透射式体全息光栅拉曼光谱仪分光系统设计

何振磊1.2 卢启鹏1 丁海泉1 高洪智1

¹中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室,吉林长春 130033 ²中国科学院大学,北京 100049

摘要 针对拉曼光谱分析对分辨率和弱信号探测能力的要求,设计了透射式体全息光栅拉曼光谱仪分光光学系统。 利用 Kogelnik 耦合波理论设计了透射式体全息光栅,该光栅在中心波长处衍射效率达到90%,在800~1000 nm 波段 内平均衍射效率高于80%。根据孔径和视场的要求,采用天塞物镜作为聚焦光路的基本结构。经优化,点列图均方 根值(RMS)半径小于6μm,整个系统的分辨率达到0.3 nm。所设计的分光系统采用透射式结构,像差小,分辨率高; 自行设计体全息光栅作为分光元件,衍射效率高,杂散光小,系统的弱信号探测能力强。该设计用于拉曼光谱仪,可 提升仪器的分辨率和弱信号探测性能。

关键词 光学设计;拉曼光谱仪;透射系统;体全息光栅 中图分类号 O433.1 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP52.122206

Optical Design of Transmission Volume Holographic Grating Raman Spectrometer

He Zhenlei^{1,2} Lu Qipeng¹ Ding Haiquan¹ Gao Hongzhi¹

¹State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun, Jilin 130033, China ²University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China

Abstract Aiming at resolution and weak signal detection of Raman spectrometer, an optical system for Raman spectrometer is designed using transmission volume holographic grating. The transmission volume holographic grating is designed based on the coupled wave theory of Kogelnik. The diffraction efficiency of the grating at blaze wavelength reaches 90% and the average efficiency is higher than 80% in the range of 800~1000 nm. According to the aperture and field of view, Tessar-type split triplet is used as the basic structure of the focusing lens. The spot diagram root mean square (RMS) radius of the optimized system is less than 6 µm and the resolution reaches 0.3 nm. The aberration of the transmission grating system designed in this paper is small, which leads to high spectral resolution. By using volume holographic grating with high efficiency and low stray light, the system will perform better in weak signal detection. The system can be used in Raman spectrometer and improve its resolution and weak signal detection ability. **Key words** optical design; Raman spectrometer; transmission grating system; volume holographic grating **OCIS codes** 300.6450; 170.5660; 200.4830

1 引 言

光波被散射后,散射光中的一小部分相对入射光发生了频移,这种非弹性散射现象称为拉曼效应¹¹。拉 曼位移由被照射物质分子的振动和转动决定,与激发光波长无关,可以从分子层面反映物质的结构,被称为 "指纹"光谱^[2]。拉曼光谱分析方法凭借其速度快、非接触、无损伤、所需样品量少且无需预处理等优点,已广 泛用于生物医学^[3-4]、艺术与考古^[5-6]、材料^[7]、制药^[8]、法庭科学^[9]和食品检测^[10]等领域,为各学科的发展提供了

收稿日期: 2015-06-04; 收到修改稿日期: 2015-08-14; 网络出版日期: 2015-11-03

基金项目:国家863计划(2012AA022602)、国家自然科学基金(61308067,61475155)、吉林省科技发展计划项目(20140204078GX)、应用光学国家重点实验室自主基金(Y2Q03FQZ01)

作者简介:何振磊(1991—),女,硕士研究生,主要从事光谱仪器和光学设计方面的研究。

E-mail: hezhenlei@outlook.com

导师简介:卢启鹏(1964—),男,研究员,主要从事光谱仪器与光谱技术方面的研究。E-mail: luqipeng@126.com

有效的分析方法。

近年来,拉曼光谱仪研制工作取得了很大进展。国外在拉曼光谱仪研制方面起步较早,一些公司,如 B&W TEK、Thermo Fisher、Ocean Optics和Bayspec等,已经推出了小型化拉曼光谱仪产品,用于科研、教 学和实际测试中,其分辨率一般为5~13 cm^{-1[11]}。Bayspec研制了 Agility系列便携式拉曼光谱仪,重量约为 6.35 kg,大小为 305 mm×380 mm×168 mm,在 100~2300 cm⁻¹光谱范围内,分辨率为6~9 cm⁻¹。Ocean Optics的 Ventana系列手持式仪器,重量仅为0.9 kg,在810 nm 波长处分辨率为0.7 nm。它采用1600 l/mm 的体全息光栅作为分光元件,该光栅的平均衍射效率为83%。目前,国内尚未见到透射式拉曼系统的报道。 国内一些高校和研究所研制了反射式的拉曼光谱仪,陈玉伦^[12]研制了LRZ-1拉曼光谱仪,并提出了信号预 处理的改进算法;赵艳皎^[13]设计了平场凹面光栅光谱仪,简化了仪器的结构;安岩等^[14]研制了消彗差 Czerny-Turner(C-T)结构拉曼光谱仪及相应的光学探头,在781~1014 nm 波段内,分辨率优于 0.6 nm。

为了进一步提高拉曼光谱仪的分辨率和弱信号探测能力,本文采用体全息光栅设计了透射式拉曼光谱 仪分光光学系统。光栅是拉曼光谱仪的核心部件,它的衍射效率和杂散光等特性影响着仪器的光通量和分 辨率,并最终影响仪器的信噪比。根据 Kogelnik 耦合波理论,设计了透射式体全息光栅。相比刻划光栅和 浮雕全息光栅,体全息光栅不存在鬼线,杂散光弱,衍射效率高,表面镀膜容易¹⁵⁹,有利于提高仪器探测微弱 信号的能力,更适合用作拉曼光谱仪的分光元件。采用摄影物镜作为基本结构,优化设计了透射式分光光 路。相比光谱仪普遍采用的反射式结构,透射式光学系统不需要离轴,有效地降低了因离轴而产生的像差, 系统的结构更简单,分辨率更高。

2 主要技术指标确定

2.1 选择激发波长

激光光源的选择需要综合考虑散射强度、荧光干扰和应用领域的要求。拉曼散射十分微弱,其强度只 有瑞利散射的10⁻³~10⁻⁶,且与波长的四次方成反比。如果激发波长过长,就需要大幅度提高激光器输出功 率,并使用成本较高的红外探测器。如果使用波长较短的可见光激发,一些生物样品的荧光效应很强,会淹 没拉曼信号。采用785 nm激光作光源,该波段波长适中,荧光效应小,散射强度大,采用硅基光电探测器,光 斑可见,光路调整方便^[16]。

2.2 确定光谱范围

光谱范围。大多数物质的拉曼位移为250~2875 cm^{-1[14]},对于785 nm的激发波长,其相应的光谱范围为800.7~1013.8 nm。使用背照式电荷耦合器件(CCD)探测器,根据其光谱响应特性,确定系统的光谱范围为800~1000 nm。滤光片用来滤除瑞利散射光,测得其透射率曲线如图1所示。在785 nm处,光密度大于6;800~1000 nm波段内,透射率大于93%。



2.3 确定分辨率和探测器像素个数

受仪器体积的限制,目前小型化的拉曼光谱仪分辨率一般为5~13 cm⁻¹⁽¹¹⁾,即0.4~1.1 nm。为了进一步 提升拉曼光谱仪的分辨率,以探测更加尖锐的拉曼光谱,采用体全息光栅设计了透射式拉曼光谱仪分光系 统,综合考虑仪器的尺寸等因素,要求分辨率达到0.3 nm。 狭缝通过光学系统成像在探测器上,系统的近轴放大率为 $\beta = -\frac{f_{ious}}{f_{oulimation}}$ 。综合考虑系统的分辨率、尺寸和像差校正的难度,分光光路设计为 f_{ious} : $f_{iolimation}$ =1:1。

根据分辨率为 0.3 nm 的要求,估算探测器所需的像素个数。要达到 0.3 nm 的光谱分辨率,光谱通道数 为 200/0.3=666.67。一般地,入射狭缝开一个像元宽度,即 14 μm。考虑像差,根据孔径大小估算,光学系 统的均方根半径校正到 7 μm 以下,狭缝通过光学系统成像到探测器上,一个光谱通道的像在探测器上弥散 为2个像素宽度。要区分开两个拉曼峰,两个光谱通道之间还需间隔一个像素,则一个光谱通道需要 3个像 素,探测器像素个数至少为 666.67×3=2000。根据常用的探测器规格,选择探测器像素个数为2048个。

综上所述,拉曼光谱仪分光光路光学系统设计指标如表1所示。

表 1	光学系统设计指标
N I	

Table 1 Design index of optical system

Excitation wavelength /nm	Spectral range /nm	Magnification	Resolution /nm	Detector /pixel
785	800~1000	1:1	0.3	2048

3 光学系统及体全息光栅的设计与分析

3.1 系统参数计算

光栅分光型拉曼光谱仪的基本结构包括狭缝、准直镜、光栅、聚焦镜和探测器。根据光谱范围 800~ 1000 nm,选择光栅的定向波长为λ=900 nm。考虑系统尺寸和色散角大小,选择刻线密度为 1200 l/mm。体 全息光栅示意图如图 2 所示。由于光栅外侧的保护玻璃折射率 n 与光栅材料相近,不考虑光波在两者界面 上折射产生的角度偏转。



图2 光栅示意图

Fig.2 Schematic diagram of volume holographic grating

光栅的定向波长所对应的布拉格角度作为光栅的入射角,记为 θ_i 。 $\Lambda = \frac{1}{1.2} \mu m$ 记为光栅常数。根据布 拉格条件, $2\Lambda \sin \theta_i = \frac{m\lambda}{n}$, n为光栅材料的折射率, m为衍射级次。对于体全息光栅最常用的材料重铬酸盐 明胶(DCG), $n=1.5426^{[17]}$, 当m=1, $\theta_i \approx 20.5^\circ$, 设 $\lambda_{\alpha} = 0.8 \mu m$, $\lambda_{\beta} = 1 \mu m$, 光栅方程为

$$\Lambda(\sin\theta_i + \sin\alpha) = \frac{\lambda_{\alpha}}{n} \Rightarrow \alpha = 15.8^\circ, \qquad (1)$$

$$\Lambda(\sin\theta_i + \sin\beta) = \lambda_\beta \Rightarrow \beta = 25.3^\circ, \qquad (2)$$

设空气折射率为 n_0 , α_1 和 β_1 分别为0.8 µm和1µm的光从光栅出射时与z轴的夹角,由折射定律

$$n\sin\alpha = n_0\sin\alpha_1 \Rightarrow \alpha_1 = 24.8^\circ, \tag{3}$$

$$n\sin\beta = n_0\sin\beta_1 \Longrightarrow \beta_1 = 41.3^\circ, \tag{4}$$

为了使光谱在探测器上的分布关于中心波长对称,选择出射角度满足 $\theta_1 - \alpha_1 = \beta_1 - \theta_1$ 的波长作为光学系统的中心波长,则 $\theta_1 = \frac{\alpha + \beta}{2} = 33.1^\circ \Rightarrow \theta = 20.7^\circ$, $\Lambda(\sin \theta_i + \sin \theta) = \frac{\lambda}{n} \Rightarrow \lambda \approx 905 \text{ nm}$,取 $\lambda_0 = 905 \text{ nm}$ 为光学系统的中心波长,它经过光学系统后垂直入射到探测器上,有

 $\theta_1 - \alpha_1 = \theta_1 - \beta_1 = 8.23^\circ$,

探测器长度为28.672 mm,则 $D = \frac{90}{4.5} = 20 \text{ mm}$,为了在探测器两端留出一定余量,取f' = 90 mm。取相对孔 径为1:4.5,准直光束直径 $D' = \frac{90}{4.5} = 20 \text{ mm}$,则光栅实际通光孔径为 $D = \frac{D'}{\cos 33.1^{\circ}} = 24 \text{ mm}$ 。

3.2 体全息光栅设计

光栅的衍射效率对拉曼光谱仪的弱信号探测能力影响很大。为了得到较高的衍射效率,使到达探测器 的拉曼散射光强更强,设计透射式体全息光栅作为分光元件。

由于条纹倾斜的体全息光栅倾斜程度难以控制,并容易造成条纹弯曲^[18],采用条纹垂直于光栅平面的体 全息光栅。根据Kogelnik耦合波理论^[19],对于无吸收的透射相位光栅,定向波长处s波的衍射效率为

$$\eta = \sin^2 \frac{\sqrt{v^2 + \xi^2}}{1 + \xi^2 / v^2},$$
(6)

式中 $v = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta}$, Δn 为折射率调制度, d 为光栅厚度, ξ 表示角度或波长偏离布拉格条件的程度, 当波长偏 差 $\Delta \lambda$,

$$\xi = -\frac{\Delta\lambda \cdot \left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 \cdot d}{8\pi n \cos\theta},\tag{7}$$

当波长满足布拉格条件时, $\Delta\lambda = 0, \xi = 0$, 由(6)式得

$$\eta = \sin^2 v = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta} \right),\tag{8}$$

当 $v = m\pi + \frac{\pi}{2}, (m = 0, 1, 2, \cdots)$ 时, $\eta = \sin^2 v = 1$, s 波在中心波长处理论衍射效率可达100%。又当衍射效率下降至50%时,近似有

$$2\Delta\lambda_{1/2} = \frac{\Lambda}{d}\cot\theta , \qquad (9)$$

其中 $\Delta\lambda_{1/2}$ 为衍射效率下降至中心波长的一半时波长与中心波长的偏差。可以看出,光谱带宽近似与光栅厚度 d 成反比^[19]。为了在更大的波长范围内获得较高的衍射效率,d 应尽量小,因此 $v = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta}$ 应尽量小,取 $m=0, v = \pi/2$ 。

当入射光为非偏振光时[18],定向波长处,有

$$\eta = \frac{1}{2}\sin^2\left(\frac{\pi\Delta nd}{\lambda\cos\theta}\right) + \frac{1}{2}\sin^2\left[\frac{\pi\Delta nd}{\lambda\cos\theta}\cos(2\theta)\right].$$
(10)

 η 随 v 的变化曲线如图 3 所示,当取最大值 η = 0.9535 时,有 v = 1.75,即

$$v = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta} = 1.75 \Longrightarrow \Delta n \cdot d = 0.4722 .$$
⁽¹¹⁾

厚度 d 取值越小,边缘波长处光栅的衍射效率越高,则 Δn 应尽可能大。对于 DCG,其折射率调制度 Δn 一般不超过 0.1~0.15^[17]。结合现有条件,取 Δn = 0.1,有 d = 4.72 μ m。仿真得到光栅的衍射效率如图 4 所示。







Fig.4 Diffraction efficiency versus wavelength of grating

该体全息光栅在定向波长处衍射效率可以达到90%,平均衍射效率为82.9%。综上所述,所设计的体全 息光栅,其参数如表2所示。

表2 体全息光栅参数

Table 2Parameters of volume holographic grating							
Groove	DCG	Refractive index	Incident	Clear			
density /(l/mm)	thickness /µm	modulation	angle /(°)	aperture /mm			
1200	4.72	0.1	33.1	24			

可以看出,根据Kogelnik耦合波理论设计的体全息光栅衍射效率高,用它作为拉曼光谱仪的分光元件, 有助于提高仪器的弱信号探测性能。

3.3 光学系统设计

准直透镜出射光为平行光,对其倒置进行设计。由于其视场很小,相对孔径不大,采用双胶合透镜就可 以把它校正到衍射极限。准直镜的调制传递函数(MTF)曲线如图5所示。



图5 准直镜的MTF曲线 Fig.5 MTF of collimating lens

聚焦镜的视场角 $2\omega = \beta_1 - \alpha_1 = 16.5^\circ$,相对孔径 $\frac{D}{f'} = \frac{1}{4.5}$,参考各种典型光学系统的特性^[20],照相物镜的

特性与之相近。根据视场角和相对孔径的大小,四片式的天塞物镜能够满足像质要求,且片数较少,结构简 单,因此选择适当的天塞物镜进行缩放作为聚焦透镜的初始结构[21]。优化所得的系统结构如图6所示,点列 图如图7所示。可以看出,在中心波长处,该系统的所成几何像的均方根半径仅为3.5 µm,达到衍射极限;边 缘波长处,弥散斑的均方根半径小于6 µm,接近艾里斑的大小。



Fig.6 Structure of Raman spectrometer splitting system

用 14 µm×200 µm 的矩形狭缝作为物面,采用 Zemax 光学设计软件仿真狭缝通过系统的成像情况,当 波长间隔 0.3 nm 时,800、905、1000 nm 波长处的仿真结果如图 8 所示。可以看出,中心波长和边缘波长处, 相隔 0.3 nm 的两个波长的像,其间隔均大于一个像元的宽度,因此系统的分辨率达到 0.3 nm。



图7 光学系统点列图。(a) 800 nm 处的点列图; (b) 905 nm 处的点列图; (c) 1000 nm 处的点列图 Fig.7 Spot diagrams of the optical system. (a) Spot diagram at 800 nm; (b) spot diagram at 905 nm;

(c) spot diagram at 1000 nm



图 8 14 µm 的狭缝在各波长处所成的像 Fig.8 Geometric image analysis of 14µm slit

4 结 论

为了提高拉曼光谱仪的分辨率和探测微弱信号的能力,设计了透射式体全息光栅,并以它为分光元件, 设计了透射式体全息光栅拉曼光谱仪分光光学系统。根据Kogelnik耦合波理论,设计透射式体全息光栅, 光栅刻线密度1200 l/mm,折射率调制度0.1,DCG厚度4.72 μm。所设计的体全息光栅在定向波长处衍射效 率达到90%,800~1000 nm 波段内平均衍射效率高于80%。用Zemax 光学设计软件设计透射式分光光路,经 仿真,所设计的光学系统在整个光谱范围内分辨率达到0.3 nm。所设计的系统,分辨率高,弱信号探测能力 强,从原理和设计上证明了透射式系统和体全息光栅应用于拉曼光谱仪的合理性。

参考文献

- 1 C V Raman. A new type of secondradiation[J]. Nature, 1928, 2: 378–398.
- 2 R S Das, Y K Agrawal. Ranman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications[J]. Vibrational Spectroscopy, 2011, 57: 163–176.
- 3 Yu Guotao. Biomedical applications of Raman spectroscopy (I)[J]. Chinese Journal of Light Scattering, 1996, 8(2): 113-122. 余国滔. 拉曼光谱在医学上的应用(I)[J]. 光散射学报, 1996, 8(2): 113-122.
- 4 Qin Zhaojun, Lai Junzhuo, Liu Bin, *et al.*. Raman spectroscopic analysis of ethanol fermentation at various initial pH levels [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(2): 0215001.

覃赵军,赖钧灼,刘 斌,等.不同初始pH值的乙醇发酵过程拉曼光谱分析[J].中国激光,2013,40(2):0215001.

- 5 PVandenabeele, H G M Edwards, LMoens. A decade of Raman spectroscopy in art and archaeology chemicalreview[J]. Chemical Reviews, 2006, 17(3): 675–686.
- 6 Han Xiaozhen, Guo Zhengye, Kang Yan, *et al.*. Application of Raman spectroscopy in certification of chicken-blood stones [J]. Acta Optica Sinica. 2015, 35(1): 0130003.

韩孝朕, 郭正也, 康 燕, 等. 拉曼光谱在鸡血石鉴定中的应用[J]. 光学学报. 2015, 35(1): 0130003.

7 Xue Haipeng, Lu Wenzhuang, Sun Dafei, *et al.*. Raman spectroscopy of nanocrystalline chemical vapor deposition diamond [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(7): 0707002.

薛海鹏, 卢文壮, 孙达飞, 等. 纳米化学气相沉积金刚石的拉曼光谱[J]. 中国激光, 2013, 40(7): 0707002.

- 8 Sun Kuo. Raman Spectrum On–Line Monitoring in Aspirin Synthesis Process[D]. Liuzhou: Guangxi University of Science and Technology, 2013.
 - 孙 阔. 阿司匹林合成过程的拉曼光谱监控[D]. 柳州: 广西科技大学, 2013.
- 9 K Virkler, I KLednev. Raman spectroscopic signature of semen and its potential application to forensic body fluid identification [J]. Forensic Science International, 2009, 193(1): 56–62.
- 10 Liu Yande, Liu Tao, Sun Xudong, *et al.*. Application of Raman spectroscopy technique to food quality and safety determination [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(11): 3007–3012.

刘燕德,刘 涛,孙旭东,等.拉曼光谱技术在食品质量安全检测中的应用[J].光谱学与光谱分析,2010,30(11):3007-3012.

11 Sun Zhenhua, Huang Meizhen, Yu Zhengang, *et al.*. Status and development of portable Raman spectrometer[J]. Laser & Optoelectronics Progress. 2014, 51: 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,2014,51:070001.

12 Chen Yulun. Development of Raman Spectroscopy and Its Spectroscopy Pretreatment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.

陈玉伦. 拉曼光谱仪的研制及预处理方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.

- 13 ZhaoYanjiao. Study on the Technology of Portable Raman Spectroscopy[D]. Suzhou: Soochow University, 2004. 赵艳皎. 便携式拉曼光谱仪技术的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2004.
- 14 An Yan, Liu Ying, Sun Qiang, *et al.*. Design and development of optical system for portable raman spectrometer[J]. Acta Optica Sinica, 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.

- 15 S C Barden, J A Arns, W S Colburn, *et al.*. Volume– phase holographic gratings and the efficiency of three simple volume– phase holographic gratings[J]. Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 2010, 112: 809–820.
- 16 Zhou Hongwu. Study on Fluorescence Rejection Method in Portable Raman Spectroscopy[D]. Suzhou: Soochow University, 2013.

周红武.便携式拉曼光谱仪中荧光抑制方法的研究[D].苏州:苏州大学,2013.

- 17 T AShankoff. Phase holograms in dichromatedgelatin[J]. Appl Opt, 1968, 7(10): 2101–2105.
- 18 I K Baldry, J Bland–Hawthorn, J G Robertson. Volume phase holographic gratings: polarization properties and diffraction efficiency[J]. Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 2004, 116(819): 403–414.
- 19 H Kogelnik. Coupled wave theory of thick hologram gratings[J]. Bell System Technical Journal, 1969, 48(9): 2909-2947.
- 20 Huang Yifan, Li Lin. Optical Design Course[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2009: 223-226.
- 黄一帆,李 林.光学设计教程[M].北京:北京理工大学出版社,2009:223-226.
- 21 Fujian Institute of Optical Technology. Optical Lens Manual [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1981. 福建光学技术研究所. 光学镜头手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1981.

栏目编辑: 韩 峰