

Перспективы использования спектроскопии комбинационного рассеяния с временным разрешением в задачах дистанционного зондирования

И.Б. Кутуза^{1,2}, П.В. Зинин^{1,2}, К.М. Булатов¹

¹ Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН
117342, г. Москва, ул. Бутлерова, д. 15

E-mail: kutuza@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Институт механики
119192, г. Москва, Мичуринский проспект, д. 1

E-mail: kutuza@mail.ru

Метод импульсного возбуждения комбинационного рассеяния света (ИКР) обладает тремя основными преимуществами по сравнению с традиционным способом. Во-первых, ИКР позволяет разделять во времени сигналы фотолюминесценции и комбинационного рассеяния (КР). Это дает возможность измерять сигнал КР для изучения структуры флуоресцирующих материалов, включая биологические объекты и многие минералы. Во-вторых, импульсный характер возбуждения и детектирования КР позволяет использовать этот метод в задачах дистанционного зондирования, поскольку возможные помехи от взвешенных в атмосфере частиц не искажают результаты измерений. В-третьих, одним из важных преимуществ ИКР является нечувствительность к фоновому освещению, что дает возможность проводить исследования в дневное время.

Ключевые слова: импульсное комбинационное рассеяние, время жизни люминесценции, подавление люминесценции, спектроскопия с временным разрешением, активные методы дистанционного зондирования.

Possibility of using time-gated Raman spectroscopy in remote sensing applications

I.B. Kutuza^{1,2}, P.V. Zinin^{1,2}, K.M. Bulatov¹

¹ Scientifical and technological centre of Unique instrumentation RAS.

² Lomonosov Moscow State University.

The method of pulsed excitation of Raman scattering (PR) light has three main advantages over the traditional method. First, PR method makes it possible to separate photoluminescence and Raman scattering signals over time. This allows the measurement of a combination signal to study the structure of fluorescent materials, including biological objects and many minerals. Secondly, the pulsed nature of Raman excitation and detection makes it possible to use this method in remote sensing tasks, since possible interference from particles suspended in the atmosphere does not distort the measurement results. Thirdly, one of the important advantages of infrared imaging is its insensitivity to background light, which makes it possible to conduct research in the daytime.

Keywords: time-gated Raman scattering, luminescence lifetime, luminescence suppression, time-resolved spectroscopy, active remote sensing.

Введение

Посадочные аппараты и планетоходы становятся все более важным элементом исследования планет Солнечной системы. Такие экспедиции требуют наличия на борту космических аппаратов оборудования для дистанционного анализа пород подстилающих поверхностей и других объектов, складывающих рельеф планеты.

Спектроскопия КР является мощным методом анализа минералов и обладает рядом преимуществ по сравнению с другими видами спектроскопии. Четкость спектральных

характеристик спектров КР минералов, воды, льдов, а также других объектов органического и неорганического происхождения позволяет проводить надежную идентификацию различных материалов и их комбинаций (смесей). Спектроскопия минералов по отражению и эмиссионная спектроскопия в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах характеризуются широкими спектральными наложениями [1], что затрудняет интерпретацию их спектров. С другой стороны, спектры комбинационного рассеяния минералов и минеральных смесей демонстрируют четкие и в значительной степени не пересекающиеся признаки, которые гораздо легче использовать для идентификации и классификации различных видов минералов.

Обычно, спектроскопия КР используется в качестве лабораторного инструмента, совмещенного с микроскопом. Однако, измерение спектров КР можно проводить и от удаленных объектов. Теоретические исследования возможности и эффективности получения спектра КР от удаленных объектов при использовании небольшого телескопа и непрерывного лазерного источника была исследована в работе [2]. Но эта работа не учитывала главной особенности получения спектров КР в видимом диапазоне при использовании непрерывного лазера – спектры КР часто маскируются фотолюминесценцией, что делает невозможным измерение спектров КР. Таким образом, требуется разработка метода, позволяющего или подавить возбуждение фотолюминесценции, или отделить сигнал КР от фотолюминесценции.

Методы позволяющие измерить сигнал КР в присутствии фотолюминесценции

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) нашла широкое применение во многих областях науки и техники, включая химию, физику, геофизику и др., где необходимо определять структуру веществ [3]. Несмотря на её широкое применение в научных исследованиях и различных практических приложениях, КР так и не стало количественным методом, позволяющим определять относительную концентрацию вещества [4]. Это связано с тем, что основная масса исследований КР проводится с использованием лазеров, работающих в видимой части спектра, именно в той области, в которой интенсивность фотолюминесценции бывает значительной [5]. Присутствие даже слабой фотолюминесценции полностью маскирует сигнал КР [6]. Типичные сечения рассеяния КР-процесса: 10^{-31} – 10^{-29} см²/молекула, а для фотолюминесценции — 10^{-16} см²/молекула [7, 8].

Для детектирования сигнала КР от флуоресцирующих образцов необходимо использовать специализированные методики спектроскопии КР [9]. Фотолюминесценция практически отсутствует при возбуждении КР ультрафиолетовыми лазерами (УФ КР). Применение УФ КР позволило успешно измерить спектры многих азотсодержащих алмазоподобных и графитоподобных материалов [6, 10]. К сожалению, УФ лазеры вызывают разрушение образцов во время измерений, поэтому требуется быстрое вращение образцов, что подробно описано в работе [10]. Интенсивность фотолюминесценции существенно снижается при использовании инфракрасных лазеров (излучающих в диапазоне 700–850 нм), однако на фоне флуоресцентного сигнала удаётся обнаружить лишь очень сильные пики в спектрах КР [6].

Идея использования как ультрафиолетовых источников возбуждения КР, так и инфракрасных основана на том, что энергии квантов таких источников могут выходить за границы возможных значений энергий электронных переходов, ответственных за появление фотолюминесценции. Соответственно, эффективного возбуждения фотолюминесценции не происходит.

Еще одним подходом к устранению негативного влияния фотолюминесценции на измерение КР является использование различия во временных характеристиках сигналов КР и фотолюминесценции. Каждый из этих процессов происходит в разных временных

масштабах [11]. Время жизни фотолюминесценции значительно больше (приблизительно от сотен пикосекунд до нескольких наносекунд) [12], чем у сигнала КР (от пикосекунд до фемтосекунд) [9, 12]. Поэтому использование импульсного лазера и камеры со скоростным затвором позволяет разделить детектирование фотолюминесценции и сигнала КР во времени [13], а следовательно, дает возможность детектирования сигнала КР даже у сильно люминесцирующих материалов.

Внелабораторное применения метода ИКР-спектроскопии

Подавление фотолюминесценции и возможность проводить измерения при дневном свете делают использование ИКР-спектроскопии незаменимой во многих приложениях. Прежде всего, это дистанционное зондирование различных материалов и минералов [8, 13, 14]. Наиболее перспективным направлением применения этого метода является установка такого оборудования на планетоходы и подвижные платформы. ИКР-спектроскопия не требует специальной пробоподготовки, нет необходимости использования сложных механических манипуляторов для проведения измерения, все данные можно получать дистанционно, используя возможности систем для фокусировки лазерного излучения на объект и сбора рассеянного излучения. Было показано, что уверенная регистрация спектра ИКР возможна на расстоянии 430 м [15]. Причем эта величина ограничена только выбором оптической системы.

В экспериментах с минералами, покрытыми или засыпанными пылью, покрытия или пылевые слои удавалось удалять с помощью сфокусированного лазерного излучения, после чего на подповерхностных слоях можно было изучать спектры КР, используя лазерное возбуждение с длиной волны 532 нм. В настоящее время созданы портативные системы для дистанционного измерения спектров КР минералов [14].

Благодаря разделению сигналов по времени ИКР улучшает отношение слабых сигналов КР к шуму в присутствии фотолюминесценции [16]. Разделением сигналов, а соответственно, и соотношением сигнал/шум можно управлять через изменение длительностей лазерного импульса и продолжительности регистрации сигнала. Увеличение соотношения сигнал шум позволяет регистрировать малые концентрации в задачах идентификации минералов. Эффективность работы системы на базе ИКР была подтверждена измерениями стандартных образцов, таких как бензол и нафталин, а также силиката мусковита ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) с низким сечением комбинационного рассеяния и кальцита со средним сечением рассеяния [17].

Одним из наиболее неожиданных применений ИКР оказалась возможность измерения КР при высоких температурах [18], включая изучения фазовых переходов в различных материалах при высоких давлениях и температурах до 5000 К. При правильной защите оборудования от перегрева метод ИКР-спектроскопии возможно использовать при исследованиях других планет в экстремальных условиях, в таких, например, как на Венере.

Выводы

Комбинационное рассеяние относится к неразрушающим методам исследования материалов. Импульсный режим возбуждения КР является развитием этого метода, позволяющим существенно расширить его возможности. Во-первых, ИКР позволяет разделять во времени фотолюминесценцию и КР-сигналы. Это дает возможность получать спектры КР для изучения структуры флуоресцирующих материалов, включая биологические объекты и многие минералы. Во-вторых, импульсный характер возбуждения и детектирования КР дает возможность использовать КР для дистанционного зондирования, поскольку возможные помехи, такие как пыль в воздухе, не искажают результаты измерений. В-третьих, одним из важных преимуществ ИКР

является возможность проводить исследования в дневное время, что особенно востребовано для дистанционного зондирования и для изучения деформации и поведения материалов при высоких температурах.

Работа выполнена в рамках государственного задания НТЦ УП РАН (шифр темы: FFNS–2025–0007) с использованием оборудования Уникальной научной установки НТЦ УП РАН «Лазерный нагрев в ячейках высокого давления» [НТИРФ ID: 507563, <https://unu.ntcup.ru/>].

Литература

1. Alian Wang, B.L.J., Larry A. Haskin, Raman spectroscopy as a method for mineral identification on lunar robotic exploration missions. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 1995. 100(E10): p. 21189-21199.
2. Hirschfeld, T., Range Independence of Signal in Variable Focus Remote Raman Spectrometry. *Applied Optics*, 1974. 13(6): p. 1435-1437.
3. Фабелинский, И.Л., Комбинационному рассеянию света—70 лет. *Успехи физических наук*, 1998. 168(12): p. 1341-1360.
4. Скворцов, Л.А., Лазерные методы дистанционного обнаружения химических соединений на поверхности тел. 2015: М.: Техносфера,. 207 с.
5. Уточникова, В.В., Люминисценция. 2022, Москва: МГУ.
6. Zinin, P.V., et al., Ultraviolet and near-infrared Raman spectroscopy of graphitic C3N4 phase. *Chemical Physics Letters*, 2009. 472(1-3): p. 69-73.
7. Kögler, M. and B. Heilala, Time-gated Raman spectroscopy—a review. *Measurement Science and Technology*, 2020. 32(1): p. 012002.
8. Acosta-Maeda, T.E., et al., Remote Raman Efficiencies and Cross-Sections of Organic and Inorganic Chemicals. *Applied Spectroscopy*, 2017. 71(5): p. 1025-1038.
9. Wei, D., S. Chen, and Q. Liu, Review of fluorescence suppression techniques in Raman spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2015. 50(5): p. 387-406.
10. Zinin, P.V., et al., Visible, near-infrared, and ultraviolet laser-excited Raman spectroscopy of the monocytes/macrophages (U937) cells. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010. 41(3): p. 268-274.
11. Лакович, Д., Основы флуоресцентной спектроскопии. 1986.
12. Everall, N., et al., Picosecond time-resolved Raman spectroscopy of solids: capabilities and limitations for fluorescence rejection and the influence of diffuse reflectance. *Applied spectroscopy*, 2001. 55(12): p. 1701-1708.
13. Sharma, S.K., et al., Remote pulsed laser Raman spectroscopy system for mineral analysis on planetary surfaces to 66 meters. *Applied Spectroscopy*, 2002. 56(6): p. 699-705.
14. Sandford, M.W., et al., Detecting minerals and organics relevant to planetary exploration using a compact portable remote Raman system at 122 meters. *Applied Spectroscopy*, 2021. 75(3): p. 299-306.
15. Acosta-Maeda, T.E., et al., Remote Raman measurements of minerals, organics, and inorganics at 430 m range. *Applied Optics*, 2016. 55(36): p. 10283-10289.
16. Yaney, P.P., The pulsed laser and gated detection in Raman spectroscopy—a survey of the spectra of common substances including studies of adsorbed benzene. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1976. 5(3): p. 219-241.
17. Sharma, S.K., et al., Scanning time-resolved standoff Raman instrument for large-area mineral detection on planetary surfaces. *European Journal of Mineralogy*, 2013. 25(5): p. 715-720.
18. Goncharov, A.F. and J.C. Crowhurst, Pulsed laser Raman spectroscopy in the laser-heated diamond anvil cell. *Review of scientific instruments*, 2005. 76(6).