

# 非共振条件下单壁碳纳米管拉曼散射强度的计算<sup>\*</sup>

吴延昭 于 平 王玉芳<sup>†</sup> 金庆华 丁大同 蓝国祥

(南开大学物理科学学院, 天津 300071)

(2005 年 1 月 7 日收到, 2005 年 2 月 28 日收到修改稿)

利用非共振情况下的键极化模型理论, 对单壁碳纳米管的拉曼光谱强度进行了研究. 考察了碳纳米管结构、入射光和散射光的偏振方向以及管轴的取向对散射光强度的影响. 计算结果表明, 光的偏振方向对拉曼散射强度影响较大, 而手性对拉曼光谱的影响较小. 针对碳管样品的实际情况, 给出了无规取向碳管的拉曼散射光谱.

关键词: 碳纳米管, 拉曼散射, 声子, 键极化

PACC: 6148, 7830, 6322

## 1. 引 言

自从碳纳米管能够批量制备以来<sup>[1-3]</sup>人们利用各种方法研究它的结构及其各方面的性质. 特别是, 拉曼光谱由于其方便快捷而成为表征单壁碳纳米管(SWCNTs)的有效方法<sup>[4-6]</sup>. 碳纳米管的晶格动力学理论研究表明, SWCNTs 具有 8 个(扶手椅和锯齿管)或 14 个(手性管)拉曼活性模<sup>[7,8]</sup>. 拉曼活性模的数目与管子的对称性有关, 与管子的直径无关. 振动模的频率决定于管子的直径和螺旋性, 低频区径向呼吸模(RBM)的频率与管子的直径成反比<sup>[9,10]</sup>; 实验结果表明单壁碳纳米管拉曼光谱的强度与管子的手性、入射光的频率和偏振方向都有关<sup>[11-13]</sup>. 由此可见, 拉曼光谱能够提供丰富的信息对碳纳米管的合成和应用具有重要的指导意义. 欲通过拉曼光谱获得碳管结构方面的信息, 其中重要的理论基础是碳纳米管声子谱的计算以及拉曼散射强度的计算.

1998 年, Saito 等人<sup>[11]</sup>采用非共振的键极化模型<sup>[14,15]</sup>, 计算了单壁碳纳米管的拉曼散射强度, 分析了光的偏振方向和碳管的结构对拉曼散射强度的影响. 必须指出的是因理论模型涉及的非共振情形, 所以拉曼光谱的计算结果必须与非共振情形下的实验结果比较. 本文采用非共振的键极化模型, 计算拉曼振动模的强度, 分析了光的偏振方向、碳管的直径和手性对拉曼散射强度的影响, 针对实际

样品的无规取向性, 我们采用无规散射理论<sup>[16]</sup>计算了无规取向碳管的拉曼散射强度.

## 2. 拉曼散射强度的计算

利用单壁碳纳米管声子谱的计算结果, 根据键极化模型<sup>[14,15]</sup>可以获得碳管的拉曼散射强度. 根据此模型一阶非共振 Stokes 拉曼散射强度为<sup>[14,17]</sup>

$$I_{\eta\gamma}(\omega) \propto \omega_1 \omega_s^3 \sum_{f=1}^{3N} \frac{n(\omega_f) + 1}{\omega_f} \left| \sum_{\alpha\beta} \eta'_\alpha \eta_\beta P_{\alpha\beta, f} \right|^2 \times \delta(\omega - \omega_f), \quad (1)$$

其中  $\omega_1, \omega_s$  分别是入射光和散射光的频率,  $\eta'_\alpha$  和  $\eta_\beta$  分别为入射光和散射光的偏振单位矢量的分量 ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ).  $\omega_f$  是第  $f$  个声子的振动频率, 其中  $n(\omega_f) = 1 / (\exp(\hbar\omega_f/k_B T) - 1)$  代表温度为  $T$  时第  $f$  个声子的占有数.  $P_{\alpha\beta, f}$  是第  $f$  个振动模电极化率张量的导数<sup>[17]</sup>

$$P_{\alpha\beta, f} = \sum_{l\gamma} \left[ \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial u_\gamma(l)} \right]_0 \chi_\gamma(l|f)$$

( $\gamma = x, y, z, l = 1 \dots, 3N, f = 1 \dots, 3N$ ),  $P_{\alpha\beta}$  是电极化张量,  $u_\gamma(l)$  是第  $l$  个原子位移的  $\gamma$  分量.  $\chi_\gamma(l|f)$  是第  $f$  个振动模的本征矢中第  $l$  个原子位移的  $\gamma$  分量. 方程中  $P_{\alpha\beta}$  可以近似为对所有键极化贡献的求和, 即

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划(批准号 2002CB211800)和基础研究重大项目前期研究专项基金(批准号 2001CCA05000)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: yfwang@nankai.edu.cn

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{l,B} \left[ \frac{\alpha_{//}(B) + 2\alpha_{\perp}(B)}{3} \right] \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{l,B} [\alpha_{//}(B) - \alpha_{\perp}(B)] \times \left( \frac{R_{\alpha}(l,B)R_{\beta}(l,B)}{R(l,B)^2} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (3)$$

其中  $B$  代表原胞中与第  $l$  个原子相连接的键,  $R(l, B)$  是由第  $l$  个原子指向  $B$  原子的矢量,  $l$  与  $B$  是由  $B$  键连接的两个原子.  $R_{\alpha}(l, B)$  和  $R_{\beta}(l, B)$  分别为矢量  $R(l, B)$  的第  $\alpha$  个分量及其模长,  $\alpha_{//}(B)$  和  $\alpha_{\perp}(B)$  分别代表  $B$  键的静态极化率在平行和垂直于键长方向的分量. 我们假定  $\alpha_{//}(B)$  和  $\alpha_{\perp}(B)$  仅是键长  $R(l, B)$  的函数. 用  $R_0(l, B)$  代表平衡时连接两个原子的矢量, 因此

$$R(l, B) = R_0(l, B) + u(l') - u(l). \quad (4)$$

经计算整理即可得到  $P_{\alpha\beta f}$  的表达式

$$P_{\alpha\beta f} = - \sum_{lB} \left[ \frac{R_0(l, B) \cdot \chi(l|f)}{R_0(l, B)} \times \left\{ \left( \frac{\alpha'_{//}(B) + 2\alpha'_{\perp}(B)}{3} \right) \delta_{\alpha\beta} + (\alpha'_{//}(B) - \alpha'_{\perp}(B)) \times \left( \frac{R_{0\alpha}(l, B)R_{0\beta}(l, B)}{R_0(l, B)^2} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \right\} + \left( \frac{\alpha_{//}(B) - \alpha_{\perp}(B)}{R_0(l, B)} \right) \times \left\{ \frac{R_{0\alpha}(l, B)\chi_{\beta}(l|f) + R_{0\beta}(l, B)\chi_{\alpha}(l|f)}{R_0(l, B)} - \frac{R_0(l, B) \cdot \chi(l|f)}{R_0(l, B)} \times \frac{2R_{0\alpha}(l, B)R_{0\beta}(l, B)}{R_0(l, B)^2} \right\} \right], \quad (5)$$

其中  $\alpha'_{//}(B)$  和  $\alpha'_{\perp}(B)$  分别定义为

$$\alpha'_{//} = \frac{\partial \alpha_{//}(B)}{\partial R(l, B)} \quad \alpha'_{\perp} = \frac{\partial \alpha_{\perp}(B)}{\partial R(l, B)}, \quad (6)$$

$\alpha_{//}(B)$ ,  $\alpha_{\perp}(B)$ ,  $\alpha'_{//}(B)$  和  $\alpha'_{\perp}(B)$  是一些经验数值, 它们是两个碳原子或两个碳氢原子之间键长的函数. 计算拉曼振动模的相对强度时需结合相应的实验数据选择合适的参数.

在实际样品中碳管的取向是杂乱无序的, 是一种无规取向散射体, 计算其散射体强度时应按 (1) 式所表达的散射强度取连续角平均. 设  $P'$  为无规取向样品的电子极化率的导数, 其分量为  $P'_{ij}$  ( $i, j = x, y, z$ ),  $x, y, z$  是固定在实验室中的坐标系. 再设  $P'_{ij}$

( $I, J = X, Y, Z$ ) 为单一碳管的电子极化率导数分量,  $X, Y, Z$  是固定在每个碳管上的坐标系,  $Z$  沿碳管管轴.  $P'_{ij}$  和  $P'_{IJ}$  之间的关系为

$$P'_{ij} = P'_{IJ} \cos(iI) \cos(jJ), \quad (7)$$

其中 ( $iI$ ) 表示  $i$  轴与  $I$  轴之间的夹角 ( $jJ$ ) 表示  $j$  轴与  $J$  轴之间的夹角. 由 (1) 式可知, 计算拉曼散射强度时涉及诸多的电子极化率导数的分量的乘积, 此乘积必需对散射体的所有取向取平均,

$$P'_{ij} P'_{kl} = \overline{P'_{IJ} \cos(iI) \cos(jJ) P'_{KL} \cos(kK) \cos(lL)}. \quad (8)$$

经计算可知, 只有下面三项对无规取向散射体的拉曼散射强度有贡献:

$$(P'_{ii})^2 = \frac{1}{15} \{ \mathfrak{I} (P'_{XX})^2 + (P'_{YY})^2 + (P'_{ZZ})^2 \} + \mathfrak{I} [P'_{XX} P'_{YY} + P'_{YY} P'_{ZZ} + P'_{ZZ} P'_{XX}] + \mathfrak{I} (P'_{XY})^2 + (P'_{YZ})^2 + (P'_{ZX})^2 \} \quad (9a)$$

$$(P'_{ii} P'_{jj})^2 = \frac{1}{15} \{ \mathfrak{I} (P'_{XX})^2 + (P'_{YY})^2 + (P'_{ZZ})^2 \} + \mathfrak{I} [P'_{XX} P'_{YY} + P'_{YY} P'_{ZZ} + P'_{ZZ} P'_{XX}] - \mathfrak{I} (P'_{XY})^2 + (P'_{YZ})^2 + (P'_{ZX})^2 \} \quad (9b)$$

$$(P'_{ij})^2 = \frac{1}{15} \{ \mathfrak{I} (P'_{XX})^2 + (P'_{YY})^2 + (P'_{ZZ})^2 \} - [P'_{XX} P'_{YY} + P'_{YY} P'_{ZZ} + P'_{ZZ} P'_{XX}] + \mathfrak{I} (P'_{XY})^2 + (P'_{YZ})^2 + (P'_{ZX})^2 \}. \quad (9c)$$

这样结合 (1) 式即可得到无规取向碳管在各种散射配置下的拉曼散射强度以及退偏振度等.

### 3. 计算结果与讨论

#### 3.1. 无规取向的拉曼散射强度

利用方程 (1) 和 (9) 我们计算无规取向的 (10, 10) 扶手椅管、(17, 0) 锯齿管和 (11, 8) 手性管的拉曼光谱, 其中温度  $T$  的取值为 300K, 布里渊区中心的声子频率和原子位移利用了文献 [8] 的计算结果. 考虑两种几何配置: 入射光和散射光的偏振方向互相平行 (VV) 互相垂直 (VH), 计算结果见图 1.

从图 1 中可以看出: 无论何种对称性的碳管, 其拉曼光谱主要分布在三个频率区间, 低频区 ( $< 200 \text{cm}^{-1}$ )、中频区 ( $200-1400 \text{cm}^{-1}$ ) 和高频区 ( $> 1400 \text{cm}^{-1}$ ). 为了讨论方便, 分别用符号 L, M, H

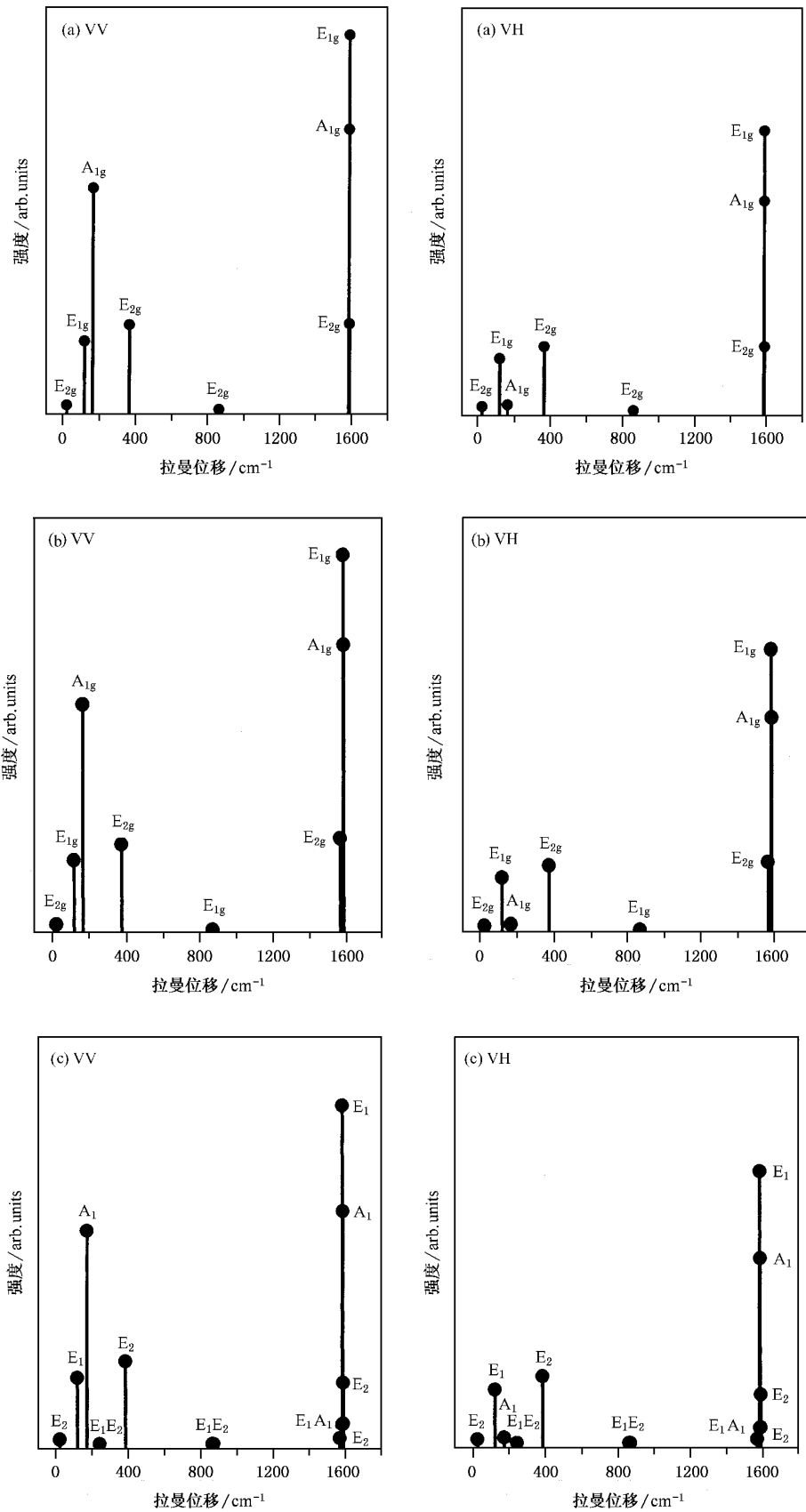


图 1 (a) 无规取向  $(10, 10)$  的拉曼散射强度 (b) 无规取向  $(17, 0)$  的拉曼散射强度 (c) 无规取向  $(11, 8)$  的拉曼散射强度

表示.在低频区,  $A_{1g}$  振动模的拉曼散射强度明显高于其他振动模,高频区主要是三个频率非常接近的  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$  振动模占优势. Rao 等<sup>[4]</sup>采用激光蒸发法制备单壁碳纳米管,碳管直径主要分布在 1.22nm 附近,并对不同激发波长下的拉曼光谱进行了分析.结果表明,无论何种激发波长碳管的拉曼光谱主要分布在低频区和高频区.由于共振增强效应,不同的激

发波长将会导致拉曼谱峰的相对强度发生变化. Wang 等人<sup>[18]</sup>采用图表法对文献 [4] 中的拉曼光谱进行了分析讨论,结果表明文献 [4] 中 1320nm 激发波长的拉曼光谱属于非共振情形,此时高频区的拉曼光谱强度大于低频区.因此,理论计算所给出的拉曼活性模频率与实验结果比较接近,并且散射强度分布趋势一致.

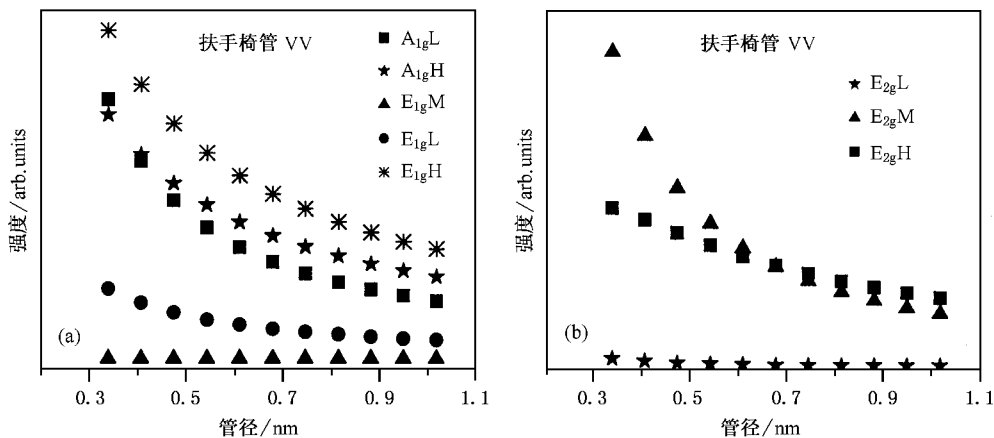


图 2 无规取向扶手椅管 ( $n = 5-15$ ) 拉曼活性振动模散射强度与管径的关系

比较 (10, 10) 管 VV 配置和 VH 配置的谱线可以发现碳管拉曼谱的各向异性, VV 配置下各振动模的强度高于 VH 配置.除了低频区的  $A_{1g}(L)$  振动模,所

有振动模的退偏比均为 0.75.  $A_{1g}(L)$  模在 VH 配置中强度很小,这是因为  $A_{1g}$  模是全对称呼吸模,拉曼散射强度对光的偏振十分敏感.

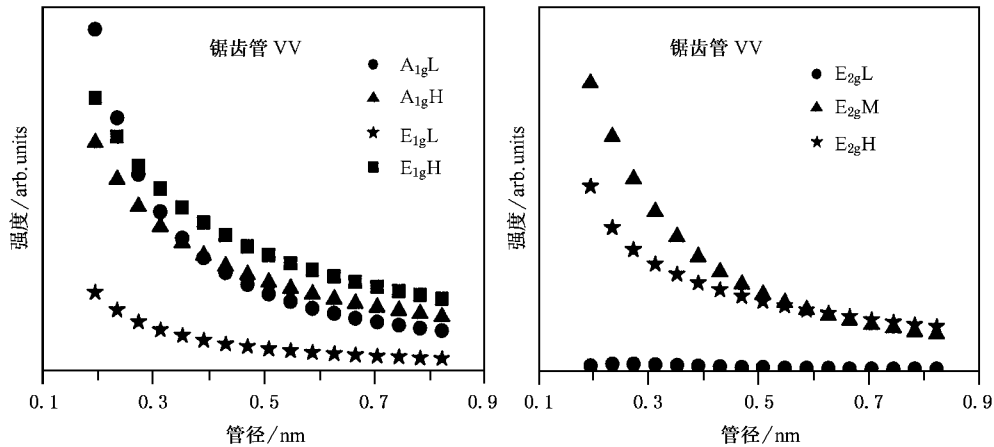


图 3 无规取向锯齿椅管 ( $n = 5-21$ ) 拉曼活性振动模散射强度与管径的关系

### 3.2. 无规取向样品拉曼散射强度随管径的变化

图 2 给出了 VV 配置下无规取向的扶手椅管 ( $n = 5-15$ ) 拉曼活性振动模散射强度与管径之间的关系.从图中可以看出,拉曼散射强度随管径的增加而减小,通过数据拟合分析可知强度与管径呈指数衰

减,衰减的速率稍有不同.无规散射强度主要是由极化率导数的分量方均值 ( $P'_{ij}$ ) 和声子占有数共同影响的.对于低频模 ( $P'_{ij}$ ) 对其拉曼散射强度的贡献是主要的,低频振动模 ( $P'_{ij}$ ) 随管径的增加而指数衰减,高频振动模 ( $P'_{ij}$ ) 随管径的增加而线性增加,对拉曼散射强度影响较大的是声子占有数,此项

随管径的增加而指数衰减. 另外, 管径较小时, 两个  $A_{1g}$  模的强度十分接近, 随管径的增加而逐渐分开; 对于中频区的  $E_{2g}(M)$  振动模和 高频区的  $E_{2g}(H)$  模, 二者对应的曲线有一交点, 恰好对应于  $n = 10$  的扶手椅管. 当  $n < 10$  时,  $E_{2g}(M)$  模的强度高于  $E_{2g}(H)$

模, 当  $n > 10$  时, 正好相反. 类似的情形也出现在 VH 配置中.

对于锯齿管我们也进行了同样的分析(见图 3). 与扶手椅管不同的是, 对于  $(10, 0)$  锯齿管两个  $A_{1g}$  模的散射强度相同, 当  $n > 10$  时,  $A_{1g}(L)$  模散射

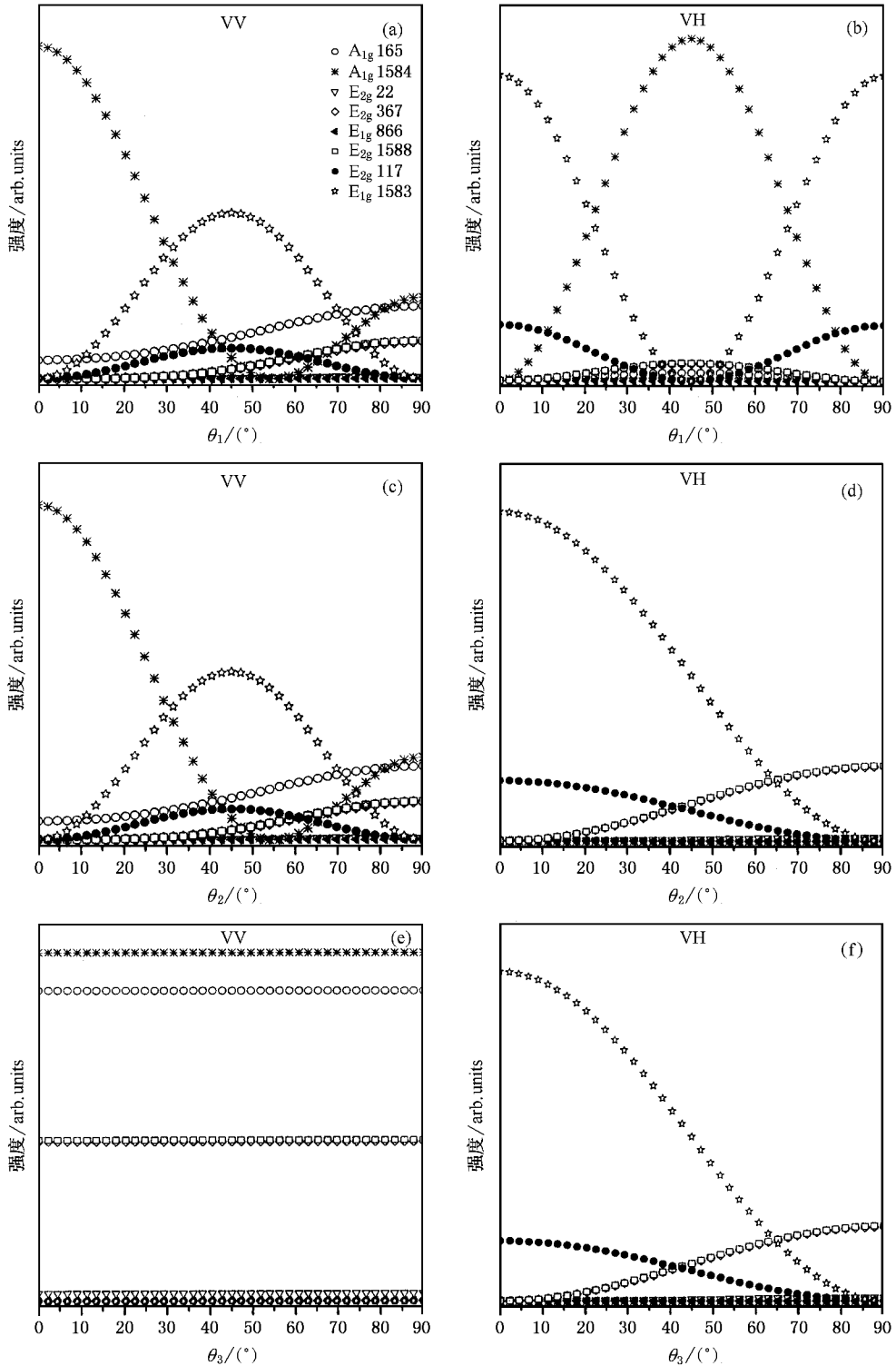


图 4 (10,10)管的拉曼散射强度随管轴取向的变化曲线

强度低于  $A_{1g}$ (H) 模; 当  $n = 15$  时  $E_{2g}$ (H) 模和  $E_{2g}$ (M) 模的强度相同。

### 3.3. 样品取向对拉曼散射强度的影响

图 4 给出了 (10,10) 管在 VV 和 VH 配置下各拉曼活性振动模的散射强度与碳管取向之间的关系。图中 VV 表示入射光和散射光的偏振矢量方向均沿着  $z$  坐标轴, VH 表示入射光和散射光的偏振矢量方向分别沿着  $z$  和  $x$  坐标轴。 $\theta_1$  和  $\theta_2$  分别为碳纳米管管轴从  $z$  轴转到  $x$  轴和  $y$  轴的角度,  $\theta_3$  为碳纳米管管轴绕着  $z$  轴从  $x$  轴转到  $y$  轴的角度。各曲线所代表的振动模频率和对称性在图 4(a) 中给出。

从图 4 可以看出, 具有相同不可约表示的简并振动模其拉曼散射强度随管轴取向的变化规律是相同的。虽然两个非简并的  $A_{1g}$  振动模具有相同的不可约表示, 由于光偏振方向的影响, 其散射强度与碳管取向之间的关系也是不相同的。

利用拉曼散射强度与碳管取向之间的关系可以区分频率接近但具有不同对称性的振动模。例如, 在  $1580\text{cm}^{-1}$  附近存在三个拉曼散射较强的振动模 ( $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$ ) 振动频率非常接近, 但是拉曼散射强度与碳管取向之间的关系是不同的。从图 4(a) 可以看出, 振动频率为  $1584\text{cm}^{-1}$  的  $A_{1g}$  模,  $\theta_1 = 0^\circ$  时其散射强度最大, 随  $\theta_1$  的增大散射强度减小,  $\theta_1 = 55^\circ$  时散射强度达到最小值, 而后又开始增大; 频率为  $1583\text{cm}^{-1}$  的  $E_{1g}$  模,  $\theta_1 = 45^\circ$  时散射强度达到极大值; 频率为  $1588\text{cm}^{-1}$  的  $E_{2g}$  模随  $\theta_1$  增大散射强度逐渐增加。而在图 4(b) 中,  $\theta_1 = 45^\circ$  时  $A_{1g}$  模的散射强度达到最大值,  $E_{1g}$  的散射强度取最小值, 二者的行为恰好

相反。如果能够获得单根的碳管, 根据不同配置下的拉曼光谱可以将这三个频率接近的振动模分开。

另外, 无论在何种散射几何配置下, 振动频率为  $367\text{cm}^{-1}$  和  $1588\text{cm}^{-1}$  两个  $E_{2g}$  模(分别称之为  $E_{2g}$ (M) 和  $E_{2g}$ (H)), 它们的散射强度随管轴取向的变化曲线是重合的。而对于其他的扶手椅管并非如此。从 (5,5)–(9,9) 管  $E_{2g}$ (M) 模的散射强度高于  $E_{2g}$ (H) 模的散射强度, 并且逐渐接近, 直到 (10,10) 管强度完全相同, 从 (11,11) 管开始  $E_{2g}$ (H) 模的散射强度高于  $E_{2g}$ (M) 模的散射强度。对于锯齿管我们也发现类似的现象, 在 (15,0) 管中上述两个振动模的强度相等。手性管比较复杂, 所需要的计算量较大, 有待进一步的分析研究。

## 4. 总 结

本文结合拉曼光谱的实验结果采用非共振的键极化模型计算了单壁碳纳米管拉曼散射强度, 考察了碳管的结构、入射光和散射光的偏振方向对拉曼光谱的影响。对于无规取向的碳管, 入射光和散射光的偏振方向对低频区  $A_{1g}$  模的强度影响较大, 管径相同的碳管其拉曼光谱基本相同。对于单根碳管, 管轴取向、入射和散射光的偏振方向均会影响拉曼散射强度, 不同对称性的振动模其拉曼散射强度与管轴取向之间的关系也是不同的。在 (10,10) 扶手椅管和 (15,0) 锯齿管中, 频率较高的两个  $E_{2g}$  模的拉曼散射强度相同, 具体原因有待进一步的分析。手性管结构比较复杂, 单胞中碳原子的数目较多, 需要进行大量的计算以获得碳管直径对拉曼散射强度的影响。

[1] Guo T, Jin C M, Smalley R E 1995 *Phys. Chem. Lett.* **243** 49  
 [2] Thess A, Lee R, Nikolaev P *et al* 1996 *Science* **273** 483  
 [3] Journet C, Maser W K, Bernier P *et al* 1997 *Nature* **388** 756  
 [4] Rao A M, Richter E, Bandow S *et al* 1997 *Science* **275** 187  
 [5] Kneipp K, Kneipp H, Corio P *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3470  
 [6] Kasuya A, Sasaki Y, Saito Y *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4434  
 [7] Alon Ofir E 2001 *Phys. Rev. B* **63** 201403(R)  
 [8] Zhang B, Wang Y F, Jin Q H *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1325 (in Chinese) [张滨、王玉芳、金庆华等 2005 物理学报 **54** 1325]  
 [9] Bandow S, Asaka S, Saito Y *et al* 1988 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3779  
 [10] Xiao Y, Yan X H, Cao J X *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1720 (in Chinese) [肖杨、颜晓红、曹觉先等 2003 物理学报 **52** 1720]

[11] Saito R, Takeya T, Kimura T *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 4145  
 [12] Duersberg G S, Loa I, Burghard M *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5436  
 [13] Jorio A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2617  
 [14] Chantry G W 1971 in *The Raman Effect* edited by Anderson A (New York: Dekker) Vol 1 p49  
 [15] Snoko D W, Cardona M 1993 *Solid State Communications* **87** 121  
 [16] Zhang G Y, Lan G X, Wang Y F 2001 *Lattice Vibration Spectroscopy* (Beijing: Higher Education Press) p232 [张光寅、蓝国祥、王玉芳 2001 晶格振动光谱学(北京:高等教育出版社)第 232 页]  
 [17] Guha S, Menendez J, Page J B *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **53** 13106  
 [18] Wang Y F, Cao X W, Hu S F *et al* 2001 *Chem. Phys. Lett.* **336** 47

# Raman scattering intensity of single-wall carbon nanotubes<sup>\*</sup>

Wu Yan-Zhao Yu Ping Wang Yu-Fang Jin Qing-Hua Ding Da-Tong Lan Guo-Xiang

( *College of Physics ,Nankai University ,Tianjin 300071 ,China* )

( Received 7 January 2005 ; revised manuscript received 28 February 2005 )

## Abstract

A study based on non-resonant bond polarizability model is made on the Raman scattering intensity of single-wall carbon nanotube. The structure of nanotube, polarization of light and sample orientation dependence of the Raman intensity was discussed by varying the direction of the nanotube axis. It is found that the polarization of light has large effect on the Raman spectra, while the chirality of the carbon nanotube has little effect. The chirality and diameter dependence of the Raman intensity were calculated using the theory of randomly oriented particles.

**Keywords** : carbon nanotube , Raman scattering , phonon , bond polarizability

**PACC** : 6148 , 7830 , 6322

---

<sup>\*</sup> Project Supported by the National Key Basic Research Development Plan( Grant No. 2002CB211800 ) and the National Key Basic Research Special Foundation( Grant No. 2001CCA05000 ).