WHAT'S FTIR

⑦ 分辨率怎样确定（Ⅰ）

■前言

这次讲的题目是“分辨率怎样确定”。在谈正题前，谈谈FTIR测定时实际中需要多大程度的分辨率。使用FTIR测定的对象，有固体、液体、气体范围很广。其中，固体和液体在红外区域一般具有由数cm^{-1}至数十cm^{-1}比较宽阔的吸收范围。为此，这样的物质用高分辨率测定也与低分辨率测定所得结果相同。图1所示的是聚苯乙烯膜的约$1000cm^{-1}$的吸收光谱分别用$4cm^{-1}$和$0.5cm^{-1}$分辨测定的例。两者几乎没有什么差别。

另一方面，气体稍有不同。[1] 气体与液体和固体相比，由于分子旋转不受束傅，可无拘无束地运动，显示吸收尖锐。而且，由于基准振动的能级为复数的能级束，形成波数相差极微的尖锐吸收线聚集。因此，与液体和固体不同，持有细微

示是CO气体的吸收光谱的各种不同分辨率的测定例。与图1不同，可以看出根据分辨率，测定的吸收光谱的变化相当大。

这样，根据试样，吸收峰的尖锐度不同。实质上即使用这种物质所持有的吸收尖锐度以上的高分辨率进行测定，除了花费时间外，所得的信息，结果还是相同，因此，不能说是好办法。

那么，关于本讲的“分辨率怎样确定”将分两次来讲。

■分辨率怎样确定

像在what'sFTIR中已多次谈到过的那样，用FTIR实际测定的是称为干涉图的干涉信号，对它进行傅里叶变换，求出能量光谱。试样的吸收光谱是

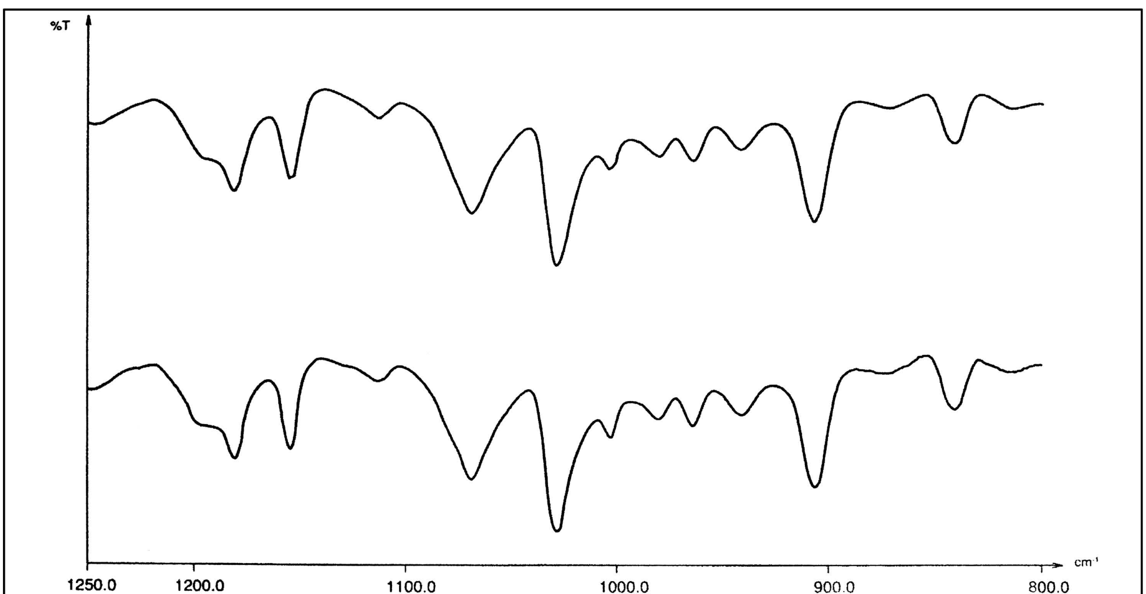

图1　分解$4cm^{-1}$(上)和$0.5cm^{-1}$(下)的聚苯乙烯膜的光谱

用有试样时的能量光谱与无试样时的能量光谱的比求出。由于是简单的比，讨论光谱的分辨率，只考虑能量光谱的分辨率即可。

干涉图I（χ）与能量光谱的关系，即傅里叶变换的关系用公式表示时成为（1）式。

$$P(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)e^{-j2\pi\sigma x}\,dx \qquad (1)$$

P(σ)：能量光谱

I(x)：干涉图

x：光程差

σ：波数

为得到分辨率不劣化的正确光谱，需满足下列条件。

① 干涉图I（χ）做为正确的光程差（χ）的函数进行测定。

② 干涉图I（x）由－∞的光程差至＋∞的光程差进行测定。

切③ 当然为了产生正确的干涉，干涉仪中通过的光束是完全平行的光束。

关于①，最近的FTIR，在红外线干涉仪中内藏激光干涉仪，使用激光的非常稳定的振荡波长，以准确的光程差求得干涉图，因此，直至0.01cm^{-1}程度的高分辨率测定似乎问题不大。

关于②，理想和现实还是有相当距离。实际中市销的通用FTIR，最高也就是±2cm程度。FTIR上，取到何处为止的光程差决定光谱分辨率。

关于③，是生成平行光束的光学系统的问题。为了生成平行光束，在FTIR上，光源像投影到孔径上调整像的形状，用抛物面反射镜作成平行光束。关于用抛物面作出平行光束在上回（Vo1.6）的Q＆A项内谈过。像其中所谈的那样，抛物面反射镜形成的平行光束是由称为抛物面焦点的一点发出的光，孔径有大小时（为取得光量，尽量用大孔径测定），偏离理想光束，不能形成平行光束，这种影响在移动镜摆动大时更明显，这会影响波数分辨率。

■关于最大光程差与分辨率

图3（a）是取无限远的光程差测定的干涉图I（x）。x是光程差。由于干涉信号最强是在光路差为0时，I（x）形成如图所示的形状。其次，实际可测定的范围置于光程差由-L至+L。这时观测到的能量光谱为Q（δ）时，O（δ）是将（1）式的积分范

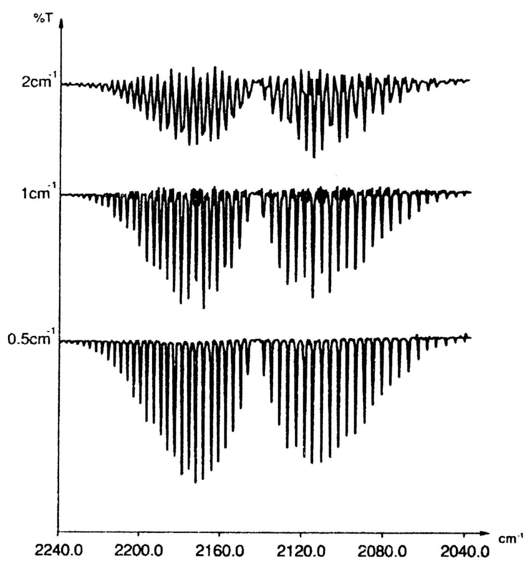

图2　Co气体光谱分解的差异

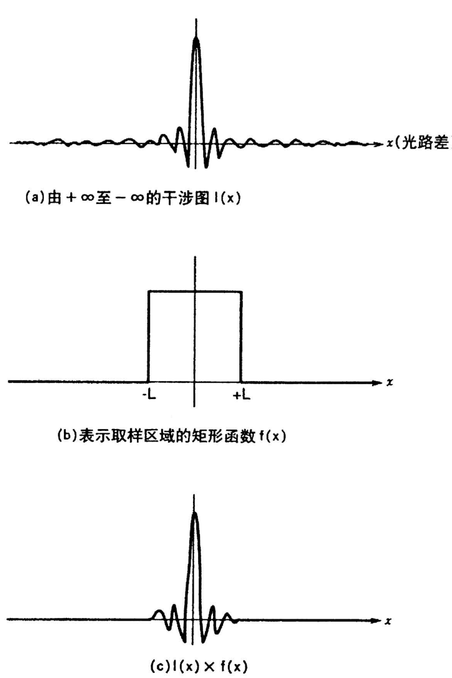

图3　干涉图和取样区域

围置于由 -L 至 +L，用（2）式表示。

$$Q(\sigma) = \int_{-L}^{+L} I(x)e^{-j2\pi\sigma x}dx \tag{2}$$

这里考虑表示测定范围的如下箱形函数 f(x)。

$$f(x) = \begin{cases} 1 & |x| \leqq L \\ 0 & |x| \leqq L \end{cases} \tag{3}$$

f(x)形成图3(b)的形状。用这个箱形函数f(x)时，(2)式可表现为

$$Q(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)\, f(x)e^{-j2\pi\sigma x}dx \tag{4}$$

(1)式与(4)式相比较，可以明了如下关系。

$$I(x) \xrightarrow{\text{(傅里叶变换)}} P(\sigma)$$

$$I(x) \times f(x) \longrightarrow Q(\sigma)$$

欲知真正形状的能量光谱 P（σ）与实际观察到的能量光谱Q（δ）的关系，但由于两者之间介入了难于理解的傅里叶变换，不是用通常方法能解决的。

■什么是褶积

但是，与傅里叶变换有关的数学定理中，有所谓的褶积定理（关于这方面在 V0L.4 的 what's FTIR 中曾略微提及过）。用这个定理，在

$$I(x) \xrightarrow{\text{(傅里叶变换)}} P(\sigma)$$

$$f(x) \longrightarrow F(\sigma)$$

时，成为

$$I(x) \times f(x) \xrightarrow{\text{(傅里叶变换)}} P(\sigma) * F(\sigma)$$

(这里的 * 表示褶积)，

即

$$Q(\sigma) = P(\sigma) * F(\sigma) \tag{5}$$

观测到的光谱Q（σ）是真的光谱P（σ）与将矩形函数f（x）进行傅里叶变换后的F（σ）的褶积的关系。傅里叶变换之后好像应讨论褶积了，此后，只须先考虑褶积产生什么样的影响，这样讲解就简单了。f（x）经傅里叶变换后的F（σ），在 VoL.4 what's FTIR 中也提到过，形成以 0 为中心振荡的函数（图 4）。

那么，谈谈褶积。褶积用公式表示时为（6）式。

$$P(\sigma) * F(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(s)\, F(\sigma\text{-}s)ds \tag{6}$$

简而言之，将真的光谱P（σ）做为如图5所示只在波数 σ_0 处具有称为 A 值的辉线光谱，F（σ）也认为是如图所示的函数。这时，P（σ）只在 σ_0 处有值，由于其它是 0，所以，（6）式的积分只在 σ_0 处有值，为

$$P(\sigma) * F(\sigma) = P(\sigma_0)\, F(\sigma\text{-}\sigma_0) \tag{7}$$

取褶积的函数，如图5所示，将F（σ）偏移到 σ_0 处，高度增加 A 倍成为 A。

下面是除波数 σ_0 以外 σ_1 也有亮线的例子，如图 6 所示。这样，真的光谱 P（σ）即使具有尖锐分开的2个光谱峰，由于与称为F（σ）的函数进行褶积，因此，观测到的光谱 P（σ）*F（σ）失去尖锐，分辨率也差的光谱。这样一来，褶积可认为是将一方函数做为重合函数，对另一方函数取移动平均的操作。

从上述说明可知，对真的光谱的影响，若观察一下做为褶积所加的函数F（σ）具有什么样形状就不难推测了。

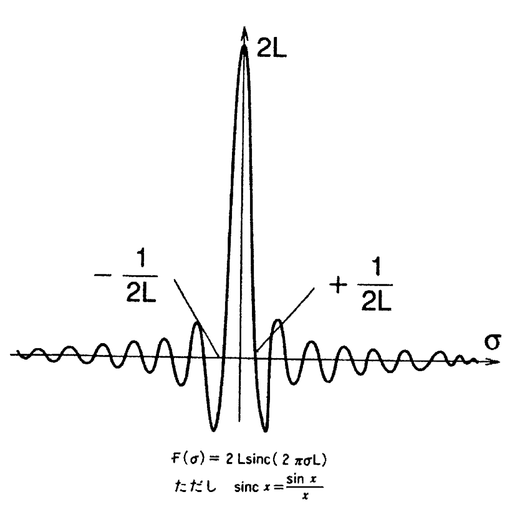

图 4　箱形函数 f(x)的傅里叶变换

■结束语

这次就“分辨率怎样确定”问题，先谈了谈绪论。下次，接着这次说明根据最大光程差，F（σ）怎样变化？并对分辨率有何影响？和变迹函数、光圈对分辨的影响等。

参考文献
1） 平山次郎等《傅里叶变换红外分光法》学会出版中心（1985）
2） 南茂夫《科学计量的波形数据处理》CQ出版（1986）
3） 南茂夫等《机器分析的计算机入门》讲谈社（1982）

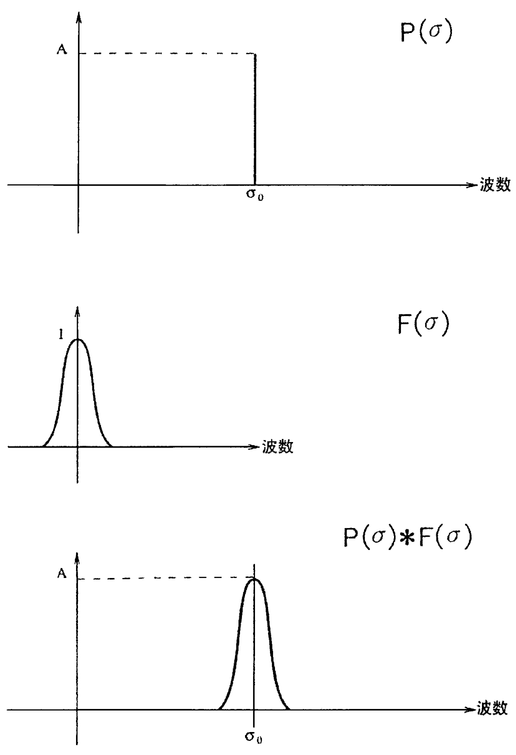

图5　褶积的说明图（1）

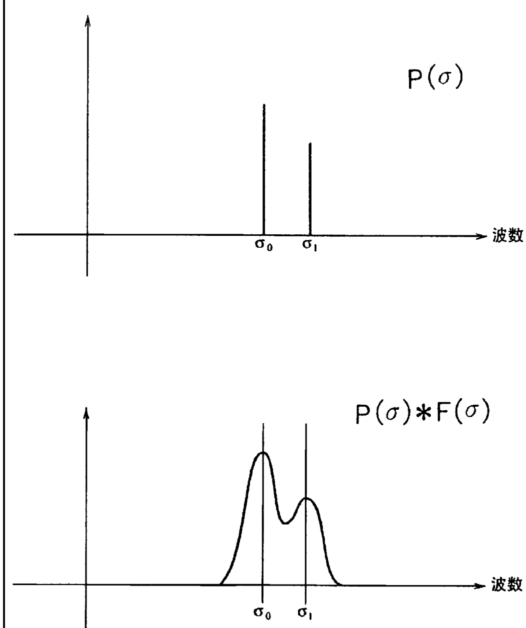

图6　褶积的说明图（2）