

文章编号:1004-5929(2022)01-0036-04

中阶梯光栅-平面镜型空间外差拉曼光谱仪对无机化合物的探测

邱俊^{1,2}, 陈晋⁴, 彭荣超¹, 李泽臻⁵, 董理¹, 许嘉悦¹, 严燕丽¹,
林林¹, 张怀岑¹, 吉日嘎兰图², 李晓天^{2*}, 齐向东^{3*}

(1. 广东医科大学生物医学工程学院, 广东 东莞 523808; 2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;
3. 中国科学院苏州生物医学工程技术研究所, 江苏 苏州 215163; 4. 广东外语外贸大学, 广东 广州 510420;
5. 广东省人民医院, 广东 广州 510080)

摘要: 为了实现高分辨率、宽波段的空间外差拉曼光谱探测, 使用中阶梯光栅的四个衍射级次, 每个级次的对应一定范围光谱, 总的光谱探测范围得到了扩增, 最终根据设计, 搭建了一台中阶梯光栅-平面镜的空间外差拉曼光谱(Echelle-Mirror Spatial Heterodyne Raman Spectroscopy, EMSHRS)实验平台。通过标准光源进行光谱定标得到该仪器的理论光谱分辨率为 1.033 cm^{-1} , 单个衍射级次对应的波段宽度为 1058 cm^{-1} , 最后对三种无机物进行了光谱探测和分析, 实验结果表明中阶梯光栅-平面镜型空间外差拉曼光谱技术可实现对无机物的快速、高分辨和宽波段检测, 具有良好的应用前景。

关键词: 空间外差拉曼光谱; 中阶梯; 干涉仪

中图分类号: 57.37 文献标志码: A doi:10.13883/j.issn1004-5929.202201007

The detection of inorganic compounds using Echelle-Mirror Spatial Heterodyne Raman Spectroscopy

QIU Jun^{1,2}, CHENG Jing⁴, PENG Rongchao¹, LI Zezhen⁵, DONG Li¹, XU Jiayue¹,
YAN Yanli¹, LIN Lin¹, ZHANG Huaiceng¹, JIRI Galantu²,
LI Xiaotian^{2*}, QI Xiangdong^{3*}

(1. School of Biomedical Engineering, Guangdong Medical University, Dongguan 523808, China;
2. Changchun Institute of Optical Precision Machinery and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;
3. Suzhou Institute of Biomedical Engineering and Technology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 215163, China;
4. Guangdong University of Foreign Studies, Guangzhou 510420, China; 5. Guangdong Provincial People's Hospital, Guangzhou 510080, China)

Abstract: In this paper, an Echelle-Mirror Spatial Heterodyne Raman Spectrometer (Echelle-Mirror Spatial Heterodyne Raman Spectroscopy, EMSHRS) breadboard was designed and built using four diffraction order of an echelle. The calibration procedure is performed using a standard lamp to estimate the spectral resolution (1.033 cm^{-1}) and spectral range of one diffraction order (1058 cm^{-1}). The Raman spectrum of *n*-pentane, *n*-octane and isopropyl alcohol are discussed, which demonstrate that the EMSHRS has great prospects for fast and broadband detection in inorganic compounds.

Key words: Spatial heterodyne Raman spectroscopy; Middle ladder; Interferometer

收稿日期: 2021-10-18; 修改稿日期: 2022-05-01

基金项目: 国家自然科学基金 (项目号: 62105074, 61975255, U2006209, 61505204), 吉林省科技发展计划项目 (项目号: 20190302047GX, 20200404197YY); 广东省基础与应用基础研究基金联合基金 (2019A1515110572); 广东医科大学学科建设项目 (项目号: 4SG21018G); 博士启动项目 (项目号: 45G21256G)

作者简介: 邱俊 (1991-), 男, 博士, 主要从事空间外差拉曼光谱技术研究. E-mail: Jun_Chui@163.com

通讯作者: 李晓天, 男 (1981-), 副研究员, 主要从事衍射光栅及光谱仪技术, 拉曼光谱技术. E-mail: lixt_1981@163.com

1 引言

拉曼散射最开始是由印度物理学家拉曼发现并根据其名字所命名的一种散射效应。当光与样品分子作用时,会发生非弹性散射和弹性散射,其中非弹性散射的一部分光子与样品分子能量进行交换并且频率发生改变的光散射是拉曼散射。由于散射效应过程产生的拉曼信号很弱,最开始很难被获得。直到激光技术逐渐成熟,使得拉曼技术得到快速的发展。拉曼光谱被成为“指纹”光谱,可以区分和识别不同物质的成分和化学结构,已经成为化学物质鉴别和鉴定的一种有效分析方法。拉曼技术的快速、非侵入、适用溶液、无需样品制备等优点,因而被广泛用于制药、化工、地质、考古学、生命科学等领域^[1-5]。

拉曼光谱仪作为收集拉曼信号的核心部分,在拉曼系统中承担着重要的作用。空间外差拉曼光谱仪作为一种静态傅里叶光谱仪,也是一种新型的空间调制干涉型光谱仪,它在迈克尔逊干涉仪的基础上,分别用两个衍射光栅代替干涉臂的平面反射镜,而不需要移动光栅。空间外差拉曼光谱仪结合了光栅的空间衍射特点和傅里叶光谱仪的高分辨率特点,使得具有光学结构紧凑因而体积小重量轻和高分辨率等特点^[6-8]。对于空间外差拉曼光谱干涉条纹数据采集进行傅里叶变换中,根据 Nyquist 采样定理,当探测器水平方向的像元数目一定,空间外差拉曼光谱技术的光谱分辨率和光谱探测范围是相互制约的一对变量^[9-11]。具体而言:如果要达到宽光谱探测要求,那么光谱分辨率就会降低;反之,如果满足高光谱分辨率探测要求,那么光谱探测范围变小。然而,随着拉曼光谱探测的要求越来越高,为了同时满足高分辨和宽波段的拉曼光谱探测,我们给出了一种中阶梯光栅-平面镜型空间外差拉曼光谱技术以解决上述空间外差光谱技术无法同时满足高分辨和宽波段探测要求的问题。

本文中,根据中阶梯光栅可以进行多级次衍射的特点,因此每个衍射级次分别会有各自的探测范围,总的光谱探测范围得到拓展,最后设计并搭建了中阶梯光栅-平面镜空间外差拉曼光谱实验平台。实验中,采用了中阶梯光栅的四个衍射级次,对中阶梯光栅进行旋转将衍射级次在探测器垂直方向分开而不产生混叠,使用标准汞灯光源进行定标,最后对光谱仪进行光谱定标,可得到

实际仪器和理论设计相符合的参数。最终,使用该仪器进行拉曼光谱实验,进行了有机化合物进行了高光谱分辨率、宽光谱的拉曼检测和分析。

2 空间外差拉曼光谱技术基本原理

图 1(a)为中阶梯-平面镜空间外差拉曼光谱仪结构,当 532 nm 连续激光由分束棱镜、平面反射镜和二向色镜后,激光照射在拉曼样品上,产生的瑞利散射和拉曼散射信号。瑞利散射光由短通滤波和长通滤波片进行阻挡是拉曼信号进入空间外差光谱仪内部的干涉部分,并由分束棱镜进行分束。在包含平面反射镜的干涉臂中,拉曼光被平面镜反射回到分束棱镜;另外包含中阶梯光栅的干涉臂中,拉曼光由中阶梯光栅的多个衍射级次进行衍射,小角度的绕 XOZ 平面的 x 轴旋转中阶梯光栅将宽波段的拉曼光在空间上进行分开。最终,这两个干涉臂的拉曼光信号汇聚后进行相干,在干涉的出口出存在夹角为 γ 的波前,经由成像系统将干涉条纹成像到探测器 CCD 上,探测器上的干涉信号函数可写为:

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\sigma) \cdot \{1 + \cos[2\pi(2(\sigma - \sigma_0)x \tan\theta_L)]\} d\sigma \quad (1)$$

由上式可知,干涉光的光强分布只在 x 方向上由变化,干涉光函数 $I(x)$ 为入射光谱函数 $B(\sigma)$ 的傅里叶余弦变换,通过傅里叶变换就可以获得入射光的光谱 $B(\sigma)$ 。

中阶梯光栅-平面反射镜型空间外差拉曼光谱仪的分辨能力由光栅的分辨率所决定:

$$R = \frac{\sigma}{\delta_\sigma} = 2W\sigma \sin\theta_L \quad (2)$$

式(2)中, δ_σ 为光谱分辨率, W 为干涉图在探测器上成像的宽度。若探测器在 x 水平的方向上为 N 个像元数目,且旋转一定小角度,那么中阶梯光栅-平面反射镜型空间外差拉曼光谱仪中的使用中阶梯光栅单个衍射级次的光谱宽度 $\Delta\sigma$ 为:

$$\Delta\sigma = N\delta_\sigma \quad (3)$$

式(3)中,当使用中阶梯光栅中的的衍射级次数量为 M 个,并且相邻的两个衍射级次对应的光谱区域不分离也没有重叠的光谱部分时,如果使用了 M 个衍射级次,那么,中阶梯光栅-平面反射镜型空间外差拉曼光谱仪的总光谱范围可以扩展为:

$$\Delta\sigma = MN\delta_\sigma \quad (4)$$

从式(4)可知,中阶梯光栅-平面反射镜空间外差拉曼光谱的探测范围只需要在保证单个衍射级次对应的高分辨率情况下,根据宽波段探测范围

的需求,即可同时能够保证探测光谱具有高分辨率、宽波段的探测。

3 定标与实验

定标结果的计算跟以往定标相似,简而言之,如图 1(c)所示,经过数据处理后,得到图 1(d)对应

汞灯的 576.961 nm 谱线产生了第 144 行的干涉条纹,579.067 nm 谱线产生了第 175 行的干涉条纹,计算得到仪器的理论分辨率为 1.033 cm^{-1} ,单个衍射级次对应的波段宽度为 1058 cm^{-1} 。通常无机物在三千波数附近仍存在拉曼峰,因此中阶梯光栅被使用的衍射级次至少是四个。

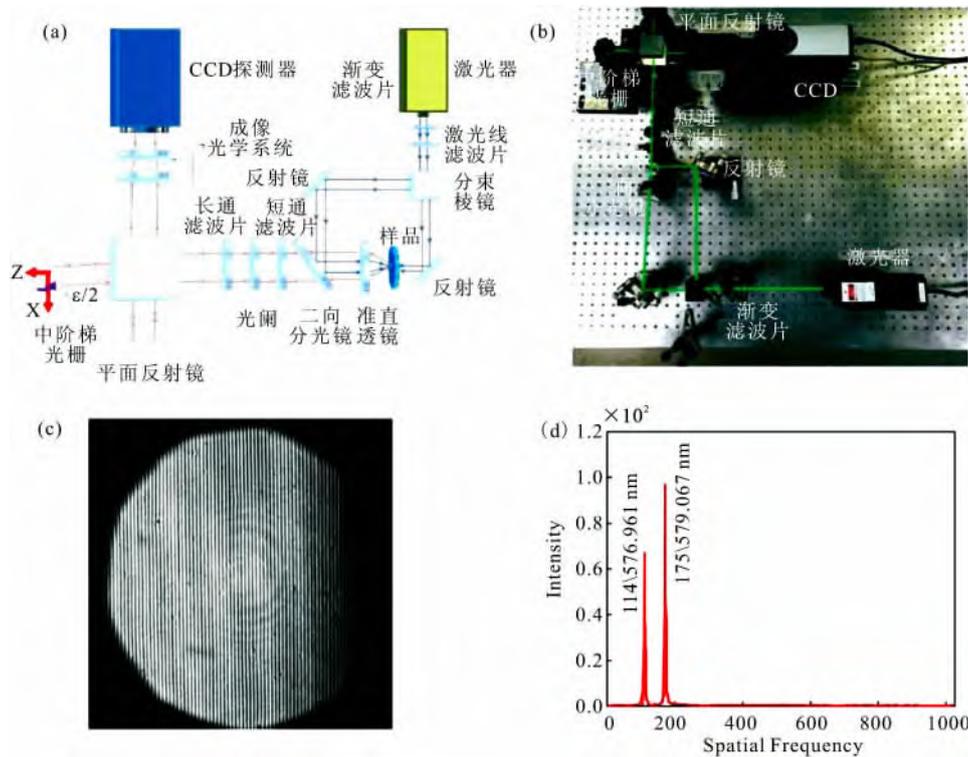


图 1 中阶梯光栅-平面反射镜型空间外差拉曼光谱仪示意图(a)和实物图(b);光谱仪获得的汞灯干涉图(c)和光谱傅里叶变换还原后的频谱图(d)

Fig. 1 Schematic of EMSHRS system (a) and Layout of EMSHRS breadboard instrumentation (b); Raw interferogram of mercury lamp (c) and recovered spectrum of mercury lamp (d)

如图 2 为异丙醇、正戊烷和正辛烷三种无机样品的拉曼光谱。异丙醇的拉曼光谱在 819 cm^{-1} 、 953 cm^{-1} 、 1144 cm^{-1} 、 1455 cm^{-1} 和 2923 cm^{-1} 附近等处具有特征峰,其中位于 819 cm^{-1} 最显著特征峰来源于异丙醇的 C-C-O 键振动^[12]。正戊烷的特征拉曼峰 304 cm^{-1} 为 C-C-C 剪式弯曲振动, 838 cm^{-1} 为 C-C 伸缩振动, 1304 cm^{-1} 为 CH_2 弯曲振动, 1458 cm^{-1} 为 $\delta(\text{CH}_2)$ 振动, 2887 cm^{-1} 为 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 振动模式^[13]。由图 2 中的正戊烷和正辛烷的化学结构式可以看出,正辛烷只是比正戊烷多一些直链式亚甲基($-\text{CH}_2-$)基团,因此在对应的拉曼光谱图中,它们的大部分的拉曼峰也都类似,这与实际测得的正戊烷和正辛烷拉曼光谱相似的结果是吻合的。

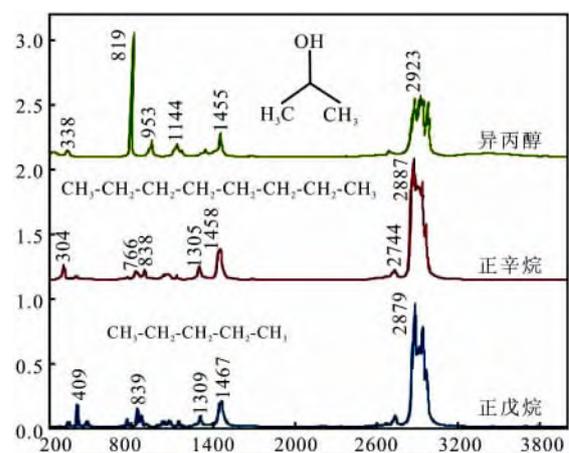


图 2 正戊烷、正辛烷和异丙醇三种无机样品的空间外差拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of *n*-pentane, *n*-octane and isopropyl alcohol using EMSHRS

4 结论

中阶梯光栅-平面反射镜型空间外差拉曼光谱技术在原理上可解决以往传统空间外差拉曼光谱很难同时实现高分辨和宽波段探测的问题,通过设计并使用了中阶梯光栅的四个衍射级次,搭建了空间外差光谱仪,实现了宽波段无机物拉曼检测,最后进行了相应的分析。试验结果表明,中阶梯光栅-平面镜型空间外差拉曼光谱技术可进行有机物的快速、高分辨和宽波段的检测,在无机物检测相关方面将会具有良好的应用前景。

参考文献

- [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 Sci. Appl.*, 2018, 7(5): 17179.
- [2] Fan L S, Constantin L, Li D W, *et al.* Ultraviolet laser photolysis of hydrocarbons for nondiamond carbon suppression in chemical vapor deposition of diamond films[J]. *Light Sci. Appl.*, 2018, 7(4): 17177.
- [3] Sara M, Maurizio M, Lorena U, *et al.* Non-contact mechanical and chemical analysis of single living cells by microspectroscopic techniques [J]. *Light Sci. Appl.*, 2018, 7(2):17139.
- [4] Bonfacino J, Tam H Y, Glen T S, *et al.* Ultra-fast polymer optical fiber Bragg grating inscription for medical devices[J]. *Light Sci. Appl.*, 2018, 7(3): 17161.
- [5] Faziob, Artoni P, Iati M A, *et al.* Strongly Enhanced Light Trapping in a Two-Dimensional Silicon Nanowire Random Fractal Array [J]. *Light Sci. Appl.*, 2016, 5(4): e16062.
- [6] Qiu J, Qi X D, Li X T, *et al.* Development of a spatial heterodyne Raman spectrometer with echelle-mirror structure[J]. *Opt. Express*, 2018, 26(9): 11994.
- [7] J M. Spatial heterodyne spectroscopy: interferometric performance at any wavelength without scanning [D]. University of Wisconsin-Madison, 1991: 1-120.
- [8] Englert C R, John M H. Flatfielding in spatial heterodyne spectroscopy. *Appl. Opt.*, 2006, 45: 4583-4590.
- [9] Smith B W, Harlander J M. Imaging spatial heterodyne spectroscopy: theory and practice[C]//*Infrared Technology and Applications XXV*. International Society for Optics and Photonics, 1999, 3698: 925-931.
- [10] Qiu J, Xiang D Q, Xian-tian L, *et al.* Broadband transmission Raman measurements using a field-widened spatial heterodyne Raman spectrometer with mosaic grating structure [J]. *Opt. Express*, 2018, 26(20): 26106.
- [11] Qiu J, Xiang D Q, Xian-tian L *et al.* Broadband, high-resolution Raman observations from a double-echelle spatial heterodyne Raman spectrometer, *Applied Optics*, 2018, 57:8936.
- [12] Jin Z, Chu Q, Xu W, *et al.* All-fiber Raman biosensor by combining reflection and transmission mode [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2018, 30(4): 387.
- [13] Petrov D V, Matrosov I I, Zaripov A R. Raman spectrum of n-butane, isobutane, n-pentane, and isopentane in a methane environment [J]. *Opt. Spectrosc.*, 2018, 125(1): 5.