

拼接光栅型宽波段高分辨率空间外差拉曼光谱仪器 对背向散射拉曼光谱的探测

邱俊^{1,2}, 齐向东^{1*}, 李晓天¹

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了满足微弱背向拉曼光谱信号的高分辨率、宽波段探测, 设计并搭建了一台光栅拼接型的宽波段高分辨率空间外差拉曼光谱仪 MGSHERS 实验平台, 对仪器的视场展宽, 进行了光谱定标, 完成了对拉曼样品的宽波段背向散射拉曼探测. 该系统的实际光谱分辨率为 3.37 cm^{-1} , 总的光谱探测范围为 5841 cm^{-1} , 实验结果证实该技术对于高通量、宽波段、高分辨的拉曼光谱测量展现出极好的应用潜能.

关键词: 拉曼与光学光谱; 激光应用; 光学仪器与设备; 干涉仪

中图分类号: O43 文献标识码: A

Backscattering Raman measurements using a broadband and high-resolution mosaic grating spatial heterodyne Raman spectrometer

QIU Jun^{1,2}, QI Xiang-Dong^{1*}, LI Xiao-Tian¹

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In this paper, a field-widened Mosaic Grating Spatial Heterodyne Raman Spectrometer (MGSHERS) breadboard was built and described. The calibration procedure is performed, and some broadband backscattering Raman experimental results are given and discussed. It demonstrates that the proposed SHRS technique has good performance for high throughput, high-resolution and broadband backscattering Raman measurements.

Key words: Raman and optical spectroscopy, laser applications, optical instruments and equipment, interferometers

PACS: 74. 25. nd, 42. 62. -b, 07. 60. -j, 07. 60. Ly

引言

拉曼光谱是一种非弹性的散射光谱, 当入射光与物质的分子相互作用时, 分子同分子进行非弹性碰撞产生光散射效应. 通过研究非弹性散射信号来区分和识别不同的物质结构, 已成为化学物质鉴别的一种有效的工具和手段. 由于拉曼光谱技术具有

快速、无损伤、无需样品制备、检测灵敏度高等特点, 因此被广泛应用于物理^[1]、材料^[2-3]、化学^[4]、医学^[5]、地质学^[6]、半导体^[7]等多个领域中.

空间外差光谱仪是一种新型空间调制型干涉光谱仪, 在传统迈克尔逊干涉仪的基础上, 用衍射光栅代替两臂的平面反射镜, 将空间衍射特点和傅

收稿日期: 2019-02-18, 修回日期: 2019-09-10

Received date: 2019-02-18, Revised date: 2019-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(61505204, 61975255), 国家重大科学仪器设备开发专项项目(2014YQ12035102, 20190302047GX), 吉林省科学与技术研发项目(20170520167JH)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61505204, 61975255), National Major Scientific Instrument and Equipment Development Projects (2014YQ12035102), Jilin Province Science & Technology Development Program Project in China (20170520167JH)

作者简介(Biography): 邱俊(1991-), 男, 湖北武汉人, 博士研究生, 主要研究领域为空间外差拉曼光谱技术. E-mail: jun_chiu@163.com

*通讯作者(Corresponding author): E-mail: chinagrating@263.net

里叶光谱仪的高通量相结合,使得空间外差光谱仪具有体积小重量轻、无运动元件、可视场展宽、在一定中心波长范围内具有高分辨率等优点.这些特性使得空间外差光谱仪特别适合于拉曼光谱的探测,包括气体管道中的液体探测、药片、橄榄石和长石等矿物的探测,以及在可见、紫外和深紫外波段的远程拉曼光谱探测等.

在探测器水平方向的像元数一定时,传统的空间外差拉曼光谱仪的光谱探测范围与光谱分辨率是一对相互制约关系的变量.当满足宽光谱范围探测时,光谱分辨率就会相应降低;当仪器具有了高光谱分辨率,探测的光谱范围相应就会变窄.而随着用户和科研工作者对拉曼检测的指标提出了更高的要求,具体表现为拉曼光谱仪必须同时具备高分辨率和宽光谱的探测能力以满足拉曼光谱宽波段高分辨率探测的需求.

在本文中,介绍了一种用于背向散射拉曼光谱探测的拼接光栅型空间外差拉曼光谱技术,并进行了多种拉曼样品的探测.与以往用该仪器装置进行透射拉曼光谱探测不同,本次实验用挡光板将投射拉曼光路进行遮挡,只让背向散射拉曼光进入仪器中^[12].背向散射光路的优点为对不具备透光能力的被测对象也可以实现拉曼光谱的测量,可用于样品的原位测量.在实验中,将130 gr/mm和150 gr/mm两个不同刻线的光栅拼接成一块光栅,用来代替传统空间外差拉曼光谱仪干涉臂中的衍射光栅.相当于两个可具有同样光谱分辨率但是具有不同光谱探测范围的子空间外差拉曼光谱仪组成的一个整体的光谱仪.由于每个子光谱仪具有不同拉曼光谱探测范围,整体的空间外差拉曼光谱仪所具有的光谱探测范围也因此得到了扩展.仪器的背向散射拉曼光谱探测与课题组以往的透射拉曼光谱探测实验^[12]同步交叉进行,因此二者的标定后结果相同,可得到视场展宽的拼接光栅型光谱仪系统的光谱分辨率和光谱探测范围等与理论设计相符合的仪器参数结果.在拉曼光谱实验中,采用背向散射拉曼光学结构以用来收集背向散射拉曼信号,并进行了宽波段背向散射拉曼光谱探测的研究.

1 基本原理

如图1(a)所示,当激光经过渐变滤波片和激光线滤波片后,会由平面反射镜反射后到达二向分光镜.二向分光镜与入射的光线成45°,使得激光可以由二向分光镜反射后到达拉曼样品表面产生背向

散射的拉曼信号,背向散射的拉曼信号经过准直透镜准直通过二向分光镜.使用短通滤波片和长通滤波片对瑞利散射光进行过滤而让背向散射的拉曼信号通过.过滤的拉曼信号由分束棱镜2进行分束,分别到达各个干涉臂的拼接光栅.拼接光栅与光轴成利特罗角放置,处于利特罗波数的光被拼接光栅衍射后会平行于光轴出射.对于同一入射波前,经过拼接光栅衍射后会再次汇聚,在干涉后的出口处存在两个夹角为 ψ 的出射波前,经过成像系统达到探测器,形成干涉条纹.两个干涉臂的光栅方程如下:

$$\sigma(\sin\theta_L + \sin(\theta_L - \psi)) = mG_{1,2} \quad (1)$$

式(1)中 σ 为入射光波数, θ_L 为利特罗角, m 为光栅衍射级次, $G_{1,2}$ 为一个拼接光栅中两个不同刻线光栅(如图1(b)所示).在拼接型空间外差拉曼光谱仪系统中采用二维调制以分离复原光谱,拼接光栅中所包含的不同刻线光栅的使用级次为一级衍射级次.通过将两个干涉臂中的一个拼接光栅绕 x 轴旋转 $\varepsilon/2$,探测器在 x 方向(拼接光栅的衍射方向)上获得的二维干涉信号分布与光谱图的傅里叶变换关系为:

$$I(x,y) = \int_0^\infty B(\sigma) \{1 + \cos[2\pi(4(\sigma - \sigma_L)x \tan\theta_L + \sigma y \varepsilon)]\} d\sigma \quad (2)$$

式(2)中, $B(\sigma)$ 为与波数相关的入射光谱信号, σ_L 为入射光利特罗波数.对空间外差光谱仪所获取的二维干涉图进行二维傅里叶变换可获得入射光谱复原的图谱.

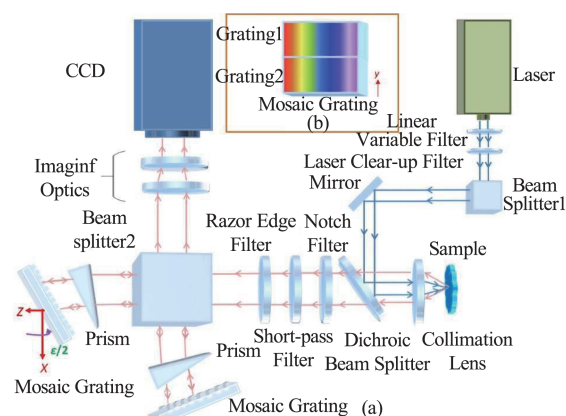


图1 (a) 背向散射拉曼光谱探测的拼接光栅型空间外差拉曼光谱仪系统,(b) 拼接光栅的定义

Fig. 1 (a) Mosaic grating spatial heterodyne Raman spectrometer for backscattering Raman measurements, and (b) definition of mosaic grating

拼接光栅型空间外差拉曼光谱仪的分辨能力由拼接光栅所决定:

$$R = \frac{\sigma}{\delta_\sigma} = 4W\sigma\sin\theta_L \quad , \quad (3)$$

式(3)中, δ_σ 为光谱分辨率, W 为干涉图在探测器上成像的宽度. 根据 Nyquist 采样定理, 如果探测器在 x 方向上具有 N 个像元数目, 那么拼接光栅型空间外差拉曼光谱仪中的单个光谱仪的光谱宽度 $\Delta\sigma$ 为:

$$\Delta\sigma = N\delta_\sigma \quad , \quad (4)$$

式(4)中, 当探测器像元一定的时候, 子空间外差拉曼光谱仪的光谱范围与分辨率仍然是一对相互制约关系的变量. 当拼接光栅中的单个光栅数量为 M 个, 并且相邻的两个子空间外差拉曼光谱仪的光谱区域即不分离也没有重叠时, 那么, 拼接光栅型空间外差拉曼光谱仪的总光谱范围可以扩展为:

$$\Delta\sigma = MN\delta_\sigma \quad . \quad (5)$$

从式(3)和(4)中可以得到光谱分辨率为 $1/4w*\sin(\sigma_L)$. 结合式(5), 拼接空间外差拉曼光谱的探测范围可以达到宽波段探测范围的需求, 同时能够保证探测光谱具有高分辨率的特点.

如图1(a)所示, 通过在两个干涉臂的光路中插入特定顶角和折射率的棱镜可以使光谱仪的视场得到展宽. 将棱镜放置在最小偏向角位置, 使得一级衍射的光经过光栅衍射后能够沿着入射光轨迹原路返回, 同时通过最小化与入射角相关的二次相位函数, 可获得空间外差拉曼光谱仪的最大视场^[8]:

$$2(n^2 - 1)\tan\gamma = n^2\tan\theta_L \quad , \quad (6)$$

式(6)中, n 为棱镜的折射率, $n*\sin(\alpha/2)=\sin(\gamma)$ 为棱镜的最小偏向角关系式, 其中 α 为棱镜的顶角. 当光栅利特罗角度为 2.302° 时, 棱镜折射率为 1.527, 通过计算可以得到棱镜的顶角为 2.661° .

1.1 定标基本理论

根据已知的标定光源, 经过定标后, 可以获得拼接型空间外差拉曼光谱仪的性能参数. 在标定实验中, 我们采用了汞灯作为标定光源, 根据两个已知光谱谱线对应的条纹数, 可以获得拼接型空间外差拉曼光谱仪的利特罗波长^[9]:

$$\lambda_L = \frac{f_2 - f_1}{(f_2/\lambda_1) - (f_1/\lambda_2)} \quad , \quad (7)$$

式(7)中, λ_L 为利特罗波长, λ_1 和 λ_2 为标定光源的两个已知谱线的波长, f_1 和 f_2 为已知两个谱线对应所得的条纹数. 结合光栅方程式(1), 光栅的利特罗角度

$\theta_{L1,2}$ 为:

$$\theta_{L1,2} = \arcsin\left(\frac{\lambda_L \times G_{1,2}}{2}\right) \quad , \quad (8)$$

式(8)中, $G_{1,2}$ 分别为拼接光栅中两个光栅的刻线密度.

$$W = \frac{f_1}{2(1/\lambda_L - 1/\lambda_1)\tan(\theta_L)} \quad , \quad (9)$$

式(9)中, W 为干涉图在探测器上成像的宽度. 当得到 W 后, 结合式(4)和(5), 可以得到探测的总的光谱范围.

2 实验

2.1 实验平台

本文基于现有产品的参数, 设计并搭建了一套宽波段空间高分辨拼接型空间外差拉曼光谱仪, 如图2所示, 实验平台的详细参数如表1所示. 两不同刻线 130 gr/mm 和 150 gr/mm 的光栅由长春光机所国家光栅制造与应用工程技术研究中心研制. 使用 Newport 公司的型号为 20BC17MB. 1 消偏振立方分光棱镜, 其大小为 30 mm×30 mm×30 mm. 两个视场展宽棱镜的顶角为 2.661° . 采用长春新产业公司的 532 nm 半导体激光器, 激光器的功率最大可以达到 400 mW 左右.

在背向散射拉曼的光路中, 在二向分光镜与拉曼样品之间有一个直径为 25 mm 的准直透镜, 其焦距大约为 30 mm. 在实验过程中, 拉曼样品放置在这个准直透镜的焦距附近, 由于激光激发会产生背向散射拉曼、瑞利散射、荧光等信号. 为了消除除拉曼信号外的杂光影响, 使用 Edmund 公司 84-714 型号的 700 nm 的短通滤波片对大于 700 nm 的荧光和杂散光进行过滤, 使用 532 nm 的陷波滤波片过滤掉 532 nm 激光信号. 实验所用的探测器为 Andor 公司 iKon-M 934 型号的 CCD, 其像元数为 1 024×1 024. 实验室环境温度在 20°C 左右, 探测器的工作制冷温度设定在 -60°C 以降低热噪声的影响. 同时为减少周围环境光的干扰, 需要关闭所有照明光源. 在定标过程中首先需要进行平场处理, 然后将 CCD 所探测到的条纹图样进行二维快速傅里叶变换, 再对所得到的傅里叶光谱进行相位矫正和小波阈值去噪. 两块光栅拼接时需要保证等高, 否则会影响零光程差的位置. 此外两块光栅进行拼接的刻线不平行会影响二维空间频率光谱峰距离中心光谱的位置, 可通过已知光源进行标定从而解决该问题. 为了矫正激光器波长不稳定性及消除外界环境导致的波长

漂移的影响,采用汞灯进行仪器光谱定标以后,对硫磺或四氯化碳等拉曼样品进行测量,从而确定拉曼样品已知峰的波数漂移量,并在后续的被测样品光谱还原中自动加入该波数漂移量,以解决波长漂移的问题,最终获得处理后的拉曼光谱^[10-12].

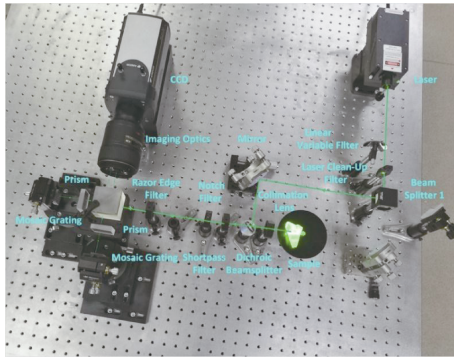


图2 宽波段拼接光栅型空间外差拉曼光谱仪系统
Fig. 2 Breadboard system of broadband mosaic grating spatial heterodyne Raman spectrometer

2.2 定标实验

如图3所示,经过数据处理后,汞灯的576.964 nm谱线产生了第844行的干涉条纹,579.588 nm谱线产生了第822行的干涉条纹,668.616 nm谱线产生了第161行的干涉条纹.根据式(7)和(8),可以得到利特罗波长为535.587 nm,对应的光栅利特罗角为 2.302° .光栅在CCD探测器上的成像宽度为21.98 mm,仪器的理论分辨率为 2.865 cm^{-1} .576.964 nm发射光谱的半高全宽约为 3.37 cm^{-1} .

3 背向散射拉曼光谱的探测

3.1 混合拉曼样品的探测

如图4为硫磺、二氧化钛和硫酸钾以及这三种拉曼样品混合物的拉曼光谱.实验所用的硫磺、二氧化钛和硫酸钾的混合质量之比大约为1:2:2.在硫磺样品中,硫单质的存在单元是8个原子闭环形成的锯齿形环状结构,也就是 S_8 环分子的结构.硫磺的拉曼光谱在 85 cm^{-1} 、 153 cm^{-1} 、 218 cm^{-1} 、 472 cm^{-1}

表1 实验平台所用元件的关键参数

Table 1 Key parameters of components used in the experimental breadboard

| 组件 (Components) | 参数 (Parameters) | 性能指标 (Performance index) |
|--|----------------------------|--|
| 激光器(Laser) | 波长 (Wavelength) | 532 nm, CW |
| | 光束直径 (Beam diameter) | $\sim 2.0(1/e, \text{ mm})$ |
| | 光束发散 (Beam divergence) | $< 1.5(\text{full angle, mrad})$ |
| 光栅1 (Grating 1) | 刻线密度 (Groove density) | 150 gr/mm |
| | 刻划面积 (Ruled area) | 13.1 mm \times 25 mm |
| | 利特罗角 (Littrow angle) | 2.302° |
| 光栅2(Grating 2) | 刻线密度 (Groove density) | 130 gr/mm |
| | 刻划面积 (Ruled area) | 13.1 mm \times 25 mm |
| | 利特罗角 (Littrow angle) | 2.302° |
| 棱镜(Prisms) | 顶角 (Apex angle) | 2.661° |
| 分束棱镜(Beam splitter) | 大小 (Size) | 50.8 mm \times 50.8 mm \times 50.8 mm |
| 探测器 CCD | 像元数 (Pixel numbers) | 1 024 \times 1 024 |
| | 传感器尺寸 (Sensor size) | 13.3 mm \times 13.3 mm |
| | 像素尺寸 (Pixel size) | 13 μm \times 13 μm |
| 激光线滤波片(Laser clean-up filter) | 中心波长 (Center wavelength) | 532 nm |
| | 半高全宽 (FWHM Bandwidth) | 2.0 nm |
| | 边缘波长 (Edge wavelength) | 536.4 nm |
| 532 nm 长通刀锋边缘滤波片 (532 nm long-pass Razor edge Filter) | 透过带宽 (Transition width) | 186 cm^{-1} |
| | 截止带宽 (Blocking band) | $\text{OD}_{\text{abs}} > 6 @ 532\text{ nm}$ |
| | 陷波带宽 (Notch band) | 17 nm |
| 532 nm 单陷波滤波片 (532 nm single-notch Filter) | 截止带宽 (Blocking band) | $\text{OD}_{\text{abs}} > 6 @ 532\text{ nm}$ |
| | 截至点波长 (Cut-off wavelength) | 700 nm |
| | 光学密度 (Optical density) | ≥ 4 |
| 700 nm 短通滤波片 (700 nm Short pass Filter) | 直径 (Diameter) | 62 mm |
| | 焦距 (Focal length) | 105 mm |
| 光学成像 (Imaging optics) | 直径 (Diameter) | 62 mm |
| | 焦距 (Focal length) | 105 mm |

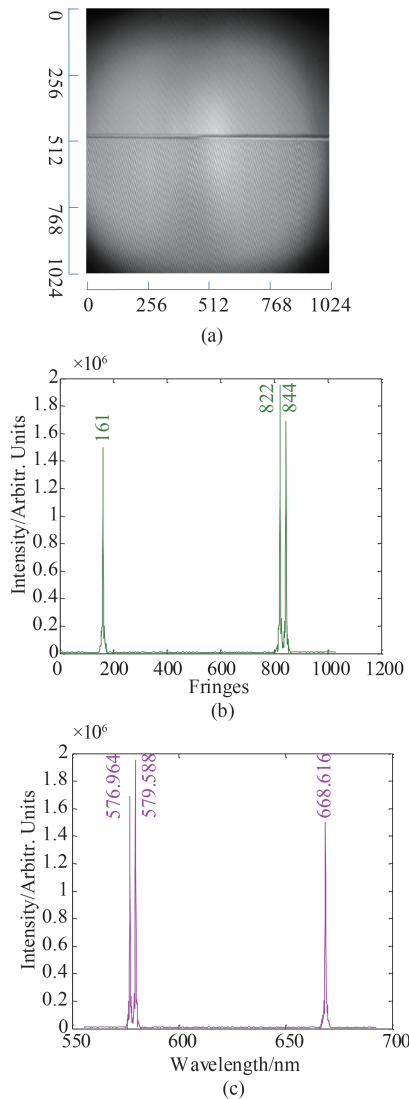


图3 (a)汞灯光源的干涉图,(b)通过傅里叶变换后获得的空间频率,(c)定标后所获得汞灯光源的发射谱线

Fig. 3 (a) Interferogram of the mercury lamp, (b) spatial frequency profile obtained from the Fast Fourier Transform, (c) mercury lamp spectrum as measured after calibration.

等处具有其特征峰. 其中可以看到 153 cm^{-1} 、 218 cm^{-1} 、 472 cm^{-1} 是处于硫磺最强特征峰位置, 153 cm^{-1} 处的特征峰源自于 S_8 环的反对称弯曲振动; 218 cm^{-1} 处的特征峰源自于 S_8 环的弯曲振动; 472 cm^{-1} 处的特征峰源自于 S_8 环的对称伸缩振动; 85 cm^{-1} 处的特征峰则源自于 S_8 环的其他振动模式^[10-12]. 二氧化钛作为一种新型的光催化剂, 利用拉曼光谱手段分析其结构变化的研究得到了广泛的关注. 在二氧化钛拉曼光谱中, 最强和最尖锐的拉曼光谱峰 143 cm^{-1} 处于 E_g 模式; 稍弱的拉曼峰 396 cm^{-1} 、 639 cm^{-1} 处于 B_{1g} 模式; 处于 516 cm^{-1} 的拉曼光谱特征峰处于 A_{1g} 和 B_{1g} 模式. 在 SO_4^{2-} 自由离子的 T_d 对称模式中, $v_1(A_1)$ 处于

对称收缩振动模式, $v_2(E)$ 和 $v_4(F_2)$ 对应于弯曲振动模式, $v_3(F_2)$ 处于反对称收缩振动模式. 在硫酸钾的拉曼光谱中, 硫酸根的特征拉曼峰处于 983 cm^{-1} 处, 这个最强峰源于 $v_1(A_1)$ 模式; v_2 模式的特征拉曼峰处于 449 cm^{-1} 处; v_4 模式的特征拉曼峰处于 616 cm^{-1} 处; 三重态 v_3 模式的特征拉曼峰处于 1107 cm^{-1} 和 1145 cm^{-1} 处. 在三种混合的无机固体样品的拉曼光谱中可以看出, 硫磺的主峰 153 cm^{-1} 、 218 cm^{-1} 、 472 cm^{-1} , 二氧化钛的主峰 143 cm^{-1} , 硫酸钾的主峰 983 cm^{-1} 都可以很清楚地分辨出来. 硫酸的弱拉曼峰 85 cm^{-1} , 二氧化钛的弱拉曼峰 516 cm^{-1} 、 639 cm^{-1} , 硫酸钾的弱拉曼峰 449 cm^{-1} 也都可以很好地观测到.

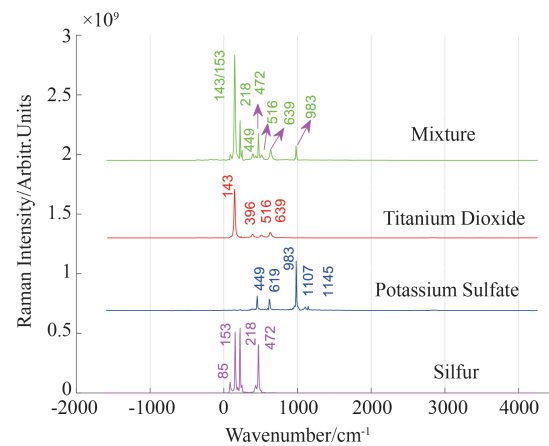


图4 硫磺、硫酸钾、二氧化钛和三种无机固体混合的拉曼光谱图

Fig. 4 Recovered Raman spectra of sulfur, potassium sodium, titanium dioxide and a mixture of these three inorganic solids.

图5为丙酮、环己烷和四氯化碳以及这三种拉曼样品混合物的拉曼光谱. 丙酮、环己烷和四氯化碳的混合体积之比约为2:2:1. 在四氯化碳拉曼光谱中, 314 cm^{-1} 、 459 cm^{-1} 位置处的特征峰源于简并形变振动 (T_2) 和对称伸缩振动 (A_1), 762 cm^{-1} 拉曼特征峰来源于 T_2+A_1 模式的组合振动, 789 cm^{-1} 处的特征峰对应于 T_1 模式^[10]. 在三种混合有机样品的拉曼光谱中, 丙酮的拉曼光谱峰 531 cm^{-1} 、 787 cm^{-1} 、 1222 cm^{-1} 、 1710 cm^{-1} 、 2922 cm^{-1} , 环己烷的拉曼光谱峰 803 cm^{-1} 、 1029 cm^{-1} 、 1267 cm^{-1} 、 1444 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 、 2927 cm^{-1} 、 2941 cm^{-1} , 四氯化碳的拉曼光谱峰 218 cm^{-1} 、 314 cm^{-1} 、 459 cm^{-1} 、 789 cm^{-1} 都可以很清楚地区分开来.

在一定复杂条件下, 拼接光栅型空间外差拉曼

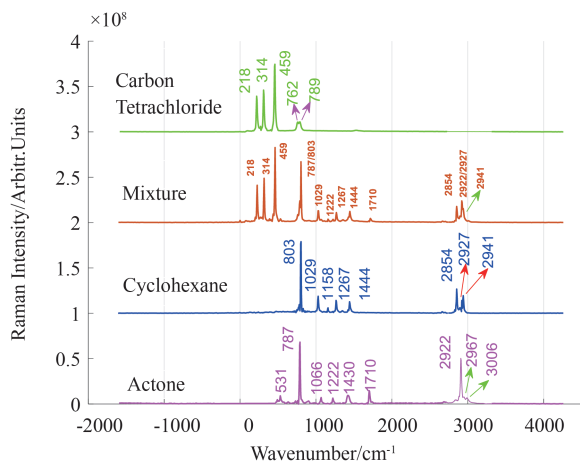


图5 丙酮、环己烷、四氯化碳三种有机液体混合的拉曼光谱图

Fig. 5 Recovered Raman spectra of acetone, cyclohexane, carbon tetrachloride and a mixture of these three organic solids.

光谱仪可以对混有杂质的拉曼样品进行鉴定和分析. 通常不纯的物质比纯净物质中包含更多信息, 特别是由碳元素和氧元素组成有机样品中, 有机物中的 CH_2 、 CH_3 等官能团的拉曼光谱特征位置大多处于 3000 cm^{-1} 的高波数附近, 因此需要进行宽波段拉曼光谱测量, 而对于混合样品的检测, 光谱分辨率必须足够高才能进行对混合拉曼样品进行区分. 拼接光栅型空间外差拉曼光谱仪两个子空间外差拉曼光谱仪的探测区间分别为 -1583 cm^{-1} 到 1350.76 cm^{-1} , 1324.24 cm^{-1} 到 4258 cm^{-1} , 总的光谱探测区间达到 5841 cm^{-1} 的宽光谱的探测, 同时仪器也具有高分辨率, 能快速检测并鉴定混合物质等优点, 完全有望可以适用于宽光谱、高分辨以及其他复杂条件下的拉曼光谱快速检测.

3.2 矿石的探测

图6为冰洲石、天青石、方解石和玫瑰石的拉曼光谱. 天青石的主要化学成分为 SrSO_4 , 处于 452 cm^{-1} 位置的拉曼特征峰来源于 v_2 模式的振动; 处于 $619/655\text{ cm}^{-1}$ 位置的拉曼特征峰来源于 v_4 的振动; 处于 995 cm^{-1} 位置的拉曼属于最强的拉曼特征峰, 它来源于 v_1 模式的振动, $1108/1155\text{ cm}^{-1}$ 特征拉曼峰来源于 v_3 模式的振动^[13]. 方解石的大部分成分为碳酸钙, 最强的拉曼特征峰 1085 cm^{-1} 来源于 $v_1(\text{CO}_3^{2-})$ 对称收缩振动; $v_2(\text{CO}_3^{2-})$ 振动模式和 $v_4(\text{CO}_3^{2-})$ 形变振动的拉曼特征峰分别处于 282 cm^{-1} 和 711 cm^{-1} 位置; 在 155 cm^{-1} 处的拉曼特征峰来源于晶格振动. 从光谱图中特征拉曼峰可以看出, 冰洲石和方解石具有

大部分相同的拉曼光谱特征峰, 它们两者所含的成分是类似的. 图中玫瑰石的拉曼光谱峰也能清楚的分辨出. 从获得不同石头的拉曼光谱可以看出, 拼接型空间外差拉曼光谱仪可以进行矿石的拉曼光谱探测. 从获得的天然矿石的背向散射拉曼光谱结果可知, 高通量的宽波段、高分辨率空间外差拉曼技术将会有望在未知矿石的拉曼探测领域展现出极为良好的应用前景.

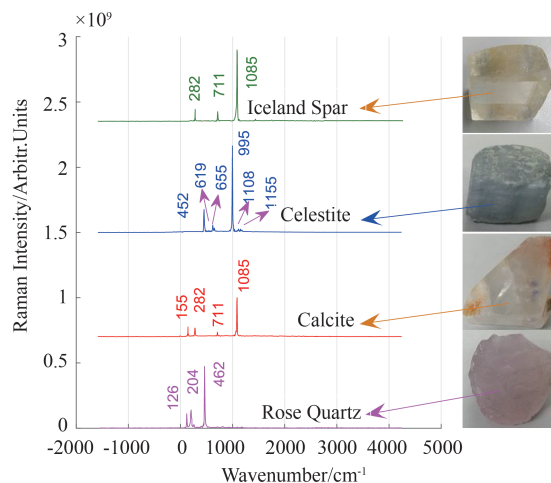


图6 冰洲石、天青石、方解石、玫瑰石四种不同石头的拉曼光谱图

Fig. 6 Recovered Raman spectra of rose quartz, calcite, and celestine

4 结论

拼接型空间外差拉曼光谱技术可以用于改善传统空间外差拉曼光谱仪中光谱分辨率与波段相互制约的问题以及增加对微弱拉曼信号收集的效率, 从而具有宽波段、高分辨、高光通量的拉曼光谱探测的能力. 在本文中, 通过设计并搭建了相应的实验平台, 在不需要运动元件的情况下, 进行了仪器的视场展宽, 完成了仪器的光谱定标, 得到拼接型空间外差拉曼光谱仪的实际分辨率为 3.37 cm^{-1} , 探测的拉曼光谱宽度为 5841 cm^{-1} , 实现了对于多种不同无机固体, 无机固体样品混合、无机液体, 无机液体混合、天然矿物质的背向拉曼高分辨、宽光谱的探测. 实验结果表明该技术具有高分辨、宽波段等优点, 同时该实验装置有望进行物质的污染鉴别以及行星表面的矿石探测等应用.

References

- [1] Lin H N, Liao C S, Wang P, *et al.* Spectroscopic stimulated Raman scattering imaging of highly dynamic specimens

- through matrix completion [J]. *Light-Science & Applications*, 2018, 7(5): 17179.
- [2] Fan L S, Constanin L, Li D W, *et al.* Ultraviolet laser photolysis of hydrocarbons for nondiamond carbon suppression in chemical vapor deposition of diamond films [J]. *Light-Science & Applications*, 2018, 7(4): 17177.
- [3] MA Bao-Shan, FANG Zai-Li, SU Fu-Hai, *et al.* Study on the raman spectra of gap nanorods synthesized within carbon nanotube templates [J]. *J. Infrared Millim.Waves* (马宝珊, 方再利, 苏付海, 等. 纳米碳管模板法制取的GaP纳米棒拉曼光谱研究. *红外与毫米波学报*) 2003, 22(1): 1-7.
- [4] Sara M, Maurizio M, Lorena U, *et al.* Non-contact mechanical and chemical analysis of single living cells by microspectroscopic techniques [J]. *Light-Science & Applications*, 2018, 7(2):17139.
- [5] Bonafacino J, Tam H Y, Glen T S, *et al.* Ultra-fast polymer optical fiber Bragg grating inscription for medical devices[J]. *Light-Science & Applications*, 2018, 7(3): 17161.
- [6] Misra A K, Sharma S K, Chio C H, *et al.* Pulsed remote Raman system for daytime measurements of mineral spectra [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 61(10): 2281-2287.
- [7] Fazio B, Artoni P, Iatì M A, *et al.* Strongly enhanced light trapping in a two-dimensional silicon nanowire random fractal array [J]. *Light-Science & Applications*, 2016, 5(4): e16062.
- [8] J M. Spatial heterodyne spectroscopy: interferometric performance at any wavelength without scanning [D]. University of Wisconsin-Madison, 1991: 1-120.
- [9] Englert C R, Harlander J M, Owrutsky J C, *et al.* Shim-free breadboard instrument design, integration, and first measurements[C]. 2005, NRL/MR/7640-05-8926, 1.
- [10] Qiu J, Qi X D, Li X T, *et al.* Development of a spatial heterodyne Raman spectrometer with echelle-mirror structure [J]. *Optics Express*, 2018, 26(9): 11994-12006.
- [11] Qiu J, Qi X D, Li X T, *et al.* Broadband transmission Raman measurements using a field-widened spatial heterodyne Raman spectrometer with mosaic grating structure [J]. *Optics Express*, 2018, 26(20): 26106-26119.
- [12] Qiu J, Qi X D, Li X T, *et al.* Broadband, high-resolution Raman observations from a double-echelle spatial heterodyne Raman spectrometer [J]. *Applied Optics*. 2018, 57: 8936-8941.
- [13] Sun J M, Wu Z G, Cheng H F, *et al.* A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 117:158-162.