

# 优化拉曼测量：激光激发

## 为您的应用选择合适的激光波长

### 简介

多年来，由于其便携性和取样的灵活性，色散拉曼光谱技术越来越多地被用于样品分析，包括材料鉴定、生物医学研究以及艺术和考古学。在选择配置拉曼系统时，首先需要考虑的是在拉曼系统中所配置激光器的波长。对任何材料的拉曼特征峰来说，特征峰所在位置仅与材料独特的化学结构有关，而与激光器的激发波长无关，因此无论激光器激发的是什么波长，材料的分子指纹都是一样的。然而，不同激光器的激发波长有特定的优势和劣势，用户可通过选择合适的激

发波长来优化对不同样品的测量。那么，如何为特定的应用选择激光激发波长呢？有许多不同的激发波长可选，目前被广泛使用的三种是 532nm、785nm 和 1064nm。785nm 的激发系统比较受欢迎，因为它在信号强度、对荧光干扰的敏感性、成本和整体性能方面提供了比较好的平衡，可用来快速采集大多数有机材料的拉曼光谱。而当样品在其他波长下有荧光干扰时，使用 1064nm 较长的激光波长更佳。

## 需要考虑的因素

这三种波长的一些重要性能指标请见表 1

表 1. 拉曼激发波长在激发效率、荧光干扰和热吸收方面的比较

波长	532 nm	785 nm	1064 nm
激发效率	高	中	低
荧光干扰	高	中	低
热吸收	低	中	高

## 激发效率

比较明显的区别是激发效率。由于拉曼散射效率与  $\lambda^{-4}$  成正比，其中  $\lambda$  是激光器的激发波长。例如，532nm 的拉曼散射效率是 785nm 的 4.7 倍，是 1064nm 的 16 倍，实际上这就意味着当其他条件不变时，使用更长波长采集时间比使用 532nm 波段时间更长。

## 探测器的敏感度

探测器的灵敏度是另一个关注点。由于大多数拉曼仪器采用的是斯托克斯位移，532nm 系统中激光器激发的拉曼信号分布在可见光范围内，对于大多数硅基的 CCD 探测器在可见范围的响应是比较好的。而 785nm 系统的拉曼信号会分布在近红外范围内（750-1050nm），在这个范围里的响应依然是相对较好的。然而，对于 1064nm 系统，由于硅在 1100nm 以上无响应，因此近红外敏感的 InGaAs 阵列探测器通常会被用于光谱仪中。此外，出于成本考虑，大多数 1064nm 拉曼光谱仪使用 512 像素的传感器（而其它大多数波长光谱仪的传感器为 2048 像素），这导致探测器的像素分辨率相对较低，同时潜在的拉曼位移覆盖范围也会较小。

## 荧光

另一个发生并干扰拉曼光谱测量的重要现象是荧光，当激发效率要求非常高时，通常荧光就是一个关键因素。荧光的产生与拉曼散射的过程非常相似，但产生的机制不同。拉曼峰位置保持不变，与所使用的激发波长无关，而荧光光谱会随着激发波长的改变而出现细微变化。为了尽可能减少荧光对拉曼光谱的干扰，使用长波长的激光来激发会更好。在测量较深色的样品、染料和天然产品时，荧光可能会比较强。如图 1，显示了常见的激光谱线和相应的荧光强度。

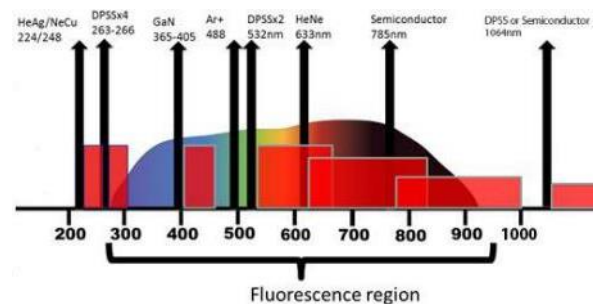


图 1. 激光谱线及其相应的荧光区域（红框）的图示。方框的高度对应该区域的荧光强度。

## 样品发热

样品对激光能量的吸收也须加以考虑，因为这可能会引起样品发热，导致样品发生变化。通常激发波长越长，样品吸收的光就越多，样品就会被加热。在严重情况下，容量小的液体样品可能被煮沸，而且彩色、深色或黑色的样品可能被损坏。通过旋转样品或降低样品处的激光功率密度，可以尽量减少或避免损坏与激光能量吸收有关的样品，但这些步骤会增加复杂性并/或增加了测量时间。因此，在某些不正确的测量配置下，即使拉曼是一种无损的测量技术，也有可能因为不当操作而造成样品损坏。

其他因素，例如共振拉曼效应，也需要在选择激发波长时加以考虑。在下面的章节中，我们会展示一些关于光谱在不同激发波长下表现出不同性能的应用。需要指出的是，有许多材料可以使用任何波长进行扫描而且不会发生问题。如图 2 所示，用三种标准激发激光都可以容易地测量得到甲苯的拉曼光谱。

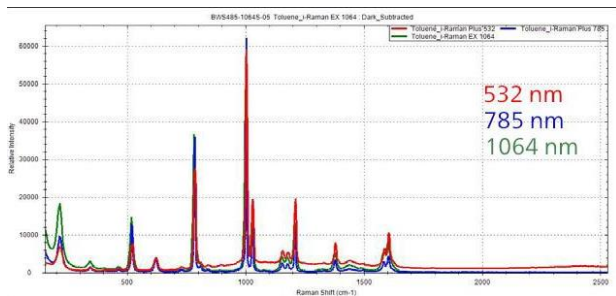


图 2. 甲苯在 532nm (红色)、785nm (蓝色) 和 1064nm 激光激发下的拉曼光谱。请注意，所有的激发波长对甲苯都生成了强烈的光谱，其中在 1064nm 激发下在图中最短波数的拉曼位移处产生强烈的相邻信号，而在 532nm 的激发下在较长波数的拉曼位移处产生更强的信号。

### 应用实例

使用 532nm 的激光激发可提供良好的灵敏度，通常被用于碳纳米管的分析，因为样品在 785nm 下可能会燃烧。虽然可以通过降低 785nm 的激光功率来避免样品燃烧，但这会导致得到较低的信噪比。图 3 显示为碳纳米管在 532 nm 激发下的光谱。

对于金属氧化物或矿物以及无机材料，一般也建议使用 532nm 来激发。使用激发波长为 532nm 的拉曼系统，其好处是可以覆盖从 65cm⁻¹ 到 4000cm⁻¹ 的全部范围，这对某些应用来说可能是一个重要的考量，因为需要在较高波数，包含 2800⁻¹-3700cm⁻¹ 之间的拉曼位移区，能看到关于官能团-NH 和-OH 的清晰信号。

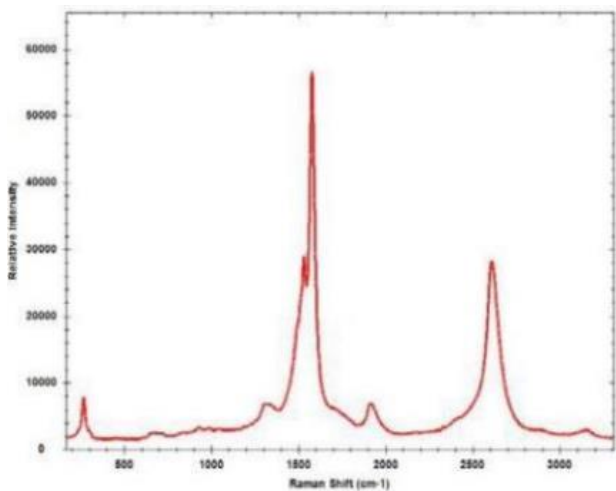


图 3. 532 nm 激发下碳纳米管的拉曼光谱。

785nm 的激发波长也比较受欢迎和常用，因为它对超过 90% 的拉曼活性材料都有杰出的表现，而且这些材料的荧光干扰比较有限。根据样品和相应拉曼信号的强度，完成一次扫描采集可能只需要一秒到几分钟。在 3 种标准波长中，荧光降低和光谱分辨率两项性能的平衡使 785nm 成为受欢迎的选择。

图 4 显示使用 785nm 和 1064nm 激发对海洛因碱扫描，在得到的光谱中使用 785nm 激发的光谱显示出了更多的细节，因为其有着更好的分辨率，但由于荧光的原因确实会有一个倾斜的基线。它采集需要的积分时间为 10s，比使用 1064nm 测试得到相同的光谱所使用的积分时间 80s 更短。

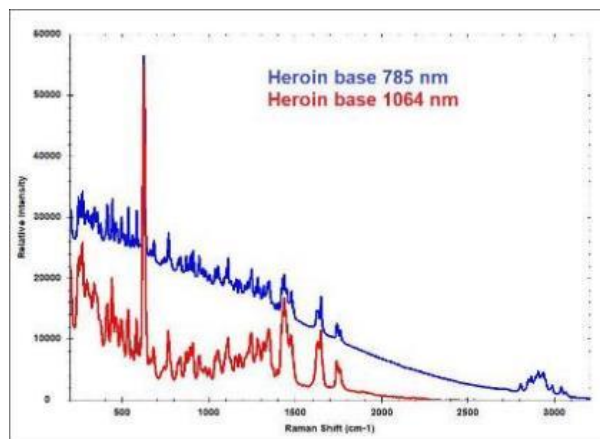


图 4. 用 785nm 和 1064nm 的激发波长采集海洛因碱的拉曼光谱，显示当使用较长的激发波长时，荧光被减轻了。

通常情况下，选择使用 1064nm 的激光激发是为了尽量减少荧光。例如，如图 5 所示，芝麻油是一种深色液体，其拉曼光谱可以在 1064nm 激发波长下测量。但在 532nm 和 785nm 激发下采集相同样品，其拉曼光谱特征峰被较强的荧光所掩盖。

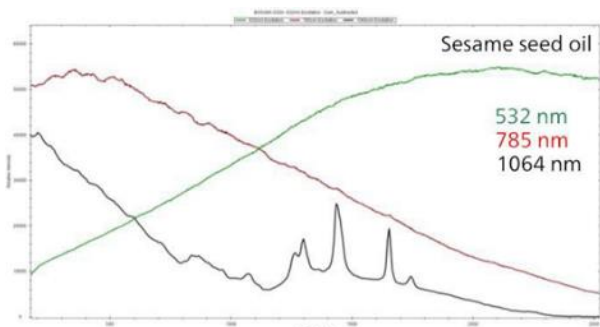


图 5. 在 532 (绿色) 和 785nm (红色) 的激发下, 芝麻油的拉曼光谱被荧光所淹没。而在 1064nm (黑色) 的激发下, 其拉曼峰是很明显的。

大多数生物化合物, 其细胞材料也会表现出荧光。由于这个原因, 人们也一直担心像纤维素这样的材料会受到荧光的干扰。使用 785nm 和 1064nm 的激光激发, 都可以对纤维素采集到高质量的拉曼光谱 (图 6)。但与 785nm 的激光激发相比, 使用 1064nm 的激光激发出光谱的荧光背景影响较低。而当使用 532nm 的激光激发时, 测量得到的荧光在纤维素的拉曼光谱中占据了主要地位。

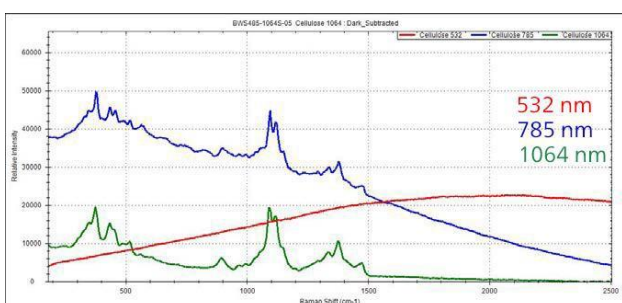


图 6. 用 532nm (红色)、785nm (蓝色) 和 1064nm (绿色) 的激光激发测量纤维素得到的拉曼光谱。

## 结论

为你的拉曼测量选择合适的激发波长是你实验设计中的一个关键步骤。虽然每种波长可能有一些优势, 但也有一些固有的缺点。以下准则对选择合适的激发波长是很重要的:

- 532nm 的激发激光会提供较高能量来轰击样品结构, 这导致了更高的荧光, 这使其成为用来测试不具有强荧光的无机材料的理想选择。
- 785nm 激光的激发在拉曼光谱性能上提供了良好平衡, 但总体上提供的激发效率较低。通常 785nm 的荧光是可控的, 这使其成为测量大多数化学品的理想选择。
- 1064nm 激光的激发会产生较少的荧光, 但与 785nm 和 532nm 的激光激发相比, 需要相对较长的采集时间。为了使用 1064nm 的激光激发产生相同的信号强度, 你经常会遇到因高功率光照和长时间采集而导致样品发热和/或烧毁的风险。这使得 1064nm 的激光激发更适合用在有色和深色的材料, 如天然产品、染料、油和有色聚合物。

<b>Analytes:</b>	Carbon Pharmaceuticals Illicit substances
<b>Matrix:</b>	Biological Substances Carbon Materials Clinical Samples
<b>Method:</b>	Raman Spectroscopy
<b>Industry:</b>	Chemical Defense & Security Electronics & Semiconductors Food & Beverage Pharmaceuticals Polymers & Plastics R&D (Academic)