

红外单色仪仪器函数对光谱线轮廓影响的测定及计算

董师润 钱霖 李正植 许国梁

(江苏师范学院物理系)

摘要——本文首先分析了仪器函数对红外光谱线轮廓的影响。用 He-Ne 激光测定了 H-25 型光栅红外单色仪的仪器函数。并用方差方法扣除仪器函数的半宽度, 求出一种汞灯 $1.04 \mu\text{m}$ 谱线的半宽度。最后测定并用电子计算机计算了吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 的 $8.7 \mu\text{m}$ (1147.4cm^{-1}) 吸收谱线的轮廓, 求得该谱线的真实线型为洛伦兹分布, 其半宽度为 $6.4 \times 10^3 \text{ \AA}$ (8.4cm^{-1})。实验表明, 该谱线可用作测定中等色散红外光谱仪的仪器函数的一种标准谱线。

一、用单色光源直接测定仪器函数

光谱线的半宽度和谱线轮廓是光谱测量的重要信息。红外单色仪系统在红外光谱测量中有着广泛的应用, 但在测量中, 将要引进谱线线型的畸变。其中单色仪部分的影响可用仪器函数描述。

经过单色仪出射缝出射的谱线强度 $J_{out}(\nu)$ 将是入射谱线强度 $J_{in}(\nu)$ 与仪器函数 $S(\nu)$ 的卷积:

$$J_{out}(\nu) = \int J_{in}(\nu') S(\nu - \nu') d\nu', \quad (1)$$

而仪器函数又是缝函数 S_f 与仪器扩散函数 S_d 的卷积结果, 前者反映了缝的几何宽度, 后者反映了仪器光瞳的衍射与光学象差的影响。

在使用扩展光源时, 入射缝多属于非相干光照明^[1], 入射缝可被看作一矩形的均匀发光的光源, 它在出射平面成象。当出射缝与入射缝具有同样的几何宽度 ω 时, 缝函数为:

$$S_f(\nu - \nu') = \frac{1}{D^{-1}\omega} \left(1 - \frac{|\nu - \nu'|}{D^{-1}\omega} \right), \quad (2)$$

式中 D 是仪器的色散率, ν 是波长, 且有 $|\nu - \nu'| \leq D^{-1}\omega$ 。 $D^{-1}\omega$ 称为缝的光谱宽度。在不考虑光学象差的影响时仪器扩散函数为:

$$S_d(\nu - \nu') = \sin^2[\pi D(\nu - \nu')/F\lambda] / [\pi D(\nu - \nu')/F\lambda]^2, \quad (3)$$

其中 F 是单色仪的 F 数, λ 是谱线的中心波长。 S_d 是仪器光瞳傅里叶变换式的模方。 $S = S_f * S_d$ 。由公式(1)可以看出, 当入射谱线是单色光 $\delta(\nu - \nu_0)$, 或入射谱线宽度远比仪器

函数的宽度为小时,单色仪出射的谱线的强度分布可认为是仪器函数。

我们用 He-Ne 激光作为单色光源,直接测量了 H-25 型光栅单色仪仪器函数。采用每毫米 600 线的光栅,其 D^{-1} 是 $60 \text{ \AA}/\text{mm}$ 。激光束经扩束镜扩散,通过准直镜后成为平行光,使之均匀照明带有矩形孔径的毛玻璃,再经透镜成象在单色仪的入射缝上,经出射缝出射的光束再由全反射镜成象在探测器的接收面上。探测器采用由中国科学院上海技术物理研究所研制的热释电器件。为了避免记录系统引进的畸变,采用手动操作,逐点测读经放大的电信号。图 1 是积分归一化处理后的测量结果。

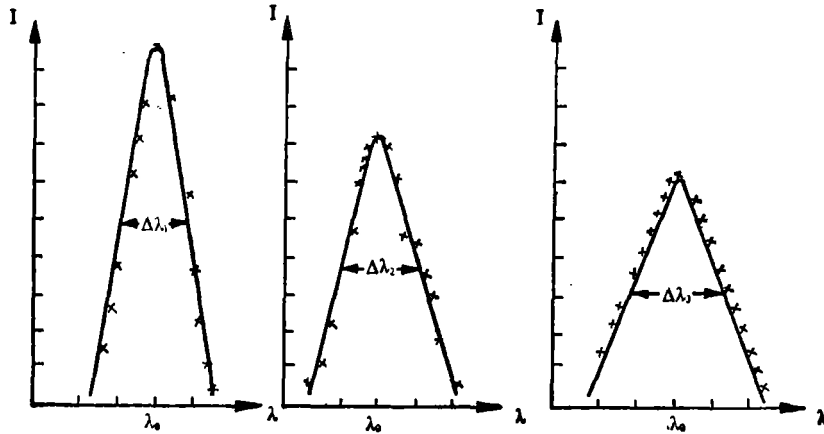


图 1 用 He-Ne 激光测定的红外单色仪的仪器函数

图 1 表明,在本实验条件下,仪器函数主要反映了缝函数的影响。由于缝函数与衍射散布函数都是对称函数,在相对测量中引进的畸变主要是谱线增宽,因此就半宽度来说,可以用方差方法加以分析。缝函数的方差可用缝函数半宽度 $\Delta\nu$ 表示如下:

$$\langle \nu^2 \rangle_{s_s} = \frac{\int_{-\Delta\nu}^{\Delta\nu} \nu^2 \left(1 - \frac{|\nu|}{D^{-1}\omega}\right) d\nu}{\int_{-\Delta\nu}^{\Delta\nu} \left(1 - \frac{|\nu|}{D^{-1}\omega}\right) d\nu} = 0.167 (D^{-1}\omega)^2 = 0.167 (\Delta\nu)^2.$$

对于仪器扩散函数而言,由于 sinc 函数的两翼部的强度骤然下降,主要是零级部分在起扩散函数作用,因此用下述积分近似处理扩散函数方差:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-F\lambda}^{F\lambda} x^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{x}{F\lambda}\right) dx}{\int_{-F\lambda}^{F\lambda} \text{sinc}^2 \left(\frac{x}{F\lambda}\right) dx} = 0.112 (F\lambda)^2,$$

因为 $x = D^{-1}\nu$, 相应地有:

$$\langle \nu^2 \rangle_{s_d} = 0.112 (D^{-1}F\lambda)^2,$$

由于两个函数卷积的方差是两个函数的方差之和,所以仪器函数引起谱线增宽,测量谱线线型的方差为:

$$\langle \nu^2 \rangle_s = (D^{-1})^2 \{0.167\omega^2 + 0.112(F\lambda)^2\}. \quad (4)$$

在一般红外单色仪测量中 $\omega^2 \gg (F\lambda)^2$, 对于 H-25 单色仪,可测光谱波段是 $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$, F 数为 4。在 $0.5 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 波段, $D^{-1} = 60 \text{ \AA}/\text{mm}$, 如 $\lambda = 1 \mu\text{m}$, $D^{-1}F\lambda = 0.24 \text{ \AA}$, 而读数精度为 2 \AA , 在 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 波段, $D^{-1} = 300 \text{ \AA}/\text{mm}$, 当 $\lambda = 10 \mu\text{m}$ 时, $D^{-1}F\lambda = 12 \text{ \AA}$, 而该波

段读数精度为 10 \AA 。但在实际测量中, 为了得到较高的信噪比, 几何缝宽 ω 都较大。所以谱线增宽的主要原因是缝函数, 而缝函数有确定的数学函数表达式, 可以通过卷积来消除其影响。

二、汞灯近红外谱线的半宽度修正

高斯函数和洛伦兹函数与一些谱线线型较好地符合, 并能分别获得如下形式的解:

$$Ae^{-4 \ln 2 \frac{x^2}{\alpha^2 + \beta^2}} = \beta e^{-4 \ln 2 \frac{x^2}{\alpha^2}} * C e^{-4 \ln 2 \frac{x^2}{\beta^2}}, \quad (5)$$

$$A' \frac{1}{x^2 + \frac{(\alpha' + \beta')^2}{4}} = \beta' \frac{1}{x^2 + \frac{\alpha'^2}{4}} * C' \frac{1}{x^2 + \frac{\beta'^2}{4}}, \quad (6)$$

上两式中, α 、 β 、 α' 、 β' 均是谱线线型的半宽度。还可以用等效高斯函数和等效洛伦兹函数以及两者的线性组合来近似描述线型为高斯型或洛伦兹型的实际谱线与三角缝函数的卷积结果^[2]。

我们用不同的缝宽, 测量了一种汞灯的 $1.04 \mu\text{m}$ 谱线。测量的结果可近似地认为是高斯型。但其半宽度不同, 随缝的增宽而增宽, 见图 2。由于高斯函数的方差 $\langle \nu^2 \rangle_G = 0.180 (\Delta\nu)^2$, 而三角缝函数的方差 $\langle \nu^2 \rangle_T = 0.167 (\Delta\nu)^2$, 故用方差方法讨论谱线半宽度时, 用高斯函数代替三角函数, 引进的误差不大。由于入射谱线和缝函数均近似用高斯函数处理, 两高斯函数卷积仍为高斯函数。因而其测量出的谱线半宽度平方等于真实谱线半宽度平方与缝函数半宽度平方之和。按照这个关系, 由测量出谱线 $J_{\text{out}}(\nu)$ 的半宽度及缝函数的半宽度可算出汞谱线 $J_{\text{in}}(\nu)$ 的半宽度。兹将这些测量值及计算值列于表 1 中。计算出的汞谱线的半宽度在不同缝宽时分别为 20 \AA 、 20 \AA 、 21 \AA 、 22 \AA 。由于单色仪的波长读数精度为 2 \AA , 上述偏差在仪器测量误差范围之内。实验结果表明, 用方差方法来近似处理某些仪器函数引起谱线增宽的问题是可行的。

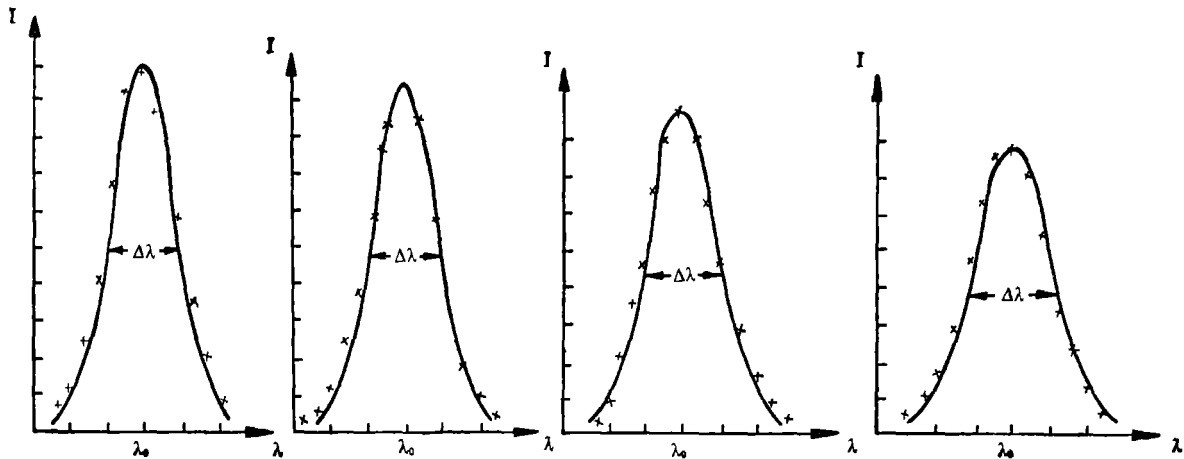


图 2 不同缝宽时, 实验测量的 $1.04 \mu\text{m}$ 汞谱线

表 1

几何缝宽(mm)	光谱缝宽(Å)	J_{out} 半宽度(Å)	J_{in} 半宽度(Å)
0.065	4	20	20
0.090	5	21	20
0.153	9	23	21
0.245	15	26	22

三、吡啶 (C_5H_5N) 的 $8.7 \mu m$ 谱线轮廓的测量与计算机计算

构筑一些函数形式来近似处理卷积计算, 其局限性很大。一些文献提出了用计算机计算的处理方法^[3,4]。这些方法适用于处理相对孤立的谱线。我们采用的计算方法如下:

设 $t(\nu)$ 、 $i(\nu)$ 、 $S(\nu)$ 分别代表测量谱线强度、实际谱线强度、积分归一化的缝函数。并设 ν 坐标原点在中心波长上, 根据公式(1)应有:

$$t(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} i(\nu')S(\nu - \nu')d\nu', \quad (7)$$

对式(7)离散化, 则得:

$$t(iT)/T = \sum_{K=1}^N S(iT - KT)x(KT), \quad (8)$$

式中 T 是步长(它具有波长量纲), N 是样点数, NT 是 t 在波长域分布范围(即 t 的两翼被截趾)。根据卷积的定义, S 只有在这一波长域内才能和 x 卷积。这样, 我们可把 S 处理成周期为 NT 的周期函数:

$$S(iT - KT) = S(iT - KT + NT),$$

于是 S 的址标就从 $(-N+1)T \sim (N-1)T$ 的 $(2N-1)$ 个值化为 $T \sim NT$ 的 N 个值, 式(7)化成 N 阶线性方程组, 写成矩阵形式:

$$\begin{pmatrix} t(1T) \\ t(2T) \\ \vdots \\ t(NT) \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} i(1T) \\ i(2T) \\ \vdots \\ i(NT) \end{pmatrix},$$

S 矩阵是 N 行、 N 列的方阵, 且第二行起各行元素均是第一行元素的依次循环:

$$S(iT, T) = S[(i-1)T, NT],$$

$$S(iT, jT) = S[(i-1)T, (j-1)T],$$

并有

$$\sum_{j=1}^N S(iT, jT) = \text{常数}。$$

计算机解出这个 N 阶方程组:

$$x = S^{-1} \cdot t, \quad (9)$$

获得 $x(1T)$, $x(2T)$, \dots , $x(NT)$, 即为真实谱线轮廓的离散解。计算误差主要来自 t 的测量误差和它的两翼的截趾以及离散化的式(8)引进的误差。所以在把测量到的 $t(T)$, $t(2T)$, \dots , $t(NT)$ 送入计算机处理前, 应对一些明显的测量误差作光滑修正。计算精度取决

于取样点 N 的多少和步长 T 的大小。

我们实测和计算了吡啶(C_5H_5N)的 $8.7\mu m$ 的吸收线,该谱线不受其他谱线的干扰。在实验中,我们用硅碳棒作为光源, H-25 单色仪使用的光栅是 120 线/mm。读数精度为 10 \AA , ω 是 1.61 mm 。 $D^{-1}\omega$ 是 483 \AA 。由于实验采用单光束光路,需对光源辐射率、滤光片透过率以及环境影响进行校正。即在样品放置前后进行两次扫描,然后逐点扣除光源辐射率、滤光片透过率的不均匀分布与环境噪声影响,获得吡啶样品的 $8.7\mu m$ 谱线强度的测量值,再把缝函数构筑成 S 矩阵,并使主对角线上的值为最大。我们使用 130 机扩展 Basic 语言进行计算。消卷积前后线型的计算结果分别见图 3 与图 4。该谱线的线型与洛伦兹型有较好的符合。谱线半宽度为 $6.4\times 10^3\text{ \AA}$ (8.4 cm^{-1})。两翼边缘点存在一些误差。这是由于在我们的计算中,要求 x 有小于 NT 的频域范围,而在实际运算中,也对 x 进行了截趾。在 NT 不变时,缝函数的宽度越大, x 的两翼的截趾误差也越大。

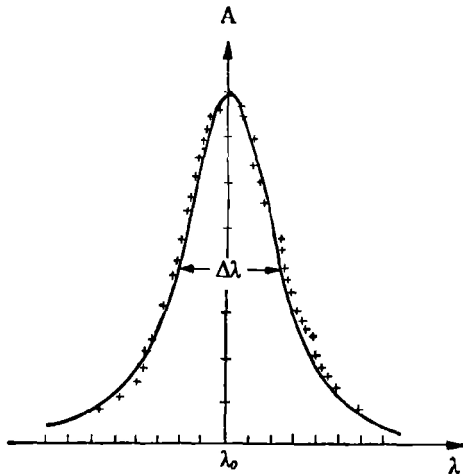


图 3 实验测量的吡啶 $8.7\mu m$ 谱线

++ 测量值
—— 送计算机处理值

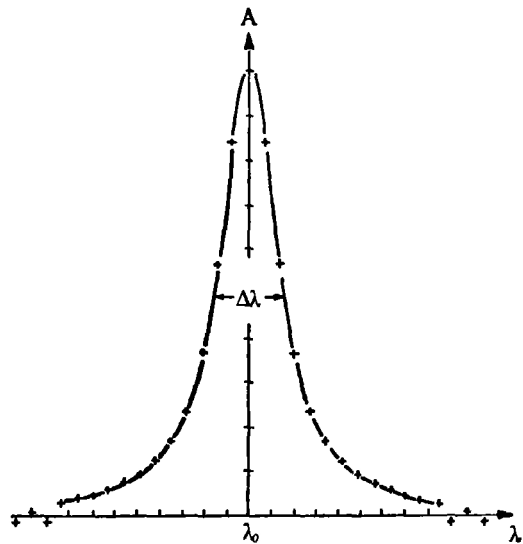


图 4 消卷积处理后的吡啶 $8.7\mu m$ 谱线的真实轮廓
($\Delta\lambda=6.4\times 10^3\text{ \AA}$)

从图 3 和图 4 可以看出,在利用红外单色仪测量红外谱线轮廓时,必须修正由缝函数所引起的线型畸变的影响。对于一般光谱线轮廓而言,要修正仪器函数的影响,获得真实的谱线轮廓,应用计算机进行计算。我们测定并计算过的吡啶(C_5H_5N)的 $8.7\mu m$ (1147.4 cm^{-1}) 吸收谱线,是一条较理想的“孤立”谱线,不受其他谱线的干扰。该吸收线的真实谱线的线型为洛伦兹型,其半宽度为 8.4 cm^{-1} ($6.4\times 10^3\text{ \AA}$)。实验结果表明,这一吸收谱线可以作为测定并计算其他红外光谱仪器的仪器函数的一种标准谱线。

参 考 文 献

- [1] A. Roseler, *Infrared Phys.*, **5**(1965), 37.
- [2] P. Torkington, *Appl. Spectrosc.*, **34**(1980), 189.
- [3] A. L. Khidir and J. C. Decius, *Spectrochem. Acta*, **18**(1962), 1629.
- [4] Z. Hippe and R. Hippe, *Appl. Spectrosc. Rev.* **10**(1980), 1, 137~144.

**EFFECT OF INSTRUMENT FUNCTION OF INFRARED
MONOCHROMATOR ON THE CONTOUR OF
SPECTRAL LINE — ITS MEASUREMENT
AND COMPUTER CALCULATION.**

DONG SHIRUN, QIAN LIN, LI ZHENGZHI, XU GUOLIANG

(Department of Physics, Jiangsu Teachers' College)

ABSTRACT

The effect of the instrument function on the contour of the infrared spectral line is discussed. The instrument function of the H-25 grating monochromator is measured with a He-Ne laser source. The half width of the $1.04\mu\text{m}$ spectral line of a mercury lamp is obtained, using the variance method to eliminate the half width of the instrument function. The contour of the $8.7\mu\text{m}$ (1147.4cm^{-1}) spectral line of pyritine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) is determined and calculated by computer; the result indicates that the real contour of this line is of the kind of Lorentz curve with a half width of $6.4 \times 10^2 \text{ \AA}$ (8.4cm^{-1}) and that the pyritine $8.7\mu\text{m}$ absorption line can be used as a kind of standard spectral line in the determination of the instrument function of any infrared spectrometer of medium dispersion.