

拉曼光谱及其在现代科技中的应用

宫衍香 吕刚 马传涛

认识拉曼光谱

1928年印度实验物理学家拉曼发现了光的一种类似于康普顿效应的光散射效应，称为拉曼效应。简单地说就是光通过介质时由于入射光与分子运动之间相互作用而引起的光频率改变。拉曼因此获得1930年的诺贝尔物理学奖，成为第一个获得这一奖项并且没有接受过西方教育的亚洲人。

拉曼散射遵守如下规律：散射光中在每条原始入射谱线(频率为 ν_0)两侧对称地伴有频率为 $\nu_0 \pm \nu_i$ ($i=1, 2, 3, \dots$)的谱线，长波一侧的谱线称红伴线或斯托克斯线，短波一侧的谱线称紫伴线或反斯托克斯线；频率差 ν_i 与入射光频率 ν_0 无关，由散射物质的性质决定，每种散射物质都有自己特定的频率差，其中有些与介质的红外吸收频率相一致。

拉曼光谱即拉曼散射的光谱。在透明介质的散射光谱中，频率与入射光频率 ν_0 相同的成分称为瑞利散射；频率对称分布在 ν_0 两侧的谱线或谱带 $\nu_0 \pm \nu_i$ 即为拉曼光谱，其中频率较小的成分 $\nu_0 - \nu_i$ 又称为斯托克斯线，频率较大的成分 $\nu_0 + \nu_i$ 又称为反斯托克斯线。靠近瑞利散射线两侧的谱线称为小拉曼光谱；远离瑞利散射线两侧出现的谱线称为大拉曼光谱。拉曼散射的强度比瑞利散射要弱得多。瑞利散射线强度只有入射光强度的千分之一，拉曼光谱强度大约只有瑞利线的千分之一。小拉曼光谱与分子的转动能级有关，大拉曼光谱与分子振动—转动能级有关。拉曼光谱的理论解释是：入射光子与分子发生非弹性散射，分子吸收频率为 ν_0 的光子，发射 $\nu_0 - \nu_i$ 的光子，同时分子从低能态跃迁到高能态(斯托克斯线)；分子吸收频率为 ν_0 的光子，发射 $\nu_0 + \nu_i$ 的光子，同时分子从高能态跃迁到低能态(反斯托克斯线)。与分子红外光谱不同，极性分子和非极性分子都能产生拉曼光谱。

拉曼光谱与红外光谱的比较。红外光谱是四大波谱(红外、紫外、核磁和质谱)之一，拉曼光谱与红外光谱一样，同属分子振动光谱范畴。只是研究分子间作用力的种类不同，红外光谱的产生是由于吸收光的能量，引起分子中偶极矩改变的振动；拉曼

光谱的产生是由于单色光照射后产生光的综合散射效应，引起分子中极化率改变的振动。所以，红外光谱是吸收光谱，拉曼光谱是散射光谱，它们虽然同属于研究分子振动的谱学方法，但各自的侧重点有差异，具有互为补充的性质。

拉曼光谱技术在应用中具有红外光谱等不具备的优越性，这是因为：(1)它适于分子骨架的测定，且无需制样。(2)不受水的干扰。拉曼光谱工作在可见光区，用拉曼光谱进行光谱分析时，水是有用的溶剂，而对红外光谱水是差的溶剂。此外，拉曼光谱测量所用器件和样品池材料可以由玻璃或石英制成，而红外光谱测量需要用盐材料。(3)拉曼光谱使用的激光光源性质使其相当易于探测微量样品，如表面、薄膜、粉末、溶液、气体和许多其他类型的样品。(4)拉曼仪器中用的传感器都是标准的紫外、可见光器件，检测响应得非常快，所以拉曼光谱法可用于研究寿命，并可用于跟踪快速反应的动力学过程。(5)单独一台拉曼光谱仪，就可覆盖整个振动频率范围。而在用傅立叶红外系统时，为了覆盖这个范围就必须改变检测器或光束劈裂器。用传统的红外光谱仪测量必须使用两台以上仪器才能覆盖这一区域。(6)因为谐波和合频带都不是非常强，所以拉曼光谱一般都比红外光谱简单，重叠带很少见到。(7)用拉曼光谱法可观察整个对称振动，而红外光谱做不到。(8)偏振测量给拉曼光谱所得信息增加了一个额外的因素，这对带的认定和结构测定是一个帮助。拉曼光谱技术自身的这些优点使之成为现代光谱分析中重要的一员。

拉曼光谱为研究晶体或分子的结构提供了重要手段，在光谱学中形成了拉曼光谱学的一个分支。用拉曼散射的方法可迅速定出分子振动的固有频率，并可决定分子的对称性、分子内部的作用力等。但拉曼光谱本身有一定的局限性，比如拉曼散射的



强度较弱,对样品进行拉曼散射研究时有强大的荧光及瑞利散射干扰等等。因此它在相当长一段时间里未真正成为有一种有实际应用价值的工具,直到激光器的问世,提供了优质高强度单色光,有力推动了拉曼散射的研究及其应用。激光使拉曼光谱获得了新生,因为激光的高强度极大地提高了包含双光子过程的拉曼光谱分辨率和实用性。此外强激光引起的非线性效应导致了新的拉曼散射现象。为了进一步提高拉曼散射的强度,人们先后发展了傅立叶变换拉曼光谱、表面增强拉曼光谱、超位拉曼光谱、共振拉曼光谱、时间分辨拉曼光谱等新技术,使光谱仪的效率和灵敏度得到更大的提高。目前拉曼光谱的应用范围遍及化学、物理学、生物学和医学等各个领域,对于纯度分析、高度定量分析和测定分子结构都有很大价值。随着拉曼光谱学研究的深入,拉曼光谱的应用必将愈来愈广泛。

拉曼光谱在材料和化学中的应用

每种物质都有它特定的拉曼光谱,它是物质的分子特征的反应。不同的物质分子,由于它们的基本化学成分和结构的不同,具有不同的拉曼光谱特征,据此可以用分光计探测拉曼光谱散射光的强度,获取有用的信息,达到测定和鉴别物质的目的。在材料研究和应用方面,拉曼光谱可以用以分析半导体、超导体、陶瓷、晶体材料等固体材料。例如拉曼光谱可以测出经离子注入后的半导体损伤分布,可以测出半磁半导体的组分,外延层的质量,外延层混晶的组分载流子浓度等。在对新材料如LB膜、多孔硅、微晶硅、C、金刚石薄膜等的研究中,拉曼光谱技术都起着重要的作用。可以用于探测地质矿藏的成分和含量。在纳米材料的研究方面,拉曼光谱可以帮助考查纳米粒子本身因尺寸减小而产生的对拉曼光谱的影响以及纳米粒子的引入对玻璃相结构的影响。特别是对于研究低维纳米材料,它已经成为首选方法之一。由于拉曼光谱具有灵敏度高、不破坏样品和方便快捷等优点,所以利用拉曼光谱可以对纳米材料进行分子结构分析、键态特征分析和定性鉴定等。在超晶格中与薄膜材料的研究中,可以通过测量超晶格中的应变层的拉曼频移计算出应变层的应力;根据拉曼峰形的对称性,知道晶格的完整性。在公安部门拉曼光谱可用于笔迹、指纹、文件和印章的鉴定等侦破工作。例如,对不同的书写笔迹进行检验,在此方面

的检验结果可与VSC文件检测仪的结果进行相互印证;对含碳素成分的笔迹进行检验,这是弥补VSC文件检测仪的重要作用;对打印文件、复印文件、印刷文件、传真文件进行检验;对印文、指纹上的印泥、印油进行检验;对其他附着在纸张上的特殊物质进行检验等。拉曼光谱技术还被成功地应用于宝石学研究和宝石鉴定领域。拉曼光谱技术可以准确地鉴定宝石内部的包裹体,提供宝石的成因及产地信息,并且可以有效、快速、无损和准确地鉴定宝石的类别——天然宝石、人工合成宝石或优化处理宝石。在文物鉴定方面,傅立叶变换近红外拉曼光谱法、傅立叶变换红外光谱法等既能分析出字画物质成分,又不会对文物有任何损伤。在对高分子材料中的研究中,拉曼光谱是表征高分子材料的有利工具。它可提供聚合材料结构方面的许多重要信息,如分子结构和组成、立构规整性、结晶和取向、分子相互作用,以及表面和界面的结构等。从拉曼峰的宽度可以表征高分子材料的立体化学纯度。另外高分子材料的晶相也可由拉曼峰来表征。

拉曼光谱在化学研究领域也有着广泛应用。在有机化学中振动光谱的主要应用是鉴别特殊的结构特征或特征基团。对有机化学来说,测量红外光谱也可以达到此目的,但拉曼光谱和红外光谱有不同的选择定则起作用,如果对红外和拉曼这两种光谱都加以测量,那么就可以得到更完备的分子振动光谱。实践应用上证明如果要使重要的结构特征都能够测出的话,在很多情况下红外和拉曼这两种光谱手段都是必需的。在无机化学中,振动拉曼光谱学或者单独地,或者与红外光谱学结合在一起,有两种主要用途:在一定特定的环境中进行离子或分子种类的鉴别和光谱表征;测定这类物质的空间构型。在分析化学中的应用:拉曼光谱分析技术也是分子结构表征技术,与红外光谱相同,其信号来源于分子的振动和转动,但由于分子的拉曼散射截面小及拉曼散射强度受光学系统参数等很多因素的影响,拉曼光谱多用于定性分析。随着激光技术,检测技术的发展和新的拉曼光谱技术和方法的提出。拉曼光谱在定量分析、工业过程分析和与分离技术的联用上日趋活跃。拉曼光谱在分析化学中的另一个优点是它与色谱、电泳和流动注射等分析技术的联用。这些联用技术兼有两者的特点,应用前景十分乐观。拉曼光谱用作色谱的检测器能获得高分离效

率，同时也兼可得到分离组分的成分和结构信息，表面增强拉曼光谱和共振拉曼光谱联用的研究也十分活跃。

最后我们介绍一下在材料科学中经常提到的表面拉曼光谱。由于普通拉曼散射是光子的非弹性散射，一般 10^{10} 个光子只能有一个光子产生非弹性散射，所以拉曼散射特别弱，对表面尤其不敏感，其应用受到很大限制。1974 年，人们在吸附氧化——还原循环方法 (OCR) 粗糙化的银电极表面上，首先观察到了强度增加了 $10^3 \sim 10^6$ 倍的拉曼散射信号，这就是表面增强拉曼散射。为表面研究提供了一种极其有效的手段。以后的几年进行了大量的表面增强拉曼散射现象的研究，发现了许多种类的分子在电极表面，胶体上，真空沉积固体界面上均有表面增强拉曼散射现象。使吸附分子产生表面增强拉曼光谱的金属增加到十几种，还有 TiO_2 和 NiO 等化合物。表面增强拉曼光谱在化学动力学方面有广泛应用，它可现场提供金属电解质溶液界面的吸附分子的种类，吸附分子与电极表面的相互作用，吸附分子在电极表面存在的状态等一系列有关表面吸附分子的详细信息，从而表征出电场存在下电极和溶液界面的本质结构，这是传统的化学方法所不易获得的。表面增强拉曼光谱为从分子水平研究电极表面的结构、组成和动力学过程开辟了一条新的途径。

拉曼光谱在生物学中的应用

与用于生物学研究的其他物理手段相比，拉曼散射是一种大信息含量的研究手段。例如生物的几何性质，化学键力的大小以及环境对它们的影响都能在拉曼谱线上得到反映。

概括地说，用拉曼光谱进行生物学研究有以下优点：可以在含水的活体条件下进行研究；研究样品可以不用制备成晶体；一般情况下，测量不会造成样品的破坏。用共振增强拉曼光谱可以对复杂分子和生物体系的某一特定部分进行有选择的研究。利用以脉冲激光为光源的时间分辨拉曼技术，可以研究短到皮秒 (10^{-12}s) 甚至飞秒 (10^{-16}s) 的生物反应动力学过程。利用显微或共焦显微拉曼光谱可以得到样品体积只有 1 微升或面积 1 微米大小和不同深度的光谱信息。在新近发展起来的显微拉曼光谱成像术中，利用拉曼散射光可以对同一样品上不同组份或同一组份的不同基元进行有选

择的平面或立体成像，为一般光学和电子显微镜所不具备。

在结构生物学研究领域拉曼光谱技术有着独特的优点。首先，拉曼光谱非常适合研究生物大分子的结构及变化，被公认为是研究分子结构和功能的有效方法之一。特别是激光共振拉曼光谱具有灵敏度高、所需样品浓度低、反映结构信息量大等特点，可以针对复杂分子的不同色团选择性地共振激发，而相互间不受影响，尤其适用于生理水溶液状态，因此受到广泛关注。生物大分子的振动频率非常复杂，振动频率与分子中固定的分子群体的几何排布和键的配置有密切的关系，而这种排布和配置也反映着分子间的相互作用，生物分子的这些特性影响着它们的拉曼光谱。反之，通过生物分子的拉曼光谱可以找出相应的振动频率，从而可以知道分子的结构，通过谱的变化可以分析分子结构的变化。其次，在研究生物大分子与小分子相互作用方面拉曼光谱具有独特的优越性。拉曼效应包含分子中原子所处的位置、电子的分布以及分子内作用力之间的相互影响，因此拉曼光谱能够回答诸如配体对大分子的识别、酸的催化作用机理等核心问题，并且在它的最大效应处，拉曼光谱能够对大分子复合物中的重要位点（如活性位点）提供非常精确而丰富的信息。生物大分子的振动能级还与分子间的相互作用有关。因此标志这些能级跃迁的拉曼位移及其变化，能提供生物分子的构象、键的配置以及构像弛豫过程等信息。因此它在研究生物大分子与小分子相互作用方面具有独特的优越性，特别是在药物分子与 DNA 作用以及酶与底物作用方面的研究越来越引起了人们的注意。拉曼光谱谱带的迁移和光谱带频率的变化还能研究药物与生物靶分子反应的动力学机理以及酶的作用机理提供依据。

由于拉曼散射的强度较弱，同时为了克服对活生物样品进行拉曼散射研究时强大的荧光及瑞利散射干扰，近几年来又发展了傅立叶变换拉曼光谱、表面增强拉曼光谱、超拉曼光谱、共振拉曼光谱、时间分辨拉曼光谱等新技术等。拿表面增强拉曼光谱为例，由于大多数生物过程都是在界面上进行的，如一些酶催化的氧化还原反应，就是在生物膜和水溶液界面上进行的，因此，研究生物分子在界面上的性质有很重要的意义，用表面拉曼光谱增强法研究生物体系的优点在于：它有很低的检测极限，它在水溶

液中测量,且许多生物分子在吸附到金属表面时可以大大降低其荧光,从而可以获得高质量的拉曼光谱,利用表面拉曼光谱的特性能确定生物分子在金属表面的吸附状态并帮助确定一些生物分子的结构。因此在上述技术的支持之下拉曼光谱在生物分子结构研究中的作用正在与日俱增。

拉曼光谱在医学中的应用

任何物质都有确定的分子结构,都有确定的分子振动光谱,拉曼散射光谱技术从物质的分子振动光谱来识别和区分不同的物质结构,成为研究物质分子结构的有效手段。在医学上,拉曼光谱可以从疾病引起组织、体液和细胞分子组成的变化,在分子和细胞水平上来诊断疾病。因而,拉曼光谱技术在生物医学和临床诊断上的应用是目前的热门课题。

许多光谱技术,包括显微光谱技术、分光光度技术和荧光测定技术等,在医学的不同领域都找到了应用。相对于其他方法,拉曼光谱用于医学诊断具有非破坏性、非侵入性、精细的分辨能力、不用试剂和高度自动化等优点。在生物医学的应用上,它比另一种振动光谱——红外光谱具有更多的长处。因为首先,水是生物样品中的一种主要成分。它在红外区有强烈的吸收,而水的拉曼光谱信号在一般感兴趣的范围内则非常微弱。其次,许多生物样品包含有能产生共振拉曼光谱的色素。共振拉曼光谱不仅大大加强了微弱的拉曼信号(通常是非共振信号的万倍以上),而且选择性地加强分子结构中吸收光部分的振动模式。这些吸收光的部分通常是分子中具有显著生物学特征的部分,比如化学反应中心。再次,作为医学应用,拉曼光谱还有一个优点:就是能够容易地应用于激发和信号收集的各种光导纤维。这样就可能在自然的状态下进行远距离观察。尽管如此,拉曼光谱在医学上的应用还是有很多限制,其主要原因是由于信号效率低,仪器设备的庞大及贵重,以及需要专业的操作人员等。因此,拉曼光谱在医学上的应用相比在其他领域的应用要晚。如今,拉曼光谱的技术发展已经克服了上述许多困难,比如:在仪器的改进上发明了全息陷式滤波器(holographic)和电荷耦合探测系统器(CCD detector)。陷式滤波器能高效率地消除瑞利线,代替了一个或两个低通量的用于抑制瑞利线的后置单色器,使需要的光栅的数目减少到用来分光的一个,因而增加了拉曼光谱仪的输出效率,同时

也大大减小了谱仪的体积。另外,高效率的输出使得用于激光发射器的功率要求降低,从而减小了整个系统的体积。此外,一个低功率的激光器需要更少的冷却装置,使用空气冷却就可以代替令人头疼的水冷却。在某些应用方面,甚至可以用体积非常小的半导体激光器就能很容易地安装一个简便的拉曼系统,并能放在仪器车上,方便地移动到不同的探测现场,这种产品在市场上已经出现。电荷耦合探测系统器的特点是噪音低、敏感度高、操作简便(包括不需外部冷却),而且能二维成像,这些都是发展高效拉曼系统和寻找新型成像功能的重要因素。因而近几年来拉曼光谱技术在医学上的应用越来越引起人们的注意。

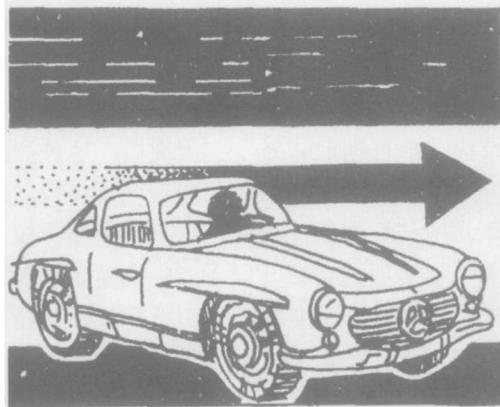
首先,应用拉曼光谱技术可以识别各种生物医学物质。拉曼光谱提供了样品各成分分子的振动光谱,这样就可以精细地找出样品的成分,最后利用这种能力来识别不同的细胞组织。身体内有几种主要的成分:蛋白质,类脂物,核酸DNA和RNA以及骨胶原等。体内还含有常常出现在不同的细胞组织内的其他分子,比如类胡萝卜素、磷酸钙和胆固醇等,它们的拉曼光谱已经众所周知。现在的主要问题在于用拉曼光谱来区分正常的组织和病态的组织(病态组织是由自然衰老产生的或是由其他试剂诱发产生的)。比如在癌症的研究方面:通过一定数量癌变的和正常的器官组织的拉曼光谱的对比研究,从二者的差异应能找出反映癌变的特征标志光谱,可以为癌症诊断及机理分析提供重要的信息和数据。相对其他方法,拉曼光谱方法具有非破坏性和简单快速的优点,在癌症的早期发现和诊断中可能是一项有用的技术。因而,通过对癌变的和正常的器官组织的拉曼光谱的对比研究,有可能为早期发现癌症奠定必要的基础。同样,在其他诸如风湿性关节炎、结石病、白内障、病毒、动脉硬化等疾病的研究方面,拉曼光谱技术也起着重要的作用。

其次,拉曼光谱技术可以对药物进行诊断。药理学的一个重要的问题是如何监控药物的含量和它们在体内的可能代谢物。许多生物物理及生化的方法在区分活跃的药品和其一般无效的代谢物时存在一定的困难。拉曼光谱具有很强的分辨相似分子(药物和其代谢物)的能力。然而,由于拉曼光谱的敏感度很低,除了几种得益于具有共振特性的药物外,以前用它来跟踪分析药物几乎是不可能的。后

纳米技术在汽车上的应用前景

宫纯文 周芳

纳米技术将会带来一场技术革命,从而引起 21 世纪又一场产业革命。纳米是一种度量单位,1 纳米为十亿分之一米。纳米结构是指尺寸在 100 纳米以下的微小结构,在该水平上对物质和材料进行研究和处理的技术,称为纳米技术。纳米技术或称毫微米技术,是在单个原子和分子层次上对物质存在的种类、数量和结构



径超细,经表面处理后具有相当大的表面活性,当燃烧时其热分解速度迅速,吸热能力增强,从而降低基材表面温度,冷却燃烧反应。同时当阻燃塑料燃烧时,超细的纳米材料颗粒能覆盖在被燃材料表面并生成一层均匀的碳化层,此碳化层起到隔热、隔氧、抑烟和防熔滴的作用,从而起到阻

燃作用。这种阻燃塑料具有热稳定性高、阻燃持久、无毒性等优点,消除了普通无机阻燃剂由于添加量大对材料力学性能和加工材料污染环境带来的缺陷,可以取替有毒的溴类、锑类阻燃材料,有利于环境保护。目前,纳米技术在汽车上的运用主要在以下方面:

一、纳米新材料在汽车上的应用

一般塑料常用的种类有 PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)、PVC(聚氯乙烯)、ABS(方烯腈-丁二烯-苯乙烯)、PA(聚酰胺)、PC(聚碳酸酯)、PS(聚苯乙烯)等几十种,为满足一些行业的特殊需求,用纳米技术改变传统塑料的特性,呈现出优异的物理性能,强度高,耐热性强,重量更轻。随着汽车应用塑料数量越来越多,纳米塑料很可能会普遍应用在汽车上。这些纳米功能塑料最引起汽车业内人士兴趣的,有阻燃塑料、增强塑料、抗紫外线老化塑料、抗菌塑料等。

阻燃塑料 是以纳米级超大比表面积的无卤阻燃复合粉末为载体,经表面改性可制成的阻燃剂,利用纳米技术添加到聚乙烯中。由于纳米材料的粒

径超细,经表面处理后具有相当大的表面活性,当燃烧时其热分解速度迅速,吸热能力增强,从而降低基材表面温度,冷却燃烧反应。同时当阻燃塑料燃烧时,超细的纳米材料颗粒能覆盖在被燃材料表面并生成一层均匀的碳化层,此碳化层起到隔热、隔氧、抑烟和防熔滴的作用,从而起到阻

燃作用。这种阻燃塑料具有热稳定性高、阻燃持久、无毒性等优点,消除了普通无机阻燃剂由于添加量大对材料力学性能和加工材料污染环境带来的缺陷,可以取替有毒的溴类、锑类阻燃材料,有利于环境保护。增强塑料 是在塑料中填充经表面处理的纳米级无机材料蒙脱土、 CaCO_3 、 SiO_2 等,这些材料对聚丙烯的分子结晶有明显的聚敛作用,可以使聚丙烯等塑料的抗拉强度、抗冲击韧性和弹性模量上升,使塑料的物理性能得到明显改善。增强增韧塑料可以代替金属材料,由于它们比重小,重量轻,因此广泛用于汽车上可以大幅度减轻汽车重量,达到节省燃料的目的。这些用纳米技术改性的增强增韧塑料,可以用于汽车上的保险杠、座椅、翼子板、顶蓬盖、车门、发动机盖、行李舱盖等,甚至还可用于变速器箱体、齿轮传动装置等一些重要部件。

抗紫外线老化塑料 是将纳米级的 TiO_2 、 ZnO 等无机抗紫外线粉体混炼填充到塑料基材中。这些填充粉体对紫外线具有极好的吸收能力和反射能力,因此这种塑料能够吸收和反射紫外线,比普通塑

料,表面增强拉曼光谱的发展使得探测药物(及其他有意义的化学物质)的药理特性成为可能。科学家们用共振拉曼光谱和表面增强拉曼光谱乃至表面增强共振拉曼光谱研究了若干种药物,取得很多有价值的成果。比如,他们发现肾上腺素和新肾上腺素的共振拉曼光谱的探测限度在微米的量级;通过共

振拉曼光谱判定了一些磺胺类药物的探测限度;用表面增强拉曼光谱在纳米范围(亚微米每毫升)跟踪探测含氮药物的含量等等。以上的研究都可以在体外进行,这表明拉曼光谱在药物的诊断方面有着可观的应用前景。

(山东泰安市泰山学院物理与电子科学系 271021)