

傅里叶变换红外光谱仪复数光谱误差分析及辐射定标方法研究

张天舒, 刘文清, 高闽光, 陆亦怀, 刘建国, 徐亮, 朱军

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘要 主要讨论了傅里叶变换红外光谱仪的相位偏移产生的原因, 并且用严密的数学推导证明了相位偏移与复数光谱之间的关系。同时还分析了傅里叶变换光谱仪辐射量偏移产生的原因, 并提出了复数光谱的辐亮度定标方法, 该方法能够对辐射量偏移进行校正。实验数据与理论值的对比证明这种定标方法具有很高的精度。

主题词 傅里叶变换红外; 复数光谱; 定标; 仪器响应函数

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)03-0430-04

引言

傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪是一种建立在双光束干涉度量基础上, 并应用傅里叶变换原理实现光谱测量的仪器。FTIR光谱仪能够同时测量、记录较宽波段的光谱信息, 并以很高的效率采集来自光源的辐射能量, 因而它具有比传统光谱仪高得多的信噪比、分辨率和测量速度。

对FTIR进行辐射定标就是建立一个数学模型, 描述测得的光谱与投射到光谱仪入射光瞳内的辐射量之间的关系。实际测量中, 很多因素会影响到仪器测得的光谱, 比如光学系统中的反射镜、透镜、分束器以及电子学部分的滤波与放大电路等等^[1]。定标的数学模型必须把所有这些因素全部考虑进去, 消除其带来的偏差, 尽可能准确地还原得到进入FTIR的辐射量。

FTIR定标需要一个已知的辐射源作为基准, 通常使用黑体作为标准辐射源。黑体的辐射由普朗克定律给出:

$$L(\nu, T) = \frac{C_1 \nu^3}{\exp(C_2 \nu / T) - 1} \quad (1)$$

这里 $C_1 = 1.191\ 062 \times 10^{-12} (\text{W} \cdot \text{cm}^2)$, 称为第一辐射常数, $C_2 = 1.438\ 786 (\text{cm} \cdot \text{K})$ 称为第二辐射常数。 ν 是波数 (cm^{-1}), T 是黑体温度(K), L 是光谱辐亮度 ($\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

在光谱仪不存在任何误差的理想状态下, 干涉图是对称的, 由于干涉图做傅里叶变换会得到实数光谱。但实际上误差是难以避免的, 干涉图往往不对称, 相位误差的存在也使光谱成为复数光谱。本文将详细讨论相位误差产生的原因, 并

通过严密的数学推导说明干涉图与复数光谱之间的联系, 最后提出复数光谱的辐亮度定标方法并进行误差分析。

1 复数光谱

来自目标的辐射量 $L(\nu)$ 进入 FTIR 光谱仪后, 在其内部的迈克尔逊干涉仪中产生双光束干涉。在仪器没有误差的理想状态下, 干涉图 $I(x)$ 与探测器接收到的辐亮度 $B(\nu)$ 之间的关系^[2,3]为:

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (2)$$

其中 x 是光程差。若整个系统的光学效率为 $\eta(\nu)$, 它是包括反射镜、透镜、分束器等所有光学元件在内的总效率, 那么

$$B(\nu) = \eta(\nu)L(\nu) \quad (3)$$

实际上光谱仪测得的干涉图不会很好地符合(2)式。干涉图还原为光谱时, 需要精确定位零级干涉条纹的位置(即 $x=0$ 点)^[2]。当定位存在误差 ξ 时, 将会引入 $2\pi\nu\xi$ 的相位偏移。其次, 分束器带来的光程差未能很好地补偿也会导致两相干光束之间存在额外的与波数有关的相位偏移^[4]。例如某些 FTIR 光谱仪的两束相干光中, 一束通过分束器 3 次、补偿器 1 次, 另一束通过分束器 1 次、补偿器 3 次, 如果补偿器、分束器厚度不同, 就会引入额外的光程差 Δx , 从而带来相位偏差 $2\pi\nu\Delta x$ 。考虑到以上这些因素, 干涉图可以表示为:

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos[2\pi\nu(x + \xi) + 2\pi\nu\Delta] d\nu \quad (4)$$

令所有的相位偏移 $\Delta\theta = 2\pi\nu(\xi + \Delta x)$, 有

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x + \Delta\theta) d\nu \quad (5)$$

收稿日期: 2004-10-19, 修订日期: 2005-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(10274080)资助项目

作者简介: 张天舒, 1977年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生

或者写为

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(\Delta\theta) \cos(2\pi\nu x) d\nu + \int_0^{\infty} B(\nu) \sin(\Delta\theta) \sin(2\pi\nu x) d\nu \quad (6)$$

因为 $I(-x) \neq I(x)$, 说明有相位误差存在的干涉图是不对称的。我们首先定义两个具有对称性质的函数, 波数 ν 始终为正, 为了从 $B(\nu) \cos(\Delta\theta)$ 和 $B(\nu) \sin(\Delta\theta)$ 中产生出奇函数和偶函数, 我们把其定义域扩展到负波数, 如下所示:

$$C(\nu) = \begin{cases} B(\nu) \cos(\Delta\theta) & \nu > 0 \\ 0 & \nu < 0 \end{cases} \quad (7)$$

$$S(\nu) = \begin{cases} B(\nu) \sin(\Delta\theta) & \nu > 0 \\ 0 & \nu < 0 \end{cases} \quad (8)$$

(6)式可重写为

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu + \int_{-\infty}^{+\infty} S(\nu) \sin(2\pi\nu x) d\nu \quad (9)$$

在这种形式下, $I(x)$ 明显地只依赖于 $C(\nu)$ 的奇数部分和 $S(\nu)$ 部分^[5]。这些函数的奇偶部分构造如下:

$$C(\nu) = C_e + C_o$$

$$C_e(\nu) = \frac{1}{2} [C(\nu) + C(-\nu)] \quad (10)$$

$$C_o(\nu) = \frac{1}{2} [C(\nu) - C(-\nu)]$$

$$S(\nu) = S_e + S_o$$

$$S_e(\nu) = \frac{1}{2} [S(\nu) + S(-\nu)] \quad (11)$$

$$S_o(\nu) = \frac{1}{2} [S(\nu) - S(-\nu)]$$

因为奇函数的 \cos 变换为 0, 偶函数的 \sin 变换为 0, 所以(9)式可改写为

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} [C_e(\nu) + iS_o(\nu)] \cos(2\pi\nu x) d\nu - i \int_{-\infty}^{\infty} [C_o(\nu) + iS_e(\nu)] \sin(2\pi\nu x) d\nu \quad (12)$$

为了使两种变换有相似的形式(即都有 $C_e(\nu) + iS_o(\nu)$), 我们给 \cos 变换的积分添加了 $iS_o(\nu) - C_o(\nu)$, \sin 变换的积分添加 $-iC_o - S_e$ 。添加的东西不会改变等式, 因为他们的积分为 0。我们把两种变换中形式相同的部分定义为复数光谱:

$$G(\nu) = C_e(\nu) + iS_o(\nu)$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{2} B(\nu) \exp(i\Delta\theta) & \nu > 0 \\ \frac{1}{2} B(-\nu) \exp(-i\Delta\theta) & \nu < 0 \end{cases} \quad (13)$$

(12)式可简化为

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x) \exp(-2\pi i\nu x) d\nu \quad (14)$$

那么就可以从实数的干涉图得到复数形式的光谱:

$$G(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \exp(2\pi i\nu x) dx \quad (15)$$

与实数光谱相比, 复数光谱保留了仪器光学系统和光谱还原时引入的相位偏移信息, 由(13)式可知相位偏移 $\Delta\theta$ 是光谱矢量与 x 轴之间的夹角, 即:

$$\Delta\theta = \arctg\left(\frac{\text{Im}(G(\nu))}{\text{Re}(G(\nu))}\right) \quad (16)$$

联系(3)式和(13)式, 有

$$L(\nu) = \frac{B(\nu)}{\eta(\nu)} = \frac{2}{\eta(\nu)} \exp(-i\Delta\theta) \cdot \int_0^{+\infty} I(x) \exp(2\pi i\nu x) dx \quad (17)$$

这里 $L(\nu), B(\nu)$ 是实数且 $\nu > 0$ 。

2 复数光谱辐亮度定标

光谱仪正常工作时, 辐射源的强度不足以使探测器饱和, 探测器工作在其线性范围内, 因此可以假设光谱仪是一个线性响应系统, 这个系统的输入是实数的光谱辐亮度 $L(\nu)$, 输出是复数光谱 $G(\nu)$, 二者之间的函数关系称为仪器响应函数(IRF), 定标就是要确定 IRF。显然 IRF 是以 $L(\nu)$ 为自变量、 $G(\nu)$ 为应变量的线性函数, 因此我们有理由假定 IRF 具有如下形式:

$$G(\nu) = R(\nu) \cdot L(\nu) + O(\nu) \quad (18)$$

IRF 中含有两个未知量 $R(\nu), O(\nu)$ 分别代表与波数有关的光谱仪的线性增益(Gain)和某些干扰因素导致的测量值相对于零点的偏移(Offset)。

光谱仪在测量时, 探测器接收到的辐射量除来自目标源以外, 还包括仪器自身的热辐射、辐射传输路径中大气的热辐射及散射到光谱仪入射光瞳上的环境背景辐射等等。定标时为了尽量削弱干扰因素, 保证定标精度, 标准黑体辐射源应充满光谱仪视场, 并尽量贴近光谱仪的入射光瞳。这样传输路径中大气的热辐射和环境背景辐射等干扰因素基本可以忽略, 但是仪器自身的热辐射(主要是分束器等光学元件)的影响仍不能忽略。若 $L_b(\nu)$ 是定标时来自标准黑体的辐射, $L_i(\nu)$ 是仪器自身的辐射, 那么

$$G(\nu) = R(\nu) [L_b(\nu) + L_i(\nu)] \quad (19)$$

与(18)式相比, 可知干扰因素带来的偏移 $O(\nu) = R(\nu)L_i(\nu)$ 。 $O(\nu)$ 反映仪器自身的性质, 不随外界条件变换而改变, 若仪器的工作状况不变, 即使目标源的辐射发生改变, 偏移仍不变。

我们让光谱仪分别测量冷、热标准黑体辐射源, 得到两条复数光谱 $G_c(\nu)$ 和 $G_h(\nu)$, 黑体发射率已知, 根据普朗克定律可以计算黑体辐亮度分别为: $L_c(\nu)$ 和 $L_h(\nu)$ 。根据(16)式可以计算得到两复数光谱的相位偏移 $\Delta\theta_c, \Delta\theta_h$, 标准黑体的辐射 $L_c(\nu)$ 和 $L_h(\nu)$ 进入光谱仪后, 也会产生同样的相位偏移, 因此黑体的辐亮度也可以用复数表示为

$$\begin{aligned} \vec{L}_c(\nu) &= L_c(\nu) \cos(\Delta\theta_c) + iL_c(\nu) \sin(\Delta\theta_c) \\ \vec{L}_h(\nu) &= L_h(\nu) \cos(\Delta\theta_h) + iL_h(\nu) \sin(\Delta\theta_h) \end{aligned} \quad (20)$$

为了解出仪器响应函数的系数 $R(\nu)$ 和 $O(\nu)$, 将冷、热黑体的复数光谱、复数辐亮度分别代入(18)式, 建立有两个方程、两个未知量的方程组, 解之得到

$$R(\nu) = \frac{\text{Re}(G_h(\nu)) - \text{Re}(G_c(\nu))}{L_h(\nu) \cos(\Delta\theta_h) - L_c(\nu) \cos(\Delta\theta_c)} + i \frac{\text{Im}(G_h(\nu)) - \text{Im}(G_c(\nu))}{L_h(\nu) \sin(\Delta\theta_h) - L_c(\nu) \sin(\Delta\theta_c)} \quad (21)$$

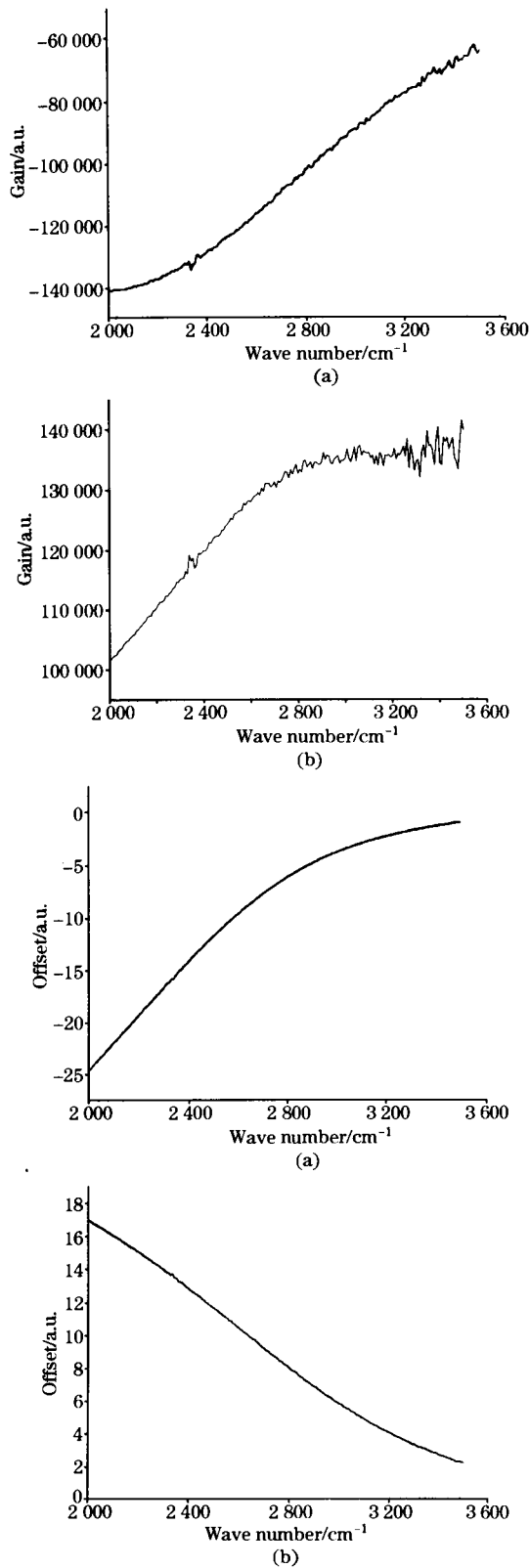


Fig. 1 (a), Gain real part; (b), Gain image part; (c), Offset real part; (d), Offset image part

$$O(\nu) = \text{Re}(G_h(\nu)) - \text{Re}(R(\nu))L_c(\nu)\cos(\Delta\theta_c) + i[\text{Im}(G_h(\nu)) - \text{Im}(R(\nu))L_c(\nu)\sin(\Delta\theta_c)] \quad (22)$$

(18)式的系数确定后,对于辐射强度介于冷、热黑体之间的目标,其复数光谱都可以通过仪器响应函数定标得到辐亮度:

$$L(\nu) = \left| \frac{G(\nu) - O(\nu)}{R(\nu)} \right| \quad (23)$$

在(23)式中,仪器自身热辐射等干扰因素带来的辐射量偏移得到了校正。

图 1 是 IRF 的系数 $R(\nu)$ 和 $O(\nu)$ 的一个例子,是测量 30 和 70℃ 的黑体后计算得到的,4 条曲线分别对应两系数的实部和虚部。

图 2 是用图 1 所示的仪器响应函数标定的 50℃ 的黑体的辐亮度光谱,图中还叠加了根据普朗克定律计算的 50℃ 黑体理论辐亮度谱,可以看到两条曲线几乎完全重合无法区分。为了定量的评估这种标定方法,我们计算了标定后光谱与理论值的相对误差,如图 3 所示,相对误差小于 ±0.05%,说明这种标定方法具有很好的精度。

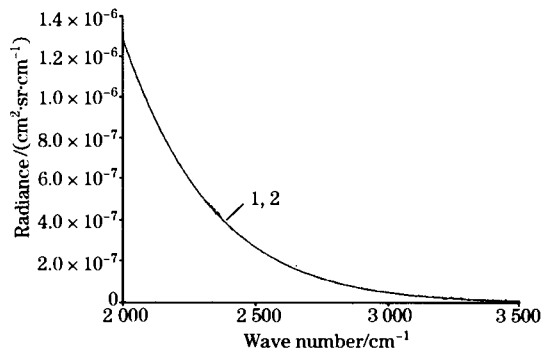


Fig. 2 Calibrated spectrum together with Planck curve
1, Measure; 2, Theory

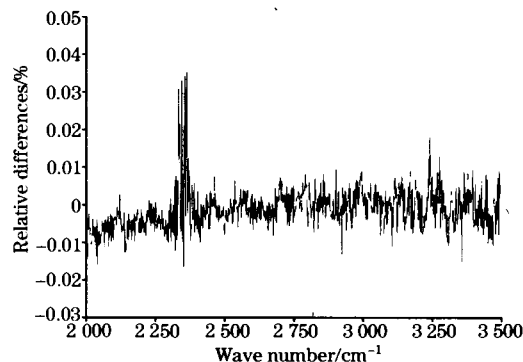


Fig. 3 Relative differences of calibrated spectrum and Planck curve

3 结论

傅里叶变换红外光谱仪测量时由于受到多种因素的干扰,干涉图不对称,光谱产生相位偏移。复数光谱能够保留相位偏移信息,并在标定时进行相位校正。同时仪器自身的

热辐射等因素使测量值产生相对于零点的辐射量偏移,文中提出的定标方法也能很好的对此进行校正,实验数据与理论计算值的比较证明应用该方法定标能达到很高的精度。

参 考 文 献

- [1] Revercomb H E, Buijs H. Appl. Opt. 1988, 27: 3210.
- [2] CHEN Heng(陈 衡). Infrared Physics(红外物理学). Beijing: National Defense Industry Publishing House(北京:国防工业出版社), 1985.
- [3] GAO Min-guang, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu, et al(高闽光,刘文清,张天舒,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1042.
- [4] Lindermeir E, et al. Appl. Opt. , 1992, 31: 4527.
- [5] Sromovsky Lawrence A. Appl. Opt. , 2003, 42: 1779.

Error Analysis and Calibration Method of Complex Spectrum of Fourier Transform Infrared Spectrometer

ZHANG Tian-shu, LIU Wen-qing, GAO Min-guang, LU Yi-huai, LIU Jian-guo, XU Liang, ZHU Jun
Chinese Academy of Sciences, Anhui Institute of Optic and Fine Machines, Hefei 230031, China

Abstract The phase shift in complex spectrum of Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer was discussed. A rigorous derivation showed the relation between the phase shift and complex spectrum. The reason for the radiation offset in FTIR measurement was analysed. The present article presents a calibration method of FTIR complex spectrum, which can adjust the radiation offset. The comparison between experiment data and theoretical computation showed that the method is precise.

Keywords FTIR; Complex spectrum; Calibration; IRF

(Received Oct. 19, 2004; accepted Feb. 21, 2005)