

学校编码: 10384  
学 号: 19920201151453

厦門大學

硕 士 学 位 论 文

分离纳米粒子吸收散射的可见光分光光谱仪系统  
设计与研制

**Design and Development of Visible Light Spectrophotometer  
System for Separating Absorption and Scattering of Nanoparticles**

刘庆卓

指导教师姓名: 王 磊 教授

刘国坤 教授

专 业 名 称: 机 械

论文提交日期: 2023 年 4 月

论文答辩时间: 2023 年 5 月

学位授予日期: 2023 年 6 月

年 月 日



# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

本人声明该学位论文不存在剽窃、抄袭等学术不端行为,并愿意承担因学术不端行为所带来的一切后果和法律责任。

声明人 (签名):

指导教师(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的涉密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不涉密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。涉密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

## 摘 要

金属纳米颗粒具有高化学反应活性、强光学吸收、散射性质以及特殊的局域表面等离子共振（LSPR）效应等特点，具有独特物理性质。其中，LSPR 效应会导致纳米粒子光吸收增强以及光散射增强。纳米粒子对光的吸收会产生热量，近些年来利用纳米粒子的热效应的应用主要在生物医学、药物释放以及能源循环利用等领域。而纳米粒子对光的散射增强效应可以广泛应用于光电元器件领域、生物成像领域、数据存储领域等。所以为了让不同光学性质的纳米粒子应用到相应的研究领域，分离纳米粒子散射、吸收特性至关重要。

目前对纳米粒子散射、吸收性质进行表征的理论计算往往无法符合实际的体系，而用来表征的仪器设备普遍存在结构复杂、体积庞大、成本高、测试效率低等缺点。所以开发一种简单、高效且能够同时获得吸收光谱和散射光谱的仪器具有重要的研究意义和广阔的应用前景。

针对目前表征仪器的不足，本文从分离吸收散射原理的公式出发，设计并仿真优化了系统光路，开发了分离纳米粒子吸收散射软件系统（ASSS）。最后搭建了一套分离纳米粒子吸收散射的可见分光光谱仪系统。并在实验上校准了波长、强度，测量了不同纳米粒子的消光、吸收、散射曲线。本文所研制的仪器在实现分离纳米粒子吸收散射的前提下保证了光谱测量系统的光谱分辨率以及结构的集成化小型化。具体内容包括：

（1）根据朗伯比尔定律在体系只有散射和体系只有吸收两种情况下推导出的纳米粒子分离吸收散射公式，得到光路设计所需要测量的物理量。从而设计了光谱测量系统的光路，从而能够同时得到消光、吸收、散射曲线。此外还选型了光谱测量系统的硬件。

（2）基于设计好的系统光路，在光学仿真软件中构建了其光路模型，进行了方案仿真验证，并更改了系统参数，进一步优化了系统的光谱分辨率，优化后光谱分辨率能在 2 nm 以内。最后搭建出了一套简单、可靠、高效的分离纳米粒子吸收散射的可见光分光光谱仪。

（3）分析并设计了光谱测量系统的软件架构，包括系统控制参数、波长校准、数据处理分析以及软件主交互界面等模块，实现了系统软硬件的集成，开发

了分离纳米粒子吸收散射软件系统（ASSS）。

（4）基于搭建完成后的光谱测量系统。从实验上，首先校准了波长，保证光谱分辨率在 2 nm 以内。其次校准了参考光路、透射光路、散射光路的强度以及测量了不同粒径的纳米粒子的消光、吸收、散射曲线，并对比了理论计算出的结果，证明了本仪器的可靠性。

最终，本文设计并搭建了一台简单、高效、可靠的分离纳米粒子吸收散射的可见光分光光谱仪系统。在同一时间能够得到消光、吸收、散射曲线而且光谱分辨率能够保证在 2 nm 以内。目前仪器尺寸达到了 40×50×20 cm。下一步需要将该仪器定制装盒，这将增加光谱测量系统的稳定性，有利于该仪器能在更多应用场景和研究领域中使用。

**关键词：**纳米粒子；分离吸收散射；光谱测量系统

## Abstract

Metal nanoparticles have unique physical properties due to their high chemical reactivity, strong optical absorption, scattering properties, and special localized surface plasmon resonance (LSPR) effect. Among them, the LSPR effect will lead to enhanced light absorption and enhanced light scattering of nanoparticles. The absorption of light by nanoparticles will generate heat. In recent years, the application of the thermal effect of nanoparticles is mainly in the fields of biomedicine, drug release, and energy recycling. The light scattering enhancement effect of nanoparticles can be widely used in the fields of optoelectronic components, biological imaging, data storage, etc. Therefore, in order to apply nanoparticles with different optical properties to corresponding research fields, it is very important to separate the scattering and absorption information of nanoparticles.

The current theoretical calculations to characterize the scattering and absorption properties of nanoparticles often cannot conform to the actual system, and the instruments and equipment used for characterization generally have shortcomings such as complex structure, bulky volume, high cost, and low test efficiency. Therefore, it is of great research significance and broad application prospect to develop a simple and efficient instrument that can simultaneously obtain absorption and scattering spectra.

In view of the shortage of current characterization instruments, this paper starts from the formula of separation absorption scattering principle, designs and simulates and optimizes the optical path of the system, and develops separation nanoparticle absorption scattering software system (ASSS). Finally, a set of visible spectrometer system for separating absorption and scattering of nanoparticles was built. The wavelength and intensity were calibrated experimentally, and the extinction, absorption and scattering curves of different nanoparticles were measured. The instrument developed in this paper ensures the spectral resolution of the spectral measurement system and the integration and miniaturization of the structure on the premise of separating the absorption and scattering of nanoparticles. The specific content includes:

(1) According to Lambert-Beer's law, the nanoparticle separation absorption-scattering formula is deduced in the two cases of the system only scattering and the system only absorption, and the physical quantities needed to be measured for the optical path design are obtained. Therefore, the optical path of the spectral measurement system is designed, so that the extinction, absorption and scattering curves can be obtained at the same time. In addition, the hardware of the spectral measurement system was selected.

(2) Based on the designed optical path of the system, the optical path model was constructed in the optical simulation software, the simulation verification of the scheme was carried out, and the system parameters were changed to further optimize the spectral resolution of the system. After optimization, the spectral resolution can be within 2 nm. Finally, a set of simple, reliable and efficient visible light spectrometer for separating absorption and scattering of nanoparticles is built.

(3) Analyzed and designed the software architecture of the spectral measurement system, including modules such as system control parameters, wavelength calibration, data processing and analysis, and software main interactive interface, realized the integration of system software and hardware, and developed a software system for separating nanoparticle absorption and scattering (ASSS).

(4) Based on the built-up spectral measurement system. Experimentally, the wavelength is calibrated first to ensure that the spectral resolution is within 2 nm. Secondly, the intensity of the reference light path, transmitted light path, and scattered light path was calibrated, and the extinction, absorption, and scattering curves of nanoparticles with different particle sizes were measured, and the theoretically calculated results were compared to prove the reliability of the instrument.

Finally, this paper designs and builds a simple, efficient and reliable visible light spectrometer system for separating absorption and scattering of nanoparticles. Extinction, absorption, and scattering curves can be obtained at the same time. And the spectral resolution can be guaranteed within 2nm. At present, the size of the instrument has reached 40×50×20 cm. The next step is to customize the box for the instrument, which will increase the stability of the spectral measurement system and facilitate the use of the instrument in more application scenarios and research fields.

**Keywords:** Nanoparticles; Separation Absorption Scattering; Spectroscopic

Measurement System



## 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
Contents .....	VII
第一章 绪论 .....	1
1.1 纳米粒子吸收散射的背景及意义 .....	1
1.2 国内外研究现状 .....	2
1.2.1 理论计算.....	3
1.2.2 实验表征.....	4
1.3 本论文的研究目的和内容 .....	7
1.3.1 本论文研究目的.....	7
1.3.2 本论文研究内容.....	8
第二章 光谱测量系统原理、设计及硬件选型 .....	11
2.1 光谱测量系统原理 .....	12
2.2 光谱测量系统的光路设计 .....	14
2.2.1 激发光路.....	15
2.2.2 收集光路.....	16
2.2.3 系统整体参数.....	20
2.3 光谱测量系统硬件选型 .....	22
2.4 本章小结 .....	35
第三章 光谱测量系统仿真与搭建 .....	37
3.1 光谱测量系统非序列模式仿真 .....	38
3.2 光谱测量系统序列模式优化 .....	39
3.3 光谱测量系统的光路搭建 .....	41
3.3.1 收集光路搭建.....	44
3.3.2 激发光路搭建.....	46
3.4 本章小结 .....	48

<b>第四章 光谱测量系统校准与测试</b> .....	<b>49</b>
4.1 光谱测量系统波长校准 .....	49
4.2 衰减片系数测量 .....	52
4.3 强度系数校准 .....	54
4.3.1 透射光路参比光路强度校准.....	54
4.3.2 散射光路强度校准.....	58
4.4 消光、散射、吸收曲线测试 .....	62
4.5 本章小结 .....	64
<b>第五章 光谱测量系统控制软件设计</b> .....	<b>65</b>
5.1 光谱测量系统软件框架 .....	65
5.2 软件主交互模块 .....	66
5.3 系统参数设置模块 .....	68
5.4 波长校准模块 .....	69
5.5 数据处理与分析模块 .....	71
5.6 本章小结 .....	73
<b>第六章 总结与展望</b> .....	<b>75</b>
6.1 总结 .....	75
6.2 展望 .....	76
<b>参考文献</b> .....	<b>77</b>
<b>致 谢</b> .....	<b>81</b>
<b>攻读硕士学位期间的科研成果</b> .....	<b>83</b>

# Contents

<b>Abstract in Chinese .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Background and Significance of Absorption and Scattering of Separated Nanoparticles .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Research Status at Home and Abroad .....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Theoretical Calculation.....	3
1.2.2 Experimental Characterization .....	4
<b>1.3 Research purpose and content of This Paper.....</b>	<b>7</b>
1.3.1 Research Purpose of ThisPaper .....	7
1.3.2 Research Content of ThisPaper .....	8
<b>Chapter 2 Principles, Design, and Hardware Selection of Spectral Measurement System .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1 Principles of Spectral Measurement System.....</b>	<b>12</b>
<b>2.2 Optical Path Design of Spectral Measurement System.....</b>	<b>14</b>
2.2.1 Excitation Light Path.....	15
2.2.2 Collecting Optical Paths .....	16
2.2.3 Overall System Parameters.....	20
<b>2.3 Hardware Selection of Spectral Measurement System .....</b>	<b>22</b>
<b>2.4 Chapter Summary .....</b>	<b>35</b>
<b>Chapter 3 Simulation and Construction of Spectral Measurement System.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Simulation of Non Sequential Modes in Spectral Measurement Systems .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 Optimization of Spectral Measurement System Sequence Mode .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3 Optical Path Construction of Spectral Measurement System.....</b>	<b>41</b>
3.3.1 Collection of Optical Path Construction.....	44
3.3.2 Excitation Lght Path Construction .....	46
<b>3.4 Chapter Summary .....</b>	<b>48</b>

<b>Chapter 4 Calibration and Testing of Spectral Measurement</b>	
<b>Systems .....</b>	<b>49</b>
<b>4.1 Spectral Measurement System Wavelength Calibration .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2 Measurement of Attenuator Coefficient.....</b>	<b>52</b>
<b>4.3 Strength coefficient calibration .....</b>	<b>54</b>
4.3.1 Calibration of Transmitted and Light Path Reference Light Path	
Intensity .....	54
4.3.2 Calibration of Scattered Light Path Intensity .....	58
<b>4.4 Test of Extinction, Scattering, and Absorption Curves.....</b>	<b>62</b>
<b>4.5 Chapter Summary .....</b>	<b>64</b>
<b>Chapter 5 Design of Control Software for Spectral Measurement</b>	
<b>System.....</b>	<b>65</b>
<b>5.1 Spectral Measurement System Software Framework .....</b>	<b>65</b>
<b>5.2 Software Main Interaction Module .....</b>	<b>66</b>
<b>5.3 System Parameter Setting Module .....</b>	<b>68</b>
<b>5.4 Wavelength Calibration Module.....</b>	<b>69</b>
<b>5.5 Data Processing Module .....</b>	<b>71</b>
<b>5.6 Chapter Summary .....</b>	<b>73</b>
<b>Chapter 6 Summary and Outlook .....</b>	<b>75</b>
<b>6.1 Summary .....</b>	<b>77</b>
<b>6.2 Outlook.....</b>	<b>78</b>
<b>Reference .....</b>	<b>79</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>81</b>
<b>Research Achievements during the Master's Degree Study.....</b>	<b>83</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 纳米粒子吸收散射的背景及意义

金属纳米颗粒是在纳米尺度下具有独特物理性质的材料。与传统材料相比，金属纳米颗粒特点是具有化学反应活性、光学吸收、散射性质以及特殊的局域表面等离子共振（LSPR）效应<sup>[1]</sup>。LSPR 效应是金属纳米粒子的独特属性，在纳米材料的光学和电学特性有着重要的作用<sup>[2]</sup>。

LSPR 效应是由金属纳米颗粒表面的光子和入射光电子之间的耦合所产生<sup>[3]</sup>。当入射光强入射到与光波长尺寸可比拟的金属纳米颗粒表面时，会激发局域表面等离子共振，从而增强纳米颗粒表面的电场，如图 1.1 所示。这种电场增强同时伴随着纳米颗粒对光的吸收增强以及纳米颗粒表面的光散射增强<sup>[4]</sup>。光吸收与光散射的增强几乎是同时发生，但是分离单一的吸收与散射性质却很难。而不同的研究领域更希望得到单一的吸收性质强或散射性质强的纳米粒子。

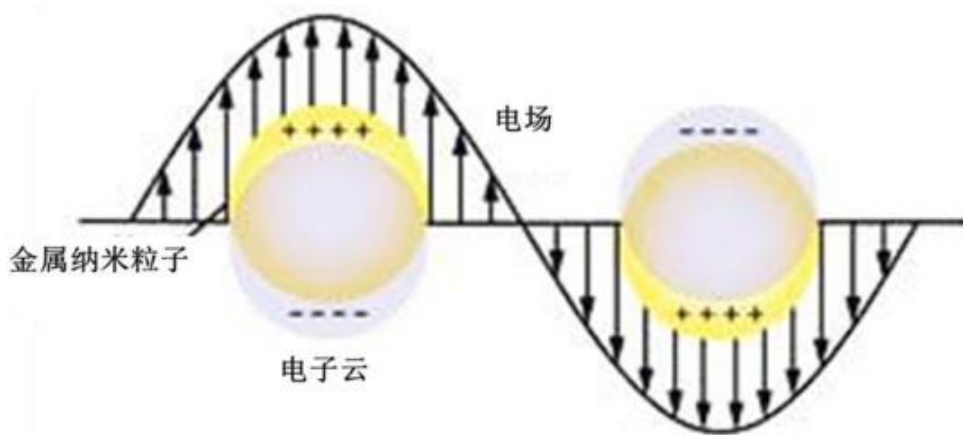


图 1.1 表面等离子共振效应示意图<sup>[5]</sup>

纳米粒子对光的吸收性质可以应用的领域非常广泛<sup>[6]</sup>。例如在生物医学领域中<sup>[7]</sup>，光热治疗中用于治疗癌症<sup>[8]</sup>、药物释放<sup>[9]</sup>、纳米药物传输<sup>[10]</sup>等。纳米粒子对光的吸收会产生热量，这种效应可用于癌症治疗的光热疗法<sup>[9]</sup>，如图 1.2 所示。此外，纳米粒子还可以用于纳米传感器的制备，例如基于表面等离子共振的生物传感器，可以用来检测生物分子和细胞<sup>[11]</sup>；纳米粒子的吸收在光电子学领域中可以用于制备太阳能电池、纳米光子晶体和量子点显示器等。通过控制纳米粒子的形状、大、小和分布，从而能够调节

其吸收的光谱特性，以制备光电子器件并优化其性能<sup>[12]</sup>；不仅如此，纳米粒子的吸收在环境保护领域中也大有用途，例如用于检测水中污染物的浓度、质量和种类，以及测量空气中的颗粒物。此外，纳米材料还可以用于去除水中的有害物质和重金属离子<sup>[13-14]</sup>。

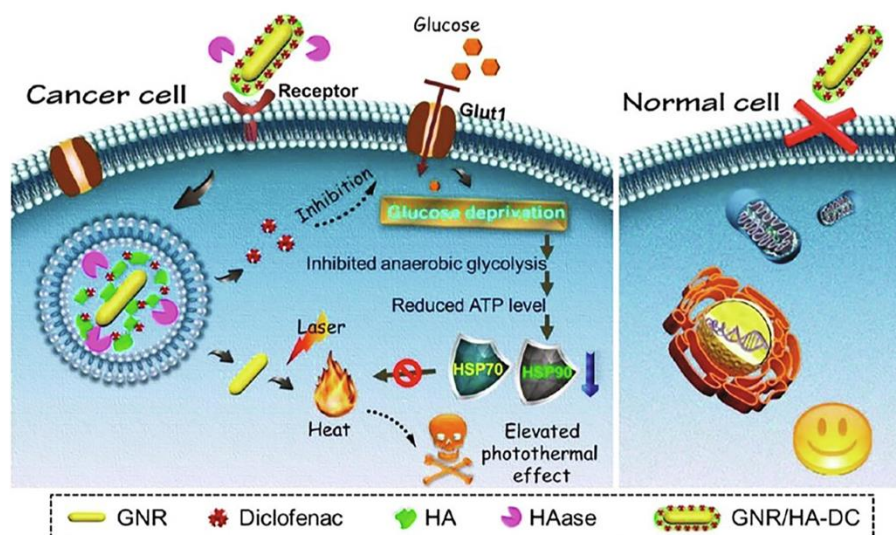


图 1.2 利用纳米粒子吸收性质的治疗癌症示意图<sup>[8]</sup>

纳米粒子增强的光散射性质同样在生物医学领域中有着广泛的应用，例如用于细胞成像<sup>[15-16]</sup>、疾病检测和治疗<sup>[17-18]</sup>等。通过调节纳米粒子的尺寸、形状和表面修饰等因素，可以实现对生物分子和细胞的高度选择性和灵敏度的检测和成像。此外在材料科学领域，纳米粒子的高散射特性可用于生产高性能催化剂<sup>[19]</sup>、光催化剂<sup>[20]</sup>和太阳能转换材料<sup>[21-22]</sup>等。通过调节纳米粒子的尺寸和形态等因素，可以实现材料的性能调控和优化；在光学记录领域可以利用纳米粒子的散射特性，用于制造高密度光盘和超高密度存储器等，从而能够实现更高的数据存储密度和更快的读写速度<sup>[23]</sup>。不仅如此，增强的光散射性质还经常被表面增强光谱学领域大量应用，例如表面增强拉曼散射<sup>[24]</sup>、表面增强红外<sup>[25]</sup>、表面增强荧光<sup>[26]</sup>等领域。

因为不同研究应用领域所要求的纳米粒子的性质不同，这些领域更需要单一性强的纳米粒子。目前实验室中的表征方法往往存在很大的误差，亟需发展一种简单、可靠、高效的仪器将纳米粒子的吸收和散射进行分离，使得不同性质的纳米粒子能够更高效的应用在不同的研究领域。

## 1.2 国内外研究现状

当前能够分离纳米粒子 LSPR 中光吸收和光散射性质的技术主要有两种：理论计算

和实验表征。在理论计算方面：常利用 Mie 理论、T-Matrix 理论、FDTD 理论、DDA 理论、Collings 方法和 Scolari 方法等方法实现纳米粒子光散射和吸收信息的分离<sup>[27]</sup>。在实验表征上则可以用暗场光谱技术与光热成像技术联用、紫外可见分光光谱仪、双通道光纤式可见分光光谱仪、商业化的积分球式紫外可见分光光谱仪等。

### 1.2.1 理论计算

具体地，Mie 理论研究球形纳米粒子的散射和吸收的经典理论。它是由麦克斯韦方程组和边界条件推导得到的。Mie 理论通常会假定纳米粒子是同质、均匀分布的球形结构，且不考虑纳米粒子的表面形貌和成分等因素的影响，可以计算球形纳米粒子在不同波长下的散射和吸收谱线<sup>[28]</sup>。由于该理论是在球面坐标系中计算，具有比较高的精度和可靠性。但是 Mie 理论只会考虑纳米粒子本身的光学性质，没有兼顾到其周围介质在实际应用中所带来的影响，所以会导致较大误差。实际上，纳米粒子的大小和形状、材料的折射率等因素的影响不可忽略，因此该理论计算得到正确结果需要进行一定的修正<sup>[29]</sup>。

T-Matrix 理论是基于 Mie 理论的一种改进方法，它可以用于计算任意形状的纳米粒子的散射和吸收光谱。由于该理论可用于计算不受形状限制的非球形纳米粒子。因此，T-Matrix 理论可以非常准确的计极化和非极化光谱以及散射和吸收光谱<sup>[30]</sup>。但随之带来的问题是 T-Matrix 理论的计算复杂度较高，既需要利用高级的数值方法和计算工具，又需要进行大量的计算资源才能得到结果。同样地，它的计算结果也可能会受到纳米粒子形状、大小、材料等因素的影响，所以也需要修正才能得到准确的结果。

FDTD (Finite-Difference Time-Domain) 理论可用于计算具有不同形状和具有复杂结构的纳米粒子的光学特性，包括吸收、散射和透射等。该理论以麦克斯韦方程组为基础，通过电磁场时空演化，从而计算得到纳米粒子的光学性质。FDTD 理论适用于计算复杂的、非线性的纳米结构，例如金属纳米线、纳米点阵等<sup>[31]</sup>。FDTD 理论可以考虑纳米颗粒与周围介质的相互作用，包括光场、电场、磁场等，可以提供更加准确的计算结果。正因如此，该理论的计算结果受到多种因素的影响，如时间步长、计算区域大小、网格数、边界条件等，而且 FDTD 理论要求较高计算空间的分辨率，所以为了保证计算精度需要对计算空间进行较为精细的离散化。这些都让 FDTD 理论的计算复杂度很高，需要进行大量的计算，计算所需的时间和计算资源较多<sup>[32]</sup>。

多极法 (Multipole Methods, MMP) 是一种基于多极子展开的数值方法，用于模拟和计算纳米粒子与电磁波之间的相互作用，包括吸收和散射现象。它通过将纳米粒子的电磁响应展开为多项式级数，可以减少对纳米粒子表面上的每个电荷或电流元的详细计算。

这大大降低了计算复杂性,提高了计算效率。除此之外,多极法还具有并行计算的潜力。不同多极子之间的计算可以独立进行,因此可以很容易地在并行计算环境中加速计算。但是它适用于描述远离纳米粒子的长程相互作用,对于近程相互作用的纳米粒子可能不太适用。而且选择合适的多极子展开对于获得准确结果非常重要。不同类型纳米粒子和不同的电磁波频率可能需要不同的多极子展开形式,这可能需要一定的经验或计算优化。

DDA (Discrete Dipole Approximation) 理论同样可以用于计算球形、棱柱形、长棒形等形状的纳米粒子的散射和吸收。DDA 模型的结果易于解释,比较直观,但是缺点在于计算时间长、需要高计算能力、存在离散化误差。由于 DDA 模型是一种基于离散化的数值方法,在描述粒子的表面形状时,会出现一些离散化误差。又由于计算处理需要大量的内存和计算资源,因此必须在计算机硬件设备的专业的软件上实现<sup>[33]</sup>。

FDTD、MMP、DDA 和 Mie 等理论方法都可以通过计算模拟得到纳米粒子的吸收和散射的所占比例,但它们的优势在于适用规则的形状和简单的粒子模型体系<sup>[36]</sup>。单一的理论存在缺点,于是在 1999 年 Collings 等人利用了荧光光谱仪和紫外可见光谱仪的优点,发展了一种可对分子的散射和吸收信息进行分离的方法<sup>[35]</sup>。他们是通过荧光光谱仪测试得到的散射光强度,但该散射强度会受到吸收影响,而且对散射信号进行校正非常困难,其中一些参数的微小偏差会导致吸收散射分离结果产生巨大偏差。此外, Collings 提出的吸收散射分离的公式还需要迭代计算,谱图中的每个数据点都需要通过解自洽方程的方式得到,因此数据点的得到也较为麻烦。鉴于以上问题, Collings 提出的吸收散射分离的方法难以在实际体系中应用。

在 2001 年 Scolaro 等人提出一种较为简单的方法用于溶液样品的吸收散射分离,试图解决 Collings 方法难以在实际体系中应用的问题<sup>[36]</sup>。Scolaro 等人与 Collings 等人不同的是他们在推导公式的过程中考虑了样品消光对散射测试的影响。但是最终为了简化公式,将矫正项中重要参数视为常数,于是这又忽略了消光对散射的影响。所以 Scolaro 方法分离的光谱偏差很大,只适用于粒子浓度不高的体系。总而言之, Collings 和 Scolaro 建立的吸收散射分离方法需要同时用到荧光光谱仪和紫外可见光谱仪,在实际应用过程中还需要考虑两套仪器的响应差别,以至于它们很难在实际体系中分离样品的吸收散射。

### 1.2.2 实验表征

理论计算本身存在很多问题,同时也很难适用于实际中灵活多变的实验条件。所以催生出很多表征纳米粒子吸收和散射性质的科学仪器,主要有暗场光谱技术光与热成像技术联用、紫外可见分光光谱仪、双通道光纤式可见分光光谱仪、积分球式紫外可见光



谱仪等。

暗场光谱技术光与热成像技术联用分离纳米粒子的吸收散射主要分两步是首先利用暗场光谱技术测量样品的散射信息，接着通过光热成像技术测量样品的吸收信息。暗场光谱技术是一种通过显微镜观察纳米颗粒的散射光谱来研究纳米颗粒的光学特性和表征纳米材料的方法。与常规的光学显微镜不同，暗场光谱技术利用了特殊的光学设计，使得被观察的样品被照亮的同时样品周围又处于黑暗的背景之中以此突出样品的散射光。在显微镜中既可以观察到纳米颗粒的散射光，又可以定量地测量纳米颗粒的散射光谱<sup>[37]</sup>。而光热成像技术基本原理是样品在被光照射后吸收部分光能从而产生热能，热能随着时间的变化而逐渐释放出来。通过测量样品温度变化可以反推样品吸收光谱<sup>[38]</sup>。因此，联用暗场光谱技术和光热成像技术可以同时获得纳米粒子的吸收和散射信息。可是，受限仪器测量原理，每次实验只能得到纳米粒子在某单一波长下的信息而无法获得宽波长范围内的吸收和散射信息。而且光热成像技术无法获得实际纳米粒子处于溶液状态下粒子吸收散射信息。除此之外，两种技术所需仪器的三维尺寸为 80x70x50 cm，而且还必须具有相应的设备和技术支持，这无疑会增加操作设备的复杂性和实验成本。

在实验室中最常用来表征纳米粒子的吸收和散射性质的仪器是紫外可见分光光谱仪，如图 1.3 所示。紫外可见分光光谱仪的光谱测量系统主要由光源、样品室、单色器和检测器四部分组成<sup>[39]</sup>。



图 1.3. 紫外可见分光光谱仪

紫外可见分光光谱仪可以检测到微量物质的存在和变化。但是它只能得到纳米粒子消光谱，其中包含吸收与散射的共同贡献，而无法获得吸收和散射相应的贡献占比。使用该仪器将存在较大误差。

针对紫外可见分光光谱仪的不足，刘必聚等人研制了双通道光纤式可见光分光光谱仪，其主要由光纤光源、光纤、多通道比色皿池以及接受数据和处理数据的PI光纤谱仪组成。其三维尺寸为60x30x20 cm，它能够很好地分离纳米粒子的吸收和散射信息，但是由于是用集成式开发，参比光路、透射光路、散射光路均采用同一光路，且处理数据的探测器也是线阵相机，所以在测量参比强度、透射强度、散射强度时需要测量三次，存在一定时间内的不连续性，易出现实验条件的改变从而影响实验效果。基于此，可以发现该装置存在检测时间长、检测效率低、成本昂贵等问题<sup>[40]</sup>。

在商业化仪器方面，新西兰惠灵顿一家公司研制开发了一款积分球式紫外可见光分光光谱仪，利用了高分辨率的光学成像技术，能够分离出纳米粒子的吸收光谱和散射光谱<sup>[41]</sup>。其三维尺寸为45x30x15 cm，该仪器在光路设计方面有所不同，在仪器内部设计了两条光路，第一条光路用来采集样品的消光光谱，而第二条光路使用积分球来测量吸收光谱。在硬件方面它们需要定制特殊样品池和积分球，以至于该仪器价格昂贵、不方便维修，极大地限制了用户范围。

综上所述，目前将纳米粒子分离吸收和散射性质采用的理论方法往往存在过于理想，很难复合实际的情况，而且精度需要大量的模拟计算，所以占用资源多，计算时间长。而在实验表征的仪器方面也存在以下问题：

(1) 测试时间长、检测效率低。因为有些仪器以至于难以同时得到消光、吸收、散射单独的信息，例如紫外可见分光光谱仪、双通道光纤式可见分光光谱仪。实验需要测量三次才能得到理想曲线，测量次数多且测试时间长。同时还会存在时间的不连续性。时间的不连续性可能会导致纳米粒子的聚集和团聚。pH 值、离子强度、温度等的变化等因素在不同时间点的变化可能造成纳米粒子的聚集和团聚，从而导致实验误差过大。所以同时得到消光、吸收、散射曲线能够减小实验的操作时间，从而提高实验检测效率。

(2) 仪器结构复杂。一些纳米粒子吸收散射分离仪器具有复杂的操作流程和数据处理方法，例如暗场光谱技术所需的暗场显微镜与光谱仪联用装置和光热成像技术所需装置。这都其要求操作人员具备一定技能和知识，这可能会限制仪器应用范围和使用人群。

(3) 仪器安装、维护难。纳米粒子吸收散射分离的仪器内部零件需要定期维护、保养甚至更换，以确保仪器稳定性和准确性，例如积分球式紫外可见分光光谱仪。仪器零部件采用了定制化设计，无法很好对仪器内部的零部件进行适当的维护和更换，可能会

导致仪器的性能下降，影响测量结果的准确性。

(4) 成本昂贵。一些分离纳米粒子吸收散射仪器的高成本限制了某些实验室或机构的使用，例如暗场光谱技术与光热成像技术联用所需装置、积分球式紫外可见分光光谱仪。因此，降低设备成本，使其能够被更多研究领域使用。

## 1.3 本论文的研究目的和内容

### 1.3.1 本论文研究目的

本文针对分离纳米粒子吸收散射仪器存在的不足，设计并搭建了一台集成化分离纳米粒子吸收和散射的可见分光光谱仪系统。本文的研究目的包括以下几点：首先，本文的主要目标要完成纳米粒子吸收与散射的分离。其次，光谱分辨率保证在 2 nm 以内。因为光谱的吸收峰位置常用来表征纳米粒子的粒径与均匀性。此外，还要保证仪器的小型化集成化，以实现仪器便携化商业化。在本仪器系统设计过程中需要考虑以下问题：

- (1) 如何确保参比、散射、透射三条光路的光线同时入射到相机靶平面的不同区域。
- (2) 如何确保参比光路、散射光路、透射光路的光信号能够同时读出并展示曲线。
- (3) 如何实现散射光路光信号的高效收集和散射光强系数的测量。
- (4) 如何使光谱测量系统在集成化和小型化的过程依然保持较高的光谱分辨率。
- (5) 如何缩小光谱测量系统的整体尺寸。

针对以上问题以及难点，本文整体的研究框架如图 1.4 所示。

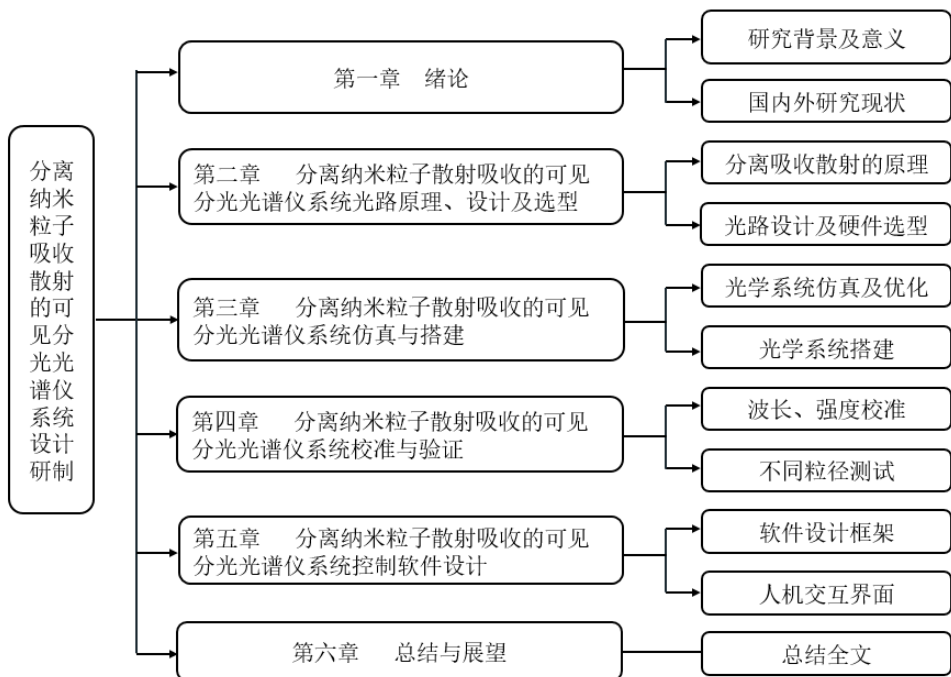


图 1.4. 本文研究框架及研究内容

本文首先在朗伯比尔定律的基础上得到的纳米粒子吸收散射分离原理公式，从而得到了在光路设计中所需要获取的物理量。借鉴了各类光谱仪的光路系统，设计了一套集成化光谱测量系统。并利用仿真软件进行优化，最后在硬件成功搭建了一台可分离纳米粒子吸收散射的可见光光谱仪。在实验上对波长以及强度校准，并对不同粒径的纳米粒子的消光、散射、吸收曲线进行测量，与理论计算结果对比证明了本仪器的可靠性。此外，还在软件上开发了分离纳米粒子吸收散射软件系统（ASSS）。为用户提供了更多的功能以及更好的人机交互界面。

### 1.3.2 本论文研究内容

为实现光谱测量系统预定目标，本文主要研究内容包括：

（1）根据分离纳米粒子吸收散射公式，得到了光路设计所需要得到的物理量，设计了光谱测量系统整体光路，并选型了合适的光学元件。

（2）仿真并优化了所设计的光路，在仿真结果的指导下搭建了整套系统。

（3）校准了系统的波长和强度，并测试了不同粒径的纳米粒子的消光、吸收、散射曲线，并与理论计算的结果进行分析评估，证明了本仪器的可靠性。

（4）根据功能需求以及软件设计要求，完成了系统控制软件的开发。

本文章节安排如下：

第一章首先阐述了分离纳米粒子吸收与散射的背景及意义，介绍了目前用来表征纳米粒子吸收与散射性质的理论计算和实验表征仪器。最后对本文的研究目的、研究内容以及章节安排进行了介绍。

第二章分别从只有散射的体系和只有吸收的体系两个方面推导得到的分离纳米粒子吸收散射公式。然后根据该公式得到所需要测量的物理量，本文在借鉴了目前各类光谱仪的光路系统之后，设计了集成化的光路结构，并根据光路系统选取了合适的光学元件。

第三章用光学仿真软件 Zemax 将所设计的光谱测量系统进行仿真，然后根据光学仿真结果优化光谱测量系统参数，最后搭建了分离纳米粒子吸收散射的可见分光光谱仪系统。

第四章从实验上验证了本仪器的可靠性。先对波长、强度进行校准，然后对不同粒径纳米粒子的消光、吸收、散射信息进行了测量，与理论计算结果进行对比表明，满足了光谱测量系统的设计要求。

第五章介绍了系统控制软件框架。软件系统主要包括系统参数设置模块、波长校准

模块、数据处理与分析模块以及软件主交互模块等，实现系统软硬件的集成，完成光谱测量系统控制软件的开发。

第六章对本文的研究内容进行了总结与展望。总结了目前仪器的不足之处，并对未来的发展进行了展望，指出了改进方向。



## 第二章 光谱测量系统原理、设计及硬件选型

设计光谱测量系统是实现仪器预期功能和目的的关键所在。本文所设计分离纳米粒子吸收散射的可见光分光光谱仪光谱测量系统主要是由激发光路和收集光路两部分部分组成。激发光路这条光路主要是确保激发光斑的位置和形状稳定，并且能够充分激发样品散射光、透射光、参比光信号。此外，需要考虑参比信号和透射信号的收集方式，本文通过两个光学窗口片更改了光路的方向便于参比信号和透射信号的收集。收集光路与激发光路垂直。通过双胶合透镜 2 就能把样品激发出来的散射信号、参比信号、透射信号在空间上收集起来然后通过光栅将按不同波长的光分开并检测各自光路的光强度。在这一部分的设计中，需要考虑收集透镜的焦距、光栅光学材料和刻线数以及透过率等因素，以确保收集效率和光谱分辨率的要求。此外，需要进行光路的优化，以确保各个光路的位置、角度和距离均为最优选择，从而最大化信号的捕获和分离效果。为了提高本仪器的光谱分辨率以及减小仪器的整体尺寸，将三条光路整齐排列而且减小它们的相对距离，并使各部分的光路布局尽可能的紧凑。图 2.1 是本文光谱测量系统光线传播示意图，其中参比光路用绿色线表示，散射光路用红色线表示以及透射光路用紫色线表示。

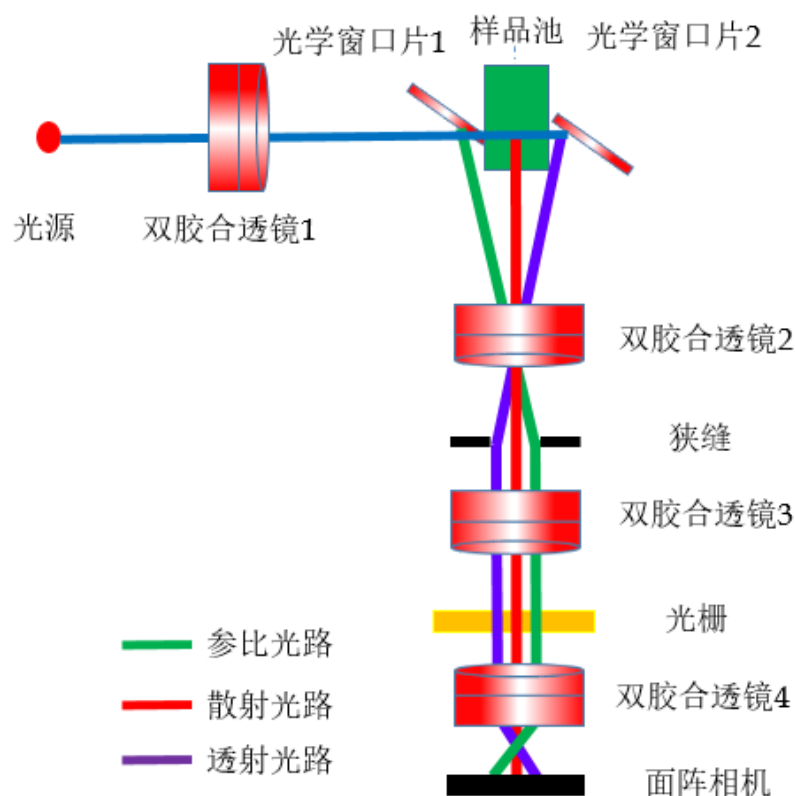


图 2.1 光谱测量系统光线传播示意图

卤素光源发出的复合光通过双胶合透镜 1 聚焦在样品池的中央以激发出样品的散射光。为了收集三种不同信息的光信号并保证光路的简化，光谱测量系统样品池前后分别放置了两块光学窗口片。参比光路是通过样品池前的光学窗口片 1 反射进入收集光路，透射光路则是通过样品池后的光学窗口片 2 反射进入收集光路。散射光路是通过激发样品池中被测样品的散射光，收集与入射光线为  $90^\circ$  的散射光。三条光路的光线均通过双胶合透镜 2 进行收集，然后通过狭缝进入双胶合透镜 3。由于三条光路的光线在狭缝的宽度方向是分光的，因此它们在狭缝的宽度方向被分散成不同的单一波长的光。在双胶合透镜 4 的作用下，分光后的光线被聚焦在 CMOS 面阵相机靶平面的不同区域。三种不同信息的光在狭缝的长度方向上是平行排列的，因此它们能够被聚焦到面阵相机靶平面不同区域。

总体来说，该光谱测量系统能够收集三条光路的光线并通过光栅将其波长分离，最终被聚焦在 CMOS 相机靶平面的不同区域。该系统的结构精简、可靠，能够有效地测量样品中的散射、透射和参比光。

## 2.1 光谱测量系统原理

在市场上所常见的紫外可见分光光谱仪系统普遍都存在这两种不同的工作模式：一种是适用于固体样品的反射模式；另外一种这是本文要研究的常用在溶液及溶胶体系中的透射模式。由于目标检测的是存在于溶胶体系当中的纳米颗粒，所以在这我们仅仅只考虑在透射模式下的紫外可见分光光谱仪<sup>[42]</sup>。如图 2.2 所示当入射光强经过装在比色皿里的纳米粒子时， $I_0$ 为入射光强， $I_S$ 为散射光强， $I_T$ 为透射光强，吸收光强 $I_A$ 且 $I_0$ 、 $I_A$ 、 $I_S$ 、 $I_T$ 满足以下关系式：

$$I_0 = I_A + I_S + I_T \quad (2.1)$$

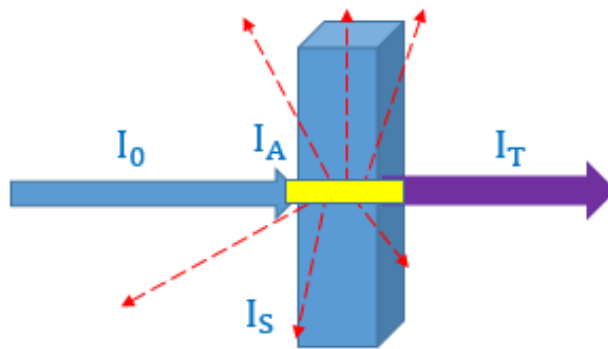


图 2.2 透射模式下紫外可见光谱仪系统入射光经过纳米粒子样品时各个物理量示意图



如上图 2.2 所示，入射光照射到样品后，样品除了吸收光  $I_A$  以外，还失去了一部分散射光  $I_S$ ，最后只剩样品透射光  $I_T$ ，这样紫外可见光谱仪便检测得到了消光光谱，即散射光谱和吸收光谱之和。

朗伯比尔定律是紫外可见分光光谱仪的工作原理。严格来说只能应用在只有吸收的体系当中，但是如果在纳米粒子的浓度比较低，而且散射不强的情况下，也基本可以适用于朗伯比尔定律。如果一定波长的情况下  $E$  表示纳米粒子的消光度，纳米粒子吸收光强为  $I_A$ 、入射光强为  $I_0$ 、透射光强为  $I_T$ 、散射光强为  $I_S$ ，此时消光谱<sup>[43]</sup>可以表达 (2.2) 为：

$$E = -\log_{10} \left( \frac{I_0 - I_A - I_S}{I_0} \right) = -\log_{10} \left( \frac{I_T}{I_0} \right) \quad (2.2)$$

前文提到过，消光光谱  $E$  包括两部分，一部分是吸收光谱  $A$ ，一部分是散射光谱  $S$ ，所以可以用以下公式表示：

$$E = A + S \quad (2.3)$$

在紫外可见分光光谱仪的测试结果中，入射光强  $I_0$  和透射光强  $I_T$  是能够被直接检测的，是已知量。但是吸收光强和散射光强是无法通过紫外可见分光光谱仪检测，所以本文希望推导出尽量能测到或者相对简单就能测到的物理量来对吸收和散射进行表示。本文将从两个不同的角度来进行推导吸收散射分离的公式，第一个是从体系只有散射的角度去推导吸收散射分离的公式，另一个角度是从只有吸收的角度去推导吸收散射分离的公式，两个不同的角度推导出来的吸收散射公式相同，那么就证明本文所推导出来的结果有说服力。

首先是从体系中只有散射时推导实际体系中的吸收散射分离公式。体系中散射谱公式定义为：

$$S = -\log_{10} \left( \frac{I_{real} - I_S}{I_{real}} \right) \quad (2.4)$$

因为公式 (2.4) 仅是在体系中只有散射的情况下才适用，而该体系原理还是基于朗伯比尔定律，也就是说在实际体系之中，体系内的纳米粒子必然会对入射光有所吸收，以便于适用这个体系只有散射情况下的公式。所以我们需要将实际的入射光减去这部分存在的被纳米粒子所吸收的吸收光强，减掉以后的光强才应该是散射谱定义里面的这个总光强。故

$$I_{real} = I_0 - I_A = I_S + I_T \quad (2.5)$$

将  $I_{real}$  替换之后可得到表达散射的表达式：

$$S = -\log_{10} \left( \frac{I_T}{I_S + I_T} \right) \quad (2.6)$$

又因为朗伯比尔定律：

$$E = -\log_{10} \left( \frac{I_0 - I_A - I_S}{I_0} \right) = -\log_{10} \left( \frac{I_T}{I_0} \right) \quad (2.7)$$

所以表示吸收可以用以下表达式为：

$$A = E - S = -\log_{10} \left( \frac{I_T}{I_0} \right) + \log_{10} \left( \frac{I_T}{I_S + I_T} \right) = -\log_{10} \left( \frac{I_T + I_S}{I_0} \right) \quad (2.8)$$

接着就是从体系中只有吸收的情况下去推导实际体系重吸收散射分离公式。体系中只有吸收时的吸收谱公式定义为：

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I_0 - I_A}{I_0} \right) \quad (2.9)$$

又因为公式（2.10）：

$$I_0 - I_A = I_S + I_T \quad (2.10)$$

所以能够得到：

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I_T + I_S}{I_0} \right) \quad (2.11)$$

该公式（2.11）也是基于朗伯比尔定律。当体系中只有吸收的情况，散射光非常少，甚至没有，所以能够忽略，在公式中不用再减去散射。在正常的体系中，入射光穿过纳米粒子体系以后，纳米粒子会对入射光有一定的吸收也有一定的散射，但光是有一定光斑大小的，周围的粒子散射光的同时有前一颗粒子散射光来弥补了之前的光损失，即纳米粒子的散射光损失很小。因此吸收不会被一次散射所影响，而且在纳米粒子浓度不高时（ $E < 2$ ）二次散射同样可以忽略。于是散射可表达为：

$$S = E - A = -\log_{10} \left( \frac{I_T}{I_0} \right) + \log_{10} \left( \frac{I_S + I_T}{I_0} \right) = -\log_{10} \left( \frac{I_T}{I_S + I_T} \right) \quad (2.12)$$

简而言之，本文从体系中只有散射和从体系中只有吸收两种情况出发推导吸收散射分离的公式，都得到了相同的表达式，这也充分说明了本文分离纳米粒子吸收散射公式的可靠性。通过上面所推导的数学计算公式可知，本文只需要设计光谱测量系统来测量参比光、样品散射光和透射光就可以将吸收与散射分离。

## 2.2 光谱测量系统的光路设计

整个光谱测量系统的尺寸、光通量及分辨率以及能否完成预定的设计功能均取决于光谱测量系统的光路设计。

首先，光谱测量系统需要解决吸收和散射信息的分离问题。即如何确保参比光路、散射光路、透射光路的光信号能够同时入射到相机靶平面的不同区域上并被同时读出的问题。在本文所设计的仪器，既采用了一种集成化的光学设计同时又利用面相机靶平面

大的优点，能够让所需要的参比光、透射光、散射光同时入射到面阵相机靶平面的不同区域上，然后再通过光谱测量系统仿真进行系统整体参数优化来有效地避免参考光、透射光、散射光存在相互干扰的问题，从而提高了测量结果的准确性。此外，还开发了系统控制软件进行光谱数据读出并计算，而且还能够非常直观地向用户展示纳米粒子吸收和散射分离后曲线。

其次，光谱测量系统需要解决光谱分辨率问题。本文所设计的光谱测量系统中，选用高质量的光学元件和巧妙的光路设计。例如：选择了小光程样品池，让两块光学窗口片能够更靠近收集光路的光轴，将入射光线以较小的角度入射进入光栅、采用离轴聚焦能力更好以及消色差的双胶合透镜、采用焦距较长的聚焦透镜、较小宽度的狭缝以及倾斜相机靶平面等，以上这些措施都能够有效地提高光学测量系统的分辨率，能够确保仪器的光谱分辨率在 2 nm 左右。

最后，还需要解决光谱测量系统小型化集成化的问题。为了推动这种仪器能够逐渐从实验室走向实际场景应用，必须实现仪器的小型化集成化。在本文所设计的光谱测量系统，采用了紧凑的光路设计，本光谱测量系统的激发与收集光路采用共轭结构，即让两个相同焦距的双胶合透镜完成复合光的聚焦和成像，而且在选择透镜的成像倍数的情况下选择较小的放大倍数。于此同时，采用了面阵相机同时完成参比光、透射光、散射光三种不同信息的光线的收集及成像，减少了光谱测量系统光学元件使用的数量以及减少光学元件间的相对距离。不仅如此，本仪器还采用了一系列小型化的光学元件，从而实现了仪器的小型化和集成化。目前仪器尺寸达到了 40×50×20 cm，下一步需要将该仪器定制装盒。这有利于该仪器能在更多应用场景中使用，并为不同性质纳米粒子的应用提供更好的支持。

### 2.2.1 激发光路

本仪器中的激发与收集光路采用的双胶合透镜 1 和双胶合透镜 2 是共轭结构，即激发光路中的双胶合透镜 1 和收集光路中的双胶合透镜 2 的焦距相同，以此来减小仪器尺寸以及控制激发光斑大小。它们与光路图中光源、光学窗口片、样品池和狭缝的相对位置主要是根据散射光在狭缝上的成像大小来进行选择的。通常来说，样品的散射光的信号非常的微弱。因此，在激发光路中双胶合透镜的选择必须要以增强散射光信号强度为主。值得一提的是这里双胶合透镜的成像倍数不能过大，因为光源本身也有一定的光斑大小。如果倍数过大，光源光斑在样品上聚焦的光斑大小会变大，后面聚焦到狭缝上的光斑也会过大，从而会造成不必要的散射光损失。本文综合考虑以后选择双胶合透镜 1

到样品池的距离是其到光源距离的三倍，双胶合透镜 2 到样品池 2 的距离是它到狭缝距离的三倍。狭缝的则放置在散射光焦距的焦平面上。相比样品散射光，透射光和参比光与它的最大区别在于参比光路是利用光学窗口片 1 的反射作用。因此，参比光通过光学窗口片 1 反射后成的像是靠近双胶合透镜一侧的虚像。所以再通过双胶合透镜 2 成像以后像会出现在狭缝的后面。透射光则是通过光学窗口片 2 的反射作用，是远离双胶合透镜一侧的虚像。透射光光斑通过光学窗口片 2 反射后虚像隔透镜更远，所以透射光通过双胶合透镜 2 聚焦后聚焦点会在狭缝的前面。然而相同的是参比光路和透射光路的光斑在狭缝上都是处于分散状态。

### 2.2.2 收集光路

根据前文计算与分析，我们已经获得了分离纳米粒子散射吸收的计算公式，从而得知本仪器的目的就是在光路设计中同时获得参比光、散射光和透射光就可以将纳米粒子的吸收和散射特性分离。于是本仪器在收集光路设计时利用了面阵相机靶平面大的优点，分不同区域的同时接受透射光路、参比光路、散射光路的光线。

然而在研制本仪器收集光路的结构时，为了更好的收集透射光路、参比光路、散射光路的光信号并将它们聚焦在面阵相机靶平面的不同区域，本仪器借鉴了目前国内外各类光谱仪器的光路结构以及测试模式。这些光谱仪在设计收集光路结构时有两种分光方式：前分光和后分光。

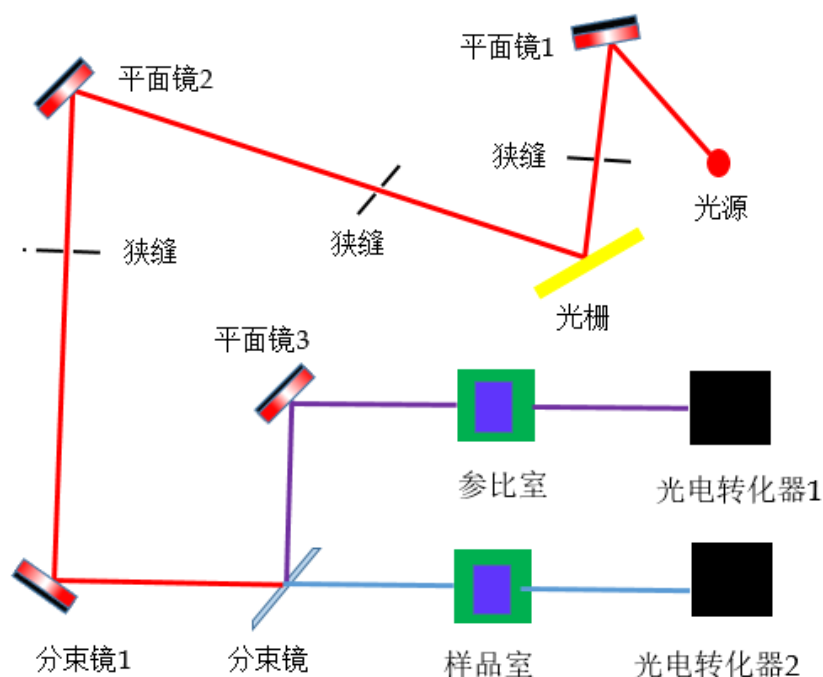


图 2.3 高端紫外可见分光光谱仪内部光路示意图<sup>[39]</sup>

前分光光谱仪是指进入样品池前的光是单色光的光谱仪。其特点是复色光在经过样品池前就已经经过了分光元件成为了单色光，经过样品池后直接进入检测器检出从而生成光谱图。前分光的紫外可见分光光谱仪市面上已经非常多商品化的产品，例如：上海菁华 756PC、岛津 UV-1780、上海元析 UV-9000 等。前分光光谱仪的优点在于其高精度的光谱测量能力。然而由于需要额外的正弦机构以及电路控制元件，且多存在两个单色器，所以前分光光谱仪的机构非常的复杂、体积庞大、操作复杂，同时还存在需交流供电、携带不方便等问题，在很多实际应用场合都受到了限制。采用前分光方式的高端紫外可见分光光谱仪内部光路示意如图 2.3 所示。

然后后分光光谱仪指的是复色光经过样品前的还是复色光。复色光经过样品之后再经过分光元件进行光谱展开被检测器检出成为光谱图。分光元件主要是光栅，当前已经具有非常多商业化光栅光谱仪。例如海洋光学公司 USB4000 光谱仪、雷尼绍公司 inVia 拉曼光谱仪。内部光路结构有三种：一种是交叉非对称 Czerny-Turner 结构，如图 2.4(a) 所示。另一种是雷尼绍公司生产的 inVia 拉曼光谱仪结构，如图 2.4 (b)所示。还有一种为 LGL 光谱仪结构，如图 2.4 (c)所示。交叉非对称 Czerny-Turner 结构具有体积小、易消除杂散光等优点，但由于准直球面镜和聚焦球面镜的焦距相等，而为提高光谱分辨率，两球面镜的焦距通常很长。在这种情况下，为了确保狭缝出射的全部光信号能够被准直球面镜反射，必须增大准直球面镜的直径。另外，大离轴角容易产生彗差和像散，影响成像质量<sup>[44]</sup>。在雷尼绍公司生产的光谱仪中，准直入射光的主光线与聚焦出射光的主光线位于同一直线上，使得准直透镜和聚焦透镜的装调比较方便，并有利于减小彗差和像散<sup>[45]</sup>，由于准直透镜与聚焦透镜共轴，加上光谱检测 CCD 的长度，很难控制整个仪器的长度。如图 2.4(c)所示，LGL 光谱仪主要由狭缝、准直透镜、光栅、聚焦透镜和探测器组成。其原理是复合光线通过狭缝入射进入系统，然后经过准直透镜对光线进行准直，接着复合光进入光栅进行光谱展开，展开的光谱被聚集透镜聚焦到光电探测器上<sup>[46]</sup>。

本仪器因为要同时收集参比光、散射光、透射光三条光路光信号，利用 CT 式结构和雷尼绍公司光谱仪结构参比光路和透射光路离轴角很大，会造成离轴光路像差很大，从而导致离轴光路分辨率很差。所以本文考虑到分辨率和体积的问题采用了 LGL 光谱仪结构。

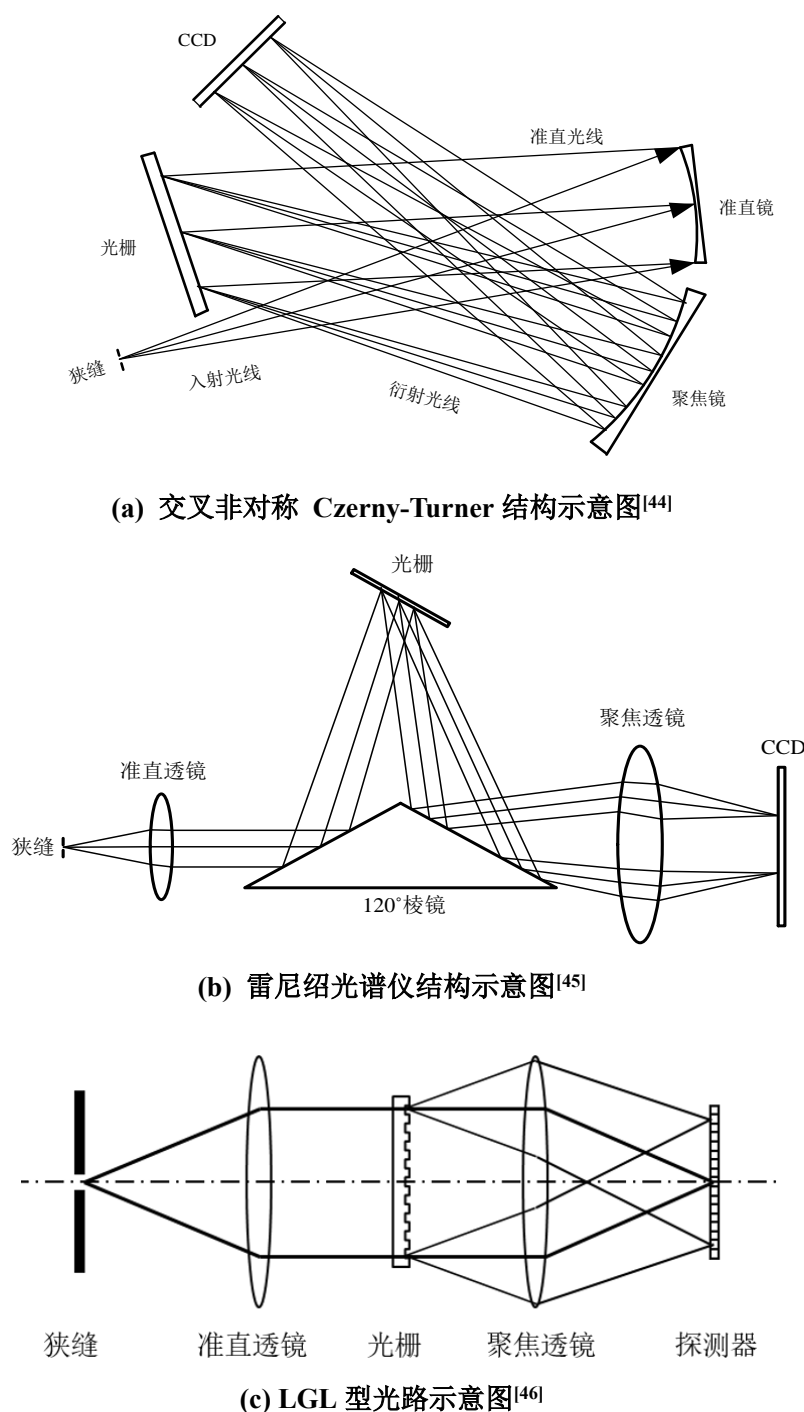


图 2.4 三种光谱仪结构的示意图

除了收集光路分光方式以及狭缝后的收集结构以外，散射光的收集角度也尤为重要。正常情况下，当一束入射光照射到纳米粒子样品上后，入射光会被纳米粒子散射和吸收。通过收集纳米粒子全空间范围内的散射光又非常困难，只能在空间范围内选择某一角度进行收集，所以用来收集三个光路光信号的双胶合透镜 2 的角度则特别重要。图 2.5 为通过 DDA 理论计算后得到不同粒径的纳米粒子在全空间立体角上的散射分布图，从图中能够看到，纳米粒子的粒径在  $>200\text{ nm}$  时，全空间立体角上散射的分布会随着粒径变

大发生非常大的变化。然而在纳米粒子的粒径 $<200\text{ nm}$ 时，纳米粒子在全空间立体角上的散射分布比较稳定（数值已经进行归一化）， $90^\circ$  方向上的收集到的散射光强占全部纳米粒子全部散射光强的比例基本不变<sup>[47]</sup>。

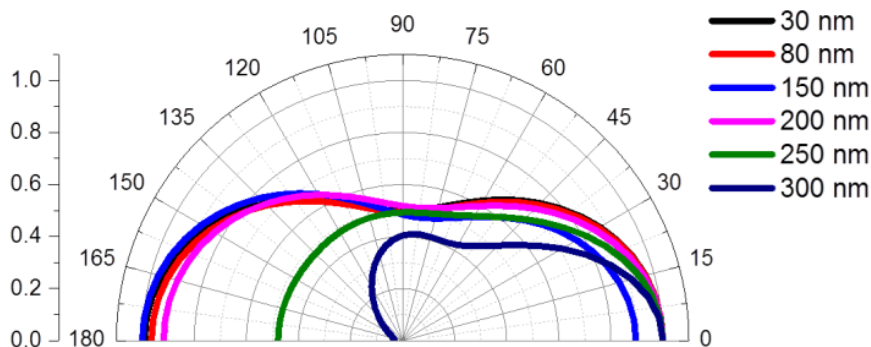


图 2.5 DDA 理论计算的不同粒径 Au 纳米粒子散射在空间立体角上的分布<sup>[47]</sup>

于是本文选择在与入射光成  $90^\circ$  的方向上收集散射光，以保证在  $90^\circ$  收集到的散射所占纳米粒子的散射光的比例不变。前文曾提过，为了保证散射光有更强的光强度以及更好的光谱分辨率，双胶合透镜 2 到样品池和狭缝的距离为三倍关系，那么在激发光路上的散射光斑、参比光斑、透射光斑将缩小三倍成像在狭缝上。为了减小本仪器光谱测量系统整体尺寸，狭缝后收集结构也采用共轭结构，狭缝位置是在用来准直的双胶合透镜 3 的焦平面上，相机的位置用来聚焦的双胶合透镜 4 的焦平面上，又因为双胶合透镜 3 和双胶合透镜 4 的焦距相同，所以狭缝在相机上是成等大的像。这里需要注意的是三条光路的光线会排列在光栅刻线的长度方向，这个方向不会将复合光展开成单一波长的光。又因为三条光路的光线均与光栅刻线宽度方向垂直，所以三条光路上的复合光分别都会被展开成不同角度的单一波长的光，如图 2.6 所示。最后都被双胶合透镜 4 聚焦在相机靶平面的不同区域。



图 2.6 光栅上不同信息的光线分布示意图。

从左到右依次是透射光、散射光、参比光

### 2.2.3 系统整体参数

本光谱测量系统的距离参数主要是由设计所需要的光谱分辨率与光谱波长范围决定。而光谱分辨率又常使用光谱实际分辨能力以及光谱的半峰宽来评价，这二者均与光谱的线色散率相关<sup>[49]</sup>；光谱的波长范围是指光谱测量系统在光电探测器上所接受到到复合光分光后最大波长和最小波长的差值，该参数主要受光栅入射光角度和狭缝后聚焦透镜焦距影响。光谱的实际分辨能力和光谱半峰宽均可以通过角色散率、线色散率依次计算得出<sup>[50]</sup>。

首先计算出角色散率。准直的入射光当以  $\theta_i$  角入射到光栅表面，角色散率用光栅方程左右两边同时求导便可得到：

$$\frac{d\theta_k}{d\lambda} = \frac{1}{\sqrt{d^2 - (\lambda - d \sin \theta_i)^2}} \quad (2.13)$$

上式 (2.13) 中  $\theta_k$  为入射光经过光栅后衍射角， $d$  是光栅常数，为光栅刻槽数的倒数。

其次算出线色散率。线色散率是指用间隔为  $\Delta\lambda$  的波长光栅分光后在探测器靶平面上分开的距离为  $\Delta l$ 。又因为线色散率定义为角色散率数值乘上狭缝后聚焦透镜的焦距。因此线色散率的表达式为：

$$\frac{dl}{d\lambda} = f \frac{d\theta_k}{d\lambda} = \frac{f}{\sqrt{d^2 - (\lambda - d \sin \theta_i)^2}} \quad (2.14)$$

从公式(2.14)可以得知：狭缝后聚焦透镜焦距越大，光栅入射角越小且光栅刻线数越大则相邻光谱谱线在相机靶平面分开的距离越大。

最后计算出光学的实际分辨能力。光谱测量系统实际的光谱分辨能力和线色散率有公式 (2.15) 中的关系。 $\lambda/\Delta\lambda$  是理论分辨率，选定光栅后为固定数值， $w$  是狭缝的宽度，光谱实际的分辨能力为无量纲物理量，其值越大说明光谱分辨能力越高<sup>[51]</sup>。公式表明：当狭缝宽度和光理论分辨率一定时，光谱实际的分辨能力取决于线色散率。

$$R' = \frac{2\lambda + \frac{w}{dl/d\lambda}}{2\Delta\lambda + \frac{w}{dl/d\lambda}} \quad (2.15)$$

光谱测量系统光谱曲线的半峰宽可以用线色散率与狭缝相机靶平面上成像的宽度的乘积来表示。若狭缝的宽度为  $w$ ，狭缝后的准直双胶合透镜焦距为  $f_1$ ，聚焦双胶合透镜焦距为  $f_2$ ，于是狭缝在相机靶平面上成像的宽度可以用公式 (2.16) 表示：

$$w' = \frac{f_2}{f_1} w \quad (2.16)$$



因此光谱测量系统光谱曲线的半峰宽为：

$$\text{FWHM} = \frac{dl}{d\lambda} w' = \frac{f_2^2 w}{f_1 \sqrt{d^2 - (\lambda - d \sin \theta_i)^2}} \quad (2.17)$$

由上式（2.17）可以得知，谱线半峰宽主要与狭缝的缝宽、光栅刻线数、光栅入射角度、狭缝后准直透镜以及聚焦透镜的焦距高度相关。

表 2.1 整个光谱测量系统的参数表

项目	参数
光源功率	150 W
光源到双胶合透镜 1 距离	40 mm
双胶合透镜 1 焦距	30 mm
双胶合透镜 1 到样品池	120 mm
样品池光程	5 mm
光学窗口片 1 旋转角度	43.0°
光学窗口片 1 到样品池边缘距离	2 mm
光学窗口片 2 旋转角度	47.0°
光学窗口片 1 到样品池边缘距离	2 mm
样品池到双胶合透镜 2 距离	120 mm
双胶合透镜 2 焦距	30 mm
双胶合透镜 2 到狭缝距离	40 mm
狭缝宽度	50 μm
狭缝到准直双胶合透镜 3 距离	50 mm
狭缝后准直双胶合透镜 3 焦距	50 mm
准直双胶合透镜 3 到光栅距离	40 mm
光栅的刻线数	300 mm
光栅到聚焦双胶合透镜 4 距离	40 mm
狭缝后聚焦双胶合透镜 4 焦距	50 mm
聚焦双胶合透镜 4 到相机的距离	50 mm
散射光路的入射角度	16.7°
参比光路的入射角度	13.7°
透射光路的入射角度	8.7°
散射光路的衍射角度	-5.1°
参比光路的衍射角度	-2.1°
透射光路的衍射角度	-0.1°

首先, 光路设计需要确保参比光路、散射光路、透射光路的光信号能够同时入射到相机靶平面的不同区域上, 这要求三条光路的相对距离不能太远, 避免出现像差过大以及相机靶平面过大的问题, 于是选择了光程为 5 mm 样品池, 为了让光学窗口片更靠近收集光路, 样品池与两个光学窗口片之间的相对距离经过优化后选择了 2 mm。同时也为了便于仪器的搭建, 选择了宽度为 100  $\mu\text{m}$ , 长度为 6.4 mm 的可调狭缝。此外为了保证能够到收集到的散射光强度以及减小激发光路的长度。激发光路和收集光路采用了两个共轭透镜, 其焦距均为 30 mm, 并且将聚焦点聚焦在样品池的中央, 以最大化收集散射光的信号。

其次, 光谱测量系统需要解决光谱分辨率问题。本仪器的光谱测量系统中将入射光线以较小的角度入射进入光栅、采用离轴聚焦能力更好的双胶合透镜且狭缝后的准直透镜和聚焦透镜的焦距均为 50 mm、以及倾斜相机靶平面等, 这些措施都能够有效地确保仪器的光谱分辨率在 2 nm 左右而且减小了仪器整体的尺寸。

最后, 由于纳米粒子的吸收峰位置大多都在 500-800 nm 之间, 所以设计之初的波长范围必须要覆盖这个范围。于是预定波长范围为 400-900 nm。总而言之, 表 2.1 为整个光谱测量系统的参数表。

## 2.3 光谱测量系统硬件选型

根据系统的光路设计图可知系统硬件系统的主要组成有光源、双胶合透镜、光学窗口片、狭缝、衰减片、光栅、CMOS 相机。其中狭缝宽度、光栅刻线数、入射光到光栅表面的入射角度、狭缝后准直以及聚焦透镜的焦距和 CMOS 相机的量子效率对光谱仪的光通量和光谱分辨率影响较大。

### 光源:

在设计光谱仪的过程时, 光源是整个系统中的最为关键设备之一, 不仅要考虑到波长范围和光功率, 还要考虑诸如寿命、稳定性、成本、色温等参数。目前市面上的光源主要有氙灯、白炽灯、金属卤素灯、发光二极管、荧光灯、金属弧光灯等。

氙灯是指内部充满了氙气的灯, 其发射出的波长范围为 190-1100 nm, 色温能达到 5000-12000 K, 由于氙灯没有灯丝所以其寿命更高<sup>[52]</sup>。但是, 其存在一定的延迟性, 而且其光线的集中度不高。

白炽灯在电流通过灯丝时发光, 将电能转化成光能, 电流加热产生色温在 3000-3400 K。它的优点主要是结构简单、成本较低、光源体积小, 可以适用的空间狭小的场景<sup>[53]</sup>。其波长范围在 400-1050 nm, 但是其缺点在于光源功率太低, 所发出的光强度不强, 寿

命短且不太环保。

发光二极管又叫 LED 灯，采用固体半导体为发光材料。其优势是反应时间短，能够频繁闪烁而且使用寿命长，三维尺寸小便于聚焦，单色性强，意味着能够提供的波长较为单一<sup>[54]</sup>。

金属弧光灯中添加了金属添加剂和稀有气体，利用电极之间产生的电弧发光。因为其色温高以及亮度强的特性，适用于工业、科研、室外照明等多个领域<sup>[55]</sup>。

荧光灯内壁涂有荧光粉，同时灯内部还有还充有少量氙气和汞。在通电的情况下，激发管内的汞原子，辐射出紫外线，同时释放出多余的能量，导致管内的荧光粉吸收紫外线的能量而发光<sup>[56]</sup>。色温能达到为 2500-6500 K。它的发光效率高，节能环保。但是其能够提供的波长范围较小，而且调节光的强度较为困难，需要特殊的驱动器。

卤素灯则是将溴或碘等卤素气体注入进灯泡。在高温状态下，钨丝受热升华后与卤素产生化学作用，钨冷却后又重新凝固到钨丝上，这样可以防止内部钨丝过早断裂，以此来提高卤素灯的寿命<sup>[57]</sup>。光源的发光效率较高，寿命较长，而且能够调节和控制光源强度。

表 2.2 卤素光源参数表

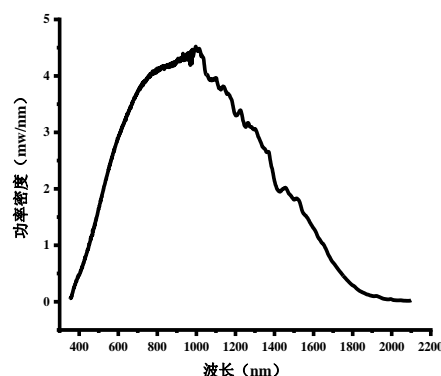
项目	参数
型号	AC254-030-AB
功率	150 W
波长范围	350-2100 nm
色温	150 K
外壳长度	25.4 mm
外壳宽度	136 mm
外壳高度	145 mm

在本光谱测量系统中，光源最为关注的两个参数是光强度和波长范围。由于纳米粒子本身能够被激发出的散射光能量很低，如果光源的光强度不足，会出现相机增加到最大曝光时间也检测不到的情况，而且散射光在光路系统中还需要经过一系列的光学元件。因此，为了保证散射光具有足够的能量，在经过众多光学元件后不断损失的情况下依然能够被检测到，这要求光源的光强度必须要高。同时，由于本文所研究的金纳米粒子的吸收峰位于 500-700 nm 之间，为了保证测量的准确性和可靠性，本仪器所选用的光源波长范围必须要涵盖目标样品的吸收峰波长范围。因此，选择波长范围宽、能够覆盖目

标样品吸收峰的光源是十分重要的。所以本系统选择了一款波长为 350-2100 nm 的卤素光光源，如图 2.7 所示。该光源具有高光强度、波长范围宽广、光源成本低、使用寿命长、易于维修等优点，适合于本光谱测量系统的实验需求，具体参数如表 2.2。



(a) 光源实物图



(b) 光源输出波长范围图

图 2.7 光源实物图和光源输出波长范围图

### 光纤：

光纤是一种用于光信号传输的传输介质。其基础是全内反射原理，即光从折射率大的物质中进入折射率小的物质中，发生全反射时光能量的损失最小，从而保证了光信号传输后强度。光纤主要由纤芯、包层和涂覆层组成<sup>[58]</sup>，如图 2.8 (b) 所示，其中纤芯是光信号传输的核心，包层则主要用于保护纤芯。

在光纤中，纤芯和包层构成柱面波导，而光在界面上发生全内反射。光纤传输模式的数量是由光纤截止频率决定的，截止频率代表的是波长信息。如果光纤能传输十种及以上的模式，则称其为多模光纤；如果只能传输十种以下的模式，则称其为单模光纤<sup>[59]</sup>。单模光纤的 NA 一般在 0.1 左右，这是非常小的。这也导致单模光纤导光能力不强。单模光纤耦合时更难实现高耦合效率，不仅耦合组件必须有非常准确的机械定位自由度，而且光纤、光束和双胶合透镜都要精确对准。因此，单模光纤不适用于耦合精度高的场合。但是单模光纤的光衰减值一般远低于多模光纤，且具有弯曲不灵敏性，即受弯曲影响很小，输出图案通常不会因弯曲而改变。但是它只能用于特定波长范围，而无法传输长波长范围的复合光。由于单模光纤的核心直径非常小，一般在几微米至十几微米之间，因此需要更高的制造精度和更严格的安装和维护要求，包括光纤的端面处理、耦合器的精确对准等。这使得单模光纤的安装和维护成本较高<sup>[60]</sup>。相反的是，由于多模光纤的核心直径更大，通常在数十微米到几百微米，所以耦合效率较高。这使得多模光纤的安装

和维护成本较低。因为多模光纤可以支持多个模式的传输，因此覆盖波长范围比单模光纤广，一般可覆盖从 400 nm 到 2  $\mu\text{m}$  的波长范围。而且多模光纤的制造工艺相对简单，成本也相对较低。多模光纤的 NA（数值孔径）越高，接收角度就越大，纤芯-包层界面的角度也就越陡，整体的导光能力越强。但多模光纤的弯曲灵敏度较高，当光纤弯曲时，不同模式的光功率分布会发生变化，光功率往高阶模式转移，从而导致损耗增加。因为本文使用的卤素灯的波长范围是 400-1800 nm,同时为了保证光源经过光纤后的强度足够高，所以本文采用的是多模光纤，实物图如图 2.8（a），具体参数如下表 2.3。

表 2.3 光纤参数表

项目	参数
型号	SUH105
纤芯直径	100 $\mu\text{m}$
包层直径	125 $\mu\text{m}$
纤芯材料	纯石英
光纤包层材料	掺氟石英材料
涂覆层材料	双层紫外固化丙烯酸树脂
NA	0.22
光接受角	25.4°
波长范围	200-1200 nm
长度	1 m



(a) 光纤实物图



(b) 光纤组成图

图 2.8 光纤实物图和光纤组成图

## 双胶合透镜：

在本光谱测量系统中，光学透镜的选择和使用对入射光线的聚焦、不同光路光信号的收集、狭缝后光线的准直和聚焦等诸多方面均有重要的影响。合适的光学透镜能够有效提高仪器的成像质量与性能表现。光学透镜有多种类型可供选择，包括球面透镜、双胶合消色差透镜、非球面透镜和柱面透镜等<sup>[61]</sup>。

球面透镜是光谱测量系统中最基本、也是最常用的透镜类型，包括凸透镜、凹透镜、平凸透镜和平凹透镜等四种类型。其中，双凸透镜最适合用于有限成像，物和像位于透镜两侧，而且像距比物距的比值范围在 0.2-5 之间。双凹透镜则是负焦距透镜，是发散会聚光的最佳选择，类似于平凹透镜，可将平行光束发散到虚焦点处。平凸透镜既可以聚焦光束，也可以准直光束。而平凹透镜能够在虚焦点处发散准直光束。平凹透镜因为具有负焦距和负球差，所以可以发散准直的光束，除此之外还可以用来抵消光谱测量系统中其他透镜的像差。

非球面透镜是中心到边缘存在连续变化曲率的透镜。非球面透镜因为有更好的曲率半径，因此它可以修正像差，从而拥有更佳的性能。由于非球面透镜具有非常复杂的表面形状，因此在制造过程中容易出现很多问题，例如表面质量不佳、形状不规则等等。它们可能会造成透镜的质量和性能下降。在某些情况下，一个非球面透镜能够取代多个球面透镜组合，从而减少零件数量、较少的节省装配和调准时间，优化系统的尺寸和重量。然而，由于非球面透镜的制造难度大，工艺要求高，以及成本昂贵等问题，其应用范围受到一定限制。实际制造过程中，非球面透镜的制造过程需要通过多个工序，而每个工序都需要昂贵且高精度的装备以及高技能、高熟练度的操作人员。所以制造高性能的非球面透镜需要严格的质量控制，从而保证透镜表面质量和性能能够符合预定设计要求。所以非球面透镜的制造难度大、工艺要求高、成本昂贵。

柱面透镜是一种特殊的透镜，其表面轮廓为椭圆曲线。与球面透镜不同的是，它只在一个方向上产生光学作用，对于垂直于该方向的光线则没有影响。因此，柱面透镜主要应用于需要发散或聚焦单方向的光束的场合。通常情况下，柱面透镜用来对光线整形，或是聚焦发散的光束到探测器的像元上。除了聚焦和发散光线之外，还可以用于光谱测量系统的边缘矫正，以减少光学失真并获得更好的图像质量。需要注意的是，柱面透镜的制造需要通过多种复杂工艺，导致柱面透镜的设计与制造都相对复杂。而且由于其三维结构限制，在某个特定的方向上的光线才能得到修正，而位于其他方向上光线则会产生一些不良的影响。这意味着，如果入射光线的方向发生偏移或者转动，柱面透镜的光学性能就会受到影响，导致图像模糊或者失真等问题。

为了减少色差问题，消色差双胶合透镜被广泛采用。消色差双胶合透镜是一对正负透镜胶合而成。正透镜和负透镜的材料通常是不同的。正透镜的材料常用冕牌玻璃，而负透镜的材料则用有不同色散系数的火石玻璃。这意味着两个透镜对不同波长的光线具有不同的折射率。通过使用这些玻璃材料，消色差双胶合透镜可以消除透镜中的色差，达到更好的色散补偿效果，从而获得更好的光学性能。不仅如此，双胶合透镜还有着出色的离轴性能，与球面单透镜和非球面透镜相比，消色差双胶合透镜对光轴中心的敏感性降低了很多。它对发散的光束能够获得更好的聚焦效果。消色差双胶合透镜的光斑(最小模糊圆)比单透镜的光斑小很多，这意味着光线能量的收集效率会有所提高。同时由于不同波长的光线在两种材料中的折射率不同，在制作过程中，双胶合透镜的两个透镜片在波长变化时会发生相反的色散，从而使整个透镜的色散效果几乎被抵消掉，一般透镜表面也会涂上抗反射膜，也可以消除色散的影响，使透镜的焦距变化更小，这也保证了双胶合透镜在宽波长范围内焦距基本不变。通常情况下消色差双胶合透镜中曲率半径最大的透镜表面应该远离准直光束从而获得更好的聚焦或者准直效果。这是因为光线经过曲率半径较大的透镜表面时，会更加聚焦或发散，从而产生更好的光学效果。

表 2.4 双胶合透镜参数表

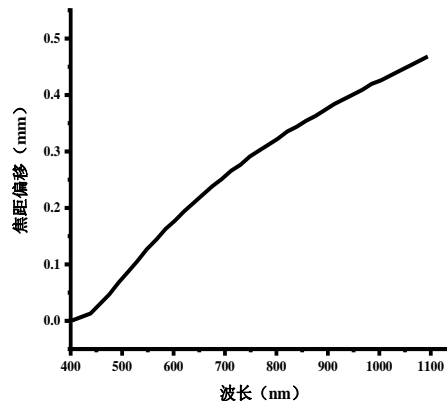
项目	参数
双胶合透镜 1 和 2 型号	AC254-030-AB
双胶合透镜 3 和 4 型号	AC254-050-AB
双胶合透镜 1 和 2 焦距	30 mm
双胶合透镜 3 和 4 焦距	50 mm
双胶合透镜 1 和 2 直径	25.4 mm
双胶合透镜 3 和 4 直径	25.4 mm
双胶合透镜 1 和 2 波长范围	400-1100 nm
双胶合透镜 3 和 4 波长范围	400-1100 nm
双胶合透镜 1 和 2 材料	N-BK
双胶合透镜 3 和 4 材料	N-BK

由于参比光和透射光是离轴光路，需要保证它们的分辨率和光强度。对于这种情况，双胶合透镜的光学性能非常优秀，因为它可以消除光学元件中的像差和畸变，保证光线聚焦的同时还能够提高光线的亮度和清晰度，从而保证离轴光路的分辨率和光强度。此外，色差也是需要考虑的一个重要问题。不同波长的光线经过透镜后，其聚焦位置会有

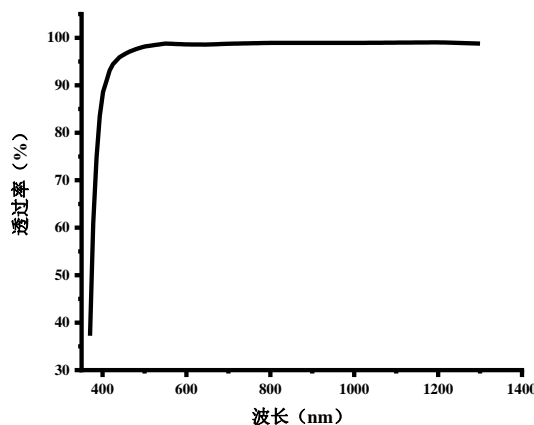
所不同，从而导致色差产生。然而，双胶合透镜通过将两种玻璃材料粘合在一起，使其色差相互抵消，如图 2.9(b)所示。从而可以更好地消除色差的影响，提高成像质量的同时又较高的透过率，如图 2.9(c)所示，这都可以提高散射光的收集效率。于是本仪器选择了双胶合透镜，具体参数如表 2.4 所示，图 2.9 中(a)为所选择的双胶合透镜实物图。



(a) 双胶合透镜实物图



(b) 不同波长的焦距偏移



(c) 不同波长的透过率

图 2.9 双胶合透镜实物图、不同波长的焦距偏移以及透过率图

### 光学窗口片：

光学窗口片的主要功能是来改变参比光路和透射光路的传播方向，使得不同传播方向的光线都可以被双胶合透镜 2 收集。因为参比光路的强度会比散射光路的强度高很多，为了保证有足够的光强度去激发样品池中的样品激发散射光，所以本文参比光路需要的是透射率高的光学窗口片。透射光路的光信号强度同样比散射光信号强度强很多，所以为了减小衰减片的衰减系数同样也选择了透射率在 96%左右的光学窗口片。



其次因为参比光路、透射光路需要保证在 2 nm 左右的光谱分辨率。因为透镜的表面形状和折射率不同会导致离轴光路中的像差。而越靠近光轴，透镜的曲率与折射率变化较小，因此离轴光路越靠近光轴像差越小，光谱分辨率也就越高。因此，需要这两个光学窗口片尽可能的靠近收集光路的光轴，这也意味着两块光学窗口片与样品池的相对距离很小，所以光学窗口片的厚度不能太厚，以避免与样品池尺寸干涉，从而导致无法安装进入光谱测量系统。

最后因为光学窗口片的位置紧挨着样品池，光学窗口片太厚可能会跟样品池的位置干涉。所以需要选择厚度很薄的光学窗口片，这样但是光学窗口片的厚度也不能太薄。光学窗口片太薄，机械强度会降低，容易受到外力的损伤和破裂。这可能会降低光谱测量系统的性能和使用寿命。此外，光学窗口片太薄，很容易出现变形或破裂，需要特殊的操作技巧和工具来保护窗口片，增加了操作的难度和风险。

本文根据设计要求并综合考虑了光学窗口片的性质、尺寸、成本、减小干涉效应等因素，选择了厚度为 0.14 mm 的高硼玻璃材质的光学窗口片。光学窗口片的参数如下表 2.5，因为本仪器的光源功率大，热量高，该光学窗口片除了有较低的热膨胀系数和较高的热稳定性，还有非常高的硬度、耐磨损性和耐腐蚀性，良好的透明性和光学性能，以保证长时间下实验的准确性。

表 2.5 光学窗口片参数表

项目	参数
型号	KA808819
透射率	96%
宽度	60 mm
长度	24 mm
高度	0.14 mm
材料	高硼玻璃材质

### 样品池：

目前紫外可见分光光谱仪所使用的样品池都是普通的两通石英样品池，样品池是一个仪器系统中非常重要的组成部分，因为它直接关系到样品的分析效果。由于需要收集样品池中样品的散射光，散射光的收集是通过收集从样品池侧面发出来的散射光。因此，普通的两通的样品池无法满足要求，本文需要使用四通石英样品池，以确保能够收集到侧面的散射光。同时，为了保证参比光路和透射光路均具有不错的分辨率，需要将参比

光路和透射光路的光学窗口片尽可能地靠近样品池。因此，本仪器选择了光程是普通样品池二分之一的四通石英样品池，参数如下表 2.6，以确保参比光路和透射光路能够尽可能地靠近收集光路的光轴，以便获得更好的光学性能。

表 2.6 样品池参数表

项目	参数
型号	KA808819
宽度	45 mm
长度	7.5 mm
高度	12.5 mm
材料	石英

### 狭缝：

狭缝是参比光、透射光、散射光进入探测器成像的重要零件。设计光谱仪狭缝的宽度是必须要重视的参数，它对整个光谱测量系统的光通量以及光谱分辨率都有较大的影响<sup>[62]</sup>。当狭缝越宽时，一方面，大量的光信号能够进入相机靶平面，那么相机靶平面可以检测到的光强度就越高；而另一方面，相机上的“像”相当于是狭缝的成像。狭缝越宽时狭缝在探测器上所成的狭缝像变的更宽，会造成光谱谱线的半峰宽加大，从而导致光谱分辨率的下降<sup>[63]</sup>。因此，狭缝宽度选择需要权衡光信号强度和光谱分辨率。



图 2.11 狭缝实物图

因为散射光信号非常的微弱，需要尽可能地使散射光能够完全通过狭缝进入后续的分光和检测系统。所以本文主要考虑到散射光信号强度的问题，光谱测量系统的狭缝采用了宽度为 100  $\mu\text{m}$  的狭缝，具体参数如表 2.7 所示，以此确保在实验过程中即使出现样

品轻微离焦时或者搭建过程中出现一些小误差时散射光都能通过狭缝。不仅如此，为了更方便地搭建和调节光路，本仪器选择了可调式狭缝。能够通过螺纹通孔等距离调节两个黑色钢刀片。因为两块刀片都是黑色的，所以能够减少额外的反射。

表 2.7 狭缝参数表

项目	参数
型号	VA100CP
狭缝宽度	0-6 mm
狭缝长度	6.4 mm
每转狭缝宽度调节	10 $\mu\text{m}$
刀片厚度	50 $\mu\text{m}$

### 光栅：

光栅是本光谱测量系统中实现分光功能的核心元件，光栅由许多等间距、等宽度的平行刻槽构成。光栅按照不同的工作原理有透射光栅，如图 2.12 (a)所示)和反射光栅，如图 2-9(b)所示两种。透射光栅是通过在透明的玻璃基底上刻划平行且等间距的结构使复合光发生色散的光学元件。反射光栅是将金属膜沉积在玻璃基底上，然后在其金属膜表面刻划出平行、等宽、等距的凹槽<sup>[64]</sup>。

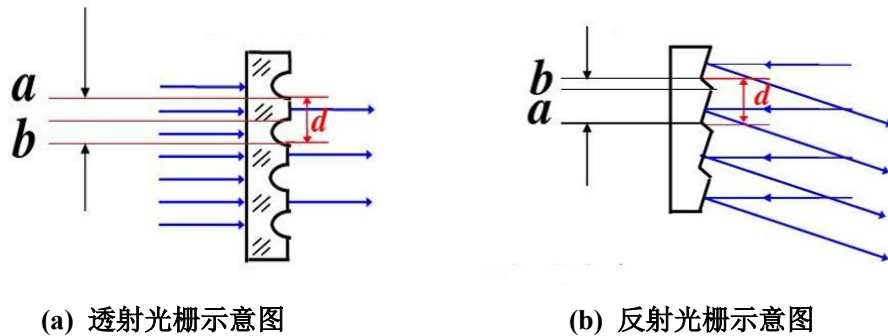


图 2.12 透射光栅和反射光栅示意图

光栅的工作原理主要利用光的单缝衍射和多缝干涉效应，在某个衍射角度上的光栅衍射光线强度会被与其强度相等的多光束干涉和单缝衍射的共同影响，多光束干涉效应会产生明暗交替的条纹，这正是光栅的能分光的原理所在<sup>[65]</sup>。以透射光栅为例，当波长为  $\lambda$  的入射光线以  $\theta_i$  角照射到光栅上，经光栅衍射后出现亮条纹的位置满足关系式：

$$d(\sin \theta_i \pm \sin \theta_k) = m\lambda, (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.18)$$

上式(2.18)为光栅方程，其中  $d$  为光栅刻槽间距， $\theta_i$  为入射光入射角度， $\theta_k$  为经过光

栅后的衍射角度，等式左边的正负号分别表示入射光线与衍射光线位于光栅法线同侧还是异侧， $m$  为衍射级次，它是一个固定整数<sup>[66]</sup>。当入射复合光入射角度  $\theta_i$  不变时，不同波长的光衍射角度不一样，明暗条纹就此产生。

光栅的刻槽数直接决定着光栅分辨能力，光栅理论分辨能力可表示为：

$$P = mN = mgd \tag{2.19}$$

式中  $m$  为衍射级次， $g$  是光栅的刻槽数， $N$  是光栅总刻槽线数， $d$  则是光栅的尺寸。光栅刻槽数有很多类型，例如 300 线/mm、600 线/mm、900 线/mm。理论情况下刻槽数越大的光栅，其理论分辨能力更强，但衍射效率较低、波长范围更窄。

散射光的光信号强度很低，为了让足够的散射光强度能够透过光栅进入相机。光栅的衍射效率同样也是选择光栅过程中要考虑的因素，它在一定程度反应了光谱测量系统光信号的收集效率。而光栅的衍射效率与入射波长、光栅的制作工艺、成品质量和有无镀膜有关。通常光栅的衍射效率为 30%-40%，但在镀膜或者优化之后能达到 70%-80%。

因为本文不仅要收集光轴上的较弱的散射光路光线，而且要收集离轴光线，使用该光栅能够使光学设计更加简单而且该光栅拥有较高的衍射效率。本仪器综合考虑了波长范围、光栅的衍射效率、相机的靶面尺寸和分辨率等因素，本仪器选用了一款 300 线/mm 可见光透射光栅，下表 2.8 为它的参数。这款可见光透射光栅不同波长的衍射效率曲线如图 2.13 所示，

表 2.8 光栅的光学参数表

项目	参数
型号	GT25-03
刻槽线密度	300 刻线/mm
光谱范围	300-1100 nm
长度	25 mm
宽度	25 mm
厚度	2 mm

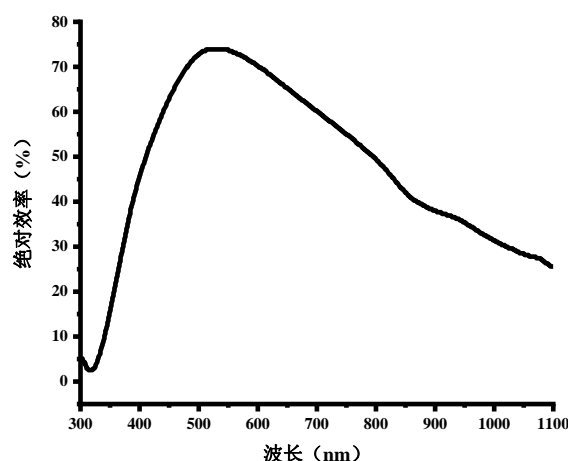


图 2.13 可见光透射光栅不同波长的衍射效率曲线图

### 衰减片：

衰减片是实现参比光谱、散射光谱、透射光谱强度位于相同数量级至关重要的元件。在实际测量过程中，用相同曝光时间下进行测量光谱时，参比光谱和透射光谱都处于过曝状态，而散射光谱却无法被采集到。参比光谱、散射光谱和透射光谱的强度往往会存在几个数量级的差异。因此，为了确保三种光谱处于相同数量级，需要用衰减片来进行光谱强度的调节。这样能够得到三条不同趋势的光谱，从而实现三条光谱同时采集。

衰减片，又叫中性密度滤光片，是一种能衰减不同波长范围的滤光片，但只衰减光强度而不改变其原有的光谱能量分布。根据工作原理可分为两种类型：吸收型衰减片和反射型衰减片。吸收型衰减片是利用材料自身或者材料某些元素对固定波长范围的光线进行吸收。而反射型衰减片则是让部分光透过，另一部分光反射。吸收型衰减片可以避免反射型衰减片带来的反射杂散光，因此在光谱测量系统中，吸收型衰减片被广泛采用。

光学滤光片有两个重要参数，即带宽和衰减光密度 OD 值。带宽表示入射光线能够透过滤光片的波长范围。其次是光密度 OD 值，光密度是用来描述入射光能量被滤光片衰减的光强度值。其数值与透射率成反比，光密度值越高则透射率越低，即 OD 值越大，则衰减程度越大。在本光谱测量系统中，设计的波长范围为可见光波段。为了避免仪器内部产生多余杂散光，我们采用了带通吸收型 OD=3 的中性衰减片，参数如下表 2.9 所示。以确保在测量过程中三种光谱处于相同数量级。具体地，带通吸收型中性衰减片能够对所有波长的光线都有一定程度的衰减作用，从而保证光谱能量分布曲线的不变。为了达到所需的光谱测量效果，本文选择了带通吸收型 OD=3 的中性衰减片。这样可以确保光谱处于相同数量级，并提高测量精度。本光谱测量系统所设计的波长范围为 400-900 nm，同时也避免仪器内部出现更多杂散光。

表 2.9 衰减片参数表

项目	参数
OD 值	3
长度	80 mm
宽度	80 mm
厚度	1.1 mm
波长范围	350-1000 nm

### 光电探测器：

在本光谱测量系统中，我们不仅需要收集参比光路光信号和透射光路光信号而且还要收集散射光路的光信号。由于散射光路光信号十分微弱，为了获得更高的散射光路的光强度和更好的综合分辨率，选择合适的光电检测器显得尤为重要。

光电检测器是能够将光信号转换成电信号的器件，通过计算机与其相连能够控制和显示光谱。在现代光学领域，有三种常用的光电检测器，包括电荷耦合器件（CCD）、互补金属氧化物半导体（CMOS）和阵列光电二极管<sup>[67]</sup>。其中，阵列光电二极管主要基于光生伏特效应。它的优点是噪音低、价格低廉、线性范围宽，但是测量宽波段范围需要不同光电二极管组合起来，响应时间慢而且不能二维成像。因此，阵列光电二极管只能应用在特定的一些领域。CCD 相机是一种性能稳定、噪声低、动态范围大的高端光电检测器<sup>69</sup>。对于阵列光电二极管，CCD 相机的优点在于噪声相对较小，图像质量高，灵敏度高，寿命长、响应速度快。因此，它常常被用于高精度的光学测量和成像领域<sup>[68]</sup>。CMOS 相机则是一种结构简单、成本低、体积小、成像容易、图像处理更快的光电检测器<sup>[69]</sup>。随着微电子技术的不断发展，CMOS 相机的性能也得到了不断提升，使得它在一些特定的应用领域中逐渐取代了 CCD 相机的地位。

在本光谱测量系统中，由于散射光强信号微弱，同时还需要收集参比光路和透射光路信号，为了获得更高的谱峰强度和分辨率以及搭建仪器更加的方便，考虑到相机体积、成本等因素，光电检测器选择了一款 CMOS 面阵相机，如图 2.14 所示。下表 2.10 为相机的参数表

$$W_d = \frac{DL \times g \times K \times F}{10^6 \times \cos(B)} \quad (2.20)$$

公式 (2.20) 中 DL 是波长范围，g 是光栅刻线数，k 是衍射级数，B 是光栅衍射角，F 是聚焦透镜的焦距。根据计算公式 (2.20) 可以计算得出，相机靶平面的尺寸至少 7.8

mm，为了预留一些调整的空间，选择了相机靶面平面为 8.4 mm。

表 2.10 相机参数表

项目	参数
型号	acA2440-20gm
感光芯片	IMX264
感光芯片类型	CMOS
分辨率	2448 px x 2048 px
靶面尺寸	8.4 mm x 7.1 mm
像元尺寸	3.45 μm x 3.45 μm
帧率	23 fps
动态范围	73.4 dB
外壳尺寸	42 mm x 29 mm x 29 mm

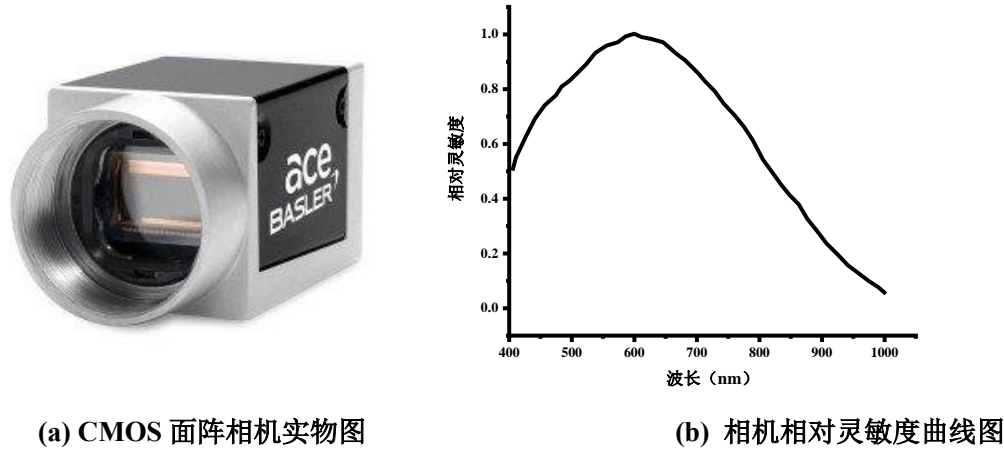


图 2.14 相机实物图和相机相对灵敏度曲线图

2.4 本章小结

本章介绍了分离纳米粒子吸收与散射的可见光分光光谱仪光谱测量系统的分离原理、光谱测量系统光路设计的结构及其工作过程。然后仔细地阐述了整个光谱测量系统的激发光路和收集光路的设计思路以及光谱测量系统所需硬件的具体选型过程。





### 第三章 光谱测量系统仿真与搭建

光谱测量系统仿真是指在光谱测量系统的设计过程当中,通过利用相关的光学设计仿真软件,对所设计的光谱测量系统的性能进行仿真,以达到预定设计目的的一种方式。理想光谱测量系统成像设计认为物点到达像点不同波长光线的光程均相等<sup>[70]</sup>。但在实际成像设计中,却难以做到。由于光路系统参数和各个零部件的参数均是通过计算或者估算得到,同时还有不同零件对波长的影响不同以及制造误差等因素,所以其不同的波长范围的性能和设计的效果都难以计算。为了检验本仪器光路设计的科学性和可靠性,也为了对设计好的光谱测量系统参数进行优化,于是在光学设计仿真软件上进行模拟,通过光学设计软件的模拟结果来适当的微调光学结构和更改参数,以便获得效果最佳的光谱测量系统<sup>[71]</sup>。

目前光学仿真设计软件常用的主要有四款: Code V、LightTools、TrancePro 以及 ZEMAX 等<sup>[73]</sup>。Code V 软件是属于美国 Optical Research Associates (ORA)公司的一款大型光学工程仿真软件,它不仅拥有非常完备的功能,而且它可以根据不同光学元件生成的总的价格报表,从而可以让工程设计人员预估整套光谱测量系统的各项成本<sup>[72]</sup>; LightTools 作为一种光谱测量系统仿真的建模工具,它近似于更加功能强大且程序复杂的 CAD 程序,它不仅可以通过绘制光学元件的图形进行创建、修改以及分析光谱测量系统,而且它还有可以扩展的数值精度和大量专门用来光谱测量系统仿真设计的光线追迹工具<sup>[73]</sup>; TrancePro 软件与其他光学仿真软件不同的是,它是一套基于 ACIS solid modeling kernel 的光学设计分析软件,相较于其他几款光学仿真软件,它的优点在于可以非常好地将真实固体模型与系统结合,于是更加有利于系统中杂散光的分析,但是该软件对复杂系统以及需要追迹大量光线的系统的计算和分析,其精度就很难保证<sup>[74]</sup>; Zemax 软件是美国 Radiant Zemax 公司所开发的一款简单易学且功能强大的光学设计软件。其仿真分析能力强大、运算速度快,同时内部还包含了多个功能软件,例如 OpticStudio、OpticsBuilder、OpticsViewer。OpticStudio 软件为专门的光学仿真设计软件,拥有光谱测量系统分析、优化和公差等工具组以及一系列基于物理光学方面的算法,从而可以在一些特殊条件下进行分析、模拟和优化光谱测量系统<sup>[75]</sup>; OpticsBuilder 软件可以与 AutoCAD 软件联用进行分析机械封装对光谱测量系统整体性能的影响; OpticsViewer 软件可以查看光谱测量系统设计过程中所有的数据,包括公差范围以及设计目标等,以此可以确保设计符合制造规格、避免生产加工错误、减小制造误差、减小

制造试错成本。用户可以先利用 OpticStudio 软件将光学产品的光路设计并优化, 然后通过 OpticsViewer 软件来优化从产品光学设计到产品生产制造之间的流程, 能够制造出高品质产品的同时也能保证出厂速度<sup>[76]</sup>。

为了保证光学仿真设计准确性的同时又能为下一代仪器的升级迭代做好软件基础, 于是本文选用了 Zemax 软件来进行光学设计和仿真建模。Zemax 仿真系统中主要有两种模式: 一种是非序列模式仿真, 另一种是序列模式仿真。非序列模式由于是全空间内追迹光线, 所以系统需要追迹全空间范围内的光线, 而追迹的光线数量多那么计算时间就长, 效率就很低<sup>[77]</sup>。不仅如此, 非序列模式的探测器如果不同波长的光斑出现交叠, 难以分辨甚至不能分辨, 难以得到最佳的相对距离和倾斜角度。然而用序列模式追迹的光线相对较少, 效率相对更高, 序列模式相较于非序列模式能够看到更加细致的分辨率的区别, 从而可以更好的看到调整距离和角度等因素对分辨率的影响<sup>[78]</sup>。因为两种不同的模式有着各自擅长的领域, 于是先用非序列模式仿真验证光路的可行性, 然后用序列模式建立模型进行优化。

### 3.1 光谱测量系统非序列模式仿真

非序列模式在追迹光线的过程中, 不会按照预先定义好的一系列零部件表面进行追迹, 追迹的光线与零部件的表面接触点只是由其光线方向、物理位置以及物体属性决定<sup>[77]</sup>。于是既可以入射到非序列中所创建的物体的任意部位, 也可以多次反复的入射到相同的物体表面或者一次也不接触。在非序列模式中, 它能够以表面或实体的形式创建光路模型, 也可以创建真实的形态的光学元件。更为方便的是, 它能够插入已创建好的模型作为。创建在系统中的每个物体的三维位置都可以用全局坐标系来进行定义, 每个零部件都有唯一的坐标而且零部件之间的方向、坐标都相互独立。因为其光线没有预定路线, 所以发散到每一个地方的光线都需要追迹所以需要模拟计算大量光线, 计算量大、花费时间长, 但是本仪器光路系统因为是开放式的, 杂散光有可能会经过系统内部大多数光学元件, 所以先使用非序列模式进行初步的验证。

非序列模式探测器上能够清晰的看到在预定波长范围内不同波长的分离情况和所处探测器的区域情况。参比光路如图 3.1(a)所示, 卤素光源发出光线, 经过双胶合透镜 1 聚焦后进入光学窗口片, 经过光学窗口反射, 被双胶合透镜 2 收集进入狭缝, 狭缝将多余的光拦截住, 让预定宽度内的光线通过让双胶合透镜 3 准直后到达光栅表面。然后复合的入射光被光栅的刻线展开成为不同波长的单波长光线, 最后再被双胶合透镜 4 所聚焦到达相机的靶平面进行成像。从图中放大图中可以看到, 在相机探测器上有两个不

同的方向，平行于狭缝的方向是不会分光的，所以在图中能够看到三个不同信息的光斑位于面阵相机的不同位置而且互相没有交叠的区域。而从垂直于狭缝的方向来看三条光路入射的复合光都会被分光成不同的单一波长，所以在图中能够看到不同区域光斑的分光情况。非序列模式下的散射光路图 3-1(b)和透射光路图 3-1(c)基本上的参数基本都和参比光路图相同，唯一不同的光学窗口片的位置，光学窗口片位于样品池中央则可以模拟散射光路，放置在样品池前可以模拟参比光路，放在样品池后则模拟的是透射光路。又因为散射光位于光轴所以散射光路的分辨率效果是最好的，参比光路和透射光路由于是离轴的，所以没有散射光路的分辨率高，于是需要调节相机靶平面的倾斜方向，使得三个不同的信息区域的综合分辨率达到最高。

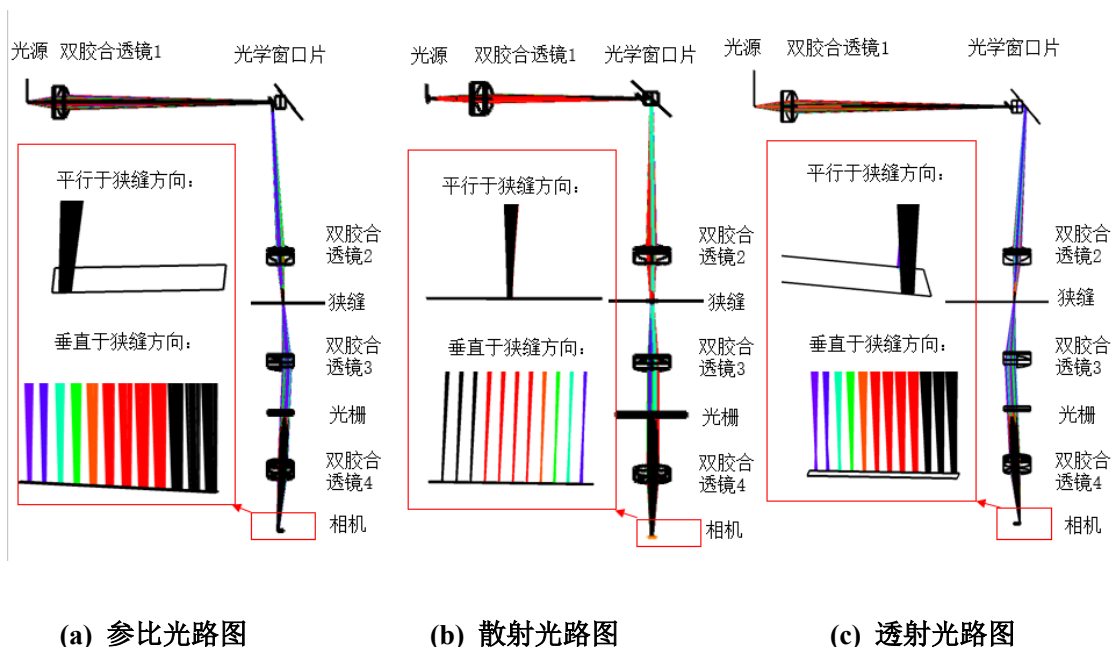


图 3.1 在非序列模式中建立的光路图

### 3.2 光谱测量系统序列模式优化

因为当光线在探测器上有所交叠的时候很难能够得到各个波长的区域分辨率，而且用非序列模式仿真全空间范围内追迹，所追迹的数量多，进行优化效率低、时间长，所以采用序列模式进行优化，序列模式的追迹方式跟非序列模式的完全不同，在序列模式创建的模型的光迹追踪过程中，光线会按照提前创建的一系列表面的顺序依次进行进行追迹，光线不会绕过零件创建顺序而达到空间上理应达到的表面上。所光线从光源发出，穿过整个系统中的零部件从而传播到像面上。其中光线与创建的每个序列表面只会接触

一次，不会有反复的反射或透射。使用序列表面能够很好地描述成像系统<sup>[78]</sup>。并且序列表面中光线追迹速度非常快而且还能够看到不同的波长在不同零件上的分布情况。因此在进行光谱测量系统的设计、优化和公差分析时非常实用。本文中便利用序列模式来进行优化各个零件之间的相对距离、倾斜角度。

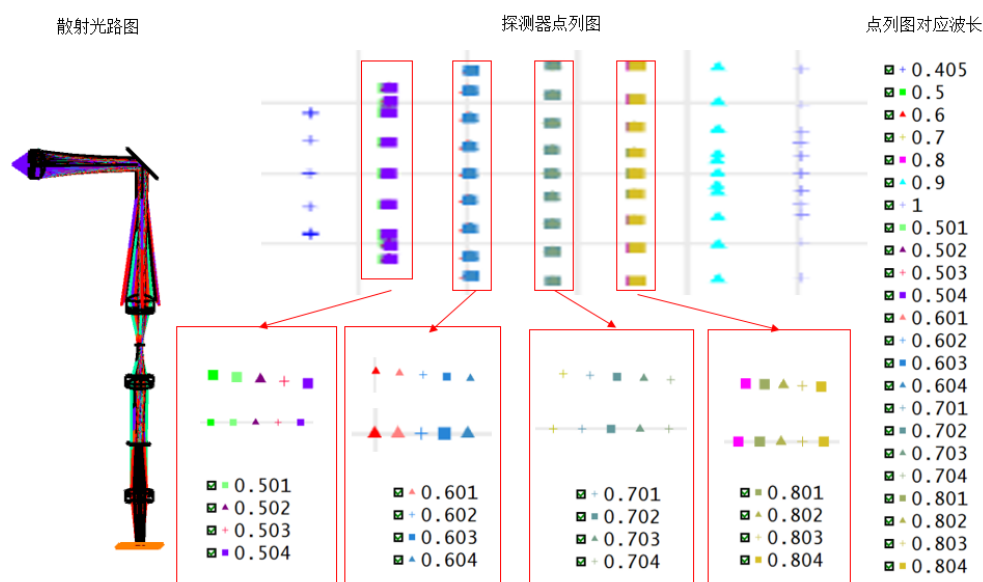


图 3.2 在序列模式中建立的散射光路图

为了更加直观的看到序列模式的光路图以及光路调整后点列图情况，于是本文将光路图和探测器上点列图放在一起。序列模式下的散射光路如图 3.2 所示，左侧为序列模式下散射光路图，与非序列模式相比散射光路主要是优化了相机探测器与聚焦双胶合透镜之间的距离。光谱测量系统调节的效果评价本文主要是采用点列图，序列模式下的点列图是指相应的像场的光源成像。图中间的点列图就是在相机探测器上面的光源成像，能够通过更改右侧点列图的不同波长来观察该光谱测量系统在不同波长的分辨率情况。由于波长范围过大，导致探测器上的点列图的分辨率不太好观察，于是使用局部放大的方式展现了不同波长范围内的分辨率情况。从图 3-2 中能够看出，散射光路在本文最为关注的 500 nm-800 nm 波长范围内的光谱分辨率能达到 2 nm 以内。序列模式下的参比光路和透射光路以及相对应的点列图如图 3-3、图 3-4 所示。因为参比光路和透射光路都是离轴光路，所以针对两条光路光谱分辨率不高的情况本文更改了光学窗口片的旋转角度、减小了两个光学窗口片到收集光路光轴的距离、更换了光程更小的样品池、缩小了可调狭缝的宽度、优化了收集双胶合透镜到相机靶平面的距离以及相机靶平面的倾斜角度。经过一系列的优化操作让三条光路在面阵相机上达到综合分辨率最高。从图 3.3、

图 3.4 点列图中显示在本文所最为关注的波长范围内各个光路的分辨率均在 2 nm 以内，能够满足本仪器在设计之初对分辨率的要求。

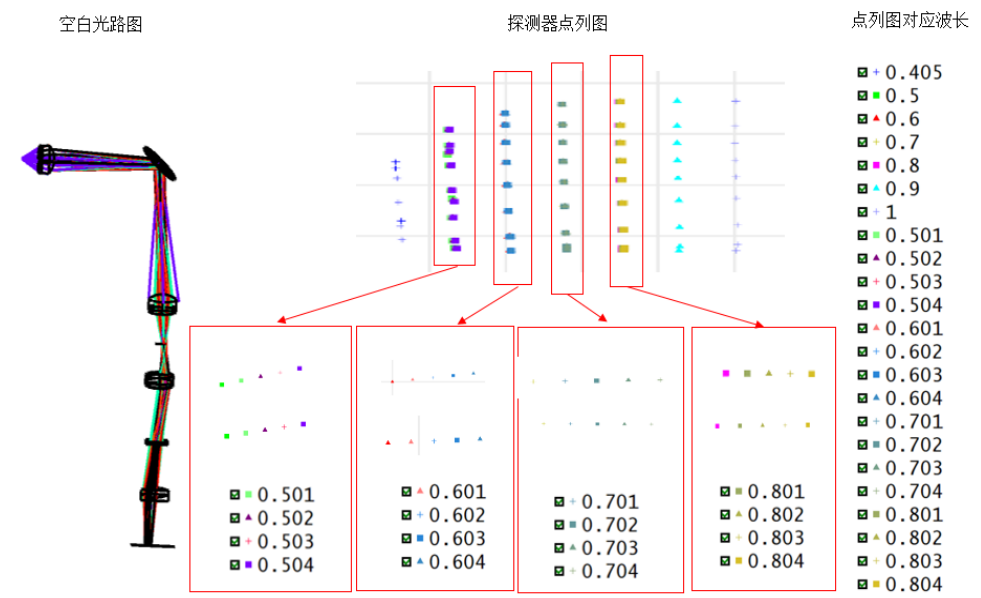


图 3.3 在序列模式中建立的参比光路及其点列图

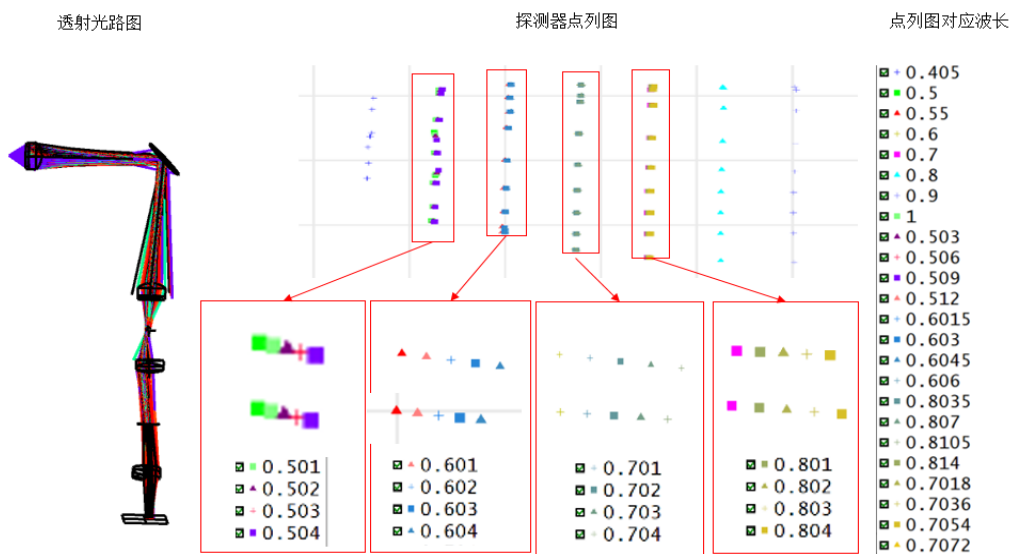


图 3.4 在序列模式中建立的透射光路图

### 3.3 光谱测量系统的光路搭建

光谱测量系统的分辨率和稳定性除了依靠狭缝宽度、聚焦双胶合透镜的距离和角度、相机靶平面上像元的量子效率以及分辨率等因素之外，用于仪器搭建的光学平台也是一个至关重要的因素。因为本文搭建的光谱测量系统是在光学平台进行的，光学平台的稳定性直接影响光学元件的稳定性和光路的准确性。它需要有效地抑制实验中有可能产生

的任何振动，而且还要将仪器与周围实验室的振动隔离开。本文选用卓立汉光的光学平台，因为它作为刚性基底，既能长期稳定的对准和安装各类光学元件，又没有固有共振。

搭建或调节自由空间光路时最重要的是让激发光路与收集光路两条不同的光路同轴，即参比光、透射光、散射光信号均能经收集透镜收集后准确地通过狭缝进入相机。为了保证两条光路垂直而且高度一致，可以先搭建高度准直系统，以保证后续仪器光谱测量系统中放入的每一个光学元件都是在高度相同的光轴上。

高度准直系统搭建方式主要有两种：4 字型 and 反向型。4 字型，如图 3.5 所示，它在一些光路角度比较小的系统中比较适用。而图 3.6 为反向型，它更适合不同的光路间是垂直或者水平的光路。因为我们的激发光路和收集光路是相互垂直的，所以本仪器选择了反向型光路搭建来保证系统高度与光路的准直。高度准直光路系统主要包括：一个用来发出激光信号的二极管激光器、准直两个孔径光阑和一把用来对齐高度的磁性高度直尺以及四个光学调整架。其中有两个光学调整架用来固定激光器位置，另外两个光学调整架用来固定并调节反射镜。激光器用来保证系统的高度，而两个反射镜负责改变光路方向，两个光阑则是确保系统光轴的准直。

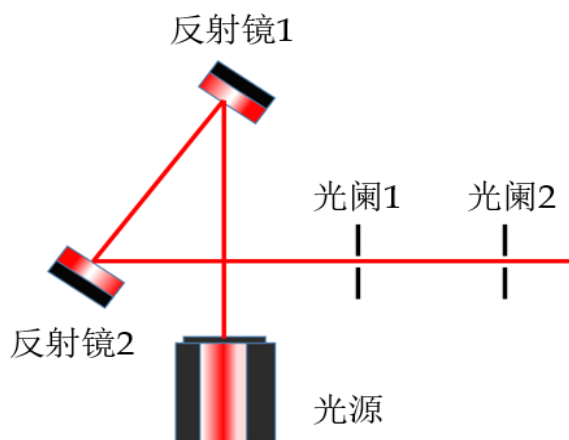


图 3.5 4 字型光路搭建示意图

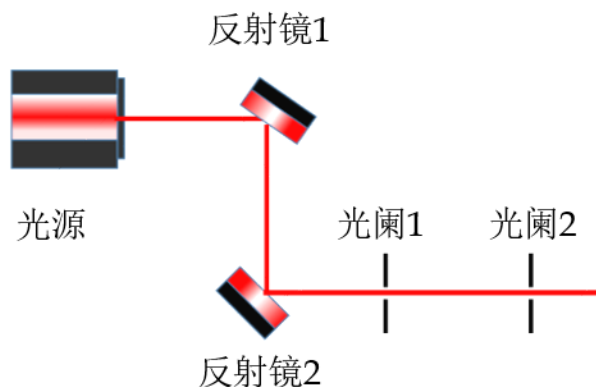


图 3.6 反向型光路搭建示意图

高度准直系统的搭建主要分为三步：第一步确保激光器的高度和激光的准直，第二将所有孔径光阑、反射镜都放置到预定高度和位置，第三步利用光学调整架改变两个反射镜的俯仰和偏转角度，使得激光的光线按照预定的光路传播。

第一步确保激光器的高度和准直。确保激光器的高度和准直也有两种方法。第一种方法只用磁性高度尺。利用磁性直尺来粗调好激光器的高度，先把磁性直尺放在激光器近前方，此时光束高度对准磁性高度尺的 10 mm 孔，向远方移动直尺后光束高度下降或者上升则调节激光器俯仰，使光束高度也达到预定高度，然后把直尺放回靠近激光器的位置检查光斑，此时高度可能又会有一定偏差，再次把直尺放到远处微调俯仰，直到确信光束以相同的高度沿平台传播。这种方法的优点是简单方便、校准时间短，但是这种方法的准确性需要非常长的光学平台来保证光路一定准直。由于光学平台的尺寸有限，所以这种方法如果光路有细微的角度变化是很难察觉，如果光路较长那么误差就会被放大。第二种方法实物图如图 3.7(a)所示。首先保证激光光路与光学平台螺纹孔平行。先将激光器安装在三维调整架中，通过三维调整架进行俯仰和偏转调节，将激光器的激光光束按指定方向传播。安装好后打开激光器。调节三维调整架使激光器激光能够同时入射到两个光阑的中心即可，同样也可以在光学平台的远端放置一个磁性高度尺确保调节的高度为预定高度 10 mm。

第二步将所有的孔径光阑、反射镜都放置到预定位置。在放反射镜和光阑的时候需要留出本仪器的光学元件的位置，要跟它们保持一定的距离，避免安装的时候产生干涉。值得注意的是，第一个反射镜的位置应该预留出激发光路的所有光学元件位置，能够让激光光线通过所有激光光路的元件这样才能保证收集光路的光路的高度和准直性。第二个反射镜的中央高度摆放至与样品池中央位置相同高度。

第三步是改变反射镜俯仰与偏转的角度，保证激光按照预定方向传播。光学调整架可以调节两个自由度，首先将一个反射镜放在光束平行的同排螺纹孔之上，使之对准螺纹孔中心且与光轴成  $45^\circ$ 。然后放入第二个反射镜，确定光路方向后也将其对准螺纹孔中心，让被该反射镜改变方向后的光路与这两个反射镜之间的光路垂直。接着在第二个反射镜后的光路中放入两个高度相同的光阑，两个光阑放置的位置为一近一远，光阑之间的间距越远光路越准直。值得注意的是设置反射镜高度时尽量使光斑打在镜面中心的三分之一，这样提供更大的调节范围并防止光学元件上可能存在的畸变以及三维调整架对光路进行干涉。初步搭好装置后，往往会发现激光的光斑不在第一个光阑(I1)的中心而在其他位置，这时候需要反复调节第一个反射镜(M1)和第二个反射镜(M2)的角度直到激光能够同时通过两个光阑的中心。需要特别注意的是，在调节过程中，必须要使用第



一个反射镜(M1)使光束对准第一个光阑(I1)，然后再用第二个反射镜(M2)对准第二个光阑(I2)，顺序不能弄反，否则会带来较大偏差，高度准直光路整体图如图 3.7(b)所示。

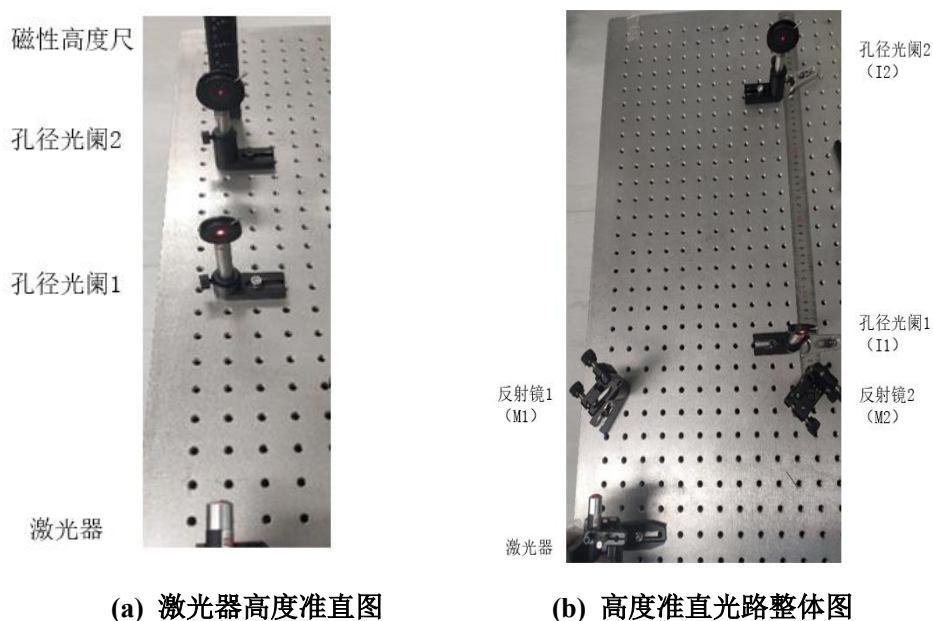


图 3.7 高度准直光路实物图

### 3.3.1 收集光路搭建

优先搭建收集光路，这样是为了先将相机固定到光谱测量系统，这样在相机的软件界面就能够清晰看到有无成像以及成像是否清晰，从而让仪器在搭建过程中能够有一个直观判断的标准。

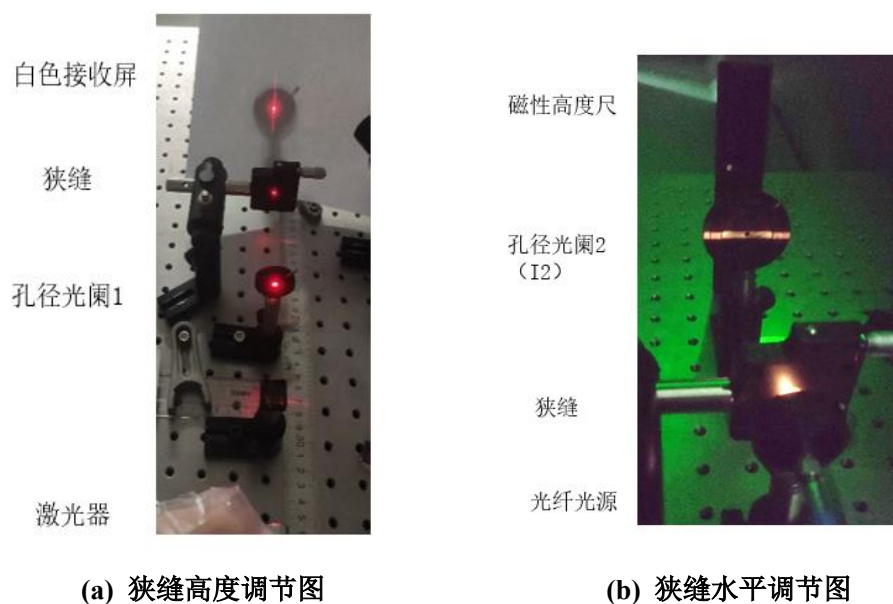


图 3.8 狭缝调节图



首先调整狭缝与光学平台水平。狭缝的长度方向将作为后续搭建仪器的线基准。依据激光器的光斑来调整狭缝的高度，如图 3.8 (a)。其次调整狭缝的长度方向与光学平台水平。如图 3.8 (b)，狭缝前放一个光纤光源，光源中心与狭缝高度相同，然后调大光源的光强，接着在可以在光阑 2 后面放一个磁性高度尺，调整狭缝将光束高度尺上的光源光线与刻度尺平行且与预定的 10 mm 高度线重合。

接着根据狭缝的位置，调整相机靶平面与狭缝水平。实际上相机上的成像就是狭缝的成像，所以这一步至关重要。狭缝前放一个光纤光源，在狭缝后放置一个双胶合透镜，使狭缝在双胶合透镜一倍焦距与两倍间距之间，在大于双胶合透镜焦距两倍焦距的位置放置光束高度尺，如果光束高度尺上狭缝放大的像的中间及两端到光学平台的距离相同则表示狭缝与光学平台平行上面放置的双胶合透镜位置不变，将光束高度尺换成相机，调节相机使得狭缝的像在相机上的成像是平行的。

双胶合透镜与狭缝是否在焦点上以及是否同轴将影响着系统的光谱分辨率，所以需要调整狭缝光轴与第一个用来准直的双胶合透镜光轴重合。此外，还需要确保狭缝后的第一个用来准直的双胶合透镜使狭缝位于其焦点上。实际操作过程中需要先挪开相机，再狭缝前放上一个数值孔径的光纤光源，放上双胶合透镜之后再打开狭缝，让光源光斑全部都穿过狭缝，此时光源光斑会充满整个透镜的表面。调整双胶合透镜的上下左右的位置，使光斑位于双胶合透镜中心且聚焦后光斑的图样近似为一个爱里斑，最后关闭狭缝至预定宽度，移动双胶合透镜与狭缝的相对距离，当接受屏远处的光斑与近处的光斑大小相同时则表示狭缝位于双胶合透镜的焦点上。

然后再调整聚焦镜与衍射后光轴重合。将光栅分光面调整至于光学平台表面平行，放在准直镜后面，光纤光源依然不动，然后撤掉相机，然后再放上离相机最近的用来聚焦的双胶合透镜，调整聚焦镜的高低和左右使光斑关于双胶合透镜中心对称且出现的图样近似艾里斑即可。

接着调节光栅光谱展开方向与狭缝宽度平行。放上具有特征原子谱线的氖灯，再放上光栅，将狭缝的宽度关小至最初设计位置，再放上相机位于用来聚焦的双胶合透镜的交点处，查看光源在相机上的成像是否与像面平行，如不平行则可以上下方向旋转光栅将光源在相机上的成像，将其摆放到平行位置则表示光栅分光方向与相机靶面、狭缝平行，平行后的氖灯在相机上的成像图如图 3.9 所示。



图 3.9 氙灯在相机上的成像图

最后将狭缝与样品池之间的双胶合透镜放入系统，因为这个透镜比较特殊，它需要收集参比光路、透射光路、散射光路的光线，需要根据三个光斑在相机上的成像来确定其最终位置，所以在激发光路还未搭建起来之前，这一步只能粗调其相对于狭缝的距离。

### 3.3.2 激发光路搭建

为了更好确定各个零件之间相对距离，需要固定一根垂直于光学平台长边和收集光路的铁尺作为激发光路参照尺。按照设计的相对距离将各个元件放在激发光路光轴上。

首先搭建激发光路，让样品池里的样品激发出散射光，这样能够通过散射光在相机上的成像来调节收集透镜。在调试双胶合透镜 1 时在激发光路中先将光阑 2 放入其中，将光阑与光轴中心对齐作为后续激发光路的高度基准，然后再放上光纤光源安装架，使激光的光线通过光纤光源安装架进入双胶合透镜，调整双胶合透镜的高度，使得激光光线经过双胶合透镜的中心，然后将高度准直系统中的反射镜 1 替换成装有金纳米粒子样品的比色皿以及其安装架，再接入光纤光源，调整双胶合透镜的左右使双胶合透镜的光轴与光线光轴重合，出现近似艾里斑的图像。然后再调整双胶合透镜与样品池的相对距离使其聚焦到样品池的中央，以便更好的激发样品的散射光。

其次精调狭缝与样品池之间的双胶合透镜，使散射光斑成像且清晰。狭缝依然保持预定宽度，上下调节双胶合透镜使样品散射光斑进入像面成像，然后再调节左右让散射光斑聚焦最为清晰，然后再调节上下使得样品散射光斑全部进入相机成清晰的像，如图 3.10 所示。值得注意的是，这里会出现样品池的像与狭缝不平行的情况，成的像可能斜向上或者斜向下。此时可以完全打开狭缝的宽度，使所有的散射光斑都能透过狭缝进入

相机成像，然后再慢慢的关小狭缝的宽度，如果在相机上的光谱曲线首尾部分出现了较大幅度的光强度减小，则表明有所倾斜，需要提高或者降低双胶合透镜、光源的高度以及收集光路中收集透镜，通过这样反复调试，从而使三者均位于同一高度且与狭缝平行。

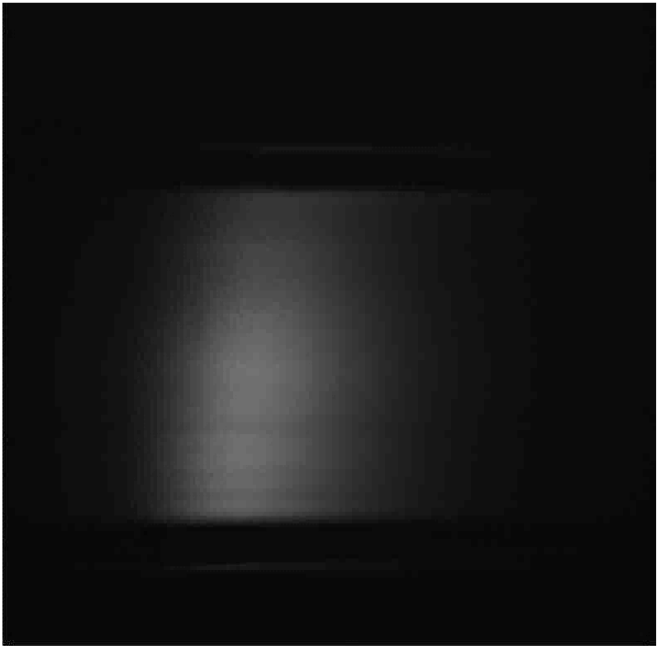


图 3.10 散射光斑的相机成像图

最后根据相机上的成像来调节传播透射光路和参比光路的光学窗口片，使透射光斑和参比光斑成像清晰。靠近样品池放上光学窗口片 1 和光学窗口片 2，调整其角度与样品池之间间的相对距离，使得参比光斑和透射光斑都进入相机内成平行于散射光斑且清晰的像。因为参比光斑和透射光斑均在光轴之外，会出现一些像差，所以光斑在相机上的成像会有一定的倾斜。

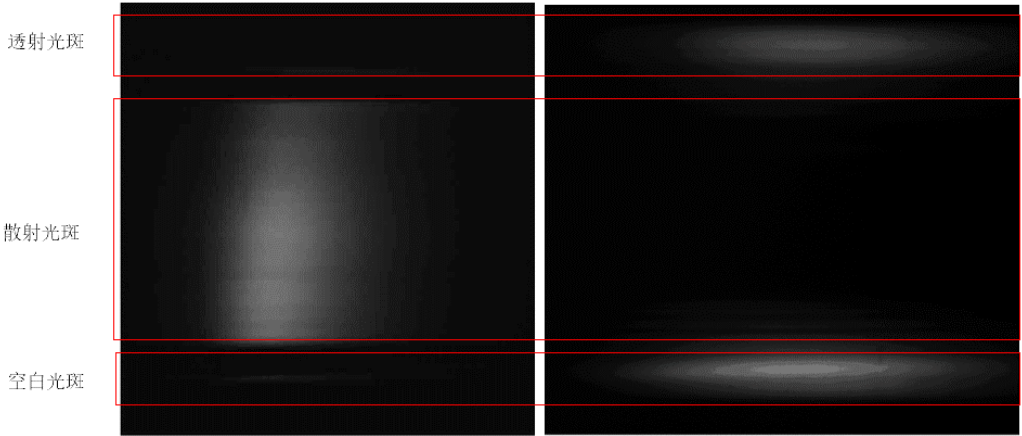


图 3.11 不同光斑在相机上的成像图

如图 3.11 为所有呈现相机内的光斑图，卤素光源在相机上的成像参比区域的参比光路光斑、透射区域的透射光路光斑、散射区域的散射光路光斑在相机上的成像互相之间还是有一定的相对距离，即使有一小部分有交叠，但是参比区域交叠部分的强度很低，不影响整体效果。更重要的是本文只提取不同的光斑区域中心区域强度较高的 100 行，既保证了各个光斑的强度问题又避免了光斑区域出现交叠。

至此光路系统的收集光路和激发光路的搭建步骤全部完成，图 3.12 是本仪器的搭建的整体实物。图中橙色线为激发光路光光线，蓝色线条表示透射光路光线的传播路径，红色线条表示散射光路光线的传播路径，绿色线条表示参比光路光线的传播路径，。

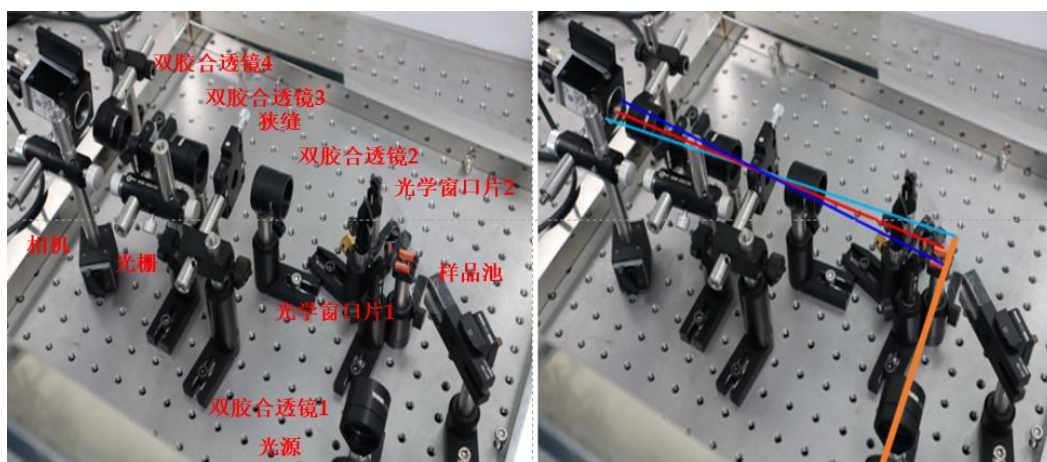


图 3.12 仪器搭建整体图及光线传播示意图

### 3.4 本章小结

本章通过光学仿真设计分析软件 Zemax 通过非序列模式仿真和序列模式优化的方式建立了参比光路、透射光路、散射光路的模型，并分别追迹三条不同光路的光线，验证了光谱测量系统原理的正确性，保证了在最为关心的波段范围内的分辨率在 2 nm 以内，满足该仪器在设计之初对分辨率的要求。最后搭建了一台能够分离纳米粒子吸收、散射的可见光分光光谱仪光谱测量系统。

## 第四章 光谱测量系统校准与测试

### 4.1 光谱测量系统波长校准

对于本光谱仪来说,我们需要得到的是被测目标样品在可见光范围内不同波长下消光、吸收、散射曲线。光谱仪在使用前必须先对波长进行标定,将相机靶平面上的像元数换算成波长<sup>[79]</sup>。相机靶平面的功能是将接受到的光信号转换成电信号,但是相机靶平面上的像元本身是无法对不同光子的波长进行识别。而在仪器实际波长校准的过程中,通过外接仪器精准测量不同波长的入射角度和衍射角度是非常难实现的,而且通过测角度的方式得到的像元与波长对应关系,不仅操作繁琐而且误差较大。此外,同样也很难用简单的光栅公式直接计算不同波长在相机靶平面的具体位置,因为一些影响精度且实际零部件设计制造中会存在一定的误差因素并未考虑入内,例如透镜的焦距、光栅的衍射效率等<sup>[80]</sup>。因为波长识别依赖光栅将不同波长的光分开然后通过聚焦透镜聚焦到不同的像元上,之后再利用光栅将不同波长衍射后的空间对应关系来确定其像元序列数而该对应关系能够利用光栅衍射方程推算获得,如公式(4.1)所示。因为本研究中所用的是面阵相机,三个区域代表三条光路的光线,为了保证得到测量结果的准确性,所以需要靶平面三个不同的区域进行波长校准。于是用以下方法进行波长校准,主要分为两步:

首先计算仪器入射角和衍射角。利用有特征波长的灯源,例如氘灯、氙灯、汞灯、汞氙灯等,因为本仪器波长范围在可见波段,故使用的是具有原子谱线的汞氙灯作为光源(汞氙灯特征谱线:435.86 nm、546.07 nm、579.06 nm、811.53 nm 和 866.79 nm),将汞氙灯用光纤接入光源光纤口,将样品池处放上光学窗口片,使其成 45°,打开汞氙灯开关采集汞氙灯光谱。测得光谱后,选择两条谱线如 435.86 nm 和 546.07 nm,通过软件导出数据,并得到这两条特征谱线在相机靶平面上对应的像元序列数  $n_1$  和  $n_2$ ,将像元序列数、特征谱线的波长等数值代入公式(4.1),从而可以解出入射角和衍射角  $\theta$  和  $\theta'_1$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{n1} = d \left( \sin\theta + \sin \left( \theta'_0 - \arctan \left( \frac{N-1}{2} \cdot \frac{w}{10^3 f} \right) + \arctan \left( \left( \frac{N-1}{2} - n_1 + 1 \right) \cdot \frac{w}{10^3 f} \right) \right) \right) \\ \lambda_{n2} = d \left( \sin\theta + \sin \left( \theta'_0 - \arctan \left( \frac{N-1}{2} \cdot \frac{w}{10^3 f} \right) + \arctan \left( \left( \frac{N-1}{2} - n_2 + 1 \right) \cdot \frac{w}{10^3 f} \right) \right) \right) \end{array} \right\} \Rightarrow \{\theta, \theta'_1\} \quad (4.1)$$

其次优化参数。虽然上一步已经使该两个谱线获得较为准确的校准，但是其他位置的谱线依然存在一定的偏差，其中相机靶面的宽度、光栅常数、透镜焦距都会带来一定的误差，然而带来误差最大的影响因素是透镜的焦距，一方面是因为透镜在工业制造中就会带入误差，无法保证透镜焦距均为理想焦距值，另一方面是因为光路系统中元件过多，在调节透镜的位置时均用手动调节，导致光束并非准直的同时也是光束通过透镜后的聚焦点偏离理想的透镜焦平面，这些都会带入较大的误差。最后，也可以通过微调入射角 $\theta$ 和衍射角 $\theta'_1$ 的值使得不同区域内的谱线综合偏移量小，以寻求最佳结果。

在实际测量汞氙灯特征原子谱线的过程中，需要将样品池更换成能够反射光线的光学窗口片，以至于能够看到三个不同区域内的汞氙灯谱线的成像情况，校准三个不同区域波长。如图 4.1 所示为最终测试得到的汞氙灯成像图。

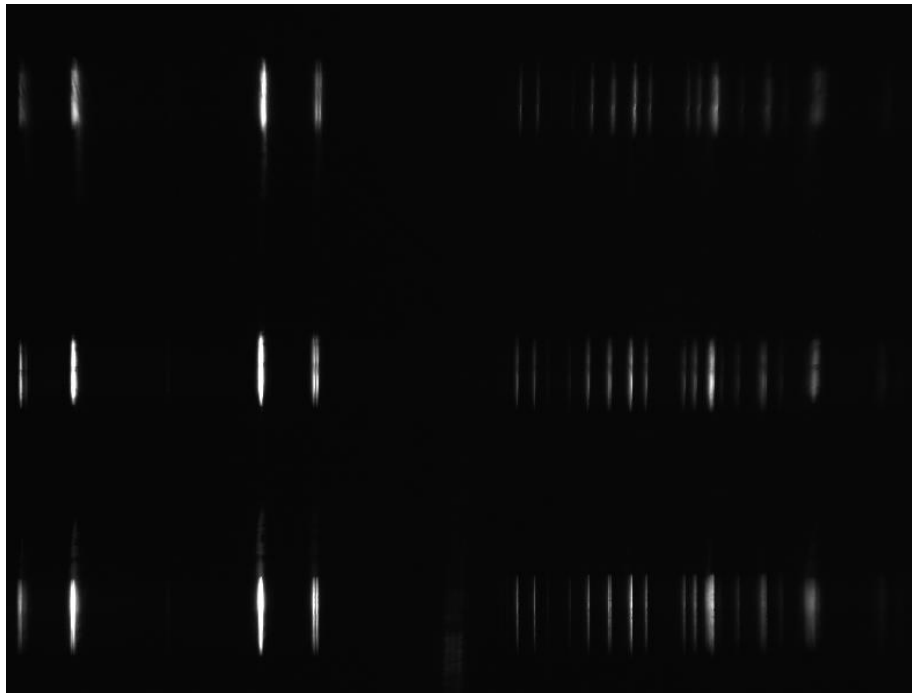


图 4.1 汞氙灯在三个不同区域中的相机成像图

通过反复调节相机的倾斜角度,使得靶平面上三个不同区域内的分辨率均达到最佳。再通过前文公式(4.1)将像元序列数转化成波长,如图4.2所示为汞氙灯成像转化成为波长后的光谱曲线图。从汞氙灯特征谱线的相机成像图以及特征谱线放大图中就能够看出 577 nm 和 579 nm 这两条特征谱线能够被分开,可以满足预定 2 nm 光谱分辨率的要求。

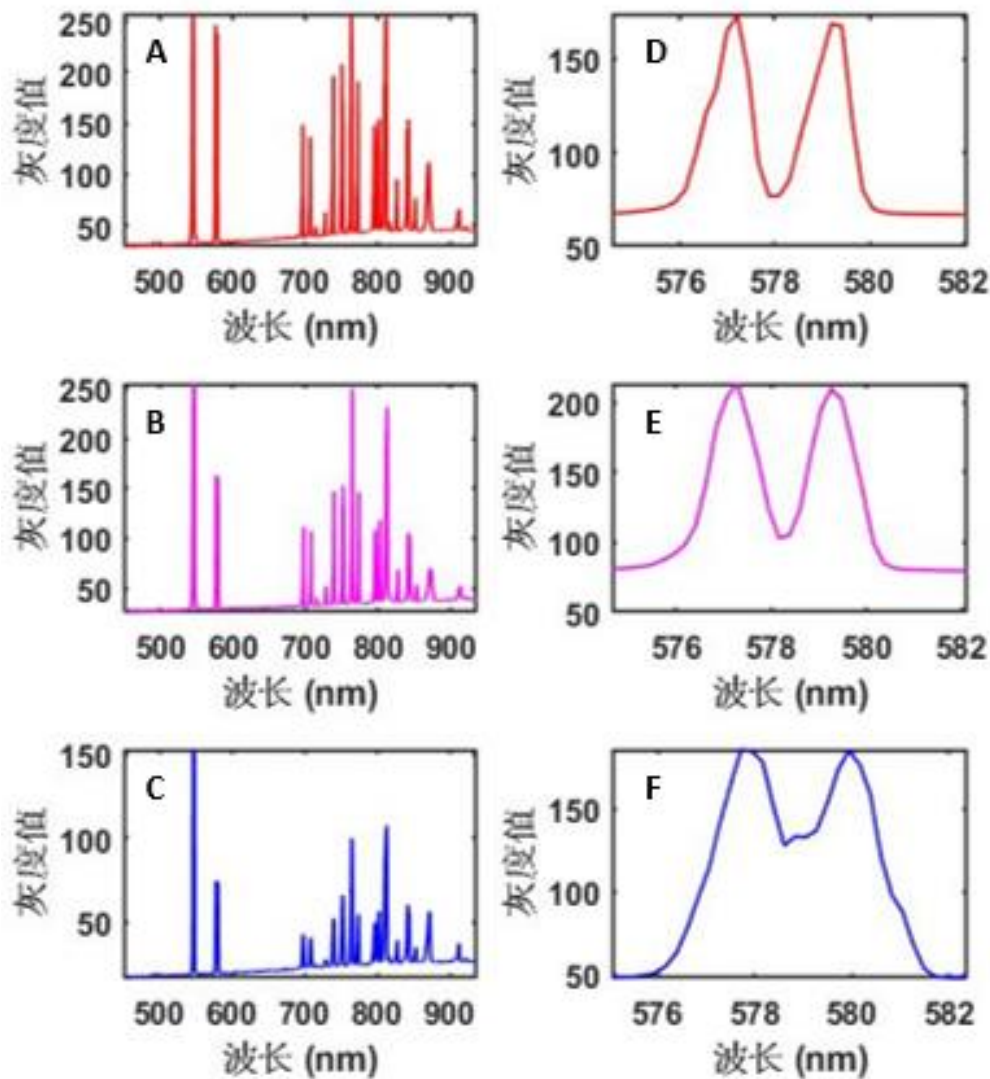


图 4.2 汞氙灯在三个不同区域中波长校准后曲线图: 左侧 A-C 分别为参比光路、透射光路、散射光路上的汞氙灯光谱曲线图。右侧 E-F 为参比光路、透射光路、散射光路左侧 577 nm 和 579 nm 两条特征谱线放大图。

## 4.2 衰减片系数测量

本仪器需要解决的一个难题是使参比强度、透射强度、散射强度能在同一时间就能够采集并计算获得消光、吸收、散射曲线。由于纳米粒子的参比强度和透射强度会比散射强度大几个数量级，所以需要放上衰减片，使得参比强度和透射强度降低，降低到与散射强度相同数量级，前期通过放上衰减片调节相机的曝光时间来确定衰减片的 OD 值，最终参比光路和透射光路的衰减片均选用的是 OD=3 的吸收型中性衰减片。又因为参比光路和透射光路上的衰减片是由一整块衰减片裁剪而来，所以存在工艺或者人为制造误差，可能会让衰减片镀膜时的厚度一致，那就会导致衰减片不同区域的衰减系数不同，所以需要重新测量参比光路和透射光路的衰减片的不同波长的衰减系数，主要有两种方法测量衰减系数：利用本仪器的相机测量、借助其他仪器进行测量。因为不同的相机的像元的量子效率不同，因此，最好通过本仪器测量，其次是借助其他的光谱仪测量。

本文优先用自带的相机来测量衰减片系数。因为调试仪器均为手动调整所以参比光路和透射光路上放置衰减片的角度不一定均为垂直于入射光，为减小误差，保证实验的正确性，参比光路和透射光路的衰减片系数需要分别测量和计算。理论上光强调整到曝光时间为 1 ms 光强接近过曝状态时保持不变，采集此时光源光谱，然后放上衰减片再采集此时光源光谱，两者做比值变可以得到衰减片系数。但是因为本仪器使用的是 8 位黑白相机，灰度值范围为 0-255，但是衰减片 OD 值为 3，在放上衰减片后的光谱的灰度值非常低，甚至为零，无法展现经过衰减片后的灰度值趋势，所以没办法测量一次就得到衰减片系数，于是调整相机曝光时间即利用来弥补灰度值范围的不足。

实际测量时先不放衰减片，曝光时间为 1 ms 时将光强调整至接近过曝状态，此时保存参比、透射光谱。然后放上衰减片，此时灰度值曲线不明显甚至为零，调整曝光时间到 1 s，保存此时的参比、透射光谱，衰减片系数为光源 1 ms 强度乘上相机总线性度系数除以 1 s 时强度。而总的线性度系数是相机曝光时间从 1 ms 调整到 1 s 时灰度值的比值，理想值为 1000，但是因为相机像素会出现非线性响应，所以不一定每个像元上均为 1000。又因为目前本仪器使用的相机 8 位黑白相机，灰度值为 0-255，无法得到 1000 那么大跨度的线性度系数，同时为了保证量子效率较低的波长处可以有比较明显的强度变化，于是将相机总线性度系



数分成三段线性度系数的乘积：第一段是曝光时间从 1 ms 调整到 10 ms 灰度值的比值（即 $I_1 = \frac{I_{10}}{I_1}$ ），第二段曝光时间从 10 ms 调整到 100 ms 时灰度值的比值（即 $I_2 = \frac{I_{100}}{I_{10}}$ ），第三段曝光时间从 100 ms 调整到 1 s 时灰度值的比值（即 $I_3 = \frac{I_{1000}}{I_{100}}$ ）。总的线性度系数为以上三段的线性度系数乘积（即 $I = I_1 \times I_2 \times I_3$ ）。又因为在低像元序列数区间内的值非常大，比其他区域内的值大几个数量级，其曲线不收敛导致整个总线性度曲线的趋势难以体现，不利于直观判断和整体分析，所以本文展示了总线性度系数的倒数（ $I^{-1}$ ），结果如图 4.3 所示。图 4.3 (a)为参比光路的总线性度系数的倒数，整个曲线稳定性很差，中间区域和边缘区域的值相差很大。而图 4.3 (a)为透射光路总线性度系数的稳定性相对参比光路较好，但依然存在中间区域和边缘区域的值相差很大的问题。更重要的是两者的值跟理想值有较大差距，特别是在低像元序列数区域内。由于本仪器自带相机的总线性度系数方面就存在较大误差，再用这个误差非常大的总线性度系数去计算衰减片系数，误差会被进一步放大，因此，本仪器自带相机无法很好的测量出衰减片系数。

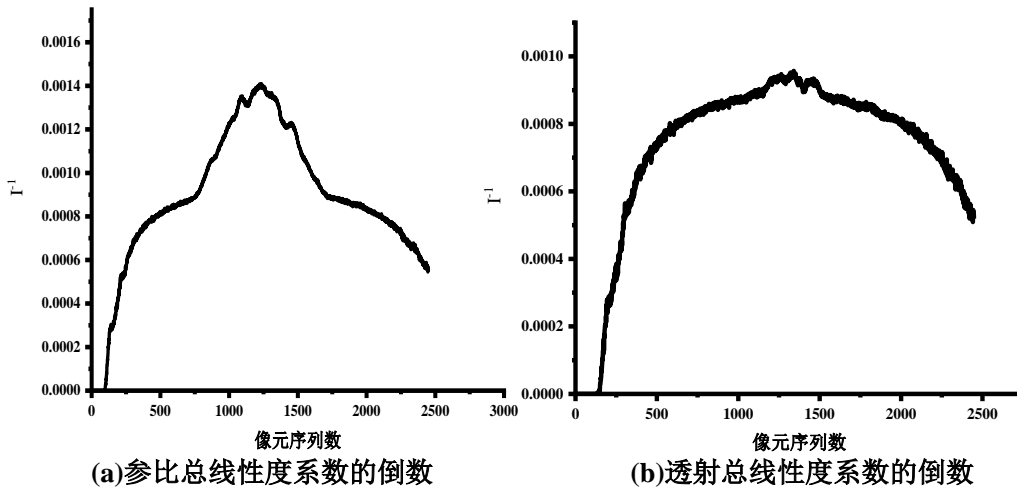


图 4.3 参比、透射总线性度系数的倒数。左侧为参比区域内总线性度系数，为参比区域内三段线性度系数之积的倒数。右侧为透射区域内总线性度系数，为透射区域内三段线性度系数之积的倒数。

其次是借助其他的光谱仪测量。本文采用了海洋光学 USB4000 来测量衰减片系数。因为该光谱仪为 16 位且出厂时已将灰度值标定成了光强值，最大光强值为 16000，能够满足衰减片 OD=3 这个数量级的光强减小，因此一次性测量就

能得到衰减片系数。图 4.4 (a)为参比光路衰减系数，图 4.4 (b)为透射光路衰减系数。从图中可以看到两者差距其实非常小。

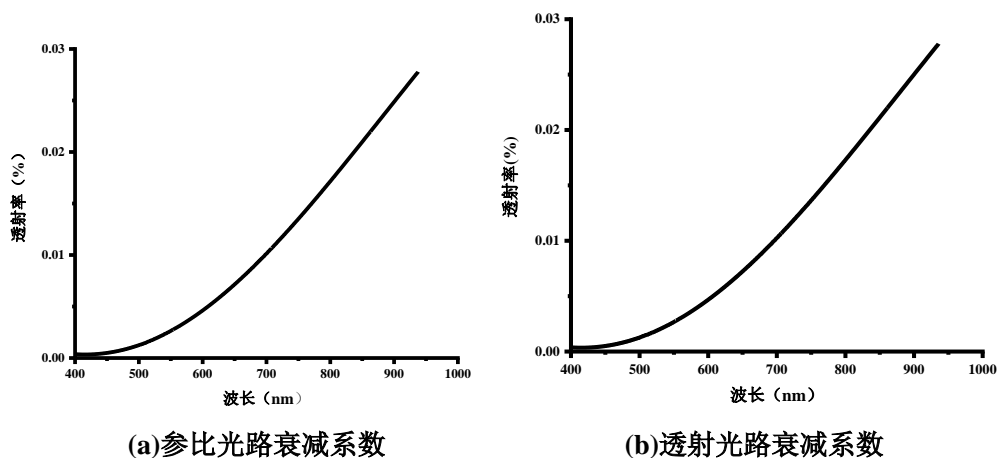


图 4.4 不同光路衰减片衰减系数

### 4.3 强度系数校准

#### 4.3.1 透射光路参比光路强度校准

当整个光谱测量系统中未放上样品时，参比光路和透射光路的光强理论上应该是一样的，但是由于两条光路的光线经过了不同的光学元件且参比光路与光路存在一定的光程差，与此同时还会有人为搭建系统带来的人为误差等多种因素会让参比光路和透射光路光强度不相同，于是需要对透射光路和参比光路进行强度校准，让没放上样品时两种不同信息的光强度相等。强度校准两种：内部光强校准和外部光强校准。内部光强校准即不引入外部光源，利用本光谱测量系统内部的透射光强和参比光强进行校准，而外部光强校准即引入外部光源，这里采用的是爱万提斯的强度标准灯（型号为 AvaLight-HAL-CAL-Mini），本系统的透射光强和参比光强都标定到与强度标准灯相同的强度。但是由于外部的强度灯已经购买多年，长时间未进行光强标定，目前的光谱曲线与理想的光谱曲线已经有较大的区别，所以用外部强度校准灯校准的方法误差较大，所以本次仪器将采用内部校准的方法来进行透射光路、参比光路的强度校准。

卤素光源开启一段时间后等光源曲线稳定下来后放上样品池和水。这里值得注意的是在测量参比强度和透射强度的过程中需要放上样品池和水，以去掉样品

池和水对系统的影响。然后保存此时的参比强度和透射强度，如图 4.5、图 4.6。此时的透射参比系数为透射强度除以参比强度，如图 4.7，为了减小实验测量以及人为误差，于是参比光路和透射光路的灰度值均采集五次然后再平均，得到数据如下图所示。

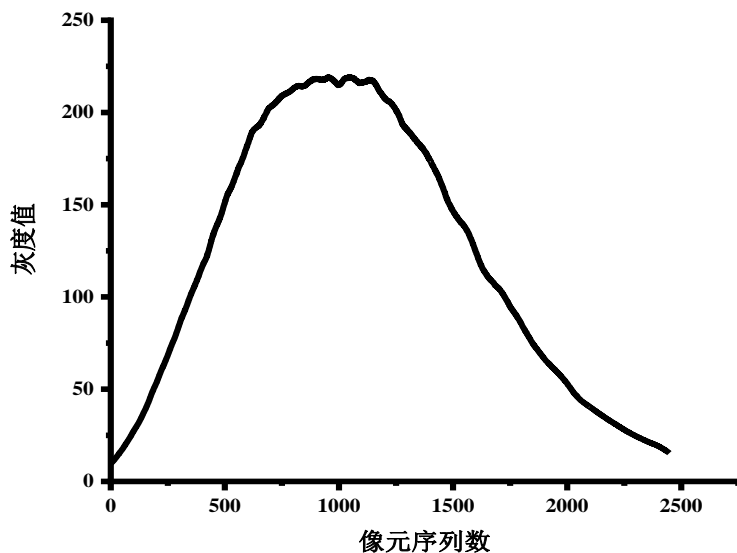


图 4.5 参比光路光源光谱图

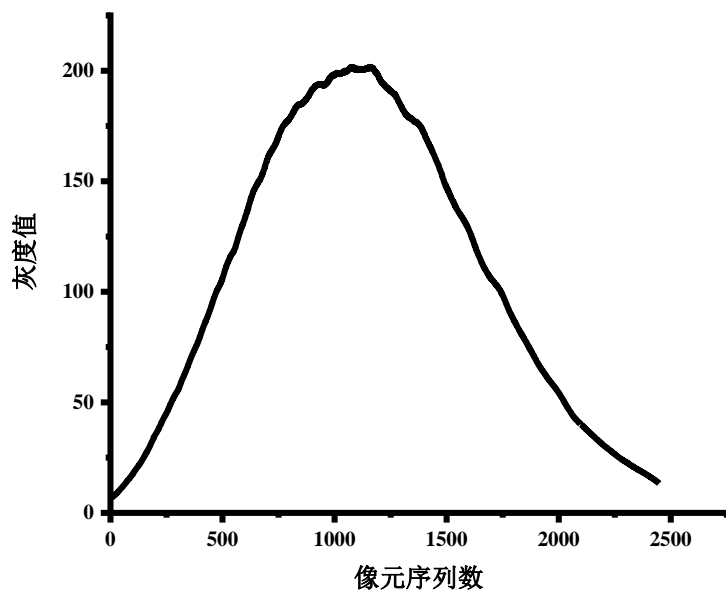


图 4.6 透射光路光源光谱图

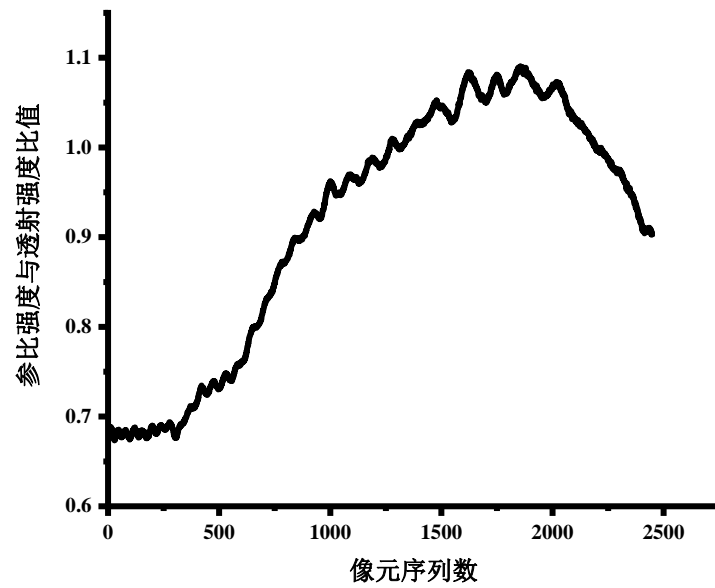


图 4.7 透射参比校正系数图

考虑到卤素光源的强度会有一些波动,所以也计算了五次实验所采集的参比强度和透射强度的标准差,如下图 4.8、图 4.9 所示,

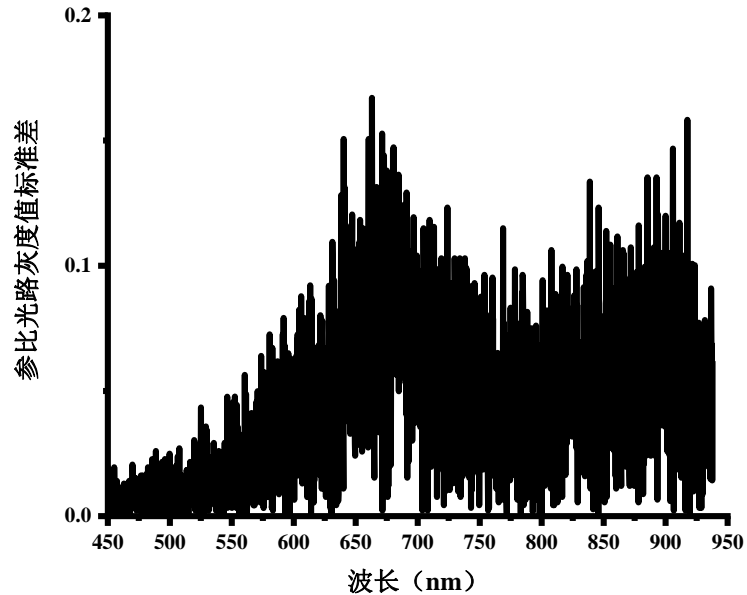


图 4.8 参比光路灰度值标准差图

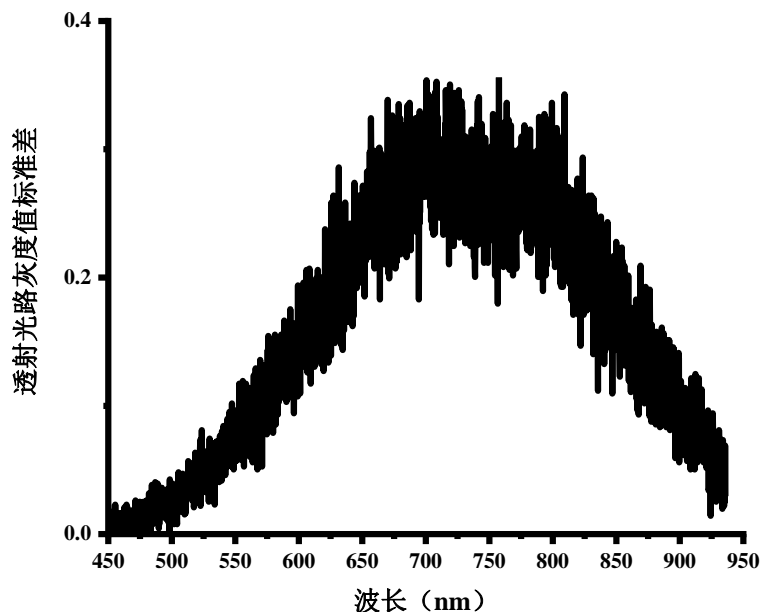


图 4.9 透射光路灰度标准差图

参比光路的强度偏差和透射光路的强度标准差均在 0.5 以下，对比相应光路的强度来说，强度波动较小，所以光源波动所带来的强度波动可以忽略不计。

为了验证参比光路和透射光路校准的校正系数可靠性，于是采用紫外吸收光谱图来进行表征。紫外吸收光谱图的吸光度的吸收峰位置所在波长往往是用来表征纳米粒子粒径的有效方法。用来对照的仪器是岛津公司的 UV-1780 紫外可见分光光度计，于是本文使用了种子生长合成方法合成了一些均匀的球状金纳米粒子，粒径分别为：15 nm、40 nm、50 nm。利用本仪器所测量得到的不同金纳米粒子消光曲线的吸收峰位置与不同金纳米粒子在岛津 UV-1780 紫外吸收光谱仪所测得消光曲线的吸收峰位置进行对比。如下图 4.10 所示。

本文将用本仪器所测出的结果与岛津 UV-1780 紫外吸收光谱测试结果对比。所使用了纳米粒子样品分别是 15 nm 金纳米粒子、40 nm 金纳米粒子和 50 nm 金纳米粒子，它们的吸收峰位置在 518 nm 和 532.5 nm、534.5 nm。不同粒径的金纳米粒子的吸收峰位置的误差均在 2 nm 以内，而且各个粒径的光谱曲线的展宽与商用仪器也基本一致，这表明了透射参比光路强度校准的有效性，而且结果也符合预定设计要求。

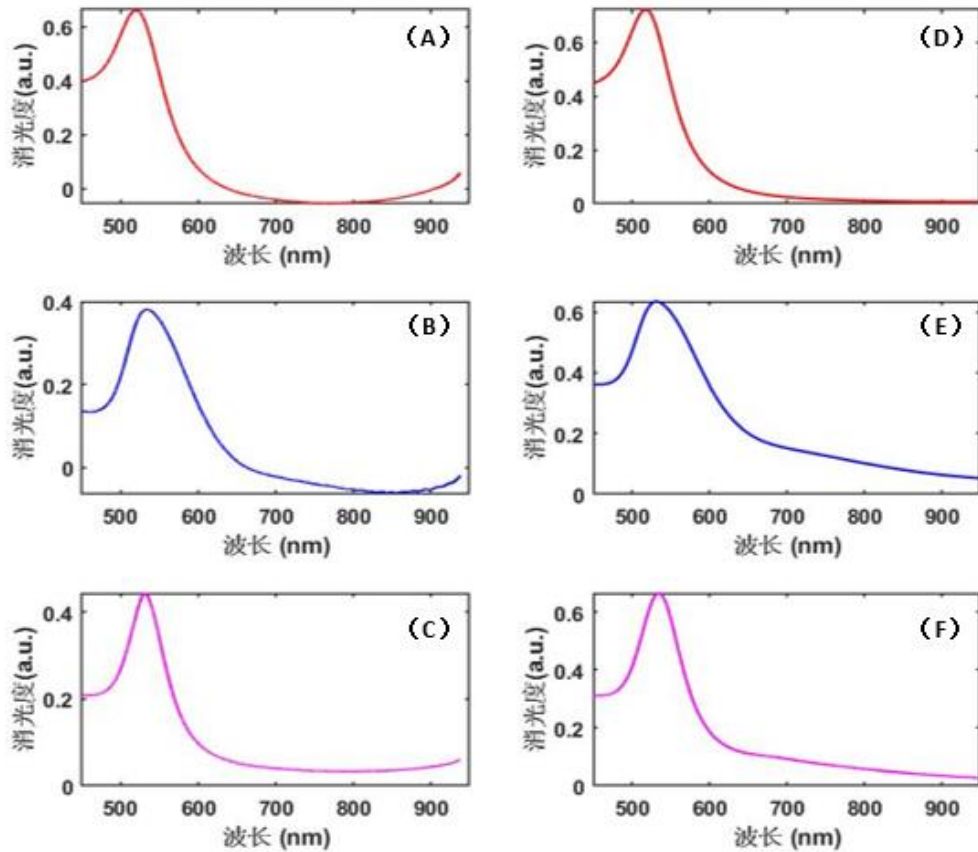


图 4.10 不同粒径的金纳米粒子的消光光谱：从上到下的金纳米粒子的粒径分别是 15 nm、40 nm、50 nm。左侧 A-C 为本仪器的测试结果，右侧 D-F 为商品化仪器 UV1780 的测试结果。

### 4.3.2 散射光路强度校准

前文曾经提到本文是通过在与入射光方向呈  $90^\circ$  方向收集到的散射光强  $I_{90^\circ S}$  与整个空间范围内的纳米粒子的总散射光  $I_S$  进行比值，从而得到散射光强系数  $K_S$ 。这样就可以用  $90^\circ$  收集光路通过一个散射光强系数来获得纳米粒子总的散射光。将计算得到的纳米粒子中的散射光代入之前的所推导的纳米粒子吸收散射分离公式，就能够计算出不同粒径的纳米粒子的吸收和散射的数值，至此便实现对纳米粒子的散射信号和吸收信号的分离。

校准散射光路的强度系数有以下三种方法：

第一种方法可以通过积分球把收集纳米粒子中所有空间范围的散射光，即总散射光。然后再测试与入射光线呈  $90^\circ$  方向的散射光强度，从而可以获得  $90^\circ$  方向上总散射强度的分量系数。理论上这种方法在可行，但在实际操作过程中会遇

到很多的问题。积分球多是金属材料制成的一个空心球，内表面通常会均匀的涂上硫酸钡或氧化镁这种能够进行漫反射的金属层，使得积分球内壁上的各个点能够均匀散射<sup>[81]</sup>。在结构上通常会开两个或多个小口来引入射光和用来检测散射光的光电探测器，而将石英样品池放入积分球，入射光和透射光都需开很大的孔。因此，积分球很难直接用于被测样品的散射光强收集，而且用积分球上所测试得到的与入射光成  $90^\circ$  方向上散射光强与实际本仪器所测试得到的与入射光成  $90^\circ$  方向上散射光强的收集效率的存在较大的差别，除了测试之外还需要再进行光强校正，这种方法不仅定制积分球价格昂贵而且进行光强校正花费时间长。

第二种方法可以通过对一种标准的样品进行测试。该标准样品在某些波长上有着固定且已知的吸收分量和散射分量。先测试标准样品的透射光  $I_T$  和其  $90^\circ$  的散射光  $I_{90^\circ S}$ 。如果在某一特定波长处样品的总吸收  $I_A$  和总散射  $I_S$  的关系如公式 (4.2)：

$$I_A = K_1 \times I_S \quad (4.2)$$

则原式可变为：

$$I_0 - I_T = I_A + I_S = (1 + K_1) \times I_S \quad (4.3)$$

又因为  $90^\circ$  收集到的散射光与总散射光有如下关系：

$$I_S = K_s \times I_{90^\circ S} \quad (4.4)$$

则上面的式子可以转变成公式 (4.5)：

$$I_0 - I_T = I_A + I_S = (1 + K_1) \times I_S = (1 + K_1) \times K_s \times I_{90^\circ S} \quad (4.5)$$

所以散射光强系数  $K_s$  就可以得到：

$$K_s = \frac{I_0 - I_T}{(1 + K_1) \times I_{90^\circ S}} \quad (4.6)$$

Link 课题组利用了 Mie 理论计算后发现 Au 纳米粒子在粒径为 88 nm 时的散射与吸收的值相等。如图 4.11 所示，在波长为 530 nm 的条件下 88 nm 的 Au 纳米粒子的吸收强度和散射强度是相同的<sup>[82]</sup>。于是便试图优化实验方法通过合成 88 nm 的 Au 纳米粒子来求解散射光强系数  $K_s$ ，同时可以通过多次测试不同浓度的 88 nm 金纳米粒子来减小测量误差，从而得到准确的散射光强系数  $K_s$ 。

当前各类文献所报道的能够用来合成均匀球形的金纳米粒子的方法主要有盐酸羟胺两步法<sup>[83]</sup>和 AA 双注射多步法合成<sup>[84]</sup>两种。但是利用这两种方法进行多次 88 nm Au 合成，在实验上合成的纳米粒子的粒径很难保证都在 88 nm，而

是在 88nm 附近有一定的分布。一方面在实验上难以合成全部粒径均为 88 nm 的球形 Au 纳米粒子；另一方面金纳米粒子的散射强度与纳米粒子的粒径的六次方成正比，所以金纳米粒子粒径的微小偏差会造成其散射强度有着非常大的变化，从而造成散射光强系数 $K_s$ 产生巨大偏差。

第三种方法可以利用在特定粒径的金纳米粒子在特定波长处没有吸收只有散射的特性进行测试，这样全空间范围内所有损失的光均为散射光而没有被纳米粒子的吸收光。

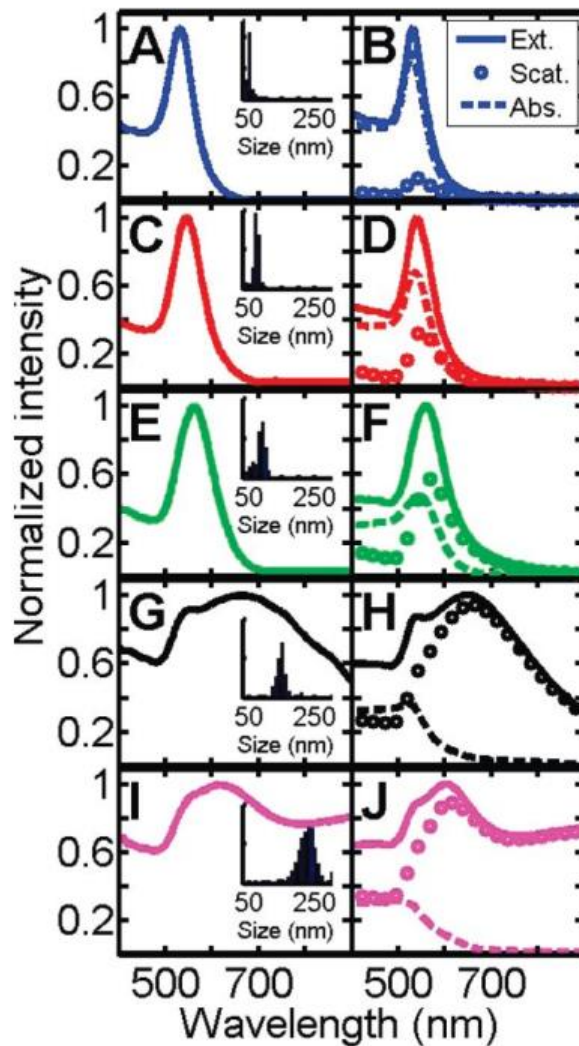


图 4.11 文献中的不同粒径的金纳米粒子的消光光谱（左栏）以及利用 Mie 理论计算得到的光谱（右栏）A、B: 51 nm; C、D: 76 nm; E、F: 88 nm; G、H: 155 nm; I、J: 237 nm。Mie 理论计算的谱图中实线为消光光谱，虚线为吸收光谱，圆圈点线为散射光谱<sup>[82]</sup>。



图 4.11 为 Link 课题组的工作, 该课题组已发现当 Au 纳米粒子的粒径大于 155 nm, 在波长 750 nm 以后均只有散射而没有吸收<sup>[82]</sup>。于是本文通过取采集五次波长在 750 nm 左右的总散射光和 90°收集到的散射强度平均值就可以计算出散射光强系数 $K_s$ 。

$$I_0 - I_T = I_S = K_s \times I_{90^\circ S} \quad (4.7)$$

因此散射光强系数 $K_s$ 就可以用以下式子得到:

$$K_s = \frac{I_0 - I_T}{I_{90^\circ S}} \quad (4.8)$$

根据公式 (4.8) 可知, 只需要测量得到参比强度、透射强度以及 90°散射光强值, 就能够通过公式得到散射光强系数 $K_s$ 。

由于第三种方法操作相对方便而且成本较低, 因此本文采用第三种方法利用 172 nm 左右的球形 Au 纳米粒子在波长 750 nm 以后均只有散射而没有吸收。将该性质用来本文散射光强系数 $K_s$ 的测定。相比之下由于利用 AA 双注射多步法合成的大粒径金纳米粒子粒径更好控制且粒径更加均匀, 于是本文利用了 AA 双注射多步法合成方法合成了粒径大约在 172 nm 左右的球形 Au 纳米粒子。

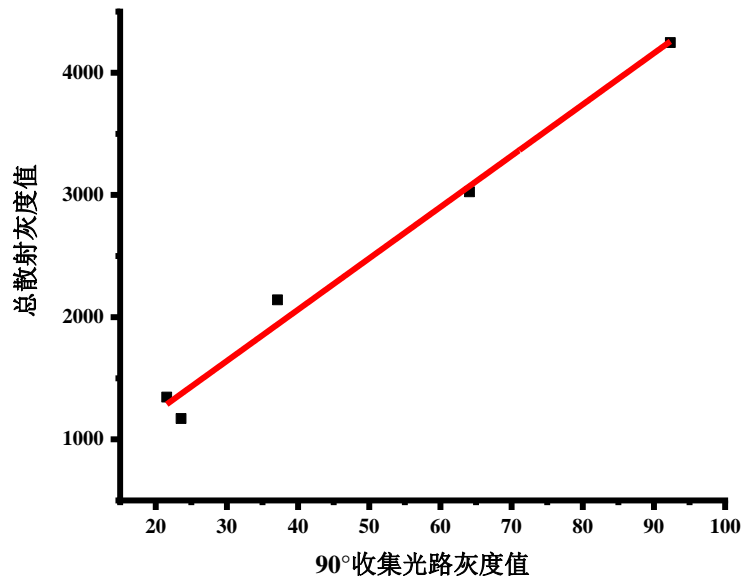


图 4.12 不同浓度下全部散射强度与 90° 收集的散射强度关系

实验中首先打开卤素光源, 然后测试激发光路上参比光和透射光的信号, 然后在激发光路代表参比信息的光学窗口片、代表透射信息的光学窗口片和收集光路中用来收集三种信息的双胶合透镜 2 之间放上衰减片, 然后再测试纳米粒子样品的散射的信号。为了减小实验和人为误差, 于是采取多次测量的方法, 先合成

一批粒径在 172 nm 的 Au 纳米粒子溶液，然后将该粒子溶液液释成不同的浓度再重复上述的实验。本文分别选取了不同稀释浓度下的 172 nm Au 纳米粒子在波长范围 770-780 nm 的参比光路与透射光路上信号的差值的平均值作为 Y 值，X 值则为 90°收集到的散射光强在波长范围 770-780 nm 的信号的平均值（参比光强、透射光强已归一化到与 90°收集到的散射光强度相同的测试条件）。如图 4.12 所示。线性拟合所有的散射光数据，能够获得该数据的相关系数  $R^2 = 0.992$  以及散射光强系数  $K_s = 41.8$ 。从图中的斜率可以得知散射光路上的信号比较弱，但是比起现有的仪器中的散射光收集效率，本仪器有着极大的提高。90°方向上所收集到的散射信号能占到该纳米粒子全空间范围内散射光信号的四十一分点八分之一。这就是测量样品散射光时利用了功率较强的卤素光源和较长的积分时间的结果。以至于在散射光路收集到的信号在保证分辨率的同时依然能够获得较好的信噪比。

#### 4.4 消光、散射、吸收曲线测试

本文利用了种子生长法合成了一些粒径较为均匀的 15-170 nm 的球状金纳米粒子<sup>[84]</sup>。15-172 nm 的消光、吸收、散射光谱，如图 4.13 所示，左侧 A-C 是本文仪器的测试结果，右侧 D-F 是理论计算的测试结果。

从结果来看，在 500-800 nm 波段范围，利用本文仪器所测量得到的散射吸收分离光谱，在吸收峰峰位置、峰宽以及吸收与散射各自所占分量上均与 DDA 理论计算出的结果相似。由于本仪器在小于 500 nm 以及大于 800 nm 的波长范围内的相机的量子效率和卤素光源的强度都比较低，同时因为衰减片系数在边缘位置的误差较大。造成小于 500 nm 波段范围本仪器的分离光谱与理论计算有一定的偏差。此外，因为在 800-900 nm 内存在 400-500 nm 的二级衍射能量，所以在该区域的实验结果与理论计算的结果有着较大偏差。不仅如此，受限与金纳米粒子合成的方法问题，这种方法所合成的球状 Au 纳米粒子的粒径无法保证完全为目标粒径，所合成粒子的粒径会存在一定的偏差，以至于在所难免的会使得目标样品所测量得到的消光、吸收、散射光谱得到的光谱峰宽与理论计算的结果相比会有一定的展宽。

不仅如此，从图可知，粒径为 15 nm 的金纳米粒子的散射非常弱，消光的曲线与吸收曲线非常接近。而随着粒径的逐渐变大，消光、散射、吸收的峰位置都

会红移。而且散射的占比越来越大。与之相反的是，吸收伴随着纳米粒子粒径的增大所占消光谱的比例越来越小，同时吸收峰散射峰和吸收峰的位置逐渐分开。值得注意的是金纳米粒子粒径的变大，金纳米粒子的散射的峰宽和吸收峰的峰宽变大了。通过本仪器测量所获得的散射、吸收分离光谱的谱峰位置以及随粒径变化的各种规律与理论计算的结果都能吻合，这也说明了本仪器的可靠性。在应用领域方面，吸收较多 15 nm 金纳米粒子更适合应用于药物释放、癌症治疗等对吸收特性要求更高的领域，而散射较强的 172 nm 金纳米粒子更适合应用在细胞成像、表面增强光谱学等对散射特性要求更高的领域。

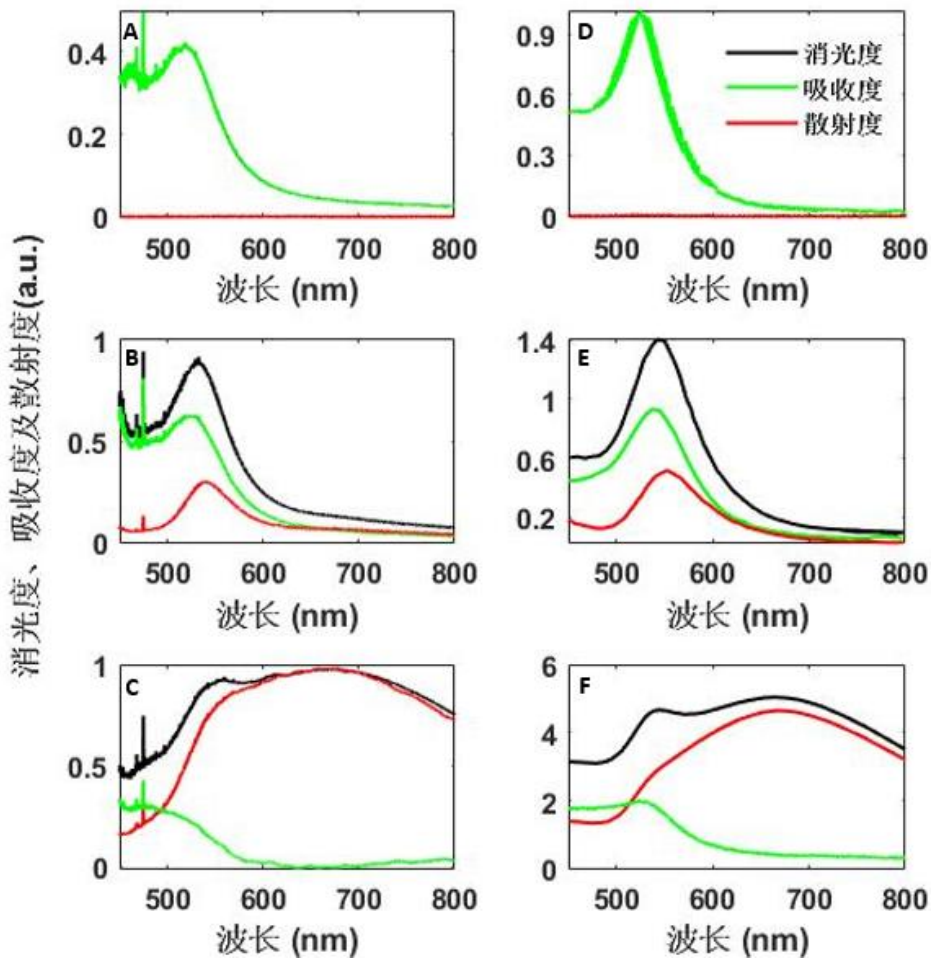


图 4.13 不同粒径的金纳米粒子的消光、散射、吸收曲线，左侧 A-C 是本仪器测得的实验结果，图中黑色代表消光、绿色代表吸收、红色代表散射，粒径分别为  $15\pm2$  nm、 $60\pm3$  nm、 $172\pm14$  nm。D-F 是 DDA 方法理论计算所得到的消光、散射、吸收曲线，其粒径分别为  $16.5\pm1.5$  nm、 $60\pm2$  nm、 $162\pm9$  nm。

## 4.5 本章小结

本章先利用汞氙灯的特征谱线进行波长校准将相机像元序列数转换为波长，然后对衰减片系数进行测量，其次对仪器的透射参比强度校准以及测量散射光强系数，最后测试了不同粒径的消光、散射、吸收曲线，并将不同粒径的曲线与理论计算进行对比，从实验上验证了本仪器的正确性。

## 第五章 光谱测量系统控制软件设计

### 5.1 光谱测量系统软件框架

本光谱测量系统中的控制软件对于整个光谱测量系统的功能实现至关重要,控制软件设计不仅是软件内部程序编程,而且还包括整个软件人机交互界面风格设计、软件功能测试、程序代码调试及其优化等内容,是通过用户体验并反馈使用心得从而不断改进控制软件操作方式和功能,是一个循序渐近、不断完善的过程<sup>[85]</sup>。

基于本软件系统的功能需求,采用了模块化的设计思路,首先对各个模块的功能需求进行细化分析,使各个部分的功能清晰明了,然后对各组成部分进行交互和集成。同时在遵循科学性、高效性、实用性以及稳定性的原则下进行系统控制软件系统的设计<sup>[86]</sup>。通过对本光谱测量系统的预定功能进行研究分析,可以明确本光谱测量系统功能主要包括三个区域信息的同时采集和显示、三个区域信息的波长校准功能、数据处理分析功能、系统参数设置功能,因此,为了实现功能将整个软件设计分为软件主页面、相机参数设置、波长校准参数设置、数据处理与分析设置四个子模块。

本文基于 LabVIEW 软件开发了分离纳米粒子吸收散射软件系统(ASSS),LabVIEW 作为一种程序开发环境。虽然类似于 C 的开发环境,但是其与其他计算机语言最大区别是:LabVIEW 软件是使用图形化语言(G 语言)编写程序,它是以框图的形式生成的程序,软件中程序框图内的节点数据流向将决定了程序框图中不同函数的执行先后顺序<sup>[87]</sup>。因此 LabVIEW 能够让编程过程变得更加简单便捷,更利于操作人员的开发与利用。除此之外,该软件还提供大量软件集成工具、内外部运行库,能够非常方便的与第三方软件的设计和仿真进行连接,还有强大的数据分析、处理模块库以及众多不同专业的工具包<sup>[88]</sup>。正是因为 LabVIEW 有如此多的优点,所以本文在光谱测量系统控制软件上选择了 LabVIEW 软件,本文的光谱测量系统的最终目标是要实现三条光路光信号的采集及处理并展示出消光、吸收、散射曲线,让用户能够一目了然的知道所测纳米粒子样品的吸收、散射情况,并根据纳米粒子不同的性质应用与不同的领域,提高纳米粒子的利用率的同时也节约了实验人员的时间,提高了实验人员的工作效率。既要采集并记录不同区域的光谱数据,通过之前推导出的相应光谱数据处理算法,从而生成消光、散射、吸收三种信息的光谱曲线。目前大多数光谱仪中的使用的光电转化器所采用的都是线阵相机,那么它们的软件就只能提取一行的像素强度,而本文光谱测量系统所采用的是面阵相机,相机程序中需要提取面阵相机中指定的三个区域内的灰度值并将其转化成光谱曲

线，同时为了实现波长和相机像元序列数的转换、方便指导仪器的搭建还需要进行相机参数的设置。除了系统硬件的控制之外，系统的数据的保存以及保存的格式，也是后续对数据进行处理分析或者加工至关重要的部分，它直接关乎于用户的工作效率。

通过对光谱测量系统的全面分析，设计出的分离纳米粒子吸收散射的可见光分光光谱仪软件系统的软件框架如下图 5.1 所示。软件系统是为了人们更好的操作设备而产生的，首先根据预定功能进行分析进行知道该软件的要实现的功能，该控制软件最为重要的就是要实现面阵相机靶平面上不同区域位置的光信号的提取，然后根据纳米粒子散射吸收分离的原理进行运算得到消光、散射、吸收三条不同信息的曲线，其次就是要对信息的展示和保存，最后因为之前提到过，相机的像元无法自动转换成为波长，所以在软件中也要集成像元序列数转换成波长的算法。

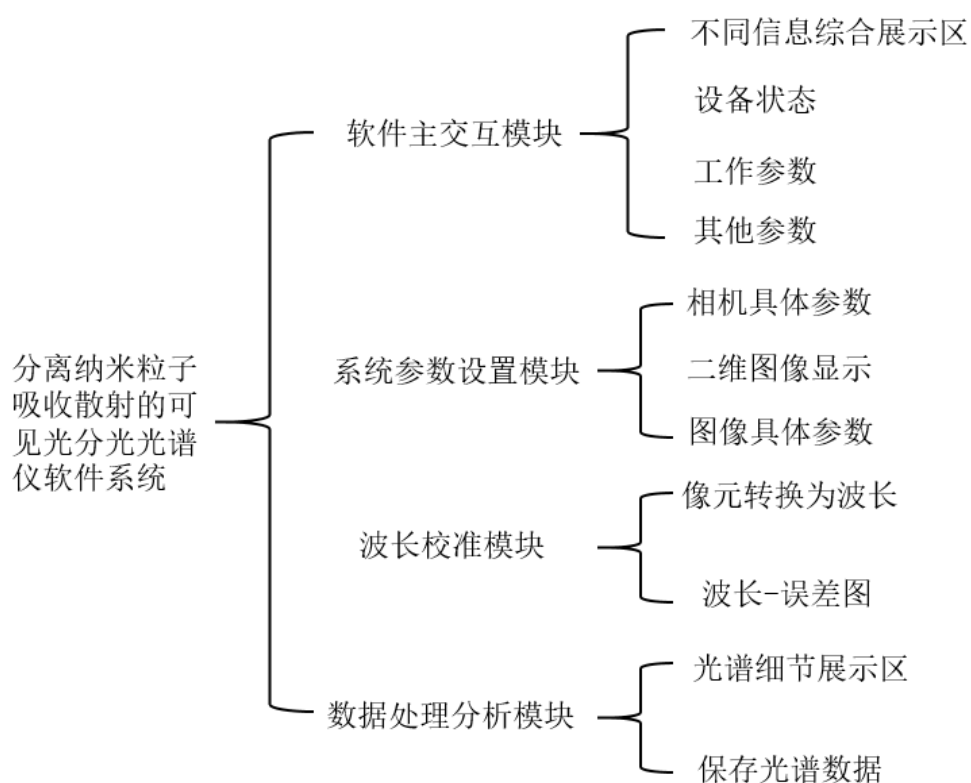


图 5.1 系统的软件框架图

## 5.2 软件主交互模块

人机界面设计旨在提高用户体验、简化信息交互和提高系统的使用效率。通过把人类与机器交互的不同方式紧密结合起来，改善用户体验，减少用户的负担，从而提高系统的可用性和可用性。目前已有非常多不同类型的人机交互界面，让操作界面更加科学

化、多样化、智能化成为设计人员思考重点。良好的人机交互界面基本上都具有操作方便、学习简单的特点，在界面显示时能够清楚、简洁，整体内容不能太过复杂，界面内容的格式、大小，字体需要科学化安排，以此提高用户的使用舒适度<sup>[92]</sup>。

设计之前首先要确定要实现预定功能所需要的 VI（功能模块）、分析包、控件，明确相机功能参数，在控制相机方面主要有相机端口、曝光时间等参数。其次将每个图形化的控件都赋予相应触发事件。最后将设备开启通讯端口等打开即可连接并实现信息交流。现阶段因为时间和光谱测量系统硬件设备等限制，对系统控制软件进行了模块化设计，但每一个单独模块均具有升级开发能力，后续开发人员需要在初级版本 1.0 版本调试没有问题的情况下，可以继续开发 2.0 版本。实现更多的功能或者引入其他的算法。

软件主交互模块的操作流程图如图 5.2 所示。该模块将是用户将会花费时间最长的界面，所以需要在实现展示预定的消光、吸收、散射信息的曲线的前提下，将重要的参数放到软件主交互模块，合理安排控件位置，这样既能够提高系统的使用效率、简化信息交互的过程又能够提高用户体验。

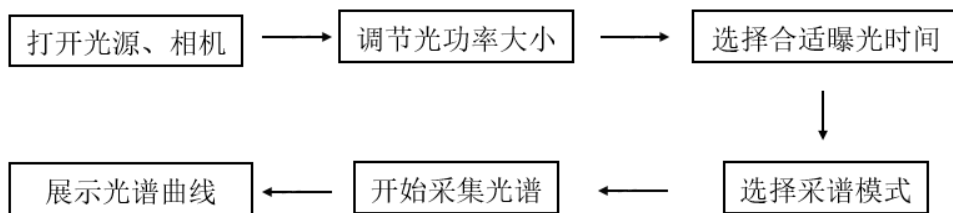


图 5.2 软件主交互模块流程图

软件主交互模块分为四部分：光谱展示区、设备状态显示栏、工作参数设置栏以及其他参数栏。光谱展示区可以将消光、吸收、散射曲线用不同的颜色展示在用户面前，能够清晰的知道纳米粒子的吸收散射各自比例，从而应用到不同的领域。界面的左上角还放置了光谱参数设置栏，可以对光谱曲线进行放大、缩小、拉伸、区域选择方面；因为用软件程序去控制光谱仪中的相机，没有一个反馈能够显示硬件在被调用或者打开，于是在软件的主界面上设置了设备状态栏，以便操作人员能够了解设备的开启状态，提醒用户目前是否正在与硬件设备进行交互，能够简单直观地显示程序的进程；为了保证人机界面能够沟通交流，更好、更方便的实现控制功能，于是将部分较为重要的相机参数设置和光谱采集的工作参数放到了软件的主界面，此栏中主要有相机端口的选择、曝光时间、采集等待时间、采集模式、连续采集的次数、不同区域的提取行数等，值得注

意的是在采集模式下可以选择单点采集、连续采集、间隔采集、循环采集等多种模式，可以根据不同的应用需求和样品选取不同的采集模式，不同区域的提取行数可以根据不同光路的光信号打在相机靶平面的不同区域进行修改，能够通过修改该参数让各个区域的效果达到最佳，在下面还设置了消光、散射、吸收信息和相对应的能量信息的转换按钮，能查看不同的曲线同时也方便进一步的检查故障以及维修。效果图如图 5.3 所示。

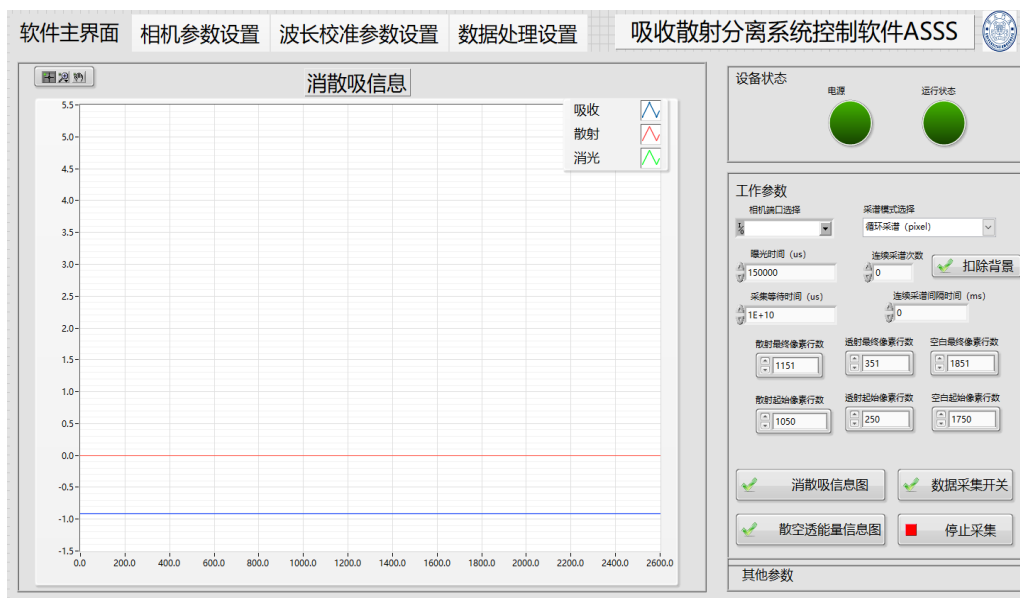


图 5.3 软件主交互模块界面

### 5.3 系统参数设置模块

第二个模块是相机参数设置界面，操作流程如图 5.4 所示。在这个界面可以根据相机特性参数的不同索引获得本相机不同的特性，例如相机的二维图像、靶平面的尺寸、位数、图像类型等。为了方便搭建仪器能够有一个直观的画面，于是调用出来相机的二维图像，在这里可以看到氖灯、光源光谱二维图像，能够更好指导仪器的搭建，节省仪器搭建的时间。在图像框的下方还调用出了相机伽马系数、灰度值、灰度图、对比度等参数，因为如果相机的伽马系数、对比度会自动根据环境亮度变化进行调整，那么实验过程中的每次条件的改变都会带来大量的系统误差，所以必须要保证相机的伽马系数、灰度值等系统参数在实验过程中不能改变。于是本文将这些参数调出并设置为固定值。不仅如此，还设置出来了灰度图的相关参数，因为在图像展示的过程中，有时候很难通过肉眼分辨灰度值的变化，所以在灰度统计图的旁边也设置了灰度图细节参数，包括最大最小的灰度值、内部宽度、平均灰度值等参数。系统参数设置模块界面如图 5.5 所示。



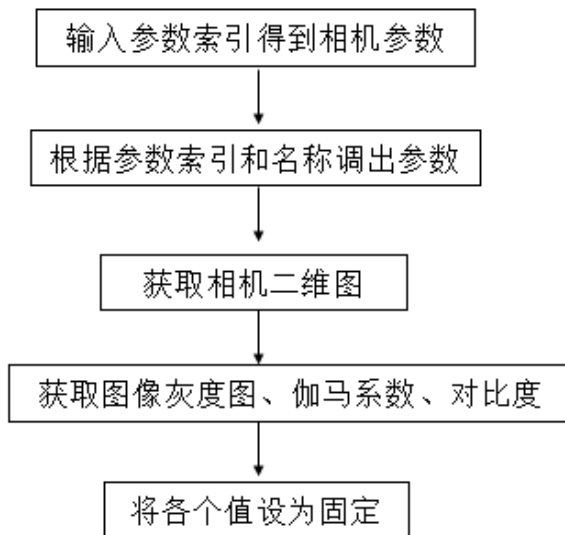


图 5.4 系统参数设置模块流程图

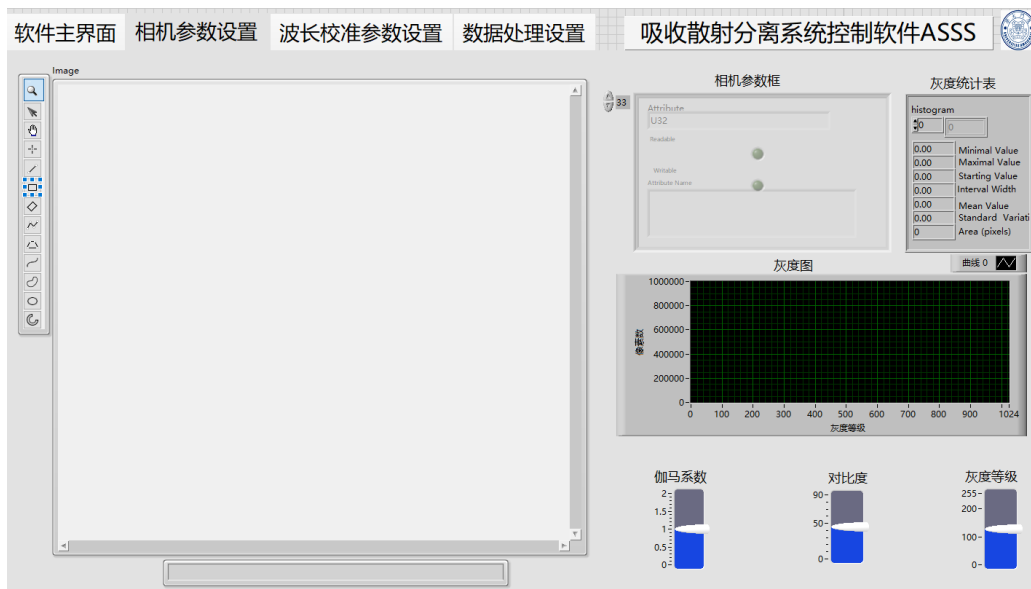


图 5.5 系统参数设置模块界面

## 5.4 波长校准模块

第三个模块是波长校准模块，该模块的主要功能就是将像元序列数转换为波长。这个模块的流程图 5.6 如图所示。这个界面中有用于波长校准的测试参数和固定参数。因为前文提到过，相机靶平面上的像元数无法自动转换成波长，所以需要将波长和像元序列数进行公式转换。测试参数主要可以分为几个子模块：第一个为像元序列数转换波长公式中所需参数，例如入射角、衍射角等；第二个是已知像元序列数对应波长模块，这是因为波长校准是利用已知原子特征谱线的光源去进行测量；第三个模块是波长误差以及拟合后波长误差曲线对比图，这是因为用已知的像元序列数求出波长后跟理想的谱

线波长会有所偏差,于是采用了多项式拟合来补偿波长偏差,同时也能计算出波长在拟合前后的平均偏差,原来的波长偏差和多项式拟合后的偏差可以通过这个模块可视化,更加方便用户的使用;第三个子模块是已知波长求相应的像元序列数,能够知道理想波长应该存在的理想像元序列数值,可以通过调整仪器硬件的相对位置和旋转角度来接近理想情况,这个子模块可以指导仪器搭建和测试。固定参数有散射区域、参比区域、透射区域的不同入射角、衍射角、不同波长对应像元序列数,这些参数均通过测试参数模块测试后得到,固定以后在实验中就可长期不用修改。交互界面如图 5.7 所示。

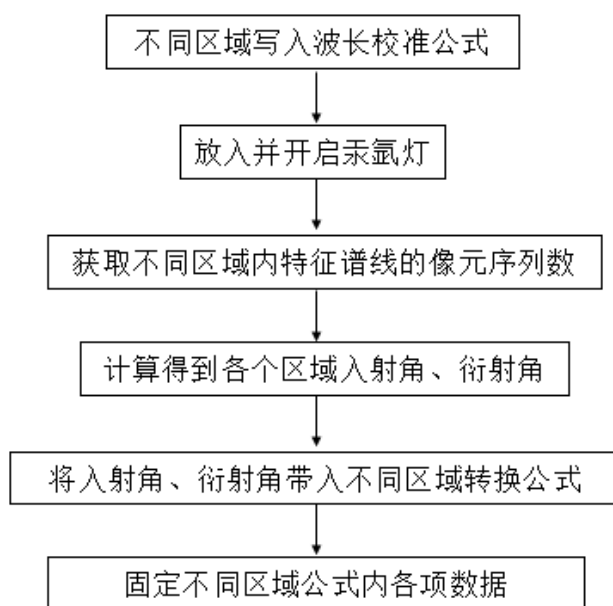


图 5.6 波长校准模块流程图

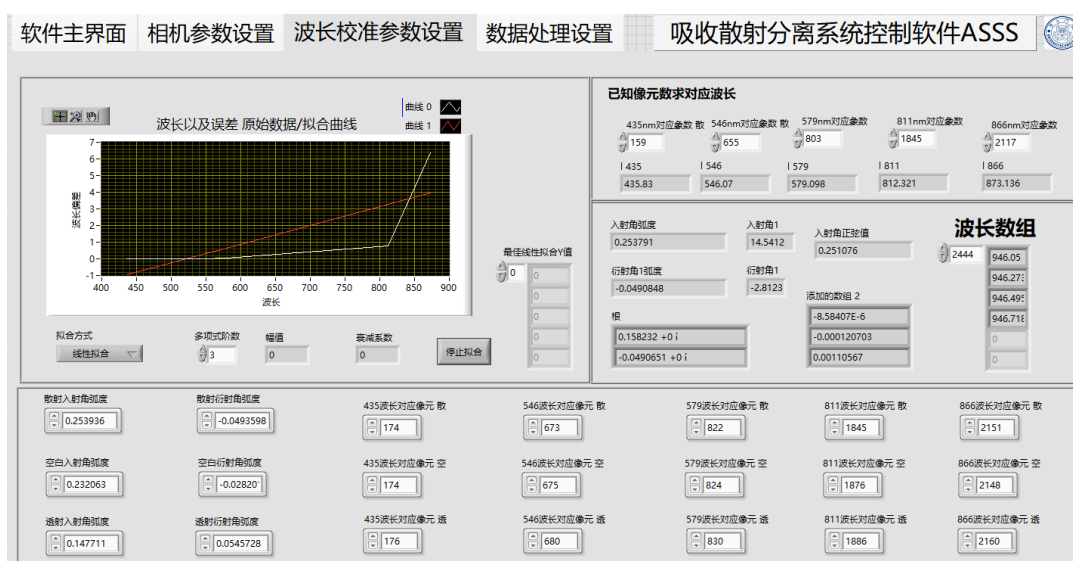


图 5.7 波长校准参数界面

## 5.5 数据处理与分析模块

第四个模块是数据处理分析模块，本模块主要有两个功能：第一，三个区域信息的同时采集与计算。即二维信号转化为一维信号和确定像元累加的行数，一方面，行数太少，会导致信号强度太低。另一方面行数也不能太多，这会导致背景强度的上升。第二是对具体曲线数据进行展示及保存。

本仪器所需要得到的光谱曲线是一维信号但是每一个相机靶平面区域在采集数据的时候只能得到一个二维信号。因为本光谱测量系统所采用的探测器是面阵相机，与线阵相机不同的是，面阵相机的相机靶平面面积更大，能够接受更大面积的光信号<sup>[89]</sup>。经过前期的光谱测量系统设计，三条不同的光路信号会达到面阵相机三个不同靶平面区域的像元上。每一个相机靶平面区域在采集数据的时候都能得到一个二维信号，本仪器所需要得到的光谱曲线是一维信号。而光谱曲线主要有两个重要的因素：波长和强度<sup>[90]</sup>。而其中谱图的横坐标为波长，表示光谱展开的方向，在设计之初光谱测量系统中的各种参数就已经确定，安装以后就不用再进行重新调整，波长范围也就不会被改变。纵坐标则为狭缝在相机上的成像所采集到的光强度，在采集数据时光信号沿纵坐标方向的强度能量分布往往只集中于像元的部分行数。因此为了得到一维的光谱曲线，必须先将相机的二维信号通过数据处理转换成一维数据。

有效的数据处理有三种方法：第一种是直接累加法，利用相机像元数据在指定区域内的行或者列进行累加求和，虽然在一定程序上增加了有效信号的强度，背景强度因为线性累加也与之提高了。第二种方法是对光信号累加求平均，累加的时候有效信号比无效信号增加的更多，然后平均一定程度上能增加信噪比。因此这种方法既能有效的提高有效信号的光强度又能减小背景强度增加的影响。第三种方法是利用光谱的自适应处理方法，这种方法需要通过对相机像元强度数据选取阈值对光谱强度进行分割，只有在光强度值大于阈值时才会认定为是有效信号，以此来筛选出有效信号，之后再同样按行对信号进行累加，而不是对非有效的背景信号先扣除暗电流之后再进行累加，这样可以的好处是能够保证基线控制在一定的范围而有效信号却得到了加强<sup>[90]</sup>。但是该方法存在一定的缺陷，例如阈值的选取，选取的阈值过大会使无效的信号没有被扣除，值选取的过小又会将有效信号扣除，以及不同样品或者不同样品的不同浓度的差异带来的强度差异导致有效信号很少或者直接被扣除。为了保证不同光路的光信号强度同时减小背景带来的干扰，因此本系统的光谱采用累加求平均的方式进行光谱强度的处理。

因此，本模块在初期开发系统时被频繁使用，旨在用来将二维信号转换成一维信号。

即确定不同区域内像素灰度值的累加行数，确定好以后就固定不动，放入软件主交互界面。初期操作流程如图 5.8 所示。除了内部程序编写，在这个模块还为用户展示了分开的不同曲线信息。若出现错误曲线，更方便用户查看错误。主要包括在相机上直接测量得到的参比强度曲线、透射强度曲线、散射强度曲线，也有通过纳米粒子散射吸收分离原理所计算得到的消光、吸收、散射曲线。同样在曲线上方设置了曲线操作工具箱，可以对曲线进行放大、缩小以及选定区域等操作，能够更好符合用户的不同需求。在数据储存方面，能够根据用户不同需求既可以保存二维图像，也可以保存成为一维格式，例如 excel、txt 等。多形式的数据保存格式也更方便后续算法进行处理。界面如图 5.9 所示，

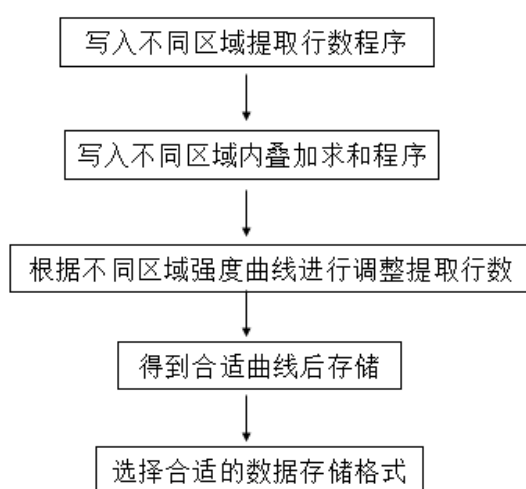


图 5.8 数据处理与分析模块流程图

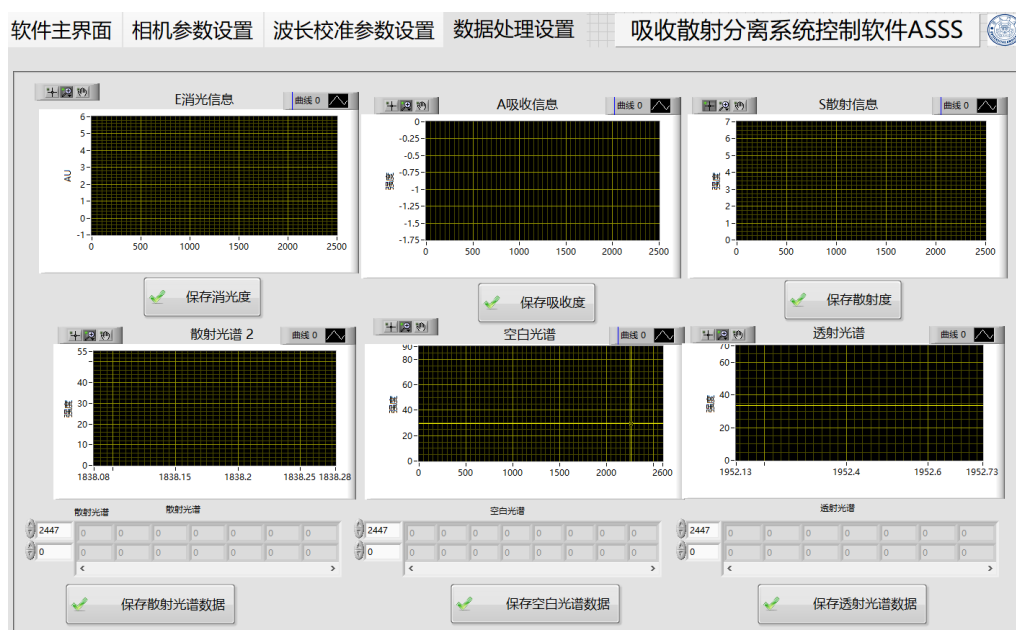


图 5.9 数据处理与分析模块界面图

## 5.6 本章小结

本章首先通过分析分离纳米粒子吸收散射的可见光分光光谱仪光谱测量系统的功能，对光谱测量系统整体的操作步骤和控制软件的框架进行了设计。本仪器控制软件界面主要分为四个子模块，包括软件主交互模块、系统参数设置模块、波长校准模块、数据处理分析模块。通过波长校准模块能够将像元序列数转换成波长，能够实现了三条光路在不同靶平面区域内的波长校准。不同区域内的光谱被采集后可以在数据处理界面被单独展示出来，不同的光谱数据可以保存成为不同格式的文件，方便后续处理，同时在相机参数设置界面可以看到二维图像，为仪器搭建提供了可视化的参考来源，最后将采集到的不同区域的光谱通过分离纳米粒子散射吸收原理公式计算出消光、散射、吸收信息并展示在软件的主页面，还将操作频繁以及重要的相机参数放入软件主交互模块，从而实现方便且准确高效的软件操作，提高工作效率，提升用户体验。



## 第六章 总结与展望

### 6.1 总结

针对纳米粒子的等离激元效应带来的光散射和光吸收的增强,本文对分离纳米粒子吸收散射的可见光分光光谱仪系统进行了设计和研制探索。通过对分离纳米粒子的原理推导、光谱测量系统光路设计及硬件选型、光谱测量系统仿真及系统光路的搭建、光谱测量系统的控制软件开发和光谱测量系统校准和测试等方面进行了探索。本文的研究和应用对于纳米粒子光学性质的检测和具有重要意义,为纳米粒子在各个领域中的应用提供了技术支持和创新思路。同时,本文的研究也为光谱测量系统的设计和优化提供了参考和借鉴。在未来的研究和应用中,可以进一步深入挖掘纳米粒子的应用潜力,探索更多的实际应用场景。

#### (1) 根据分离纳米粒子的原理进行光路设计及元件选型

从朗伯-比尔定律出发,体系中只有吸收和体系中只有散射两种情况下推导出的纳米粒子吸收散射分离公式。可知光路设计获取到散射光、参比光、透射光就能够分离成功,根据这个目标,设计了基于面阵相机的光路,为了光路系统的小型化和集成化,参比光路、散射光路、透射光路的信号的收集集成到一条收集光路,减少了光路以及光学元器件的数量,也减小了仪器的尺寸。最后根据光路设计要求,选取了相应的硬件设备。

#### (2) 光谱测量系统仿真及系统光路的搭建

根据所设计的光路,将其在光学仿真系统中在仿真中优化了系统参数,然后根据优化后的光路参数结合硬件尺寸,成功搭建了一套简单便捷的开放式分离纳米粒子吸收散射可见光分光光谱仪。

#### (3) 光谱测量系统的控制软件开发

分析了实际应用的功能需求以及面阵相机的特点,通过 labview 软件开发设计了良好的人机交互界面,主要包括软件主页面、相机参数设置、波长校准、数据处理等模块,既能够实现面阵相机不同区域的光强读取和展示,又能够完成波长校准、数据处理等功能。通过软件的设计与开发,可以对光谱测量系统进行参数控制和数据处理,让后续的实验与应用更便捷和高效。

#### (4) 光谱测量系统校准与测试

在软硬件系统均完成后,需要利用汞氙灯波长校准,以保证波长的准确性。其次因为参比光路和透射光路的光程不同以及经过的光学元件的数量不同,需要对它们强度进行校正。更重要的是散射光路的强度校准,本文是利用  $90^\circ$  收集光路的散射光采用一个散射光强系数校准散射光强。最后利用合成的纳米粒子在本仪器所测得曲线与理论计算结果进行对比验证,结果符合预定设计的要求。

本文创新之处在于针对分离纳米粒子散射吸收的需求,设计了相应的小型化集成化光路系统,再结合面阵相机靶平面大的优点,以至于能够同时测量纳米粒子的消光、吸收、散射曲线,能够节约实验人员的时间的同时能更好的发挥不同纳米粒子的性能。并能将其应用到更多的研究领域。

## 6.2 展望

虽然本文研制的光谱测量系统成功地实现了对纳米粒子光学特性的测量,但在实际应用中仍存在一些不足之处。本文从以下几个方面进行展望:

(1) 提高光谱测量系统的分辨率。首先,优化光路设计,未来可以进一步优化光路中硬件的选型和相对距离,例如、更换更大密度的光栅,增加聚焦透镜的焦距,更换靶平面更宽的相机以及增加二级衍射片等,从多个方面同时增加系统的分辨率和稳定性。其次,更换高质量的硬件,例如光源波动小的大功率光源,相机暗噪声较小的相机以及不同波长处衰减系数相同的衰减片等。基于以上操作,便可以对系统的分辨率进一步提高。

(2) 增加光谱测量系统的稳定性和便携性。可以设计一体化安装盒,设计一些光陷阱和零件的固定安装座,既减少信号损失和噪声引入,又能够减小各个零件的自由度,从而增加系统稳定性和便携性。

(3) 增加不同性质的纳米粒子实际领域的实验。未来还可以利用面向实际应用的综合性实验来进一步验证本文研究结果的实用性以及应用前景。



## 参考文献

- [1] Stankic S , Suman S , Haque F , et al. Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2016, 14(1).
- [2] 沈星灿, 何锡文, 梁宏. 纳米粒子特性与生物分析[J]. 分析化学, 2003, 31(7):6.
- [3] Shah M , Badwaik V D , Dakshinamurthy R . Biological applications of gold nanoparticles.[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2014, 14(1):344-362.
- [4] 任斌, 刘必聚, 郑晓姗,等. 等离激元增强拉曼光谱在分析中的应用[C]// 中国化学会第 29 届学术年会. 2014.
- [5] Willets K A , Duynes R . Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing - Annual Review of Physical Chemistry, 58(1):267[J]. Annual Review of Physical Chemistry.光热应用: Huang X , Tang S , Liu B , et al. Enhancing the Photothermal Stability of Plasmonic Metal Nanoplates by a Core-Shell Architecture[J]. Advanced Materials, 2011, 23(30):3420-3425.
- [6] Wang Z , Chen Z , Liu Z , et al. A multi-stimuli responsive gold nanocage–hyaluronic platform for targeted photothermal and chemotherapy[J]. Biomaterials, 2014, 35(36):9678-9688.
- [7] Ahmad B , Hafeez N , Bashir S , et al. Phytofabricated gold nanoparticles and their biomedical applications[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2017, 89:414-425.
- [8] Yang K , Zhao S , Li B , et al. Low temperature photothermal therapy: Advances and perspectives[J]. Coordination chemistry reviews, 2022(Mar.):454.
- [9] Liu N , Wu L , Zuo W . pH/Thermal-Sensitive Nanoplatfrom Capable of On-Demand Specific Release to Potentiate Drug Delivery and Combinational Hyperthermia/Chemo/Chemodynamic Therapy[J]. ACS applied materials & interfaces, 2022(26):14.
- [10] Park B , Park S , Kim J , et al. Listening to drug delivery and responses via photoacoustic imaging[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2022, 184:114235-.
- [11] Sun J , Meng J W , Tang S J , et al. An encapsulated optical microsphere sensor for ultrasound detection and photoacoustic imaging[J]. 中国科学, 2022(002):065.
- [12] Luigi L S , Lucio V . Electromagnetic Nanoparticles for Sensing and Medical Diagnostic Applications[J]. Materials, 2018, 11(4):603.
- [13] Sarkar A K , Kalita D , Baruah S . Nanomaterials for aquatic contamination sensing and remediation[J]. Aquanotechnology, 2021.
- [14] Aragay G , Pino F , Merkoi A . Nanomaterials for Sensing and Destroying Pesticides[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(10):5317-5338.
- [15] Alivisatos, Paul. The use of nanocrystals in biological detection[J]. Nature Biotechnology, 2004, 22(1):47-52.
- [16] Sokolov K , Follen M , Aaron J , et al. Real-time vital optical imaging of precancer using anti-

- epidermal growth factor receptor antibodies conjugated to gold nanoparticles[J]. Cancer research, 2003, 63(9):1999-2004.
- [17] Larginho M , Baptista P V . Gold and silver nanoparticles for clinical diagnostics — From genomics to proteomics[J]. Journal of Proteomics, 2012, 75(10):2811-2823.
- [18] Rosi N , Mirkin C . Nanostructures in biodiagnostics.[J]. Chemical reviews, 2005, 105(4):1547-62.
- [19] Mukherjee S , Libisch F , Large N , et al. Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H<sub>2</sub> on Au[J]. Nano Letters, 2013, 13(1):240-247.
- [20] Jiang X , Huang J , Bi Z , et al. Plasmonic Active 'Hot Spots'-Confined Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with High Selectivity for CH<sub>4</sub> Production[J]. Advanced Materials, 2022(14):34.
- [21] Knight M W , Sobhani H , Nordlander P , et al. Photodetection with Active Optical Antennas[J]. Science, 2011, 332(6030):p.702-704.
- [22] Dishing S K , Li J , Meng F , et al. Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor.[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(36):15033-15041.
- [23] Langer J , Novikov S M , LM Liz-Marzán. Sensing using plasmonic nanostructures and nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2015, 26(32):322001.
- [24] Tian Z Q , Ren B , Wu D Y . Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures: J[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(37):9463-9483.
- [25] Agrawal N , Hasse J C , Janik M J , et al. ATR-SEIRAS Investigation of the Electro-oxidation Mechanism of Biomass-Derived C<sub>5</sub>Furanics on Platinum Electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(16):7054-7065.
- [26] Aslan K , Gryczynski I , Malicka J , et al. Metal-enhanced fluorescence: an emerging tool in biotechnology[J]. Curr Opin Biotechnol, 2005, 16(1):55-62.
- [27] 刘必聚, 王翔, 任斌. 金属纳米粒子的吸收散射分离及其与 SERS 的关联[C]// 第十六届全国光散射学术会议.
- [28] Liu L , Mishchenko M I . Modeling study of scattering and absorption properties of tar-ball aggregates[J]. Applied Optics, 2019, 58(31):8648.
- [29] C.F. Bohren, D.R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles [M]. Wiley Interscience: New York. 1983
- [30] Reyna A S , CB De Araújo. High-order optical nonlinearities in plasmonic nanocomposites—a review[J]. Advances in Optics & Photonics, 2017, 9(4).
- [31] Novotny L , Bian R , Xie X . Theory of Nanometric Optical Tweezers[J]. Phys.rev.lett, 1997, 79(4):645-648.
- [32] Gerspach M A , Mojarad N , Sharma D , et al. Nanofluidic lab-on-a-chip trapping devices for screening electrostatics in concentration gradients[J]. Microelectronic Engineering, 2017, 175(MAY):17-22.
- [33] Draine B T , Flatau P J . Discrete-dipole approximation for scattering calculations[J]. Journal of the Optical Society of America A, 1994, 11

- [34] Bian R X , Dunn R C , Xie X S , et al. Single Molecule Emission Characteristics in Near-Field Microscopy[J]. Physical Review Letters, 1996, 75(26):4772-4775.
- [35] Collings P J , Gibbs E J , Starr T E , et al. Resonance light scattering and its application in determining the size, shape, and aggregation number for supramolecular assemblies of chromophores[J]. J.phys.chem.b, 1999, 103(40):8474-8481.
- [36] N. Micali, F. Mallamace, M. Castriciano, A. Romeo, L.M. Scolaro. Separation of Scattering and Absorption Contributions in Uv/Visible Spectra of Resonant Systems [J]. Analytical Chemistry. 2001, 73 (20): 4958-4963
- [37] Nallathamby P D , Huang T , Xu X . Design and characterization of optical nanorulers of single nanoparticles using optical microscopy and spectroscopy[J]. Nanoscale, 2010, 2(9):1715-1722.
- [38] Hartland, Gregory V . Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures.[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(6):3858-87.
- [39] 陈圣杰. 紫外可见分光光度计[J]. 中国药业, 2022, 31(5):3.
- [40] Liu B J , Lin K , Hu S , et al. Extraction of Absorption and Scattering Contribution of Metallic Nanoparticles Toward Rational Synthesis and Application[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(2):1058.
- [41] MaramaLabs, CloudSpec™—a new era for UV-VIS spectroscopy, <https://maramalabs.com/>, accessed 2 October 2020.
- [42] Zwinkels J C , Gignac D S . Design and testing of a new high-accuracy ultraviolet-visible-near-infrared spectrophotometer[J]. Appl Opt, 1992, 31(10):1557-1567.
- [43] None. Ultraviolet-visible spectrophotometer.[J]. Science, 1973, 180(4082):218.
- [44] Rocha, Fellipy S.Gomes, Anderson J.Lunardi, Claure N.Kaliaguine, SergePatience, Gregory S. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy-UV-Vis[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018, 96(12).
- [45] Ramiro Contreras Martínez, Jesús Garduo Mejía, Aguilar M R , et al. Spectral resolution measurement technique for Czerny-Turner spectrometers based on spectral interferometry[C]// Interferometry XVIII. International Society for Optics and Photonics, 2016.
- [46] Marro,M.Nieva,C.Sanz-Pamplona,R.Sierra,A. Molecular monitoring of epithelial-to-mesenchymal transition in breast cancer cells by means of Raman spectroscopy[J]. Biochimica et biophysica acta, 2014, 1843(9):1785-95.
- [47] 刘必聚. 金属纳米粒子局域表面等离子激元的光学性质表征及其应用研究[D]. 厦门大学, 2014.
- [48] Derda G S , Wyatt R . Isozyme evidence regarding the origins of three allopolyploid species of Polytrichastrum (Polytrichaceae, Bryophyta)[J]. Plant Systematics & Evolution, 2000, 220(1-2):37-53.
- [49] Yurkin M A , Hoekstra A G . The discrete dipole approximation: an overview and recent developments[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2007, 106(1):558-589.
- [50] Mu G , Chen Q , Lu N , et al. Characterization of the dispersion of chirped fiber Bragg grating through Fourier transform spectrometry method[J]. Proceedings of SPIE - The International Society for

- Optical Engineering, 2007, 6837:68370W.
- [51] A simulation imaging method for actual optical system and results analysis[C]// Conference on optical design and testing IV. State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027,rnChina;State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027,rnChina;State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, 2011.
- [52] Tang M , Xianguang F , Wang X , et al. Compact integrated optical system for a tip-enhanced Raman spectrometer[J]. Applied Optics, 2017, 56(13):3639.
- [53] 陈大华. 氙灯的技术特性及其应用[J]. 光源与照明, 2002(4):3.
- [54] 吕国强, 柯丹, 冯奇斌. 白炽灯灯丝设计以及各参数的综合分析[J]. 中国照明电器, 2006(1):52-53.
- [55] 丁琳. 卤素灯研究的现状与技术分析[J]. 科技中国, 2016.
- [56] 赵继聪, 李森, 陶梦江. 二极管工作原理及其主要应用[J]. 科技传播, 2010(10):2.
- [57] 林家明, 李为. 红外发光二极管(LED)工作原理与特性[J]. 光学技术, 1993(4):3.
- [58] 樊雅平, 蓝海江. 荧光灯原理及相关问题的讨论[J]. 柳州师专学报, 2004, 19(4):4.
- [59] 姚建永. 光纤原理与技术[M]. 科学出版社, 2005.
- [60] 光纤光栅原理与应用(II)—光纤光栅制作方法[J]. 光通信技术, 1998, 22(4):9.
- [61] 何景秋, 叶玉堂, 王昱琳,等. 多模光纤到单模光纤耦合效率的研究分析[J]. 电子设计工程, 2010(10):4.
- [62] 张耀举, 肖化层. 双胶合透镜的三维成像研究[J]. 光学精密工程, 2003, 11(4):5
- [63] Ouyang H , Dai C , Huang B , et al. Bandwidth determination of a Czerny-Turner double monochromator with varied slit widths through experiment and data computation[J]. International Society for Optics and Photonics, 2011, 8197:81971B.
- [64] 杨晓冬, 李正灯, 李惠玲,等. 光栅光谱仪入射与出射狭缝宽度对测量谱线线宽影响研究[J]. 嘉应学院学报, 2008, 26(6):4.
- [65] 姜德生, 何伟. 光纤光栅传感器的应用概况[J]. 光电子·激光, 2002(4):420-430.
- [66] 王义平. 光纤光栅原理及应用(精)[M]. 科学出版社, 2006.
- [67] 杨杰. 紫外探测技术的应用与进展[J]. 光电子技术, 2011, 31(4):5.
- [68] 王庆有. CCD 应用技术[C]// 天津大学出版社. 天津大学出版社, 2000.
- [69] Razavi B . Design of analog CMOS integrated circuits. 清华大学出版社, 2001.
- [70] Fen N , Qiangsheng L , Hongbo S , et al. A simulation imaging method for actual optical system and results analysis[C]// Optical design and testing, IV. State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027,rnChina;State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027,rnChina;State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, 2011.
- [71] Zheng Y , Gao J , Wang J , et al. The optical system for infrared dynamic scene simulation[J]. Proceedings of Spie the International Society for Optical Engineering, 2005.
- [72] Pang Z , Fan X W , Ma Z , et al. The computer-aided alignment study of three-mirror off-axis field

- bias optical system[J]. International Society for Optics and Photonics, 2012.
- [73] Ge A , Cai J , Chen D , et al. Optical design of a street lamp based on dual-module chip-on-board LED arrays[J]. Applied Optics, 2014, 53(25):5750.
- [74] 徐海斌, 顾菊观. 基于 Tracepro 的周视瞄准系统虚拟仿真[J]. 大学物理, 2021.
- [75] 李维善, 陈琛, 张禹,等. 基于 ZEMAX 软件的短焦数字投影镜头的设计[J]. 应用光学, 2010, 31(5):4.
- [76] Huang D W , Min W , Wang F . Research on testing system for optical surface based on polarizing coherent technology[C]// Eighth International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technology (AOMATT2016). International Society for Optics and Photonics, 2016.
- [77] Campazas A A , MXÁ Cid. Non-sequential modeling of commercial dichroic beamsplitters using Zemax[C]// Optical Systems Design 2015: Optical Design and Engineering VI. International Society for Optics and Photonics, 2015.
- [78] He S , Chen K C , Hsu C M , et al. Design of 13 Million Pixel Camera for Cellphone Applications[J]. Sensors and materials: An International Journal on Sensor Technology, 2022(5 Pt.1):34.
- [79] 李莉, 牟同升. 光纤光谱仪的波长校正[J]. 光学仪器, 2008, 30(3):4.
- [80] Abbott M J , Boyd W T , Jelinsky P , et al. The Calibration of the EUVE Spectrometers. I. Wavelength Calibration and Resolution[J]. Astrophysical Journal Supplement, 1996, 107:451.
- [81] Gaigalas A K , He H J , Wang L . Measurement of Absorption and Scattering With an Integrating Sphere Detector: Application to Microalgae[J]. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, 2009, 114(2):69-81.
- [82] Tcherniak A , Ha J W , Dominguez-Medina S , et al. Probing a century old prediction one plasmonic particle at a time.[J]. Nano Letters, 2010, 10(4):1398.
- [83] Fang P P , Li J F , Yang Z L , et al. Optimization of SERS activities of gold nanoparticles and gold-core-palladium-shell nanoparticles by controlling size and shell thickness[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 39(11):1679-1687.
- [84] Ziegler C , Eychmu?ler A . Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15300 nm[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(11):4502-4506.
- [85] Blackmore R S , Neway J . A complete computer monitoring and control system using commercially available, configurable software for laboratory and pilot plantEscherichia coli fermentations[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 1996.
- [86] Jithin B P , Sastri O . Novel coincidence setup using indigenously developed portable USB gamma spectrometer and associated analysis software[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2020, 964:163793.
- [87] Wrobel P , Czyzycki M , Furman L , et al. LabVIEW control software for scanning micro-beam X-ray fluorescence spectrometer[J]. Talanta, 2012, 93(none):186-192.
- [88] Kalkman C J . LabVIEW: A software system for data acquisition, data analysis, and instrument control[J]. Journal of Clinical Monitoring&Computing, 1995.

- [89] 王康. 拉曼光谱仪控制系统研究[D]. 北华航天工业学院.
- [90] 杨娜. 便携式光谱仪测量软件开发及农学参数光谱分析方法[D]. 北京工业大学, 2012.
- [91] 戴吟臻. 高时空分辨动态拉曼成像系统及其关键技术[J]. 2017.
- [92] Xu X, Zhang P. Software Design for Real-Time Measuring and Control System Based on LabView and 1553B[C]// International Conference on Electrical & Control Engineering. IEEE Computer Society, 2010.

## 致 谢

有人说读研究生最开心的时候是被录取和毕业的时候，但我不以为然。虽然结果重要，但是过程同样重要。在厦大三年，欣赏了三年的厦园美景，享受了厦大完美的软硬件设施，同时也认识了很多知识渊博的老师、团结奋进的同学，是你们在让我变成了更好的自己。

感谢王磊老师的指导。在生活上，您儒雅随和、和蔼可亲，让我感受到了师长的关怀和温暖。科研上您严谨细致、勇于探索、虚怀若谷的态度，让我终身受益。我还记得研究生入学时您的寄语，希望我们成为一个会想、会说、会做的研究生。这句话一直激励着我不断前行、不断成长。在您的悉心指导下，我不仅在学术上得到了提升，还学到了很多做人的道理和处世的智慧。不仅如此，王老师还以身作则，一直带领着我们奋斗、拼搏，让我深刻地认识到树立目标、刻苦耐劳、扎实钻研的重要性。学生也希望您能够早日实现自己的梦想：让世界惊叹中国智造。

感谢刘国坤老师。刘老师不仅在学术方面给予了充分的指导，更是在生活上给予了极大的帮助。每周与老师的单独讨论是一件既开心又难过的事，开心的是我一周的疑惑终于有了答案，又有了一周的新目标新动力，难过的是我还有好多工作需要做。科研之余老师喜欢爬山，爬山要走崎岖小路或者一些常人不曾发现的路，虽然过程艰辛且难熬但是每次都能看到不一样的风景，这可能就是科研人员的执着和精神吧！未来的道路需要我自己前行，我也将继续“去爬山”、“看风景”。

感谢刘川老师在光路设计和搭建方面的帮助。每次遇到光路问题向您讨教，您都会从百忙之中抽空出来解答我的疑问，不仅非常耐心且细致解答我的疑问而且还传授了很多光路原理、光学元件使用的经验，所以每次跟您讨论都受益匪浅。

感谢任斌老师的指导和关心。每次跟任斌老师的讨论都让我印象深刻，而且每次开组会都能被任斌老师对学术的热情所感染，被您知识的广度所惊叹，被您处事的情商所折服。

感谢机器视觉与光学测量实验室的何浩师兄、郑鹏师兄、高云师姐、廖晋瑞师兄。感谢何浩师兄在我初到厦园时给予的帮助，设身处地为我出谋划策。感谢

郑鹏师兄组织的课题组活动，每次活动计划非常详细且活动中的高情商发言都能带来非常多的欢乐。感谢高云师姐在开题和论文撰写期间的帮忙，给了我很多有指导性的意见。感谢罗丽兰师姐、吴巧明师兄、叶瑞乾师兄、郑兴、胡蝶、刘学琴、吴祖伟、李甲、季元、林贤锦、黄少胜、邱新华、孟琪伟，我将始终怀念在组会后与你们一起打篮球时的欢声笑语。

感谢 SERS 课题组的王维礼师兄、罗思恒师兄、潘思琪师姐、刘涛师兄、周志明师兄、周志帆师兄、顾家镭师兄、胡伟晔师兄、徐婧、张明志、龚宏波、蒲树环、熊晨汝、吴浩平、史国阳、罗平、黄秋婷、杜佳琪。感谢你们每次在组会上给我的建议，帮助我克服了许多难题。这里特别感谢潘思琪师姐和罗平师妹在我合成纳米粒子方面的帮助，合成那么准确粒径的大粒径粒子，不仅合成难度大，而且合成时间特别长，耽误了你们不少时间，非常感谢你们的付出。

感谢航院研究生篮球队一起奋战的兄弟们，能够和你们一起并肩作战是我人生中难以忘记的经历。在球场上的汗水、拼搏和努力，都将成为我心中永不磨灭的回忆。尤其是与你们一起为航院夺得金杯，那种感觉真的太棒了！同时，也要感谢我们 20 机电的所有同学、辅导员老师、团委老师、体育教学部老师。在我的任职期间，你们给予了我关心、包容和理解，我不仅学到了知识，还收获了珍贵的友谊和成长。

感谢我的父母和女朋友。在我迷茫彷徨的时候安慰我，在我情绪低落的时候鼓励我，在我做出决定的时候支持我。你们为我承受了太多，是我最坚强的后盾。

最后感谢自己。既然选择了远方，就只顾风雨兼程。

刘庆卓

2023 年 4 月于厦门大学



## 攻读硕士学位期间的科研成果

[1] 王磊, 刘庆卓, 刘川, 黄保坤, 黄秋婷, 刘国坤.一种一体式紫外分光光谱仪及系统.公开专利号: CN115078283A

