

远距离探测拉曼光谱特性

张莉 郑海洋 王颖萍 丁蕾 方黎

Characteristics of Raman spectrum from stand-off detection

Zhang Li Zheng Hai-Yang Wang Ying-Ping Ding Lei Fang Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 054206 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.054206

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.054206>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

拉曼散射与自陡峭效应对皮秒孤子传输特性的影响

Influence of Raman scattering effect and self-steepening effect on the propagation characteristic of picosecond solitons

物理学报.2015, 64(5): 054207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.054207>

氘含量对 DKDP 晶体横向受激拉曼散射增益系数的影响

Influence of deuteration degree on the transverse stimulated Raman scattering gain coefficient of DKDP crystal

物理学报.2015, 64(3): 034213 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.034213>

低双折射光纤中拉曼增益对光偏振态的影响

Effect of Raman gain on the state of polarization evolution in a low-birefringence fiber

物理学报.2015, 64(3): 034212 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.034212>

拉曼增益对双折射光纤中孤子传输特性的影响

Effect of Raman gain on the characteristic of soliton transmission in birefringence optical fiber

物理学报.2014, 63(9): 094208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.094208>

976 nm 激光抽运二氧化硅微球级联拉曼散射激光的研究

Study of cascaded raman scattering laser in silica microsphere pumped by 976 nm laser

物理学报.2013, 62(22): 224207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.224207>

远距离探测拉曼光谱特性

张莉^{1)2)†} 郑海洋¹⁾ 王颖萍¹⁾ 丁蕾¹⁾ 方黎¹⁾

1)(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 合肥 230031)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2015年11月1日收到; 2015年12月15日收到修改稿)

为了发展远距离探测未知或危险物质的方法, 设计并建立了近同轴可见光远距离拉曼光谱探测实验装置, 对硝酸盐固体样品进行了距离为2—10 m的拉曼光谱测量, 初步研究了拉曼信号强度与激发光功率、探测距离、样品浓度及样品表面方向之间的关系. 实验观察到三种硝酸盐在 1050 cm^{-1} 附近的拉曼谱线, 其微小的差异可作为识别特征. 硝酸铵的特征拉曼谱线强度正比于激发光功率, 近似平方关系; 与探测距离之间趋向于二次反比关系; 与样品浓度接近指数关系; 与样品表面朝向有近似余弦函数的关系.

关键词: 远程, 拉曼光谱, 硝酸盐, 强度

PACS: 42.68.Wt, 78.30.-j, 81.70.Fy, 33.20.Tp

DOI: 10.7498/aps.65.054206

1 引言

激光光谱学方法通常具有高灵敏、高分辨、快响应等特点, 很多具有远距离探测能力, 如拉曼光谱^[1]、激光诱导荧光光谱^[2]、激光诱导击穿光谱^[3]及红外光谱等^[4]. 其中, 拉曼光谱可以提供较好的分子“指纹”特征, 在物质探测和鉴别方面受到广泛关注^[5,6], 远程拉曼光谱主要用于人类不宜或不易接触到的物质的探测, 如爆炸物探测^[7]和星际物质探索^[8].

拉曼光谱虽然特异性(物质种类识别准确性)强, 但强度极弱, 使得灵敏度成为远距离探测的主要研究内容, 包括激发波长选择、光学系统设计及微弱信号采集与处理方法等方面. 近年来, 随着激光及光电技术的发展, 在远程拉曼光谱研究和应用上都有很大的进展.

在技术应用方面, 2009年, FOI瑞典防御研究机构的研究人员 Pettersson 等^[1]在20, 30和55 m的距离处使用拉曼光谱技术对三过氧化三丙酮(TATP)和硝基苯(NB)等炸药进行了多种环境条件下(雨、雪、晴天)的探测, 研究结果显示拉曼探测

对天气变化是不敏感的. 2010年, Sharma等^[9]利用自制的便携式远程拉曼光谱仪在10—50 m的探测距离处对冰、干冰以及含水硫酸钙、硫酸亚铁等矿物进行了拉曼光谱探测, 并且此拉曼光谱仪具有探测大气拉曼光谱的能力. 2014年, Glimtoft等^[10]利用紫外光作为激发源, 设计了一套对人眼睛安全的远程拉曼成像探测系统, 并可以在10 m距离处对直径小于 $300\text{ }\mu\text{m}$ 的硝酸铵单粒子进行拉曼探测.

虽然拉曼光谱适用于物质的远程探测, 但是由于拉曼信号强度低, 并且所探测到的信号强度和信噪比均与样品吸光系数、探测距离、激发波长等实验参数之间存在较为复杂的依赖关系. 因此为了增强拉曼信号强度, 提高此项技术在实际应用中的价值, 有研究人员进行了一系列有关光谱特性方面的研究. 2014年, Malka等^[11]利用便携式拉曼光谱仪研究了 KNO_3 , NH_4NO_3 , 二硝基甲苯和三硝基甲苯的近距离主拉曼峰强度与探测距离、激光功率等实验参数的关系, 并分析得知四种物质的主拉曼峰强度均与探测距离 R_s^2 成反比, KNO_3 和二硝基甲苯的主拉曼峰强度在更高强度的激发光功率下取得最大值. 2013年, Emmons等^[12]结合所

† 通信作者. E-mail: 15056931062@163.com

测量物质的吸收光谱和穿透深度,研究了硝酸铵等物质的拉曼特征峰强度与激发光波长和样品厚度(穿透深度)的关系,并利用测得的散射截面值和吸收光谱计算出硝酸铵样品的最佳激发波长. 2015年, Laptinskiy 等^[13]利用激光拉曼光谱对DNA溶液中的含氮碱基以及总的DNA浓度进行了定量探测,探测的精确度分别为0.03和0.04 g/L,并分析得知腺嘌呤标记物的拉曼峰强度与其溶液浓度之间存在线性增长的关系. 实验参数与拉曼信号强度关系的研究,为以增大探测距离、提高探测灵敏度和信噪比为目的的实验设计提供了理论基础和数据参考.

国内的拉曼光谱研究多为实验室物质分析. 2008年,房振乾等^[14]利用微拉曼光谱技术对氧化介孔硅热导率随所制备介孔硅孔隙率的变化规律进行了研究,研究结果表明,氧化介孔硅具有极低的热导率以及良好的机械性. 2013年,刘照军等^[15]利用显微拉曼光谱技术对古墓葬出土文物的颜料以及文物表面的结晶物进行探测,通过将实验测得的数据与标准谱比较,识别出了文物所使用显色物质的种类,以及文物表面结晶物的种类. 2014年,任秀云等^[16]建立了拉曼散射雷达方程,从理论计算上分析了拉曼散射系数与激光波长之间的关系,结果表明,采用480 nm以下波长的激光时雷达系统探测深度较大,而采用长波段激光时系统探测深度会大幅降低. 2015年,周海亮等^[17]通过对磷酸二氢铵(ADP)和不同氘含量的磷酸二氢铵(DADP)晶体进行拉曼光谱研究,从而了解了晶体生长过程中的氘化机理. 2015年, Liu 等^[18]探测了经快重氘粒子照射的铈酸锂晶体的不同深度照射层的显微拉曼光谱,结果表明铈酸锂晶体的主拉曼峰强度随深度的变化关系与晶体折射率随深度的变化关系相一致.

国内的研究大多使用的是显微拉曼光谱技术,有关远程拉曼光谱探测研究的文献较为少见. 为了发展远程拉曼探测技术,我们建立了实验室桌面激光拉曼探测实验装置,以硝酸盐为例,在2—10 m的范围内,研究了拉曼信号强度与探测距离、目标物浓度及探测角度等参数的关系.

2 拉曼光谱探测原理

拉曼效应最早是 Raman 在 1928 年的实验中发现的,它是一种非弹性散射,如图 1 所示,频率为 ν_0

的入射光与物质相互作用时,由于物质分子振动能级和转动能级的跃迁使散射光子的能量与入射光子不同,即散射光频率为

$$\nu = \nu_0 \pm \Delta\nu, \quad (1)$$

所得散射光谱统称为拉曼光谱. 而拉曼光谱中散射光频率较小的

$$\nu = \nu_0 - \Delta\nu \quad (2)$$

为斯托克斯线,散射光频率较大的

$$\nu = \nu_0 + \Delta\nu \quad (3)$$

为反斯托克斯线^[19]. 由于 Boltzmann 分布,处于振动基态上的粒子数远大于处于振动激发态上的粒子数,所以一般情况下斯托克斯线的强度大于反斯托克斯线的强度,所以一般情况下物质拉曼光谱的研究也是针对斯托克斯线.

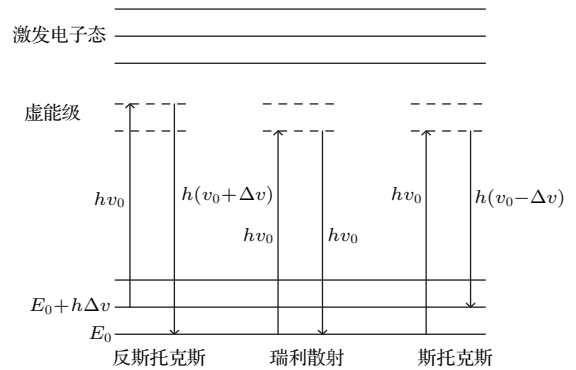


图 1 拉曼散射原理图

Fig. 1. Principle of Raman scattering.

拉曼光谱监测装置一般由激光光源、发射光学系统、收集光学系统和光谱信号采集系统几个部分组成. 每个部分都与探测灵敏度或探测距离密切相关. 若考虑到环境大气吸收和散射的影响,远程拉曼光谱探测系统的响应,可用以下公式表达^[20]:

$$N_R = \int_0^D N_0 \eta_t \frac{d\sigma}{d\Omega} n_{\text{chem}} e^{-2kR_s} \Omega(r) \times 10^{-(\alpha_i + \alpha_R)r} dr, \quad (4)$$

其中 N_R 为探测器所收集到的拉曼散射光子总数. 右边各项可分为三个部分.

1) 与探测系统相关的参数. N_0 为入射光光子数量,正比于激发光源的功率,与光斑尺寸无关; η_t 是探测器光学系统的光通量传输效率,减少光能在传输过程的损失,有利于提高响应度; R_s 为探测系统散射光收集面与样品散射表面之间的距离; $\Omega(r)$ 为收集光学面相对于样品的立体角; $\Omega(r)$ 反比于探

测距离 R_s 的平方, 正比于散射光收集面积, 因此, 当探测距离增加时, 信号强度快速下降, 而增大收集光学器件面积, 有利于提高灵敏度.

2) 与待测物质相关的参数. n_{chem} 为待测物质分子数密度, 含量高的物质容易被检测到; $d\sigma/d\Omega$ 为微分拉曼散射截面(单位立体角拉曼散射截面), 与激发波长相关, 典型量级为 10^{-30} cm^2 , 比荧光或瑞利散射低三个量级以上, 是导致拉曼光谱强度微弱的主要原因; D 为激光在样品中的有效肤深, 对于固体物质, 通常为百微米量级, 使得样本的厚度与拉曼强度无关; α_i 和 α_R 分别为样品对入射激光和拉曼散射光的吸收系数, 这两个值决定了入射光的穿透深度.

3) 与环境大气相关的参数. k 为大气消光系数: 可见光拉曼在数十米的测量范围内, 可以忽略其影响.

另外, 物体表面与入射光之间的夹角对拉曼光谱强度也有很大影响, 是本文的研究内容之一.

3 实验装置与设计

按照探测距离划分, 拉曼光谱探测可分为两类: 显微拉曼光谱 [21,22] 和远距离拉曼光谱 [23,24] 探测. 前者采用显微镜光学结构收集光谱, 特点是聚焦入射光到接收镜的焦点处, 适合实验室分析. 远距离拉曼光谱探测系统则采用望远镜结构(多为反射式)接收散射光, 一般接收镜口径达数百毫米, 焦

距为米量级. 接收镜焦距远小于与待测物质的距离, 接收几乎平行入射的光束.

我们设计并建立的拉曼光谱探测桌面实验装置, 适合进行室内(2—10 m)拉曼光谱探测特性的研究. 实验装置原理示于图 2.

实验装置采用的激发光源为 Nd:YAG 脉冲激光器, 采用一台延时脉冲发生器触发其抽运闪灯及调 Q 开关(也可采用激光器内触发工作模式), 以调 Q 同步信号触发示波器. 脉冲激光经 45° 反射镜直接向位于一定距离的样品表面发射. 来自样品的后向散射光经透镜光学系统收集, 传输至光栅单色仪的入口狭缝. 入射激光束与散射光收集系统接近共轴, 夹角 ϕ 小于 2° . 在接收透镜 L1 的焦点处以及准直透镜 L2 和聚焦透镜 L3 之间置有光阑和滤光片, 分别用于滤除杂散光和 532 nm 的瑞利散射光. 散射光经单色仪分光后, 通过光电倍增管 PMT 转换成电信号, 由数字示波器显示并记录光谱信号.

该装置的主要特点为: 1) 拉曼散射光收集光学设计采用开普勒型望远镜结构(双正透镜), 焦点处可设置光阑, 减小杂散光的影响, 同时, 设计较小的通光口径(约 25 mm), 与拉曼远距离探测装置常用的反射式望远镜(通光口径约 250 mm)相比, 在相同的接收立体角情况下, 等效于 10 倍的探测距离, 约 20—100 m; 2) 拉曼光信号接收采用单色仪加光电倍增管(PMT)方式, 相比常用的 CCD 光谱仪结构, 具有较高的灵敏度, 且适合脉冲激发源, 但需要扫描单色仪波长才能获得整幅光谱.

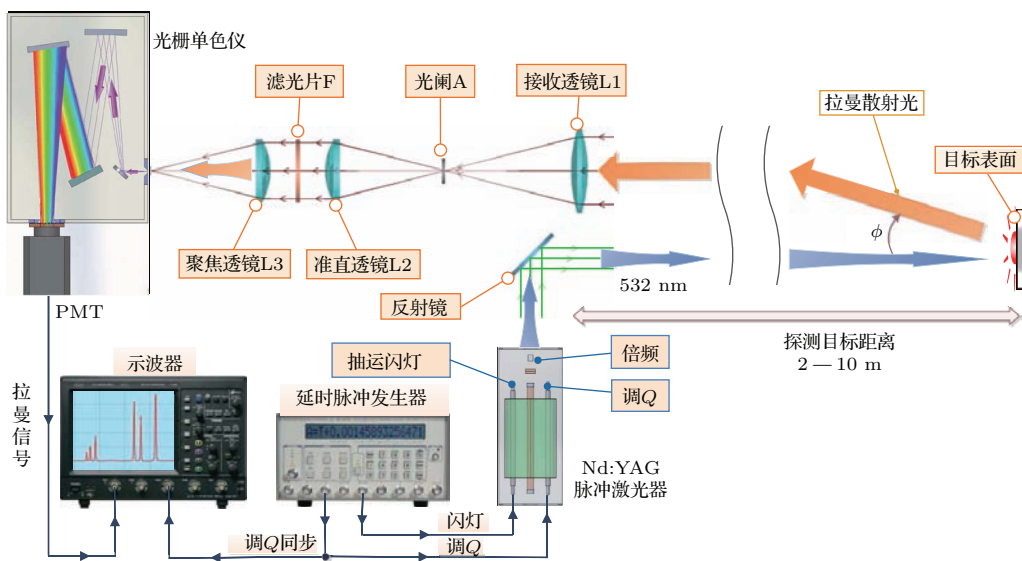


图2 硝酸盐远程拉曼光谱探测实验示意图

Fig. 2. Schematic diagram of remote Raman spectrum detection of nitrate.

实验装置选用的主要器件参数如下: 激发波长为 532 nm、脉冲宽度为 5 ns (单脉冲能量经反射镜前约 53 mJ, 经反射镜后约 20 mJ) 五通道数字延时脉冲发生器 GH022 触发频率为 5 Hz; 接收透镜 L1 直径 $\Phi = 30$ mm (通光口径约 25 mm), 焦距 $f = 250$ mm, 光阑直径 $\Phi = 3$ mm; 所使用的光栅单色仪为 WDG30, 单色仪波长重复性 0.1 nm, 分辨率 ≤ 0.2 nm, 入光口狭缝宽度约 400 μm ; 示波器为 LeCroy WaveJet324 A, CH1 接调 Q 同步输出信号作为触发源, CH2 接 PMT 输出信号, 采样率 1 GS/s, 实验通常取用 128 个脉冲的平均值。

激光器输出功率校准采用激光能量/功率计 LPE-1A, 单色仪扫描波长采用低压汞灯对其进行校准。

4 实验方法

远距离拉曼光谱探测实验主要以硝酸盐为样本, 主要因为: 1) 硝酸盐大多有较强的拉曼特征谱, 便于光谱探测系统的调整; 2) 硝酸盐是很多爆炸物的组分之一, 了解其拉曼光谱性质, 对于发展远距离探测爆炸物技术具有重要意义。

为了考察远距离拉曼光谱探测的运行, 选择硝酸铵拉曼光谱中的最强峰, 研究了拉曼信号强度与激发光功率、探测距离、样本浓度以及物体表面入射角的关系。

4.1 实验样本制作

实验采用的硝酸铵、硝酸钠和硝酸钾, 均为分析纯固体样品, 使用前没有对样品进一步提纯。使用自制装置将样品压制成直径为 40 mm、厚度约为 9 mm 的圆饼状。硝酸铵拉曼信号强度与浓度关系的实验中, 所使用的掺杂物质为经过筛选的细沙, 以 5% 为分度值, 配制了硝酸铵浓度为 50%—90% 的 9 种样品。

4.2 拉曼信号强度与激光功率关系的实验

将单色仪扫描波长固定为硝酸铵主拉曼峰 (1046 cm^{-1}) 所对应的波长 563.1 nm, 以 50 为分度值改变激光器衰减, 即改变激光器输出能量, 测量并记录不同输出能量时主峰强度。

4.3 拉曼信号强度与探测距离关系的实验

首先以 1 m 为分度值, 依次将样品放置于距离

散射光收集透镜 2—10 m 处的平台上, 采用垂直照射、近共线后向散射 (接收) 的方法对三种硝酸盐进行不同探测距离的拉曼光谱探测。其次, 在 3 m 探测距离处, 进行了激发光功率与硝酸铵拉曼信号强度关系实验。

4.4 拉曼信号强度与样本浓度关系的实验

固定单色仪扫描波长为 563.1 nm, 在 10 m 探测距离处, 依次测量不同浓度硝酸铵的拉曼信号强度, 拉曼光谱信号强度采用峰值强度。

4.5 拉曼信号强度与物体表面入射角关系的实验

固定单色仪扫描波长为 563.1 nm, 10 m 探测距离处测量。样品放置方向如图 3 所示, 激发光束与接收方向 (散射光接收系统的光轴) 之间的夹角 ϕ 很小, 约为 0.2° , 可以视为同向。定义样品表面的法线方向与入射激光束的夹角为 θ , 以硝酸铵为例, 实验测量 $\theta = \pm 45^\circ$ 间隔 5° 的拉曼谱峰强度。

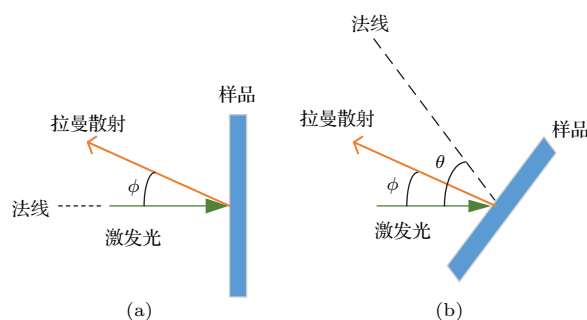


图 3 样品散射面法线偏转示意图 (a) 激发光垂直入射到样品表面; (b) 样品表面在水平面上有一定角度的偏斜
Fig. 3. The schematic diagram of the deflection of the sample scatter surface normal: (a) Excitation light is perpendicular to the surface of the sample; (b) sample surface with a certain angle of deviation.

4.6 每个测试点拉曼强度的相对误差

在以上各种测试条件下, 实验获得的拉曼峰强度都是 384 个脉冲激发的平均值 (由示波器读取 3 个 128 次平均值)。为估算其误差, 在一定实验条件下 (激光器输出功率 46 mW, 固定单色仪扫描波长 563.1 nm, PMT 电压 1040 V) 对固态硝酸铵主拉曼峰 (1046 cm^{-1}) 进行了 600 个单脉冲激发信号强度测量, 计算得到其平均值为 196 mV, 标准偏差为 20 mV。可以计算得到 384 次平均值的误差^[25]为

$$\text{SEM} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{20}{\sqrt{384}} = 1.02, \quad (5)$$

据此计算相对误差为

$$\begin{aligned} \text{RSD} &= \frac{\text{SEM}}{\text{MEAN}} \times 100\% \\ &= \frac{1.02}{196} \times 100\% = 0.5\%. \end{aligned} \quad (6)$$

据此, 可以认为每个测试点拉曼强度的相对误差约为0.5%.

5 实验结果与讨论

5.1 硝酸盐的拉曼光谱

硝酸铵、硝酸钾和硝酸钠三种物质在8 m探测距离的拉曼光谱图及拉曼位移分别如图4所示, 仅对光谱数据进行了平滑处理.

由图4中的拉曼光谱图以及特征峰拉曼位移数据可知, 实验所测得的三种硝酸盐各拉曼特征峰的拉曼位移和参考谱的数据相一致^[26-28].

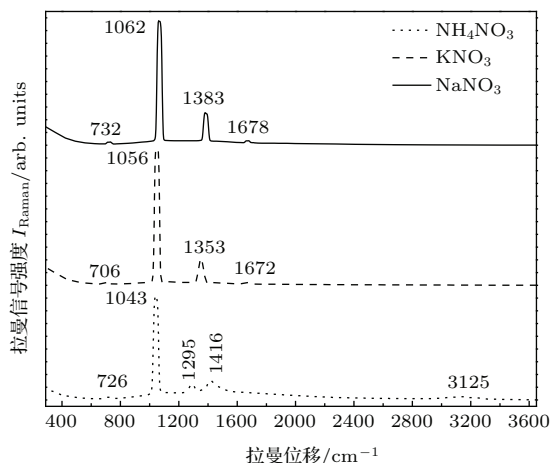


图4 硝酸铵、硝酸钾和硝酸钠的拉曼光谱图

Fig. 4. Raman spectra of ammonium nitrate, potassium nitrate and sodium nitrate.

用于鉴别这三种硝酸盐的主要拉曼带在所测得的拉曼光谱中都可以观察到. 在 NH_4NO_3 的拉曼光谱中, 较强的拉曼峰约为 1043 cm^{-1} 带, 它对应着 NO_3^- 全对称伸缩振动(ν_1), 并且通过对此拉曼峰进行高斯曲线拟合, 计算得到不同探测距离处的半高全宽(FWHM)均为 35 cm^{-1} , 即该拉曼峰的半高宽值与测量距离无关. 拉曼位移为 1295 和 1416 cm^{-1} 带对应 NO_3^- 反对称伸缩振动(ν_3), 几乎不可见的 726 cm^{-1} 特征带为 NO_3^- 平面内弯曲振动(ν_4)^[29]. KNO_3 和 NaNO_3 也含有 NO_3^- , 它们的拉曼光谱中也包含了以上振动模式所对应的特征峰, 但是同一振动模式的拉曼位移有差异. 对于 KNO_3 和 NaNO_3 而言, 它们的 NO_3^- 全对称伸

缩振动(ν_1)的拉曼位移分别为 1056 和 1062 cm^{-1} , NO_3^- 反对称伸缩振动(ν_3)的拉曼位移为 1353 和 1383 cm^{-1} , NO_3^- 平面内弯曲振动(ν_4)的拉曼位移为 706 和 732 cm^{-1} . 并且本实验中测得的 KNO_3 和 NaNO_3 拉曼光谱中还观察到了拉曼位移约为 1672 cm^{-1} 的特征峰, 其实它是 NO_3^- 平面外变形振动的倍频($2\nu_2$), 理论上 NH_4NO_3 的拉曼光谱中也应出现此特征峰, 但是由于实验方法、仪器分辨率以及峰值较小等原因, 目前所测得的 NH_4NO_3 拉曼光谱中未观察到此特征峰.

可见, 当 NO_3^- 和不同阳离子相结合时, 其同一振动模式的拉曼位移存在差异, 这可以作为将 NH_4NO_3 , KNO_3 和 NaNO_3 三种硝酸盐区分开的一个依据. 同时还可以根据 NH_4NO_3 高频段的拉曼特征峰将其与 KNO_3 和 NaNO_3 区分开, 此高频特征峰的拉曼位移约为 3125 cm^{-1} , 对应 NH_4^+ 的对称伸缩振动(ν_1), 而 NH_4^+ 的反对称伸缩振动对应的拉曼位移约为 3225 cm^{-1} , 并且由于实验分辨率有限, 所以测得的 NH_4NO_3 在高频域的拉曼带比较宽^[5].

5.2 硝酸铵拉曼信号强度与激光功率的关系

将单色仪扫描波长固定为硝酸铵主拉曼峰(1046 cm^{-1})所对应的波长 563.1 nm , 调节激光器自带的能量控制钮, 改变激光器的输出能量, 记录PMT输出的峰值强度. 图5给出了实验结果以及表达变化规律的拟合曲线.

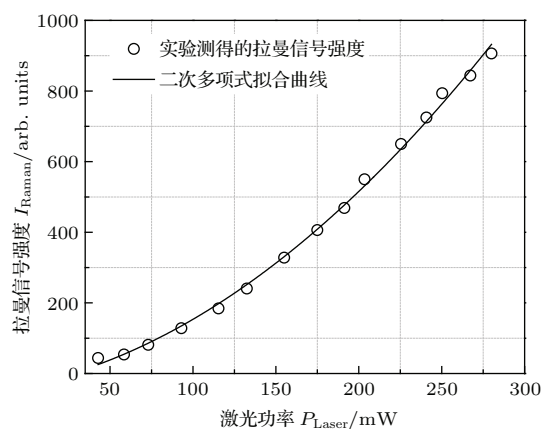


图5 硝酸铵 1046 cm^{-1} 拉曼信号强度与激光器输出功率关系

Fig. 5. Relationship between the Raman peak intensity at 1046 cm^{-1} and the laser power.

可以看到, 硝酸铵主拉曼特征峰的强度随激光器输出功率的增大而增大, 但并未呈现简单的线性关系, 而含有较为明显的非谱项. 采用二次多项式拟合曲线, 可得拟合公式 (确定系数 $R^2 = 0.997$):

$$I_{\text{Raman}} = -32.8 + 0.984P_{\text{Laser}} + 0.0088P_{\text{Laser}}^2 = 0.0088(P_{\text{Laser}} + 55.9)^2 - 60.3, \quad (7)$$

式中 P_{Laser} 为激光平均功率.

我们初步认为, 导致这种非线性关系可能有几种原因: 1) 穿透深度可能随入射激光功率的增加而增加, 导致与物质分子作用的光子数量增加; 2) 拉曼信号是瞬时产生的, 在 5 ns 的激光脉冲持续时间内, 可能出现多次激发, 从而产生非线性效应; 3) 可能因为样品的局部温度随着激发光功率的增大而增大, 从而影响了其拉曼散射过程 [30].

5.3 硝酸铵拉曼信号强度与探测距离的关系

在远程拉曼光谱研究中, 关注较多的是最大探测距离, 而很少给出拉曼信号强度与探测距离的关系. Malka 等 [11] 在便携式拉曼光谱 (类似显微拉曼) 探测爆炸物的研究中, 得出 0.3—0.1 m 距离范围内, 拉曼强度与距离的平方成反比; Aggarwal 等 [31] 在镀有增透膜的 GaP 样本的远距离拉曼探测实验中, 在 150—500 m 的距离范围内, 也得到拉曼信号强度与探测距离之间成二次方反比例关系的结果, 都与拉曼散射光接收理论相符 (参见 (4) 式).

我们在 2—10 m 的距离范围内, 测量了硝酸铵的拉曼光谱强度, 两者的关系如图 6 所示. 图中还给出了预期的信号强度与距离平方成反比的关系曲线 (为便于比较, 两者按照 10 m 处的强度进行了归一化).

由图 6 可见, 在较远的距离处, 拉曼信号强度符合 $1/R_s^2$ 关系, 而探测距离较小时, 有较大的偏差. 从实验数据可以得到很接近的拟合曲线 (确定系数 $R^2 = 0.9990$):

$$I_{\text{Raman}} = \frac{1}{15.71 + 0.8852 \times R_s^2}. \quad (8)$$

从实验数据看来, 似乎是当作用到样本表面的功率密度减少时, 信号强度会增加, 这与上节激光功率与信号强度的关系不符, 造成这个实验现象的原因还没有明确, 还需要深入的研究. 但从光学传输效率考察, 这种变化趋势有些可解释性.

我们建立的远程拉曼实验装置, 采用了三透镜收集光学系统, 在近轴光学假设下, 接收透镜 L1 会对激光照射光斑产生缩小的像, 而透镜 L2 和 L3 不改变像斑尺寸. L1 的焦距约为 250 mm, 在实验探测距离范围内, 对光斑的缩小倍数为 8—40 倍, 而激光光斑直径约为 10—30 mm, 使得像斑直径约为 1 mm, 大于单色仪的狭缝宽度, 造成能量损失, 而这种损失与探测距离是相关的. 我们对单色仪狭缝处的拉曼散射成像光斑进行光学模拟计算, 结果列于表 1.

由表 1 可以看到, 探测距离为 2 m 时, 像光斑尺寸约为 10 m 时的 2 倍, 大于实验设置的狭缝宽度 0.4 mm, 光能传输效率损失更多, 拉曼信号偏离 $1/R_s^2$ 关系更远.

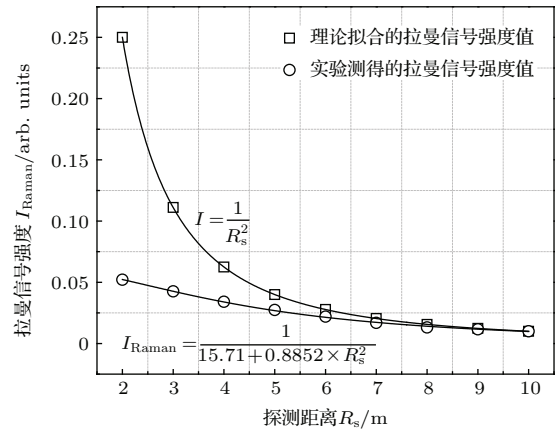


图 6 硝酸铵拉曼位移为 1046 cm^{-1} 的信号强度与探测距离的关系

Fig. 6. The relationship between the Raman peak intensity at 1046 cm^{-1} and the detection distance.

表 1 单色仪狭缝处的光斑尺寸

Table 1. Image size at slits of monochromator.

探测距离/m	样本表面激光光斑直径/mm	狭缝处像光斑直径/mm
2	10	1.46
3	13	1.28
4	15	0.96
5	17	0.93
6	20	0.91
7	24	0.93
8	27	0.91
9	28	0.84
10	28	0.76

拉曼信号强度与探测距离的关系还需要更多的实验验证和分析, 但从另一个角度说, 对两者之间变化关系的测量对于探测系统的光学设计具有一定的指导和验证作用.

5.4 硝酸铵拉曼信号强度与硝酸铵浓度的关系

使用筛选过的细沙作为掺杂物质, 以固态硝酸铵的不同质量百分比为浓度参量, 实验测量的硝酸铵最强拉曼特征峰强度随浓度的变化关系如图7所示, 拉曼强度值扣除了以纯沙子为样品的信号背景.

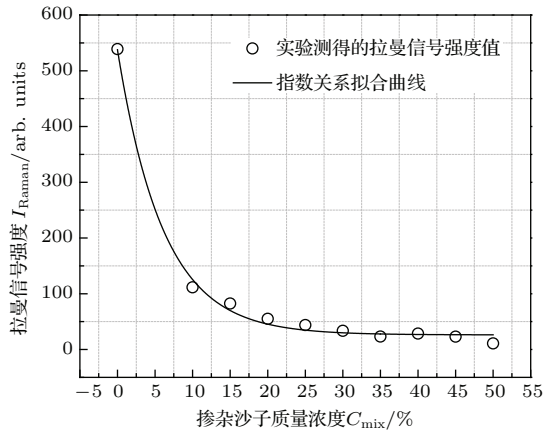


图7 硝酸铵 1046 cm⁻¹ 拉曼信号强度与浓度的关系
Fig. 7. The relationship between the Raman peak intensity at 1046 cm⁻¹ and the concentration.

为了便于理解, 以杂质浓度 C_{mix} 为自变量, 对样品拉曼峰强度进行了曲线拟合, 如图7中所示. 指数衰减曲线有较好的符合度, 拟合公式如下 ($R^2 = 0.996$):

$$I_{Raman} = 26.2 + 512 \times \exp(-16.4 \times C_{mix}), \quad (9)$$

可以看到, I_{Raman} 的衰减速率非常快, 当 C_{mix} 从0增加到50%时, I_{Raman} 约衰减3000倍.

在实验中观察到的现象是, 当浓度 $M_{沙子}/(M_{沙子} + M_{硝酸铵})$ 大于50%, 拉曼信号几乎消失, 而纯样品的拉曼信号远大于混合物, 这说明混合物对拉曼信号有很强的衰减作用. 我们认为可能有两个主要原因: 一是由于实验样本由人工压制, 细沙混合物造成紧密性(分子数密度)比纯物质样本低很多, 较大的空隙也可能不利于入射或散射光的传输; 二是激发光在样品中的穿透深度可能有较大差异.

由于沙子几乎是不透明的, 或者说有很大的吸收系数, 参考(4)式, 样本物质拉曼信号强度与吸收系数、有效肤深有以下关系:

$$I_{Raman} \propto \frac{d\sigma}{d\Omega} n_{chem} \int_0^D 10^{-(\alpha_i + \alpha_R)r} dr. \quad (10)$$

不透明混合物对于入射激光有很强的衰减作用(接近指数关系), 减小了有效肤深, 使得硝酸铵样品的拉曼信号强度随浓度下降呈指数衰减关系, 而且速率很快. 这种指数关系对于远距离拉曼光谱的实际应用有很大影响, 也给探测灵敏度的估算带来困难, 因为探测对象通常都是混合物.

5.5 硝酸铵拉曼信号强度与样品散射面法线-入射激光束夹角的关系

由于当样品散射面偏斜角度较大时, 无法确保激发光全部作用在样品上, 并且由于有效孔径的限制, 源向空间发射的能量只有落在有限的立体角内的部分能被系统所接收, 所以研究的夹角范围设为 $\pm 45^\circ$. 实验测量的硝酸铵 1046 cm⁻¹ 拉曼信号强度与样品散射面法线-入射激光束夹角的关系如图8所示.

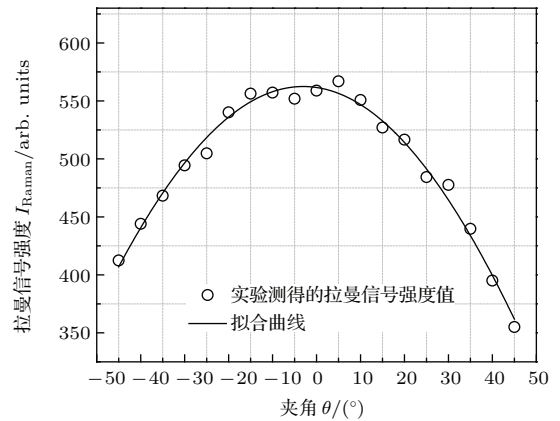


图8 硝酸铵 1046 cm⁻¹ 拉曼信号强度与样品散射面法线-入射激光束夹角 θ 的关系

Fig. 8. The relationship between the Raman peak intensity at 1046 cm⁻¹ of ammonium nitrate and the angle between the normal of the sample scattering surface and the radiation direction of scattered light.

图8中最大值出现在夹角 θ 为 5° 时, 而且出现两个极大值点, 这也说明考虑到实验的灵敏度问题和实验中的误差, 当样品散射面法线-入射激光束夹角 θ 为 0° 时, 测得的拉曼信号强度最大, 当夹角 θ 以任一方式减小时, 测得的拉曼散射光强度都降低, 而且夹角 θ 在 $\pm 5^\circ$ 的范围内, 信号强度变化不大.

对以上所测得的实验结果进行曲线拟合, 拟合确定系数 R^2 为 0.987, 如图8所示, 得到拉曼信号强度 I_{Raman} 与夹角 θ 的以下关系式:

$$\begin{aligned}
 I_{\text{Raman}} &= a + b \times \cos\left(\frac{\pi}{180}(\theta + c)\right) \\
 &= -43.3 + 605.7 \times \cos\left(\frac{\pi}{180}(\theta + 3.0)\right), \quad (11)
 \end{aligned}$$

(11) 式中的两个常数项 a 和 c 可能来源于实验测量的误差. 拉曼信号强度 I_{Raman} 正比于夹角 θ 的余弦的关系, 使得 θ 角在 60° 以内时, 信号强度下降不到一半, 而在接近 90° 时, 拉曼信号则几乎消失.

对于这种关系的理解, 可以参考辐射光学中的朗伯余弦定律. 理想的漫辐射体 (朗伯漫射体) 面元的辐射强度与测量方向-面元法线夹角 θ 的余弦成正比^[32], 即

$$dJ = N \cos(\theta) dA \propto \cos(\theta), \quad (12)$$

其中 dJ 为辐射强度, N 为辐射亮度, dA 为面元.

测量拉曼散射强度与入射激发光-样品散射面法线夹角之间关系的实验研究, 对于拉曼光谱的实际应用具有重要意义, 如在外场运用时, 探测水平方向的地表物质相比于垂直方向, 探测灵敏度可能会差很多.

6 结 论

本文介绍了自行建立的基于脉冲可见激光的扫描拉曼光谱远距离探测实验装置, 设计采用较小通光孔径的单透镜收集拉曼散射光, 与常用的大口径望远镜收集结构在 10 倍探测距离处的灵敏度相似.

实验获得了硝酸铵、硝酸钾和硝酸钠三种硝酸盐的拉曼光谱, 特征峰归属于 NO_3^- 离子的全对称伸缩振动都在 1050 cm^{-1} 附近, 但相差几个波数. 这个微小的差异可以作为拉曼光谱法鉴别这三种硝酸盐的依据, 也说明拉曼光谱用于分子识别中的较强特异性.

对拉曼信号强度与激发光功率、探测距离、样品浓度及样品表面方向之间关系特性的研究表明, 远程拉曼光谱的探测灵敏度, 不仅受激发光强度及探测距离的影响, 探测物质的浓度及探测物体表面方向的影响可能会更大, 在拉曼光谱远程探测应用中需要特别关注.

初步的实验结果给出了远距离拉曼光谱探测的一些特性, 还需要进行更多样品实验的考察和验证. 同时, 在光学结构、探测器件等方面的改良, 可

以较大地提高光谱探测灵敏度, 以满足应用的需要, 是进一步的研究内容.

参考文献

- [1] Pettersson A, Johansson I, Wallin S, Nordberg M, Östmark H 2009 *Propellants Explos. Pyrotech.* **34** 297
- [2] Farsund Ø, Rustad G, Skogan G 2012 *Biomed. Opt. Express* **3** 2964
- [3] Gottfried J L, de Lucia Jr F C, Munson C A, Miziolek A W 2007 *Spectrosc. Acta Part B: Atom. Spectr.* **62** 1405
- [4] Mukherjee A, Porten S V, Patel C K N 2010 *Appl. Opt.* **49** 2072
- [5] Misra A K, Sharma S K, Acosta T E, Porter J N, Lucey P G, Bates D E 2012 *Proc. SPIE* **8358** 835811
- [6] Sadate S, Kassu A, Farley C W, Sharma A, Hardisty J, Lifson M T K 2011 *Proc. SPIE* **8156** 81560D
- [7] Wallin S, Pettersson A, Önnertud H, Östmark H, Nordberg M, Ceco E, Ehlerding A, Johansson I, Käck P 2012 *Proc. SPIE* **8358** 83580P
- [8] Angel S M, Gomer N R, Sharma S K, McKay C 2012 *Appl. Spectrosc.* **66** 137
- [9] Sharma S K, Misra A K, Acosta T E, Lucey P G, Abedin M N 2010 *Proc. SPIE* **7691** 76910F
- [10] Glimtoft M, Bååth P, Saari H, Mäkynen J, Näsilä A, Östmark H 2014 *Proc. SPIE* **9072** 907210
- [11] Malka I, Rosenwaks S, Bar I 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 221103
- [12] Emmons E D, Tripathi A, Guicheteau J A, Fountain A W, Christesen S D 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 4158
- [13] Laptinskiy K A, Burikov S A, Dolenko T A 2015 *Proc. SPIE* **9448** 94480J
- [14] Fang Z Q, Hu M, Zhang W, Zhang X R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 103 (in Chinese) [房振乾, 胡明, 张伟, 张绪瑞 2008 物理学报 **57** 103]
- [15] Liu Z J, Han Y X, Yang R, Cheng L 2013 *Chinese J. Lasers* **40** 0615003 (in Chinese) [刘照军, 韩运侠, 杨蕊, 程龙 2013 中国激光 **40** 0615003]
- [16] Ren X Y, Tian Z S, Sun L J, Fu S Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 164209 (in Chinese) [任秀云, 田兆硕, 孙兰君, 付石友 2014 物理学报 **63** 164209]
- [17] Zhou H L, Gu Q T, Zhang Q H, Liu B A, Zhu L L, Zhang L S, Zhang F, Xu X G, Wang Z P, Sun X, Zhao X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 197801 (in Chinese) [周海亮, 顾庆天, 张清华, 刘宝安, 朱丽丽, 张立松, 张芳, 许心光, 王正平, 孙洵, 赵显 2015 物理学报 **64** 197801]
- [18] Liu T, Huang Q, Zhao J H, Kong W J, Liu P, Zhang L, Zhou Y F, Yu X F, Wang L, Wang X L 2015 *Chin. Phys. B* **24** 056102
- [19] Pellegrino P M, Holthoff E L, Farrell M E 2015 *Laser-Based Optical Detection of Explosives* (Boca Raton: Taylor and Francis Group) pp100-102
- [20] Mogilevsky G, Borland L, Brickhouse M, Fountain III A W 2012 *Int. J. Spectrosc.* **2012** 808079

- [21] Krishna R, Jones A N, Edge R, Marsden B J 2015 *Radiat. Phys. Chem.* **111** 14
- [22] Anghelone M, Simbürger D J, Schreiner M 2015 *Spectroc. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectr.* **149** 419
- [23] Misra A K, Sharma S K, Chio C H, Lucey P G, Lienert B 2005 *Spectroc. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectr.* **61** 2281
- [24] Leonard D A 1967 *Nature* **216** 142
- [25] Wikipedia https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_error [2015-11-29]
- [26] Moros J, Lorenzo J A, Lucena P, Tobaría L M, Laserna J J 2010 *Anal. Chem.* **82** 1389
- [27] Wu H B, Chan C K 2008 *Atmos. Environ.* **42** 313
- [28] Zangmeister C D, Pemberton J E 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 3788
- [29] Tuschel D D, Mikhonin A V, Lemoff B E, Asher S A 2010 *Appl. Spectrosc.* **64** 425
- [30] Ren P, Sun L L, Liao J X, Li J Q, Wan X J, Shi X H, Liu X B 2007 *Mater. Rev.* **21** 138 (in Chinese) [任鹏, 孙立来, 廖家欣, 李君求, 万小军, 史向华, 刘小兵 2007 材料导报 **21** 138]
- [31] Aggarwal R L, Farrar L W, Polla D L 2010 *22nd International Conference on Raman Spectroscopy* Boston, MA, August 8–13, 2010 p164
- [32] Justice C O, Wharton S W, Holben B N 1981 *Int. J. Remote Sens.* **2** 213

Characteristics of Raman spectrum from stand-off detection

Zhang Li^{1)2)†} Zheng Hai-Yang¹⁾ Wang Ying-Ping¹⁾ Ding Lei¹⁾ Fang Li¹⁾

1) (*Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

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

(Received 1 November 2015; revised manuscript received 15 December 2015)

Abstract

For developing a method to detect unknown or hazardous materials beyond safe distances, an experimental standoff detection system with using Raman scattering is established in laboratory. It consists of a pulsed laser with a wavelength of 532 nm as an excitation source, an optical assembly for light collecting and focusing with a 25 mm entrance aperture, a grating monochromator for dispersing scattering light, and a photomultiplier connected to an oscillograph for signal monitoring. The angle between the direction of incident laser beam and that of the scattering light collecting assembly is less than 2° . Raman signal intensities of ammonium nitrate, potassium nitrate and sodium nitrate in solid samples in a distance range from 2 m to 10 m are measured. The results are supposed to be comparable to those obtained in a distance range from 20 m to 100 m if a telescope of 250 mm diameter is used instead to collect Raman scattering light as in a usual standoff detection system. Some characteristics of Raman spectra are investigated, such as the spectrum features, the relationships between the amplitude of the highest Raman peak of ammonium nitrate and the intensity of the excitation light, the detection distance, the concentration of the sample and the normal direction of the sample surface. The Raman spectra of ammonium nitrate, potassium nitrate and sodium nitrate look similar: each of them has a highest peak in the vicinity of 1050 cm^{-1} , small difference can be observed, and it can serve as a “signature” for discriminating between them. The experimental results demonstrate that the intensity of the characteristic Raman spectrum of ammonium nitrate is proportional to the excitation power, with approximate quadratic relationship, and tends to be inversely proportional to the square of the detection distance except that the detection distance is too short to ignore the influence of the focal length of light collecting optics on image size. In addition, the intensity of the characteristic Raman spectrum of ammonium nitrate decays approximately at an exponential rate with the decrease of its concentration. Finally, the intensity of the Raman signal of ammonium nitrate is approximately proportional to the cosine of the angle between the direction of the incident light and the surface normal. This relationship is similar to Lambert’s cosine law that the radiant intensity observed from an ideal diffusely reflecting surface is directly proportional to the cosine of the angle. The last two phenomena imply that it may be particularly difficult to detect the substances of interest in a mixture on horizontal ground surface for Raman standoff detection system.

Keywords: standoff, Raman spectra, nitrate, intensity

PACS: 42.68.Wt, 78.30.-j, 81.70.Fy, 33.20.Tp

DOI: 10.7498/aps.65.054206

† Corresponding author. E-mail: 15056931062@163.com