

红外分光光度计的性能设计

唐九华

前言

本文原为第一次研制双光束自动记录红外分光光度计后所写的设计原理方面的总结，现应国内进一步开展工作的需要，略加整理发表。文中着重阐明仪器的总体性能参数与各组成部分性能参数的关系。至于各部分如光路、电路和机械等的具体结构设计，不属于本文讨论的范围。由于本文目的是解决工程计算问题，故像公式(8)和(13)的数学推导从略，又如何服系统时间常数的取值是按噪声滤波性能相当为准则，数学证明也从略。

1. 分辨宽度的基本公式

限制红外分光光度计分辨能力的因素可分为两种：一种是单色器在物理光学和几何光学方面固有的分辨能力极限，如衍射现象、光学系统像差和制造误差等。在这里称为固有因素，因它们除了决定于仪器的构造外，只是被测波长的函数，而不能由使用者调节改变。另一种是可以由使用者选择的工作条件，如单色器狭缝的光谱宽度，记录装置的时间常数及记录速度。

1.1 固有因素

这种因素对仪器分辨宽度（刚能分辨的波数间隔）的影响包括一般熟知的几项：

1.1.1 衍射的分辨极限

按 *Rayleigh* 的分辨准则，衍射宽度为：

$$\text{棱镜 } \Delta\nu_1 = \frac{\nu}{2b(dn/d\lambda)} \quad (1)$$

$$\text{光栅 } \Delta\nu_1 = \frac{\nu}{m N_1} \quad (1a)$$

其中 ν 为辐射频率，其单位为波数，厘米⁻¹； b 为棱镜的有效底长，*Littrow* 型单色器中光线通过棱镜二次，故为 $2b$ ； $(dn/d\lambda)$ 为棱镜材料的色散； N_1 为光栅的总线数； m 为光栅的衍射级数。

1.1.2 谱线弯曲对光谱纯度的影响

入射狭缝的光以最小偏向角通过棱镜所成的谱线可近似地以抛物线方程表示：

$$g = \frac{h^2}{4F} \frac{n^2 - 1}{n \sqrt{\csc^2 \frac{\alpha}{2} - n^2}} \\ = \frac{h^2}{4F} \frac{n^2 - 1}{n^2} \text{tg} \theta \quad (2)$$

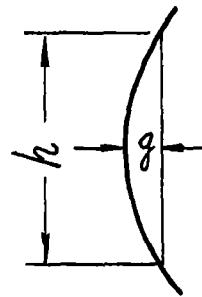


图1

Littrow 型单色器的弯曲量加倍。对于光栅装置：

$$g = \frac{h^2}{4F} \text{tg} \theta \quad (2a)$$

g 为谱线的弯曲量, h 为狭缝的高度, F 为准光镜焦距, n 为棱镜材料的折射率, θ 为光线对棱镜或光栅的入射角, α 为棱镜的顶角。

谱线弯曲如不予以补偿, 则其影响可数倍于衍射的分辨极限。因在狭缝宽度愈小时谱线弯曲对出射光的光谱纯度影响愈大, 故通常把入射狭缝刃做成弯曲的, 以补偿短波端的谱线弯曲量 g_0 。刃的曲率半径 $\rho = h^2/8g_0$ 。在其它波长时出射的光谱范围为:

$$\Delta\nu_2 = |g_0 - g| / \frac{dl}{d\nu} \quad (3)$$

$\frac{dl}{d\nu}$ 为单色器的线色散。

1.1.3 准光镜误差

当准光镜为理想的旋转抛物面, 入射狭缝与出射狭缝分别在其焦点的两侧而偏开相同距离时, 则由偏离焦点所产生的像差可抵消, 如果入射光与出射光投在抛物面上占有完全相同的部位。

准光镜的制造误差一般以平行光成像的像点直径 ε 表示, 或以检验时的干涉条纹数表示, 两者可换算。*Littrow* 型单色器中的准光镜误差使单色光在光谱上有一分散范围:

$$\Delta\nu_3 = 2\varepsilon / \frac{dl}{d\nu} \quad (4)$$

1.1.4 棱镜误差

棱镜表面的不平度和内部材料的不均匀, 一般以检验时的干涉条纹数表示。由此容易算出平行光线通过棱镜后的分散角, 然后与前项同样地得到在光谱上的分散范围 $\Delta\nu_4$ 。

1.1.5 光学调整误差

在调整得好时, 可使实际分辨能力很接近于计算值。作为合理的分配公差, 可认为光学调整的允许误差与准光镜的工艺公差大致相同:

$$\Delta\nu_5 \approx \Delta\nu_3$$

在良好的单色器中衍射宽度 $\Delta\nu_1$ 对分

辨起决定性影响。其它固定因素的分布宽度 $\Delta\nu_2$ 、 $\Delta\nu_3$ 、……等均应比 $\Delta\nu_1$ 小一半至一个数量级, 这是充分利用棱镜或光栅的必要条件。因为色散元件一般是光学系统中最受工艺水平限制, 也是最贵重的元件。

上列各项因素叠加起来求单色器的固有分辨宽度, 在数学上是进行各项因素的强度分布函数的卷积运算。但除了衍射的强度分布函数以外, 其它各因素的强度分布并不能准确地知道。为了便于估算, 假设这些因素的强度分布有相近的形式, 则固有分辨宽度 s_0 可由下式得到:

$$s_0^2 = \Delta\nu_1^2 + \left(\frac{1}{2}\Delta\nu_2\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\Delta\nu_3\right)^2 + \dots \quad (5)$$

1.2 可变因素

这种因素包括:

1.2.1 狭缝的光谱宽度

具有相等宽度的入射和出射狭缝, 使单色光在光谱上的强度分布成为三角形 (图

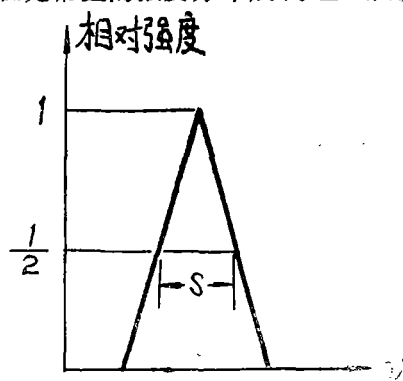


图2a

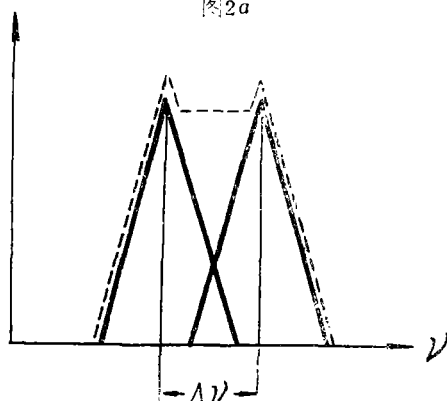


图2b

2a), 其半宽度 s 等于狭缝的机械宽度 w 与单色器线色散之商。对于 Littrow 型的棱镜装置有

$$s = \nu^2 \frac{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}}{4 \left(\sin \frac{\alpha}{2} \right) \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)} \cdot \frac{w}{F}$$

$$= \frac{\nu^2 n}{4 \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)} \cdot \frac{w}{F} \operatorname{ctg} \theta \quad (6)$$

对 Littrow 型的光栅装置有

$$s = \nu \frac{w}{F} \operatorname{ctg} \theta \quad (6a)$$

图2b 表示狭缝宽度与分辨的关系。当不同频率的单色光, 其间隔 $\Delta\nu$ 大于狭缝分布函数的半宽度 s 时, 是可以被分辨的。通常称狭缝函数的宽度即指半宽度 s 。

如果同时考虑狭缝宽度和固有因素两者的影响, 单色器的有效分辨宽度 s_f 可按 Broderson 的近似公式⁽¹⁾计算:

$$s_f^2 = s_0^2 + s_2 \quad (7)$$

实际上当狭缝宽度 s 小于仪器的固有分辨宽度 s_0 时, 仪器的有效分辨宽度就很接近于 s_0 而很少变化。

1.2.2 记录伺服系统的时间常数和记录速度

记录系统中为减少噪声而设的滤波电路具有电的惯性, 电动机及其负荷具有机械的惯性, 以 τ_0 表示系统中各环节的惯性时间常数之最大者, 其余各时间常数应远小于于此。记录系统的传递特性可近似地简化成图3 的形式, 其闭环传递函数为:

$$H(p) = \frac{1}{\frac{\tau_0}{K} p^2 + \frac{1}{K} p + 1}$$

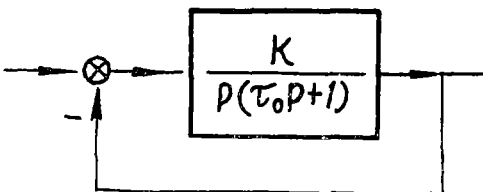


图3

这是二阶振荡环节, 其自振频率

$$\omega_n = \sqrt{K/\tau_0}, \text{ 阻尼系数 } \zeta = 1/2\sqrt{K\tau_0}.$$

记录系统工作时阻尼状态一般被调节到对脉冲响应时有微量的超调, 相当于阻尼系数 $\zeta = 0.7$ 附近, 从而开环增益 $K = 1/2\tau_0$ 。考虑到总的噪声滤波性能与简单的一阶非周期环节相当, 我们称 $\tau = 2\tau_0$ 为记录伺服系统在此状态的时间常数 (有时波数扫描到大气或液槽溶剂的吸收带处, 系统开环增益 K 将下降。例如降到 $K = 1/4\tau_0$ 时, 对应于阻尼系数 $\zeta = 1$, 反应特性变得迟钝, 这时取 $\tau = 4\tau_0$)。

记录系统以记录速度 $\frac{d\nu}{dt} = \nu$ 沿波数扫描时, 会使所记录谱线的重心位置在波数坐标上落后一般距离 $\frac{1}{2}\nu\tau$ ($\zeta = 1$ 时, 相应之值为 $\nu\tau$), 并使谱线的均方宽度增加一个数值 $\frac{1}{4}\nu^2\tau^2$ ($\zeta = 1$ 时, 相应之值为 $\frac{1}{2}\nu^2\tau^2$)。记录的畸变对分光光度计有效分辨宽度的影响, 可按均方宽度之和的关系得出近似的表达式:

$$\mu_f^2 s_f^2 = \mu_0^2 s_0^2 + \mu_s^2 s^2 + \frac{1}{4}\nu^2\tau^2 \quad \zeta = 0.7$$

系数 μ_f, μ_0, μ_s 是把半宽度换算成均方宽度所需乘的因子, 它们的值均在 0.41 左右 (前两者对应高斯分布, 后者为三角形分布)。代入上式后得到:

$$s_f^2 = s_0^2 + s^2 + \beta \nu^2 \tau^2 \quad (8)$$

$$\zeta = 0.7 \text{ 时, } \quad \beta = 1.5$$

$$\zeta = 1 \text{ 时, } \quad \beta = 3$$

2. 信号噪声比与仪器总性能的关系

信号噪声比是红外光谱光度计工作性能的重要指标之一。它不但直接关联到所记录的透过率的随机误差大小, 而且与分辨能力、记录速度也有密切关系。

信号强度的计算如下。根据普朗克定律, 光源的热辐射功率被利用的部分为:

$$I = \epsilon \frac{1.18 \times 10^{-12} A \omega v^8}{e^{1.43v/T} - 1} \Delta v \quad \text{瓦}$$

其中 ϵ 为辐射系数, A 为被利用的光源表面积 (厘米²), ω 为被利用的辐射能流立体角 (立体弧度), T 为光源的绝对温度, Δv 为被利用的辐射频率范围 (厘米⁻¹)。照明系统把光源成像在单色器的人射狭缝面上, 如不计光线在照明系统中的损失, 则像的亮度与光源相等, 故上式在狭缝处可直接应用。

$$A = hw$$

$$\omega = a/F^2$$

$$\Delta v = w / \frac{dl}{dv} = \frac{w}{F} / \frac{d\varphi}{dv}$$

a 为棱镜在准光镜上的投影面积, $\frac{d\varphi}{dv}$ 为单色器的角色散。以 η 表示整个光学系统的效率, 并命 $B(v) = 1.18 \times 10^{-12} \epsilon v^8 / (e^{1.43v/T} - 1)$, 则辐射探测器所接受的光功率为

$$\begin{aligned} \eta I &= B(v) \eta \frac{ha}{F} \frac{w^2}{F^2} / \frac{d\varphi}{dv} \\ &= B(v) \eta \frac{ha}{F} \frac{d\varphi}{dv} s^2 \end{aligned}$$

这里使用了 $s = \frac{w}{F} / \frac{d\varphi}{dv}$ 的关系式。再以 μ' 表示辐射探测器的灵敏度*, 即单位辐射功率所产生的信号电压 (伏/瓦), 则信号

$$S = \mu' \eta I = B(v) \eta \mu' \frac{ha}{F} \frac{d\varphi}{dv} s^2 \text{ 伏} \quad (9)$$

在正确设计制造的红外分光光度计中, 工作信号的最小极限决定于辐射探测器内阻的热噪声值。其它部分, 如放大器的噪声应通过适当的匹配使之低于此值。这是充分利用辐射探测器性能的必要条件。热噪声电压的均方根值为:

$$N = (4K'T'R\Delta f)^{\frac{1}{2}} \text{ 伏} \quad (10)$$

其中 K' 为波茨曼常数 (1.38×10^{-23} 焦耳/度), T' 为辐射探测器的绝对温度, R 为其内阻 (欧), $\Delta f = 1/2\pi\tau$ 为记录系统的频宽 (赫)。

信号噪声比

$$\frac{S}{N} = \frac{B(v) \eta \mu' \frac{ha}{F} \frac{d\varphi}{dv} s^2}{(4K'T'R\Delta f)^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

把直接表示仪器工作性能的参数归至等号左边, 表示仪器内部结构的参数留在右边

$$\begin{aligned} &\left(\frac{1}{s}\right)^2 \left(\frac{S}{N}\right) (\Delta f)^{\frac{1}{2}} \\ &= B(v) \eta \frac{\mu'}{(4K'T'R)^{\frac{1}{2}}} \frac{ha}{F} \frac{d\varphi}{dv} \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{或} \quad &\left(\frac{1}{s}\right)^2 \left(\frac{S}{N}\right) \left(\frac{1}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \\ &= (2\pi)^{\frac{1}{2}} B(v) \eta \frac{\mu'}{(4K'T'R)^{\frac{1}{2}}} \frac{ha}{F} \frac{d\varphi}{dv} \quad (12a) \end{aligned}$$

对于一定型号的红分分光光度计, 在一定的波数时, 等号右边是一个常值 (在第 5.4 节中此值以 $1/E$ 表示)。

从 (8) 式可知, 我们对记录式光谱仪要求其分辨率好和记录速度快, 就必须减小狭缝宽度 s 和时间常数 τ 。但 (12a) 式表明这两者是互相矛盾的, 而且与提高信号噪声比 S/N 也是矛盾的。在做高分辨率测定工作时, 如把 (8) 式中可变部分 $s^2 + \beta v^2 \tau^2$ 减少到譬如一半, 从 (12a) 可知狭缝宽度减至 $1/2$ 就需要时间常数增至 16 倍才能维持信号噪声比不受影响, 同时记录速度需减至 $1/32$, 而这时有效分辨宽度减少还不到一半。所以为了适应各种样品和各种目的的测定工作, 红外分光光度计的狭缝宽度、记录装置的时间常数、特别是记录速度应安排有很宽的调节范围。

$(1/s)$ 正比于仪器沿波数或波长坐标的 (几何光学) 分辨率, (S/N) 正比于沿透过率坐标的分辨率, (Δf) 或 $(1/\tau)$ 正比于容许的记录速度, 所以 (12) 或 (12a) 式是对红

* 辐射探测器的交流灵敏度 μ' 可由其直流灵敏度 μ_{DC} 和响应时间常数 τ' 计算: 双光束的调制波近似矩形, 频率 f' 。根据富氏分析可知所含正弦基波的幅值与矩形波相同, 故

$$\mu' = \left| \frac{\mu_{DC}}{1 + 2\pi f' \tau'} \right| \times \frac{1}{2} \times 0.707$$

外分光光度计总性能的衡量。如果把仪器看作是传送样品中所含光谱信息的通道，则这三者的乘积是最大信息传递速率，即信道容量的衡量。仪器制造时应致力于提高(12)式右边的乘积之值，以提高总性能。

3. 主要光学元件的参数和要求

除了在 1.1 中已讨论过的色散元件、准光镜等的要求应按固有分辨能力考虑之外，仪器的主要光学元件的技术参数和要求均可从(12)式导出。在上节中已提到为了使总性能达到一定的水平，就必须保证该式右边的乘积不低于相应之值。

3.1 光源的亮度 $B(\nu)$

从表示式 $B(\nu) = 1.18 \times 10^{-12} e\nu^3 / (e^{1.43\nu/T} - 1)$ 可知光源的主要问题是在一定的寿命指标下保证工作温度 T 和在 整个使用波长范围内的辐射系数 e 。

3.2 整个光学系统的效率 η

这里包含的因素有：各反射镜的反射率、棱镜表面的反射损失、棱镜材料的吸收率、光栅各级衍射的能量分布、滤光装置上的损失、辐射探测器的接收光路成像质量和光损失、通过各种场镜和窗的损失等。一般双光束红外分光光度计的光学效率只有 10% 的数量级，所以有不可忽视的影响和潜力。

3.3 单色器的主要光学参数 ha/F

棱镜或光栅的尺寸受工艺水平的限制，故其在准光镜上的投影面积 a 也有相应的限制。比值 h/F 在这种仪器中一般决定于辐射探测器接收面的高度 h' 。因为把出射狭缝成像至接受面的聚光系统的相对孔径，虽做得尽可能地大，但很难超过 $F/0.8$ (数值孔径 $\sin u' = 0.53$) 太多。所以当单色器的数值孔径 (可认为约等于 $a^{1/2}/2F$) 决定，并且探测器选定后，狭缝高度 h 就由正弦定理所规定：

$$\frac{h}{2} \cdot \frac{a^{1/2}}{2F} = \frac{h'}{2} \sin u'$$

$$\frac{ha^{1/2}}{F} = 2h' \sin u'$$

于是在 (12) 式中的 ha/F 值可以用 $2h'a^{1/2} \sin u'$ 来代替，

$$\left(\frac{1}{s}\right)^2 \left(\frac{S}{N}\right) (\Delta f)^{1/2}$$

$$= B(\nu) \eta a^{1/2} \frac{2\mu' h' \sin u'}{(4K'T'R)^{1/2}} \frac{d\varphi}{d\nu} \quad (12b)$$

由此可见在单色器的主要光学参数中只有色散元件的尺寸对仪器的性能起直接作用。至于焦距和狭缝高度，可以相当自由地选择，只要比例适当。焦距长些，可使某些光学和机械的零、部件公差相应地放宽，但整个仪器的体积变得庞大。

3.4 辐射探测器的性能参数

$$2\mu' h' \sin u' / (4K'T'R)^{1/2}$$

如前所述，探测器应有足够大的数值孔径 $\sin u'$ ，以便与接收光路相适应。为此光路计算应对探测器窗阑的尺寸和接收面位置也给出公差。灵敏度和接收面的尺寸对于几种常用的红外辐射探测器 (温差电偶、电阻辐射计、硫化铅) 是有矛盾的，即灵敏度反比于接收面积的平方根，一般为光谱光度计用的为了灵敏度较高而接收面较小。显然当辐射探测器在交变信号下工作时，它的时间常数应小。此外，内阻与灵敏度有联系，衡量探测器的性能时应一并考虑，不应片面追求灵敏度而忽视内阻增高所带来的影响。

3.5 单色器的角色散 $d\varphi/d\nu$

角色散决定于棱镜材料、顶角、和色散的次数。光栅装置则决定于光栅常数和所使用的衍射级数。用高色散率的材料，例如在短波段以氟化锂或氟化钙代替氯化钠，可提高仪器的性能，获得较高的分辨率。棱镜的角色散随顶角而增大，但后者受光线出棱镜时的全反射现象的限制，适宜的顶角应使角色散与光学效率之积为最大。Littrow 型的棱镜装置因能使光线通过棱镜两次而色散加

倍，故虽有杂光较多的缺点，仍获得广泛应用。光栅的色散可远大于棱镜，故使用光栅已成发展趋势。

4. 光度—记录伺服系统

对驱动光楔和记录笔的伺服系统，有三方面的要求，即准确性、重复性和噪声滤波性能。

4.1 准确性

光楔的实际透光率随其刻度方向的位移而变化的线性程度，是光度测定准确性的基础，因此对光楔的制造和检验精度有相应的高要求。在光楔透光率为零的一端，由于透光面积尺寸的减小而衍射效应增大，准确性会降低些。

杂光也是影响光度准确性的一个因素，由合适布置的档板和滤光装置来把它限制到最低限度。

伺服系统的动态准确性，或动态误差，是在波数扫描时光楔的平衡动作滞后于样品光路强度变化所引起的记录畸变，它是系统性的误差，取决于波数扫描速度与伺服系统的时间常数之积 $v\tau$ ，和样品光路强度变化率的各阶导数。

在多用途类型的仪器上， v 和 τ 都是可调节的，动态误差可按测定工作的不同需要而由操作者进行控制，设计时应提供充分的调节范围，以发挥本仪器的潜力。做粗测即低分辨率工作时，不需要记录光强变化率很陡的细节，动态误差值也允许相应地放宽。这时狭缝可用较大宽度，信号能量大，不需额外的滤噪声措施，所以为了尽量加快记录速度而仍保持合理的动态误差，伺服系统的时间常数 τ 应尽可能地做得小，其中包括要求机械负载惯量轻。最小的系统时间常数，也即最大的频宽，是受辐射探测器允许的调制频率制约的。

做精测即高分辨率工作时，记录的畸变量对谱线附加的宽度应小于狭缝光谱宽度引

起的畸变量。这时因狭缝闭得很窄，信号能量小，需增加系统时间常数来抑止噪声，随之是成许多倍地降低记录速度才能保持动态误差足够小。这在公式 (12a) 及其有关讨论中已定量地述及。从这些关系可知最大的系统时间常数和最小的记录速度是由维持必要的信号噪声比所决定的。

4.2 重复性

影响重复性的因素，除了噪声问题外，有传动系统的摩擦力和空回。动态误差随波数扫描的停止（即样品光强的变化停止）而消失，但这两因素使光楔的平衡还含有静态误差，这随机性的误差在波数扫描时仍然存在，叠加在记录曲线上形成不重复性误差。

摩擦力以伺服电动机的起动电压来衡量，一般应比控制电压的额定值小至一个数量级以下。在信号能量弱时，起动电压应不大于噪声电压，即当光楔达到平衡点时应能随噪声作小幅度的摆动，也就是笔不致于在纸上停滞不动。

传动系统的空回量直接反映为不重复性误差。伺服电动机至光楔之间的空回过大还会引起记录噪声的增大。一般把空回限制在重复性允差的一半以内为宜。

如第 2 节中所述，在相同的狭缝光谱宽度和记录系统时间常数的条件下，信号噪声比反映整个仪器的总性能水平。信号噪声比增加时，记录结果的动态准确性和重复性都成正比地得到改善。

4.3 噪声滤波

当采用高水平的辐射探测器而对仪器的分辨率要求不很高时，记录伺服系统固有的频宽就起限制噪声的作用，而不另需要滤波措施。否则，在伺服系统设计时应作可以调节频宽，即调节时间常数的安排。这样的调节有机械的和电的两种方法。

机械传动比的改变，不但影响光楔和笔的稳态速度，而且由于伺服系统的开环总增益随之升降，使系统的时间常数也有相应的变化。当负载惯量相对于电机本身惯量的比

重不大时,这种方法可使调节范围做得很宽,达几十倍,是滤除噪声的有效手段。

交流伺服系统选频放大器的频宽调节范围不可能很大。直流电路滤波网络的时间常数变化范围则可以做得很大。

考虑到伺服系统的稳定性,需要系统中所包含的大小两个滞后时间常数之值相差尽可能的远。这就是机械和电的两种滤波方法中,或只安排一种方法,或以一种为主,另一种只在噪声特别严重时作为进一步滤除高频噪声的附加措施。

5. 仪器性能参数的布局

归纳前述各节的内容可得出限制红外分光光度计性能的各项主要因素为:色散元件限制光学分辨率;辐射探测元件的灵敏度限制记录分辨率,其内阻决定噪声,其响应时间常数限制最高记录速度。就当前的技术水平而言,是探测元件限制光栅式分光光度计的性能。所以在这些限制条件所规定的范围内安排仪器的性能参数时,以信号能量为变数,求出其它参数,考虑的顺序可如下:

5.1 以光学系统的固有分辨宽度 s_0 (例如在 $\nu = 1000\text{cm}^{-1}$ 处) 为基数,安排狭缝宽度程序的系列,如

$$s = s_0, 2s_0, 4s_0, 8s_0, \dots,$$

$$\text{或 } s = s_0, \sqrt{2}s_0, 2s_0, 2\sqrt{2}s_0, \dots$$

因狭缝宽度程序是按等能量的,所以这也就决定了信号能量的系列。

5.2 按上述狭缝程序系列计算能量系列,并根据记录系统所能达到的最大频宽(或最小时间常数)来初步计算信号噪声比系列。

5.3 安排记录系统频宽 Δf (或时间常数 τ) 的调节倍数,来调整系列中过小的信号噪声比,使其不低于50,达不到的那些档能量(狭缝宽度),可予舍弃。常用档的狭缝程序所对应的信噪比约为150,已显著超过此值的可不需要滤波措施。这样对应于一系

列的狭缝宽度就可以选定所需要的滤波时间常数 τ ,并算出相应的信号噪声比。

5.4 选择记录速度(波数扫描速度) ν 的范围。合适的记录速度可使仪器记录结果的均方误差为最小。随机误差主要是噪声,从(12a)式可得噪声误差的均方值为

$$\left(\frac{N}{S}\right)^2 = \frac{E^2}{s^4\tau}$$

系统误差中主要的两项是:(1)整个记录曲线在波数坐标上向后移动一段距离 $\frac{1}{2}\nu\tau$,但不影响其中谱线的形状,因而这可列入波数误差中;(2)谱线形状的畸变,正比于

$$(s_0^2 + s^2 + \beta\nu^2\tau^2)\frac{d^2\varphi}{d\nu^2},$$

其中 $\frac{d^2\varphi}{d\nu^2}$ 为谱线强度变化率的二阶导数,对一条谱线取其均方值,以 Φ^2 表示,则系统误差的均方值为

$$\Phi^2(s_0^2 + s^2 + \beta\nu^2\tau^2)^2.$$

求总均方误差

$$P^2 = \frac{E^2}{s^4\tau} + \Phi^2(s_0^2 + s^2 + \beta\nu^2\tau^2)^2$$

为最小的条件。令

$$\frac{\partial P^2}{\partial s} = 0, \quad \frac{\partial P^2}{\partial \tau} = 0.$$

此两式相比较,可得到关系式

$$s^2 = 4\beta\nu^2\tau^2 \quad (13)$$

这是使总均方误差为最小的条件之一,从中可求出 ν 值。

在狭缝程序中,宽度 s 是随波数而变的,所以按(13)式求出的 ν 值也将随波数而变。实际上一般仪器中每次波数扫描是恒速的。所以此式是供仪器设计者决定记录速度范围,并供操作者选择合理的记录速度参考之用。因为不同性质的测定工作,有时着重要求畸变小,有时着重要求噪声小,不一定都是要求总均方误差最小。

5.5 至此,分辨宽度的基本公式(8)中各项参数 s_0 、 s 、 τ 和 ν 均已得到,可算出对应于 s 系列的有效分辨宽度 s_f 值的系列,如

$s_f = 1.5s_0, 2.5s_0, 4.6s_0, 9s_0, \dots$,

或 $s_f = 1.5s_0, 1.9s_0, 2.5s_0, 3.3s_0, \dots$ 。

对其它波数, 例如可在短波和长波端各取一些点, 计算 s_0 和 s_f 。而能量系列仍按 5.2 节之值。

参 考 文 献

[1] *Broderson, J.O.S.A.*, 43, 877,

(1953)。

[2] *White and Liston, J. O. S. A.*, 40, 93, (1950)。

[3] Петраш, *Опт. и Спектр.*, VI, 792, (1959)。

[4] *J. E. Stewart, Infrared Spectroscopy, Marcel Dekker Inc., New York*, 1970。

(上接第36页)

参 考 文 献

1. 久保田広: 日本物理学会志, 5, 238(1950)。

2. 久保田広: 応用物理, 16, 184, (1947)。

3. 久保田広: 応用物理, 17, 79, (1948)。

4. 荒哲哉: 応用物理, 19, 65 (1950)

5. 木内政藏编: 薄膜の光学的研究, 岩波书店(1954)。

6. 藤原史朗: 応用物理, 29, 139, (1960)。

7. 例えは, *L. Holland: Vacuum Deposition of Thin Films, John Wiley and Sons, N.Y.*(1958)。

8. 例えは, 神山, 菅田编: 薄膜工

学ハンドブック, オーム社(1964)。

9. 沢木司: 真空蒸着, 日刊工业新闻社(1965)。

10. *S. Fujiwara: J. Opt. Soc. Am.* 53. 880, 1317(1963)。

11. *B.P.* 975184(1964)。

12. 例えは, *R. Jacobsson and J. O. Martensson: Appl. Opt.* 5, 29(1966)。

此外, 在条六次サマー・セミナー(光学恳谈会, 预定在1967年8月召开)的论文集中, 预定沢木将以“薄膜制作技术与在光学元件上的应用”为题, 执笔写出论文。

译自“光学技术コンタクト

Vol. 5, No. 6, P19-24 1967。

(杨树梅译, 缪纬群、高大卿校)