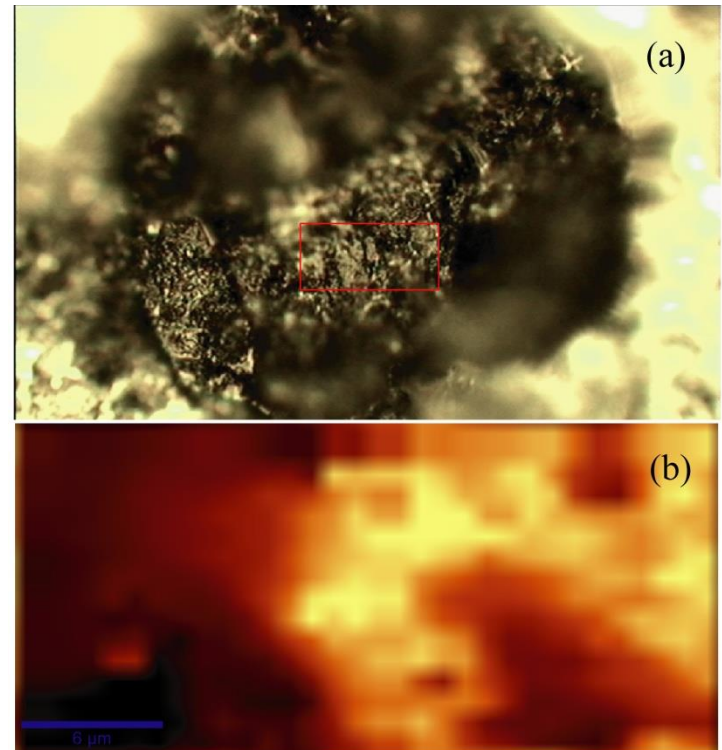
- Structure defect – Higher the
vacancy, larger the lattice parameter
- Synthesis pressure: Higher the
synthesis P, Smaller the lattice
parameter



Raman Spectroscopy of cubic BC_4

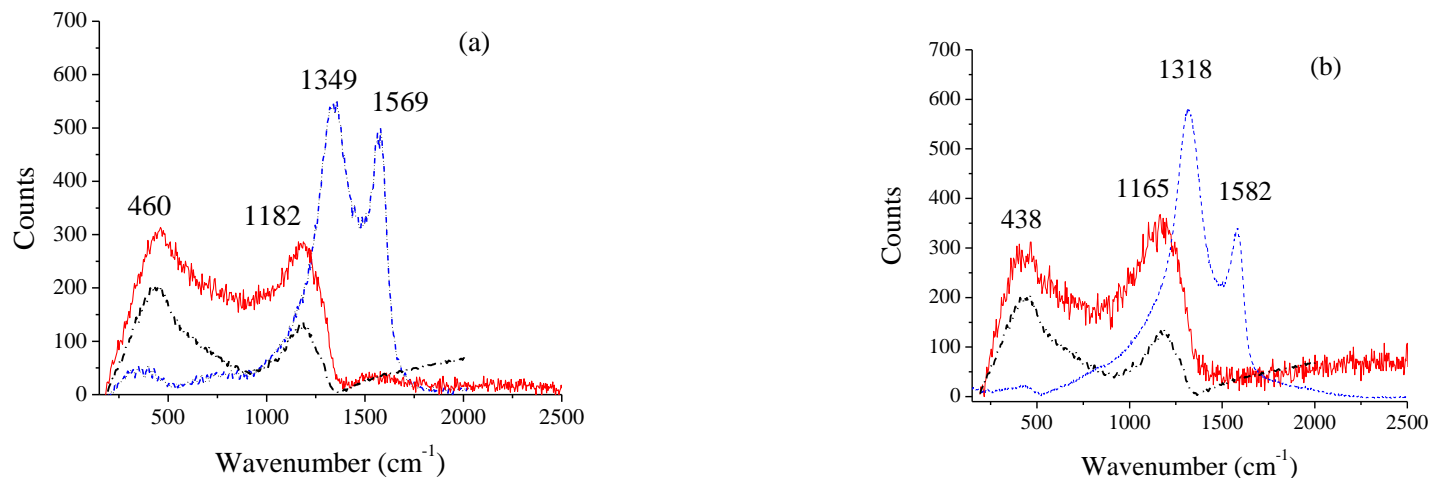


Raman spectrum (532 nm) of c - BC_4 phase: integration time was 4 min, laser power was 2 mW.



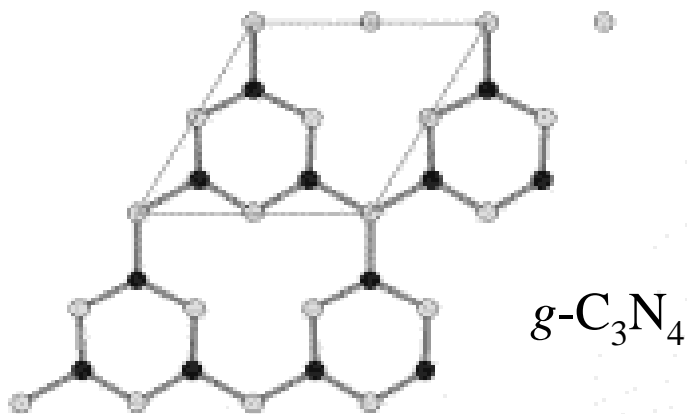
(a) Optical image of the c - BC_4 phase and (b) a map of the Raman peak intensity at 1193 cm^{-1} shown in a yellow colour scale.

Raman scattering after HPHT treatment

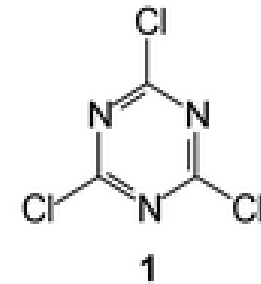
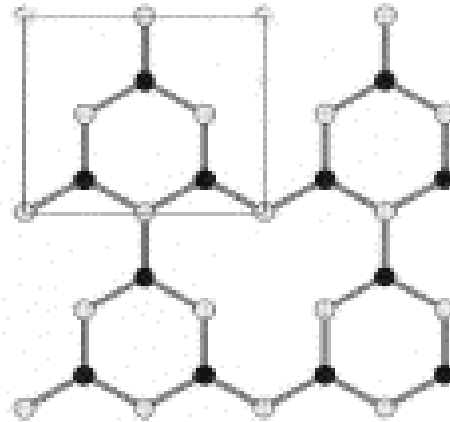


Raman spectra of the dl -BC_x phases: (a) red line is the Raman spectrum of the $dlhp$ -BC₉ obtained at 41 GPa, and 2000 K, the blue dashed line is the Raman spectrum of the $dllp$ -BC₄, the black dash-dotted line is the Raman spectrum of cubic BC₃ taken from the reference¹ (b) $dlhp$ -B₂C₃ phase obtained at 42 GPa and 2100 K, the blue dashed line is the Raman spectrum of the $dllp$ -B₃C₂, the black dash-dotted line is the Raman spectrum of cubic BC₃ taken from the reference¹. The shape and peak positions of the Raman spectra are similar to those measured for c -BC₃, and c -BC_{1.6} phases obtained under HPHT and also to the Raman spectra of boron-doped diamonds [1.35-37](#), but very different from the as-deposited phases.

Structure of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ phases



Alves, *Solid State Comm.* **109**, 697 (1999).



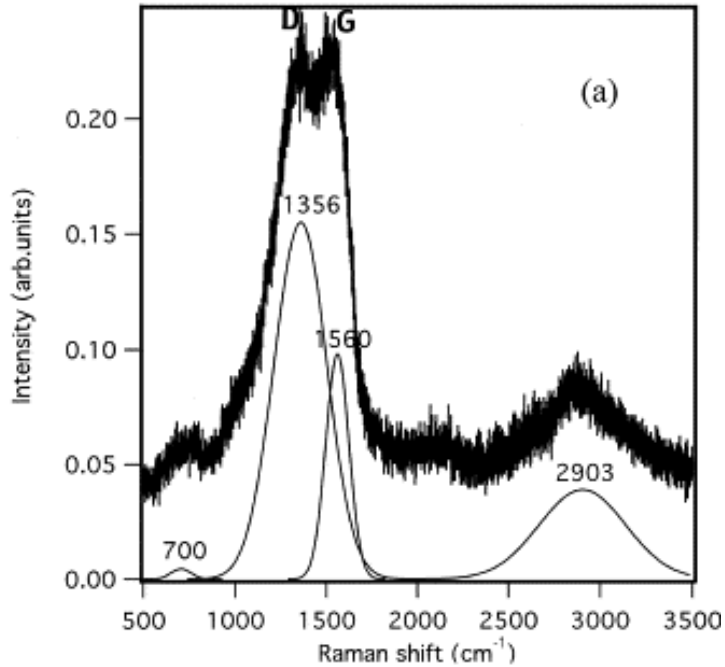
Cyanuric chloride

Benzene-thermal reaction between $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ and NaNH_2 (nitriding solvent)
at 200 C for 8–12 h.

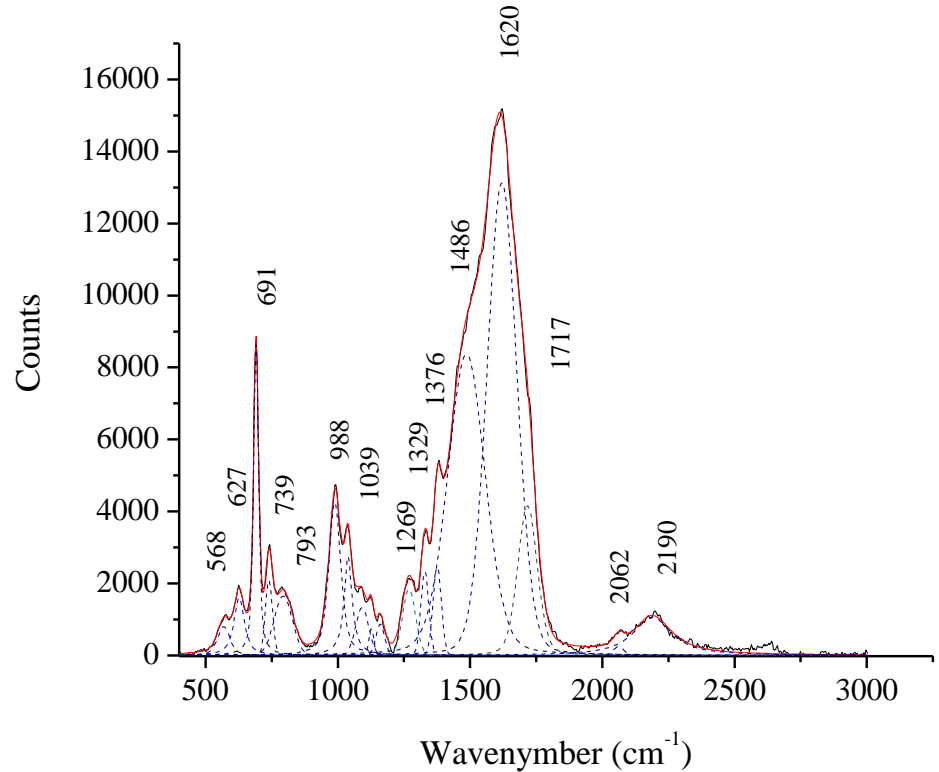


Guo et al. *Chem. Phys. Lett.* **380** 84 (2003).

Raman spectroscopy of the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ phase

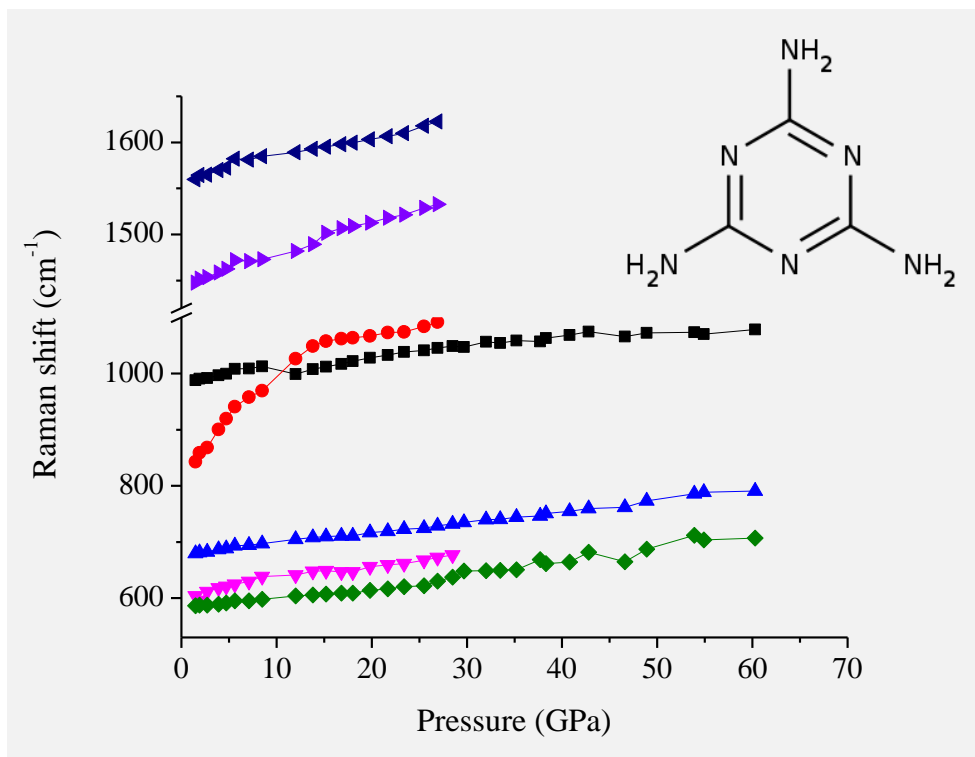


Raman spectrum of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (514 nm)
From Andreyev, Akaishi, *Diam. Relat. Mater.* **11** 1885 (2002)

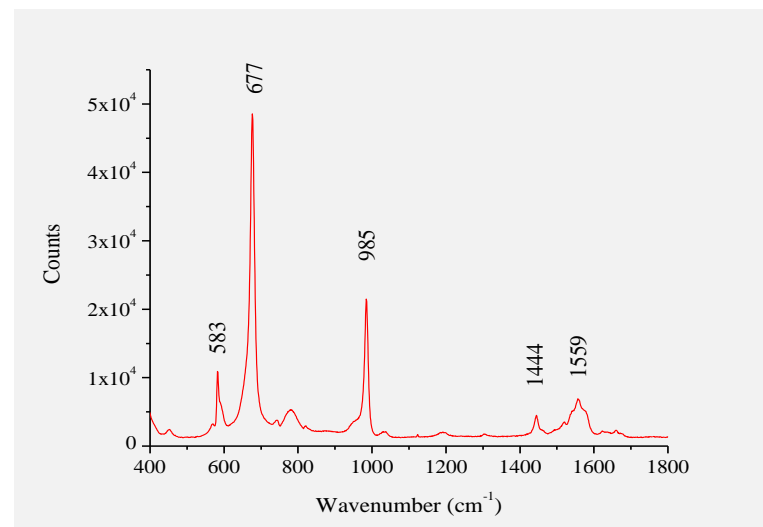


UV Raman (244 nm) spectrum of $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Raman Scattering of Melamine



Behaviour of Raman modes as a function of pressure in melamine. (S. Odake, P. V. Zinin, L. C. Ming. ” Raman Spectroscopy of Melamine at High Pressures up to 60 GPa”. *High Pressure Research*, **33**(2) 392 (2013).



Raman spectrum ($100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) of melamine powder placed on a glass slide

The behaviour of the most intensive peaks of the Raman spectrum of melamine, 677 cm^{-1} and 985 cm^{-1} modes (the ring breathing modes) do not show any phase transition or any indication of the formation of sp^3 bonds.

Home Work

Алексей	Kawashima, G. Katagiri, Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite. <i>Physical Review B</i> , 52 (1995) 10053-10059.
Александр	Odake, P.V. Zinin, L.C. Ming, Raman spectroscopy of melamine at high pressures up to 60GPa. <i>High Pressure Research</i> , 33 (2013) 392-398..
Александра	Obraztsova, E.D., M. Fujii, S. Hayashi, V.L. Kuznetsov, Y.V. Butenko, A.L. Chuvilin, Raman identification of onion-like carbon. <i>Carbon</i> . 36 (5-6) p. 821-826 (1998).
АНТОН	Kauppinen. Fourier Self-Deconvolution: A Method for Resolving Intrinsically Overlapped Bands. <i>Applied Spectroscopy</i> . 35(1) 271 (1981)
Демид	W.G. Cui, Q.B. Lai, L. Zhang, F.M. Wang, Quantitative measurements of sp ³ content in DLC films with Raman spectroscopy. <i>Surface and Coatings Technology</i> , 205 (2010) 1995-1999.
Камиль	Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. <i>Nature</i> , 438 (2005) 197-200.
Лев	Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite. <i>The Journal of Chemical Physics</i> , 53 (1970) 1126-1130.
Юля	A.K. Misra, S.K. Sharma, L. Kamemoto, P.V. Zinin, Q.G. Yu, N.J. Hu, L. Melnick, Novel Micro-Cavity Substrates for Improving the Raman Signal from Submicrometer Size Materials. <i>Appl. Spectrosc.</i> , 63 (2009) 373-377.