

〔苏〕С. Г. 劳季安 主编

СОВРЕМЕННЫЕ
ТЕНДЕНЦИИ
В ТЕХНИКЕ
СПЕКТРОСКОПИИ

现代光谱学

技术

机械工业出版社

现代光谱学技术

〔苏〕 C. Γ. 劳季安 主编

成龙飞 译
范世福 校



机械工业出版社

本书详细论述了高质量平面、凹面衍射光栅制造和检验的方法及新型单色仪、摄谱仪系统；详细评述了若干国外大公司生产的商品光谱仪器和罕见的高分辨率红外光谱仪器；同时全面地分析了解决各种物理学课题时光谱仪器质量和效能的评价问题。

本书可供从事光谱仪器研制和应用的专业人员阅读，有关专业的大学生和研究生亦可参考。

**СОВРЕМЕННЫЕ
ТЕНДЕНЦИИ В ТЕХНИКЕ
СПЕКТРОСКОПИИ**

С. Г. Раутман
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИВИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1982

* * *

现代光谱学技术

〔苏〕 С. Г. 劳季安 主编

成龙飞 译

范世福 校

*

责任编辑：郑嫦娥

封面设计：郭景云

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业营业许可出字第 117 号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $77/8$ · 字数 171 千字

1987年12月北京第一版·1987年12月北京第一次印刷

印数 0,001—2,050 · 定价：1.90元

*

统一书号：15033 · 6986

译 者 的 话

本书是专门阐述光谱仪器制造方面的实际问题以及基础理论和高信息量光谱仪器方面新发展的论文集。书中就现代光谱仪器发展中的现实问题和趋势、高质量衍射光栅、高分辨率红外光谱仪器、光谱仪器的质量和效能评价等各方面的问题作了深入、详尽的分析和论证。

鉴于本书内容重点突出，资料全而新，书中所反映的苏联学者对光谱学技术和现代光谱仪器发展的观点、所采用的分析论证方法、所引用的最新的苏联技术资料和数据对我国科技人员很有参考价值，故将此书译出，供大家参考。

本书对我国广大光谱学工作者、光谱仪器研制和应用方面的专业人员以及有关科技管理干部都有很实际的参考价值，有关专业的大学生、研究生以及从事光学仪器、分析仪器科研和教学工作的人员也值得一读。译者希望，本书能对广大读者有所裨益。

由于水平所限，错误之处在所难免，欢迎广大读者指正。

序 言

光谱学技术目前正在以很高的速度发展，可能比物理学实验和分析的其它领域发展得更快。这是与下列一些情况有关的。

首先应当指出的是光学研究和测量方法的广泛性、多样性和详尽性，难以找到不应用光学方法的科学领域和工业部门。而且，与其它方法比较，无论按精度、速度，还是仅仅就所完成的分析的相对数量而论，光学方法在许多场合都是占优势的。

另一方面，科学技术的普遍进步不断提出新的课题。这就对原先已掌握的方法提出更高的要求。这种情况在相当程度上推动着光谱仪器制造业的发展。

激光器的发明和有机地应用激光光源的方法的发展，对于光学和光谱学有重大的意义。众所周知，激光在光学中引起了真正的革命。随着时间的推移，激光的作用越来越引人注目。在光学以外，激光方法和激光仪器的应用还没有象应当达到的那样广泛。因为在科学成就和它们的实际实施之间总是存在着明显的脱节现象。无论如何，现在“经典的”光谱仪器无论按价值还是按品种来讲，仍然占有主导地位。同时，激光的渗入速度非常高，光学方法的应用领域由于有了激光而不断地扩展。

毫无疑问，“需求”和“供应”总是相互丰富和补充的。无论是日益增长的需求还是超前于实际需要的科学方法的设

想，对发展都有促进作用。在这个意义上还是应当理解经常被证明是正确的口号：“给订货者提供实际需要的而不是随意提出的货物”。

我们认为，上面的叙述说明了光谱仪器制造中的基本趋势。这些趋势是经典的光谱仪器显著的改进、光谱学装置的自动化、激光光谱仪器的迅速发展和它们的应用领域的不断扩展。

对于经典仪器，应当特别指出色散元件的进展。在七十年代建造了带有干涉控制的（用来刻划衍射光栅的）新一代的刻划机。用它们刻得的衍射光栅比较便宜并且有很好的主要质量指标（刻划表面尺寸、鬼线和散射光强度、绝对效率），从而奠定了大规模地实现衍射仪器的潜在优点的基础。在大多数现代仪器中，正在使用衍射光栅作为色散元件。在这方面的进一步的发展是全息光栅制造技术的进步。全息光栅的大批量生产是七十年代后半期开始的。

以电子计算机为基础的光谱仪器的自动化是实验光谱学的最迫切的现实问题之一。正如已经指出的，借助于光谱学方法解决的问题逐步复杂化，对测量结果的精度和可靠性以及对原始数据的处理速度的要求不断提高。以现代计算技术、它的程序保证及与电子计算机配合的手段为基础，已经可能满足这些相互矛盾的要求。可惜，与其它领域比较，光谱仪器制造在自动化方面无论按规模还是按开发水平都是落后的。因此，仪器自动化也正是光谱仪器现代化的一个基本方向。

在激光光谱学领域中，情况非常特殊。一方面，激光光谱仪在光谱分辨率方面的潜力远远超过色散仪器或干涉仪器；另一方面，基础理论的完善性、通用程度、可靠性、耐

久性和价格低廉，又使经典仪器暂时具有无条件地优于激光仪器的优点。对激光光谱仪的结构和工艺的进一步研究，主要取决于“需求”，即出现经典仪器不能胜任的相当广泛、重要的科研和分析任务。

本文集不同程度地反映了光谱仪器制造的上述趋势。在Ф. М. 格拉西莫夫和Э. А. 雅可夫列夫的重要论文“衍射光栅”中，在简明扼要地叙述了一般特性之后，详细地阐述了影响光谱展开质量的那些光栅特性：效率、鬼线强度、离焦、散射光等，并且详细地论述了包括全息光栅在内的光栅的制造和质量检查方法等问题。

И. В. 佩萨赫松的论文阐述了在短波紫外光谱区起突出作用的凹面衍射光栅。这篇论文的注意力主要放在象差特性分析上，并从这个观点出发比较了具有各种线槽刻划规律的凹面光栅及各种光栅装置系统。

Н. И. 巴格丹斯基、В. С. 布克列耶夫、Г. Н. 日任、М. Н. 波波娃的论文“高分辨率红外光谱仪”在方法方面有综合的性质。这篇论文分析了在红外光谱区得到广泛应用的高分辨率光谱展开方法，涉及衍射光谱仪、干涉光谱仪、栅格光谱仪和激光光谱仪。从各种仪器用于解决这一类或者那一类科研实际应用问题的应用观点出发，分析并比较根据不同原理制造的仪器，是特别有价值的。

在В. А. 基谢廖夫和А. В. 马雷欣的论文中全面讨论了光谱仪器质量和效能的评价问题。由于仪器千差万别和任务的巨大差异，不仅解决这个问题，而且甚至恰当地提出这个问题，都是相当困难的。如果注意到前面谈到的关于光谱学应用范围的扩展和有关领域的专家们的兴趣，则这篇论文无疑是有益的。

В. Б. 别利亚宁在分析最大的外国公司出售的各种类型和用途的商品光谱仪器的质量和数量状况方面作了有意义的尝试。这种分析的益处和效果是显然的，因为作者成功地据此作出了完全可信的最近几年的预测。

当然，论文集没有包容现代光谱学技术的所有重要的趋势。在篇幅不大的文集中，包容的广泛性几乎不可避免地要招致对于每个问题的分析的表面性和不连贯性。解决的办法是只限于为数不多的几个问题。但是，重要的论文也不能摆脱有关的专题学术文献经常落后于事业的实际情况和难以切实反映最新方向的状况。此外，激光仪器方面的空白已由不久以前发行的文集《非线性光谱学》^①和《原子和分子的激光光谱学》^②部分地填补了。本文集是对现有光谱学文献的重要补充，无疑将对广大光谱学工作者、应用光谱学方法的专家以及许多专业的大学生和研究生有好处。

С. Г. 劳季安

① Нелинейная спектроскопия/Под ред. Н. Ёломбергена. М., Мир, 1979.

② Лазерная спектроскопия атомов и молекул/Под ред. Г. Вальтера. М. Мир., 1979.

目 录

I 光谱仪器制造的若干发展趋势	7
1. 光谱仪器发展趋势的一般评论	4
2. 以激光器为基础的光谱仪器	6
3. 电子计算机在光谱仪器制造中的应用	11
4. 以新型基本元件为基础的进展	14
5. 多通道仪器	16
6. 罕见的光谱仪器	17
7. 傅立叶光谱学	18
8. 结论	19
参考文献	20
II 衍射光栅	22
1. 引言	22
2. 光栅的一般知识	24
3. 强度分布	30
4. 凹面光栅	47
5. 光栅的精度和检验方法	51
6. 非光谱应用的光栅	60
7. 光栅的制造	68
参考文献	95
III 凹面衍射光栅在光谱仪器中的应用	101
1. 具有等距直线槽的光栅	101
2. 凹球面光栅仪器的基本系统	111
3. 消象散刻划光栅	118
4. 凹面全息光栅	127
5. 结论	137

参考文献	138
IV 光谱仪器的效能和质量评价	141
1. 评价光谱仪器实际效能的基本观点	142
2. 光谱仪器效能的判据	150
3. 结论	165
参考文献	167
V 高分辨率红外光谱仪	171
1. 经典的衍射光栅光谱仪	174
2. 干涉选择振幅调制光谱仪	187
3. 栅格光谱仪	190
4. 阿达玛光谱仪	192
5. 红外光谱区用的法布里-珀罗干涉仪	193
6. 傅立叶光谱仪	195
7. 激光光谱仪	214
8. 结论	227
参考文献	236

I 光谱仪器制造的若干发展趋势

B. E. 别利亚宁

作为光谱学基础的自然现象的物理本质、光谱学的理论和技术装备水平及其一百多年的发展历史，都表明了光谱学在科学技术领域中的地位和作用在不断地提高，在其每个发展阶段，都具有它明显的方向性变化。

光谱仪器和光谱方法是科学工作中最广泛应用的仪器和方法。它们被用来解决物理学、化学、生物学、地质学、地球物理学、医学和其它学科中的基础问题和应用问题。这些问题包含于各种科学领域，从而全面地保证了整个科学的进步，也保证了以利用固体物理学、量子电子学和其它学科的成就为基础的现代技术中最活跃的领域的进步。

在工业界和国民经济的其它部门，光谱仪器和光谱方法被用于黑色和有色冶金、机械制造、石油化工中的原料和产品的化学成分测定、生产过程的工艺控制，地质学中的矿床的普查和评价，农业中的土壤、饲料的分析等等。光谱分析是一种普遍的、应用广泛、成年累月被无数次使用的分析方法。这种方法的经济指标可由其高性能参数表现出来。

由于光谱学要解决的课题的多样性，就要求制造名目繁多的光谱仪器。同时，应当考虑到现代仪器制造的一个趋势是同类仪器的迅速更新换代（平均3~5年）。后继的每一代仪器的特性和效能都有重大的改进，这在第一流研究用仪器上表现得特别明显。它们的价格和对操作人员的技能的要

求不断提高。供非专业实验室日常使用的另一类仪器的特点是可靠性较高,操作简单。这类仪器通常尺寸小,重量轻。它们的特性参数低于研究用仪器,但也在不断提高。由于仪器这样迅速地更新换代,预测它们的需求情况就成为重要的问题,其中广泛应用于科学实验室的多用途通用性仪器的预测尤其重要。

分析部门是多用途通用性光谱仪器的主要需求者之一。根据苏联和其它国家在1946、1955、1965和1975年的资料^[1,2],光学方法(光度法、分光光度法、光发射法、荧光法等等)在所有分析方法中稳定地居于首位(约40%)。在这几年内,滴定分析的份额从26%下降到3%,电化学方法从4%增长到13%,放射方法从1%增长到14~18%,色谱方法从2%增长到28%。

目前不存在会导致光谱方法的地位变化的明显原因。

关于各类分光光度计在美国的销售情况的资料^[3]也是有意义的。表I-1列出了最近几年的销售总金额(标有着重号的数字)和预测。销售总金额保持在一亿美元的水平,但是波动达到20%。显然,在1975年,美国出现经济危机。在这种条件下,预测的误差达到100%。危机在分析用的分光光度计上的反映比在实验室仪器上小得多。然而,分光光度计的整个市场是足够稳定的。在没有危机的年份,预测的增长率是5~10%。分析光谱仪器的订购情况,可以得出相似的结论。

总而言之,在最近几年,光谱仪器的需求将有不低于5~10%的平稳的增长。

随着光谱仪器及其应用的发展,“光谱仪器”这个概念本身也发生了重要的变化。在现代概念中^[4],应当把它理

表 I-1 分光光度计在美国的市场销售量 (百万美元)

分光光度计	资料来源 ①	1972 年	1973 年	1974 年	1975 年	1976 年	1977 年	1978 年	1979 年	1980 年	1981 年
总计	4	121.5	135.8	148.6			201				
	5		133.3	148	161			199			
	6			103	108	119			144		
	7				82.6	87	94			108	
	8					125	142	158			194
其中: 红外分光光度计	4	37	38.5	40.6			46				
	5		30	32	34			36			
	6			17	18	21			25		
	7				18	21	23			26	
	8					25	30	33			38
紫外可见分光 光度计	4	54.5	58.5	62.6			73				
	5		58.3	62	66			74			
	6			36	35	39			40		
	7				37.6	39	43			50	
	8					31	34	37			48
原子吸收分光 光度计	4	20	24	26			54				
	5		30	34	38			60			
	6			25	28	30			35		
	7				26	27	28			32	
	8					29	33	36			46
荧光光谱仪	4	9	12	14			17				
	5		11.5	13.5	14			19			
	6			11.8	12	12.5			15		
	7				12	13	14			16	
	8					12	13	14			18

① 4、5、6、7、8——相应地在 1974、1975、1976、1977、1978 以前根据文献[3]的数据。

解为许多装置的总和。这些装置包括：1) 样品制备装置，2) 样品引入（激发、充满样品池等等）装置，3) 原来意义上的光谱仪器（照明组件、单色器、扫描和控制系统），4) 测量结果记录装置（接收器、放大器、自动记录器），5) 数据处理和输出装置。

在不同类型、用途和级别的仪器中，各种装置的比重是不一样的。在最近几年，以电子学为基础的那些装置发展得最快。

仪器的光学部分近十年的进展与新构想的开发和新型元件的运用有关。非球面光学元件的应用提高了仪器的光强。衍射光栅的广泛应用提高了仪器的分辨率和光强，而全息光栅的出现引起了后面要讲到的一系列变化。调制，特别是双重调制的引入对提高测量灵敏度起了重要的作用。光谱仪器的最根本的变化与包括电子计算机在内的电子学技术的发展有关。

1. 光谱仪器发展趋势的一般评论

在评论六十到七十年代光谱仪器的发展时，可以发现这个过程的一系列特点，诸如发展速度的加快，能保证更充分地取得光谱中所包含的信息的仪器和方法的开发，仪器和测量过程的自动化，光谱仪器应用和专业化范围的扩展。

在最近五年内，将按下述三个方向发展：

1) 开发和生产保证基础科学研究用的以激光器为基础的全新仪器。在这方面，首先应当指出的是：有可在宽光谱范围内以调谐窄振荡线的连续和脉冲激光器为基础的仪器、高灵敏度的谐振腔内光谱仪、具有毫微秒和微微秒时间分辨率的仪器、以非线性现象为基础的仪器。

2) 给所有主要类型的经典仪器配备电子计算机, 使仪器始终处于最佳工作状态, 处理测量数据并以最恰当的形式输出测量结果, 以大大提高测定效率。这类仪器可以解决原理上全新的科研课题, 例如, 在分子光谱学领域中的研究课题。电子计算机的应用可使纵坐标轴上的光谱测量精度提高一个数量级。电子计算机成为光谱仪器的有机组成部分, 会不可避免地使仪器的许多部件的结构发生变化。

3) 利用新型基本元件开发和生产新型仪器, 大大改进现有的仪器。这些新型基本元件有: 包括全息光栅在内的非经典光栅, 包括多通道接收器在内的辐射接收器, 仪器的电子装置专用的大规模集成电路, 激发联合散射和荧光光谱的激光器。采用新型元件, 可以制造各种新型仪器。这些仪器有很高的测量精度和灵敏度、高的时间分辨率和使用效率, 并且使仪器的应用范围大大扩展。

苏联已经在这三个方面开发了一些实验样机, 其它国家还制造了商品仪器。七十年代初, 许多公司着手生产可调谐染料激光器。在同一时期, 开始生产按新颖原理设计的采用全息光栅的单色仪和光谱仪。七十年代中, 市场上开始出现配备了电子计算机的仪器, 并且其数量增加得很快。以“Laser Analytics”公司的可调谐半导体二极管激光器为基础的红外光谱仪已经在全世界 30 多个实验室中工作。在苏联, 也沿着这三个方向开展了工作, 并且在最近几年出现了首批工业化生产的仪器。

光谱仪器制造的进步与科学和技术的总的进步有关, 同时反过来又积极地推动了科学和技术的总的进步。现在, 新型光谱仪器的开发只能是各个方面的专家——光学家、电子学家和其他专家——共同努力的结果。光谱仪器研制骨干的培

养和仪器制造厂与科学实验室的密切合作将具有重大意义。

2. 以激光器为基础的光谱仪器

在最近 5~10 年内, 在广泛的应用领域, 传统的方法和仪器基本上仍然保持着。然而, 光谱仪器的重要发展方向之一与激光和激光器的应用有关。采用激光器, 可以开发全新的仪器。激光光谱仪器制造可分三个方向。第一, 研究非用激光器不可的仪器和方法, 尤其是用于多光子光谱学、超高分辨率(多普勒轮廓内的)光谱学、具有优于 10^{-8} s 的时间分辨率的光谱学的仪器。第二, 发展采用激光器可使仪器主要参数值发生跃进性提高的光谱学方法。谐振腔内光谱学、高分辨率光谱学就属于这一类。第三个方向是经典的装置与激光装置相结合, 大大提高光谱方法的能力, 例如, 在记录用激光激发的联合散射光谱时就是这么做的。

在仪器方面, 最近几年这三个方向的发展将大不相同。第一个方向的仪器将基本上保持用标准部件和由包括激光器在内的专门研制的装置装配起来的实验装置的性质。这个方向的发展需要保证生产成套的标准部件, 包括反射镜、光栅、支架、可调整的激光器, 例如, 由“Physik Instrumente”公司供应的那些类型^[5]。这个方向的仪器的主要应用仍然是物理学、化学和生物学领域的科学研究。

第二个方向的仪器已由各公司成批生产。属于这个方向的有以二极管激光器为基础的红外光谱仪、法国“Quantel”公司的相干反斯托克斯散射光谱仪、“Gilford”公司的以 CO_2 激光器为基础的使用光声检测器的气体分析器。在最近几年将沿这个方向大力发展。可以期望会出现解决生产过程控制的特殊课题的仪器。

第三个方向是同时发展经典型式的仪器及其所配用的激光器。在仪器的结构上还将考虑由此而出现的特点。

实际上, 所有的光谱应用都需要可调谐激光器。对可调谐激光器的基本要求是调谐范围宽、振荡频带窄、辐射频率和能量高度稳定以及这些参数的再现性。在紫外和可见区应用染料激光器可获得最佳效果, 而在红外区则应用半导体激光器和分子气体激光器。现在已掌握连续输出从1kHz到1MHz而脉冲输出从10MHz到30MHz的振荡线宽超过了光谱学的一般需要。二极管红外激光器的光谱功率密度已达到 10^{-9} W/Hz, 大大超过了热辐射体。染料激光器的连续功率可达到1MW, 甚至更高。主要的问题是提高振荡的稳定性、再现性和开发在宽的范围内连续调谐的方法。当然, 这将导致激光器的复杂化和价格的提高。现在, 可调谐染料激光器的价格与好的分光光度计的价格相仿, 因而难以期望将有便宜的激光仪器。它们较有可能用于特殊的课题, 特别是财政问题仅占次要地位的场合。在此再次强调生产“激光组件”即研究实验室用的光谱仪器的重要性。

下面较详细地讨论几种第二个方向的仪器: 高分辨率激光光谱仪、谐振腔内光谱仪、使用光声接收器的光谱仪、具有高的时间分辨率的光谱仪和专业化的仪器。

(1) 高分辨率激光光谱仪 在可见光谱区工作的主要的高分辨率仪器是可调谐染料激光器。由激光辐射线宽决定的分辨率(约 10^6)大约与谱线增宽的多普勒极限相同, 可以解决气体原子和分子光谱学课题。现在已经知道有许多仪器的实验样机, 但暂时还没有成批生产。在红外区, 除了大量的实验研究之外, 还有商品仪器^[6]。这些仪器使用三元化合物 PbSnTe 、 PbSSe 和 PbCdS 二极管激光器, 可覆盖