

引用格式: FAN Bozhao, FENG Yutao, WANG Quan, et al. Research on Near-infrared Spatial Heterodyne Raman Spectrometer[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(5):0530001

范博昭,冯玉涛,王荃,等. 近红外空间外差拉曼光谱仪研究[J]. 光子学报, 2022, 51(5):0530001

# 近红外空间外差拉曼光谱仪研究

范博昭<sup>1,2</sup>, 冯玉涛<sup>1</sup>, 王荃<sup>1</sup>, 高驰<sup>1,2</sup>, 吴阳<sup>1,2</sup>, 韩斌<sup>1,2</sup>, 畅晨光<sup>1</sup>, 李娟<sup>1</sup>,  
李奕儒<sup>1,2</sup>, 赵珩翔<sup>1</sup>, 傅頔<sup>1</sup>

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710119)

(2 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:**针对微弱拉曼散射光信号的高灵敏度探测需求,使用 830 nm 的激发光源,对空间外差拉曼光谱仪进行全系统的设计与仿真,并通过研制的光谱仪样机开展拉曼光谱探测实验,其有效光谱分辨率可达  $3.35 \text{ cm}^{-1}$ (矩形函数切趾),实际可探测的拉曼位移范围为  $171.01 \sim 2\,048.19 \text{ cm}^{-1}$ 。对不同物体形态、不同拉曼活性的样品进行拉曼光谱探测实验,其中强拉曼活性物质碳酸钙粉末、硫酸钙粉末、硫酸钾粉末的主拉曼光谱峰信噪比均大于 370,弱拉曼活性物质甘油、75% 酒精溶液、葡萄糖粉末的主拉曼光谱峰信噪比均大于 40。实验结果表明 830 nm 激发光源波长的空间外差拉曼光谱仪系统对多种测试样品均可以获得清晰、准确的拉曼光谱图,具有高灵敏度、高稳定性的拉曼光谱探测能力。

**关键词:**光谱学;拉曼光谱;空间外差;光学设计;信噪比

中图分类号:O433.4

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20225105.0530001

## 0 引言

拉曼散射是一种非弹性散射光效应,其散射光频率与入射光频率不同,由印度物理学家 RAMAN C V 于 1928 年率先发现<sup>[1]</sup>。拉曼散射光包含了物质分子的转动、振动等信息,对获得的拉曼光谱进行分析能推断出所含分子的结构信息与组成成分,通过拉曼特征峰强度或特征峰面积的计算亦可以对样品进行定量分析,因此拉曼光谱也被称为分子识别的“指纹光谱”<sup>[2]</sup>。拉曼光谱技术具有光谱峰清晰尖锐、简单快速、无损分析等特点,在生物医学<sup>[3-4]</sup>、食品安全<sup>[5-6]</sup>、化学爆炸物鉴别<sup>[7-8]</sup>、地质勘探<sup>[9]</sup>、行星探测<sup>[10-11]</sup>等方面有广泛应用。

现有的拉曼光谱仪多为光栅色散型拉曼光谱仪,结构紧凑、无运动部件,有较好的稳定性和环境适应能力。光谱仪入口处的狭缝限制了进入仪器的光通量,在实现高光谱分辨率测量时无法获得高探测灵敏度。傅里叶变换型拉曼光谱仪虽然没有狭缝的限制,可以在高光通量的情况下实现高光谱分辨率的拉曼光谱测量,但是其中的运动部件在每次测量时都需要移动,不可避免地降低了系统的探测效率和稳定性。此外,高光谱分辨率的要求会增加系统的体积,限制了其应用场景。

空间外差光谱技术是 20 世纪 90 年代以来迅速发展起来的一种傅里叶变换光谱技术<sup>[12]</sup>,空间外差拉曼光谱仪相比较传统的拉曼光谱仪,其入射端口没有狭缝且光路中无运动部件,具有高稳定性、高光通量、高光谱分辨率、高灵敏度等拉曼光谱测量优势,但是系统的光谱分辨率与探测的拉曼位移范围之间存在着相互制约的关系,无法同时实现高光谱分辨率与宽谱段范围的拉曼光谱测量。2011 年美国南卡罗莱纳大学的 GOMER N R 等首次提出将空间外差光谱技术应用于拉曼光谱探测领域,使用波长为 532 nm 的激发光源,

**基金项目:**国家自然科学基金(No. 41005019),中国科学院西部青年学者(No. XAB 2016A07),陕西省自然科学基金基础研究计划(No. 2019JQ-931),中国科学院西部之光交叉团队(No. E1294301)

**第一作者:**范博昭(1995—),男,硕士研究生,主要研究方向为光学系统设计。Email: 13663513963@163.com

**导师(通讯作者):**冯玉涛(1980—),男,研究员,博士,主要研究方向为光谱成像技术。Email: fytciom@126.com

**收稿日期:**2021-12-16; **录用日期:**2022-01-10

<http://www.photon.ac.cn>

获得了环己烷、石英等样品的清晰拉曼光谱,验证了空间外差光谱技术用于拉曼光谱探测的可行性<sup>[13]</sup>。2015年,同一研究团队的LAMSAL N与ANGLE SM等利用空间外差拉曼光谱系统实现了244 nm与266 nm深紫外波段激发下的拉曼光谱测量,实际光谱分辨率约为 $4.2\text{ cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup>;同年,英国IS仪器公司的FOSTER M等使用空间外差拉曼光谱仪实现了煤气管道中残留液体成分的远程探测,所用的激发光源波长为785 nm,这是该技术在实验室外条件下的第一次应用<sup>[15]</sup>。2016年,中科院安徽光机所的胡广骁等对远程探测空间外差拉曼光谱技术展开了实验研究,使用波长为532 nm的激发光源,其光谱分辨率优于 $4.68\text{ cm}^{-1}$ ,对于环己烷、硝酸铵等典型样品,拉曼测试结果满足拉曼光谱探测和化学定量分析的要求<sup>[16]</sup>。2018年,中科院长春光机所的李建利等提出利用多光栅模块代替传统空间外差光谱仪中的单块光栅,在不降低光谱分辨率的同时扩宽探测的光谱范围,进一步扩展了空间外差拉曼光谱仪的应用范围,使用波长为532 nm的激发光源,实际光谱分辨率为 $5.6\text{ cm}^{-1}$ 、可探测的拉曼位移范围为 $-1\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup>。

在空间外差拉曼光谱技术的发展过程中,使用的激发光源波段包含了紫外波段、可见光波段和近红外波段,但多数为可见光与近红外波段,这是由于荧光是拉曼光谱仪中不可避免的背景信号,且荧光强度与拉曼散射光强度均与波长的四次方近似成反比关系。紫外波段的波长较短,其激发的拉曼散射光强度较强,而且在波长小于266 nm深紫外波段几乎无荧光干扰<sup>[18]</sup>,非常适合作为拉曼光谱仪的激发光源,但紫外波段相关器件的成本过高限制了其进一步的发展。近红外波段相比较可见光波段,其拉曼散射截面较小、拉曼散射效率较低,为了获得同样的拉曼散射光强度,需要比可见光波段测量时更大的激发光源功率,但其波长更长、带来的荧光干扰更小,在对强荧光背景的样品测量时有一定的优势<sup>[19-20]</sup>。近红外波段的激发光源波长多为785 nm、830 nm和1 064 nm,其中785 nm的波长较短,荧光强度约为830 nm激发光源强度的1.25倍,会产生较强的荧光背景,难以进行高灵敏度的拉曼光谱探测,虽然1 064 nm激发光源产生的荧光背景较弱,约为830 nm激发光源强度的0.37倍,但对液态物质测量时会有很强的吸收现象,需要较大的激发光源功率或者更长的积分时间获得清晰的拉曼光谱。同时1 064 nm作为激发光源时,需要使用近红外钢镱砷焦平面,与可见光探测器相比其噪声大、灵敏度和分辨率低。较强的荧光背景会将拉曼散射光信号覆盖,难以进行有效的拉曼光谱探测,因此选择830 nm作为拉曼光谱仪的激发光源,荧光背景干扰更小,而且可以使用可见光探测器进行探测,获得高质量的拉曼光谱。

本文在上述研究的基础上进一步研究空间外差拉曼光谱技术,使用波长为830 nm的激发光源,完成空间外差拉曼光谱仪全系统的设计与样机研制,通过仿真与实验验证系统设计参数的正确性;对固态粉末状、液态以及强拉曼活性、弱拉曼活性的样品进行拉曼光谱测量实验,得到了荧光背景小、光谱峰清晰的拉曼光谱图。

## 1 系统组成与基本工作原理

空间外差拉曼光谱仪是一种空间外差干涉技术和拉曼光谱技术相结合的光谱探测手段,图1为空间外差拉曼光谱仪的系统示意图,主要包括激发光源、拉曼探头、光纤、前置准直镜、空间外差干涉仪、条纹成像镜与探测器。激光器发出的光经过拉曼探头聚焦在样品表面,样品受激发出的拉曼散射光再次经过探头收集,并通过光纤耦合到空间外差拉曼光谱仪中,前置准直镜将拉曼散射光准直,利用带通滤光片仅使目标光谱信息进入到干涉仪中,分束棱镜将入射光分为强度相同的两束相干光,经过两臂光栅衍射后在干涉仪定域面处形成干涉条纹,通过条纹成像镜将目标光谱信号的干涉条纹成像到探测器上,最后对集到的干涉条纹进行傅里叶变换即可得到入射光的拉曼光谱信息。

空间外差拉曼光谱仪的干涉条纹在探测器 $x$ 方向的理论表达式为<sup>[21]</sup>

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

式中, $B(\sigma)$ 为拉曼散射光谱信号, $\sigma$ 为任意波数, $\sigma_L$ 为Littrow波数, $\theta_L$ 为Littrow角。对式(1)进行傅里叶变换可以得到复原的拉曼光谱图。 $\sigma$ 波数产生的条纹空间频率 $f$ 为

$$f = 4(\sigma - \sigma_L) \tan \theta_L \quad (2)$$

由式(2)可知,Littrow波数两侧波数差相同的两条谱线 $\sigma_1$ 和 $\sigma_2$ 产生的干涉条纹频率相同,在光谱反演时会造

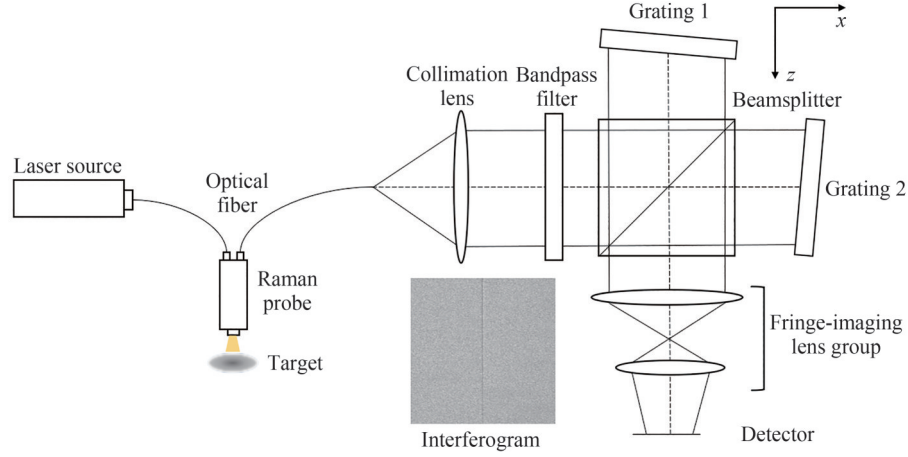


图1 空间外差拉曼光谱仪系统示意图

Fig. 1 System diagram of spatial heterodyne Raman spectroscopy

成光谱混叠的现象,因此使用带通滤光片仅使 Littrow 波数一端的光谱信号通过来避免这种现象的发生。

由于探测器奈奎斯特采样定律的限制,一个完整的干涉条纹周期至少需要两个像元采集,因此干涉条纹频率的最大值 $f_{\max}$ 为

$$f_{\max} = \frac{N}{2W_{\text{detector}}} \quad (3)$$

式中, $N$ 为探测器像元数量, $W_{\text{detector}}$ 为探测器的宽度。由此可以推出光谱仪的光谱范围 $\Delta\sigma$ 为

$$\Delta\sigma = \frac{N}{8W_{\text{detector}} \cdot \tan \theta_L} \quad (4)$$

光谱范围 $\Delta\sigma$ 、探测器像元数 $N$ 、光谱采样间隔 $\delta\sigma$ 之间的关系满足 $\Delta\sigma = N \cdot \delta\sigma / 2$ ,因此光谱仪的光谱采样间隔 $\delta\sigma$ 为

$$\delta\sigma = \frac{1}{4W_{\text{detector}} \cdot \tan \theta_L} \quad (5)$$

光谱仪的光谱分辨本领 $R$ 可以表示为

$$R = 4\sigma \cdot W_{\text{detector}} \cdot \tan \theta_L \quad (6)$$

空间外差干涉仪的视场角 $\Omega$ 与光谱分辨本领 $R$ 呈相互制约的关系,即

$$\Omega = \frac{2\pi}{R} \quad (7)$$

在式(7)表示的极限视场角容限情况下,轴上与轴外光线的干涉图相差半个条纹周期,且相位之差为 $\pi$ 。

## 2 光谱仪设计仿真与研制测试

### 2.1 光谱仪参数分析与仿真

选择 830 nm 作为拉曼光谱探测的激发光源波长,设计了高灵敏度、高通量的空间外差拉曼光谱仪,其中激光器功率 0~500 mW 可调。根据空间外差拉曼光谱仪的系统原理分析,选择系统 Littrow 波长为 842 nm,光栅刻线密度为 150 lp/mm,探测器选用像元数为 2 048×2 048、像元尺寸为 6.5 μm×6.5 μm 的 sCMOS 探测器,此时系统的波数光谱采样间隔为 2.96 cm<sup>-1</sup>,波长光谱采样间隔为 0.21 nm@842 nm。在拉曼光谱中有绝对波数和相对波数的概念:拉曼散射光的波长取决于激发光源波长,即拉曼光谱的绝对波数随着激发光源波数的改变而改变;相对波数为激发光源的波数减去拉曼散射光的绝对波数,拉曼光谱中通常表示的是相对波数,也被称为拉曼位移,并且对于同一种测试样品,使用不同波长的激发光源所获得各个拉曼光谱峰的拉曼位移相同。

根据光谱采样间隔计算系统光谱分辨本领 $R=4 006@842 \text{ nm}$ ,且在理想干涉图对比度大于 0.8 时,空间外差干涉仪的视场角容限仅为±0.2°,进入干涉仪的光通量受到了限制,所以需要加入视场展宽棱镜提高干

涉仪的视场角容限。视场展宽棱镜的计算方法参考文献[22]。视场展宽棱镜的加入使得在理想干涉图对比度大于0.8时,干涉仪的视场角容限提升为 $\pm 6.9^\circ$ ,增加了进入干涉仪的光通量,提高了系统的灵敏度。干涉仪中的分束棱镜、视场展宽棱镜以及棱镜之间的间隔元件材料均采用石英,整个干涉仪通过胶合工艺粘接为一个实体,并且石英材料的温度稳定性、环境适应性较好,在光谱仪工作时可以使系统保持在一个稳定状态。

系统的前置准直镜将光纤的出射光准直后以平行光入射进干涉仪,其物方数值孔径与光纤数值孔径相匹配为0.22。光纤出射端的高度与前置准直镜的出射视场角成正比,因此拉曼探头的光纤选用多芯光纤,不仅可以增加收集拉曼散射光的能力,也能通过增加光纤出射端大小来满足干涉仪视场角容限的大小。选择带通滤光片使仅大于Littrow波长842 nm的光通过,避免光谱混叠现象的发生。考虑到光学系统在实际加工、装调时带来的误差,为了保证实际工作时干涉图的对比度,选择干涉仪的视场角容限为 $\pm 2^\circ$ ,此时理想干涉图对比度优于0.98。条纹成像镜根据光栅有效宽度以及探测器面阵尺寸,选择放大倍率为1的双远心镜头,保证像面的照度均匀,且系统结构在光阑前后对称,能有效地平衡像差,消除系统不对称带来的彗差、畸变<sup>[23]</sup>,进一步增强系统的稳定性,并降低加工成本。空间外差拉曼光谱仪的详细系统参数如表1所示。

表1 空间外差拉曼光谱仪系统参数

Table 1 The system parameters of spatial heterodyne Raman spectroscopy

Component	Description
Littrow wavelength	842 nm
Spectral sampling interval	$2.96 \text{ cm}^{-1}$ (0.21 nm@842 nm)
Raman shift range	$171.71 \sim 3\ 031.04 \text{ cm}^{-1}$
Grating	Groove density: 150 lp/mm Blaze angle: $3.62^\circ$ Effective size: $13.338 \text{ mm} \times 13.338 \text{ mm}$
Field-widened prism	Wedge angle: $4.7255^\circ$ Material: silica
Detector	Pixel size: $6.5 \mu\text{m} \times 6.5 \mu\text{m}$ Pixel number: $2\ 048 \times 2\ 048$
Fringe-imaging lens group	Magnification: 1 F number: 9
Collimator lens	Object NA: 0.22 Focal length: 44.341 mm

利用表1中的参数进行光学系统的设计优化,完成全系统的仿真建模,最终全系统的光路结构图如图2所示。为了验证系统设计参数的正确性以及空间外差拉曼光谱仪的光谱探测能力,模拟Kr灯光源的入射,

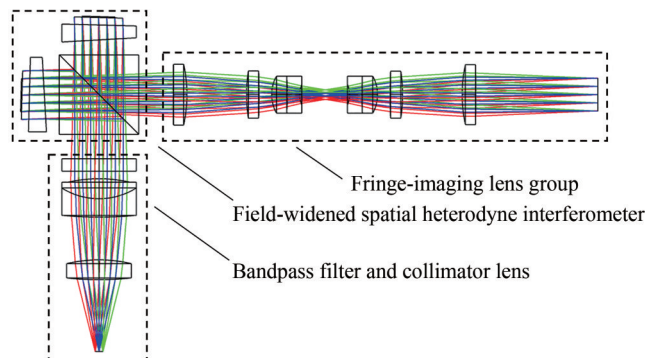


图2 空间外差拉曼光谱仪仿真光学系统

Fig. 2 Simulation optical system of spatial heterodyne Raman spectroscopy

Kr灯光源中的 877.675 nm、892.869 nm(对应的拉曼位移分别为  $654.454\text{ cm}^{-1}$ 、 $848.342\text{ cm}^{-1}$ )两条谱线在可探测的拉曼位移范围内,最终仿真模拟的Kr灯干涉图如图3(a)所示。取干涉图中间30行进行合并平均,并通过傅里叶变换得到复原的光谱曲线如图3(b)所示,干涉图仿真结果很好地将Kr灯两条谱线复原出来。根据两条谱线的位置以及对应的拉曼位移可以计算出仿真的光谱采样间隔为  $2.89\text{ cm}^{-1}$ ,但与理论设计值相比较小,是由视场展宽棱镜色散引起的。仿真结果表明系统设计与仿真建模正确,并且该系统具有光谱探测的能力。

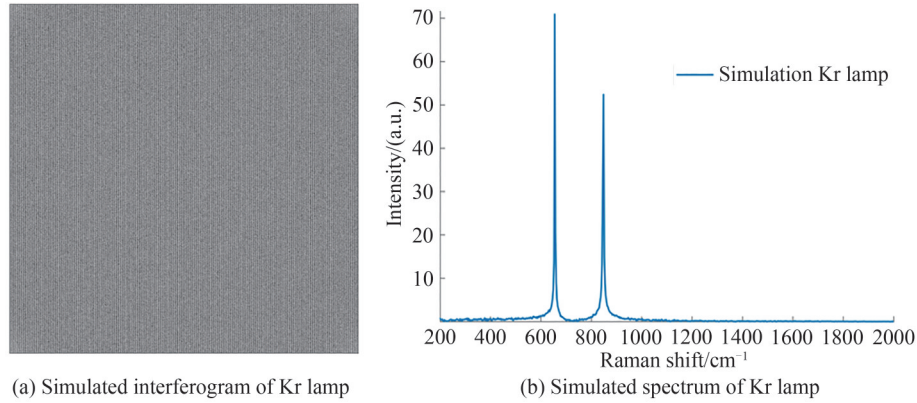


图3 空间外差拉曼光谱仪的仿真结果

Fig. 3 Simulation results of spatial heterodyne Raman spectroscopy

## 2.2 光谱仪研制与测试结果

在空间外差拉曼光谱仪中,对于选定面阵尺寸的探测器,条纹成像镜的放大率直接决定了系统的光谱分辨本领,放大率 $\beta$ 与光谱分辨本领 $R$ 的关系可以表示为

$$R = 2W_{\text{grating}} \cdot \beta \cdot G \quad (8)$$

式中, $W_{\text{grating}}$ 为光栅有效尺寸, $G$ 为光栅的刻线密度。根据式(8)可以知道条纹成像镜的实际放大率与理论放大率的偏差对光谱仪性能有较大影响。镜头畸变也会导致放大率有变化,因此需要对加工装配后的条纹成像镜进行放大率及畸变测试。图4(a)为棋盘格靶标示意图,图4(b)为条纹成像镜的棋盘格靶标实测图。通过比较实测图中棋盘格标线长度与实物棋盘格标线长度,得到各个标线的放大率分别为1.002 4、1.001 1、1.003 2、1.000 8、1.001 4、1.002 6,这六条标线放大率的平均值1.001 9可以作为条纹成像镜的实际放大率,仅比理论值相差0.19%,表明条纹成像镜成像效果良好,放大率达到了设计要求。同时镜头的相对畸变是实际放大率与理论放大率之差<sup>[23]</sup>,因此条纹成像镜的相对畸变为0.19%,与理论值相比有微小增加,这是由于在测试过程中,条纹成像镜的物距和像距与理论值有微小改变导致放大率的微小变化,但仍然满足设计要求。

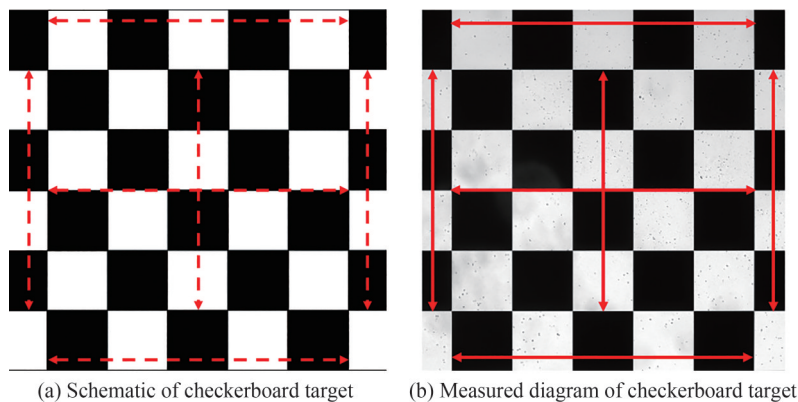
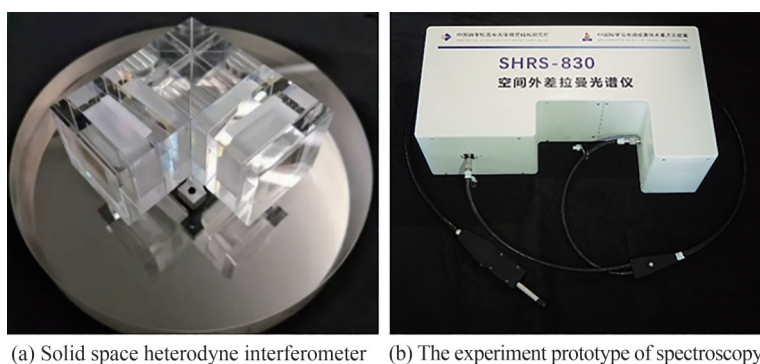


图4 条纹成像镜的放大率和畸变测试靶标

Fig. 4 Magnification and distortion test target of fringe-imaging lens group

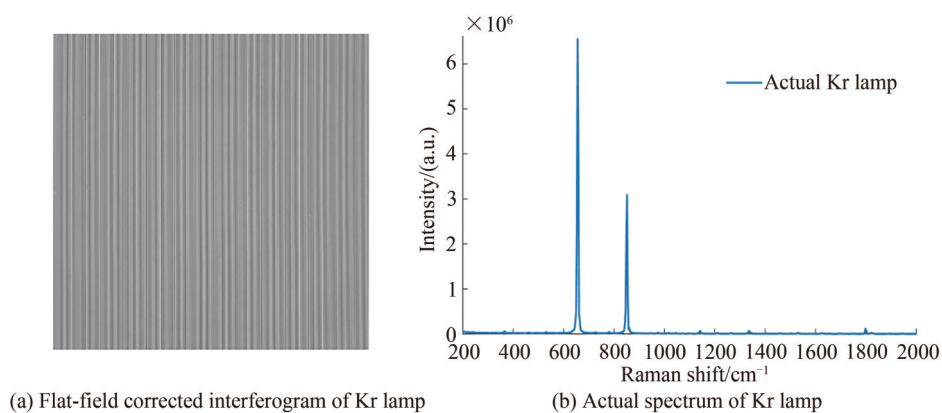
为了验证光谱仪系统的设计指标,在上述工作的基础上,完成了实体空间外差干涉仪的一体化胶粘,其尺寸为 $58.83\text{ mm}\times 58.83\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ ,如图5(a)所示,并搭建了空间外差拉曼光谱仪实验样机,整机尺寸为 $327.7\text{ mm}\times 202.5\text{ mm}\times 121\text{ mm}$ ,如图5(b)所示。仍以Kr灯作为系统的输入光源,图6(a)为Kr灯平场校正后的干涉图,图6(b)为Kr灯干涉图中间30行合并平均后的反演光谱曲线。由于实验样机选用的探测器对波长大于 $1\ 000\text{ nm}$ 的光无光谱响应,因此可测量的实际拉曼位移范围为 $171.01\sim 2\ 048.19\text{ cm}^{-1}$ 。根据Kr灯的反演光谱曲线,实测光谱采样间隔为 $2.918\ 2\text{ cm}^{-1}$ ,与设计值相比较小,主要是由于视场展宽棱镜色散带来的;实际Littrow波长为 $841.95\text{ nm}$ ,接近理论值,证明设计和仿真的正确性。



(a) Solid space heterodyne interferometer (b) The experiment prototype of spectroscopy

图5 空间外差拉曼光谱仪实验样机

Fig. 5 The experiment prototype of spatial heterodyne Raman spectroscopy



(a) Flat-field corrected interferogram of Kr lamp

(b) Actual spectrum of Kr lamp

图6 空间外差拉曼光谱仪的实际测试结果

Fig. 6 Actual test results of spatial heterodyne Raman spectroscopy

探测器采集的干涉图是完整理想干涉图的有限截断,因此实际干涉图是理想干涉图与截断函数的乘积,经过傅里叶变换后为目标光谱函数与仪器函数的卷积。由于仪器函数有很大的旁瓣起伏,需要进行切趾来抑制旁瓣,提高光谱图的信噪比,但切趾会造成目标谱线展宽,不同的切趾函数带来的谱线展宽效果不同,导致实际光谱分辨率也不相同。在本文中,矩形函数切趾带来的谱线展宽约为理论光谱采样间隔的1.207倍,即 $3.572\ 7\text{ cm}^{-1}$ ,三角函数切趾带来的谱线展宽约为理论光谱采样间隔的1.772倍,即 $5.241\ 5\text{ cm}^{-1}$ 。

在干涉图傅里叶变换反演光谱图之前,需要将干涉图尾端补零,可以在不改变光谱分辨率的情况下使反演光谱图更加平滑,相当于在光谱维对光谱图进行线性插值。需要指出的是,拉曼光谱与分光光谱只是光谱波数的表示方式不同,其波数分辨率计算是相同的,即光谱峰的半高宽可作为拉曼光谱的分辨率。在Kr灯的反演光谱过程中,使用矩形函数切趾时,光谱峰 $654.454\text{ cm}^{-1}$ 与 $848.342\text{ cm}^{-1}$ 的半高宽分别为 $3.4\text{ cm}^{-1}$ 、 $3.3\text{ cm}^{-1}$ ,两者的平均值 $3.35\text{ cm}^{-1}$ 可以作为矩形函数切趾下的实际波数光谱分辨率,则实际波长光谱分辨率为 $0.237\ 6\text{ nm}@842\text{ nm}$ ;使用三角函数切趾时,光谱峰 $654.454\text{ cm}^{-1}$ 与 $848.342\text{ cm}^{-1}$ 的半高宽分别为 $5\text{ cm}^{-1}$ 、 $5.1\text{ cm}^{-1}$ ,两者的平均值 $5.05\text{ cm}^{-1}$ 可以作为三角函数切趾下的实际波数光谱分辨率,则实际波长光谱分辨率为 $0.358\ 2\text{ nm}@842\text{ nm}$ 。在工程实践中,应对不同的探测目标选择合适的切趾函数,以获得高质

量的拉曼光谱图。

### 3 空间外差拉曼光谱仪的性能分析与探讨

衡量拉曼光谱仪性能的一个重要参数是拉曼光谱的信噪比。在拉曼光谱探测中,空间外差拉曼光谱仪的信噪比与积分时间、拉曼散射光强度、探测器读出噪声与暗电流、背景信号等因素有密切关系,其理论信噪比计算公式为<sup>[12, 24]</sup>

$$\text{SNR} = \frac{AI\Omega t}{\sqrt{AI\Omega t + B + \sigma_d^2 + \sigma_r^2}} \quad (9)$$

式中, $A$ 为系统的有效面积, $I$ 为单位面积单位立体角内的拉曼散射光强度且正比于激发光功率, $t$ 为积分时间, $B$ 为背景信号, $\sigma_d$ 为暗电流, $\sigma_r$ 为读出噪声。对于实测的拉曼光谱,其背景信号、拉曼散射光强度等数值难以实际测量,使用理论信噪比公式很难对系统进行分析,因此分析计算实测拉曼光谱的信噪比的公式表示为

$$\text{SNR} = \frac{S_{\text{peak}}}{\sigma_{\text{noise}}} \quad (10)$$

式中, $S_{\text{peak}}$ 为拉曼光谱去除基线后的峰值强度, $\sigma_{\text{noise}}$ 为不包含拉曼光谱峰区域去除基线后的标准差。

图7(a)是标准拉曼样品环己烷的实测干涉图,测量时激光功率为500 mW,积分时间为10 s。图7(b)是对环己烷干涉图每30行进行合并平均反演得到的拉曼光谱图。拉曼光谱的测量方式为正向测量,通过与样品的标准拉曼光谱对比来分析光谱仪样机的拉曼光谱探测能力。环己烷具有较强的拉曼活性,主要的拉曼光谱峰 $378.2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $422 \text{ cm}^{-1}$ 、 $795.5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1023 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1154 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1262 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1341 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1440 \text{ cm}^{-1}$ 均可以清晰识别,其中 $795.5 \text{ cm}^{-1}$ 主拉曼光谱峰信噪比可达913,最弱的 $1341 \text{ cm}^{-1}$ 拉曼光谱峰信噪比为15,可以验证空间外差拉曼光谱仪实验样机具有良好的拉曼光谱测量能力,以及较高的灵敏度与信噪比。

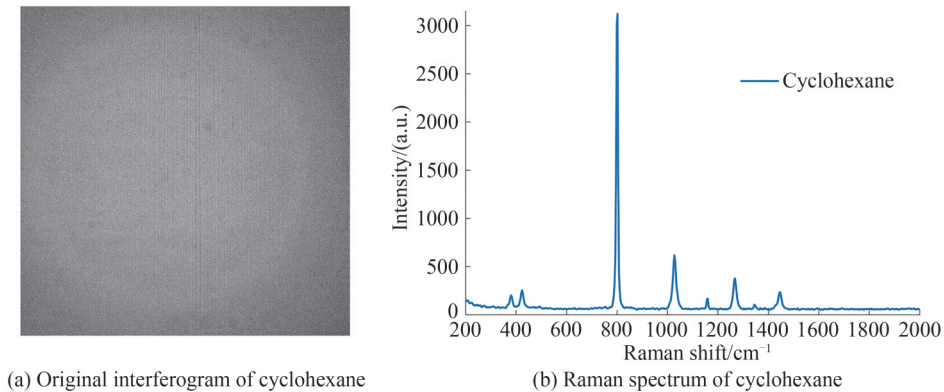


图7 环己烷的拉曼光谱测试结果  
Fig. 7 Raman spectral test results of cyclohexane

图8为碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )、硫酸钙( $\text{CaSO}_4$ )、硫酸钾( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )的实测拉曼光谱图,测量时激光功率为500 mW,积分时间为10 s,测量方式为正向测量。这三种物质均为固体粉末状,都具有较强的拉曼活性。从实测拉曼光谱图中可以看出,各种固体物质的主要拉曼光谱峰均可以准确识别,碳酸钙的 $276.1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1081 \text{ cm}^{-1}$ 两个主拉曼光谱峰信噪比为445.05和483.02,硫酸钙的 $1003 \text{ cm}^{-1}$ 主拉曼光谱峰信噪比为373.54,硫酸钾的 $979.3 \text{ cm}^{-1}$ 主拉曼光谱峰信噪比为399.32,且硫酸钙的 $614.6 \text{ cm}^{-1}$ 、 $664.2 \text{ cm}^{-1}$ 和硫酸钾的 $1102 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1143 \text{ cm}^{-1}$ 这四个较弱的拉曼光谱峰亦可以清晰识别,其信噪比分别为52.79、51.16、28.85、28.23。

图9为甘油(Glycerin)、葡萄糖(Glucose)、75%酒精溶液(75% Alcohol)的实测拉曼光谱图,测量时激光功率为500 mW,积分时间为10 s,测量方式为正向测量。这三种物质与图8中三种样品的拉曼活性相比较弱,且甘油和酒精为液态。从图9中可以看出,这三种物质的拉曼光谱有明显的基线,说明光谱中有一定的荧光背景信号,对液态样品和弱拉曼活性物质具有更强的干扰。在830 nm的激发光源下,空间外差拉曼光谱仪对这种类型的样品表现出较好的探测灵敏度,获得了清晰准确的拉曼光谱图。甘油的 $486.2 \text{ cm}^{-1}$ 、

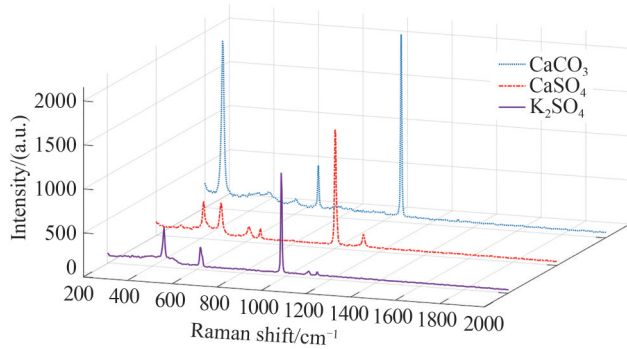


图8 碳酸钙、硫酸钙、硫酸钾的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectrum of calcium carbonate, calcium sulfate, and potassium sulfate

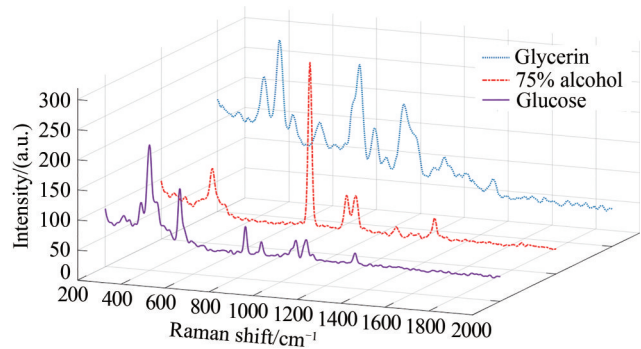


图9 甘油、葡萄糖、75%酒精溶液的拉曼光谱

Fig. 9 Raman spectrum of glycerin, glucose, and 75% alcohol

845.1  $\text{cm}^{-1}$ 、1 052  $\text{cm}^{-1}$ 三个主拉曼光谱峰信噪比分别为61.17、56.07、42.47；酒精中较弱的两个1 274  $\text{cm}^{-1}$ 与1 449  $\text{cm}^{-1}$ 拉曼光谱峰也可以准确识别，其信噪比分别为21.34、28.08，且877.2  $\text{cm}^{-1}$ 处的主拉曼光谱峰信噪比为126.59；虽然葡萄糖的拉曼散射截面很小，激发的拉曼散射强度较弱，但也获得了光谱峰明显的拉曼光谱图，其中401.5  $\text{cm}^{-1}$ 、535.8  $\text{cm}^{-1}$ 两个强度较高的拉曼光谱峰信噪比为85.48、65.31，其他光谱峰信号较弱，但信噪比也均大于25，表明仪器有较好的灵敏度与稳定性。

## 4 结论

本文使用830 nm的激发光源用于拉曼光谱探测，完成了空间外差拉曼光谱仪的光学系统设计和仿真，研制光谱仪原理样机并完成相关拉曼光谱探测实验，同时验证光谱仪的性能指标，其有效光谱分辨率为3.35  $\text{cm}^{-1}$ （矩形函数切趾），探测的实际拉曼位移范围为171.01~2 048.19  $\text{cm}^{-1}$ 。对固体、液体以及强拉曼活性、弱拉曼活性等样品开展拉曼光谱探测实验，实测拉曼光谱基线小，荧光背景信号较弱，并且各种样品的拉曼光谱峰均可以被准确、清晰识别，表明空间外差拉曼光谱仪具有较高的探测灵敏度和较好的稳定性，满足拉曼光谱探测的分析要求。在光谱仪样机设计和研制时，仅对不同激发波长的荧光强度进行了理论数据分析对比，缺少不同激发波长荧光强度的实际数据量化对比，后续将搭建相关的空间外差拉曼光谱仪系统开展进一步的研究工作。但对多种样品的拉曼光谱探测实验结果表明研制的空间外差拉曼光谱仪样机在高荧光背景类物质拉曼光谱探测方面具有一定的优势，在生物医学、生命标志物搜寻等方面具有借鉴意义。

## 参考文献

- [1] WANG J, LIU K, JIN S, et al. A review of chinese raman spectroscopy research over the past twenty years[J]. Applied Spectroscopy, 2019, 74(2): 130-159.
- [2] YANG W, KNORR F, POPP J, et al. Development and evaluation of a hand-held fiber-optic Raman probe with an integrated autofocus unit[J]. Optics Express, 2020, 28(21): 30760-30770.
- [3] KANG J W, PARK Y S, CHANG H, et al. Direct observation of glucose fingerprint using in vivo Raman spectroscopy[J]. Science Advances, 2020, 6(4): 5206-5230.
- [4] ZENG Qi, LIU Rui, WANG Nan, et al. Research progress of Raman spectroscopy in medical laboratory science (invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(10): 1017002.  
曾琦, 刘瑞, 王楠, 等. 拉曼光谱技术在医学检验领域中的研究进展(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(10): 1017002.
- [5] LIU Chen, WANG Qingyan, HUANG Wenqian, et al. Measurement of light penetration depth through milk powder layer in Raman hyperspectral imaging system[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(10): 3103-3107.  
刘宸, 王庆艳, 黄文倩, 等. 拉曼高光谱成像系统中光在奶粉层的穿透深度研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(10): 3103-3107.
- [6] PETERSEN M, YU Z, LU X. Application of Raman spectroscopic methods in food safety: a review[J]. Biosensors, 2021, 11(6): 1-22.
- [7] LISZEWSKA M, BARTOSEWICZ B, BUDNER B, et al. Evaluation of selected SERS substrates for trace detection of explosive materials using portable Raman systems[J]. Vibrational Spectroscopy, 2018, 100: 79-85.
- [8] ALMEIDA M R, LOGRADO L P L, ZACCA J J, et al. Raman hyperspectral imaging in conjunction with independent component analysis as a forensic tool for explosive analysis: the case of an ATM explosion[J]. Talanta, 2017, 174:



628-632.

- [9] GRISHINA S, KODĚRAPETER, GORYAINOV S, et al. Application of Raman spectroscopy for identification of rinneite (K<sub>3</sub>NaFeCl<sub>6</sub>) in inclusions in minerals[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, 52(3): 690-708.
- [10] KAVYA B G, MENON S, RAJA V L N S, et al. Realization and design aspects of mini laser Raman spectroscopy electronics for planetary surface exploration[J]. *IETE Journal of Research*, 2013, 59(6): 719-724.
- [11] MEGEVAND V, VIENNET J C, BALAN E, et al. Impact of UV radiation on the Raman signal of cystine: implications for the detection of S-rich organics on mars[J]. *Astrobiology*, 2021, 21(5): 566-574.
- [12] HARLANDER J M, ROESLER F L, ENGLERT C R, et al. Spatial heterodyne spectroscopy for high spectral resolution space-based remote sensing[J]. *Optics & Photonics News*, 2004, 15(1): 46-51.
- [13] GOMER N R, GORDON C M, LUCEY P, et al. Raman spectroscopy using a spatial heterodyne spectrometer: proof of concept[J]. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65(8): 849-857.
- [14] LAMSAL N, ANGLE S M. Deep-ultraviolet raman measurements using a spatial heterodyne raman spectrometer (SHRS)[J]. *Applied Spectroscopy*, 2015, 69(5): 525-534.
- [15] FOSTER M, STOREY J, STOCKWELL P, et al. Stand-off Raman spectrometer for identification of liquids in a pressurized gas pipelines[J]. *Optics Express*, 2015, 23(3): 3027-3034.
- [16] HU Guangxiao, XIONG Wei, LUO Haiyan, et al. The research of spatial heterodyne Raman spectroscopy with standoff detection[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(12): 3951-3957.  
胡广骁,熊伟,罗海燕,等.用于远程探测的空间外差拉曼光谱技术研究[J].*光谱学与光谱分析*, 2016, 36(12): 3951-3957.
- [17] LIU J, BAYIN H, QI X, et al. Backscattering Raman spectroscopy using multi-grating spatial heterodyne Raman spectrometer[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(33): 9735-9745.
- [18] BHARTIA R, HUG W F, REID R D, et al. Improved sensing using simultaneous deep UV Raman and fluorescence detection[C]. *SPIE*, 2012, 8358: 105-115.
- [19] KAGAN M R, MCCREERY R L. Reduction of fluorescence interference in Raman spectroscopy via analyte adsorption on graphitic carbon[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(23): 4159-4165.
- [20] FRANK C J, REDD D C, GANSLER T S, et al. Characterization of human breast biopsy specimens with near-IR Raman spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(3): 319-326.
- [21] YIN Shi, FENG Yutao, BAI Qinglan, et al. Design of compact spatial heterodyne imaging spectrometer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(3): 0312002.  
尹诗,冯玉涛,白清兰,等.紧凑型空间外差成像光谱仪设计[J].*光子学报*, 2018, 47(3): 0312002.
- [22] FENG Yutao, BAI Qinglan, WANG Yongmei, et al. Theory and method for designing field-widened prism of spatial heterodyne spectrometer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(10): 272-277.  
冯玉涛,白清兰,王咏梅,等.空间外差光谱仪视场展宽棱镜设计理论与方法[J].*光学学报*, 2012, 32(10): 272-277.
- [23] 郁道银,谈恒英.工程光学[M].北京:机械工业出版社,2015.
- [24] CIAFFONI L, MATOUSEK P, PARKER W, et al. Grating spectrometry and spatial heterodyne Fourier transform spectrometry: comparative noise analysis for Raman measurements[J]. *Applied Spectroscopy*, 2020, 75(3): 241-249.

## Research on Near-infrared Spatial Heterodyne Raman Spectrometer

FAN Bozhao<sup>1,2</sup>, FENG Yutao<sup>1</sup>, WANG Quan<sup>1</sup>, GAO Chi<sup>1,2</sup>, WU Yang<sup>1,2</sup>, HAN Bin<sup>1,2</sup>,  
CHANG Chenguang<sup>1</sup>, LI Juan<sup>1</sup>, LI Yiru<sup>1,2</sup>, ZHAO Hengxiang<sup>1</sup>, FU Di<sup>1</sup>

(1 *Xi'an Institute of Optics Precision Mechanic of Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China*)

(2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** Spatial Heterodyne Raman Spectroscopy (SHRS) is a new type of Raman spectroscopy detection technology, which has the advantage of high throughput, high spectral resolution, high sensitivity and no moving parts. SHRS can meet the high-sensitivity detection requirements of weak Raman scattered light, and can also obtain clear and sharp Raman spectra. For Raman spectrometers, fluorescence is an inevitable background signal. The fluorescence intensity and the Raman intensity are approximately inversely proportional to the fourth power of the wavelength, so the excitation wavelength of near-infrared light has lower fluorescence than visible light. The excitation wavelengths of near-infrared light are mostly 785 nm, 830 nm and 1 064 nm, of which the shorter 785 nm has larger fluorescence.

Although the 1064 nm excitation light has a weaker fluorescence, it requires the near-infrared InGaAs focal plane. Compared with visible detectors, it has higher noise, lower sensitivity and resolution. Therefore, this article chooses the wavelength of 830 nm as the excitation light for Raman spectroscopy detection, and its fluorescence is lower than that of 785 nm. On the other hand, the visible detectors can be used for high-sensitivity detection. For the excitation wavelength of 830 nm, this paper designs, simulates, develops and tests SHRS. The Littrow wavelength of the spectrometer is 842 nm, the theoretical spectral sampling interval is  $2.96\text{ cm}^{-1}$ , and the theoretically Raman shift range is  $171.71\sim 3\ 031.04\text{ cm}^{-1}$ . The spatial heterodyne interferometer adopts integrated adhesive technology. To increase the throughput, the field-widened prisms are added to the interferometer. The field angle tolerance of the interferometer is selected to be  $\pm 2^\circ$  to ensure the contrast of the interferogram in actual work, and the corresponding contrast of the ideal interferogram is better than 0.98. The fringe-imaging lens group selects a double telecentric lens group with a magnification of 1. The telecentric configuration guarantees the uniform illumination of the image surface, and the symmetrical structure can effectively balance aberrations and further enhance the stability of the system. A checkerboard target is used to test the processed fringe-imaging lens group. The measured average magnification is 1.001 9 and the relative distortion is 0.19%. The Kr lamp is used as the input light of the system to verify the design parameters of the SHRS prototype. According to the positions of the two spectral lines 877.675 nm and 892.869 nm of the Kr lamp and the corresponding Raman shift, the actual spectral sampling interval is  $2.918\ 2\text{ cm}^{-1}$ . The smaller value compared with the design value is mainly due to the dispersion of the field-widened prism. The actual Littrow wavelength is 841.95 nm, which is close to the theoretical value. The detector selected in this paper does not respond to light with a wavelength greater than 1 000 nm, so the actual Raman shift range is  $171.01\sim 2\ 048.19\text{ cm}^{-1}$ . The design parameter and the simulation of the system are verified. In the Fourier transform of the interferogram to the spectrogram, apodization is needed to suppress the side lobes, and different apodization functions have different degrees of spectral line broadening, resulting in different actual spectral resolution. In rectangular function apodization, the spectral resolution is about 1.207 times the theoretical spectral sampling interval. The effective spectral resolution of the SHRS prototype is  $3.35\text{ cm}^{-1}$ . An important parameter to measure the performance of Raman spectrometer is the Signal-to-Noise Ratio (SNR) of the Raman spectrum. We choose the peak intensity of the Raman spectrum after removing the baseline as the signal intensity, and the standard deviation after removing the baseline from the Raman spectrum peak area as the noise, and use the ratio of the two as SNR of the measured Raman spectrum. In the experiment, the excitation light power is 500 mW, and the integration time is 10 s. First, the standard Raman sample cyclohexane is tested. SNR of the main Raman peak at  $795.5\text{ cm}^{-1}$  is 913, and SNR of the weakest Raman peak at  $1\ 341\text{ cm}^{-1}$  is 15. It can be verified that the SHRS prototype has good Raman spectrum measurement capabilities, as well as high sensitivity and SNR. Secondly, the solid samples calcium carbonate, calcium sulfate and potassium sulfate are tested. These samples are all strong Raman active substances, and the Raman spectrum peaks of various substances can be accurately identified, and SNR of the main Raman spectrum peaks is greater than 300. Finally, experiments are carried out on 75% alcohol solution, glycerin and glucose powder. The Raman activity of these samples is relatively weak, and there are obvious baselines in the measured Raman spectra, indicating that there is a certain fluorescent background in the spectra. However, a clear and accurate Raman spectrum is still obtained, and the main Raman spectrum peaks of various substances can be accurately obtained, and SNR of each spectrum peak is greater than 20. In general, SHRS has higher detection sensitivity and better stability and can meet the analytical requirements of Raman spectroscopy detection. It has certain advantages in the Raman detection of high-fluorescence background substances and has certain development potential in biomedicine, food safety, geological prospecting, planetary exploration, etc.

**Key words:** Spectroscopy; Raman spectroscopy; Spatial heterodyne; Optical design; Signal to noise ratio

**OCIS Codes:** 300.6100; 300.6190; 300.6310; 300.6450

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (No. 41005019), West Light Foundation of the Chinese Academy of Sciences (No. XAB 2016A07), Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province (No. 2019JQ-931), West Light Cross-Disciplinary Innovation team of Chinese Academy of Sciences (No. E1294301)