

光谱学基础知识

§1 绪论

自牛顿 1666 年用三棱镜将太阳光分解成红橙黄绿青蓝紫的彩带开始，光谱技术发展到现在已经历了三百多年。特别是近 100 多年来，光谱技术对科学技术的发展起到了不可低估的作用。目前我们对于大到宏观宇宙世界、小到微观分子和原子世界的认识主要是从光谱技术上得到的。今天已知的元素中有近 20% 是依靠光谱技术发现的，人们利用光谱技术弄清了原子和分子秘密。根据原子光谱的结构，得知了原子核和核外电子的运动形态，原子能量的变化方式，电子的自旋运动等一系列原子内部的运动规律。分子中原子是如何排列的也是依靠分子的光谱信息来判断的。光谱技术也成为人类在探索宇宙时的强有力工具，人们通过探测星体的光谱来了解星体的物质成分，星体的年龄，温度，星体到地球的距离及运动速度。今天光谱技术这门古老的领域仍然充满着活力，它已成为生产和科研中经常使用的工具，在一些情况下它甚至是必不可少的工具。

本篇中将介绍一些有关光谱仪器和相关的一些基础知识。结合实验介绍发射光谱技术和吸收光谱技术。其它的光谱技术由于在理论和实验上超出了基础光学实验的范围就不再介绍了。

§2 光谱仪器概述

尽管在 1666 年牛顿就发现了光谱的存在，但直到 1814 年夫朗和费在设计完成了一个较为完整的光谱仪，并用它在太阳光谱中找到了著名的夫琅和费吸收线。第一台完整的光谱仪器是由克希霍夫和本生在 1859 年为研究金属的发射光谱而制造的。

2.1 光谱测量装置的基本组成

光谱测量装置的主要作用是研究光（如物质的发射、吸收、散射光以及受激而发射的荧光等）的光谱组成，包括它的波长、强度、轮廓和宽度。因此，光谱仪器至少应具备的三种功能：可将所研究的光按波长或波数分解开；可以测量各波长的光所具有的能量，或其能量按波长或波数的分布，也就是可以测量谱线的轮廓或宽度；可以记录能量按波长或波数的分布，并以光谱图的方式显示出来。

为此，一般常规的光谱测量装置由光源和照明系统、光谱仪器、检测记录和显示系统几部分组成。

1. 光源和照明系统：

在不同的光谱测量中光源是不同的。在研究发射光谱时，光源就是试样本身。一般是用本生灯（本生发明的一种气体火焰灯）、交流或直流电弧、电火花以及辉光和弧光放电来激发试样，使之发光成为光源。但在研究试样的喇曼光谱和荧光光谱时，光源是用来激发试样的。对于

喇曼光谱，一般是用激光器作光源，通常要求较大强度。而对于荧光光谱，光源的波长是可以调谐的，通常其波长调谐范围是从紫外到可见。在研究吸收光谱时，光源是用来供试样吸收的。对于分子的吸收光谱，要求光源所发射的波长在某一波长范围内是连续的，光源通常有：在紫外波段的氙弧灯和氢弧灯(190nm~360nm)、可见和近红外波段的钨灯(360nm~2500nm)，在(2 μ m~50 μ m)波长范围内一般是用能斯脱光源和硅碳棒。能斯脱光源是一直径为1mm~3mm，长度为2mm~3mm的圆柱，它是由稀土元素和铂电极组成。高压汞灯是远红外常用的光源。对于原子吸收光谱，光源通常是用原子灯。

照明系统是用来收集信号光，并馈入光谱仪器的准直系统。一般要求它尽可能多地收集信号光，同时与仪器的主体的相对孔径相匹配，以保证信号光正好充满色散系统的通光孔径。在光谱测量中具体采用的那一类型的照明系统取决于所采用的光谱技术和检测系统。

2. 光谱仪器

光谱仪器包括准直系统、色散系统、聚焦成像系统。

准直系统通常由入射狭缝和准直物镜组成。入射狭缝位于准直物镜的焦平面上。对于光谱仪来说，入射狭缝实际上是光谱仪的光源，待测信号光经照明系统照射入射狭缝，入射狭缝发出的光束经准直物镜后成为平行光投射到色散系统。

色散系统通常为棱镜、光栅和法布里-珀罗干涉仪。

聚焦成像系统是利用成像物镜把经过色散系统后，在空间上色散开的各波长的光束会聚或成像在成像物镜的焦平面上。形成一系列的按波

长排列的单色狭缝象。即通常所看到的光谱图。

3. 检测记录和显示系统

当待测光经过前面系统形成光谱后，检测记录和显示系统是将光谱记录和显示出来。并测量光谱参数，如光谱的波长、强度和轮廓。目前常见的检测记录和显示系统有：目视观测接收系统、感光材料接收系统和光电接收系统。

用眼睛进行目测是最简单的检测记录和显示系统。这时最多只需配备一个目镜。但目视接收的光谱仪器只能在可见光波段进行一些比较测量，无法进行定量测量和保存有关的信息。

感光材料接收系统，接收元件是光谱感光板。感光板放置在成像物镜的焦平面上直接记录光谱信息。它曾在光谱技术的发展过程中扮演了重要的角色。但是这类系统的操作比较麻烦，光谱感光板感光后需要显影和定影。在进行定性和定量测量时，还需使用光谱投影仪、阿贝比长仪和测微光度计等一套后续测量设备。整个测量过程过于烦琐、效率低和不易实现数字化。目前将逐步被淘汰。

光电接收系统，接收元件可以使用光电器件、热电器件、气体探测器、光声池等单通道探测器件，也可以使用光电二极管阵列、象增强器件和电荷耦合器件(CCD)等作为多道探测器。光电接收系统的特点是可以直接将光信号转换成电信号，再经过模—数变换用计算机进行记录和显示光谱数据。同时由于光谱数据的数字化和使用计算机，使得导数光谱、背底扣除、相关光谱、谱线拟合等数据测量和处理成为现实。

2.2 光谱仪器的分类

光谱仪器的种类和分类方法很多。但可以分为经典和现代光谱仪器两大类。经典光谱仪器可以根据光谱仪器所采用的色散系统的工作原理，分为：棱镜光谱仪器、光栅光谱仪器和干涉光谱仪器。现代光谱仪器主要是建立在调制原理上的，所以又称为调制光谱仪。

在实际使用中，又经常根据检测和记录光谱的方法将光谱仪器分为：看谱镜、摄谱仪、光学多道分析仪、单色仪和分光光度计等。

在习惯上还按照光谱仪器的工作波段将光谱仪器分为：真空紫外光谱仪器(6nm~200nm)、紫外光谱仪器(185nm~400nm)、可见光光谱仪器(400nm~800nm)、近红外光谱仪器(可见光区~1 μ m)、红外光谱仪器(1 μ m~50 μ m)和远红外光谱仪器(50 μ m~1mm)。

近年来随着激光技术的发展，产生了许多如饱和吸收光谱、双光子吸收光谱、偏振光谱、单粒子光谱、能级交叉光谱、超快光谱等新的光谱技术。这样，这些新的光谱技术所使用的装置被称为非常规光谱仪器。而传统的光谱仪器被称为常规光谱仪器。

2.3 光谱仪器的性能指标

光谱仪器的基本性能包括：工作光谱范围、色散率、分辨率、集光本领、波长精度和波长重复性、光度精度和重复性、杂散光水平、信噪比和工作效率九项内容。并非所有的光谱仪器都具有以上特性。用光谱感光板作接收器件的光谱仪器就不必考虑波长精度和波长重复性、光度精度和重复性、信噪比。但用光电器件作接收器的光谱仪器必须全面考

虑以上指标。其中前六项被认为是光谱仪器最基本的。

工作光谱范围是指光谱仪器可以记录的光谱范围。它主要取决于光谱仪器所采用的光学零件的光谱透过率或反射率、以及探测系统的光谱灵敏度范围。

色散率通常分为角色散率和线色散率。角色散率是指光谱仪器的色散系统可以把不同波长在角度上彼此分开的程度，定义为单位波长所分开的角度即 $dq/d\lambda$ 。线色散率是指在经过色散系统和聚焦成像系统后，在焦平面上不同波长彼此分开的线距离，定义为单位波长所分开的距离 $dl/d\lambda$ 。当成象物镜的焦距为 f_2 时，角色散率与线色散率之间有如下关系：

$$\frac{dl}{d\lambda} = f_2 \frac{dq}{d\lambda} \quad (2.1)$$

光谱仪器的分辨率是指光谱仪器可分辨的最小波长间隔的能力，它是光谱仪器一个非常重要的性能指标。影响光谱仪器的分辨率的因素主要来自色散系统的色散率，但其它一些不可忽略的因素也影响着光谱仪器的分辨率，如所观测的两个谱线的强度分布和其相对位置；由于光谱仪器本身还具有导致谱线轮廓变形和展宽的因素，使观测到的谱线轮廓失真，其宽度比真实宽度要大。这些因素包括：衍射、入射和出射狭缝的宽度、光学系统的象差、仪器机械和电学系统的惰性，对于利用光谱感光板作为检测记录和显示系统的光谱仪器，光谱感光板上的感光乳胶颗粒大小同样影响分辨率。要全部考虑所有这些影响光谱仪器分辨率的因素，情况是很复杂的。一般仅利用瑞利判据，将衍射现象的分辨率作为光谱仪器的理论分辨率。分辨率的定义为：

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.2)$$

由式(2.2) 计算得到的分辨率是理论分辨率, 在实际光谱仪器中, 两条谱线彼此是否能分开, 还与谱线本身的结构 (如轮廓、强度等)、色散系统、成象系统和接收系统有关。所以光谱仪器的实际分辨率受到一系列因素的影响, 一般达不到理论分辨率。每台光谱仪器的实际分辨率可以通过实际测量得到。

普通的棱镜光谱仪器的最大分辨率约为 10^4 ; 光栅光谱仪器的最大分辨率约为 10^5 ; 干涉光谱仪器的最大分辨率约为 10^7 ; 现代光谱技术使光谱分辨率达到了一个新的境界, 如饱和吸收光谱技术的分辨率为 10^{10} ; 双光子吸收光谱技术的分辨率更是高达 10^{17} 。

波长精度和波长重现性是单色仪和以单色仪为核心的分光光度计的又一个重要的性能指标。用这类仪器进行光谱测量时, 需要知道输出的单色光束的波长, 然而所用到的扫描机构和波长读数装置总是有误差存在, 而且对同一波长每次读数也不可能一致。因此, 通常用波长精度和波长重现性来表示。波长精度取决于波长扫描机构和读数机构的精度, 同时也与光学系统调整的好坏和环境温度有关。波长读数的重复性则受到机械结构的回空、受力和摩擦的变化、机械和电子系统的稳定性以及工作环境温度波动的影响。并非所有的光谱仪器都要求具有很高的波长精度和波长重现性, 这需要根据具体用途来确定。但一般波长精度和波长重现性和光谱仪器的分辨率为同一数量级。

光度精度和重现性是具有光电探测系统的光谱仪器的重要性能指标。它表示测量光谱强度的精度和重复性。影响这一性能指标的因数包括了几乎所有的光信号的传递和转换环节, 如光学系统的缺陷引起的杂散光、光电转换器件的热噪声、放大器的稳定性、线性度和噪声、模/

数转换的位数和精度等。

集光本领是表示光谱仪器收集和传递光能量的本领。即，表示辐射光源的光谱亮度和光谱仪器测量到的光度数值之间的关系。它通常与光谱仪器本身的结构和所采用的探测系统有密切关系。

§3 光谱仪器的原理和结构

3.1 色散元件的分光原理和特性

光谱仪器的核心是色散系统。色散系统同时还决定了光谱仪器的四个重要的技术指标：工作波长范围、色散率、分辨率和集光本领。下面将主要介绍光谱棱镜和光栅的分光原理和特性。

3.1.1 光谱棱镜

1. 光谱棱镜的分光原理

众所周知，各种不同的透明介质具有不同的折射率，而同一种介质对于不同波长的光也有不同的折射率。这就是光谱棱镜能将不同波长的光分解开的原因。

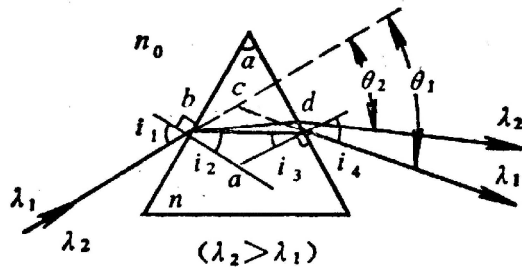


图 3.1 光线在光谱棱镜中的光路

图 3.1 是一个常见光谱棱镜的主截面内的折射光路，主截面是垂直

于棱镜棱的平面，在主截面内的光线入射到棱镜，折射后仍在主截面内。 α 是棱镜的顶角，棱镜的折射率为 n ，棱镜周围介质的折射率为 n_0 ，如果在主截面所在平面上有一波长为 λ_1 的理想平行光束以 i_1 的入射角入射到棱镜的表面，以 i_2 的折射角进入棱镜，又以入射角 i_3 入射到棱镜的另一表面，最终以 i_4 折射出棱镜。经过棱镜后，出射光与入射光之间的夹角为 q_1 ，它为波长为 λ_1 的理想平行光束以 i_1 的入射角入射，经过棱镜后的偏向角

由斯涅耳定律可知：

$$\begin{aligned} n_0 \sin i_1 &= n \sin i_2 \\ n_0 \sin i_4 &= n \sin i_3 \end{aligned} \quad (3.1)$$

从图 3.1 中可以得到以下关系：

$$\begin{aligned} i_3 &= \alpha - i_2 \\ q &= i_1 + i_4 - \alpha \end{aligned} \quad (3.2)$$

当棱镜周围介质为空气时 $n_0 \approx 1$ ，可认为等于 1，则式(3.1)可变为：

$$\begin{aligned} \sin i_2 &= \frac{1}{n} \sin i_1 \\ \sin i_4 &= n \sin i_3 \end{aligned} \quad (3.3)$$

对于不同的波长的光照射到一个棱镜上，即使入射角 i_1 相同，但由于同一材料对不同波长的光有不同的折射率，由式(3.1)、(3.2)可知，它们的偏向角是不一样的。这样就使它们在空间上被分解开来。由于通常利用棱镜作为色散元件时，是在材料的正常色散区，即，材料的折射率随波长增大而减小。因此，在图 3.1 中， λ_1 的偏向角 q_1 大于 λ_2 的偏向角 q_2 。

2. 光谱棱镜的基本特性

光谱棱镜作为色散元件时，有以下几个基质特性需要考虑：最小偏向角、色散率、分辨率和放大率。

一、最小偏向角：由式(3.1)、(3.2)可知某一波长的光通过棱镜后的偏向角随入射角变化。图 3.2 是光通过一棱镜后偏向角与入射角之间的变化关系。从中不难看出：偏向角有一极小值，它就是最小偏向角。可以通过求(3.2)式中偏向角公式的极值得到偏向角达到最小偏向角时的条件为：

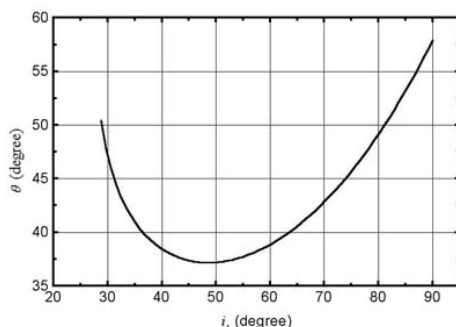


图 3.2 棱镜的偏向角与入射角的关系

$$\begin{aligned} i_1 &= i_4 \\ i_2 &= i_3 = \frac{a}{2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

这时光路是完全对称的，在棱镜内光线是平行于底边传播的。

在棱镜光谱仪器中，最小偏向角位置是非常重要的。一般情况下，摄谱仪器工作时色散棱镜所处的位置是使测量光谱范围的中间某一波长具有最小偏向角；单色仪中的棱镜是可以绕垂直主截面的一个轴旋转的，保证所需波长的单色光以最小偏向角通过棱镜，并通过出射狭缝输出。光以最小偏向角通过棱镜时，光路是对称的，光路对称的优点是：光学系统产生的象差最小，可使谱线有较高的成象质量；设计和使用方便；在保证有相同的通光孔径时，可以使用等边三角形的棱镜，使棱镜

尺寸最小；棱镜不会产生附加的横向放大率。

二、棱镜的色散率：棱镜的角色散率定义为：

$$D_a = \frac{dq}{dl} \quad (3.5)$$

它表示偏向角随波长变化的程度，也就是说棱镜把不同波长的光分解开的能力。在给定入射角的情况下，角色散 D_a 的表达式可以由式(3.1)、(3.2)得到：

$$D_a = \frac{dq}{dl} = \frac{\sin a}{\cos i_2 \cos i_4} \frac{dn}{dl} \quad (3.6)$$

式中， dn/dl 是制造棱镜所用材料本身的色散率，它表示介质的折射率随波长变化的程度。

当棱镜对于某一波长而言处于最小偏向位置时，将式(3.4)代入式(3.6)，并考虑到式(3.1)，可以得到：

$$\frac{dq}{dl} = \frac{2 \sin \frac{a}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{a}{2}}} \frac{dn}{dl} \quad (3.7)$$

棱镜的线色散与角色散之间的关系仍然是式(2.1)。如果有 m 个棱镜依次排列，而且均处于最小偏向位置，它们的角色散分别为 D_a^i ，这个棱镜组总的角色散 D^{all} 为：

$$D^{all} = \sum_i^m D_a^i \quad (3.8)$$

三、分辨率：

色散棱镜的理论分辨率可以按以下方法计算。在图 3.3 中，一束平

行光以最小偏向角状态通过棱镜，光束的孔径为 a 。按照夫琅和费衍射和瑞利准则，出射光束的最小分辨角为：

$$\Delta q = l / a \quad (3.9)$$

根据角色散的定义，可以有：

$$\Delta l = \frac{\Delta q}{\frac{dq}{dl}} \quad (3.10)$$

所以，

$$R = \frac{l}{\Delta l} = \frac{l}{\Delta q} \frac{dq}{dl} = a \frac{dq}{dl} \quad (3.11)$$

由式(3.6)、式(3.1)及图 3.3 中的几何关系可以得到理论分辨率为：

$$R = t \frac{dn}{dl} \quad (3.12)$$

而当光束未充满棱镜时，分辨率为

$$R = (t_1 - t_2) \frac{dn}{dl} \quad (3.13)$$

式中， t_1 和 t_2 是光线两个边缘在棱镜内的长度。

同样，如果有 m 个棱镜依次排列，而且均处于最小偏向位置，它们的分辨率分别为 R^i ，这个棱镜组总的分辨率 R^{all} 为：

$$R^{all} = \sum_i^m R^i \quad (3.14)$$

从式(3.7)和(3.11)可以得到以下角色散和分辨率之间关系的结论：

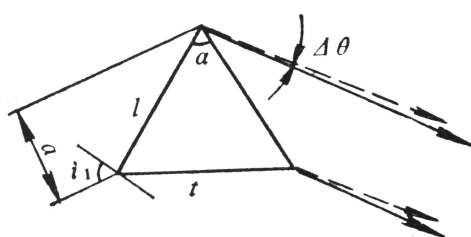


图 3.3 色散棱镜分辨率的计算

- Ø 当用大色散率 $dn/d\lambda$ 材料制作棱镜时，角色散增大的同时分辨率也增大。
- Ø 当使用棱镜组时，角色散和分辨率同时增大。
- Ø 当棱镜底边长度不变时，增大棱镜的顶角，可以增大角色散，但分辨率不变。因为，在这种情况下，导致棱镜的孔径减小，尽管两个波长光束间的角距离加大，但在成象系统的焦平面上每个谱线的衍射宽度也加大，最终分辨率没有增加。
- Ø 当棱镜的顶角不变，加大棱镜底边长度时，角色散不变，但分辨率提高。因为在这种情况下，底边的增大导致孔径的增大，在成象系统的焦平面上每个谱线的衍射宽度就减小了。因此可分辨相距更近、波长差更小的两个谱线。

四、横向放大率

如果棱镜不在最小偏向角状态工作，则光线将以不对称的方式通过棱镜，这时入射光束和出射光束的孔径不相等。这种不对称就叫做棱镜的横向放大率。在实际的仪器中除以最小偏向角状态通过棱镜的谱线外，其它波长的谱线均受到棱镜横向放大率的影响，表现各个谱线的宽度不一致。也就是说，各种波长的谱线宽度不一样。

棱镜的横向放大率为：

$$w = \frac{\cos i_1 \cos i_3}{\cos i_2 \cos i_4} \quad (3.15)$$

3. 常用光谱棱镜的种类和材料

常用到的光谱棱镜有：简单三棱镜、恒偏棱镜系统。

简单三棱镜：简单三棱镜是常用的光谱棱镜。玻璃三棱镜一般其顶角通常为 60° 。在利用石英晶体制作三棱镜时，需要消除石英本身具有的双折射和旋光性对最小偏向角的影响。这样人们采用科纽棱镜。科纽棱镜是用两个顶角为 30° 的、石英晶体分别为右旋和左旋的直角棱镜粘合而成。石英晶体的光轴与底边保持平行。

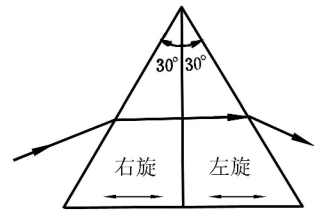


图 3.4 科纽棱镜

简单三棱镜有一特殊形式，即利特罗棱镜，如图 3.5 所示。它是一个 30° 的直角棱镜，在长直角面镀有全反射膜。当光线以最小偏向角位置入射时，光线将沿原路返回。这样它的色散等价于一个 60° 三棱镜。采用利特罗棱镜可使光谱仪器的结构紧凑，因而被广泛地用于大型

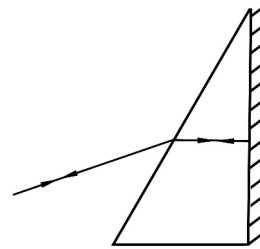


图 3.5 利特罗棱镜

自准式光谱仪器。当用石英晶体利特罗棱镜时，由于光线在棱镜中两次传播方向相反，且光程相同，其效果与科纽棱镜相同，优点是可以节省一半价格比较昂贵的石英晶体。

恒偏棱镜系统：在这个系统中以最小偏向角条件通过它的平行光束，出射光束和入射光束之间的夹角不随入射角的变化而变化。也就是说，恒偏棱镜系统可以保证满足最小偏向角的平行光束出射光和入射光的偏转角保持恒定。采用这种棱镜系统可以使仪器的结构大大简化。常用的恒偏棱镜系统有阿贝恒偏棱镜和瓦茨沃斯棱镜—反射镜系统。

阿贝恒偏棱镜的结构如图 3.6 所示。它是将两个 30° 的直角棱镜粘在 45° 角反射棱镜的两个直角边上。它的色散作用与这两个 30° 棱镜所拼成

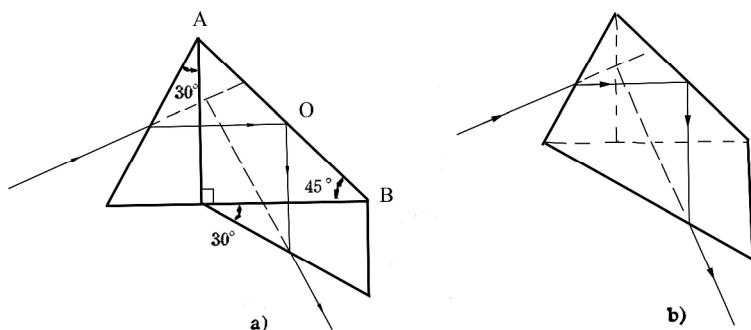


图 3.6 阿贝恒偏棱镜

的 60° 棱镜的是一样的。从图 3.6a 可以看到，入射光线与出射光线之间的夹角为 90° 。为便于棱镜的加工和提高精度阿贝棱镜也可以制成如图 3.6b 所示的一个整块的棱镜。阿贝恒偏棱镜多用于在可见光波段工作的光谱仪器（特别是单色仪）。转换波长或波长范围时，可使棱镜绕经 O 点且垂直于主截面的轴转动。

瓦茨沃斯棱镜—反射镜系统是如图 3.7 所示的简单三棱镜和平面反射镜组成的系统。它多用于红外波段的单色仪。反射镜与棱镜顶角的角平分线夹角为 f ，当光线以最小偏向角通过棱镜，再经平面反射镜，反射光束入射光束的夹角 q_c 是恒定的。

$$q_c = p - 2f \quad (3.15)$$

此外，阿米西直视棱镜和多棱镜色散系统也是较常用的。

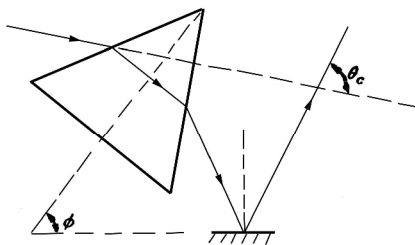


图 3.7 瓦茨沃斯棱镜—反射镜系统

制作光谱棱镜的材料在不同光谱波段上对光的吸收是不一样的，这是材料本身性质所决定的，因

此选用那种材料制作光谱棱镜是根据光谱仪器的工作波段而定的。下面简要地介绍一下常见的几种材料。

光学玻璃：光学玻璃是制作棱镜常用的材料。用光学玻璃制作棱镜的优点是，可以得到光学性质一致的大块材料，容易加工，价格比较便宜。尽管光学玻璃的种类非常多，但火石玻璃和重火石玻璃是制作棱镜常用的光学玻璃，这是因为它们具有较大的折射率和色散率。光谱透明范围在 $360\text{nm}\sim 2.5\mu\text{m}$ ，但在紫外区域光学玻璃有很强的吸收，对于波长大于 $2\mu\text{m}$ 的光它又几乎不透明。用光学玻璃制作的棱镜适合于工作波段在 $400\text{nm}\sim 1.5\mu\text{m}$ 的光谱仪器。可见光波段的光谱仪器多用光学玻璃作为制作光学元件和棱镜的材料

石英：石英材料主要有石英晶体和熔融石英两种。它们在 $200\text{nm}\sim 380\text{nm}$ 的紫外波段透明性大大优于光学玻璃，同时光谱透明范围的上限可以达到 $4\mu\text{m}$ 。工作在紫外波段的光谱仪器多采用石英棱镜作色散元件。但得到光学一致性好的大块石英晶体是很困难的。同时利用石英晶体制作光谱棱镜，必须制成科组棱镜。克服这一缺点的方法是采用熔融石英。熔融石英是将石英晶体高温溶化后，再冷却到室温。在冷却过程中要保证没有明显的结晶，并且和光学玻璃一样各向同性。好熔融石英的透明性质和石英晶体相差无几，但折射率和色散率低于石英晶体。

氟化钙(CaF_2)晶体：它也称为萤石，各向同性，没有双折射和旋光性。光谱透明范围为 $130\text{nm}\sim 9\mu\text{m}$ ，比石英宽。但其折射率和色散率低于光学玻璃和石英。可以用于工作波段低于 200 nm 远紫外区域的光谱仪器和最大工作波长达 $9\mu\text{m}$ 红外光谱仪器。氟化钙晶体的缺点是：在短波长的光照射时容易产生色心，使晶体变色，成为黄、绿、蓝或紫色，

从而影响了它的透明度。短波长照射还会使氟化钙晶体产生荧光，加大了光谱仪器的杂散光水平。氟化钙晶软而且脆不易加工。

碱金属卤化物晶体：这类晶体主要有氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、氟化钠(NaF)、氟化锂(LiF)、溴化钾(KBr)、碘化铯(CsI)等。它们是各向同性的，而且加工方便。它们在紫外区有较大的色散率，但实际中常常被用作制作工作红外光谱仪器中光学元件和棱镜的材料。它们所适用紫外和红外波段分别为，氯化钠： $200\text{nm}\sim 400\text{nm}$ 、 $2.5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ；氯化钾 $200\text{nm}\sim 400\text{nm}$ 、 $2.5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ ；氟化钠 $130\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 、 $3\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ ；氟化锂： $110\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 、 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ ；其中氟化钠和氟化锂是两种制造真空紫外光谱仪器可用的材料。但溴化钾 $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 、碘化铯 $25\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 适用于红外。这些晶体中除氯化钾和氟化钠潮解性较小外，其它晶体在室温下很容易吸收空气中的水分而潮解，使光学表面被破坏。用它们制成的光学元件一般需要密封或镀适当的保护膜。

另外，在某些特殊情况下，可以用液体材料制作棱镜。常用的液体有水、二硫化碳、单溴化钠、汞—溴化钡水溶液等。

3.1.2 光栅

1. 光栅的分类

从广义的角度来讲，所谓光栅就是在空间上具有周期性的栅状物，并作为衍射元件的光学元件。从产生衍射的机制上，光栅可以分为振幅型和位相型两种。振幅型光栅是利用栅状物的透过率（或反射率）对入

射光振幅在空间上进行调制，位相型光栅则是利用栅状物对入射光的位相在空间上进行调制。通常在光谱仪器中所用的光栅是振幅型的。振幅型光栅多为面光栅。根据振幅型光栅的形状又可分为平面光栅和凹面光栅。目前常用的栅状物透过率有正弦型（理想的全息光栅）和二元型（平行、等宽、等间距的刻痕）两种。振幅型光栅又分透射和反射两种类型。

2. 光栅的分光原理

由于在光谱仪器中使用最多的是二元型振幅光栅，因此在这里只讨论它的分光原理。

上面已经提到过，二元光栅是平行等宽、等间距的多狭缝，它的分光原理如图 3.8 所示。

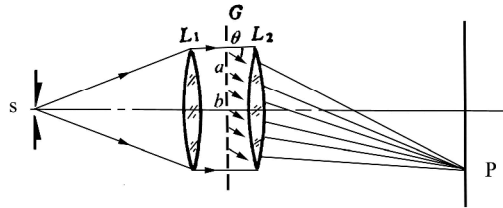


图 3.8 光栅的分光原理

狭缝 S 处于透镜 L_1 的焦平面上，并认为它是无限细的； G 是衍射光栅，它有 N 个宽度为 a 的狭缝，相邻狭缝间不透明部分的宽度为 b 。如果自透镜 L_1 出射的平行光垂直照射在光栅上，透镜 L_2 将与光栅法线成 q 角的光会聚在焦平面上的 P 点。由夫琅和费多缝衍射公式可以得到 P 点上的光强为：

$$I = I_0 \frac{\sin u}{u^2} \frac{\sin^2 Nv}{\sin^2 v} \quad (3.16)$$

式中， $u = \frac{pa}{l} \sin q$ ， $v = \frac{p(a+b)}{l} \sin q$ 。

显然， $\frac{\sin u}{u^2}$ 是缝宽为 a 的单缝夫琅和费衍射的光强分布函数，而

$\frac{\sin^2 N\nu}{\sin^2 \nu}$ 是多缝干涉的光强分布函数。可以说，在焦平面 P 上的光强分布是单缝衍射对多缝干涉调制的结果。由多缝干涉的原理可知，当 $\nu=k\rho$ 时产生各级干涉主极大，因此，对于光栅在 q 方向上有干涉主极大的条为：

$$(a+b)\sin q = kl \quad (3.17)$$

式(3.17)就是垂直入射条件下的光栅方程。式中， k 为光谱的级次、 l 是波长、 q 是衍射角、 $(a+b)$ 是光栅常数。光栅常数通常用 d 表示， $d=a+b$ 。

当入射光不是垂直照射在光栅上，而是与光栅的法线成 j 角时，光栅方程变为：

$$d(\sin \varphi \pm \sin q) = kl \quad (3.18)$$

式中“+”代表入射光和衍射光在法线同侧，用“-”代表在法线两侧。光栅的衍射角 q 仍定义为与光栅表面法线的夹角

从式(3.17)或(3.18)可以清楚的看到，在复色光以相同的入射角照射到光栅是，不同波长的光对应有不同的 q 角，也就是说在经过光栅后，不同波长的光在空间角方向上被分开了，并按一定的顺序排列。这就是光栅的分光原理。在同一级次的光谱中，波长越长其衍射角越大。这一点正与棱镜相反，棱镜分光时，波长越长其偏向角越小。

尽管式(3.17)或(3.18)是针对透射光栅建立的，同样适用于反射光栅。但它们并非适用于所有情况，只有当 $l/a < 0.2$ 和 $l/b < 0.2$ 才适用。

3. 光栅的基本特性

光谱实验中选用光栅时，需要考虑光栅以下几个基本特性：

一、光栅常数，通常光栅常数在 $0.18\mu\text{m}\sim 4\text{mm}$ 之间变化。大多数情况下，所有的光栅的光栅常数比工作光谱区的平均波长大 $2\sim 4$ 倍。但真空紫外不在此例。

真空紫外、紫外和可见区域 ($15\text{nm}\sim 750\text{nm}$) 所用的光栅为 $5760\sim 100$ 条/mm。即 $d\approx 0.18\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

近红外区域 ($750\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$) 所用的光栅为 $600\sim 100$ 条/mm。即 $d\approx 1.7\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

中红外 ($5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$) 所用的光栅为 $100\sim 25$ 条/mm。即 $d\approx 10\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 。

远红外 ($50\mu\text{m}\sim 1.5\text{mm}$) 所用的光栅为 $25\sim 0.25$ 条/mm。即 $d\approx 40\mu\text{m}\sim 4\text{mm}$ 。

二、光栅的角色散：由式(3.18)很容易得到光栅角色散的表达式为：

$$\frac{dq}{dl} = \frac{k}{d \cos q} \quad (3.19)$$

由此可见，光栅的角色散与光谱的级次成正比、与光栅常数和衍射角的余弦成反比：因此，可以观测高级次的光谱、增加光栅条数的密度，即减小光栅常数，来提高角色散。

但是实际上，对于一个给定的光栅，可以利用的级次受到条件

$$k_{\max} \leq \frac{2d}{l} \quad (3.20)$$

的限制。例如，对于 600 条/mm 的光栅，对于 500 nm 的光， $k_{\max}=5.5$ ，也就是无法观测到第六级光谱。因此，不可能无限制地提高观测级次来增加光栅的角分布率。

同样，也不可能无限制地减小光栅常数来增加光栅的角分辨率。它

同样受到式(3.20)所给条件的限制。对工作波长为 500nm 的光，如观测它的一级光谱，光栅条数的密度不能超过 4000 条/mm (d 不能小于 0.25 μm)。

由式(3.18)知道，可以改变光的入射角以增大衍射角来提高角色散。当衍射角很小时， $\cos q \approx 1$ ，光栅的角色散近似为常数：

$$\frac{dq}{dl} \approx \frac{k}{d}$$

此时波长与衍射角 q 成线性关系，这对于提高利用已知的波长来测量未知波长的精度非常有利。色散为常数的光谱称之为正常光谱。

三、光栅的分辨率，分辨率的定义仍然是式(2.2)。按照瑞利准则计算 DI ，可以得到光栅的分辨率为：

$$R = kN \quad (3.21)$$

式中， N 为入射光束的光斑内光栅条数。

这就是光栅理论分辨率的计算公式。所以为了提高分辨率，应观测高级次的光谱和增大 N 。增大 N 可以通过增加光栅的宽度或者减小光栅常数两种方法实现。在给定光栅时，尽量是入射光束充满整个光栅以增加 N 。

将式(3.18)代入式(3.21)得到：

$$R = \frac{Nd(\sin \varphi \pm \sin q)}{l} \quad (3.22)$$

由此可见，在大角度下使用光栅也可以提高分辨率。对于给定的光栅最大的理论分辨率为：

$$R_{\max} = \frac{2Nd}{l} = \frac{2B}{l} \quad (3.23)$$

式中， B 为光栅的宽度。这样来看，似乎光栅的分辨本领可以无限制地

随波长减小而增加。实际上，对于每一个具体的光栅，存在一个能使实际分辨率具有极大值的的最小波长。波长更短时，分辨率将下降。这取决于光栅刻痕的分布和形状误差。

四、光谱级次重叠。如果一个光栅光谱仪器的工作波长范围是 200nm~800nm。从光栅方程可以知道，波长为 200nm 的光，其第一级到第四级光谱均落在仪器的工作波段内；波长在 267nm 以下的光；其第一到第三级光谱也出现在工作波段里；光谱仪器同样可以测量到光波长在 267nm~400nm 的第一和第二级光谱。而当： $I_1 = 2I_2 = 3I_3 = \dots = nI_n$ 时， I_2 的二级谱、 I_3 的三级谱…… I_n 的 n 级谱将与 I_1 的一级谱重叠在一起。高级次光谱的出现和谱线重叠给分析实验结果带来极大的麻烦，有时甚至无法工作。

在实际工作中，消除光谱级次重叠简单的方法是利用滤光片阻挡不需要的光辐射。例如，对于上面所提到光谱仪器，可以使用长波通截止滤光片来避免光谱级次重叠。当仪器工作在 400nm 波长附近区域时，可以将截止波长在 250nm 的长波通截止滤光片放置在入射狭缝前滤去 200nm 的光，这样在 400nm~500nm 的工作区域内就不会有 200nm~250nm 的二级谱出现。但当光谱仪器工作在 500nm 以上时，又必须更换另一个截止波长更长的滤光片，例如，将截止波长为 450nm 滤光片放置在狭缝前，滤去波长小于 450nm 的光。这样，在工作波长范围内就没有光谱级次重叠的现象出现。有关滤光片的知识将在下节介绍。

4. 闪耀光栅

前面所描述的光栅有一个极大的缺点，就是，光在经过光栅后，能量被分散在各个级次上。表 2.1 给出了狭缝宽度和光栅常数具有不同比例的两个光栅，其前几级光谱上的能量分布情况（假定零级谱的上的能量为 1）。

表

	0 级	1 级	2 级	3 级	4 级
$d=2a$	1	0.4	0	0.045	0
$d=3a$	1	0.675	0.17	0	0.042

可以看出，绝大部分能量集中在了零级谱上，而零级谱是没有色散的。其余能量又分散在其它不同的级次上。没有色散的零级谱是没有任何用处的，它的存在而且又占据了大部分能量，势必加大光谱仪器内杂散光，形成噪声背景，降低光谱仪器的测量灵敏度。

如果有一种光栅，能将零级光谱的能量移到其它级次的光谱上，就可以消除这些缺陷。罗兰在理论上提出：利用刻痕有一定形状的反射光栅，可将能量集中到某一级光谱上。武德在 1910 年实现了这一设想，这对光栅的使用产生了重要而实际的改善。这种光栅被称之为闪耀光栅，或平面定向光栅。目前光栅光谱仪器多采用这种光栅。

闪耀光栅的原理如图 3.9 所示。
图中 n 为光栅表面的的法线、 n' 为刻痕工作表面的法线； b 和 b' 是相对于刻痕工作表面的法线 n' 的入射角和反射

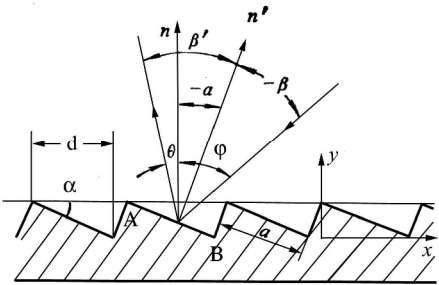


图 3.9 闪耀光栅的原理

角； j 和 q 是相对于光栅表面法线 n 的入射角和反射角； d 为光栅常数； a 为刻痕工作表面与光栅表面的夹角； a 为刻痕工作表面的宽度。

对于普通平面光栅，零级谱占据了多数能量。原因是单缝衍射的中央极大的位置与零级谱重合。式(3.18)清楚地表明，零级光谱出现在 $j = q$ 的位置上。这时，对于透射光栅，单缝衍射的中央极大的位置与入射光的透射方向相同；对于反射光栅单缝衍射的中央极大的位置与反射光的方向相同。闪耀光栅入射角和衍射角的定义与普通平面光栅是一样的，即是与光栅表面法线的夹角。显然，闪耀光栅中的多光束干涉并没有因刻痕的形状改变而改变，它与普通平面反射光栅一样，零级谱出现在与光栅平面法线的夹角为 j 的位置上。这就是说，零级光谱的位置没有变化。闪耀光栅同样满足式(3.18)的光栅方程。但刻痕的工作面与光栅平面之间的夹角为 a ，在图 3.9 的情况下，造成反射光与光栅平面法线的夹角变为 $j - 2a$ ，不再是普通反射光栅的 j 。即单缝衍射的中央极大的位置与零级光谱不再重合。这里，角度 $j - 2a$ 为闪耀方向。而 a 被称之为闪耀角，它是表征闪耀光栅的一个重要参数。更常见的是用闪耀波长来表述闪耀光栅的性质。按惯例，闪耀波长 I_B 是当 $j = q = a$ 时，由光栅方程(3.18)所确定的一级光谱的波长：

$$I_B = 2d \sin a \quad (3.24)$$

这时，闪耀方向为： $q_B = a$ 。

对任意一个入射角，闪耀光栅的闪耀方向为：

$$q_B = 2a - \varphi$$

图 3.10 是不同闪耀波长的 1200 条/mm 闪耀光栅的效率与波长之间

的关系曲线。光栅的效率有两个，一是绝对效率、而是相对效率。绝对效率是衍射某一级次光谱上的能量与入射光能量之比。相对效率是衍射到该级次光谱的能量与用和光栅相同材料制成的反射镜反射的能量之比。对于透射光栅是与相同材料的透射能量之比。相对效率大于 40% 的区域一般认为是光栅有用的工作区域。一个闪耀波长为 I_B 的闪耀光栅的有效工作区域可由下面的经验公式确定：

$$\frac{2}{2k+1} I_B < I < \frac{2}{2k-1} I_B \quad (3.25)$$

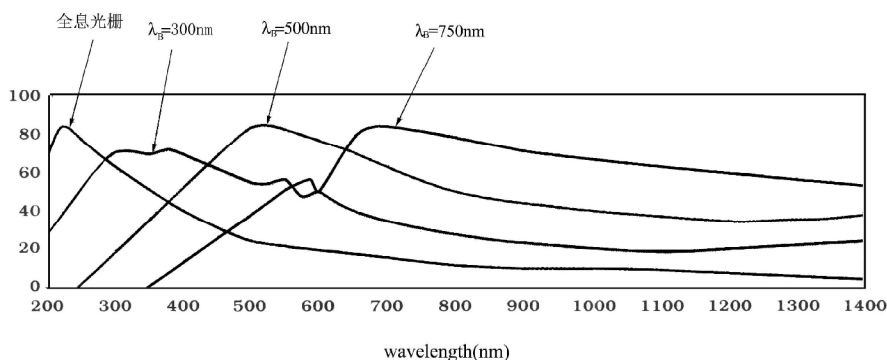


图 3.10 1200 条/mm 闪耀光栅的效率与波长的关系率

3.2 光谱仪的光学系统和光学元件

如第二节中所述，光谱仪器的光学系统主要有准直、色散和成像三个系统组成。以下将介绍照明和成像系统，以及光谱仪器中常见的装置。并且对光谱实验中常用的光学元件也进行简单的介绍。

1. 狭缝

狭缝是光谱仪器中一个精密部件。光谱仪器的准直系统一般是由入

射狭缝和准直物镜组成。光谱仪器所获得的不同波长的谱线是入射狭缝经过整个光学系统后形成的象。狭缝的好坏决定了光谱仪器的工作质量。除此以外，狭缝还起到控制进入光谱仪器的光强的作用。在单色仪中，出射狭缝同样可以控制出射的单色光的强度。狭缝的几何形状是根据入射狭缝—谱线的物象共轭关系所确定的，一般有四边形（直缝）和弧形（弯缝）两种。狭缝又有缝宽不可变的固定狭缝和缝宽可以改变的可变狭缝两种。狭缝是由两个在同一平面上，并严格平行的刃面形成的，刃面的刀刃尖锐，不能有缺口、划痕和沾污。可变狭缝可以根据需要改变狭缝的宽度，在改变狭缝宽度时，两个刃面的移动是严格对称的。

狭缝的正确使用方法是：刃面必须向着光学的传播方向，也就是形成刀刃的斜面必须背着来光方向。如图 3.11 所示。图 3.11a 是正确的使用方法，图 3.11b 是不正确的使用方法。按不正确的使用方法使用狭缝，对于入射狭缝，将导致增加光谱仪器内的杂散光，对于单色仪的出射狭缝，将造成所需波长间隔以外的光进入探测系统，形成噪声。

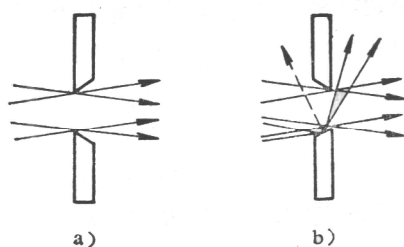


图 3.11 狭缝的使用方法

入射狭缝的宽窄，直接影响着光谱仪器的分辨率。理论上，狭缝越窄光谱仪器的分辨率越高，反之，狭缝越宽分辨率越低。实际中，在保证能较好地探测到光谱信号的前提下，在一定限度内狭缝的宽度应尽可能地窄。

光谱仪器中的准直物镜和成象物镜一般有透镜和反射镜两种。利用透镜作为准直和成象物镜时，与选用棱镜一样，需要根据光谱仪器的工作

作波段考虑制作透镜所采用材料的光谱透明区域。但这时还要考虑减少透镜表面的反射损耗,为此,通常是在透镜表面镀一层增透膜(抗反膜)。准直和成象物镜采用反射镜时,可以根据不同的要求使用球面镜反射镜和非球面镜反射镜。为了使反射镜不易变形,反射镜的材料多采用膨胀系数小的玻璃,并且反射镜的厚度至少应大于口径的 $1/7$ 。用于紫外和可见波段的反射镜通常是镀铝膜,但铝膜质地很软,极易擦伤,因此在铝膜表面再镀一层 SiO_2 作保护膜。 SiO_2 作保护膜在紫外区有一定的吸收,厚度不合适时,会影响在紫外区的反射率。在有些情况下,就不能镀 SiO_2 作保护膜。在红外区域金膜的反射率高于铝膜,但价格比较昂贵。

对于透镜和反射镜,它们不可能是理想的。实际使用的透镜和反射镜总是存在着象差。主要的象差有:

球差,球差是通过物镜的不同高度的环带的平行光束不能会聚在同一点。这样成象物镜对于平行光束不可能得到点象,而是一个弥散斑。反过来,由于球差,准直物镜不可能将狭缝上一点所发出全部光线经过物镜后都变成平行光。

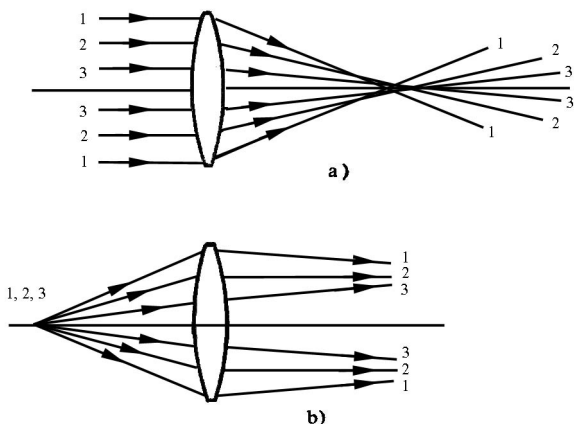


图 3.12 球差

慧差,当准直和成象的光学系统不满足等晕条件时,轴外的近轴点

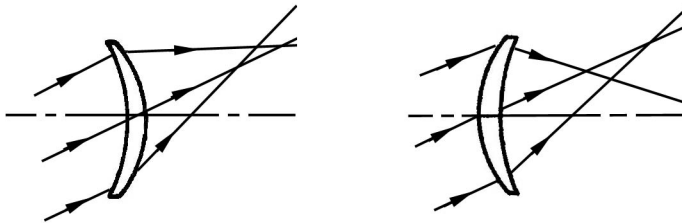


图 3.13 慧差

的象除球差外，还有慧差。准直物镜的慧差会造成从非常近轴的狭缝上一点发出的光通过准直物镜后也不能变成平行光，而且光束的结构不对称。而成象物镜的慧差将不但造成谱线轮廓展宽（狭缝象变宽），而且使谱线单边扩散，成为不对称的模糊象；谱线轮廓的极大值产生位移，有时甚至产生假的伴线。

象散，象散是非近轴成像造成的，当入射平行光束与物镜的光轴夹角较大时，通过物镜后，通过子午面和弧矢面的光束被聚焦在不同的点上，形成两个相互垂直的短线，它们分别被称为子午焦线（水平）和弧矢焦线（垂直）。在物镜的焦平面上形成一个较大的弥散斑。经色散元件后的光束入射到成象物镜多为斜入射，因此，在设计和调整光谱仪器时必须考虑成象物镜的象散。通常是将出射狭缝或探测系统放置在弧矢焦线所处的位置。除此外，象差还有场曲和畸变两种。这里就不介绍了。

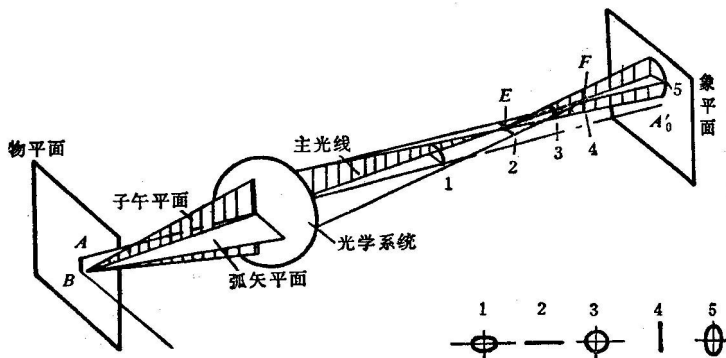


图 3.14 象散

色差，色差是采用透镜作准直和成象物镜时必须考虑的一种象差，而反射镜是没有色差的。由于同一个透镜它的材料对于不同波长有不同的折射率，因而对称不同波长的光它的基点也不一样。一束平行复色光通过成象透镜后，不同波长的光将会聚在不同的点上。反过来，准直透镜不能使狭缝上一点发出的复色光都成为平行光。

由此可见，准直和成象物镜的象差不但影响谱线的清晰和谱线的轮廓，而且还影响谱线的弯曲、谱面的平直度和光强在谱线高度上的分布。象差对谱线轮廓的影响直接导致光谱仪器的分辨率降低。因此，靠减小狭缝宽度提高分辨率有一个上限，当狭缝窄到一定程度，影响分辨率的主要因素是光谱仪器光学系统的象差，狭缝再窄也无法提高分辨率。对于一个成品光谱仪器来说，在设计制造时，已根据对分辨率的要求，从装置的类型、物镜的形式、结构尺寸、材料等方面对各种象差进行的校正。

2. 滤光片

在 3.1.2 节中已经提到，滤光片在光谱仪器中，通过衰减和阻挡非工作辐射起到消除光谱级次重叠的作用。按照滤光片的滤光性质，滤光片可以分为长波通、短波通、带通和带阻四大类。它们的透过率如图 3.15 所示。图中，(a)为长波通、(b)为短波通、(c)为带通、(d)为带阻。

长波通和短波通还统称为截止滤光片，它们的性能可以用两个参数表示。最大透过率 T_{\max} 和截止波长 λ_c 。截止波长 λ_c 一般定义为 $\frac{T_{\max}}{2}$ 处对应的波长。

带通和带阻滤光片的性能可以用三个参数表征, 最大透过率 T_{\max} 、中心波长 I_0 和带宽 DI 。中心波长 I_0 是最大透过率处的波长。带宽 DI 定义为 $\frac{T_{\max}}{2}$ 两点之间的宽度, 称为全半高宽(FWHM)。

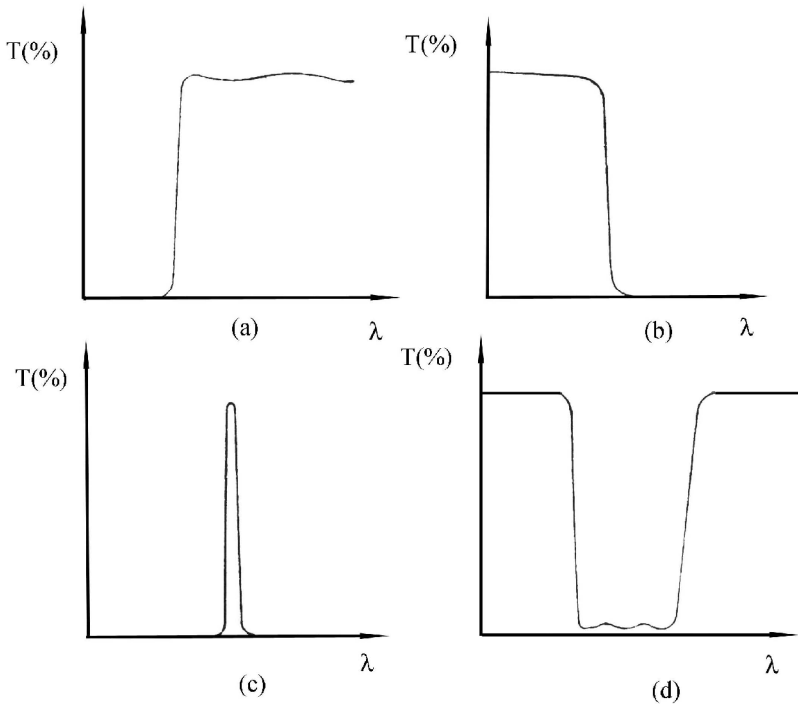


图 3.15 透射滤光片

除以上四种外, 还有一种中性滤光片, 它仅起衰减光辐射的作用, 常用的有灰玻璃, 金属丝网等。

按照滤光片滤光的机理, 滤光片又可分为干涉滤光片、吸收滤光片、折射滤光片、反射滤光片、散射滤光片和偏振滤光片。对于它们的滤光机理这里就不详细描述了。但需要指出的是, 在红外波段滤光片多采用散射和反射滤光片。

4. 常见光谱仪器的几种装置

一、艾伯特—法斯梯(Ebert—Fastie) 装置

这种装置是艾伯特在 1889 年提出的, 1952 年法斯梯用这种装置构成了高分辨的红外光谱仪器(红外分光光度计), 因而被称为艾伯特—法斯梯装置。这种装置用弧形狭缝作为入射和出射狭缝。

艾伯特—法斯梯装置用一个大的凹面反射镜兼作准直和成象物镜。光栅中心和反射镜的曲率中心的连线是系统的主轴。包含主轴、处于水平平面的系统截面为系统的水平面。包含主轴、垂直于水平面的系统截面

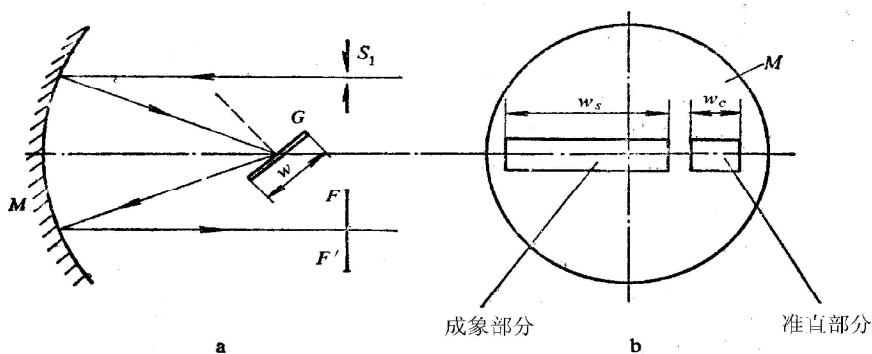


图 3.16 水平对称艾伯特—法斯梯装置

为垂直面。根据入射狭缝和它经系统后的几何象的中心是位于系统的水平面还是垂直面内, 艾伯特—法斯梯装置分为水平对称和垂直对称两种。图 3.16 是水平对称艾伯特—法斯梯装置用于摄谱仪的简图。其中, S_1 为入射狭缝、 G 为光栅 M 为凹面反射镜、 FF' 为光谱干板或阵列光电探测器件。

水平对称艾伯特—法斯梯装置具有以下特点, 剩余慧差很小; 同时使用圆弧状入射和出射狭缝, 象散并不引起的增宽。使用直狭缝时, 仍

然可以保持高的分辨率。它适合于单色仪和分光光度计的光学系统。采用这种系统，仪器的结构是相当紧凑的，而且很容易调整。但这种装置中存在二次甚至多次衍射，杂散光和背景光较强。

垂直对称艾伯特—法斯梯装置没有二次衍射，因而没有由此带来的杂散光和背景光。但缺点是，入射狭缝象在谱面内不仅弯曲，而且倾斜；由于同时存在象散和场曲，使狭缝象增宽。

二、切尔尼—特纳 (Czerny—Turner) 装置

图 3.17a 是切尔尼—特纳装置的光路简图。这种形式是艾伯特—法斯梯装置的一种变形。用两个曲率半径相同的小凹面反射镜代替艾伯特—法斯梯装置中的大凹面反射镜，分别作为准直物镜和成象物镜。两个反射镜相互分离，但它们的曲率中心仍重合。切尔尼—特纳装置的光学性质和艾伯特—法斯梯装置一样，但是可以避免二次或多次衍射，而且它具有更好的工艺性和经济性。缺点是采用这种装置的光谱仪器体积较大。但切尔尼—特纳装置有另一种形式，称为交叉切尔尼—特纳装置，如图 3.17b

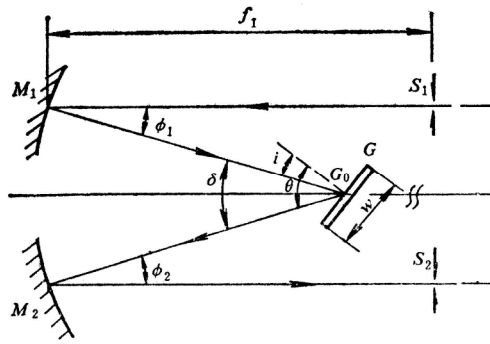


图 3.17a 切尔尼—特纳装置的光路简图

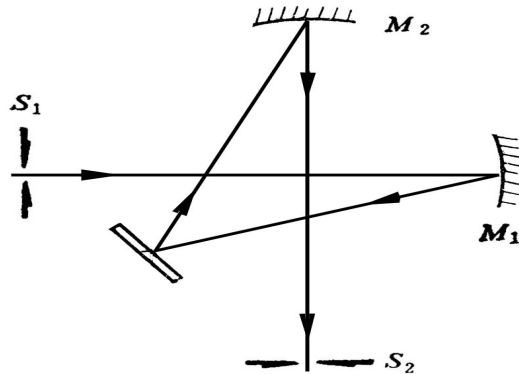


图 3.17b 交叉切尔尼—特纳装置

所示，它的体积就紧凑了许多。

三、利特罗(Littrow)装置

利特罗装置又被称为自准直装置，在光谱仪器中应用也很广泛。不但光栅光谱仪器，有许多棱镜光谱仪器也采用这种类型。它的优点是结构简单、紧凑。图 3.18a 是棱镜装置，图 3.18b 是光栅装置。从图中可以看出，这种装置的特点是入射狭缝和出射狭缝都位于色散系统的一侧。它的缺点是杂散光大，原因不仅是由于存在二次和多次衍射，而且入射狭缝和出射狭缝靠的很近，入射光束在反射镜处产生的散射光可以直接到达出射狭缝。

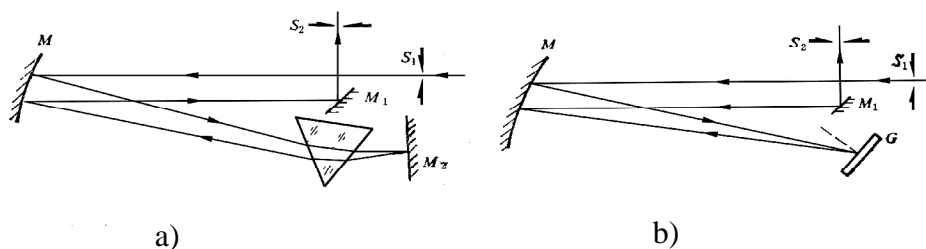


图 3.18 利特罗装置光路简图

四、常见的棱镜光谱仪器的结构

棱镜光谱仪器除了图 3.18a 所给出的结构外，还有一些其它的结构。图 3.19a 是利用瓦茨沃斯恒偏系统的单色仪，但图中未画出准直和成像物镜。图 3.19b 是棱镜光谱仪器的本生(Bunsen)结构。图 3.19c 是采用利特罗棱镜的自准直摄谱仪的结构。图 3.19d 采用阿贝恒偏棱镜的摄谱仪的结构。

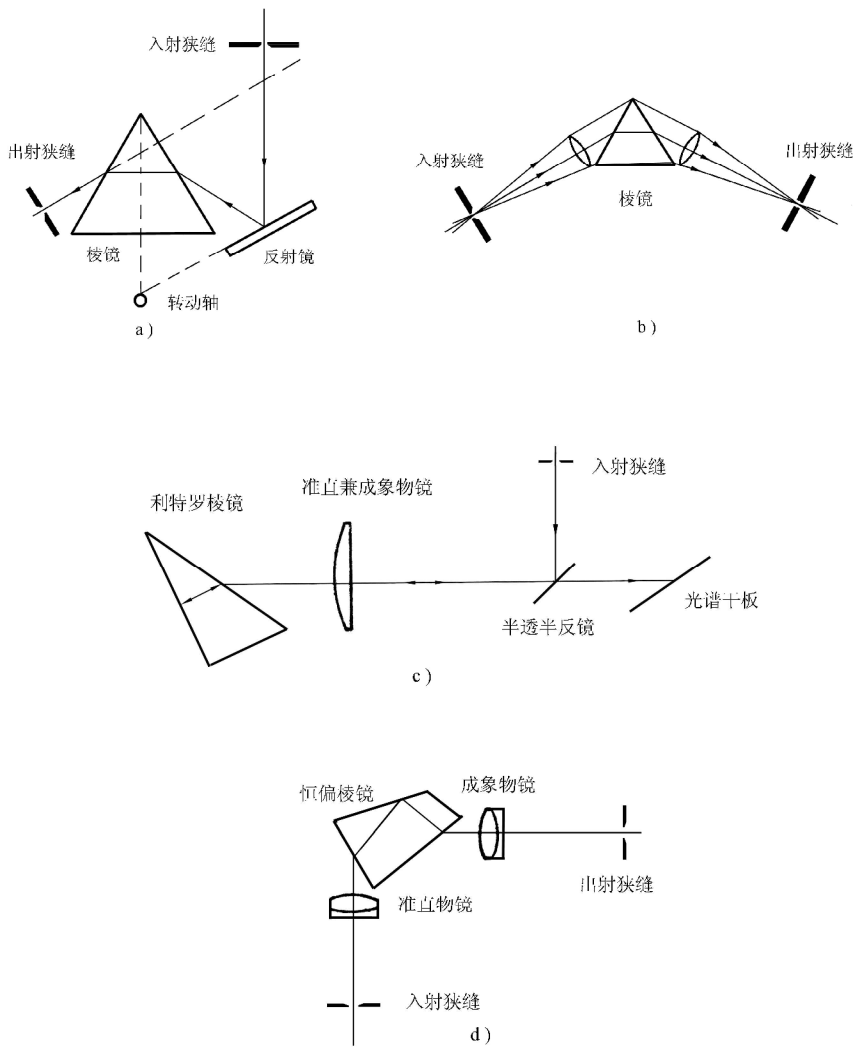


图 3.19 几种常见棱镜光谱仪器的结构

3.2 光谱仪波长（波数）扫描机构

许多光谱仪器，特别是单色仪和分光光度计，在工作时需要转动色

散系统而改变仪器的工作波长（波数）。为了能方便地进行光谱数据的判读，通常要求在进行波长（波数）扫描时，从仪器的出射狭缝出射的光束波长（波数）值与色散元件的转角之间成线性关系。但是，由于色散棱镜和衍射光栅的转角与波长（波数）并不成线性关系，因此在光谱仪器中必须采用适当的波长（波数）扫描机构才能实现波长（波数）的线性扫描。这里主要介绍光栅的扫描机构。常见的光栅扫描机构有凸轮机构、正弦机构和余割机构。

在光栅单色仪和分光光度计中，入射狭缝和出射狭缝的位置是固定不变的，所以当光栅的位置确定后，入射光于出射光之间的夹角 d 就保持不变了。定义 d 的角平分线为光栅转动的起

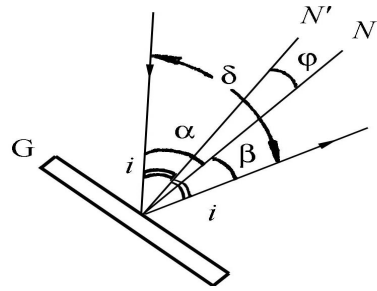


图 3.20 光栅转动时的角度示意图

点，当光栅转过角度 j 时，这时的入射角为 a ，衍射角为 b 。从图 3.20 中可以得到以下关系： $a - i = j$ ， $i - b = j$ ，即， $a - b = 2j$ ， $a + b = d$ 。

由光栅方程式(3.18)可得：

$$2d \cos \frac{a+b}{2} \sin \frac{a-b}{2} = kl \quad (3.26)$$

$$\text{即} \quad 2d \cos \frac{d}{2} \sin \phi = kl \quad (3.27)$$

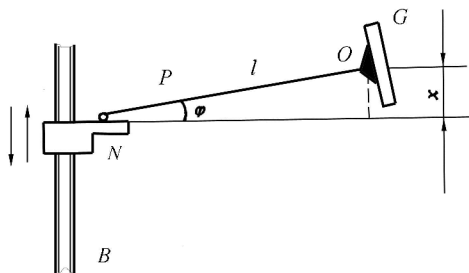
$$\text{或} \quad 2d \cos \frac{d}{2} \sin \phi = \frac{k}{\bar{n}} \quad (2.28)$$

下面将根据式(3.27)和(3.28)介绍正弦和余割机构的工作原理。由于凸轮机构较为复杂这里就不介绍了。

1. 正弦机构

在光谱仪器中，如果一波长作为显示和记录，就要求输出光束的波长与光栅转角之间成线性关系。从式(3.27)可知波长与光栅转动角的正弦成线性关系，在光谱仪器中采用图 3.21 所示的正弦机构实现这种线性波长扫描。图中，光栅转台与长

度为 l 的正弦杆 P 固定连接、并可以一起绕轴 O 转动，正弦杆的另一端靠弹簧与螺母 N 保持接触，并可以左右自由



滑动。当精密丝杠 B 转动时，

图 3.21 正弦机构的原理

推动螺母上下平移，最终推动正弦杆带着光栅绕 O 轴转动。螺母上下移动时， j 也随之改变。在图中 $\sin \varphi = \frac{x}{l}$ ，由于正弦杆的长度 l 是固定的，

x 随螺母的上下移动而变化，因此转角的正弦值随之变化，所以这种扫描机构被称为正弦机构。如果 $\sin j$ 满足式(3.27)，即：

$$\frac{k}{2d \cos \frac{d}{2}} l = \frac{x}{l} \quad \text{或} \quad \frac{dl}{dx} = \frac{2d \cos \frac{d}{2}}{kl} \quad (3.29)$$

上式表明波长与 x 值成线性关系。如果光谱仪器的波长读数精度为 0.1nm ， x 值的最小读数精度为 0.01mm ，由式(3.29)可以确定正弦杆的长度：

$$l = \frac{2d \cos \frac{d}{2}}{k} \frac{dx}{dl} = 10^5 \frac{2d \cos \frac{d}{2}}{k} \quad (3.30)$$

这时只要螺母移动 0.01mm，相应的波长就改变 0.1nm。

2. 余割机构

余割机构是波数扫描机构，通常在红外光谱仪器和喇曼光谱仪器中，习惯上用波数作为光波频率的显示、记录单位。这时要求输出光的波数与光栅转动之间为线性关系。从式(3.28)可知波数与光栅转动角的余割成线性关系。在光谱

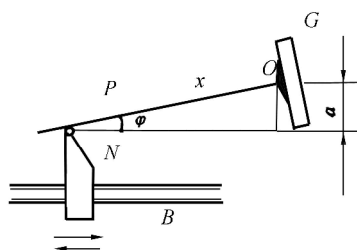


图 3.22 余割机构的原理

仪器中使用图 3.22 所示的余割扫描机构，就可以实现这一目的。图中标的各元件于正弦机构相同。从图中可以看到，当螺母 N 在丝杠 B 上左右平移时，余割杆的长度 x 和角度 φ 随之改变。由于螺母与余割杆的接触到转轴 O 的距离 a 是固定的。因此 $\csc \varphi = \frac{x}{a}$ ，将它代入式(3.28)有：

$$\bar{n} = \frac{k}{2d \cos \frac{d}{2} a} \frac{x}{a} \quad \text{或} \quad \frac{d\bar{n}}{dx} = \frac{k}{2ad \cos \frac{d}{2}} \quad (3.31)$$

这时，波数就与螺母平移量 x 成线性关系。 a 的确定同正弦机构中的方法一样。

无论是正弦机构还是余割机构，它们都是用丝杠作为传动的。因此，采用这两种扫描机构的光谱仪器只能进行单向扫描，以避免回空差带来的波长示值的误差。通常波长扫描是由短波长向长波长方向进行。波数扫描是由小波长向大波数方向进行。

3.4 光电探测系统

光电探测系统主要由两部分组成，把光信号转变为电信号的光电探测器和处理信号、显示信号的电子线路。这里将介绍一些光电探测器件的基本知识，信号处理和显示部分由于牵涉到大量的电子线路和计算机方面的知识，就暂不介绍了。

1. 光电探测器的性能参数

光电探测器的种类很多，一般可以将它们分为两大类，即热探测器和光子探测器。但无论那类探测器以下的性能参数是在使用一个光电探测器所必须考虑的。

一、灵敏度（响应度） R

光探测器的灵敏度也称响应度，定义为探测器输出的电压 V_s ，或电流 I_s 与输入的光功率 P 之比，

$$R_v = \frac{V_s}{P} \quad \text{或} \quad R_i = \frac{I_s}{P} \quad (3.32)$$

它们分别称为电压灵敏度和电流灵敏度。灵敏度是表征光电探测器转换入射光信号能量的重要参数。

二、噪声等效功率（最小可探测功率） NEP

噪声等效功率定义为，当输出电信号的信噪比 $S/N = 1$ 时，入射到探测器上的光功率。它表征了光电探测器的噪声水平和对弱光信号的探测能力。噪声等效功率表示为：

$$NEP = \frac{P}{V_s/V_n} \quad (V_s/V_n \rightarrow 1) \quad (3.33)$$

式中 P 为入射到探测器上的光功率， V_s 为探测器的信号电压， V_n 为探测器的噪声电压。

$$P_{\min} = \sqrt{2}NEP \quad (3.34)$$

也称为最小可探测功率。

三、探测率 D 和比探测率 D^*

探测率定义为 NEP 的倒数，即

$$D = 1/NEP \quad (3.35)$$

如上所述， NEP 越小，说明可以探测的极限功率越低，也就说明它的探测能力越强。这样，利用探测率的定义就可以说，探测器的 D 值越大，则探测能力越强。

但是，在实际应用中，需要对不同的探测器进行比较，挑选满足实验需要探测器，而 D 的大小又不是绝对的，因为它与探测器的环境温度、光敏面积、所探测信号的频率带宽等许多因数有关。这些因数在选用探测器时必须加以考虑。在所有影响 D 的因数中，光敏面积 A_d 和带宽 Df 是最主要的。实验和理论分析表明，探测器的噪声电压 V_n 与 A_d 和 Df 乘积的平方根成正比，即 $V_n / \sqrt{A_d Df} = \text{const.}$ 。将 V_n 除以 $\sqrt{A_d Df}$ ，将 D 归一化。就可以得到比探测率 D^* ，它相当于，当 $A_d=1\text{cm}^2$ ， $Df=1\text{Hz}$ 时 D 的值。

$$D^* = \frac{V_s/V_n}{P} \sqrt{A_d Df} \quad (3.36)$$

显然 D^* 与光敏面积和带宽无关了，这样，利用它对不同的探测器进行比

较时就方便了。通常把 D^* 作为参考参数，而把 D 、 NEP 等作为实际参数。

四、光谱响应

光电探测器的光谱响应是指不同波长的光照射到探测器光敏面是时，探测器的灵敏度 R 和比探测率 D^* 等特性参数随入射波长而变化的特性，可表示为 $R(I)$ 和 $D^*(I)$ 。它们被称为光谱灵敏度和光谱比探测率。在实际应用中还经常见到相对光谱灵敏度这一参数。它定义是光谱灵敏度除以它的最大值。通过它可以判定光电探测器的实验波长范围。这个参数也很容易通过实验精确测定。

五、响应时间

响应时间是描述光电探测器对入射光响应快慢的一个特性参数，它用时间常数 t 来表征。由于光电探测器的响应需要时间，因此当入射光的调制频率太高时，探测器响应速度跟不上光信号的变化，将引起灵敏度的下降这一特性称作探测器的频率响应。对于光子探测器，其频率响应特性如同一个低通滤波器，灵敏度可表示为：

$$R(f) = \frac{R_0}{\sqrt{1 + (2\pi f t)^2}} \quad (3.37)$$

式中， R_0 为频率为零时的灵敏度， t 为探测器的响应时间。从式可以看出，当 $f \gg 1/2\pi t$ 时 $R(f)$ 与 \sqrt{f} 成反比；当 $f \ll 1/2\pi t$ 时， $R(f)$ 与频率无关。如果探测器的时间常数越小，它工作频率范围就越宽。

在实验中，选用光电探测器时，还必须考虑使用环境、价格等其它

因素。例如，能否在室温下工作，外形尺寸大小、使用寿命等等。由于不同的探测器的价格相差非常悬殊，因此往往不能只按最佳技术性能条件来选择。

2. 热探测器

热探测器是基于光辐射与物质相互作用的热效应制成的光探测器件。当入射光与某些材料的晶格相互作用，晶格吸收辐射能量而增加振动能量，引起材料温度的升高。从而导致与温度有关的电参数的变化。热探测器材料吸收光辐射所引起的温升是一种热积累过程，而与光辐射的光子能量大小无关，即可以吸收任意波长的光辐射，因此在理论上热探测器可以用在整个光学频谱范围，并对光谱响应没有选择性。由于热探测器的升温和冷却是一个热传导扩散过程，其响应速度比较慢，约在毫秒量级。

常用的热探测器主要有四种类型，热电偶型、测辐射热器型、气动型和热释电型。尽管热探测器的探测率较低，时间响应较慢，但由于其灵敏度对波长无选择性，能在室温下工作。仍然得到广泛应用。特别是热释电探测器是目前红外光谱区最常用的光电探测器。

一、热电偶和热电堆

它是一种利用金属或半导体材料的温差电效应，由两种不同的金属或半导体两端相连接而构成一闭合环路而制成的探测器。当两个结点的温度不同时，即产生温差电势，则在环路中出现温差电流，这种环路即是热电偶。

温差电势与两结点的温度差成正比。热电偶的特性主要有灵敏度、

响应时间和噪声等效功率。一般希望灵敏度要大，响应时间要短，而最小可探测功率要低，但实际上这三者是不可同时兼得，它们之间往往是矛盾的。在实际选择时，必须视具体条件综合考虑，找出适当的组合。

实际使用的热电偶往往采用图 3.23 所示的结构，这种结构被称为 Schwarz 型热电偶。涂黑的金箔是用来充分吸收入射的光辐射，同时使它具有较均匀的光谱响应。具有正负热电势的半导体，其顶端磨成锥型分别焊在金箔上，用银作为引出线。它总的热电势为正、负两种半导体材料相对于金箔的热电势之和。正电势材料由铜(27%)、银 (32%)、碲(33%)、硒 (7%)、硫 (1%)组成。负电势材料由硫化银(50%)和硒化银(50%)组成。

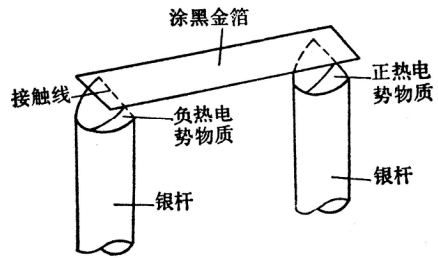


图 3.23 Schwarz 型热电偶

如果在一个黑化的膜片上焊一系列的热电偶，并串联起来构成的热电偶组被称为热电堆。热电堆的灵敏度高于热电偶。为了进一步提高灵敏度，可以将热电堆置于真空中，其目的是减少空气的散热和延长热电堆的使用寿命。光谱仪器中常用的是真空热电堆。

一般来说，半导体材料制成的热电偶的性能，大多优于金属热电偶。热电偶的主要性能参数大致为，灵敏度：2~25V/W，时间常数：10~100ms， NEP 为 $10^{-11} \sim 10^{-7}$ 。

二、测辐射热器

如果某些金属或半导体材料的电阻（或极化）随温度有明显的变化，就可利用它做测热辐射器。

金属和半导体的电阻与温度的关系可以表示为：

$$R_t = R_0(1 + at + bt^2 + L) \quad (3.38)$$

式中 a 、 b 为温度系数， R_0 是温度为零的电阻。但在温度不是很高时，可以认为电阻与温度之间关系是线性的，

$$R_t = R_0(1 + at) \quad (3.39)$$

金属测热辐射器常用黑化的镍、铂薄条片制成。薄片的热容量小，响应时间快。例如， $1\mu\text{m}$ 的薄铂条，其电阻约 20Ω ，时间常数几个毫秒，适用的光谱范围从可见光到 20mm 以上的红外光。用铂制成的测热辐射器，通常称为铂电阻。它也是一种常用的温度传感器。

用镁、镍、钴等的混合氧化物制成的测热辐射器，由于具有较大的温度系数，灵敏度高，通常被称为热敏电阻。热敏电阻的阻值很高，多为 $1\sim 5\text{M}\Omega$ 。非常有利与后面放大器的匹配。

在使用测热辐射器时，一般是将两个性能一致的探测器分别接在电桥的两个臂中，一个作为光辐射接收器，另一个作为参考元件，以补偿环境温度的影响。

多数热敏电阻能在室温下工作，灵敏度一般为 $50\sim 200\text{V/W}$ ，时间常数为几毫秒到几十毫秒， NEP 为 $10^{-8}\sim 10^{-7}$ 。

三、气动探测器

气动探测器，它的结构如图 3.24 所示。它的工作原理是，光辐射被吸收体吸收

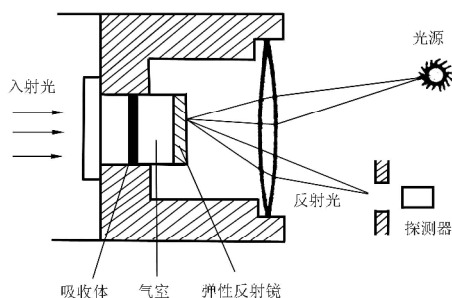


图 3.24 气动探测器（高莱盒）

后，加热封闭气室内的气体使之压力发生变化，最终导致气室的另一端的弹性膜片发生弯曲，弯曲的程度比例于入射光辐射的能量。当弹性膜片的外表面是一反射镜时，可用光学方法测出膜的弯曲程度，从而确定入射光辐射的能量，这种气动探测器也称为高莱盒。还有另外一种检测膜片形变的方法，就是把弹性膜片作为电容的一个片，检测出膜片弯曲时的电容值的变化。这个方法在本质上是一个电容微音器。

高莱盒十分灵敏，灵敏度约 10^5V/W ，是热探测器中灵敏度最高的，但测量范围小，当入射光辐射的功率大约 10mW 时即达到饱和。它时间常数约为 15ms ，NEP 为 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ 。

四、热释电探测器

某些电介质在温度升高时，导致固有极化的变化，在外电场的作用下，电介质表面出现剩余电荷，这就是热释电效应。热释电探测器是基于某些电介质的热释电效应而制成的。尽管具有热释电效应的电介质很多，但只有热释电系数大的铁电晶体能用于制作热释电探测器。常用的铁电材料有，硫酸三甘肽(TGS)、铌酸锆钽(SBN)、铌酸锂(LN)、钽酸锂(LT)和钛酸铅(PT)等。

TGS 热释电探测器是目前最成熟的一种热释电探测器，它的比探测率 D^* 是这类探测器中最高的，有很宽的频率响应范围。灵敏度至少为 $(1 \sim 4) 10^9 \text{V/W}$ 。探测率 D 约 10^9 ，时间常数一般为微秒量级，可在 $-20^\circ \sim 40^\circ \text{C}$ 工作。可以用于从可见到红外波段的探测。为提高灵敏度，热释电探测器所用的热释电晶体一般是封装在真空管中。它常作为红外光谱仪器的光电探测器。

3. 光子探测器

光子探测器是利用各种光电效应制成的探测器，通常也被称之为光电探测器。光电效应可分为两大类：外光电效应，它是指当物质受到光的照射时，物质表面发射电子的现象；内光电效应，它是物质在受到光的照射时，物质的电导率发生变化或产生感应电动势的现象。依据不同的光电效应光子探测器又可分为，光电发射探测器、光导探测器和光伏探测器等。与热探测器相比光子探测器具有响应快、探测率高等优点，但它也有光谱响应具有光谱选择性，工作的光谱波段较窄等缺点。

一、光电发射探测器

光电发射探测器有光电管和光电倍增管两种。由外光电效应可知，当光阴极中的自由电子吸收入射光子的能量 hn 后以速度 v 逸出光阴极表面形成发射电子，在阳极电场 V_0 的作用下，逸出的电子被加速射向阳极，产生光电流。按照爱因斯坦定律可以知道逸出电子的动能为，

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = hn - \Delta E \quad (3.40)$$

式中， m 为电子质量， v 为电子的发射速度， ΔE 为光阴极的逸出功。从式中看出，只有当 $hn > \Delta E$ 时，才能有光电子发射，即对入射光子存在一临界频率 $n_c = \Delta E/h$ 或临界波长 $\lambda_c = hc/\Delta E$ ， c 为光速。这样光电探测器就有一个在长波的截止波长， λ_c 被称作探测器的红限。光阴极的光电发射的响应时间很短，约为在 $10^{-9}s$ 数量级。

光阴极的另一个重要的性能是它的量子效率，量子效率定义为光电子产生的速率与入射光子速率的比值，即

$$h(I) = n_e / n_{ph} \quad (3.41)$$

它与光阴极的材料，光电子发射表面的形状和厚度、以及入射光的波长有关。量子效率与灵敏度之间的关系为

$$R(I) = \frac{I_s}{P} = \frac{n_e e}{n_{ph} h\nu} = \frac{e}{h\nu} h(I) = 8 \times 10^{-6} I h(I) \quad (3.42)$$

光阴极材料种类有，纯金属、在金属表面涂附一层其它材料（一种或多种元素）和半导体材料。金属阴极，由于金属表面对入射光反射大，吸收少，金属内部的大量自由电子又导致光电子的平均自由程减小，因此量子效率很低。而且大多数金属的逸出功较大，因此截止波长（红限）都位于紫外或可见光的短波端。实验表明，碱金属材料，如铯、钾、钠、铷等，在较宽的光谱范围比一般金属有高得多的量子效率，是现代光电发射探测器最常用的光阴极。下面是几种常用的光阴极材料。

银氧铯(Ag-O-Cs)光阴极。它是最早得到应用的。其光谱响应在 300nm~1.2μm 范围，峰值在 800 nm 处，峰值处的量子效率也仅有 0.3%。适合光谱区域在近红外。

锑铯(Sb-Cs)光阴极。它在可见光波段有较大的灵敏度，量子效率可达 20~30%，阴极的红限在 700 nm。是可见光区域应用最多的一种光阴极。

多碱光阴极。这种光阴极除含锑外，还含有其它几种碱金属，其灵敏度更高，在可见光区域光谱响应十分均匀，红限可达 1.2μm，目前已有锑钾钠铯三碱光阴极和锑钾钠铷铯四碱光阴极。

半导体光阴极。不仅有特别高的灵敏度，而且红限扩展到了红外区域。但制造工艺复杂，价格很高。

光电发射探测器主要有光电管和光电倍增管两种。表征光电发射探

测器性能除去本节开始所述的性能指标外主要有以下几项。

光电特性，它是指阳极电流与阴极接收的光通量之间的关系。性能好的管子，在可测量的光通量范围内，其线性偏差不超过 3%。

稳定性，它是指在入射光通量变的情况下，阳极电流随时间的变化。这类探测器件在刚开始工作时，阳极电流随时间变化较快，然后进入缓慢变化，趋向稳定。从管子开始工作到阳极电流趋于稳定的时间称为“建立时间”。不同的管子的“建立时间”一般为几十分钟到几小时不等。

放大系数(电流增益)，它是指阳极的信号电流与阴极信号电流之比。光电管的放大系数为 1，光电倍增管的放大系数远大于 1。

此外，灵敏度在这类器件中被称为积分灵敏度。

光电管多是利用光阴极制成的电子管。管内的光阴极和阳极分别与电源的负极和正极相接，电源的电压为 80~100V。光电管有真空光电管(管内保持高真空)和充气光电管(管内充入一定气压的惰性气体)两种。充气光电管的积分灵敏度比真空光电管大，但时间常数也长的多，而且光电特性具有非线性。

光电倍增管是光电管的基础上，在光阴极和阳极之间加入二次电子发射极。它的工作原理如图 3.25 所示， K 为光阴极， D_1 、 D_2 、 D_3 、……为二次发射极，又称倍增极或打拿极。 A 为阳极。当光照射光阴极时，每一个光电子，在极间电场的作用下被加速，打到第一个倍增级 D_1 上， D_1 发射出 s 个二次电子；这些二次电子再次在极间电场的作用下，打到第二个倍增级 D_2 上，产生个

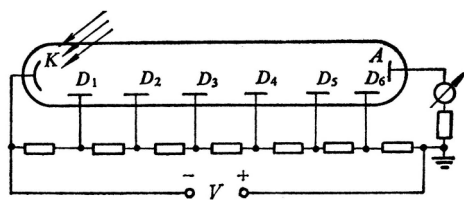


图 3.25 光电倍增管的工作原理

s^2 二次电子。如此继续下去，阳极将收集到 s^N 个电子。这里， N 为倍增级的数目， s 为二次电子发射系数。一般 $s = 3 \sim 5$ ，若 $N=10$ ，光电倍增管的放大系数为 $10^5 \sim 10^8$ 。

极间电压一般为 100V 左右，在实验中可以改变极间电压来控制光电倍增管的放大系数。由于光电倍增管有极高的积分灵敏度，当入射光能量过大时，轻者导致性能变坏，降低使用寿命。重者将造成电极烧毁。因此，必须严格控制入射光通量。在加上工作电压后，不允许有强光照射。

二、光导探测器

光导探测器是基于某些半导体材料在一定的波长光辐射照射时，材料的电导率增加的内光电效应制成的。因此也称为光敏电阻（或光导管）。常用的光敏电阻有硫化铅、碲镉汞、铟化铟、锗掺杂金等。

光敏电阻具有结构简单、体积小、价格便宜等优点，但它的光谱灵敏范围窄，选择性强，有些器件还必须在低温下工作，才能达到一定的性能要求。如锗掺杂器件，都必须在液氮(77K)或液氦(4.2K)温度下工作。目前光谱仪器中主要用硫化铅测量 700nm \sim 3.5 μ m 范围内的光谱。

三、光伏探测器

光伏探测器的工作原理是，不同类型的半导体接触时在界面形成 p-n 结，当有光照射时吸收光子，激发产生光电子—空穴对，出现一附加电位差，即光生电势，被称为光伏效应。这时如果接上外电路，就有光生电流通过负载。

光电池就是一种光伏探测器，光电池的材料主要有硅、硒、锗、砷化镓等。光电池的灵敏度比光电管大 100 多倍，但它的时间常数很大。

另一类光伏探测器是光电二极管，常用的硅光电二极管的光谱响应在 $400\text{nm} \sim 1.1\mu\text{m}$ ，峰值响应在 $800\text{nm} \sim 900\mu\text{m}$ ，时间常数约为 $2.5 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-8}\text{s}$ 。此外还有 PIN 光电二极管、雪崩光电二极管等。这些光电二极管的时间响应速度更快，一般在 10^{-10}s 以上。