

★综述★

拉曼光谱分析法的应用介绍

张雁^{1,2,3}, 尹利辉^{1*}, 冯芳²

(1. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050; 2. 中国药科大学, 南京 210018; 3. 湖南省湘潭市药品检验所, 湘潭 411100)

摘要: 本文简单介绍了近年来拉曼光谱分析法在有机化合物结构鉴定、高分子蛋白分析、临床检验、晶体和材料研究等方面的应用及几种常用的拉曼光谱分析技术。为进一步扩大拉曼光谱技术的应用提供参考。

关键词: 拉曼光谱; 显微拉曼光谱技术; 表面增强拉曼光谱技术; 激光共振拉曼光谱技术; 光声拉曼效应; 高温高压拉曼光谱技术

中图分类号: R 917 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254-1793(2009)07-1236-06

Introduction for the application of Raman scattering method

ZHANG Yan^{1,2,3}, YIN Li-hui^{1*}, FENG Fang²

(1. National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050, China;

2. China Pharmaceutical University, Nanjing 210018, China; 2. Hunan Xiangtan Institute for Drug Control Xiangtan 411100, China)

Abstract This paper briefly reviewed the applications of Raman spectroscopy in the field of chemical construction + identification of the organic substance; analysis of the macromolecule protein; verification for clinic; investigation of crystalloid and material; introduced several kinds of Raman scattering technology in common use, offering reference for further application of Raman scattering technology.

Key words Raman spectroscopy; microprobe Raman technology; surface enhanced Raman scattering technology; resonance Raman spectroscopy technology; photoacoustic Raman effect; Raman spectroscopy technology under high-temperature and high-pressure.

拉曼光谱是一种散射光谱, 它的产生基于光与分子的非弹性碰撞。当一束单色光照射到物质上时, 物质的分子和光子相互作用, 可能产生弹性碰撞和非弹性碰撞。其中, 弹性碰撞是不存在能量交换过程的, 只是改变了光子的传播方向, 对应于瑞利线。而非弹性碰撞与入射光之间则存在 ($h\nu$) 的能量差, 即 Stokes 线与反 Stokes 线。拉曼光谱主要考察的是 Stokes 线。拉曼光谱与红外光谱是相互补充的。分子结构分析中电荷分布中心对称的化学键, 如 C - C, N = N, S - S 键等, 它们的红外吸收很弱, 而拉曼散射却很强, 因此, 一些使用红外光谱仪无法检测的信息通过拉曼光谱能很好地表现出来。拉曼光谱还可测定分子的退偏比, 利于弄清分子的对称性等, 这在结构分析中是非常有用的。本文综述了几种常用的拉曼光谱技术, 简单介绍了拉曼光谱技术在有机化合物结构鉴定、高分子蛋白分析、临

床检验、晶体和材料研究等方面的应用。

1 几种常见的拉曼光谱技术

1.1 显微拉曼光谱技术 该技术采用了低功率激光器, 高转换效率的全息 CCD (charge coupled device) 技术以及共焦技术, 克服了传统拉曼仪所需大功率激光器, 灵敏度低等缺点, 具有检测灵敏度高、时间短、所需样品量小、样品无需制备等优点。近年来, 显微拉曼技术成为检测分析领域里一种颇受青睐的手段。显微拉曼光谱能给出物质结构的深层次信息, 反映出不同环境状况下物质的内部结构变化。Masaki Enami 等^[1]采用显微拉曼光谱法对不同压力状态下石英的结构变化进行了考察, 建立起了拉曼频移与结构变型性压力之间的线性相关。通过比较, 发现压力 - 温度梯度状态变化下的石英内部结构不同, 即可通过谱图来识别石英的高压信号。拉曼显微光谱是以光子为探针的无损无接触的测量,

* 通讯作者 Tel: (010) 67095316; E-mail: yinlh007@yahoo.com.cn

它获得的样品振动谱是分子水平的,而不是单个原子的信息。张卫红等^[2]采用显微激光拉曼光谱对盐酸丁咯地尔的热降解机理进行了较为详细的研究,证实盐酸丁咯地尔的热氧降解过程与热重分析实验的结果基本相符,从分子水平上对热解过程进行了剖析。显微拉曼光谱还可对微加工技术的质量进行有效的检测。蒋毅坚等^[3]采用显微拉曼技术对准分子激光微加工技术进行了在线检查,并在有机玻璃和光刻胶制成的齿轮上分别进行了探索。实验证明,显微拉曼散射技术是一种新的检测微加工质量的有效手段。显微拉曼还被越来越多地运用于矿石晶型转化过程的研究领域中, Thorsten Geisler 等^[4]采用离子微探针技术和显微拉曼相结合对锆石的动力学热恢复和重结晶过程进行了在线监测,发现锆石的拉曼谱线频率和带宽在温度梯度变化图中明显地分为两个不同的阶段。实验通过对拉曼峰位和峰强的比较,从量子振动的水平上对天然锆石的退火过程作出了解释。

1.2 傅里叶变换拉曼光谱技术 该技术克服了荧光干扰,具有测量波段宽、热效应小、检测精度及灵敏度高优点,且具有多通路的特点,能所有频率同时测定。拉曼光谱最大的干扰因素是荧光现象,它是阻碍拉曼光谱仪灵敏度的一个障碍。而荧光大都集中在可见区,所以采用 1064 nm 近红外激光光源激发的傅立叶拉曼光谱仪几乎可以彻底克服荧光干扰。最近几年人们开始将近红外激光光源引进了傅立叶变换拉曼光谱分析技术及其仪器中。Edwards 等^[5]用 FT-RAMAN 结合气相质谱法对古代埃及石棺切片上的有机涂料进行了分析,文章首次运用拉曼光谱分析法来对特殊位置的有机检材进行无损分析,为其后用气相色谱法定向分析检材上的微量样品作出了辅证。拉曼散射光谱技术属于物质的分子振动光谱,可以从分子水平诊断疾病。测量时对样品的制备要求相对较低,一般的生物样品如体液、细胞、活体组织和 DNA 等都可以直接测量,并且样品测定为无损分析,容易获得大量信息。李蓉等^[6]对甲状腺正常组织和甲状腺癌组织的傅里叶变换拉曼光谱进行了初步讨论,通过实验得到了甲状腺癌变组织样品和甲状腺正常组织样品的拉曼光谱,通过比较正常组织和癌变组织拉曼光谱中的特征峰,可以很容易地将二者加以区分。实验证明,拉曼光谱法是甲状腺癌诊断的有效方法。

1.3 表面增强拉曼光谱技术

表面增强拉曼散射 (surface enhanced Raman

scattering SERS)是指当一些分子被吸附到某些粗糙的金属(如银、铜、金等)表面上时,它们的拉曼散射强度会增加 $10^4 \sim 10^6$ 倍^[7]。相对于红外光谱,拉曼散射很弱,拉曼光谱通常不够灵敏,利用表面增强拉曼技术可以大大加强拉曼光谱的灵敏度。表面增强拉曼光谱学(SERS)已成为拉曼光谱研究中一个活跃的领域。表面增强效应与样品的量及吸附时间的长短有关。乔俊莲等^[8]用表面增强拉曼光谱法对水中残留绿麦隆进行了检测,考察了不同浓度状态下的绿麦隆溶液及银镜在溶液中的浸泡时间与拉曼信号强度之间的相关性。汪瑗等^[9]对野生植物茅莓主要有效成分黄酮化合物进行了液相色谱-电喷雾质谱联用、薄层色谱原位表面增强拉曼散射研究,并用 2 种不同的方法制备的银溶胶获得了总黄酮提取液薄层色谱斑点原位微量各化合物部分指纹光谱,比较了 2 种色谱分离与指纹检测联用技术。实验将薄层色谱与表面增强拉曼技术相结合,使混合物的分离和结构测定一次完成,为中药提供了一种新的高灵敏度分离与原位指纹检测方法。

1.4 激光共振拉曼光谱技术 激光技术的兴起使拉曼光谱成为激光分析中最活跃的研究领域之一,共振拉曼光谱是建立在共振拉曼效应基础上的一种激光拉曼光谱法。共振拉曼效应产生于激发光频率与待测分子的某个电子吸收峰接近或重合时,这一分子的某个或几个特征拉曼谱带强度可达到正常拉曼谱带的 $10^4 \sim 10^6$ 倍,有利于低浓度和微量样品的检测。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,还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^[10]。目前,激光共振拉曼光谱分析已用于无机、有机、生物大分子、离子乃至活体组成的测定和研究^[11-12]。由于核酸和蛋白质的电子吸收带在深紫外 260~280 nm,因而,谱线在这附近的深紫外共振拉曼光谱更为人们所重视。人们可以选择性地通过共振激发核酸色团来研究药物与核酸作用的精确位置;以及通过共振激发蛋白色团来研究蛋白的二级结构以及蛋白质与物质的相互作用^[13-14],为生物技术领域的基础研究和应用开辟广阔的前景。Johannessen 等^[15]通过对细胞色素 C 的共振拉曼旋光活性及表面增强共振拉曼旋光活性的分析,发现其共振拉曼旋光光谱图中的峰和表面增强拉曼旋光光谱图中的峰基本上可一一对应,其微小的差别是由于蛋白质在银胶表面的物理特性波动产生的。随着新的激光技术如高效率激光倍频、紫外可调谐激光等技

术的发展,将有力地推动共振拉曼光谱技术在抗癌药物与 DNA 的相互作用和其他生物大分子结构及其与物质相互作用等研究工作的应用。

1.5 光声拉曼技术

光声拉曼光谱术 (PARS)是通过光声方法来直接探测样品中因相干拉曼过程而存储的能量的一种非线性光谱技术,它具有高灵敏度(能探测到 10^{-6} cm^{-1} 的拉曼系数)、高分辨率和基本上没有光学背景等优点,在气体、液体样品的检测分析中均可取得理想的效果。由于不像相干反斯托克斯拉曼 (CARS)过程那样有比较严格的相位匹配角要求,因而它也很适合用于研究固体介质的特性。与气体、液体不同,固体介质中的 PARS效应是由相干拉曼增益过程产生的局部热能耦合到样品本身的振动模式的热弹过程,对于介质各向异性结构,三阶非线性拉曼极化率张量形式表现出一定的对称性,因而,情况要复杂得多^[15]。光声拉曼光谱技术是通过光声方法来检测受激拉曼增益的,光声拉曼信号正比于固体介质三阶拉曼极化率的虚部,与非共振拉曼极化率无关,因而完全避免了非共振拉曼散射的影响,并且克服了传统光学方法受瑞利散射、布里渊散射干扰的缺点,基本上是一种无光学背景的非线性光谱技术,其谱线近似为洛仑兹线。由于光声拉曼信号并非来自样品对光的直接吸收,而是基于通过相干拉曼放大过程使分子

产生具有拉曼活性的受激跃迁,并且光谱跃迁的发生取决于分子极化率的变化而非其固有偶极矩的变化,使得 PARS 技术成为研究具有反演对称晶体中对红外不具活性的光学声子的有效手段。另外,由于光声拉曼光谱探测频率等于两光束的频率差,因而利用它可以在可见光区研究分子的振动特性,如观测分析分子晶体中的谱线频率比分子内部振动的频率小得多的分子间相对振动谱线,并且比使用红外光谱方法要方便简单。光声效应与调制频率有关,改变调制频率可获得样品表面不同深度的信息,所以光声拉曼光谱分析是提供表面不同深度结构信息的无损探测方法。目前,光声拉曼技术主要用于研究矿石内部化学结构及分子内部的多相动力学过程和监测气体的浓度及压力变化趋势^[16-17]。

1.6 高温高压原位拉曼光谱技术 该技术能揭示熔体的微观结构及其在高温高压下的物理化学反应,诸如冶金熔体、地质反应及晶体生长过程等,光谱既能得到反应物和产物的结构信息,还可获取反应中间体及其变化过程的信息。显微高温拉曼光谱

仪具有所需样品量少,升温速率快,空间分辨率高(精度 $1 \sim 2 \mu\text{m}$),可选气体保护,操作和测定简便等特点。宏观高温拉曼光谱仪具有极高的信背和信噪比,可完全消除杂散光的干扰;同时,样品可程序控温。目前,高温拉曼光谱技术已应用于晶体生长、冶金熔渣、地质岩浆、矿产等^[18-22]物质的高温结构研究,是揭示物质分子结构的主要手段之一。周兴志等^[23]运用激光拉曼光谱仪,利用水热金刚石压腔装置对高温高压条件下石膏-水体系中的石膏脱水相变进行拉曼光谱研究。在压力-温度曲线变化条件下通过系列实验对相变的过程进行了原位光谱分析。分析发现,与人们已知的无水条件下石膏分两步脱水的过程不同,高压下石膏在饱和水环境下倾向于一次性的脱去所有结晶水而形成无水石膏。并通过实验数据得到石膏和无水石膏的转折温度和平衡压力间的关系式。陈晋阳等^[24]以金刚石作为顶砧,通过顶砧压腔装置对干酪根在水中的变化进行了拉曼光谱的原位分析,实验发现,温度从最高温度 440°C 降到 240°C 时,拉曼光谱图显示干酪根降解生成了有机小分子。高温高压拉曼实现了用常规方法难以进行的高温高压下的原位测定,反映出物质在高温、高压的连续梯度变化条件下的化学结构变化过程。

2 拉曼光谱法的应用

2.1 在有机化学上的应用 拉曼光谱可为有机化合物作结构鉴定,拉曼位移的大小、强度及拉曼谱峰的形状是确定化学键、官能团的重要依据。拉曼光谱还可监测药品的合成生产过程,从而从生产源头上控制药品的质量。李卫华等^[25]通过自行研制的“在线拉曼光谱测量系统”对阿司匹林的合成过程进行了实时跟踪检测,得到在反应过程中不同时刻的拉曼光谱。从而确定阿司匹林的合成过程中有中间体出现。这对于研究化学反应过程具有潜在的应用价值。相对于红外光谱,激光拉曼光谱图更复杂,反映的分子结构信息更多。陈晓红等^[26]用傅里叶变换红外光谱法和拉曼光谱分析法分别进行亚胺培南的光谱检测,发现其红外光谱的特征吸收峰在拉曼光谱上基本可找到相应的特征峰,化合物的结构特征官能团均能在拉曼光谱找到归属。比较亚胺培南样品的傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱的图谱,可以发现,拉曼光谱图所反映的分子结构的信息更丰富,对红外非活性的振动形式在拉曼光谱中也能得到信息反映,且光谱图结构信息量大,检测到的分子吸收谱带尖锐、清晰,某些化学键在红外光谱中为

弱吸收谱带,特征性不强,而在拉曼光谱中为强吸收,指纹性更特征,可以反映出结构上的细微差别,对于分子结构的确定起着重要的佐证作用。

2.2 在分子蛋白分析方面的应用 拉曼光谱可提供关于碳链或环的结构信息。在确定异构体(单休异构、位置异构、几何异构和空间立现异构等)的研究中,拉曼光谱可以发挥其独特作用。田悦等^[27]通过研究发现由于二硫键 S-S 伸缩振动的频率对它所处的构象非常敏感,因此拉曼光谱可作为二硫键构象研究的探针。在蛋白质和多肽的拉曼光谱中, S-S 和 C-C 的伸缩振动谱带出现在 500~700 cm^{-1} 。其中 C-C-S-S-C-C 键因峰值不同可能有 3 种构型: ~510 cm^{-1} , ~525 cm^{-1} , ~540 cm^{-1} , 分别是 C-C-S-S-C-C 键的扭曲-扭曲-扭曲式、扭曲-扭曲-反式和反式-扭曲-反式构象。实验表明,对于研究高分子物质的空间构型,拉曼光谱作为重要研究结构生物学的手段,又因为其在研究二硫键和巯基领域独特优势,将被越来越多地应用于蛋白质分子的结构研究。

2.3 在临床检验方面的应用 拉曼光谱是研究生物大分子的有力手段,由于水的拉曼光谱很弱、谱图又很简单,故拉曼光谱可以在接近自然状态、活性状态下来研究生物大分子的结构及其变化。拉曼光谱在蛋白质二级结构的研究、DNA 和致癌物分子间的作用^[28~35]等研究中的应用均有文献报道。J Renwick Beattie 等^[36]采用拉曼光谱技术和多变量分析技术对肺组织中的生育酚及其氧化产物进行了准确测定和定位,实现了活体组织的无损测试。Bernhard Schrader 等^[37]通过研究发现 1064nm 的拉曼谱线可在临床上实现分子水平的对病变组织包括癌变组织的无损识别。拉曼光谱分析法还可用于临床上对血红蛋白含氧量进行监测^[38]。实验证明拉曼光谱技术在临床疾病诊断方面有着广阔的发展前景。

2.4 在晶体和材料方面的应用 拉曼光谱在材料的研究方面,在相组成界面、晶界等课题中可以做很多工作。例如,拉曼散射光谱可以用来研究薄膜的内应力。薄膜拉曼散射特征峰的频率、强度和半高宽与材料的组分、晶粒完整度、晶粒大小以及于衬底的晶格常数和热胀系数匹配等因素有关。硅、金刚石等四面体配位晶体,当形成薄膜受到压应力时,拉曼散射峰向波数增大的方向移动,反之,当受到张应力时,拉曼散射峰向低波数的方向移动^[39]。邱宇等^[40]运用微拉曼光谱法测量化学腐蚀多孔硅薄膜结构的残余应力,发现随着孔隙率的增加,多孔硅表

面的拉伸应力逐渐增大。揭示出不同孔隙率的多孔硅薄膜表面的微观孔穴结构与残余应力的分布之间的紧密联系。最近,对于拉曼光谱在金刚石和类金刚石薄膜的研究工作中的应用,国内外学者的兴趣有增无减^[41~45]。拉曼光谱可作为研究分子晶体中分子振动和晶格振动^[46]的重要手段,可用来区分晶体的旋光异构。龚葵等^[47]通过对 DL-丙氨酸晶体粉末的拉曼光谱研究,和相同条件下 D-和 L-丙氨酸晶体粉末的拉曼光谱比较,获得了有关 DL-丙氨酸晶体中氢键作用和分子构象的信息。他们通过对 DL-丙氨酸晶体的全谱分析谱,对各谱峰的波数进行了标注,并参考 L-丙氨酸晶体的拉曼光谱对大多数谱峰进行了指认。拉曼光谱分析还可用来对理论模拟光谱进行佐证。常鹰飞等^[48]通过比较理论计算模拟得到拉曼光谱图和实验得到的拉曼光谱图的相似程度,证明了他们对金刚烷最低能量构型的几何优化结果的正确性,并对其特征峰进行了指认。对于相同化合物的不同晶型的研究,拉曼光谱也是一种非常有效的手段。李忠红等^[49]对马来酸替加色罗的 2 种不同晶型的拉曼谱图进行了研究,发现采用不同的重结晶溶剂,马来酸替加色罗可形成 2 种不同的晶型,这 2 种晶型的熔点一致,但拉曼光谱却存在差异。通过对不同晶型中拉曼峰位及峰强的比较,李忠红和他的同事对晶型 I 和 II 作出了鉴别。

3 结语

拉曼光谱分析法可提供快速、简单、可重复、无损伤的定性定量分析,拉曼谱线的数目、拉曼位移和谱线强度等参量提供了被散射分子及晶体结构的有关信息,揭示原子的空间排列和相互作用。拉曼光谱分析法无需样品准备,样品可直接通过光纤探头或者通过玻璃、石英和光纤测量。由于水的拉曼散射很微弱,拉曼光谱是研究水溶液中的生物样品和化学化合物的理想工具。拉曼 1 次可以同时覆盖 50~4000 波数的区间,可对有机物及无机物进行分析。拉曼光谱谱峰清晰尖锐,适合定量研究、数据库搜索以及运用差异分析进行定性研究。在化学结构分析中,独立的拉曼区间的强度可以和功能集团的数量相关。紫外拉曼和共焦显微拉曼光谱等新拉曼技术的出现,解决了拉曼光谱荧光干扰大、固有的灵敏度低等问题。拉曼光谱技术与光纤纤维技术以及其他光谱、色谱技术的联用使得拉曼光谱技术的应用范围日益扩大。近年来随着计算机软件技术、硅纳米线材料和纳秒、皮秒激光器其他光谱新技术的不断革新,使拉曼光谱的

应用范围得到了进一步的拓宽。目前,拉曼技术在应用方面有几个热门:一是在生物学方面,可实现生物体的无损细胞水平的研究,这对于器官病变的诊断、DNA的遗传变异研究和某些细胞成分及结构的分析是具有十分重要的临床学意义的;二是在考古学和古生物学化石研究方面的应用,运用拉曼技术可对不同年代的文物、不同进化过程的化石作出分子学水平的鉴定,为考古学和进化论科学的研究作出有力的辅证;三是在天文学和地壳岩层的研究领域,通过对行星陨石及地壳不同层次岩层的成分分析,可对不同行星上的地况地貌和地壳的演化过程作出推断;最后,在过程分析方面,现代拉曼光谱技术已不仅仅局限于物质的静态研究,可实现动态过程的在线观察,比如高温高压状态下物质的分子间、分子内结构变化及晶型的转变,药物生产过程中的在线监测等。相信随着科学技术的进一步发展,拉曼技术的科研前景将会越来越广阔。

参考文献

- 1 Masaki Enami, Tadao Nishiyama Takashi Mouri. Laser Raman microspectrometry of metamorphic quartz: A simple method for comparison of metamorphic pressures. *Am Mineral*, 2007, 92(8-9): 1303
- 2 ZHANG Wei-hong(张卫红), CHEN Jian(陈建), LU Dong-yu(卢东昱), *et al* Raman spectroscopic study on thermal degradation process of butanedil hydrochloride(显微拉曼光谱法研究盐酸丁咯地尔的热降解历程). *Chin J Light Scatter*(光散射学报), 2006, 18(3): 214
- 3 JIANG Yi-jian(蒋毅坚), JIN Tao(荆涛), CHEN Tao(陈涛). Quality inspection of laser micro-processing with using micro-Raman spectroscopy(采用显微拉曼光谱技术检测激光微加工质量). *Chin J Light Scatter*(光散射学报), 2003, 15(1): 10
- 4 Thorsten Geisler Robert T Pidgeon Wilhelm van Bronswijk *et al* Kinetics of thermal recovery and recrystallization of partially metamict zircon. *Eur J Mineral*, 2001, 13(6): 1163
- 5 Edwards Howell G. M, Stern Ben, *et al* Combined FT-Raman spectroscopic and mass spectrometric study of ancient Egyptian sarcophagal fragments. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387(3): 829
- 6 LI Rong(李蓉), ZHOU Guang-ming(周光明), PENG Hong-jun(彭红军), *et al* FT-Raman spectroscopic investigation on hypothyroid cancer(甲状腺癌组织的傅里叶变换拉曼光谱研究). *Spectrosc Spectral Anal*(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1868
- 7 LAN Yan-na(兰燕娜), ZHOU Ling(周玲). Overview of SERS(表面增强拉曼光谱). *J Nantong Inst Technol*(南通工学院学报), 2004, 3(2): 21
- 8 QIAO Jun-lan(乔俊莲), ZHENG Guang-hong(郑广宏), LI Feng-ting(李风亭). Determination of trace pesticide in water by surface enhanced Raman spectroscopy(表面增强拉曼光谱法对水中残留绿麦隆的检测). *Chem Bull*(化学通报), 2006(6): 462
- 9 WANG Yuan(汪瑗), HE Jiu-ming(贺玖明), CHEN Hui(陈惠)

- et al* Analysis of flavones in *Rubus parvifolius* Linn by high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry and thin layer chromatography-fourier transform surface enhanced Raman spectroscopy(草莓黄酮类相色谱-电喷雾质谱与薄层色谱-表面增强拉曼光谱研究). *Chin J Anal Chem*(分析化学), 2006, 34(8): 1073
- 10 LI Wei(李蔚), CHEN Wu-gao(陈五高), LIANG Yong-mao(梁永茂). 抗癌药物与DNA相互作用的共振拉曼光谱研究. *Chin J Laser Medicine Surgery*(中国激光医学杂志), 1998, 7(2): 102
 - 11 HAO Yu-lan(郝玉兰), ZHANG Gang-sheng(张刚生). In situ resonance Raman spectra of organic pigments in freshwater cultured pearls(淡水养殖珍珠中有机物的激光共振拉曼光谱分析). *Spectrosc Spectral Anal*(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 61
 - 12 WANG Min(王敏), YU Fan(俞帆), NONG Quan(隆泉). The application and development of Raman spectroscopy on protein conformation(激光拉曼光谱在蛋白质构象研究中的应用和进展). *Acta Laser Biology Sin*(激光生物学报), 2007, 16(4): 516
 - 13 Pemo JR, Park YD, Reedijk J *et al* UV resonance Raman study of platinum binding to guanine in mono- and dinucleotides. *J Raman Spectrosc*, 1988, 19: 203
 - 14 Turpin PY, Chinsky L, Laigle A, *et al* DNA structure studies by resonance Raman spectroscopy. *J Mol Struct*, 1988, 214: 43
 - 15 Johannessen, Christian White, Peter C, *et al* Resonance Raman optical activity and surface enhanced resonance Raman optical activity analysis of cytochrome. *J Phys Chem*, 2007, (32): 7771
 - 16 Etienne Bala, Michele Lazzeri, A. Marco Saitta *et al* First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite, dickite, and nacrite. *American Mineralogist*, 2005, 90(1): 50
 - 17 Alessandro Feis, Luca Tofani, Giampaolo De Sanctis *et al* Multiphasic kinetics of myoglobin/sodium dodecyl sulfate complex. 16. *J Raman Spectrosc*, 2007, 16: 78
 - 18 C Mark Harper Capnography: Clinical aspects. *J R Soc Med*, 2005, 98: 184
 - 19 Bruno Reynard, David C, Rubie High-pressure, high-temperature Raman spectroscopic study of ilmenite-type MgSO_3 . *Am Mineral*, 1996, 81: 1092
 - 20 Anat Shohar, William A. Bassett, Ho-kwang Maq *et al* The stability and Raman spectra of ikaité $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, at high pressure and temperature. *Am Mineral*, 2005, 90: 1835
 - 21 Makoto Arima, Yusuke Kozai, Minoru Akaishi. Diamond nucleation and growth by reduction of carbonate melts under high-pressure and high-temperature conditions. *Geology*, 2002, 30: 691
 - 22 Daniel Farber, Quentin Williams. Pressure-induced coordination changes in alkali-germanate melts. An in situ spectroscopic investigation. *Science*, 1992, 256: 1427
 - 23 ZHOU Xing-zhi(周兴志), ZHENG Hai-fei(郑海飞), SUN Qiang(孙强). In-situ Raman spectroscopic study of phase transition at high temperature and high pressure(高温高压下石膏脱水相变的原位拉曼光谱研究). *Acta Petrologia Sin*, 2004, 30: 47
 - 24 CHEN Jin-hong(陈晋阳), ZHANG Hong(张红), XIAO Wan-sheng(肖万生), *et al* In situ Raman spectroscopic study of kerogen pyrolysis in water at high temperatures and high pressures(高温高

- 压下干酪根在水中变化的拉曼光谱原位分析). *Chin J Spectrosc Lab*(光谱实验室), 2004, 21(6): 1059
- 25 LI Wei-hua(李卫华), LV Guo-wei(吕国伟), HUANG Lan(黄兰), *et al* Aspirin synthesis on-line measurement by Raman spectroscopy(阿司匹林合成过程的在线拉曼光谱研究). *Acta Phys-Chin Sin*(物理化学学报), 2003, 19(2): 105
 - 26 CHEN Xiao-hong(陈晓红), ZHANG Wei-hong(张卫红), ZHANG Qian-zhi(张倩芝), *et al* FTIR and Raman spectroscopic analysis on carbapenems antibiotics in penem(傅里叶变换红外光谱与拉曼光谱分析碳青霉烯类药物亚胺培南的结构特征). *Chin J Light Scatter*(光散射学报), 2006, 18(1): 26
 - 27 TIAN Yue(田悦), DU Jun-bao(杜军保). Effect of disulfide bond and mercapto-group on structure and function of protein and analytical method(二硫键和巯基在蛋白质结构功能中的作用及分析方法). *J Appl Clin Pediatr*(实用儿科临床杂志), 2007, 22(19): 1499
 - 28 ZHOU Wen(周文), CHEN Xin(陈新), SHAO Zheng-zhong(邵正中). Confirmation studies of silk proteins with infrared and Raman spectroscopy(红外和拉曼光谱用于对丝蛋白构象的研究). *Prog Chem*(化学进展), 2006, 18(11): 1514
 - 29 WANG Min(王敏), YU Fan(俞帆), LONG Quan(隆泉). The application and development of Raman spectroscopy on protein conformation(激光拉曼光谱在蛋白质构象研究中的应用和进展). *Acta Laser Biology Sin*(激光生物学报), 2007, 16(4): 874
 - 30 LU Hui-zhou(刘会洲), XU Jiang(余江), WANG Jing(王靖), *et al* A quantitative study on secondary structure of proteins by FT-Raman spectroscopy(FT-Raman光谱对蛋白质二级结构的定量分析). *Spectrosc Spectral Anal*(光谱学与光谱分析), 1999, 19(5): 674
 - 31 ZHONG Zhao-hui(钟朝辉), LI Chun-mei(李春美), GU Hai-feng(顾海峰), *et al* Effect of temperature on the secondary structure of fish scale collagen(温度对鱼鳞胶原蛋白二级结构的影响). *Spectrosc Spectral Anal*(光谱学与光谱分析), 2007, 27(10): 1970
 - 32 PENG Hong-jun(彭红军), ZHOU Guang-ming(周光明), HUANG Cheng(黄成). The application of Raman spectroscopy to biological systems(拉曼光谱技术在生物体系研究中的应用). *Chem Bull*(化学通报), 2005, 68: 78
 - 33 TANG Wei-yue(唐伟跃), LIU Ren-ming(刘仁明), LI Yun-kao(李云涛), *et al* Fourier transform infrared spectroscopic studies on the normal and malignant thyroid tissues(甲状腺腺组织与正常组织红外光谱的研究). *Laser Infrared*(激光与红外), 2006, 26(7): 577
 - 34 TANG Wei-yue(唐伟跃), LIU Wan-hua(刘婉华), SUN Lei-ming(孙雷明), *et al* Analysis of co-focus laser Raman spectrum of lung cancer(肺癌切片的拉曼光谱分析). *Laser J*(激光杂志), 2007, 28(3): 1
 - 35 CHEN Wen-ju(陈文驹), TANG Guo-qing(汤国庆), YAO Jian-zhong(姚建忠), *et al* Study on Raman spectra of tumour tissue DNA damaged by photosensitizer CPD4(光敏剂 CPD4对肿瘤组织DNA损伤的拉曼光谱研究). *Spectrosc Spectral Anal*(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1072
 - 36 Beattie JR, Enwick M, Aguire C, Iaragh G, Ildhrst Sarah, *et al* The use of Raman microscopy to determine and localize vitamin E in biological samples *FASEB J*, 2007, 21: 766
 - 37 Bernhard Schrader, Hartwig Schulz Exploring new sources of raw material *Raman Spectrosc Spectral Anal*, 2000, 2: 178
 - 38 Ivo P. Torres Filho, James T. Emer, Roland N. Pittman, *et al* Measurement of hemoglobin oxygen saturation using Raman microspectroscopy and 532-nm excitation *J Appl Physiol*, 2008, 104: 1809
 - 39 Solid State spectroscopy(固体光谱学). Hefei(合肥): Science and Technology of China Press(中国科学技术大学出版社), 2003, 5
 - 40 QIU Yu(邱宇), LEI Zhen-kun(雷振坤), KANG Yi-lan(亢一澜), *et al* Micro-Raman spectroscopy and its application to measure residual stress in micro-structure(微拉曼光谱技术及其在微结构残余应力检测中的应用). *J Mechanical Strength*(机械强度), 2004, 4: 389
 - 41 Hiroyuki Kagi, Satoshi Fukura Infrared and Raman spectroscopic observations of Central African carbonado and implications for its origin *Eur J Mineral*, 2008, 20: 387
 - 42 Hiroyuki Kagi, Shuichi Sato, Tasuku Akagi *et al* Generation history of carbonado inferred from photoluminescence spectra, cathodoluminescence imaging and carbon-isotopic composition *Am Mineral*, 2007, 92: 217
 - 43 Yoshihide Ogasawara Microdiamonds in Ultrahigh-Pressure Metamorphic Rocks *Elements*, 2005, 1: 91
 - 44 Mizukan i T, Wallis S, Enami M, *et al* Forearc diamond from Japan *Geology*, 2008, 36: 219
 - 45 Wolf Uwe Reinold Revolutions in the earth sciences continental drift impact and other catastrophes *South African J Geology*, 2007, 110: 1
 - 46 WANG Yu-fang(王玉芳), CAO Xue-wei(曹学伟), LAN Guo-xiang(蓝国祥). Research developments of Raman spectroscopy scattering of carbon nanotubes(碳纳米管晶格振动模及拉曼光谱的研究进展). *Spectrosc Spectral Anal*(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 180
 - 47 NONG Yan(龚炎), WANG Wen-qing(王文清). Raman Scattering Study of DL Alanine(DL-丙氨酸晶体粉末的拉曼光谱研究). *Spectrosc Spectral Anal*(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 90
 - 48 CHANG Ying-fei(常鹰飞), ZHAO Yan-ling(赵艳玲), ZHAO Min(赵岷), *et al* Theoretical study of molecular structure and Raman spectra for lower dimonoids(小金刚烷分子结构和拉曼光谱的理论研究). *Acta Chem Sin*(化学学报), 2004, 62(19): 1867
 - 49 LI Zhong-hong(李忠红), WANG Yu(王玉), YANG Yu(杨玉), *et al* Study on crystal forms of tegaserod maleate(马来酸替加色罗的晶型研究). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志), 2005, 25(11): 1346

(本文于 2008 年 10 月 16 日收到)