

综 述

应用激光光谱学的发展现状

王振亚

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 合肥 230031)

摘 要

本文简要介绍应用激光光谱学的研究和开发现状,并介绍了它在科学和技术中的一些应用。

关键词 光与物质相互作用,应用激光光谱学

1 引 言

光谱学是研究物质和电磁波相互作用的科学。光谱研究使人类获得了大量有关原子和分子结构方面的知识。利用电磁辐射和物质相互作用时所观察到的吸收光谱和发射光谱从多方面向人们提供了有关分子结构与周围环境相互作用的信息。

光谱学的发展可以分为两大阶段,它们的时间分界线为20世纪60年代激光问世之前和以后。从1666年牛顿发现光谱到1960年美国人梅曼做成红宝石激光器之前,事实上已经形成了理论较为完善、分析技术较为成熟以及研究结果较为丰富的与原子分子线性相互作用的光谱学,通常称之为常规光谱学。这种光谱学现在仍然是研究物质结构和成分的有力工具。光谱定性、定量分析在化学研究、科学技术以及工业生产等方面都占有一定的地位。

自从激光问世之后,由于在常规光谱学领域引入了激光,人们就可以用现代光谱学方法来深入研究物质的结构、能谱、瞬态变化和它们的微观动力学过程(包括弛豫规律),

由此来获得用经典方法无法得到的极为丰富的信息。

激光在光谱学领域引起了一场革命,形成了一门新的学科——激光光谱学。它既包括采用激光后获得新生的经典光谱学分支,还包括了一些新兴的分支,例如饱和吸收或双光子吸收的无多普勒光谱技术、量子拍频光谱技术、时间分辨的弛豫测量以及相干拉曼散射光谱学等。

如果从光与分子相互作用的机理以及光谱技术特点等方面来分,激光光谱学又可分为线性激光光谱学和非线性激光光谱学两大分支。线性激光光谱学可以实现时间高分辨,非线性激光光谱学既可实现时间高分辨,又可实现频率高分辨。另外,在光谱测量中,线性激光光谱学和非线性激光光谱学都具有高的探测灵敏度。

把激光光谱学用于监视客观世界中发生的一些现象,并解决科学技术和实际生产过程中遇到的一些问题,就形成了激光光谱学的一个分支——应用激光光谱学。它将激光技术、纤维光学技术、计算机技术以及其它先进技术结合在一起,把激光光谱学的研

究和开发工作推向一个更高的层次和阶段。本文简要介绍它的一些应用实例。

2 分析化学

现在,在分析化学领域,许多传统的分析光谱技术可以用激光光谱学来代替,并且提高了灵敏度。用连续波激光器作光源,采用频率调制光谱方法,可以直接进行吸收测量,并将测量吸收灵敏度提高到 10^{-7} 。在这种情况下,相当弱的吸收可以在腔内进行。

用脉冲可调谐激光器作光源,采用共振增强的多光子电离技术或共振电离质谱技术,可以对一些物质进行微量测量。前者是通过探测离子电流的方法探测选择产生的元素离子;后者是利用质谱仪提高离子探测的选择性。80年代中期,前苏联科学家曾经利用共振增强的多光子电离技术测量了不同海域的海水中金属元素的含量。

激光诱导荧光光谱技术可以用于高性能的液相色谱学或毛细管电泳技术测量,它可将与不同位置相对应的光谱峰分离开来。如果用激光将液相色谱测量中不同的色柱照明,或者将毛细管电泳测量中不同的电泳部分照亮,就可以将这些部分所发出的荧光成像到线性排列的 CCD 探测器上。这样,可以对多种样品进行同时测量,并根据它们发射的不同的荧光光谱将各种样品区分开来。DNA 有四种不同的色基,位于 DNA 串的不同位置上。可以利用荧光标记物对其染色,然后利用激光诱导荧光技术将它们区分开来。

3 燃烧诊断

在发电厂、水泥厂和其它工厂的供暖供汽问题中都牵涉到燃料的燃烧过程。在这一过程中有三个问题,即经济效益、安全问题和环境保护已引起人们的高度重视。前二个问题的可以通过改进燃料配方、采取节能措施

以及光学成像的办法来解决,最后一个问题可以采取光谱探测和分析的方法加以监视。利用激光光谱学的办法可对处于反应状态或者凝聚状态中的物质进行非侵入性测量,可确定反应生成物的浓度,其中包括短寿命的自由基;也可以测量燃烧过程中的温度和流量。将这些先进的测量技术与计算机技术相结合,可以监视燃烧过程,也可以模拟燃烧过程。

激光诱导荧光技术可广泛用于监测燃烧过程中所产生的一些分子或自由基的分布,如 OH、 C_2 、CH 和 CN 等。采用单个脉冲激发,利用门控和像增强的 CCD 技术,可以在很短的时间内获得有关分子分布、温度分布等方面的信息。至于微粒的流动速度可以从激光多普勒测速技术中获得。

相干反斯托克斯散射(CARS)是一种十分有用的光谱技术,尤其对于十分强的层流介质中的温度测量更为有用。产生一种携带信号的光束,受背景光的影响很小。通过单个脉冲激光激励所产生的 CARS 信号,可以用来确定温度的几率密度函数;再由此在湍流的燃烧中得到重要的有关统计起伏方面的信号。另外,偏振光谱学和简并四波混频光谱学用于燃烧诊断可以加深对碳污染产生的认识;同样也可以加深人们对发动机点火和产生爆炸的认识。

在燃烧诊断过程中发展起来的一些光谱技术也可用于表面和材料科学,例如探测等离子体蚀刻技术中采用的一些介质;或者在半导体技术中用于探测金属有机物气相沉积过程中所采用的一些介质。

4 光学遥感

随着科学技术的进步、生产的发展,以及人类文明程度的提高,人们除了努力提高自己的物质生活和精神生活水平之外,还努力改善自己的生存环境,并尽可能消除因人

类本身的活动以及大自然本身的变化所造成的对环境,如地球大气、陆地表面、水源和其它资源等的不利影响。要求对这些方面作一些基础测量和连续测量,对其变化作早期监测,并尽早采取有效的措施减少或避免不利影响。

在对地球表面进行测量的诸多技术中,光学遥感是一个十分有价值的手段。与其它手段相比,它的经济效益好,可以连续地测量大片地理区域,可以探测无法接近或危险的区域。

地球大气,地球表面物质材料的一些性质以及大气水蒸气构成了遥感科学的基础。在光与物质相互作用以及光的传播过程中,光的散射和反射,吸收和发射,荧光和拉曼散射等现象是光学遥感测量的重要内容。

光学遥感可分为被动遥感和主动遥感两大类。被动遥感主要利用阳光之类的天然辐射作光源;主动遥感则利用自身携带的辐射(如宽带光源或激光)作光源。以激光为光源进行光探测和测距的雷达称之为激光雷达,它在大气成分、植被和水资源探测方面发挥着重要的作用。

4.1 大气遥感

在大气遥感测量中,常常用到吸收光谱和激光诱导荧光光谱技术。在一些光探测和测距技术中把脉冲激光器用做与雷达相似的发射机,而把光学望远镜系统用做接收机。用这种方法可以得到三维的污染图,以及与气象预报有关的三维图的温度、湿度和速度等。

由于腐蚀燃料的燃烧,工业化学成分向环境释放,以及陆地表面情况的改变,对全球大气产生了深远的影响。其中一个最为重要的例子就是氟里昂的使用,消耗了平流层中的臭氧。目前的研究表明,受到最严重影响的地方在两极。为了监测平流层中臭氧的变化情况,人们研究开发了各种各样的探测仪

器,其中最重要的就是差分吸收激光雷达。用此雷达可以测量大气成分和浓度的空间分布。它的基本概念是由密西根大学的 Schotland 于 1966 年提出的,其基本原理是利用待测分子的吸收特性测量该气体的浓度。它的基本做法是采用两种波长相近的激光束,调到同轴发射的程度。其中一束激光的波长调到待测气体的吸收波长,另一束激光的波长调到待测气体吸收谱带的边缘或者略微偏离待测气体的吸收波长,待测气体对后一种波长的激光吸收很少或者根本没有吸收。由于这两束激光的波长相近,其它气体和气溶胶对这两束光的消光在一般情况下基本相同,可以忽略不计。因此,两束激光的回波强度的差异仅由待测气体分子的吸收所引起。这样,根据待测气体分子对两束激光的回波强度的差异即可以确定待测气体分子的浓度。差分吸收激光雷达具有探测灵敏度高、距离分辨率高和实时测量能力强等特点,它已成为大气测量的有力工具。

差分吸收激光雷达已用于监测环境污染、地热散逸和火山爆发等,已用它测量了大气中的 SO_2 、 O_3 、 NO_2 、 NO 和 Hg 的浓度和分布等,测量距离范围在 0.5~5 km 之间。

4.2 水源和植被遥感

光学遥感既可用于研究大气,也可用于研究地球表面,例如植被覆盖、水资源和大气水汽等。

地球上水的覆盖面积在 70% 以上,并且大面积的水面一般离人类的居住区比较远。用光学遥感技术监测水面及其附近的情况有很大的益处。用它监测海洋表面的温度、浮游植物群落、海洋生物产率以及油轮漏油情况等。当从激光雷达上发射紫外脉冲激光照射水面时,所接收的信号包括一个 OH^- 伸展拉曼信号;一个发红的荧光分布,该分布与一定的物质分布相对应;并且在近红外

波段,还会出现一些比较尖锐的谱峰,如在 685 nm 和 740 nm 处,它是水中的叶绿素产生的。通过这种测量可以获得海洋中的水藻分布以及轮船的漏油情况等。

当用激光雷达扫描陆地表面时,可以确定植被的分布和所发生的变化,并且推断生态系统中动植物的活动情况,以及了解其对全球能量平衡的影响。还可以通过陆上植物的荧光测量来估计出叶绿素浓度的分布。植物荧光谱中的蓝色波段,是由于植物叶子中的各类分子形成的。

地球森林面积的增长和森林的衰退是植被研究的重要内容,人们试图通过荧光光谱测量来研究这一问题。这就是欧共体的 Las-Fleur 计划。它的基本做法是用一个扩束系统对激光进行扩束,并照明地面上一定的区域,通过荧光成像系统进行分析。在成像过程中,采用荧光波长选择的办法。

5 医用光谱诊断

在医学方面,光谱学主要用于探测特定的分子以及围绕这些分子的环境或测量大范围组织中与时间相关的光子吸收及散射变化。荧光光谱技术较适合于收集代谢或结构机能的数据;拉曼光谱技术则用于特定的目的,如研究蛋白质的结构等。当采用荧光技术时,透射作用限制在 300 μm 的深度,这个深度只有 20 个左右的分子产生荧光信息;拉曼光谱可以获得更多的“指纹”判断,当工作到近红外波段时,观察深度可达 1 mm。

激光诱导荧光光谱学可用于诊断癌症和动脉粥样硬化斑块。当把它用于诊断癌症时,主要分两种类型:①外加光敏物质血卟啉衍生物 (HPD),用氩离子激光激励时,会产生 630 nm 的红光特征峰,可用于诊断;再用红光激励 HPD 分子,它将得到的激发能转移给处于基态的三重态氧,使其变为具有强氧化作用的单态氧,从而有选择地杀死癌

细胞,对肿瘤进行光动力学治疗。②利用组织的自体荧光,当选用波长分别为 300 nm、337 nm 和 407 nm 的激光激励人体肿瘤组织时,会产生各自的荧光特征峰或各自的判据函数用于区别人的正常组织和肿瘤组织。

人体血管的动脉粥样硬化斑块可分为钙化型和非钙化型两大类,非钙化型又分为纤维型、脂肪型和混合型三种。当用波长分别为 488 nm、308 nm 和 248 nm 的激光作用于患动脉硬化斑块的动脉组织时会产生各自的特征荧光峰或判据函数,用于区分病变组织和正常组织。当采用波长为 248 nm 的激光激发病变组织时,可使诊断和治疗同时进行。

现在已研制开发了一种用半导体激光的近红外拉曼光谱仪,用于血液化学分析。这个系统正在作临床实验,已经用于检查患者的早期乳腺癌、膀胱癌、冠状动脉以及周边动脉中的粥样硬化。采用这种光学方法可以避免活检和其它创伤性诊断方法,以期在发病的早期查出问题。

6 生物工程

光子学在生物工程中有着重重要的应用。其中一个重要的例子,采用激光光谱学研究 DNA 和蛋白质取得重大进展。有人认为这种进展的意义堪与人造卫星升空、人类登上月球相比美。

最近十年内,人类在研究 DNA 和蛋白质方面取得三大进展。其一,流式细胞计。它用荧光标记物质对分离出来的细胞中的 DNA 进行染色。当用一定波长的激光激励时,单个细胞会发出荧光,其荧光强弱与 DNA 的含量有关。当细胞依次从一个喷嘴中流出时,会形成一个一个的荧光脉冲。利用一定的电子测量仪器和计算机数据采集和处理系统就可以得到最常用的 DNA 的直方图。直方图的横坐标表示 DNA 的含量,纵坐标表示细

胞的个数。流式细胞计的重要用途之一就是建立数据库,用于诊断癌症。

其二, DNA 的排序研究。它的基本做法为用荧光标记物对 DNA 进行染色。当用激光激励时,不同的荧光标记物发出不同波长的特征荧光。它使排序识别过程实现自动化,加快了确定 DNA 样品排列顺序的过程。最近, DNA 排序研究又喜获进展,即采用一台激光激励的共焦荧光扫描系统和毛细管阵列电泳,可以提供高速 DNA 排序和碎片尺寸的测量方法。这种方法能够满足美国联邦政府人类基因研究计划的要求。

其三,用瞬态激光光谱学动态观察蛋白质的折叠。蛋白质的氨基酸序列形成三维结构的过程仍是分子生物学中最具有挑战性的问题之一。生物问题的研究是十分复杂的,它要求人们去研究动力学特性,包括在溶液环境中的少量瞬态物质。先进的以内源发色团为基础的瞬态激光光谱学技术为研究这一问题提供了有力的工具。在蛋白质展开和再折叠期间的色氨酸的室温磷光寿命对发射磷光的色氨酸局域环境非常敏感,为探测蛋白质结构提供了一种局域探针。利用分子生物技术可以指认诱变物质,并使在蛋白质折叠

配位键合和药物构成及输送过程中,把磷光残基放到现存的蛋白质结构中作为一种标志物成为可能。

7 结束语

应用激光光谱学是一个迅速发展的科学研究领域,新的应用将不断涌现。人们预计,随着激光光源、光学纤维元件及计算机的性能越来越好,价格越来越合理,应用激光光谱学将会有更多的机会扩大它的应用范围。

参考文献

- 1 W. 戴姆特瑞德. 激光光谱学的基础和技术. 北京: 科学出版社, 1980
- 2 王振亚等. 光电子技术与信息, 1991;4(5):28
- 3 王振亚等. 光电子技术与信息, 1992;5(3):1
- 4 王振亚等. 光电子技术与信息, 1995;8(2):1
- 5 友清. 激光与光电子学进展, 1995;(12):8
- 6 富光华等. 激光与光电子学进展, 1996;(9):1
- 7 Garifo L. *Laser Focus World*, 1995;31(9):42
- 8 Kincade K. *Laser Focus World*, 1996;32(2):71
- 9 Svanberg S. *Optics & Photonics News*, 1996; 7(9):16

Present Status of Applied Laser Spectroscopy

Wang Zhenya

(Anhui Institute of Optical & Fine Mechanics, Academia Sinica Hefei 230031)

Abstract

Present status on research and development of applied laser spectroscopy is presented briefly. It has been widely used for some fields of science and technology.

Key words light-matter interaction, applied laser spectroscopy