

高光通量交叉非对称 Czerny-Turner 拉曼光谱仪 光学系统

范贤光 汤 明 王 昕* 许英杰 李 韦 阙 靖 王小东 何 坚

厦门大学航空航天学院, 福建 厦门 361005

摘要 为克服分立式便携拉曼光谱仪光通量低的缺点,设计了一种集拉曼探头光路与分光系统于一体的光学系统。探头光路采用大数值孔径的非球面透镜实现样品的有效激发和信号的高效收集,通过胶合透镜组缩小会聚光路尺寸、消除轴向色差。分光系统基于交叉非对称 Czerny-Turner 结构,为获得期望的光谱分辨率和光谱范围,建立了分光系统光谱分辨率及光谱范围与交叉非对称 Czerny-Turner 结构参数的关系。由测得的汞灯谱图可知,分光系统的光谱分辨率优于 6 cm^{-1} (0.37 nm),光谱范围为 $790\sim 950\text{ nm}$ ($200\sim 2000\text{ cm}^{-1}$)。将设计的光学系统对 CCL_4 进行测试,实验结果表明在相同积分时间内由这种整体式的光学系统检测到的 CCL_4 光谱谱峰强度是用商业探头通过光纤连接分光系统检测到的近3倍,验证了光学系统设计的合理性。

关键词 光学设计;拉曼光谱;拉曼光谱仪;探头光路;交叉非对称 Czerny-Turner 结构

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201636.0422001

Optical System for Asymmetrical Crossed Czerny-Turner Raman Spectrometer with High Luminous Flux

Fan Xianguang Tang Ming Wang Xin Xu Yingjie Li Wei Que Jing

Wang Xiaodong He Jian

School of Aerospace Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China

Abstract To overcome the low luminous flux in separated portable Raman spectrometer, an optical system embodies the probe of Raman spectrometer and monochromator is designed. An aspherical lens with high numerical aperture is used to obtain the effective excitation of sample and the efficient collection of signal in the optical system of the probe. A cemented lens group is used to minish the size of converging path and eliminate chromatic aberration. The monochromator is based on asymmetrical crossed Czerny-Turner structure. For the purpose of achieving desired spectrum resolution and spectrum range, the relationship between the spectrum resolution and spectrum range of the monochromator and the structural parameters of the asymmetrical crossed Czerny-Turner system is established. According to the tested spectrogram of mercury lamp, the spectrum resolution of the monochromator is better than 6 cm^{-1} (0.37 nm), and spectrum range is $790\sim 950\text{ nm}$ ($200\sim 2000\text{ cm}^{-1}$). A sample of CCL_4 is introduced to examine the performance of the optical system, the experimented results demonstrate that the peak intensity of spectrogram of CCL_4 measured by this incorporative optical system is almost three times as high as that using a commercial probe couples to the monochromator, which verifies the rationality of the design of the optical system.

Key words optical design; Raman spectroscopy; Raman spectrometer; optical system of probe; asymmetrical crossed Czerny-Turner structure

OCIS codes 220.1010; 120.4570; 300.6190

收稿日期: 2015-10-27; 收到修改稿日期: 2015-12-05

基金项目: 国家自然科学基金(21503171)、中央高校基本科研业务费项目(20720150091、20720150094)、福建省高端装备制造协同创新中心资金

作者简介: 范贤光(1980—),男,博士,副教授,主要从事光电信息与检测技术等方面的研究。E-mail: fanxg@xmu.edu.cn

*通信联系人。E-mail: xinwang@xmu.edu.cn

1 引 言

拉曼光谱仪是一种基于拉曼散射效应的分子成份与结构分析的仪器,以其非侵入、无损伤的优点广泛应用于生命科学、环境保护、食品安全、文物鉴定和刑侦等领域^[1]。便携式拉曼光谱仪不仅具有强大的分析功能,并且由于体积小、成本低,越来越受到人们的欢迎。由于拉曼散射信号十分微弱,通常仅有入射光强的 10^{-6} ~ 10^{-5} 倍^[2],获得更强的拉曼信号一直是光谱学者与仪器开发人员孜孜以求的目标。随着对拉曼光谱技术研究的不断深入,人们寻找了许多方法来增强拉曼散射,大致可以分为以下几个方面:增大激发光源功率、采用更短的激发波长、利用表面等离子激元增强以及提高光谱仪器的光学收集能力。增大激发光源功率是最简单的获得更强拉曼信号的办法,但过大的激发功率容易造成样品损坏。根据拉曼散射强度与激发波长的4次方成反比的特点,在同等条件下,采用位于深紫外波段波长为240 nm的激发光源获得的拉曼信号强度将是红外波段1064 nm作为激发波长获得的信号强度的300多倍,然而这种做法会带来严重的荧光干扰。继激光之后,基于表面等离子激元增强的表面增强拉曼光谱技术(SERS)^[3]和针尖增强拉曼光谱技术(TERS)^[4]又一次给拉曼分析方法带来生机,它们使拉曼散射信号增强了 10^4 ~ 10^6 倍,将其提升到瑞利信号强度的数量等级,不过SERS技术需要将样品置于粗糙的金属(一般是金和银)衬底上,操作复杂;TERS技术必须借助近场扫描显微镜,测试时金属针尖与样品的距离精确控制在几个纳米,成本高昂、测试环境要求高。相比之下,通过优化光学设计、选用更加优良的光学元件来提高光谱仪器的光通量依然是用于常规拉曼分析的便携式拉曼光谱仪获得强信号的重要途径。

本文将便携式拉曼光谱仪的探头光路与分光系统设计成整体结构,探头收集的拉曼信号直接聚焦于分光系统的狭缝处,而不是用分立的商用探头通过光纤将信号传递给分光系统,避免了拉曼信号在光纤传播过程中的衰减问题。在探头的激发光路与收集光路中采用大数值孔径的非球面透镜结构实现了样品拉曼信号的有效激发和物方大数值孔径的信号收集,在保证探头光路与分光系统良好匹配的情况下,通过设计胶合透镜组缩短了系统尺寸,消除了拉曼信号通过狭缝时存在的轴向色差。同时建立了基于交叉非对称Czerny-Turner结构^[5-6]的分光系统的光谱分辨率及光谱范围与结构参数的关系,指导完成了该光学系统的装调。利用所设计的光学结构搭建了实验测试系统,并获得了良好的结果。证明了本光学系统设计的合理性,为微弱拉曼信号检测提供了一种新的思路。

2 光学系统与参数选择

便携式拉曼光谱仪的光学系统主要包括探头光路和分光系统,如图1所示。在探头的激发光路中,激光经过非球面透镜在样品上形成一个很小的光斑使样品产生拉曼散射信号,由同一透镜后向收集后沿探头的收集光路传播,拉曼散射光到达短波通二向色滤光片时被反射,从而使探头的收集光路与激发光路分离,并通过探头的会聚光路在分光系统的狭缝处聚焦成极小的光斑,以便穿过狭缝进入分光系统。不同波长的拉曼散射光经准直镜变成平行光后由光栅以不同衍射角实现空间上的分离,经聚焦镜投射在电荷耦合器件(CCD)的不同位置。

通常拉曼光谱仪的激发波长为533、632.8、785 nm,考虑到在紫外波段和可见波段存在着严重的荧光干扰,有可能湮没有用的拉曼信号,因此选择近红外波段波长为785 nm的激光器作为激发光源。为使结构紧凑,让收集的拉曼散射光按折叠的光路进入分光系统的狭缝。系统采用了在截止波段反射率大于90%的短波通二向色滤光片,截止波长为805 nm,反射波段为823~1300 nm。由于拉曼散射强度与样品单位体积上接收到的激发光能量有关,减小照明体积有利于在极小的照明空间获得极高的激发能量,这里考虑采用具有消球差特点的非球面透镜实现激光弥散斑尺寸小于 $0.4\ \mu\text{m}$ 。同时,为了提高收集光路的光通量,要求这个透镜的物方数值孔径不小于0.6。为将瑞利信号强度降低到与拉曼信号强度同等数量级,设计中选用光密度(OD)大于6的陷波滤光片。由于用单透镜把拉曼信号聚焦到狭缝时存在着严重的球差与轴向色差,将影响分光系统的成像质量,采用胶合透镜组消除色差,并将出射面设计成非球面以消除高级球差,通过正负透镜的组合在保证探头光路与分光系统匹配的同时缩小系统尺寸。根据测试要求,拉曼光谱的范围设定在 $200\sim 2000\ \text{cm}^{-1}$ 之间,以785 nm作为激发波长对应的光谱范围为790~950 nm之间。光谱分辨率要求在 $5\sim 10\ \text{cm}^{-1}$

之间,即能够实现全波段0.6 nm的光谱分辨率,为此采用宽度为25 μm的狭缝和刻槽密度为1200 lines/mm的光栅。综合以上考虑,光学系统的设计参数如表1所示。

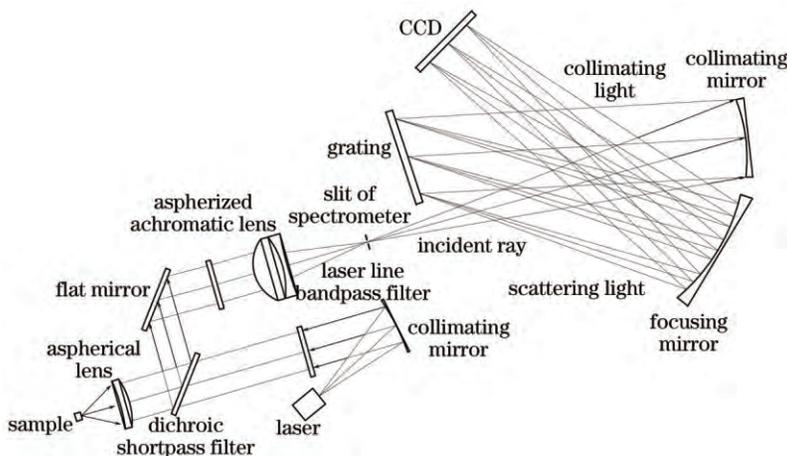


图1 便携式拉曼光谱仪的光学系统

Fig.1 Optical system of portable Raman spectrometer

表1 光学系统设计参数

Table 1 Design parameters of optical system

Parameter	Value
Laser wavelength /nm	785±0.2
Transmittance of dichroic beam split	0.85
Reflectivity of dichroic beam split	0.97
Numerical aperture of aspherical lens	0.6
Peak optical density in blocking region	6
Spot size of cemented lens group /μm	0.4
Spectrum resolution /nm	0.6
Spectrum range /nm	790~950
Groove density of grating /(lines/mm)	1200
Slit width /mm	0.025
CCD /(pixel×pixel)	1044×64

3 结构设计

光学系统的设计分为探头光路设计和分光系统设计。在设计探头光路时主要考虑激发光路中的非球面透镜和会聚光路中的胶合透镜组设计,分光系统的设计主要是确定交叉非对称 Czerny-Turner 结构中光栅、聚焦镜和 CCD 三者之间的位置,使光谱分辨率和光谱范围满足设计要求。

3.1 探头光路设计

探头光路是便携式拉曼光谱仪的重要组成部分,主要实现样品的激发和信号的收集,同时滤除瑞利信号^[7]。为使结构紧凑,样品的激发和拉曼信号的收集通常由同一个透镜完成,利用非球面透镜既能将激光光束聚焦成一个很小的光斑,又能实现物方大数值孔径后向信号收集。聚焦拉曼散射光的元件通常有球面反射镜和双胶合透镜,利用球面反射镜聚焦可以消除轴向色差,但大离轴角引入了不容忽视的彗差与像散^[8]。由正负透镜组成的双胶合透镜是最简单的消轴向色差结构,在正负透镜中采用不同的玻璃材料(如凸透镜使用冕牌玻璃,凹透镜使用火石玻璃)可以将各自产生的轴向色差相互抵消,但这种结构无法消除高级球差,通常需要引入另一双胶合透镜进行补偿。为克服这一缺陷,考虑在双胶合透镜的出射面中加入一个非球面,具体设计如下。

3.1.1 非球面透镜设计

非球面透镜的入射面是一个旋转对称的非球形表面,其曲率随径向坐标的改变而发生变化,边缘处相对平坦,使边缘光线与非球面法线的夹角近似等于中心光线与非球面法线的夹角,从而在焦平面会聚成一个很小的弥散斑。旋转对称的非球面矢高定义为^[9]

$$Z = \frac{cr^2}{1 + \sqrt{1 - (1+k)c^2r^2}} + \sum a_i r^{2i}, \quad (1)$$

式中, c 为顶点处的曲率, k 为二次曲面常数, r 为垂直于光轴方向的径向坐标, $a_i r^{2i}$ 为非球面的高次项,按照设计要求通过光学设计软件 ZEMAX 对非球面的参数进行设计及优化。假设所设计的非球面透镜直径为 12.7 mm,有效孔径为 11.25 mm,为达到 0.6 的数值孔径,要求焦距小于 7.5 mm。在 ZEMAX 中设定入射光瞳直径为 11.25 mm;为减小彗差,透镜的玻璃材料选取折射率 $n=1.77250$ 、阿贝数 $V_d=49.62$ 的 N-LAF34,并将后表面设计成球面;透镜厚度取为 5 mm。经过优化确定非球面透镜的参数,图 2 为设计的非球面透镜,图 3 给出了其像点图。可以看到,波长为 790、870、950 nm 的光斑尺寸均为 $0.409 \mu\text{m}$,并且透镜的焦距为 5.540880 mm,满足数值孔径要求。

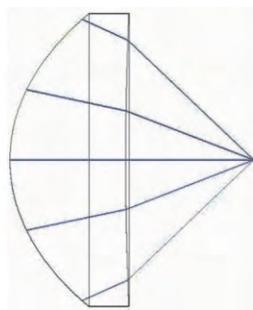


图 2 非球面透镜

Fig.2 Aspherical lens

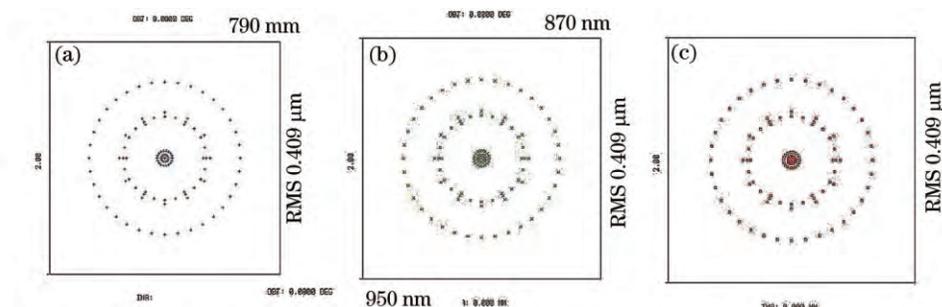


图 3 非球面透镜的像点图

Fig.3 Spot diagram of aspherical lens

3.1.2 胶合透镜组设计

为了实现探头光路与分光系统的良好耦合,对于相对孔径为 1/4 的分光系统,若假设探头收集光路的有效孔径为 11.25 mm,则会聚光路的焦距应是

$$f' = \frac{11.25}{1/4} = 45. \quad (2)$$

考虑到整个光学系统的尺寸,决定采用正负透镜的组合以缩短会聚光路的长度。其中光焦度(或称屈光度)大于 0 的正透镜(或称凸透镜)完成光束的聚焦,屈光度小于 0 的负透镜(或称凹透镜)使透镜组的等效主平面前移,实现短工作距离和长等效焦距。为获得比较理想的结果,要求凸透镜的屈光度大一点或者凹透镜的屈光度小一点,并使用厚透镜组;正负透镜组同时是最简单的消除轴向色差的,通过不同玻璃材料的轴向色差相互抵消(如在凸透镜使用冕牌玻璃,凹透镜使用火石玻璃);为了减小高级球差,拟在正负透镜组后面加入非球面。在 ZEMAX 中设定入射光瞳直径为 11.25 mm,焦距为 45 mm,凸透镜的玻璃材料为 S-BSM14,凹透镜的玻璃材料为 S-TIH53,并对非球面镜的折射率及其他参数进行优化。设计的透镜组如图 4

所示,图5给出了其点列图尺寸及色焦距差曲线。可以看到,波长为790、870、950 nm的光斑尺寸分别为0.299、0.311、0.319 μm ,且透镜组在790~950 nm的色焦距差仅为0.5908 μm ,满足设计要求。

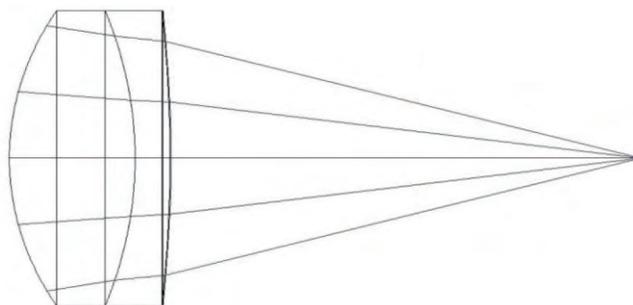


图4 透镜组

Fig.4 Lens group

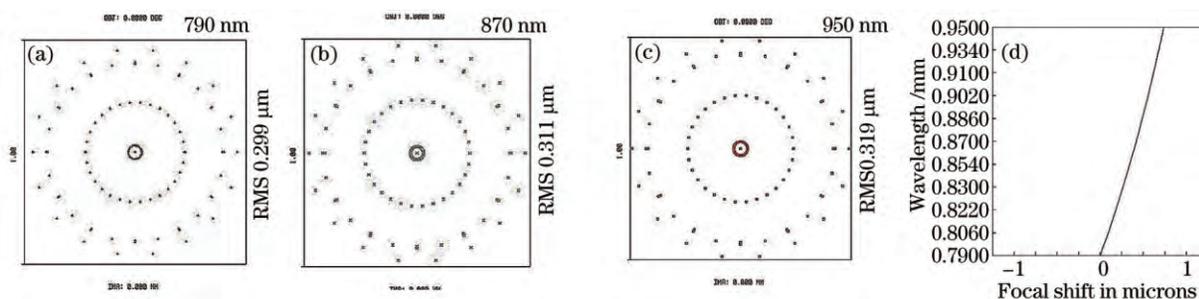


图5 透镜组的色焦距差曲线

Fig.5 Chromatic focal shift of lens group

3.2 分光系统设计

分光系统又叫单色仪,是便携式光谱仪的核心部件^[10-11],实现不同波长拉曼散射光在空间上的分离。分光系统一般采用光栅或棱镜作为色散元件,常见的光栅光谱仪结构有Ebert-Fastie结构、Czerny-Turner结构以及利特罗结构^[12]。其中交叉非对称 Czerny-Turner结构有利于消除杂散光、缩小系统尺寸,并且针对其存在的像差,A B Shafer等^[13]提出了消彗差结构设计,M W McDowell等^[14-15]提出了消像散结构,因此被广泛应用于光栅光谱仪的分光系统。交叉非对称 Czerny-Turner结构通常包括入射狭缝、准直镜、光栅、聚焦镜和出射狭缝,只允许特定波长的拉曼散射光经过分光系统后能顺利通过狭缝。若在出射狭缝处放置光电转换器,如 CCD,就能同时检测多种波长的拉曼散射光,从而绘制出拉曼光谱。光谱分辨率由狭缝宽度、衍射级次、光栅常数及球面镜的焦距决定^[16],其中后三者可在线色散率(两条波长相差 $d\lambda$ 的光谱线在成像焦面上分开的距离 dl ,用 $dl/d\lambda$ 表示)上得到反映,即狭缝宽度确定后,影响光谱分辨率的主要是分光系统的线色散率。光谱范围由待测物光谱范围、CCD 响应波长范围和分光系统的波长选择能力决定^[16],而分光系统的波长选择能力也体现在线色散率上。因此,为使分光系统的光谱分辨率和光谱范围满足设计要求,有必要对线色散率与分光系统的结构参数的关系进行分析。

由于交叉非对称 Czerny-Turner结构的线色散率主要取决于结构中光栅、聚焦镜和 CCD 的相对位置,将三者从结构中取出建立如图6所示的几何模型。

假设光栅的入射角为 θ ,波长分别为 λ_1 、 λ_0 、 λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_0 < \lambda_2$) 的拉曼散射光线经光栅衍射后与聚焦镜分别交于点 B 、 C 、 D ,其中 C 为聚焦镜的球面中心, O 为聚焦镜的曲率中心, R 为其曲率半径, θ_0 和 θ_1 分别是波长为 λ_1 和波长为 λ_2 的衍射光线与波长为 λ_0 的衍射光线之间的夹角。当光栅在竖直方向与聚焦镜的曲率中心共面时,三种波长的衍射光在聚焦镜上的入射角相等,令其为 θ_1 。经聚焦镜反射后,这三种波长的衍射光最终分别成像于 CCD 的点 B' 、 C' 、 D' 处。 l_1 为光栅到聚焦镜的距离, l_2 为聚焦镜到 CCD 的距离,CC' 与 CCD 夹角为 θ_2 ,以聚焦镜的曲率中心为原点,光轴为 x 轴建立直角坐标系,如图6所示。由于球面反射镜的焦面是一个位于 $x=f=R/2$ 处的球面,现将 CCD 置于 $x=f$ 处并垂直于光轴。已知光栅入射角 θ 与衍射角 θ 满足光栅方程

$$d(\sin \theta_i + \sin \theta) = m\lambda, \quad (3)$$

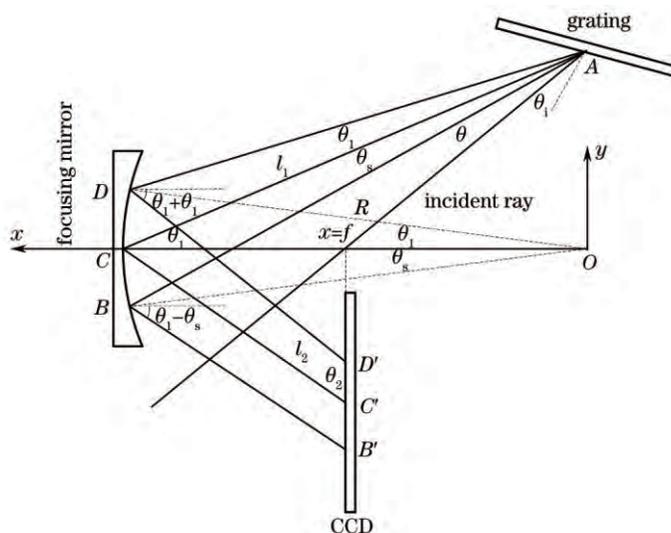


图 6 拉曼散射光在光栅、聚焦镜和 CCD 之间的传播

Fig.6 Raman scattering passing through grating, focusing mirror and CCD

式中, d 为光栅常数, m 为衍射级次, λ 为入射光波长。为了提高衍射效率, 通常采用衍射光栅, 衍射光栅的一个重要优点是能够将衍射光的能量集中到某一个衍射级次上, 例如 +1 级, 因此, 这里 m 可取作 1。对(3)式两边求导, 得到光栅角色散率的表达式

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{\sin \theta_i + \sin \theta}{\lambda \cos \theta} = \frac{1}{d \cos \theta} = \frac{1}{\sqrt{d^2 - (\lambda - d \sin \theta_i)^2}} \quad (4)$$

对(4)式积分得到 θ_s 与 θ_i 的表达式

$$\theta_s = \left[\sin^{-1} \left(\frac{\lambda_0 - d \sin \theta_i}{d} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{\lambda_1 - d \sin \theta_i}{d} \right) \right], \quad (5)$$

$$\theta_i = \left[\sin^{-1} \left(\frac{\lambda_2 - d \sin \theta_i}{d} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{\lambda_0 - d \sin \theta_i}{d} \right) \right]. \quad (6)$$

由几何关系可知直线 AB 、 AC 、 AD 的方程分别为

$$y = \tan(\theta_1 - \theta_s)(x - 2f \cos \theta_s) - 2f \sin \theta_s, \quad (7)$$

$$y = \tan \theta_1(x - 2f), \quad (8)$$

$$y = \tan(\theta_1 + \theta_i)(x - 2f \cos \theta_i) + 2f \sin \theta_i, \quad (9)$$

式中, f 为聚焦镜的焦距, 线段 $B'C'$ 与 $C'D'$ 的长度分别为

$$l_{B'C'} = [2 \sin \theta_s + \tan(\theta_1 - \theta_s)(2 \cos \theta_s - 1) - \tan \theta_1]f, \quad (10)$$

$$l_{C'D'} = [2 \sin \theta_i + \tan(\theta_1 + \theta_i)(1 - 2 \cos \theta_i) + \tan \theta_1]f. \quad (11)$$

若 CCD 的有效光敏面的长度为 L , 点 C' 位于 CCD 的中心, B' 点和 D' 点分别位于 CCD 有效光敏面的两侧, 则拉曼光谱仪的光谱范围为 (λ_1, λ_2) , 且满足

$$2 \sin \theta_s + \tan(\theta_1 - \theta_s)(2 \cos \theta_s - 1) = \frac{L}{2f} + \tan \theta_1, \quad (12)$$

$$2 \sin \theta_i + \tan(\theta_1 + \theta_i)(1 - 2 \cos \theta_i) = \frac{L}{2f} - \tan \theta_1. \quad (13)$$

当 $0 < \theta_s < 30^\circ$, $0 < \theta_i < 30^\circ$ 且 $\theta_1 - \theta_s < 90^\circ$, $\theta_1 + \theta_i < 90^\circ$ 时, 增大 CCD 的有效光敏面长度 L , 减小聚焦镜的焦距 f , 可以得到更大的 θ_s 和 θ_i , 即扩大光谱范围。

假设另有一波长为 $\lambda_0 + \Delta\lambda$ 的拉曼散射光, 经光栅衍射后与光线 AC 的夹角为 $\Delta\theta$, 成像在 CCD 的位置与 C' 点的距离为 Δl , 则根据(11)式有

$$\Delta l = [2 \sin \Delta\theta + \tan(\theta_1 + \Delta\theta)(1 - 2 \cos \Delta\theta) + \tan \theta_1]f. \quad (14)$$

当 $\Delta\theta \rightarrow 0$ 时得到光谱仪线色散的表达式

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{dl}{d\theta} \times \frac{d\theta}{d\lambda} \approx \frac{2f}{d \cos \theta} = \frac{2f}{\sqrt{d^2 - (\lambda - d \sin \theta)^2}} \quad (15)$$

由(15)式可知,线色散与聚焦镜的焦距 f 及光栅常数 d 有关,焦距 f 越长,光栅常数 d 越小,则线色散越大。考虑到入射狭缝宽度 W 造成的光谱宽度为 $W/(dl/d\lambda)$,按照瑞利判据可知光谱仪的实际分辨率 R' 为

$$R' = \frac{\lambda'}{\Delta\lambda'} = \frac{\left(\lambda_1 + \lambda_2 + \frac{W}{2dl/d\lambda}\right)/2}{\lambda_2 - \lambda_1 + \frac{W}{2dl/d\lambda}} = \frac{2\lambda + \frac{W}{dl/d\lambda}}{2\Delta\lambda + \frac{W}{dl/d\lambda}} \quad (16)$$

式中, λ_1 和 λ_2 是刚好能分辨的两条谱线的波长, $\lambda/\Delta\lambda$ 为光谱仪的极限分辨率,在像差校正良好的情况下受光栅的理论分辨率 $\lambda/\Delta\lambda = mN$ 影响,其中 m 为光栅衍射级次, N 为光栅宽度。

综上,影响光谱仪的分辨率的因素有狭缝宽度 W 、线色散 $dl/d\lambda$ (聚焦镜的焦距、光栅常数)以及光栅的理论分辨率(光栅衍射级次、光栅宽度)。当狭缝足够窄、线色散足够大且像差校正良好时,光谱仪的实际分辨率接近极限分辨率,此时主要受光栅的理论分辨率影响。

按照设计要求,初步确定分光系统的结构参数,如表2所示。

表2 分光系统初始设计参数

Table 2 Primary design parameter of monochromator

Parameter	Value
$\theta_1 / (^\circ)$	20
$\theta_i / (^\circ)$	10
l_1 / mm	80
$\theta_2 / (^\circ)$	85
l_2 / mm	90

根据光谱分辨率及光谱范围与分光系统结构参数的关系,并结合实际装调经验,同时考虑各光学元件布局的合理性确定光学系统最终的参数。图7是调整后的分光系统检测到的汞灯谱图,若以光谱带宽表示光谱分辨率,则谱图表明分光系统的光谱分辨率优于 6 cm^{-1} (0.37 nm),光谱范围为790~950 nm($200 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$),满足设计要求。

3.3 整体优化

为了使设计的探头光路与分光系统实现良好的匹配,减小整个光学系统的像差,需要在光学软件中对光学系统进行整体优化,图8为整个光学系统的光路图。在ZEMAX中优化时省略了探头的激发光路,光线直接从样品处引入,由非球面透镜收集后经反射镜进入分光系统。图9给出了拉曼散射光经过整个光学系统后在CCD上的像点图,可以看到,波长分别为790、870、950 nm的拉曼散射光经过外光路到达光栅之前未出现分离,说明了消色差透镜设计的合理性;三种波长的散射光在CCD上的光斑尺寸分别为90.193、34.749、63.711 μm , CCD的每个像素尺寸是 $24 \mu\text{m} \times 24 \mu\text{m}$,光谱范围内各种波长的拉曼散射光只覆盖CCD的3~4个像素。

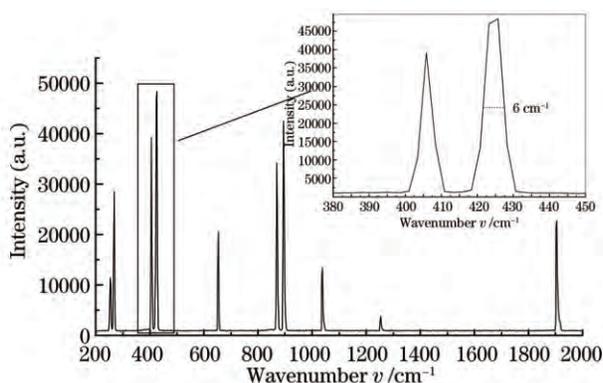


图7 分光系统测得的汞灯谱图

Fig.7 Spectrogram of mercury lamp measured by monochromator

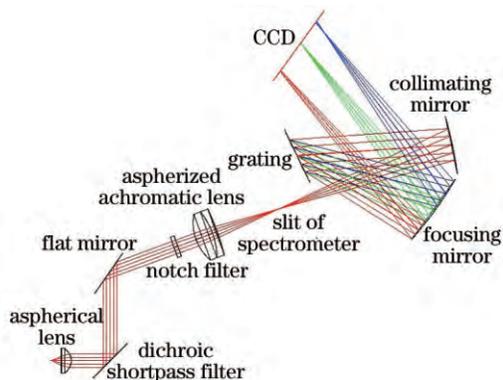


图8 优化后的光学系统

Fig.8 Optimized optical system

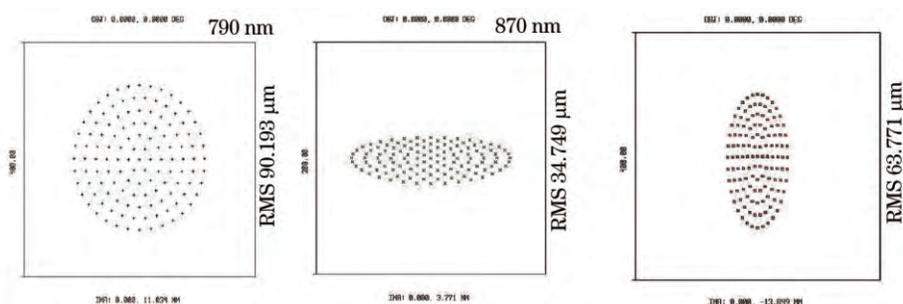


图9 光学系统的像点图

Fig.9 Spot diagram of optical system

4 实验结果

将所设计的光学系统与自主研发的半导体激光器和光谱采集电路搭建便携式拉曼光谱仪的实验平台,如图10所示。由于激光光源的线宽和稳定性直接影响光谱分辨率,为稳定功率与波长,半导体激光器内部集成了光电二极管(PD)和负温度系数的热敏电阻温度传感器,并利用负反馈机制实现激光器的功率和温度的自动控制,波数稳定度可达 0.5 cm^{-1} 。系统中使用的CCD是一个薄型背照式面阵CCD,共有 1044×64 个像素,实际有效像素为 1024×58 个,每个像素有效尺寸为 $24\text{ }\mu\text{m}\times 24\text{ }\mu\text{m}$,CCD长度为 24.576 mm 。光谱采集电路包括CCD驱动电路、信号采集与处理电路以及制冷电路,CCD驱动电路由可编程门阵列(FPGA)产生CCD所需的7路驱动时序信号,经功率放大和电平转换后驱动CCD实现曝光和电荷转移。CCD采集到的光谱数据由信号采集和处理电路通过通用串行总线(USB)传至个人电脑(PC)上位机软件进行进一步处理。由于CCD的暗电流噪声与温度密切相关,光谱采集电路设计了制冷电路用来控制带制冷型的面阵CCD的温度,制冷电路利用CCD内置的热电制冷器和热敏电阻温度传感器对CCD进行有效制冷。启动制冷电路时需外接5V电源进行供电,如果CCD没有制冷功能(如实验中所使用的CCD),则光谱采集电路只需要接入USB线进行供电。整个光学系统及驱动电路在装盒时的尺寸为 $227.28\text{ mm}\times 180\text{ mm}\times 46\text{ mm}$,满足便携性要求。为了检验光学系统的性能,实验系统对 CCL_4 样品进行了测试,同时,为了说明这种整体式的光学系统相比分立式系统在检测微弱拉曼信号上的优势,将商用的InPhotonics Y型光纤探头通过光纤接入所设计的分光系统对 CCL_4 样品进行了测试。图11是两次积分时间为2000 ms测试的数据,其中(a)是用InPhotonics Y型光纤探头测得的数据,(b)是用设计的光学系统测得的数据。实验结果表明,这种在探头光路采用非球面透镜和透镜组设计的整体式光学系统测得的拉曼信号强度是分立式光学系统的近3倍,有效地提高了便携式拉曼光谱仪的检测灵敏度。图11(b)中第一根谱线(804.6 nm)相对于第二根谱线(814.3 nm)偏弱是由于光学系统采用的二向色短波通滤光片的截止波长为 805 nm ,反射波段为 $823\sim 1300\text{ nm}$,对第一根谱线的衰减作用较大。二向色短波通滤光片的截止波长选在 805 nm 主要是考虑到尽可能地减少激光在滤光片上由于反射造成的能量损失,增强拉曼散射信号的激发。同时在后向收集拉曼散射光时减少瑞利信号经过二向色短波通滤光片进入分光系统。

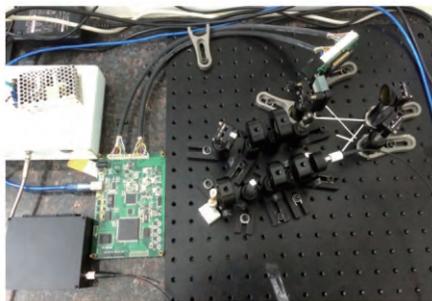


图 10 实验测试系统

Fig.10 Experimental set-up for measurement

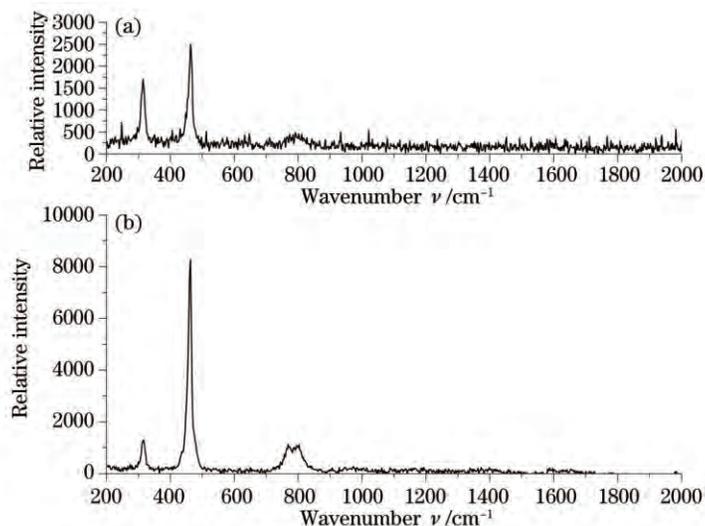


图 11 CCL₄的测试谱图。(a) 分立式光学系统测得的谱图; (b) 整体式光学系统测得的谱图

Fig.11 Tested spectrum of CCL₄. (a) Spectrum measured by discrete optical system;
(b) spectrum measured by incorporative optical system

5 结 论

设计了一种整体式的便携式拉曼光谱仪的光学系统,包括探头激发光路和收集光路的大数值孔径非球面透镜以及会聚光路的透镜组。推导了基于交叉非对称 Czerny-Turner 结构的分光系统的光谱分辨率及光谱范围与结构参数的关系,指导并完成了分光系统的装调。结合自主研制的半导体激光器和光谱采集电路搭建了光学系统的实验平台,在相同条件下分别用所设计的整体式光学系统和分立式光纤探头与分光系统对 CCL₄样品进行了测试,实验结果证明所设计的光学系统有效地提高了便携式拉曼光谱仪对微弱信号检测的灵敏度,下一步将采用可靠的数据处理方法实现数据平滑。

参 考 文 献

- 1 Sun Zhenhua, Huang Meizhen, Yu Zhengang, *et al.*. Status and development of portable Raman spectrometer[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(7): 070001.
孙振华, 黄梅珍, 余镇岗, 等. 便携式拉曼光谱仪现状及进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(7): 070001.
- 2 T G Brown, K Creath, H Kogelink, *et al.*. *The optics encyclopedia*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2004: 3057-3072.
- 3 Li Gang. Study on enhancement theory and applied technique of Raman spectroscopy[D]. Wuhan: Central China Normal University, 2007: 13-22.
李 刚. Raman 光谱的增强理论与应用技术研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2007: 13-22.
- 4 Zhang Mingqian. Experimental research on the key technology and detection of transmission-/reflection-mode tip-enhanced Raman spectroscopy[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013: 23-26.
张明倩. 透射/反射式针尖增强拉曼光谱技术关键技术与实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2013: 23-26.

- 5 An Yan, Liu Ying, Sun Qiang, *et al.*. Design and development of optical system for portable Raman spectrometer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0330001.
安 岩, 刘 英, 孙 强, 等. 便携式拉曼光谱仪的光学系统设计与研制[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0330001.
- 6 An Yan, Sun Qiang, Liu Ying, *et al.*. Design of astigmatism-free crossed Czerny-Turner spectrometer[J]. *Chinese Optics*, 2012, 5(5): 470-475.
安 岩, 孙 强, 刘 英, 等. 交叉型消像散 Czerny-Turner 结构光谱仪设计[J]. *中国光学*, 2012, 5(5): 470-475.
- 7 V K Shinoj, V M Murukeshan, S B Tor, *et al.*. Design, fabrication, and characterization of thermoplastic microlenses for fiber-optic probe imaging[J]. *Appl Opt*, 2014, 53(6): 1083-1088.
- 8 K K Sharma. *Optics: principles and application*[M]. San Diego: Academic Press, 2006: 230-246.
- 9 K Ahmed, A N Khan, A Rauf, *et al.*. Correcting aberration in aspheric surfaces[J]. *Mater Sci Eng*, 2014, 60(1): 012039.
- 10 Liu Xuxia, Ji Yiquan, He Hucheng, *et al.*. Analysis and design of Littrow-Offner spectroscopic system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(4): 0422009.
刘旭霞, 季轶群, 贺虎成, 等. Littrow-Offner 型分光系统的分析与设计[J]. *光学学报*, 2013, 33(4): 0422009.
- 11 Cao Haixia, Wu Na, Feng Shulong, *et al.*. Cross-spectral calibration for monochromator and imaging spectrometer[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(10): 2586-2591.
曹海霞, 吴 娜, 冯树龙, 等. 单色仪与成像光谱仪的交互光谱定标[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(10): 2586-2591.
- 12 Li Yangyu, Fang Yonghua, Liu Yang. Optical design of miniature long-wave infrared grating spectrometer[J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2012, 7(4): 315-320.
李扬裕, 方勇华, 刘 洋. 小型长波红外光栅光谱仪的光学设计[J]. *大气与环境光学学报*, 2012, 7(4): 315-320.
- 13 A B Shafer, L R Megill, L Droppelman. Optimization of the Czerny-Turner spectrometer[J]. *J Opt Soc Am*, 1964, 54(7): 879-886.
- 14 M W McDowell. Design of Czerny-Turner spectrographs using divergent grating illumination[J]. *Opt Acta*, 1975, 22: 473-475.
- 15 Yan An, Qiang Sun, Ying Liu, *et al.*. The design of astigmatism-free crossed Czerny-Turner spectrometer[J]. *Optik*, 2013, 124(16): 2539-2543.
- 16 N V Tkachenko. *Optical spectroscopy: Methods and instrumentations*[M]. Amsterdam: Elsevier Science & Technology, 2006: 96-98.

栏目编辑: 韩 峰