

# 海洛因的激光拉曼散射谱

胡绪洲 胡晓春

(云南大学材料系 昆明 650091)

谭红琳 赵金涛

(云南工业大学材料系 昆明 650051)

**提要** 给出海洛因的实测 X 射线衍射谱、傅里叶红外吸收谱和激光拉曼散射谱. 由衍射谱测出: 海洛因属于正交晶系, 原胞基矢是  $a=8.003$ ,  $b=14.373$ ,  $c=16.092 \times 10^{-10}$  m. 又由吸收谱计算得: 海洛因的基本声子能量是  $LO=0.0486$ ,  $TO_1=0.0555$ ,  $TO_2=0.0616$ ,  $LA=0.0257$ ,  $TA_1=0.0097$ ,  $TA_2=0.0134$  eV. 海洛因所有的傅里叶红外吸收峰都是由这些基本声子能量按不同组合方式得到, 并且每一个激光拉曼背向散射频移峰, 也是由这些基本声子能量组合而成.

**关键词** 海洛因, X 射线衍射, 傅里叶红外吸收, 激光拉曼散射

## 1 引言

鸦片是由罂粟的未成熟蒴果的乳状渗出物经过风干而得. 鸦片的 25% 是二十多种生物碱的混合物, 最重要的生物碱是吗啡, 约占 10%~16%. 从鸦片萃取和结晶的吗啡, 微溶于水、酒精及乙醚. 吗啡乙酰化得到海洛因. 由吗啡和醋酸酐制成的海洛因, 化学名称是二乙酰吗啡, 分子式为  $C_{17}H_{17}NO(C_2H_3O_2)_2$ , 分子量为 369.40. 一般是白色, 无臭, 苦味的结晶粉末. 熔点  $173^\circ\text{C}$ , 沸点  $272\sim 274^\circ\text{C}$ . 海洛因是非常容易成瘾的麻醉药<sup>[1]</sup>.

## 2 海洛因的 X 射线衍射谱

采用日本理学电机公司生产的 D/max-3B 型 X 射线衍射仪, 实测鸦片和海洛因的 X 射线衍射谱如图 1 所示. 由两种衍射谱的形状看出, 鸦片的衍射峰宽阔平缓, 海洛因的衍射峰狭窄尖锐. 因为衍射峰的半高宽度同晶粒大小成反比, 所以, 鸦片是非晶体而海洛因是多晶体. 晶体衍射角  $\theta$  和晶面间距  $d$  满足布喇格反射公式

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

其中, X 射线波长为铜靶的  $K_\alpha$  线,  $\lambda = 1.5406 \times 10^{-10}$  m; 对于多晶材料, 衍射谱主要是一级衍射,  $n = 1$ ; 晶面间距  $d$  同衍射面指数  $h, k, l$  和正交系原胞基矢  $a, b, c$  之间有关系式

$$d^{-2} = (h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2$$

图 1 的底部是纯净海洛因的标准衍射谱, 用它同走私海洛因的实测衍射谱相比较. 我们已经测出海洛因的 41 个衍射峰的衍射角、强度、晶面间距、峰宽和相对强度<sup>[2]</sup>; 本文只把相对强度大于 10% 的 15 个衍射峰参数列于表 1. 选取纯净海洛因的 3 个标准衍射峰参数, 利用上

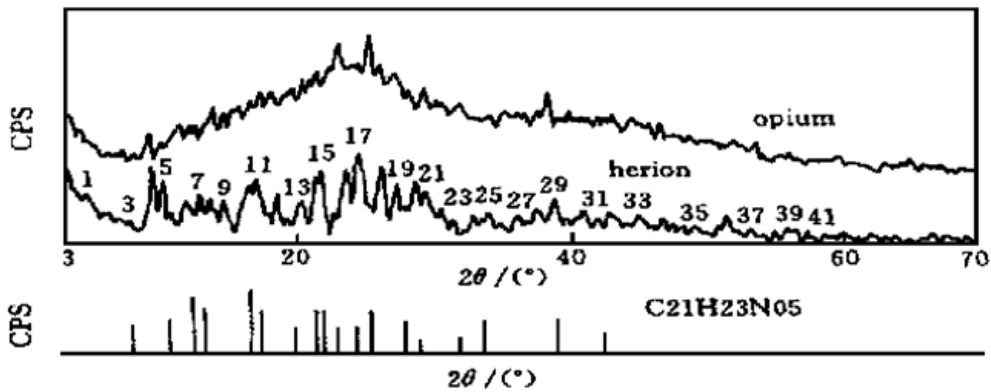


图 1 鸦片和海洛因的 X 射线衍射实测谱, 以及纯净海洛因的 X 射线衍射标准谱  
 Fig. 1 Practical measured X-ray diffraction spectra of heroin and opium, and X-ray diffraction standard spectrum of pure heroin

式, 可以计算出海洛因的 3 个原胞基矢是

$$a = 8.003, b = 14.373, c = 16.092 \times 10^{-10} \text{ m}$$

表 1 纯净海洛因的标准衍射峰参数

Table 1 Parameters of standard diffraction peaks of pure heroin

$d / \times 10^{-10} \text{ m}$	10.7	8.10	7.00	6.54	5.29	5.08	4.46	4.13	4.02	3.88	3.66	3.50	3.21	2.67	2.31
$I/I_0$	10	30	75	45	100	50	16	50	50	20	20	50	25	30	20
$h, k, l$	011	002	110	021	112	121	122	032	004	014	132	041	141	151	303

### 3 海洛因的傅里叶红外吸收谱

采用美国伯乐公司的 FTS-40 型和珀金-埃尔默公司的 FT-1000PC 型傅里叶红外光谱仪, 实测海洛因和鸦片的红外吸收光谱, 如图 2 所示. 显然, 两种毒品的晶格吸收带大致相同. 可以把海洛因晶体简化看成由两种离子  $(C_2H_3O_2)^+$  和  $(C_{17}H_{17}NO)^{-}$  组成.

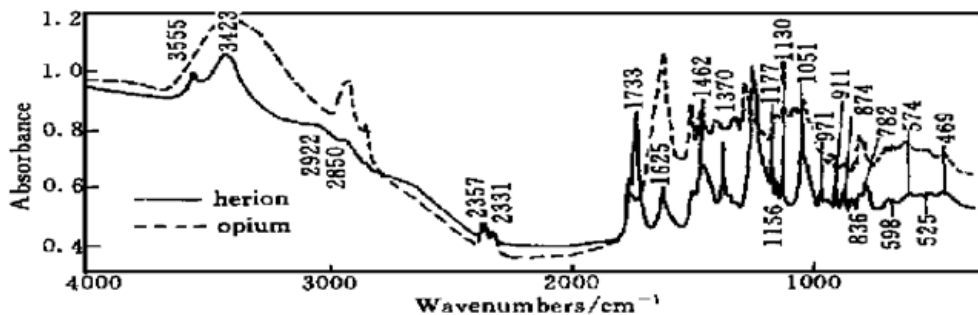


图 2 海洛因和鸦片的傅里叶红外吸收实测谱  
 Fig. 2 Practically measured Fourier infrared absorption spectra of heroin and opium

二元离子晶体在红外波段都有一个由于光子和晶格振动相互作用所引起的晶格吸收区域, 称为剩余射线带<sup>[3]</sup>; 鉴别不同晶体的指纹区, 一般在  $1400 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  波数范围. 在光子与晶格振动相互作用的过程中, 如果一个红外光子只产生一个声子, 那么守恒定律要求: 入射光波矢  $\mathbf{k}$ , 晶格振动波矢  $\mathbf{q}$  和振动频率  $\omega$  之间满足下述关系式

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{k}), \quad \mathbf{q} = \mathbf{k} \approx 0$$

在这个过程中, 光子只能与  $\mathbf{q} \approx 0$  的光学支声子相互作用, 因此剩余射线带对应的光子能量是被单个光学支声子吸收. 在剩余射线带的短波方向, 吸收过程中包含两个以上的声子, 而产生多声子吸收过程的几率随着包含声子数的增多而减小.

当一个红外入射光子被两个晶格声子吸收时, 能量和动量守恒定律要求

$$\omega(\mathbf{q}_1) + \omega(\mathbf{q}_2) = \omega(\mathbf{k}), \quad \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{k} \approx 0 \quad (\mathbf{k} \ll \mathbf{q})$$

由此可见, 两个晶格声子的波矢  $\mathbf{q}_1$  和  $\mathbf{q}_2$  等值异号. 如果一个光子被三个声子吸收, 那么守恒关系是

$$\omega(\mathbf{q}_1) + \omega(\mathbf{q}_2) + \omega(\mathbf{q}_3) = \omega(\mathbf{k}), \quad \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = 0, \mathbf{K}_{hkl}$$

在简约布里渊区边界上, 声子波矢能满足上述条件.  $hkl$  是衍射面指数,  $\mathbf{K}_{hkl}$  是倒格矢量. 边界面心的位置是

$$\mathbf{q} = \pm \pi a / |a|^2, \pm \pi b / |b|^2, \pm \pi c / |c|^2$$

每当入射光波通过布里渊区边界, 同时发生布拉格反射和能量跳跃, 也就是说一些光子被晶格声子吸收. 晶体衍射条件和布里渊区边界方程分别是

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}_{hkl}, \quad \mathbf{K}_{hkl} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{hkl}/2) = 0$$

式中,  $\mathbf{k}'$  和  $\mathbf{k}$  分别为衍射光和入射光波矢

$$\mathbf{K}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

其中, 系数  $hkl$  都是自然数. 若直角坐标系的单位矢量是  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ , 并且正格子原胞基矢的座标取为  $\mathbf{a} = a\mathbf{i}, \mathbf{b} = b\mathbf{j}, \mathbf{c} = c\mathbf{k}$ , 则倒格子原胞基矢是

$$\mathbf{a}^* = 2\pi(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (2\pi/a)\mathbf{i} = 7.85\mathbf{i} \times 10^9 (\text{m}^{-1})$$

$$\mathbf{b}^* = 2\pi(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (2\pi/b)\mathbf{j} = 4.37\mathbf{j} \times 10^9 (\text{m}^{-1})$$

$$\mathbf{c}^* = 2\pi(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (2\pi/c)\mathbf{k} = 3.90\mathbf{k} \times 10^9 (\text{m}^{-1})$$

再把光子波矢量展开为  $\mathbf{k} = k_x\mathbf{i} + k_y\mathbf{j} + k_z\mathbf{k}$ . 则得海洛因的布里渊区边界方程

$$7.85hk_x + 4.37kk_y + 3.90lk_z + (30.85h^2 + 9.57k^2 + 7.61l^2) \times 10^9 = 0$$

而简约布里渊区边界上的三对面心距坐标原点的距离并不相等, 它们的坐标是

$$X_{[100]} = \pm \mathbf{a}^* / 2 = \pm \pi a / |a|^2 = \pm 3.93\mathbf{i} \times 10^9 (\text{m}^{-1})$$

$$X_{[010]} = \pm \mathbf{b}^* / 2 = \pm \pi b / |b|^2 = \pm 2.19\mathbf{j} \times 10^9 (\text{m}^{-1})$$

$$X_{[001]} = \pm \mathbf{c}^* / 2 = \pm \pi c / |c|^2 = \pm 1.95\mathbf{k} \times 10^9 (\text{m}^{-1})$$

把原胞质心绝对振动形成的声学支格波的纵横声子表示为 LA, TA<sub>1</sub> 和 TA<sub>2</sub>; 又把一个原胞内两个离子的相对振动形成的光学支格波的纵横声子表示为 LO, TO<sub>1</sub> 和 TO<sub>2</sub>. 根据红外吸收峰的位置参数, 利用双声子组合的头 5 个峰参数, 可以计算得海洛因在简约布里渊区边界面上的基本声子能量: LO = 0.0486, TO<sub>1</sub> = 0.0555, TO<sub>2</sub> = 0.0616, LA = 0.0257, TA<sub>1</sub> = 0.0097, TA<sub>2</sub> = 0.0134 eV. 表 2 列出海洛因的全部傅里叶红外吸收峰的声子组合<sup>[4]</sup>.

图 2 中, 指纹区外有几个特征峰:  $3423 \text{ cm}^{-1}$  和  $3555 \text{ cm}^{-1}$  为羟基(-OH)的振动峰,  $2850 \text{ cm}^{-1}$  和  $2922 \text{ cm}^{-1}$  为碳氢键(C-H)的振动峰,  $2331 \text{ cm}^{-1}$  和  $2357 \text{ cm}^{-1}$  为 CO<sub>2</sub> 的振动峰,  $1733$

$\text{cm}^{-1}$ 为碳氧双键(C=O)的振动峰.许多有机物质的红外吸收标准谱中常见这几个特征峰.从表2看出,激发这些振动所需要的能量,正好是海洛因的一些指纹峰能量的两倍.因为不能避免样品吸附空气中的水份和杂质,所以很容易激发出这些特征峰.

表2 海洛因的傅里叶红外吸收峰的声子组合

Table 2 Phonon combinations of Fourier infrared absorption peaks of heroin

Wavenumber/ $\text{cm}^{-1}$	Peak energy/eV	Phonon combination
469	0.0583	LO+ TA <sub>1</sub>
525	0.0652	TO <sub>1</sub> + TA <sub>1</sub>
574	0.0713	TO <sub>2</sub> + TA <sub>1</sub>
598	0.0743	LO+ LA
782	0.0971	2LO
836	0.1038	TO <sub>1</sub> + LO
874	0.1086	TO <sub>2</sub> + LO
911	0.1132	TO <sub>1</sub> + LO+ TA <sub>1</sub>
971	0.1206	TO <sub>2</sub> + LO+ TA <sub>1</sub>
1051	0.1305	TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + TA <sub>2</sub>
1130	0.1401	TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + TA <sub>1</sub> + TA <sub>2</sub>
1156	0.1433	TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + 2TA <sub>2</sub>
1177	0.1459	2TO <sub>2</sub> + TA <sub>1</sub> + TA <sub>2</sub>
1245	0.1546	2TO <sub>1</sub> + LO
1370	0.1702	2TO <sub>2</sub> + LO
1462	0.1816	TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + LO+ TA <sub>2</sub>
1625	0.2018	TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + LO+ LA+ TA <sub>1</sub>
1733	0.2152	TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + LO+ LA+ TA <sub>1</sub> + TA <sub>2</sub>
2331	0.2890	2(TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + 2TA <sub>2</sub> )
2357	0.2923	2(2TO <sub>2</sub> + TA <sub>1</sub> + TA <sub>2</sub> )
2850	0.3534	2(TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + LO+ TA <sub>1</sub> )
2922	0.3623	2(TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + LO+ TA <sub>2</sub> )
3423	0.4251	2(TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + LO+ LA+ TA <sub>1</sub> + TA <sub>2</sub> )
3555	0.4415	2(TO <sub>1</sub> + TO <sub>2</sub> + LO+ LA+ TA <sub>1</sub> + TA <sub>2</sub> )+ TA <sub>2</sub>
Fundamental phonon wavenumbers/ $\text{cm}^{-1}$		LO= 391, TO <sub>1</sub> = 447, TO <sub>2</sub> = 496, LA= 207, TA <sub>1</sub> = 78, TA <sub>2</sub> = 108
Fundamental phonon energies/eV		LO= 0.0486, TO <sub>1</sub> = 0.0555, TO <sub>2</sub> = 0.0616, LA= 0.0257, TA <sub>1</sub> = 0.0097, TA <sub>2</sub> = 0.0134

## 4 海洛因的激光拉曼散射谱

采用英国雷尼肖公司的MKI-1000型激光拉曼光谱仪,具体分析公安部门没收的纯净海洛因.一些测试结果可供参考.

入射光束通过晶格时,一部分会从主要的传播方向被偏折而散射.散射光中除了含有入射光频率而外,还含有几个基本声子的频率,组成散射光的频谱.长声学支声子的布里渊散射和长光学支声子的拉曼散射都是非弹性散射.当一个频率为 $\omega$ 的入射光子被晶格吸收,并且发射频率为 $\omega'$ 的斯托克斯光子时,将有能量为 $h\omega'/2\pi = h\omega/2\pi - h\omega_s/2\pi$ 的元激发单元从基态

被激发; 若发射出反斯托克斯光子时, 则同时吸收入射光子和元激发量子. 因此, 由拉曼频移  $\omega$  的峰值能量可知元激发能量, 这些拉曼频移峰都可以由基本声子能量组合得到<sup>[5]</sup>.

用氩离子激光器的 514.5 nm 波长单色光作激发光源, 把 2 mW 光束聚焦成 2  $\mu\text{m}$  直径光点, 扫描 30 s 积累次数为 3 次, 狭缝宽 25  $\mu\text{m}$ , 物镜 50 倍. 图 3 是海洛因的布里渊散射实测光谱; 图 4 是海洛因的拉曼背向散射实测光谱. 应用声子组合法, 每一个频移峰都可以用基本声子的能量组合得到, 如表 3 所示.

表 3 海洛因的布里渊散射和拉曼散射频移峰的声子组合

Table 3 Phonon combinations of Brillouin and Raman scattering shift peaks of heroin

Raman shift/ $\text{cm}^{-1}$	Peak energy/eV	Phonon combination
78	0.0097	$\text{TA}_1$
116	0.0144	$\text{TA}_2$
159	0.0197	$2\text{TA}_1$
182	0.0226	$\text{TA}_1 + \text{TA}_2$
191	0.0237	LA
212	0.0263	$2\text{TA}_2$
249	0.0309	$3\text{TA}_1$
267	0.0331	$2\text{TA}_1 + \text{TA}_2$
289	0.0358	$\text{LA} + \text{TA}_1$
323	0.0401	$\text{LA} + \text{TA}_2$
336	0.0417	$3\text{TA}_2$
354	0.0439	$\text{LA} + 2\text{TA}_1$
448	0.0556	$\text{TO}_1$
553	0.0686	$\text{TO}_1 + \text{TA}_2$
630	0.0781	$\text{TO}_1 + \text{TA}_1 + \text{TA}_2$
787	0.0976	$2\text{LO}$
909	0.1127	$\text{TO}_1 + \text{LO} + \text{TA}_1$
1060	0.1314	$\text{TO}_1 + \text{TO}_2 + \text{TA}_2$
1283	0.1591	$2\text{TO}_1 + \text{LO}$
1350	0.1674	$2\text{TO}_2 + \text{LO}$
1436	0.1781	$\text{TO}_1 + \text{TO}_2 + \text{LO} + \text{TA}_2$
1632	0.2024	$\text{TO}_1 + \text{TO}_2 + \text{LO} + \text{LA} + \text{TA}_1$
2945	0.3652	$2(\text{TO}_1 + \text{TO}_2 + \text{LO}) + \text{LA} + \text{TA}_1$
2978	0.3693	$2(\text{TO}_1 + \text{TO}_2 + \text{LO}) + \text{LA} + \text{TA}_2$
3032	0.3760	$2(\text{TO}_1 + \text{TO}_2 + \text{LO}) + \text{LA} + 2\text{TA}_1$
Fundamental phonon wavenumbers/ $\text{cm}^{-1}$		LO= 391, $\text{TO}_1$ = 447, $\text{TO}_2$ = 496, LA= 207, $\text{TA}_1$ = 78, $\text{TA}_2$ = 108
Fundamental phonon energies/eV		LO= 0.0486, $\text{TO}_1$ = 0.0555, $\text{TO}_2$ = 0.0616, LA= 0.0257, $\text{TA}_1$ = 0.0097, $\text{TA}_2$ = 0.0134

我们使用的测试样品是海洛因的粉末多晶, 三个方向的布里渊区边界都能够产生布喇格反射, 而不同方向的布里渊区边界上的声子能量不相等, 因此, 在图 4 中同一种声子组合可能对应出现相邻的两三个峰, 它们的能量有微小偏差. 图 3 中仅有声学声子参与散射, 还没有光学声子参加, 声子组合规律比较简单. 按照声子组合的规律, 图 2 中的很多吸收峰是同图 4 中

的频移峰相对应的. 出现在波数  $3000\text{ cm}^{-1}$  附近地区的频移峰, 也应当不是海洛因的拉曼散射峰, 它们来自外部环境杂质的拉曼散射.

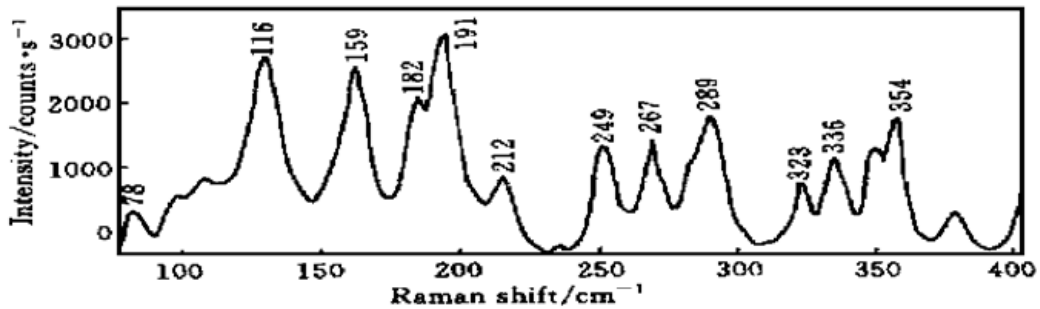


图 3 海洛因的布里渊散射实测光谱

Fig. 3 Practical measured Brillouin scattering spectrum of heroin

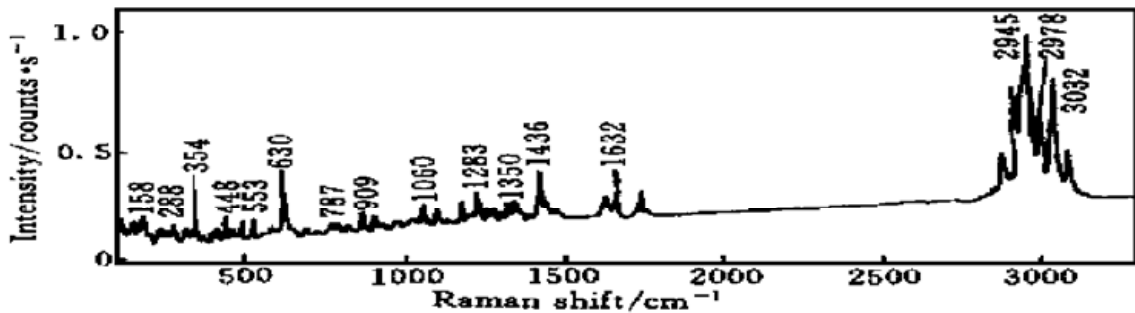


图 4 海洛因的拉曼散射实测光谱

Fig. 4 Practical measured Raman scattering spectrum of heroin

## 5 结 论

应用声子组合法, 可以简便地由海洛因的双声子吸收峰, 计算出基本声子的能量:  $LO = 0.0486$ ,  $TO_1 = 0.0555$ ,  $TO_2 = 0.0616$ ,  $LA = 0.0257$ ,  $TA_1 = 0.0097$ ,  $TA_2 = 0.0134\text{ eV}$ . 不仅所有的傅里叶红外吸收峰都是由这些基本声子能量按不同组合方式得到, 而且每一个激光拉曼背向散射频移峰, 也是由这些基本声子能量组合而成. 因此, 根据海洛因的基本声子能量, 利用红外共振吸收的原理, 选择对海洛因敏感的材料和器件, 有可能制作出探测海洛因的电子鼻.

## 参 考 文 献

- 1 Merck & Co., Inc., The Merck Index, Rahway, N. J. USA, 1989. 468, 1083
- 2 X. Z. Hu, J. D. Kan, B. Yuan. X-ray diffraction spectrum of heroin. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1999, **19**(3): 434~ 436 (in Chinese)
- 3 J. X. Fang, D. Lu. Solid State Physics (the following volume). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981. 109~ 112, 185, 192~ 202 (in Chinese)
- 4 X. Z. Hu, A. M. Yang, L. Y. Lin. Fourier infrared absorption spectrum of heroin. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(8): 1064~ 1067 (in Chinese)
- 5 X. Z. Hu, A. M. Yang, X. C. Hu. Infrared absorption and Raman scattering spectra of semiconducting ceramic. *Chinese J. Semiconductors* (半导体学报), 1998, **19**(7): 503~ 509 (in Chinese)

## Laser Raman Scattering Spectrum of Heroin

Hu Xuzhou Hu Xiaochun

(Department of Material, Yunnan University, Kunming 650091)

Tan Honglin Zhao Jintao

(Department of Material, Yunnan Polytechnic University, Kunming 650051)

**Abstract** In this paper, the practical measured X-ray diffraction, Fourier infrared absorption and laser Raman scattering spectra of heroin have been given. From the X-ray diffraction spectrum, it is found that the heroin belongs to the orthorhombic crystal system, and the basic vectors of the primitive cell are  $a= 8.003$ ,  $b= 14.373$ ,  $c= 16.092 \times 10^{-10}$  m. Based on the infrared absorption spectrum, the fundamental phonon energies of heroin are calculated:  $LO= 0.0486$ ,  $TO_1= 0.0555$ ,  $TO_2= 0.0616$ ,  $LA= 0.0257$ ,  $TA_1= 0.0097$ ,  $TA_2= 0.0134$  eV. Not only all of the Fourier infrared absorption peaks of the heroin consist of these elementary phonon energies in different combinations, but also every Raman backward scattering shift peaks of heroin consist of these elementary phonon energies in different combinations.

**Key words** heroin, X-ray diffraction, Fourier infrared absorption, laser Raman scattering