

- [6] 何钧,廖良生,周翔等. 发光学报,1998,19:169—172
- [7] Aziz H,Popobic Z,Xu G *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1998,72:2642—2644
- [8] 刘星元,李文连,虞家琪等. 发光学报,1997,18:51—58
- [9] Burrows P E,Bulovic V,Forrest S R *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1994,65:2922—2924
- [10] McElvain J,Antoniadis H,Hueschen M R *et al.* J. Appl. Phys. ,1996,80:6002—6007
- [11] Probst M,Haight R. Appl. Phys. Lett. 1997,70:1420—1422
- [12] Choong V E,Tang C W,Gao Y *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1997,71:1005—1007
- [13] Hung L S,Tang C W,Mason M G *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1997,70:152—154
- [14] Tang H,Li F,Shinar J *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1997,71:2560—2562
- [15] Chao C L,Chuang K R,Chen S A. Appl. Phys. Lett. ,1996,69:2894—2896
- [16] Tokito S,Tanaka H,Noda K *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1997,70:1929—1931

紫外拉曼散射及其应用 *

许存义 左健

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室 合肥 230026)

摘要 介绍了紫外拉曼散射,尤其是紫外共振拉曼散射的突出优点,并举例说明了该项技术在生物大分子结构研究、环境痕量污染物(如多环芳香碳氢化合物)的检测和 CVD 金刚石薄膜质量鉴定中的应用。

关键词 紫外激光,共振拉曼散射

ULTRAVIOLET RAMAN SPECTROSCOPY AND ITS APPLICATIONS

Xu Cunyi Zuo Jian

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Heifei 230026)

Abstract Ultraviolet (UV) Raman scattering, especially UV resonant Raman scattering is an important area of spectroscopic analysis. Applications to research on the structure of biological macromolecules, the detection of traces of environmental pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons, and the quality assessment of diamond films are illustrated.

Key words UV laser, resonant Raman scattering

早在 1928 年,印度科学家拉曼(C. V. Raman)就发现了拉曼效应。但是,直到 70 年代,由于采用了激光作光源,克服了拉曼散射光太弱的缺点,拉曼技术才兴旺起来,并成为物质结构分析的重要方法。可是,对于可见光谱区常规拉曼散射来说,经常会遇到被分析物质本身及所含杂质较强的荧光淹没散射信号的问题,或者痕量稀薄样品的微弱信号难以检测的问题。于是人们便采用共振拉曼散射方法来提高散射

光强度。人所共知,对于一般常规拉曼散射而言,其激发光频率是远离被分析物质的电子吸收带的[图 1(a)],拉曼散射光一般较弱。所谓共振拉曼散射,是指激发光频率落到被分析物质的电子吸收带内[图 1(b)]。这时样品分子中的电子便发生共振跃迁,引起感生偶极矩的巨

* 国家自然科学基金资助项目

1998 - 05 - 11 收到初稿,1998 - 06 - 29 修回

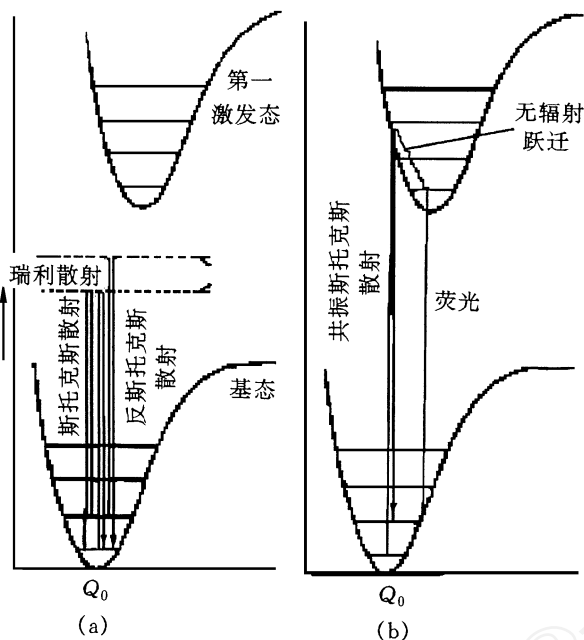


图1 拉曼散射电子跃迁示意图

(a) 常规拉曼散射; (b) 共振拉曼散射

大变化,从而导致拉曼散射光比常规情况增强 10^8 倍^[1].但遗憾的是只有少数色团的电子吸收带在可见光谱区,而绝大多数物质的电子吸收带均在紫外光谱区;另一方面,根据散射理论,散射光的强度是与光的频率的4次方成比例的,按照这个关系估算,不难得到波长206.5nm的紫外光激发的散射光强度约为波长632.8nm可见光激发的散射光强度的88倍.由此可见,即使在非共振条件下,紫外拉曼散射也要比可见光谱区拉曼散射灵敏得多.正因为如此,80年代初便有人开始致力于把拉曼技术向紫外光谱区开拓的工作.人们利用Nd:YAG激光的倍频结合氢气的拉曼位移^[2-4]、XeCl激光泵浦染料^[5]、钛宝石锁膜激光经非线性晶体变频^[6,7]、Ar⁺离子和Kr⁺离子内腔倍频等技术^[8,9]分别获得了脉冲光、准连续光和连续输出的紫外激光.到80年代中,紫外拉曼技术便取得了长足的进步,并设计出激发波长在217—400nm范围连续可调的紫外共振拉曼光谱仪^[2,5].最近,Pajcini等人^[10]采用紫外瑞利散射光光学过滤器和单级单色仪分光,克服了采用复杂的多级单色仪分光光通效率低的缺

点,设计出便捷高效的微区分析紫外拉曼光谱仪,Munro等人^[1]则利用光纤探针进行激发和接收,实现了远距离的原位检测,紫外拉曼散射技术已经成为物质结构成分分析的有力工具.

紫外共振拉曼散射的突出优点首先是灵敏度很高.图2的例子便可以充分说明这个问题.图中(a),(b)分别是线度为25—30 μm 的活草履虫和小牛胸腺DNA的紫外共振拉曼光谱^[10].它们是用激发波长为244nm的微区分析紫外拉曼光谱仪,在平均功率仅有0.2mW、数据收集时间仅用20s的情况下测得的.可以看出,谱图的信噪比是相当好的.

紫外共振拉曼散射的另一个优点是几乎没有荧光干扰.这是因为绝大多数凝聚态物质的荧光均发生在波长大于265nm光谱区^[1],当用波长小于260nm的紫外光激发时,电子跃迁能量一般将大于电子态跃迁所需的最小能量,激发态电子经无辐射弛豫能量降低后退激发,其

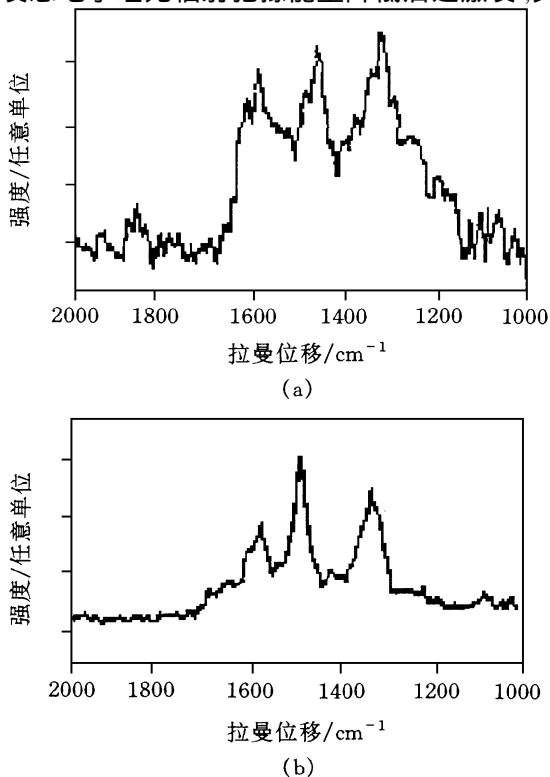


图2 紫外共振拉曼光谱

(a) 草履虫的紫外共振拉曼光谱; (b) 小牛胸腺DNA的紫外共振拉曼光谱

产生的荧光一般均红移到拉曼光谱区以外[参见图 1(b)].至于由样品中其他杂质所引起的长波长荧光当然更不会干扰紫外拉曼散射谱了.

紫外共振拉曼散射还具有选择性强的优点,它的这个优点在分析混合物样品时便充分显示出来.由于常规拉曼散射光的强度是与被分析物质的浓度成比例的,因此,在混合物样品的常规拉曼光谱中,样品中各种物质的拉曼谱带混合叠加在一起,相互干扰,难以分辨.但其共振拉曼光谱就完全不同了,由于不同物质的共振频率不同,通过改变激发频率,使之仅与样品中某一种物质发生共振,完全可以把不同物质的拉曼光谱区分开来.图 3 是苾和若丹明染料浓度均为 $1\mu\text{M}$ 的混合水溶液在波长为 244nm 的激光激发下测得的拉曼光谱^[1].由于该激发波长仅与苾的电子跃迁发生共振,谱图中只有苾的特征谱带显现出来.而水和具有强可见光荧光的若丹明染料都没有对苾的拉曼光谱产生明显影响.这在可见光谱区是根本不可能的.

近十多年来,随着紫外拉曼技术的迅速发展,该技术在应用中已经取得了大量成果.下面

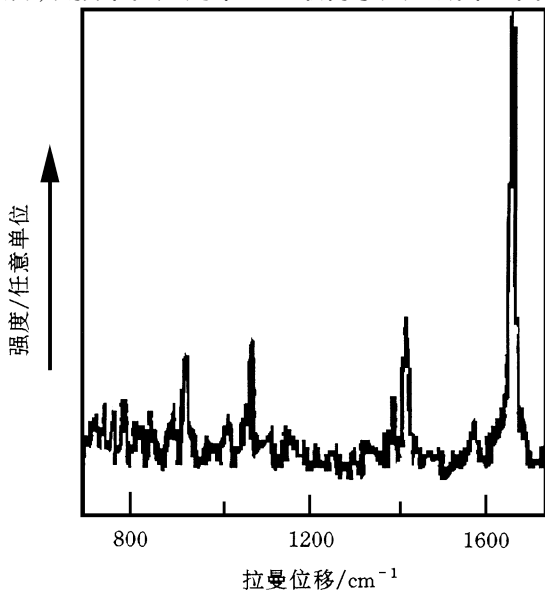


图 3 $1\mu\text{M}$ 浓度苾水溶液的紫外共振拉曼光谱
(溶液中含有 $1\mu\text{M}$ 浓度的若丹明染料)

仅就它在几个方面的应用加以介绍:

(1) 生物大分子结构研究

激光拉曼光谱能够显示蛋白质分子中肽键的特征振动谱带、主链骨架的振动谱带以及侧链的振动谱带.由于肽键(酰胺键)的环境是蛋白质主链构像的反映,因此,利用肽键的特征振动谱带(简称酰胺带)的位置,便可以推断蛋白质的主链构像.但大多数生物大分子的拉曼散射很弱,而荧光又相当强,加之谱带多,相互交叠,用可见光谱区常规拉曼散射分析,经常会遇到不可逾越的障碍.由于紫外共振拉曼散射灵敏度高,无荧光干扰,测得的谱图清晰,这对生物大分子结构及其在水溶液中受外界环境(温度、离子强度、 pH 值等)的影响所发生的变化进行研究是非常有利的.在生物大分子和生物超分子体系的结构研究中,特别是在溶液中生物大分子空间结构与功能相互关系的动态研究中,紫外激光拉曼散射是一种很有效的方法.应用该方法能够对蛋白质中的 3 种二级结构(α -螺旋、 β -折叠和无规卷曲)作出确切分析.近年来已有大量关于蛋白质^[11-14]、核酸紫外共振拉曼散射研究的报道^[15].图 4 为 Asher 等人^[1]最近在肌红蛋白变性机制研究中测得的.在该项研究中,他们根据肌红蛋白酰胺带随不同 pH 值的变化关系,推出该蛋白质中 α -螺旋结构从 $\text{pH} > 4$ 时的约 80% 减少到 $\text{pH} < 3$ 时的约 20%.实验还证明, Trp 残基在水中变为完全暴露,而 Tyr 残基则依然是埋藏的.

(2) 环境污染物的探测

多环芳香碳氢化合物是普遍存在的环境污染物.这些物质有的本身就是高度致癌的,有的则会产生高度致癌的物质,对人的健康危害很大.探测环境和生物体中这些微量物质是非常重要的.因此,人们一直在努力寻找一种能够检测混合物(如烟尘、水、土壤)中此类化合物的有效方法.人们曾采用质谱和荧光光谱方法进行检测,其缺点是质谱法通常需要繁琐的样品制备,而荧光光谱又往往受到荧光淬灭或其他物质荧光等基体效应的干扰,而且多环芳香碳氢化合物较宽的荧光谱带有时很难反映出相类似

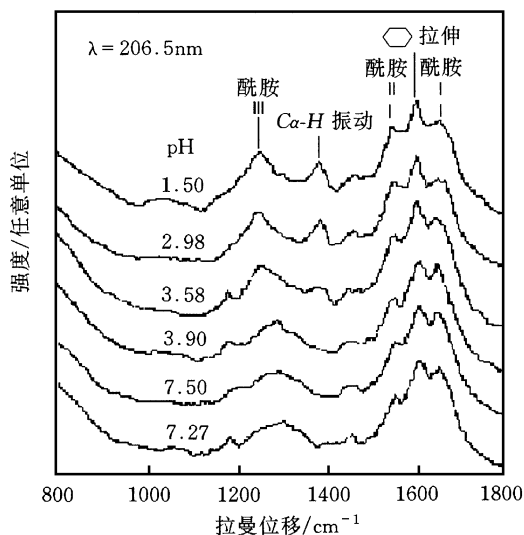


图4 不同pH值条件下肌红蛋白的紫外拉曼光谱

物质光谱的区别.当然通过基体分离可以使上述问题得到解决,但基体分离本身就是一个繁琐的制样过程.80年代中,Asher采用紫外共振拉曼散射这种新技术对痕量萘、蒽、菲和芘等碳氢化合物进行了检测和光谱表征^[16].实验表明,共振谱带强度强烈依赖于激发光频率,通过改变激发光频率,完全可以有选择地共振激发混合物样品中的一种碳氢化合物分子,从而测得该分子的拉曼光谱,并得到能达20ppb的芘的检测结果.而对于从吸收光谱和荧光光谱都很难区分的蒽的2-甲基、9-甲基、9-苯基和9,10-二苯基等衍化物,由于拉曼光谱对结构的敏感性,即使在同一激发频率下,其紫外共振拉曼光谱也具有明显不同的光谱特征.Asher和Johnson^[17]还利用这种新技术对液化煤的组分进行了分析,测出液态煤中含有微量萘、芘、菲、芘和苯并(9,10)菲等碳氢化合物.近年来已有相当多这方面的工作报道^[5,18,19].事实说明,紫外共振拉曼散射方法是适于对痕量多环芳香碳氢化合物进行检测的较好方法.

(3) 人工合成金刚石膜的检测

在对金刚石薄膜的鉴定及其物性的研究中,拉曼散射是一种非常有效的方法,并受到人们的重视.拉曼散射是能够测定成膜过程中生成的各种物质,可以了解不同制备和处理条件

对成膜质量的影响.在化学气相沉积(CVD)金刚石薄膜的检测中,可见区拉曼散射一直发挥着重要作用.近来Bormett等人^[20]采用紫外拉曼散射对金刚石和CVD金刚石薄膜进行了测量.实验表明,可见区拉曼散射所遇到的荧光背景,在紫外拉曼散射中消失了,光谱的信噪比很高.它不仅能够测得金刚石的一级声子谱,还能测得二级和可见区拉曼散射从未测到过的三级声子谱带,而三级声子谱带的位置和强度对金刚石晶粒尺度是很敏感的,晶粒尺度减小,其谱带向低波数位移,而且强度降低.此外,由于紫外拉曼光谱信噪比大大改善,在CVD金刚石膜的检测中,波数位于 2930cm^{-1} 的C-H拉伸振动谱带也清楚地显现出来,并得到CVD金刚石膜中共价键合的H原子的百分比是和C-H振动谱带与位于 1332cm^{-1} 的金刚石一级振动谱带的强度之比成比例的,并测出CVD金刚石膜至少由金刚石、石墨和氢化的非晶碳三相组成.Pajcini等人^[10]利用紫外微区分析拉曼光谱仪对CVD金刚石膜中不同组分的分布进行了分析.最近Worthington等人^[1]还把CVD金刚石反应室与紫外拉曼谱仪联机,以便能够实时检测并控制CVD金刚石膜的生长.

综上所述,紫外共振拉曼散射的确是一种无需特殊制样、不破坏样品并可以对各种物质进行有效检测的崭新技术.但目前该项技术尚不够普及,可以预言,随着紫外共振拉曼光谱仪的商品化,它必将发挥越来越大的作用.

参 考 文 献

- [1] Asher S A, Munro C H, Chi Z H. *Laser Focus World*, 1997, 33(7): 99—109
- [2] Asher S A, Johnson C R, Murtaugh J. *Rev. Sci. Instrum.*, 1983, 54: 1657—1662
- [3] Ziegler L D, Roebber J L. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 136: 377—382
- [4] Fodor S P A *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107: 1520—1529
- [5] Jones C M, Devito V L, Harmon P A *et al.* *Appl. Spectrosc.*, 1987, 41: 1268—1275
- [6] Williams K P J, Klenerman D. *J. Raman Spectroscopy*, 1992, 23: 191—196

- [7] Doig S J , Prendergast F G. Appl. Spectrosc. , 1995 , 49 : 247 —252
- [8] Asher S A , Bormett R W , Chen X G *et al.* Appl. Spectrosc. , 1993 , 47 : 628 —633
- [9] Holtz J S W , Bormett R W , Chi Z H *et al.* Appl. Spectrosc. , 1996 , 50 : 1459 —1468
- [10] Pajcini V , Munr C H , Bormett R W *et al.* Appl. Spectrosc. , 1997 , 51 : 81 —86
- [11] Harada I , Yamagishi T , Uchida K *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 1990 , 112 : 2443 —2445
- [12] Sweeney J A , Harmon P A , Asher S A *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 1991 , 113 : 7531 —7537
- [13] Asher S A , Larkin P J , Teraoka J. Biochemistry , 1991 , 30 : 5944 —5954
- [14] Cho N , Song S , Asher S A. Biochemistry , 1994 , 33 : 5932 —5941
- [15] Cho N , Asher S A. J. Am. Chem. Soc. , 1993 , 115 : 6349 —6356
- [16] Asher S A. Anal. Chem. , 1984 , 56 : 720 —724
- [17] Asher S A , Johnson C R. Science , 1984 , 225 : 311 —313
- [18] Rummelfanger R , Asher S A , Perry M B. Appl. Spectrosc. , 1988 , 42 : 267 —272
- [19] Jones C M , Asher S A. J. Chem. Phys. , 1988 , 89 : 2649 —2661
- [20] Bormett R W , Asher S A. J. Appl. Phys. , 1995 , 77 : 5916 —5923

垂直腔面发射半导体微腔激光器*

潘 炜 张 晓 霞 罗 斌

(西南交通大学计算机与通信工程学院,成都 610031)

吕 鸿 昌

陈 建 国

(英国 Bath 大学物理系)

(四川大学光电科学技术系,成都 610064)

摘 要 评述了垂直腔面发射半导体激光器研究的最新进展,就其结构特点、应变量子阱结构、超晶格镜面和微腔效应作了简要的论述,探讨了进一步降低半导体激光器阈值的途径,介绍了新型的氧化约束型垂直腔面发射半导体激光器,并对微腔激光器中自发辐射增强效应和三维封闭腔的特性给出了描述,同时展望了该器件的应用及发展前景。

关键词 垂直腔面发射半导体激光器,微腔效应,自发辐射,应变量子阱

VERTICAL CAVITY SURFACE EMITTING LASERS

Pan Wei Zhang Xiaoxia Luo Bin

(School of Computer and Communication Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

L üHongchang

Chen Jianguo

(Department of Physics, University of Bath UK)

(Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract A review is presented of vertical cavity surface emitting lasers (VCSELs), outlining the main structural properties strained quantum wells, microcavity effects, recent developments in the fabrication oxide confined VCSELs, ways to decrease the threshold current of the increase of spontaneous emission, and the properties of three dimensionally closed cavities. Finally, the prospects for the

* 铁道部科技发展计划资助项目

1998 - 05 - 18 收到初稿, 1998 - 11 - 23 修回