

联合散射光谱基本参数测量中的某些问题

(I) 照明器特性影响的分析

李 先 樞

(物理系)

〔提 要〕依据布拉切克 (G. Ptacek) 理論, 分析了联合散射照明器对譜綫强度与退偏度测量的影响, 并討論了它与样品折射率間的关系。給出了对测量得到的譜綫强度与退偏度表观值进行修正的公式。提出并詳細地討論了改进退偏度测量的簡便方法, 以显著縮短曝光时期間并提高高度偏振綫的测量精确度。认为样品折射率与譜綫退偏度对强度测量的影响, 原則上不能分成二个独立因子来研究。討論了提高成分分析精确度的方法。

一 引 言

联合散射光谱基本参数测定方法的研究, 和联合散射光谱、基本理論、分子結構, 分子間相互作用等各項基本研究, 以及分子光谱分析有着不可分割的联系, 是近年来联合散射光谱研究的中心問題之一。

目前, 譜綫退偏度的测量与强度的测量, 存在着較多的問題。

譜綫退偏度的测量, 目前有待改进, 較为主要的有两个問題, 其一是进行退偏度测量时, 曝光時間太长, 往往达数十小时至一百小时, 較之强度测量增长十倍至数十倍。这样, 对于极弱譜綫, 便很难进行退偏度的研究, (例如, 氢鍵的形成对联合散射譜綫退偏度影响的研究, 目前便未有这方面工作的报导。)其二是高度偏振綫退偏度测量的精确度很低。由表 I 可以看出, 不同作者的测量結果相差很大。

* 附注: 本文初稿于1932年10月提出, 曾于11月在物理系科学討論会上报告。在此同时, 我們收到了1962年10月份的苏联杂志: “Оптика и спектроскопия”, Том X III, выпуск 4。其中載有納別魯欣 (Ю. И. Наберухин) 的論文〔14〕。閱讀該文后, 我們发现它所討論的問題, 所得到的基本公式, 以及对某些文献中結果 (如〔7〕) 的基本意見, 有許多与本文是共同的, 但也有一些不同处和一些意見分歧。現將初稿重新校正和修改, 在此全文提出。本文所提出的某些問題的實驗驗證工作, 正在进行中。

表 I 文献中高度偏振谱线退偏度测量的数据

谱线频率(cm^{-1})	退 偏 度		
	伦克(D.H.Rank)*[1]	苏兴斯基(М.М.Сушинский)[2]	伦克[3]
四氯化碳.....459	0.07	0.04	0.016
苯.....992	0.11		0.038

* 此行数据转引自〔1〕。

产生上述二个问题的基本原因在于：为精确地测量谱线退偏度，激发光与散射光的传播方向，应严格地互相垂直。为此，必须严格限制激发光与散射光的孔径，因而也就大大增长了曝光时间。在实际工作中，一方面大大限制了激发光与散射光孔径，另一方面上述孔径总还是有一定大小的。因此一方面既要求大大增长曝光时间，而另一方面在一定程度上仍然偏离了理想情形，在测量方法中引入了与强度测量技术无关的误差。这种误差在高度偏振谱线的测量中显得特别严重。在应用具有一定强度的光源的条件下，为提高退偏度测量的精确度，就必须更进一步地限制现用的装置中激发光与散射光的孔径，进一步增加曝光时间以及其它的技术上的困难。

本文目的之一，是寻求一种能提高对高度偏振谱线退偏度测量的精确度，同时不增长曝光时间的方法。为此，要求在取消对激发光与散射光孔径的严格限制的条件下进行测量，这就需要较为详尽地分析照明器特性的影响，计出一个较为方便的修正公式，由实验测得的表观退偏度 P' ，求得真实退偏度 P 。

伦克与肖锐金(п.п.шорыгин)曾作过类似的工作〔4, 5〕，主要是一种缩短曝光时间的近似方法，但是，所讨论的情况比较特殊，考虑的因素还不够全面。

影响强度测量的各种因素中，到目前还不甚明确，争论较多的主要有下面几种：

- 1，照明器特性的影响；
- 2，样品折射率的影响；
- 3，激发线频率的影响；
- 4，样品温度的影响。

其中最后两种一般不难控制，因此本文只讨论(1、2)种因素。其中第一种因素的影响，依赖于谱线退偏度 P ，因此，一些工作曾将它归结为退偏度(P)的影响〔1, 6〕，另一些工作中因为主要考虑的只是激发光的会聚度，故称之为激发光会聚度的影响。

上述两种因素的影响，近年来曾有过一系列的研究〔6, 7, 8, 11, 12, 14,〕，但仍存在着分歧的意见，并且都未考虑激发光偏振状态的影响，照明器特性影响与样品折射率间的关系。1959年，巴茹林(П.А.Бажугин)与苏兴斯基〔6〕曾提出把上述四种因素的影响，分别以四个独立的因子来加以修正，其它一些工作者亦采用了这假定。

本文的第二个目的，是较为详尽地分析照明器特性对谱线强度测量的影响，特别着重于讨论折射率影响与谱线退偏度影响间的关系。

以上已发表过的工作结果表明，在更为普遍的情况下，分析照明器特性对于散射光偏振状态与强度的影响，仍然是有待研究的问题，对于联合散射光谱基本理论的研究，

分子結構與成分分析具有重要的意義。

二 照明器特性的影響

根據布拉切克理論〔9〕，當發光為嚴格自然光，而其投射方向與散射光之觀察方向嚴格垂直時，聯合散射譜綫的強度為

$$I = K_1 (5b'^2 + 13g'^2), \dots\dots\dots(1)$$

而退偏度

$$\rho = \frac{6g'^2}{5b'^2 + 7g'^2} \dots\dots\dots(2)$$

其中 K_1 為一依賴於散射分子數目，溫度與激發綫頻率等的因子，而

$$b'^2 = (a'_\xi + a'_\eta + a'_\zeta)^2$$

$$g'^2 = \frac{1}{2} \{ (a'_\xi - a'_\eta)^2 + (a'_\eta - a'_\zeta)^2 + (a'_\xi - a'_\zeta)^2 \} \dots\dots\dots(3)$$

這裡 b'^2 與 g'^2 ，分別表示分子極化率導數張量 $a'_{\sigma\rho}$ 的迹與各向異性， a'_ξ ， a'_η ， a'_ζ 分別表示其三個主值， ξ ， η ， ζ 表示分子 $a'_{\sigma\rho}$ 張量橢球的三個主軸。

現引入固定於空間之坐標 x' ， y' ， z' 。其中 x' 沿散射管方向（觀察方向）， y' 沿垂直方向（狹縫方向），而 y' 沿水平方向。為計算方便，引入直角坐標 x ， y ， z ；並設 y 為激發

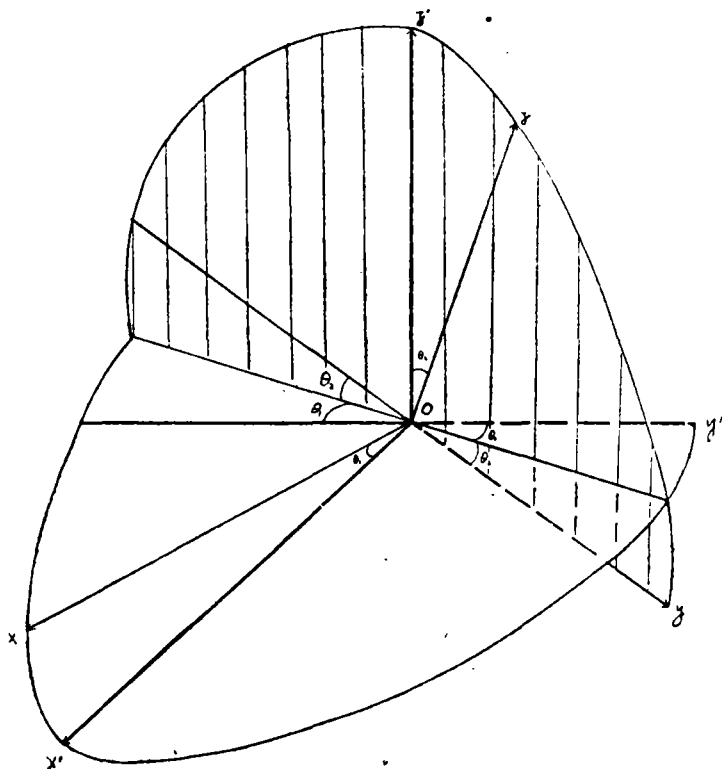


圖1. 所採用的坐標間關係

光的传播方向,如图1所示,它在 $x'y'$ 平面内的投影与 y' 轴交成 θ_1 角,而其与 $x'y'$ 平面夹角为 θ_2 。 x 轴为平面 xoz 与平面 $x'oy'$ 的交线,而 Z 轴则为 xoz 平面与 $z'oy'$ 平面的交线。

为在普遍情况下讨论照明器影响,假设:(1) θ_1, θ_2 可取 $0 \rightarrow 2\pi$ 间的任何值*。(2)样品管中激发光强度以 I 。 $(\theta_1, \theta_2, R) \cdot T(\theta_1, \theta_2, R, n)$ 表示(n 表示研究样品的折射率)。其中因子 I 。 (θ_1, θ_2, R) 表示沿 θ_1, θ_2 的方向,入射到为 R (图1中未画出)所决定的样品体元 dV_R 的入射光,在进入样品管前的强度。而因子 $T(\theta_1, \theta_2, R, n)$ 表示在样品界面上该光束透过的比率。引入函数 T ,是由于在样品界面上的反射损失的考虑。(3)假定激发光是部分偏振的:即任一束激发光中,沿 Z 轴方向振动的电场强度矢量分量 $E_z(\theta_1, \theta_2, R)$ 与沿 x 轴的分量 $E_x(\theta_1, \theta_2, R)$ 数值上可以不等,而

$$E_z^2(\theta_1, \theta_2, R) = \alpha(\theta_1, \theta_2, R) E_x^2(\theta_1, \theta_2, R),$$

其中 $\alpha(\theta_1, \theta_2, R)$ 为某一未知值,决定于照明器内的装置及光源等的性质,也和 θ_1, θ_2 及 R 有关。(4)样品中每一体元的散射光中,能够进入摄谱仪,并对谱线强度有所贡献的部分,依赖于体元的位置 R 和样品折射率 n 。

现在考虑上述体元中某一分子,在激发光作用下产生的感应电矩,在 ξ, η 及 ζ 坐标轴上分量为⁽⁹⁾:

$$\begin{aligned} P_\xi &= e\{E_z a'_\xi \cos(\xi, z) + E_x a'_\xi \cos(\xi, x)\}, \\ P_\eta &= e\{E_z a'_\eta \cos(\eta, z) + E_x a'_\eta \cos(\eta, x)\}, \\ P_\zeta &= e\{E_z a'_\zeta \cos(\zeta, z) + E_x a'_\zeta \cos(\zeta, x)\}, \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

而感应电矩在 x, y, z 轴上的投影为

$$\begin{aligned} P_x &= P_\xi \cos(\xi, x) + P_\eta \cos(\eta, x) + P_\zeta \cos(\zeta, x), \\ P_y &= P_\xi \cos(\xi, y) + P_\eta \cos(\eta, y) + P_\zeta \cos(\zeta, y), \\ P_z &= P_\xi \cos(\xi, z) + P_\eta \cos(\eta, z) + P_\zeta \cos(\zeta, z). \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

而感应电矩在 y' 与 z' 轴上的投影为

$$\begin{aligned} P_{y'} &= P_x \cos(x, y') + P_y \cos(y, y') + P_z \cos(z, y'), \\ P_{z'} &= P_x \cos(x, z') + P_y \cos(y, z') + P_z \cos(z, z') \dots\dots\dots(6) \end{aligned}$$

散射光的强度,由 $\left(P_{y'}^2\right)$ 及 $\left(P_{z'}^2\right)$ 决定。后者不仅与 θ_1, θ_2 及 R 有关,还与分子相对于激发光的取向 $(\xi, x), (\xi, y), (\xi, z), (\eta, x), \dots\dots$ 有关。为求得管中上述小体元内所有分子的散射光强度,必须求得 $\left(P_{y'}^2\right)$ 及 $\left(P_{z'}^2\right)$ 对所有分子取向的平均,假设所有分子取向为无规则的,那么不难得到:

$$\begin{aligned} [P_{y'}]^2 &= k_2 \{3g'^2 [\alpha \sin^2 \theta_1 + (1 + \alpha) \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + \sin^2 \theta_2 \cos^2 \theta_1] \\ &\quad + (5b'^2 + 4g'^2) [\sin^2 \theta_1 + \alpha \sin^2 \theta_2 \cos^2 \theta_1]\} ** E_x^2 \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

$$[P_{z'}]^2 = k_2 \{3g'^2 (1 + \alpha \sin^2 \theta_2) + (5b' + 4g'^2) \alpha \cos^2 \theta_2\} E_x^2 \dots\dots\dots(8)$$

*附注:这样,散射光的孔径与激发光一样,可以是任意的。

**为方便起见,我们以后将 $E(\theta_1, \theta_2, R)$, $\alpha(\theta_1, \theta_2, R)$, 略写为 E 与 α 。

其中 K_2 为某一与照明器性质无关的因子。所观察到的散射光强度 I_r 与 I_s 应为来自所有方向的激发光所激发的,全部样品所散射的光强度的总和。故必须对 θ_1, θ_2 , 以及样品管中所有的体元 dv_R 求积分。但是,应该注意,每一体元的散射光中,能进入光谱仪并被观察到的部分的比率不是一样的,这一比率依赖于体元的位置 R ,及样品折射率 n ,当然还决定于具体的光学系统的装置。我们以 $\Phi(\vec{R}, n)$ 表示这一比例,于是求得散射光的表观强度为:

$$I_{r1} = K_3 \iiint [p_{r1}]^2 \cdot \Phi(n, \vec{R}) d\theta_1 d\theta_2 dv_R \dots \dots \dots (9)$$

$$I_{s1} = K_3 \iiint [p_{s1}]^2 \cdot \Phi(n, \vec{R}) d\theta_1 d\theta_2 dv_R \dots \dots \dots (10)$$

积分遍及整个样品管以及激发光的所有传播方向。我们引入符号:

$$\bar{L} = \iiint L \cdot I_0 \cdot T(\theta_1, \theta_2, n) \cdot \Phi(\vec{R}, n) d\theta_1 d\theta_2 dv_R / I^*$$

而 $\bar{I} = \iiint I_0 \cdot T(\theta_1, \theta_2, n) \cdot \Phi(\vec{R}, n) d\theta_1 d\theta_2 dv_R$

$$= \bar{\Psi}(n) \iiint I_0 d\theta_1 d\theta_2 dv_R = \bar{\Psi}(n) \bar{I}_0 \dots \dots \dots (11)$$

其中 L 为任一依赖于 θ_1, θ_2, n, R 的函数,而 $\bar{\Psi}(n)$ 为样品折身率的某一函数。于是,以(7)与(8)代入(9)与(10),稍作变化得:

$$I_{r1} = K_3 \bar{I} \{ (5b'^2 + 7g'^2) (\sin^2 \theta_1 + \alpha \sin^2 \theta_2 \cos^2 \theta_1) + 6g'^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot [\cos^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 (1 - \alpha) - \sin^2 \theta_1 (1 - \alpha) + (1 + \alpha) \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2] \} \dots (12)$$

$$I_{s1} = K_3 \bar{I} \left\{ (5b'^2 + 7g'^2) \alpha \cos^2 \theta_2 + 6g'^2 \left[\frac{1 + (\sin^2 \theta_2 - \cos^2 \theta_2) \alpha}{2} \right] \right\} \dots \dots (13)$$

或者:

$$I_{r1} = K_3 \bar{I} \{ (5b'^2 + 13g'^2) (\sin^2 \theta_1 + \alpha \sin^2 \theta_2 \cos^2 \theta_1) + 6g'^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot [\cos^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 (1 - 3\alpha) - \sin^2 \theta_1 (3 - \alpha) + (1 + \alpha) \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2] \} (14)$$

$$I_{s1} = K_3 \bar{I} \{ (5b'^2 + 13g'^2) \alpha \cos^2 \theta_2 + 6g'^2 \cdot \frac{1}{2} [1 + \alpha (\sin^2 \theta_2 - 3 \cos^2 \theta_2)] \} \dots (15)$$

取(12)与(13)之比,则得表观退偏度为

$$\rho' = \frac{I_{r1}}{I_{s1}} = \frac{A + B\rho}{1 + C\rho} \dots \dots \dots (16)$$

其中 ρ 为退偏度之真实值,见(2)式。照明器参数 A, B 与 C 各为:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\sin^2 \theta_1 + \alpha \sin^2 \theta_2 \cos^2 \theta_1}{\alpha \cos^2 \theta_2} \\ B &= \frac{\cos^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 (1 - \alpha) - \sin^2 \theta_1 (1 - \alpha) + (1 + \alpha) \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2}{2 \alpha \cos^2 \theta_2} \\ C &= \frac{1 + \alpha (\sin^2 \theta_2 - \cos^2 \theta_2)}{2 \alpha \cos^2 \theta_2} \dots \dots \dots (17) \end{aligned}$$

取(14)与(15)之和,得谱线的表观强度为

* 附注: 在以后的运算中,常用下面的公式,并不再提出。即 $\bar{L}_1 + \bar{L}_2 = \bar{L}_1 + \bar{L}_2$ 。

$$I' = I_{y'} + I_{z'} \propto \Psi I \left(D + \frac{E\rho}{1+\rho} \right) \dots\dots\dots (18)$$

$$\text{或者} \quad I' \propto \Psi D I \left(1 + \frac{\left(\frac{E}{D} \right) \rho}{1+\rho} \right) = \Psi D I \left(\frac{1+K\rho}{1+\rho} \right) \dots\dots\dots (18)'$$

其中 I 为谱线之真实强度, 见 (1) 式。而照明器参数:

$$\begin{aligned} D &= \overline{\sin^2\theta_1} + \alpha \overline{\sin^2\theta_2 \cos^2\theta_1} + \alpha \overline{\cos^2\theta_2} \\ K &= 1 + E/D = 1 + \frac{1}{2} \{ \overline{\cos^2\theta_1 \sin^2\theta_2 (1-3\alpha)} - \overline{\sin^2\theta_1 (2-\alpha)} \\ &\quad + (1+\alpha) \overline{\cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2} + 1 + \\ &\quad + \alpha (\overline{\sin^2\theta_2} - 3\overline{\cos^2\theta_2}) \} / [\overline{\sin^2\theta_1} + \alpha \overline{\sin^2\theta_2 \cos^2\theta_1} + \alpha \overline{\cos^2\theta_2}] \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

至此尚未考虑光谱仪器偏振作用的影响。事实上, 设落在狭缝上两个偏振成分之比为 $I_{y'}/I_{z'}$, 则经过光谱仪后落在照相板上的两种相应的偏振成分 $I'_{y'}$, $I'_{z'}$ 的比 $I'_{y'}/I'_{z'}$ 增加了 k 倍, 因此观察到的表观比值应为

$$o' = \frac{I'_{y'}}{I'_{z'}} = k \cdot \frac{I_{y'}}{I_{z'}}$$

而表观强度为:

$$I' = I'_{y'} + I'_{z'}$$

由此, 式 (17) 中 A , B 应增大至 k 倍, 而

$$\begin{aligned} D &= k \overline{\sin^2\theta_1} + k \alpha \overline{\sin^2\theta_2 \cos^2\theta_1} + \alpha \overline{\cos^2\theta_2} \\ k &= \frac{(k+1) + \alpha(k-1) - 2(k-1)\alpha \overline{\sin^2\theta_2} - 2k \overline{\sin^2\theta_1 (1-\alpha \sin^2\theta_2)}}{\alpha(k \overline{\sin^2\theta_1} + k \alpha \overline{\sin^2\theta_2 \cos^2\theta_1} + \alpha \overline{\cos^2\theta_2})} \dots\dots (19') \end{aligned}$$

式 (16) 与 (18) 表示了照明器特性对谱线退偏度与强度测量影响的普遍形式。只要由实验测得诸照明器参数 A, B, C, D, K , 就不难由测得的表观值求得真实值。

三 讨 论

现在, 我们首先考虑照明器特性的影响, 而将折射率的影响留在第 (五) 节讨论, 并在下一节提出退偏度测量装置的性质的讨论。这样作并不妨碍我们下面所作出的结论的普遍性质。这时 D 的存在不影响相对强度测量, 故不作讨论。

在表 II 中列出各种特殊情况下我们得到的结果, 并与一些已经发表过的工作结果比较。由表 II 可以看出:

1. 在各种特殊情况下, 式 (16) 与 (18)' 可以简化, 结果与已知的结果符合。
2. 由情况第 2 与第 5 可以看出, 激发光偏振状态 (α 因子) 有重要的作用。在此二种重要情况下, $\alpha \neq 1$ 使 o' 与 ρ 的关系偏离线性。^[5] 中所以得出线性的关系, 就是由于未考虑到激发光偏振状态的原故。

我们假定了激发光在到达样品管前就可能是部分偏振的——这是本文与纳别鲁欣的工作的区别之一。事实上, 由于激发光在到达样品管前, 已经过滤光池, 水冷器等多个

表 II 在各种特殊情况下表现参数数值与其真实值间的关系*

顺序	α	θ_1	θ_2	A	B	C	ρ'	K	附 注
1	1	0	0	0	1	0	$\rho' = \rho$	1	理想情形, 符合[9]
2	$\neq 1$	0	0	0	$\frac{1+\alpha}{2\alpha}$	$\frac{1-\alpha}{2\alpha}$	$\rho' = \frac{(1+\alpha)\rho}{2\alpha + (1-\alpha)\rho}$	$\frac{1}{\alpha}$	表明在 $\theta_1 = \theta_2 = 0$ 的情形下, 激发光偏振性质的影响
3	1	$\neq 0$	$\neq 0$	$\overline{\theta_1^2 + \theta_2^2}$	$\frac{1 - \overline{\theta_1^2 - \theta_2^2}}{2\alpha}$ $\neq 1$	$\frac{\overline{\theta_2^2}}{2\alpha}$	对于高度偏振线 $\rho' = \theta_1^2 + \theta_2^2 + \rho$		激发光孔径略偏离理想条件之情形, 高度偏振线 ρ' 与 ρ 的关系符合[3]
4	1	$\neq 0$	0	$\overline{\sin^2 \theta_1}$	$\overline{\cos^2 \theta_1}$	0	$\cos^2 \theta_1 \rho + \sin^2 \theta_1$		相当于加偏振电测量退偏度的情形[10, 41]。符合于伦克与白尔斯坦 (Bernstein) 的结果[4, 7]
5	$\neq 1$	$\neq 0$	0	$\frac{\overline{\sin^2 \theta_1}}{\alpha}$	$\frac{\overline{\alpha + \cos^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_1}}{2\alpha}$ $= 1 + C - A$	$\frac{1 - \overline{\alpha}}{2\alpha}$	$\rho' = A \frac{(1-\rho)}{1+C\rho} + \frac{(1+C)\rho}{1+C\rho}$ 或 $1 - \rho' = (1-A) \frac{1-\rho}{1+C\rho}$		与情况第4比较, 说明3 α 与 α 1的作用
6	1	$\sin^2 \theta_1 = \frac{1}{2}$	$\sin^2 \theta_2 = \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\rho' = \frac{3+\rho}{2(1+\rho)}$	%	完全均匀照明的情形。

* 设 $k=1$, 即不论光谱仪器起偏作用的影响

界面的反射和折射,以及在照明器壁上的反射,因此,激发光在达到样品管前已经是部分偏振的假设,是完全合理的。

3.由情况第3可以得出结论:对于高度偏振线,通常测量得的 ρ' 值,恒大于真实值 ρ (当然,假定强度测量误差充分小),因为 θ_1^2, θ_2^2 恒大于零。

4.我们看到,在完全均匀照明的情况下, $\rho' \approx \rho, I' \approx I$ 。由此可见,利用〔1〕中所推荐的“均匀”照明方法,所得结果仍然须要考虑适当的修正。虽然,这种方法仍然是一种方便的,使实验条件规格化的方法。〔1〕中所推荐的均匀照明方法,还是与表II中的情况第6相距甚远的。根据表II,我们认为有可能利用近于完全均匀的照明器来进行退偏度的测量(利用式(16))。我们认为,采用多光源或螺旋形水银灯,有可能提供接近均匀的照明。采用这种装置,对水银灯的数目可不加限制,从而使摄谱时间大为缩短。

5.根据(18)',在利用表列数据进行定量分析时,为消除或缩小照明器特性的影响,应选取退偏度相同的谱线的强度比,或类似〔13〕,采用多条谱线进行分析,然后取其平均值或加以换算。我们认为,后一方法的优点还在于,它也有可能使利用各条谱线进行分析时的某些其它误差互相抵消。

四 关于改进退偏度测量方法的建议

以尽可能近于自然光的激发光源激发,使用偏振棱镜(例如烏拉斯頓棱镜),观察散射光中两个互相垂直的偏振成分之比,以确定退偏度,这类方法的主要优点是可以同时观察上述两个偏振成分,特别适用于照相机。但如上(一)节中所述,这时必须严格限制激发光与散射光的孔径,从而延长了曝光时间,而对于高度偏振的谱线,亦难于提高测量精确度。根据(16)式,我们认为,只要借助少数几条精确测量过的谱线来测定照明器参数A, B, C,那么,在原则上,就可以利用该照明器来测定 ρ' ,而由(16)式算出 ρ (或将 ρ' 与 ρ 关系绘成图,以后, ρ' 的数值直接由图上读出)。

但是,应该选取那种装置,使 ρ' 的测量精确度较高。应该选取那些已知退偏度的谱线来作为标准线,以测定照明器参数呢。为此,我们分析 ρ 测量的相对误差 $\frac{\delta\rho}{\rho}$,与 ρ', A, B, C 测定的误差(它们是不可免的) $\delta\rho', \delta A, \delta B, \delta C$ 间的关系。

由(16)式,我们得到:

$$\rho = \frac{\rho' - A}{B - C\rho'} \dots\dots\dots(20)$$

并且注意, $\rho' \geq A$;而A必须大于零,否则就意味着严格地限制激发光孔径。我们进行下面的讨论。

(1)照明器装置的选择:如果表观退偏度测量误差为 $\delta\rho'$,那么由此引起的,由(16)式求得的 ρ 值的相对误差为:

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \left(\frac{\partial\rho}{\partial\rho'} \right) \cdot \frac{\delta\rho'}{\rho} = \frac{B - AC}{(B - C\rho')^2} \cdot \frac{\delta\rho'}{\rho} \dots\dots\dots(21)$$

由(21)可以看出:第一,当 ρ 的值甚小于 ρ' 测量的误差 $\delta\rho'$ 时,测得的 ρ 值是没有意义的。这表示着强度比测定误差对退偏度测量的限制。第二, $C \rightarrow 0$ 的装置,有利于退偏度测量精确度的提高。因此我们建议采用下面的装置,它的主要特点是 $\theta_2 \doteq 0$,因而 $C \doteq 0$ (为了简单,我们假定 $\alpha = 1$),图2是这类照明器剖面的示意图,可用一园形玻璃管,其中用冷水周流,来作为园柱形透镜。它既能起到水冷器的作用,又能增加样品管中激发光的强度。这时虽然 $\theta_2 \doteq 0$,但激发光能量损失较之一般双光源照明器并不多很多。

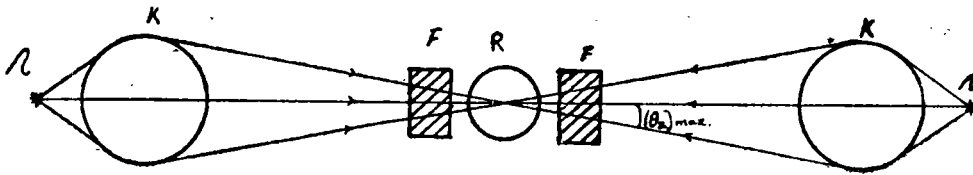


图2. 测定退偏度装置的示意图

L——水银灯 K——圆柱形聚光镜 F滤光池 R散射管

这种装置与〔2〕中采用的装置的不同处,在于取消了散射管两旁的隔片,(这些隔片垂直于管轴),从而使激发光孔径增加近十倍,并且不要求限制散射光的孔径。

(2) 照明器参数测定误差的影响; 利用(20)式:

$$\begin{aligned} \frac{\delta\rho}{\rho} &= \sqrt{\left(\frac{\partial\rho}{\partial A} \cdot \frac{\delta A}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial B} \cdot \frac{\delta B}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial c} \cdot \frac{\delta c}{\rho}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\rho}\right)^2 + \frac{(\rho' - A)^2}{(B - c\rho')^4} \cdot \left(\frac{\partial B}{\rho}\right)^2 + \frac{(\rho' - A)^2 \rho^{12}}{(B - c\rho')^4} \left(\frac{\partial c}{\rho}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\partial B}{B - c\rho'}\right)^2 + \left(\frac{\rho' \partial c}{B - c\rho'}\right)^2} \dots\dots\dots(22) \end{aligned}$$

由此可见,对于高度偏振线($\rho \doteq 0$),测定A的误差影响最大,当 $\delta A > \rho$ 时,测定的 ρ 值是没有意义的。这就说明了在通常退偏度测量中,高度偏振线误差特别大的原因,因为这时忽略了A,因而A值测定的误差 δA 就是A值本身。

因此,为提高利用(16)式测定高度偏振线退偏度的精确度,应该采用精确测定过退偏度的高度偏振线作为标准,来测定A值(例如,利用〔3〕中 ceI_4 的 459cm^{-1} 线及苯的 992cm^{-1} 线)的数据,原因是这类谱线退偏度测量的数据中,虽然相对误差可能较大,但绝对误差要比一般谱线小得多。

五 样品折射率的影响

我们首先指出,上面未考虑折射率对激发光偏振状态的影响,因为有关的修正是比较上述的那些修正小的。而且图3示明,当激发光进入样品和从样品出射时,折射效应

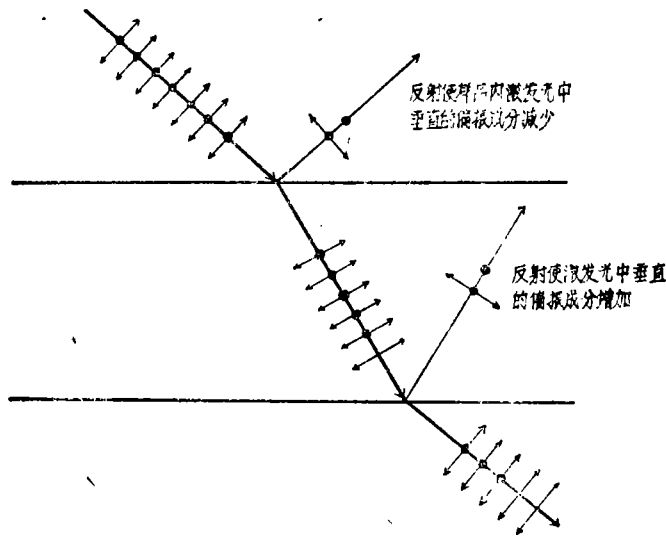


图3 折射率对激发光偏振状态的影响

在一定程度上应互相抵消,因此下面仍将采用这一假定:即 $\bar{\alpha}$ 与样品折射率无关。

此外,还应注意,由(11)式,只有当 $T=1$,即认为样品一玻璃界面上的反射损失可以忽略(据李尔^[12],这是允许的),并且认为, $\Phi(n, \bar{R})$ 对 L 中与 $\bar{R}$ 有关的量的平均值影响不大时,我们所讨论的,表示照明器特性影响的因子,才可以与由反射损失等所决定的因子 $\varphi(n)$,分开来研究。以下为了简便,我们亦接受这一通常采用的假定。

但是,折射率还影响每一束激发光进入样品后的传播方向。这就使得照明器参数仍然依赖于折射率。

如图4所示,以 θ_1, θ_2 表示激发光在样品内的传播方向,这些量直接决定着分子感应电偶极矩的值,这就是(17), (19)式中的诸角度。又以 θ_1', θ_2' 表示激发光进入样品前,决定激发光束方向的相应的量。这些量的函数或平均值,才是真正完全反映照明器特性,而与样品折射率完全无关的。图中 ao 表示激发光束 bo 在 $y'z'$ 平面内之投影, eo 表示样品管在 o 点的法线(我们不须假定样品管是圆柱形的), θ_n' 表示它与 Y' 轴的交角。 $\Delta\theta'$ 表示 ao 与 eo 的交角。由 b 点向 eo 作垂线 be ,则 $\alpha' = \angle abc$ 为激发光的入射面与 $x'y'$ 平面的交角。以不带撇的相应的符号,表示样品内各相应的角度,那么,由于折射定律,我们有:

$$\varphi' = \varphi, \quad \theta_n' = \theta_n \dots\dots\dots (23)$$

$$\sin\theta' = n \sin\theta \dots\dots\dots (24)$$

略去详细的证明,我们可以写出下面的关系:

$$\sin^2\theta_1 \cos^2\theta_2 = \frac{1}{n^2} \sin^2\theta_1' \cos^2\theta_2' \dots\dots\dots (25)$$

$$\begin{aligned} & \cos\theta_1 \cos\theta_2 \sin\theta_n - \sin\theta_2 \cos\theta_n = \\ & = \frac{1}{n} \cos\theta_1' \cos\theta_2' \sin\theta_n' - \sin\theta_2' \cos\theta_n' \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

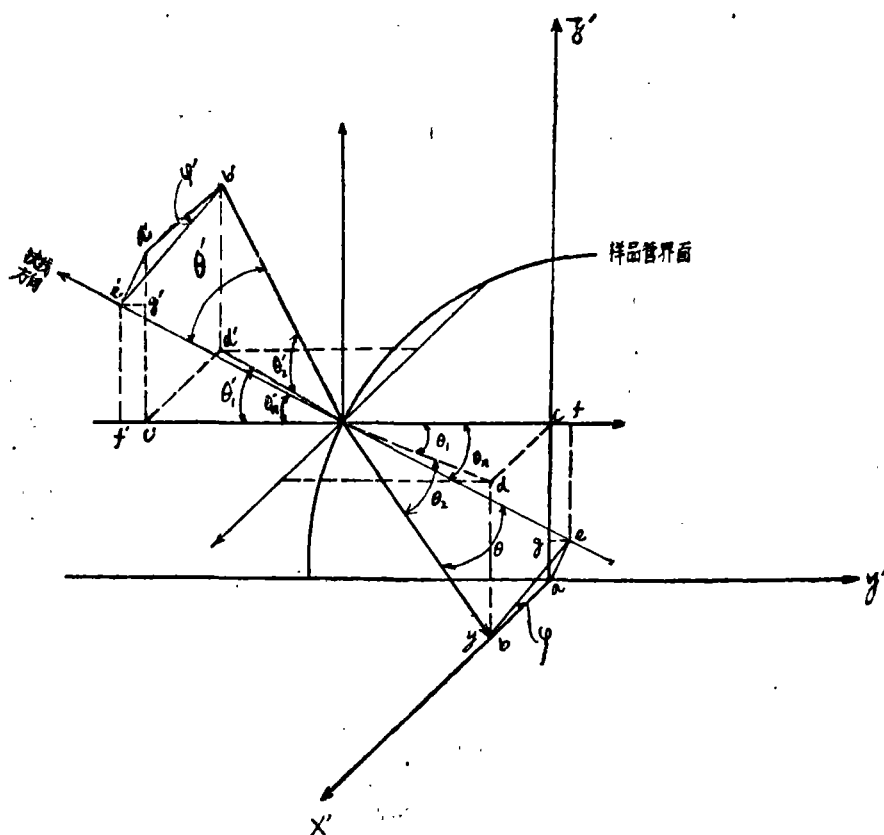


图4 折射率对照明器特性参数的影响

由此可见，带撇的量与不带撇的量间的关系是比较复杂的，最好根据具体装置的特点进行分析。下面只讨论一些特殊的问题，研究折射率的影响是不是可以忽略。

(1) 对退偏度测量的影响：

为简便起见，假设 $\theta_2 = 0$ ， $\alpha = 1$ ，并仿肖锐金^[5]，认为 $\overline{\sin^2 \theta'_1} = \frac{1}{3} (\sin^2 \theta'_1)_{\max}$ 。

于是，由(25)：

$$\overline{\sin^2 \theta'_1} = \frac{1}{n_2} \overline{\sin^2 \theta'_1} = \frac{1}{3n_2} (\sin^2 \theta'_1)_{\max}$$

又据(17)：

$$A = k(\sin^2 \theta'_1)_{\max} / 3n^2$$

$$B = 1 - k(\sin^2 \theta'_1)_{\max} / 3n^2,$$

$$C = 0。$$

故据(16)

$$\rho' = \rho + \frac{k(\sin^2 \theta'_1)_{\max}}{3n^2} (1 - \rho)。 \dots\dots\dots (27)$$

这与肖锐金^[5]的结果完全符合（如果不取 $\alpha = 1$ ，那么， $c \neq 0$ ， ρ' 与 ρ 的关系偏离线

性。参见表II第5种情况)。

由此可见, 折射率的影响, 对高度偏振线特别严重, 是不能忽视的。

(2) 样品折射率对强度测量的影响。

分别在两个不同的照明器中测得的, 两种物质的两条谱线的强度, 设已消除了其它影响, 那么, 据(18), 分别为:

$$I'_1 = I_1(D_1 + K_1 D_1 \rho_1)(1 + \rho_1),$$

$$I'_2 = I_2(D_2 + K_2 D_2 \rho_2)(1 + \rho_2).$$

而其比值为:

$$\begin{aligned} \frac{I'_1}{I'_2} &= \frac{1 + \rho_2}{1 + \rho_1} \cdot \frac{D_1 + K_1 D_1 \rho_1}{D_2 + K_2 D_2 \rho_2} \cdot \frac{I_1}{I_2} \\ &= \frac{1 + \rho_2}{1 + \rho_1} \cdot \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{I_1}{I_2}. \quad \dots\dots\dots (28) \end{aligned}$$

量

$$N_1 = D_1 + D_1 K_1 \rho_1,$$

$$N_2 = D_2 + D_2 K_2 \rho_2. \quad \dots\dots\dots (29)$$

显然, 只有 N_1/N_2 与折射率 n 有关, 据式(19), 及(25), 不难证明:

$$\begin{aligned} D &= \frac{\alpha}{n^2} + \frac{k \sin^2 \theta'_1 \cos^2 \theta'_2}{n^2} + k(1 - \alpha) \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 + \\ &\quad + (k - 1) \alpha \sin^2 \theta_2 \end{aligned}$$

故有

$$D = \frac{\alpha}{n^2} + \Delta(n^2). \quad \dots\dots\dots (30)$$

则

$$\Delta(n^2) = k \frac{\sin^2 \theta'_1 \cos^2 \theta'_2}{n^2} + k(1 - \alpha) \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 + (k - 1) \alpha \sin^2 \theta_2$$

是 n^2 的函数(后二项亦依赖于 n^2 , 但由于不易找出它与 n^2 的关系, 故未写出具体形式)。

以(30)代入(29), 得:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\left\{ \overline{\alpha}_1(1 - \rho_1) + \frac{(1 + \overline{\alpha})}{2}(k_1 + 1)\rho_1 \right\} + \Delta_1(n_1^2)(1 - \rho_1)}{\left\{ \overline{\alpha}_2(1 - \rho_2) + \frac{(1 + \overline{\alpha}_2)}{2}(k_2 + 1)\rho_2 \right\} + \Delta_2(n_1^2)(1 - \rho_2)} \quad \dots\dots (31)$$

由(31)看出:

① { } 内的项(A项)与 n 无关, 只有 { } 外的项(B项)与 n 有关。B项的值正比于 $(1 - \rho_1)$ 。

② 当 $\rho = 1$ 时, B项为零, N 与 n 无关。 $\rho = 0$ 时:

$$N = \alpha + \Delta(n^2)$$

折射率的影响最大。特别是由于 $\Delta(n^2) \propto k$ (近似地说), 故 k 大, $\overline{\alpha}$ 小时, $\Delta(n^2)$

的作用可能不能忽略。

③简单的计算表明, $\rho_1 = 0$ 或 1 , $\rho_2 = 1$ 或 0 时, 折射率对强度比

$$\frac{I'_1}{I'_2} \propto \frac{N_1}{N_2}$$

影响最大。

④若测量在同一装置下进行, 且二条谱线属同一样品, 则

$$\overline{\alpha}_1 = \overline{\alpha}_2 \quad k_1 = k_2,$$

$$n_1 = n_2, \quad \Delta_1(n_1^2) = \Delta_2(n^2).$$

如果 $\rho_1 > \rho_2$, 设折射率的影响强度比偏低 (或高), 则当 $\rho_1 < \rho_2$ 时, 折射率的影响必使强度比偏高 (或低)。总之, 在二种情形下, 折射率影响的方向相反。

为了对折射率的此种影响的大小, 有一个概念, 我们讨论一个简单的例子。设 $\theta_2 = 0$, $\alpha = 0.9$, $k = 3.6$, $\sin^2 \theta'_1 = 0.1$ (以上数据取自纳别鲁欣的论文^[14]中表内的第四行, 是对实际装置进行测量后得出的), 我们把计算得的某些情况下的 N_1/N_2 值, 列于表Ⅲ中。

表Ⅲ 照明器特性影响与折射率的关系的例子

	N_1 / N_2	
	$\rho_1 \approx 0, \rho_2 \approx 1$	$\rho_1 \approx 0, \rho_2 \approx 0$
1. 不考虑折射率影响 $n_1 = n_2 = 1$	$\frac{0.9}{4.4} \cdot 1.4 = d^*$	1
2. $n_1 = 1.3$ $n_2 = 1.6$	$\frac{0.9}{4.4} \cdot 1.24 = 0.89d$	$\frac{1.24}{1.16} = 1.07$
3. $n_1 = 1.6$ $n_2 = 1.6$	$\frac{0.9}{4.4} \cdot 1.16 = 0.83d$	1

*这亦相当于 n_1, n_2 为任何值时, $\rho_1 = \rho_2 = 1$ 时的情况。

由上面具体例子的计算得出结论:

第 1, 如忽略折射率对照明器参数的影响, 那么, 求得的退偏度不同的两条线的强度比, 可能比真实值差达 20% 左右。这一点对于成分分析无疑是十分有意义的。

第 2, 当样品折射率变化时 (比如混合物中浓度的变化, 物质温度的变化等), 测量到的同一线的强度 (即使在同一照明器下进行测量), 会随之变化, 由此引入的误差, 虽然远不如前一种大, 但亦可能超出一般积分强度测量的误差。因而能否忽略此种影响, 应该根据具体的情况, 所要求的精确度, 予以分析决定。

第 3, 此种影响依赖于照明器特性及谱线之退偏度。故在进行分析时, 应选择混合物中二成分的退偏度相近的谱线的强度作比较, 或类似^[13], 选取多条多样的谱线进行分析, 使各种影响互相抵消——这样, 我们从消除此种折射率影响出发, 亦得到了与(三)中第五点讨论相同的结论。

由此可见, 在原则上, 不能将折射率的影响与照明器特性的影响分成二个独立因子来研究。在具体的条件下, 能否这样作, 必须作具体的分析研究——这是我们与^[14]与

〔6〕的主要的意见分歧。

六 結 論

我們在較為詳盡地分析了照明器特性影响之后, 得出如下的結論:

1. 在普遍情形下, 照明器特性影响, 以(16), (18)式表示。

2. 在普遍情形下, 照明器特性参数依赖于样品折射率。譜綫退偏度 ρ 与折射率 n 对强度测量的影响, 在原則上不能分为两个独立因子来进行研究。

3. 根据(16)式, 有可能选择适当的照明器, 不显著降低散射光的强度而进行退偏度的测量, 并能提高高度偏振綫测量的精确度。我們具体地分析了一种这样的照明器。利用这一方法的条件是: ①必須利用几条用其它方法特別精确地测量过的譜綫作为标准綫, 以測定照明器参数; ②保証实验装置与条件的一致。

4. 我們认为, 为了消除或縮小照明器特性(包括样品折射率对它的影响)影响所带来的, 分析工作中的誤差, 提高分析的精确度, 应该仔細考虑到上述影响, 由实验測定諸装置常数, 对强度测量結果作出修正。或者, 类似〔13〕, 利用多条綫对进行分析, 亦有利于精确度的提高。

最后, 本文得到高兆兰教授的亲切指导与关怀, 蒙她作了細致的审閱, 提出了許多宝贵的意见, 特在此向她致以最誠摯的謝意。此外对分子光谱組全体教师的关怀与討論, 对所有向本文提出过意见的同志, 在此亦一并致謝。

1963年2月22日

参 考 文 献

- 〔1〕 Г.С. 兰斯別尔格等著, 1960, 碳氢化合物联合散射光谱的基本参数, 沈志鴻等譯, 科学出版社。
- 〔2〕 М.М. Сушинский: 1960 Труды ФИАН, 12 54.
- 〔3〕 А.Е. Douglas & D.H. Rank: 1948 J.O.S.A., 38, 281.
- 〔4〕 D.H. Rank & R.E. Kagariss: 1950 J.O.S.A., 40, 89.
- 〔5〕 П.П.Шорыгин: 1951 ДАН СССР, 78, 469.
- 〔6〕 П.А. Бажулин и М.М. Сушинский: 1959 УФН, 68, 135.
- 〔7〕 Н.І. Bernstein & G. Allen: 1955 J.O.S.A., 45, 237.
- 〔8〕 L.A. Woodward & D.A. Long: 1949 Trans. Faraday Soc., 45, 1131.
- 〔9〕 М. В. Волъкенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов: 1949 "Колебания молекул", Том II, Гл. 18, Гостехиздат.
- 〔10〕 J. T. Edsall & E. B. Wilson Jr., 1938 J. Chem. Phys., 6, 124
- 〔11〕 А. И. Соловская и С. Т. Раутиан: 1959 Опт. и спектр., 6, 51
- 〔12〕 D. G. Rea: 1959 J.O.S.A., 49, 90.

- [13] 李先枢, 余永安, 高兆兰: 1961, 物理学报, 17, 113
[14] Ю. И. Наберухин 1962 Оптика и спектр., 13, 498—504

Некоторые вопросы о измерениях основных параметров спектров комбинационного рассеяния света

І. Анализ влияния характера осветителя

Лий Сянь Шу

Резюме

Изучая влияние характера осветителя на измерения основных параметров спектров комбинационного рассеяния и зависимость этого влияния от показателя преломления исследуемого вещества. Даны общие формулы, которые позволяют корректировать такие результаты измерения интенсивности и степени деполяризации линий комбинационного рассеяния, которые измерены при различных осветителях. Представляется схема измерения степени деполяризации, эта схема позволяет повышать точность измерения поляризационных линий и значительно сокращать время экспозиции. Показано, что необходимо учесть влияние показателя преломления на параметры осветителя.