

用于远程探测的空间外差拉曼光谱技术研究

胡广骁^{1, 2, 3}, 熊伟^{1, 2, 3*}, 罗海燕^{1, 3}, 施海亮^{1, 3}, 李志伟^{1, 3}, 沈静^{1, 2, 3}, 方雪静^{1, 2, 3}

1. 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光机所, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026
3. 中国科学院通用光学定标与表征技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 空间外差拉曼光谱技术是一种新型拉曼光谱探测技术, 具有光通量大、高分辨率、无移动部件等技术优势, 非常适用于行星探测任务中, 对行星表面的矿物及有机物进行分析, 探寻可能存在的生命标志物。作者将这一技术运用于远程拉曼光谱探测中, 对远程空间外差拉曼光谱仪的光谱分辨率、光谱范围及信噪比等主要特性进行了分析与实验验证。文章对远程空间外差拉曼光谱探测的基本原理进行了简述, 设计搭建了一套实验平台, 并进行了定标, 验证了其性能参数。在此基础上, 获取了10 m处部分无机固体样品、有机样品及天然矿物的拉曼散射信号, 对系统信噪比进行了估计。由于装调精度不高、光学器件缺陷等原因, 系统远非理想。但测试结果表明, 对于大部分样品的主要拉曼散射峰, 系统信噪比优于5, 基本可以满足清楚分辨典型拉曼谱峰的要求, 依然可以证明这一技术的可行性。空间外差拉曼光谱技术可以弥补色散型光栅光谱仪与傅里叶变换型光栅光谱仪的主要技术缺陷, 在行星表面物质探测与分析领域具有较大的应用前景。作者对于这一技术的研究一定程度上证明了空间外差拉曼光谱技术在远程探测方面的潜力, 可为远程空间外差拉曼光谱仪的工程实现提供参考。

关键词 空间外差拉曼光谱技术; 远程探测; 高光谱; 干涉; 傅里叶变换

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2016)12-3951-07

引言

拉曼光谱技术是一种非弹性光散射技术, 由 C. V. Raman 于 1928 年首先提出^[1]。拉曼光谱具有信息丰富、拉曼频移与入射光频率无关、分析效率高及无损伤探测等特点, 已经广泛应用于包括化学^[2]、物理^[3]、生物^[4]、医药^[5-6]、地质^[7-8]等领域。

当利用拉曼光谱仪实现对较远处(十几厘米至几百米量级)的目标进行探测时, 即为远程拉曼光谱探测技术。由于其在固体与液体目标, 尤其是矿物与有机质分析方面的独特能力, 使得这一技术非常适用于行星表面探测等任务中^[9-10]。

目前, 可应用于远程探测的拉曼光谱系统主要基于色散型光栅光谱仪, 此类光谱仪具有无运动部件、分辨率高、可配合门控法应用于背景光环境下等优点。但是, 在要求光谱

分辨率较高的情况下, 其需要较窄的入射狭缝, 限制了系统的光通量, 进而影响了探测灵敏度。其他现有的拉曼光谱技术虽也有应用于远程探测的, 但局限性较强, 如傅里叶变换拉曼光谱仪, 由于其存在移动部件, 无法配合脉冲激光器与门控探测器实现强环境光条件下的探测。

空间外差光谱技术是 20 世纪 90 年代快速发展起来的一种新型光谱分析技术, 它综合了光栅及无动镜干涉技术于一体, 同时具有了干涉仪的高通量和光栅空间衍射特点^[11], 在一确定的中心波长范围内(如光栅闪耀波长), 可以获得极高的光谱分辨率。Nathaniel R Gomer 等提出可以将这一技术运用于拉曼光谱探测中, 用于行星表面的矿物分析及生命标志物的探寻^[12-13]。

本文基于这一新型静态干涉型拉曼光谱探测技术, 利用 532 nm 连续激光器与口径 127 mm 望远镜, 进行了远程目标探测的研究, 并获取了部分天然矿物的实测拉曼光谱, 证明了 SHRS 这一技术在远程拉曼光谱探测方面的可行性。

收稿日期: 2015-08-27, 修订日期: 2015-12-11

基金项目: 中国科学院创新基金项目(CXJJ-16Q136)资助

作者简介: 胡广骁, 1990 年生, 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光机所硕士研究生

e-mail: huguangxiao@mail.hfut.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: frank@aiofm.ac.cn

1 远程 SHRS 原理部分

1.1 探测基本原理

图 1 是远程 SHRS 的建模简图。由激光器发出的激光经扩束器聚焦在被测样本上。由样本发出的拉曼散射光、瑞利散射光及某些物质可能具有的荧光经望远镜收集，到达分束器。望远镜收集的光经 50/50 分束器后均分为两束，分别到达两个光栅，经光栅衍射后重新汇聚于分束器，透过滤光片组，滤除瑞利散射光及部分荧光，经成像系统到达探测器上，形成干涉条纹。假设目标处发出的拉曼散射信号为 $R(\sigma)$ ， σ_0 为 Littrow 波数， θ 为 Littrow 角，沿光栅衍射方向（即 x 方向）的干涉信号可由式(1)给出，空间频率由式(2)给出^[11]。

$$I(x) = \int_0^\infty R(\sigma) (1 + \cos[2\pi(4(\sigma - \sigma_0)x \tan\theta)]) d\sigma \quad (1)$$

$$f_x = 4(\sigma - \sigma_0) \tan\theta_L \quad (2)$$

对式(1)进行一维傅里叶变换之后，即可得到目标散射出的拉曼光谱信号。

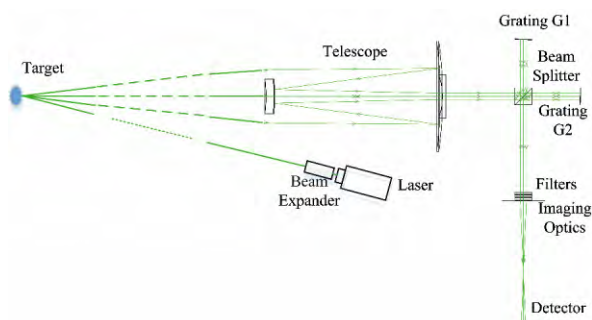


图 1 远程 SHRS 建模简图

Fig 1 Modulated diagram of the standoff SHRS

系统的分辨本领与光谱分辨率分别由式(3)与式(4)给出

$$R = 2GW \quad (3)$$

$$\delta\sigma = \frac{\sigma_0}{R} \quad (4)$$

式中 G 为光栅刻线密度， W 为被照亮的光栅宽度。

光谱范围由式(5)给出

$$\Delta\sigma = \frac{N\delta\sigma}{2} \quad (5)$$

式中， N 为探测器光谱维的像元数。

1.2 定标基本理论

系统的实际性能参数可由式(6)——式(10)进行估计^[14]。

$$\sigma_0 = \frac{F_2\sigma_1 - F_1\sigma_2}{F_2 - F_1} \quad (6)$$

式(6)中， σ_0 为实际 Littrow 波数， σ_1 与 σ_2 为已知定标光源的已知波数， F_1 与 F_2 为 σ_1 与 σ_2 对应的实测条纹数，可以由干涉图的快速傅里叶变换获取。

$$\theta = \arcsin\left(\frac{G}{2\sigma_0}\right) \quad (7)$$

式(7)中， θ 为 Littrow 角， G 为光栅刻线密度。

$$W = \frac{F_1}{4(\sigma_0 - \sigma_1) \tan\theta_L} \quad (8)$$

式(8)中， W 为成像在探测器上的干涉图宽度。

$$\delta\sigma = \frac{\sigma_0}{R} = \frac{\sigma_0}{2GW} \quad (9)$$

式(9)中， $\delta\sigma$ 为实际光谱间隔， R 为实际光谱分辨本领。

$$\sigma(F) = \sigma_0 \left(1 - \frac{F}{2GW}\right) \quad (10)$$

式(10)中， F 为某一实测条纹数， $\sigma(F)$ 为对应某 F 的波数。根据式(10)，我们可以知道波数与实测条纹数之间为线性函数关系。

2 实验部分

2.1 主要器件及参数选取

实验中用到的主要器件其参数见表 1，实际光路见图 2。一个 10× 的激光扩束器(长春镭仕光电科技)用于将激光光斑聚焦在目标上。口径 127 mm 的 Maksutov-Cassegrain (Meade ETX-125) 望远镜用于收集并准直散射光。两个光栅 (Edmund Optics # 64-402) 的有效利用刻划面积均为 14 mm × 14 mm。探测器 (Andor CCD, iKon-M) 的有效利用像元数为 800 × 800。激光器 (长春镭仕光电科技) 工作于 0 ~ 318 mW。

表 1 实验平台中使用的主要器件及其参数

Table 1 The key parameters of the components used in the experimental breadboard

Components	Parameters	Values
Laser	Wavelength	532 nm, CW
	Spectral linewidth	<0.1
	Beam diameter	~1(1/e ² , mm)
	Beam divergence	<1.5 (full angle, mrad)
Gratings	Groove density	150 groove · mm ⁻¹
	Ruled area	25 mm × 25 mm
Beam splitter	Size	25 mm × 25 mm × 25 mm
CCD	Pixel numbers	1 024 × 1 024
	Pixel size	13 μm × 13 μm
Collimation lens	Diameter	50 mm
	Focal length	75 mm
Imaging lens	Diameter	62 mm
	Focal length	105 mm

在实验中，目标置于距望远镜 10 m 处。532 nm 长通边缘截止滤光片 (Semrock LP03-532RE-25) 用于滤除瑞利散射光、激光、反斯托克斯频移带及波长短于 532 nm 的背景光。575 nm 短通滤光片 (Edmund Optics # 84-709) 用于滤除波长长于 532 nm 的背景光及荧光。探测器制冷温度设定为 -50 °C，实验室温度约为 23 ~ 25 °C。为了减少环境光的干扰，关闭所有照明光源。

若将系统基频波长设定为 532 nm，根据以上参数可知系统的理论光谱分辨率为 4.4 cm⁻¹，可以探测到的最大拉曼频移为 1 760 cm⁻¹。考虑到滤光片组的过渡宽度，实际可探测到的拉曼频移范围为 63 ~ 1 308 cm⁻¹。当目标的拉曼散射

较弱时, 另一片 532 nm 陷波滤光片 (Semrock NF-01-532U-25) 用于滤除较强的后向瑞利散射光。需要指出的是, 如果需要更高的光谱分辨率, 只需使用更高刻线密度的光栅即可。

2.2 定标结果

为了确定实验平台的光谱分辨率及光谱范围, 利用低压汞灯作为定标光源。图 3 分别是: (a) 实测的低压汞灯谱线的原始干涉图 (10 m 外), (b) 平场校正后干涉图, (c) 单行干涉条纹 (第 400 行) 以及 (d) 复原光谱 (65 536 点充零, 800 行平均)。

由定标方程式 (6) 一 (10) 可知, 实际基频波数为 $18\,810\text{ cm}^{-1}$ (531.6 nm), 光谱间隔为 4.3 cm^{-1} , 光谱范围为 $1\,720\text{ cm}^{-1}$, 均接近于理论值。需要指出的是 546.075 nm 处谱线的全峰半宽值为 5.9 cm^{-1} , 这一值可近似作为系统的实际光谱分辨率, 比理论值稍大。引起复原谱线展宽的主要原因在于光栅的非均匀照明。当望远镜焦点调节为无穷远时, 对于较近目标的观测, 望远镜的次镜会遮挡部分光线, 造成干涉图中央区域的强度值低于边缘区域。虽然经平场校

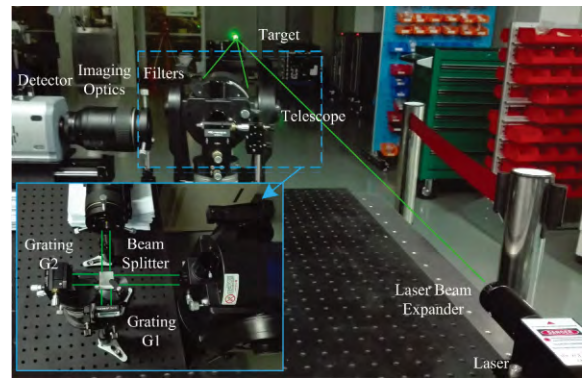


图 2 实验平台实际布局

Fig 2 The layout of the experimental breadboard

正后去除了部分非均匀性, 但依然会在理想干涉图上叠加一个包络函数 [图 3(c) 中虚线所示], 造成复原谱线的展宽。另外, 所使用汞灯工作时温度较高, 也会造成发射线一定程度的展宽, 影响定标结果的准确性。虽然如此, 实际的光谱分

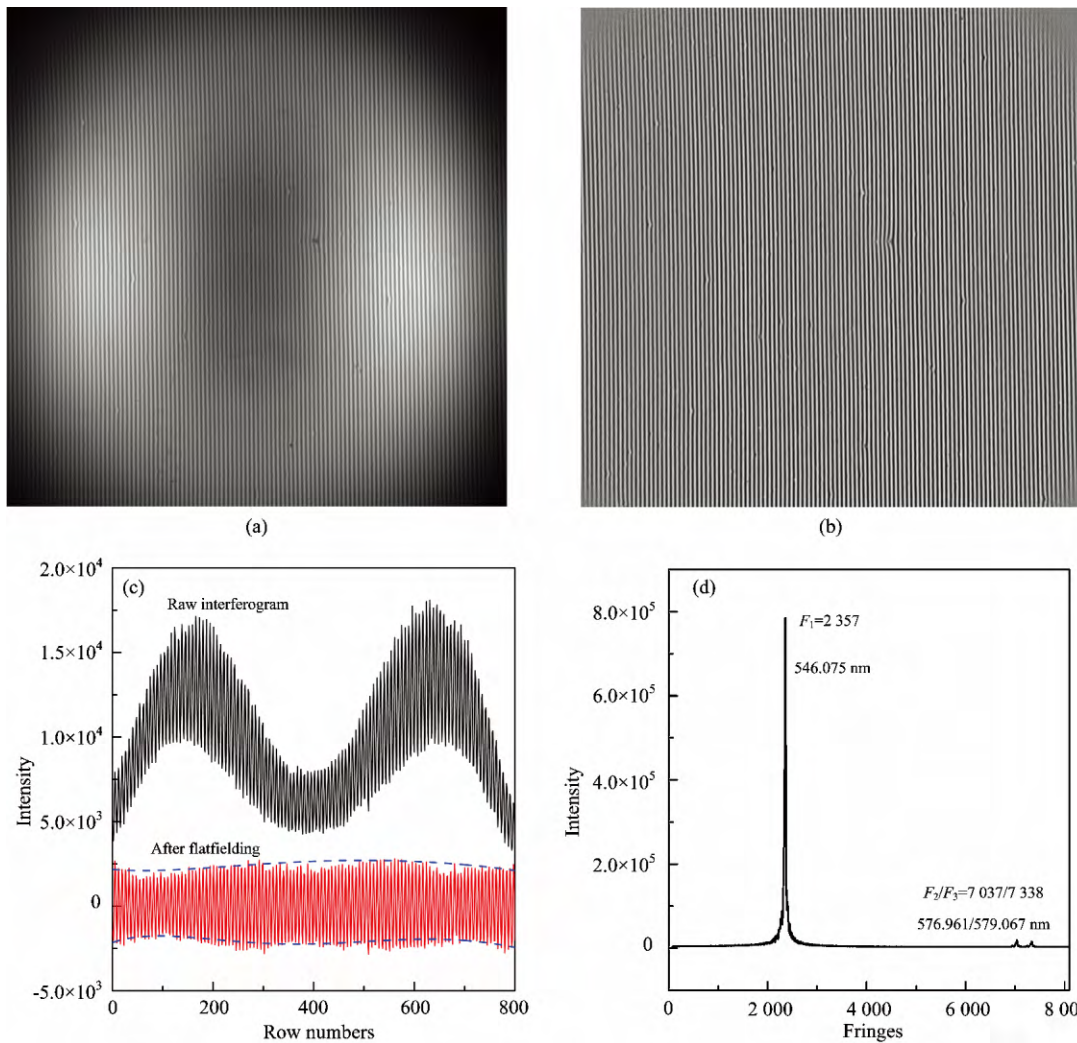


图 3 (a) 低压汞灯原始干涉图; (b) 平场后干涉图; (c) 原始单行干涉条纹及平场后干涉条纹; (d) 复原光谱

Fig 3 (a) The raw interferogram of low pressure mercury lamp; (b) The interferogram after flatfielding; (c) Cross-sections of the raw interferogram and the interferogram after flatfielding; (d) The recovered spectrum of mercury lines

分辨率依然可以满足实验验证的目的,在实际工程实践中,可通过更高的装调精度改善系统的光谱分辨率,使用更稳定的定标光源减小定标误差。

3 结果与讨论

图 4 为硝酸铵(NH_4NO_3)的远程实测结果,其中图 4(a)

为激光功率 196 mW,积分时间 30 s 时测得的原始干涉图,图 4(b)为平场后干涉图,图 4(c)为不同积分时间,不同激发功率时所测得的拉曼光谱。虽受限于实验室空间,目标距离望远镜距离仅为 10 m,但已经可以证明远程空间外差拉曼光谱探测技术的可行性。目标处的激光光斑直径约为 12 mm,因而 51, 196 及 318 mW 对应的平均功率密度分别为 45.1, 173.3 及 281.2 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

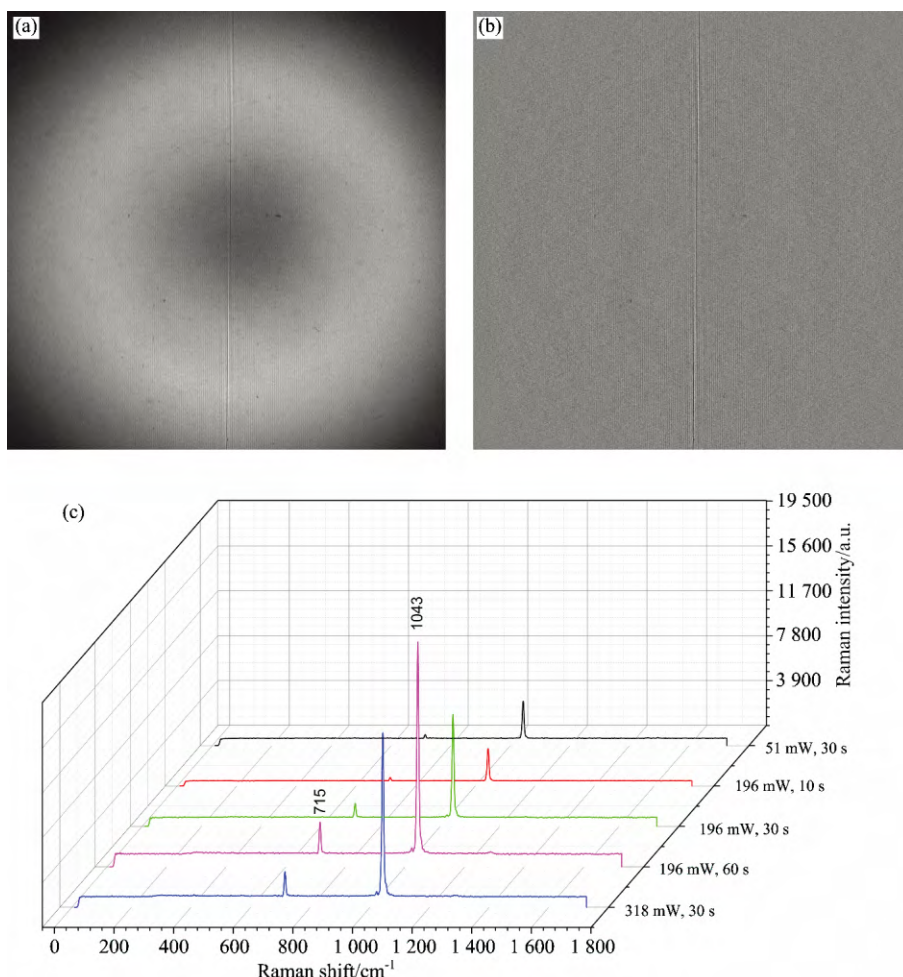


图 4 (a)10 m 处 NH_4NO_3 实测原始干涉图,激光功率 196 mW,积分时间 30 s; (b)平场后干涉图; (c)不同激光功率,不同积分时间所测得的 NH_4NO_3 拉曼光谱分布

Fig 4 (a) The raw interferogram for NH_4NO_3 at a distance of 10 m, the laser power is 196 mW, the integration is 30 s; (b) The interferogram after flatfielding; (c) The Raman spectra of NH_4NO_3 at different laser powers or integration times

从上述结果看出,当激发功率低至 51 mW 时,依然能够清楚的分辨出硝酸铵的 715 与 1043 cm^{-1} 拉曼散射峰。以 100~600 和 1200~1600 cm^{-1} 无拉曼峰值区的平均值作为基线平均值,拉曼散射峰值减去基线平均值为信号估计值 S ,以这一光谱区间的最大值减去最小值为噪声估计值 N ,上述五条谱线中 715 cm^{-1} 对应的信噪比 S/N 分别为 2.9, 5.0, 10.2, 10.6 及 10.4; 1043 cm^{-1} 对应的信噪比分别为 30.1, 49.9, 75.5, 72.0 及 69.6。化学分析中,若想精确分辨出谱峰,一般要求信噪比优于 5^[15]。从硝酸铵信噪比的估计值可以看出,此系统基本满足要求。

图 5 (a) 为测得的硫酸钾 (K_2SO_4)、石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、碳酸钙 (CaCO_3) 及石英砂 (SiO_2) 等无机固体样品的拉曼光谱分布。实验中激发功率为 318 mW,积分时间 60 s (单幅干涉图积分时间 10 s, 6 幅叠加)。从实验结果中可以清楚的分辨出各物质较强的拉曼散射峰,但是较弱的拉曼散射峰受噪声影响较大。如石膏样品,可以清楚的分辨出 1007 cm^{-1} 拉曼散射峰,但 414, 493 及 1136 cm^{-1} 过于微弱,几乎被噪声淹没。经计算,各样品主要拉曼散射峰的信噪比列于表 2。从表 2 可以看出,对于无机固体样品主要的拉曼散射峰,可以达到信噪比的要求。

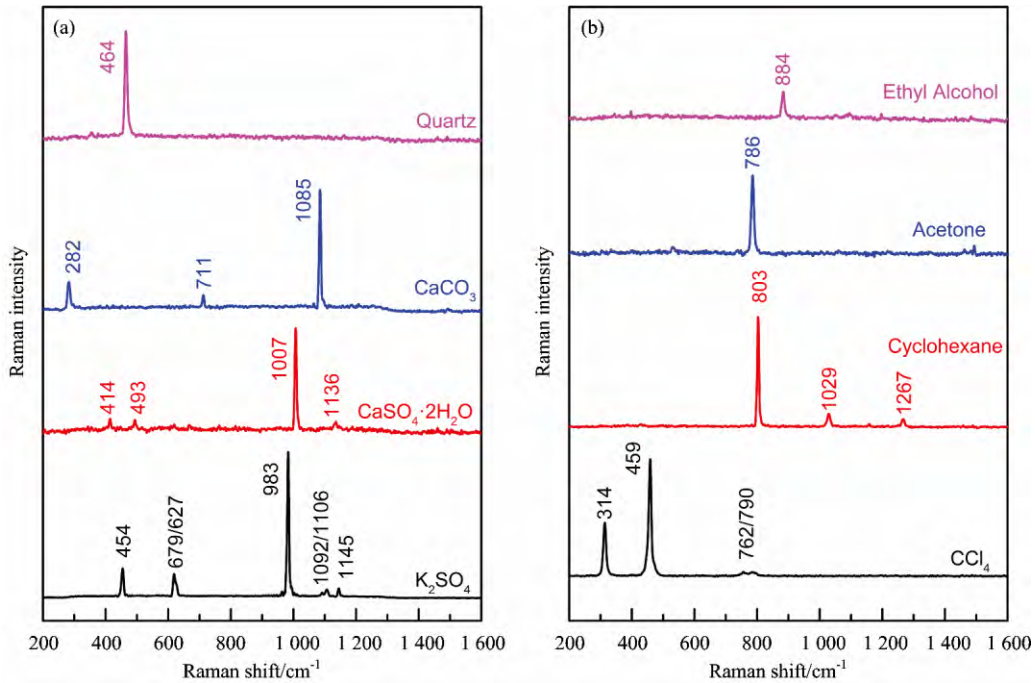


图 5 (a)无机固体样品拉曼光谱; (b)有机液体拉曼光谱

Fig 5 (a) Raman spectra of inorganic solids; (b) Raman spectra of organic liquids

表 2 无机固体样品拉曼光谱信噪比估计值

Table 2 The estimated SNR of the spectra for inorganic solids

Samples	Raman shift/cm ⁻¹	SNR
K ₂ SO ₄	454	31.0
	679	24.1
	983	159.1
CaSO ₄ ·2H ₂ O	414	1.8
	493	1.7
CaCO ₃	1 007	16
	282	6.6
	711	3.0
Quartz	1 085	30.6
	464	16.6

图 5(b)为测得四氯化碳(CCl₄)、环己烷、丙酮及无水酒精等有机液体样品的拉曼光谱分布。实验中激发功率为 318 mW, 积分时间 60 s(单幅干涉图积分时间 10 s, 6 幅叠加)。从结果可以看出, 对于四氯化碳、环己烷等拉曼散射信号较强的物质, 系统具有较好的探测灵敏度, 但是对于丙酮、乙醇等拉曼散射相对较弱的物质, 仅能分出其较强的拉曼散射峰。经计算, 各样品主要拉曼散射峰对应的信噪比列于表 3。从表 3 可以看出, 对于部分有机液体样品较强的拉曼散射峰, 可以达到信噪比的要求, 但是对于一些拉曼散射较弱的样品, 此系统依然存在改善的空间。

总体而言, 有机物的探测难度要稍大于无机物, 对系统的要求更高。

为了测试系统对天然物质的探测能力, 对一些天然物质

进行了探测实验。

表 3 有机液体样品拉曼光谱信噪比估计值

Table 3 The estimated SNR of the spectra for organic liquids

Samples	Raman shift/cm ⁻¹	SNR
CCl ₄	314	38.6
	459	85.3
Cyclohexane	803	28.8
	1 029	3.3
Acetone	1 267	1.9
	786	11.7
Ethyl Alcohol	884	5

图 6 为测得的某含碳酸钙的天然石块的拉曼光谱分布。实验中激发功率为 318 mW, 积分时间为 60 s(单幅干涉图积分时间 10 s, 6 幅叠加)。在实验中, 选取石块的两个采样点, 采样点 1 位于白色区域, 碳酸钙含量相对较高; 采样点 2 位于白青相间的区域, 碳酸钙含量中等; 采样点 3 位于青色区域, 碳酸钙含量相对较低。从光谱中可以看出, 对于含量较高的区域, 可以清晰的分辨出碳酸钙的三个拉曼散射峰, 对于中等区域, 仅可分辨出较强的拉曼散射峰, 对于含量较低的区域, 没有探测到任何峰值。对于采样点 1, 三个峰值对应的信噪比分别为: 2.1, 1.4, 13.6; 对于采样点 2, 1 085 cm⁻¹对应的信噪比为 5.1。

图 7 为测得的某些含石英的天然石块的拉曼光谱分布, 实验中激发功率为 318 mW, 积分时间为 60 s(单幅干涉图积分时间 10 s, 6 幅叠加)。虽然三种石头的外观相差较大, 但

都探测到了石英的 464 cm^{-1} 拉曼散射峰。从图中还可以看出，光谱中存在较强的荧光背景，可能是由石块表面的杂质引起的。三个样品 464 cm^{-1} 拉曼散射峰的信噪比分别为：

1. 2, 3. 6, 3. 8, 较强的荧光干扰可能为信噪比较低的主要原因之一。

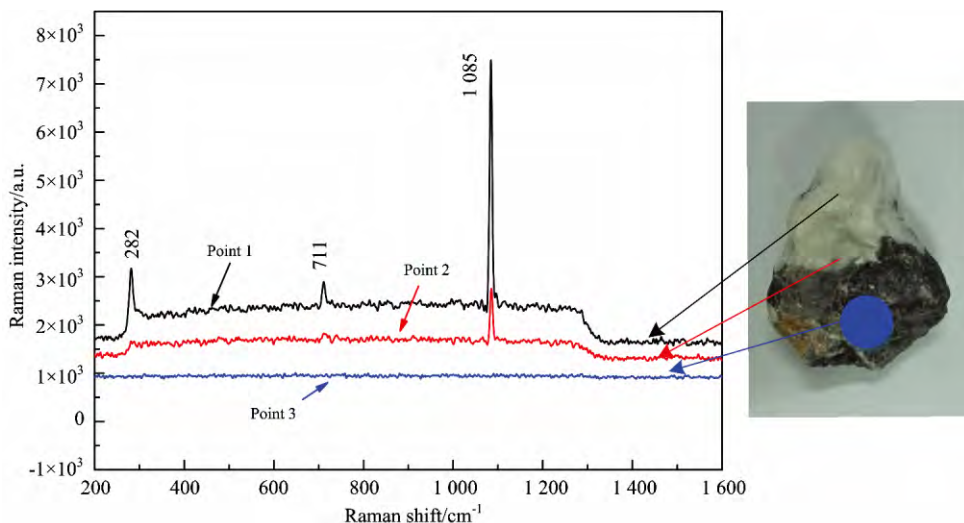


图 6 某含碳酸钙天然石块拉曼光谱分布

Fig 6 The spectra of a rock containing calcium carbonate

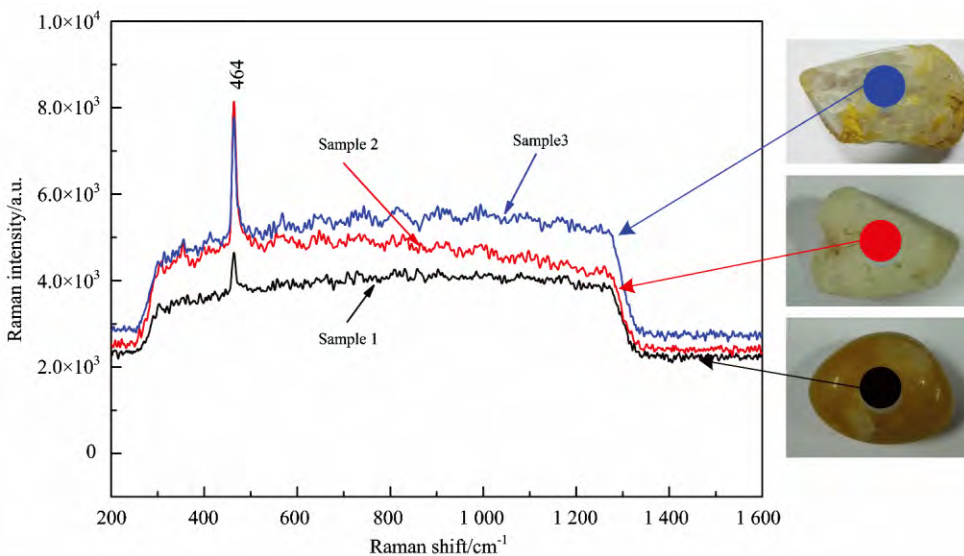


图 7 某些含石英的天然石块的拉曼光谱分布

Fig 7 The spectra of some stones containing quartz

通过以上结果可以看出，对于天然矿物，其构成成分更为复杂，包含的强荧光类物质可能较多，会影响系统的探测灵敏度。在后续的研究中计划利用门控探测法来消除荧光的干扰，但并不是本文所要阐述的重点，故未予展开。

4 结 论

空间外差拉曼光谱技术相比于传统拉曼光谱技术，由于

其较大的光通量，更加适用于远程目标的物质构成探测与分析，并同时保持较高的光谱分辨率。本文通过设计并搭建实验平台，实现了 10 m 处目标的探测，证明了远程 SHRS 技术在部分无机固体样品、有机液体样品及天然矿物方面的探测能力。由于器件缺陷、调整精度、荧光干扰等原因，使得系统远非理想，部分测试结果信噪比较低，但大部分的测试结果基本可以满足要求，可以在一定程度上证明 SHRS 这一技术在远程探测方面的应用潜力。

References

- [1] Raman C V. *Nature*, 1928, 121: 69.
- [2] Cull E C, Gehm M E, Guenther B D, et al. *Proc. of SPIE*, 2005, 5994(5994H): 1.
- [3] Somekawa T, Takeuchi T, Yamanaka C, et al. *Proc. of SPIE*, 2014, 9240(9240J): 1.
- [4] Moor K, Hashimoto H K, Sawa M, et al. *Proc. of SPIE*, 2013, 8587(85871X): 1.
- [5] France C A, Thomas D B, Doney C R, et al. *J. Archaeol. Sci.*, 2014, 42(2014): 346.
- [6] Wang H, Boraey M A, Williams L, et al. *Int. J. Pharmaceut.*, 2014, 469(2014): 197.
- [7] Stopar J D, Lucey P G, Sharma S K, et al. *Spectrochim. Acta A*, 2005, 61: 2315.
- [8] Misra A K, Sharma S K, Chio C H, et al. *Spectrochim. Acta A*, 2005, 61: 2281.
- [9] Sharma S K, Lucey P G, Ghosh M, et al. *Spectrochim. Acta A*, 2003, 59: 2391.
- [10] Sharma S K, Angel S M, Ghosh M, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2002, 56(6): 699.
- [11] Harlander J M. *Spatial Heterodyne Spectroscopy: Interference Performance at any Wavelength without Scanning*. PhD Thesis, University of Wisconsin-Madison, 1991.
- [12] Gomer N R, Gorden C M, Lucey P, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2011, 65(8): 849.
- [13] Gomer N R. *The Development of Spatial Heterodyne Spectrometer for Raman Spectroscopy*. PhD Thesis, University of South Carolina, 2012.
- [14] Englert C R, Owrutsky J C, Harlander J M. *Naval Research Laboratory*, 2005, NRL/MR/7640-05-8926.
- [15] Foster M, Storey J, Stockwell P, et al. *Opt. Express*, 2015, 23(3): 3027.

The Research of Spatial Heterodyne Raman Spectroscopy with Standoff Detection

HU Guang-xiao^{1, 2, 3}, XIONG Wei^{1, 2, 3*}, LUO Hai-yan^{1, 3}, SHI Hai-liang^{1, 3}, LI Zhi-wei^{1, 3}, SHEN Jing^{1, 2, 3}, FANG Xue-jing^{1, 2, 3}

1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
3. Key Laboratory of Optical Calibration and Characterization of Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract Spatial heterodyne Raman spectroscopy (SHRS) is a new type of Raman spectroscopic detection technique with characteristics of high optical throughput, high spectral resolution, and no moving parts. SHRS is very suitable for the planetary exploration missions, which can be used to the analysis of minerals and find the biomarkers maybe exist on the surface of planetary. The authors have applied the technique to the standoff Raman spectroscopic detection, analyzed the main characteristics, including spectral resolution, bandpass and signal to noise (SNR), of standoff SHRS and proved it through experiments. The basic theory of standoff SHRS has been described briefly while a breadboard has been designed, built and calibrated. On the basis, the Raman spectra of some inorganic solids, organic liquids and some natural minerals have been achieved at a distance of 10 m, the SNR of the breadboard has been estimated. Due to the poor adjustment and the defects of the optical elements, the breadboard is far away from an ideal system. But the results show that the SNR is better than 5 for most of the main Raman peaks of the samples, which can meet the basic requirement of clear positive detection of typical Raman peaks and the feasibility of standoff SHRS has been proved. SHRS can overcome the main defects of dispersive grating Raman spectrometers and Fourier transform Raman spectrometers and it has a great application prospect on the detection and analysis of the planetary surface. The work of the authors can prove the potentiality of SHRS on standoff detection and can provide reference for the engineering realization of standoff SHRS.

Keywords Spatial heterodyne Raman spectroscopy; Standoff detection; High spectral resolution; Interference; Fourier transform

* Corresponding author

(Received Aug. 27, 2015; accepted Dec. 11, 2015)