

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

О ВЫБОРЕ НОРМАЛЕЙ И МЕТОДАХ ГРАДУИРОВКИ ПРИЗМЕННЫХ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

А. Н. Александров и В. А. Никитин

Быстрое развитие инфракрасной спектроскопии, разработка новых методов исследования и освоение отечественной промышленностью серийного производства инфракрасных спектрометров привели к значительному расширению области её применения. Если до последнего времени инфракрасные спектрометры создавались лишь научно-исследовательскими лабораториями в единичных экземплярах и для специальных целей, то теперь серийные приборы ИКС-11, ИКС-6, ИКС-2 всё более широко распространяются на заводах и в научных учреждениях для решения весьма разнообразных задач в области физики, химии, биологии, медицины, технологии производства и т. д. В связи с этим становится актуальным вопрос о выборе нормалей и методах градуировки инфракрасных спектрометров.

Отсутствие соответствующих обзоров в отечественной литературе привело в настоящее время к заметному несоответствию результатов измерений длин волн (или частот), производимых различными исследователями, так как для градуировки приборов используются разные и не всегда достаточно надёжные литературные данные. Поэтому задача отбора и установления единых нормалей для градуировки инфракрасных спектрометров приобретает особое значение. Наша работа не претендует на исчерпывающее решение этой задачи, она является лишь первой попыткой и предполагает дальнейшее развитие работ в этом направлении с целью установления общесоюзных стандартов.

Поскольку основная наша тема — градуировка инфракрасных призмённых спектрометров — включает в себя довольно широкий круг вопросов, то мы сочли целесообразным обсуждение части из них дать в приложениях. В приложения включены также необходимые данные по показателям преломления основных применяемых в инфракрасной спектроскопии материалов.

§ 1. ВЫБОР НОРМАЛЕЙ

1. В настоящее время рабочая область призмённых инфракрасных спектрометров охватывает интервал частот от 200 см^{-1} до границы видимой области $14\,000\text{ см}^{-1}$ ($0,8 - 50,0$ микрон). В этом интервале применяются призмы из различных материалов в зависимости от их прозрачности и дисперсии (рис. 1). Эти же материалы

Материал призмы	Наиболее выгодная область применения (в микронах)
Стекло	2-5
Кварц	2-5
LiF	2-5
CaF ₂	6-7
NaCl	5-25
KCl	10-20
KBr	15-25
CsBr	15-38
CsI	25-50
KRS-5	27-40

Рис. 1. Основные рабочие области призм, применяемых в инфракрасной спектроскопии.

используются для изготовления защитных окошек и кювет для инфракрасного анализа, но их длинноволновая граница пропускания вследствие незначительной толщины лежит дальше соответствующей границы для призм (рис. 2). Конструкции современных инфракрасных спектрометров предусматривают обычно автоматическую регистрацию спектра и возможность перехода от одной рабочей области к другой путём смены призм. Здесь будут рассмотрены главным образом вопросы градуировки приборов именно такого типа.

Задача градуировки призмённого спектрального прибора по частотам (или длинам волн) вообще может быть решена двумя путями:

Первый путь — расчёт хода лучей различных длин волн по оптической схеме прибора и показателям преломления материала призм.

Второй путь — градуировка прибора по эталонным спектрам (нормалам). Первый путь требует громоздких вычислений, не обладает высокой точностью и поэтому редко применяется на практике, но в отдельных случаях он незаменим. Соответствующие расчёты тогда могут быть произведены с использованием значений показателей преломления различных материалов, приведённых в таблицах X — XVIII и литературных данных^{1,2}.

Второй путь, получивший в настоящее время широкое распространение, не обеспечивает, обычно, достаточной точности результата главным образом из-за недостатка надёжных эталонов для градуировки. Трудность заключается в том, что в инфракрасной

области спектра все вещества в газообразном состоянии обладают полосами поглощения сложной структуры. На практике число, форма и положение отдельных регистрируемых максимумов в каждой полосе поглощения сильно зависят от разрешающей силы прибора. В спектрах жидкостей, наоборот, наблюдаются широкие бесструктурные полосы поглощения, часто несимметричные из-за наложения близких широких полос и не имеющие отчётливого максимума. Таким образом, в инфракрасной области спектра мало объектов, обладающих отдельными, узкими, симметричными линиями поглощения (например, аналогичными линиям излучения ртути в видимой области спектра), положение максимума

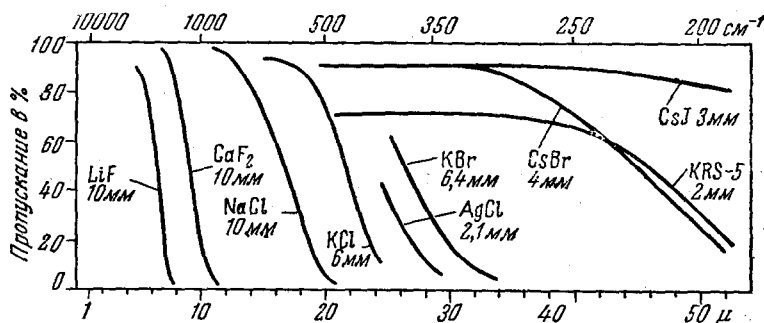


Рис. 2. Пропускание различных материалов в инфракрасной области спектра.

которых воспроизводились бы без искажений на приборах различной разрешающей силы.

Применение больших инфракрасных спектрометров высокой разрешающей силы с дифракционными решётками во много раз повысило точность измерений в инфракрасной области спектра и дало возможность определить истинный контур полос поглощения и полностью выявить их структуру. Появилась также возможность использовать результаты спектральных измерений на дифракционных приборах для градуировки призмных приборов. Наилучшим образом это было сделано Этьеном, Као и Рандаллом³, которые выбрали разрешающую силу прибора с решёткой, равной разрешающей силе призмного прибора, что полностью устранило ошибки, неизбежные при сравнении записей спектров на приборах разной разрешающей силы вследствие смещения максимумов и изменений формы кривой поглощения.

Наиболее полным обзором результатов, полученных за границы до последнего времени, является работа Дауни и сотрудников⁴, которая положена в основу первого параграфа данной статьи.

2. Рекомендуемые для градуировки «эталонные спектры» мы предлагаем разделить на три класса.

За нормали I класса целесообразно принять такие точно измеренные на приборе с дифракционной решёткой линии или отдельные максимумы в спектрах поглощения или испускания, которые являются одиночными, симметричными и достаточно узкими. Первому требованию удовлетворяют те линии и максимумы, структура которых вообще не может быть выявлена призмным прибором из-за наличия некоторого практического предела разрешающей силы (см. приложение 1). Последнее требование не может быть сформулировано строго. На практике оно означает, что максимум данной линии должен быть настолько острым, чтобы отыскание его положения не вносило в измерения дополнительной ошибки. Примером нормалей I класса могут служить линии излучения ртути и вращательная структура полос поглощения простых молекул: HCl у 2600 см^{-1} и CO у 2000 см^{-1} (рис. 6, 9, 11).

В качестве нормалей II класса можно принять такие линии или максимумы в спектрах поглощения или испускания, которые не удовлетворяют одному из вышеуказанных требований, но могут быть применены для градуировки призмных приборов с той же точностью при условии сравнения полученных при градуировке записей с эталонными. Как правило, нормальными обоих классов в инфракрасной области спектра могут служить вращательные структуры полос поглощения газов и паров (CO_2 , H_2O , NH_3 , HCl , HBr , CO , CH_4).

К категории нормалей III класса можно отнести такие полосы поглощения, которые не удовлетворяют сформулированным выше требованиям, но могут быть в ряде случаев использованы для приближённой градуировки.

Положение всех линий и полос поглощения и излучения будет дано в дальнейшем в шкале частот, точнее волновых чисел $\nu \text{ см}^{-1} = \frac{10^4}{\lambda (\text{в } \mu)}$. Все значения частот приведены к вакууму. Если в использованных опубликованных данных не было сделано такого приведения, то соответствующие поправки вводились нами, исходя из предположения, что измерения проводились в сухом воздухе при 760 мм рт. ст. и $+20^\circ \text{C}$. Для случая градуировки призмных инфракрасных спектрометров точность результата при таком предположении получается вполне достаточной (см. приложение 2).

3. Рассмотрим в отдельности рабочие области различных призм и выберем для градуировки этих областей соответствующие нормали.

Стекло, кварц

Стекланные и кварцевые призмы применяются в ближайшей инфракрасной области от границы видимого спектра до 4000 см^{-1} (кварц до 3400 см^{-1}), где наблюдаются полосы поглощения, соответствующие обертонам и составным частотам колебаний

групп CH . В области выше 6500 см^{-1} лучшие результаты даёт стекло, ниже 6500 см^{-1} — кварц (ср. величины дисперсии в таблицах X и XI).

Для градуировки этой области могут быть использованы некоторые полосы поглощения жидкостей и других объектов

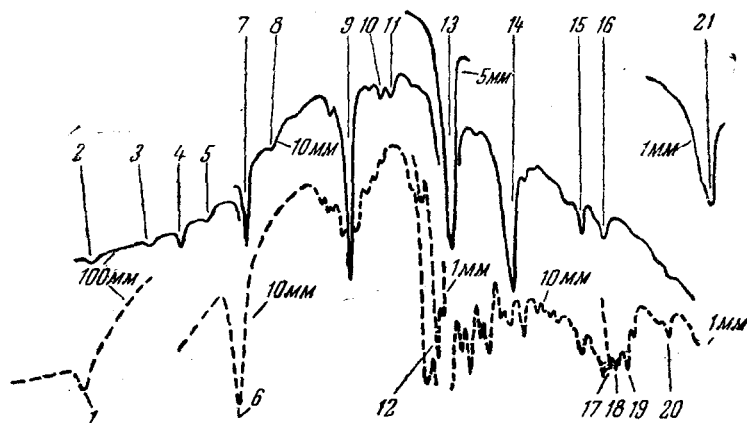


Рис. 3. Поглощение жидких хлороформа (сплошная кривая) и бензола (пунктир) (ИКС-11 с призмой Ф-1) ⁵.

Частоты в см^{-1}

(1) 11481	(7) 8703	(12) 5988	(17) 4658
(2) 11334	(8) 8244	(13) 5921	(18) 4630
(3) 10357	(9) 7082	(14) 5382	(19) 4575
(4) 9852	(10) 6671	(15) 4869	(20) 4380
(5) 9381	(11) 6557	(16) 4735	(21) 4227
(6) 8787			

(рис. 3, 4). Например, вторые и третьи обертоны полос CH , хлороформа и бензола удовлетворяют даже требованиям, сформулированным для нормалей I класса. Их положение в спектре было довольно точно измерено Мекке и Освальдом ⁵, однако в работе нет указаний о приведении полученных значений частот к вакууму. Поэтому указанные на рис. 3 значения частот могут иметь систематическую погрешность порядка $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. При градуировке спектрометра ИКС-11 с призмой Ф-1 этой погрешностью можно пренебречь, так как собственная погрешность прибора, как это будет показано ниже, составляет здесь величину порядка 5 см^{-1} . Специальные конструкции (типа пятипризменного стеклянного монохроматора А. Н. Теренина и Н. Г. Ярославского ⁶) обеспечивают значительно более высокую точность измерений (порядка 1 см^{-1}), и полосы хлороформа и бензола могут быть использованы лишь для их приближённой градуировки.

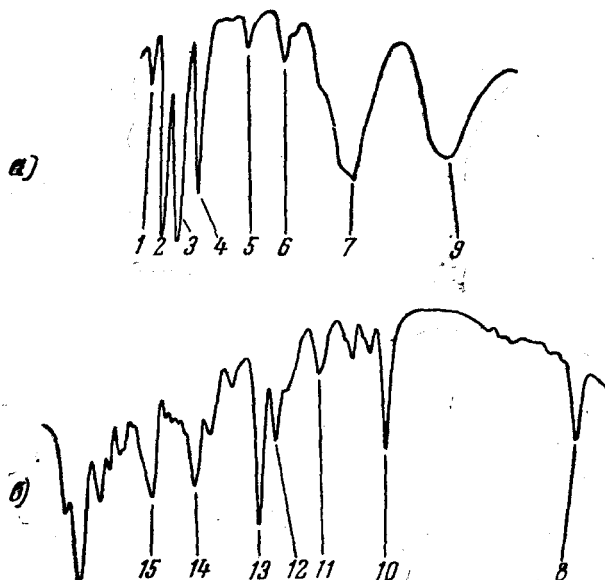


Рис. 4. Поглощение: *a* — дихроического стекла ($d = 0,6$ мм) и *б* — жидкого 1,2,4-трихлорбензола ($d = 0,5$ мм)^{7, 36}.

Частоты в см^{-1}

(1) 14 616	(4) 11360	(7) 6590	(10) 4644,2	(13) 4101,6
(2) 13 455	(5) 9369	(8) 6020,3	(11) 4322,9	(14) 4009,0
(3) 12 373	(6) 8194	(9) 5212	(12) 4160,3	(15) 3932,0

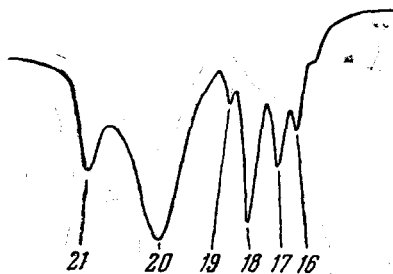


Рис. 5. Поглощение плёнки полистирола ($d = 0,025$ мм). (призма LiF)⁷.

Частоты в см^{-1}

(16) 3082,6	(18) 3026,5	(20) 2924,2
(17) 3060,5	(19) 3002,8	(21) 2850,0

Таблица I

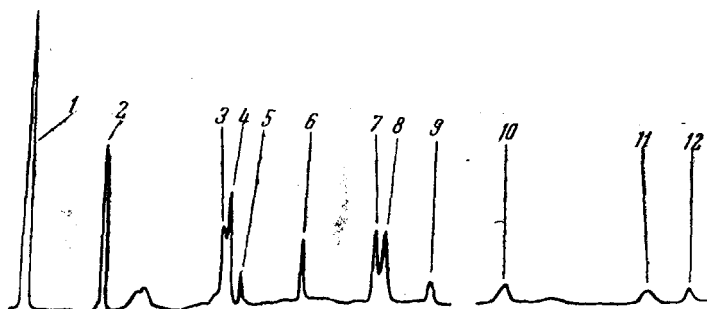
Нормали для градуировки области 4000—18 000 см^{-1}

Источ- ник	Класс нормали	$\nu_{\text{вак}} (\text{см}^{-1})$	Интенсивность	$\Delta\nu$ щели (см^{-1})	Литера- турные ссылки
Hg	I	18307,8			7
Hg	I	17327,5		30	7
		17264,4			
K	I	13046			5
Rb	I	12820,5			5
Rb	I	12582			5
Cs	I	11736			5
Cs	I	11181			5
Hg	I	9859,4	оч. сильная		7
Hg	I	8857,7	сильная		7
Kr	I	8455,9	2000		8
		8058,1	400	23	
Ar	II	8034,6	500	11	8
		8023,7	400	20	
		8003,4	700		
Kr	I	7584,5	850		8
		7476,7	800	22	
Ar	II	7454,9	250	54	8
		7401,1	850		
Hg	I	7367,0	средняя	56	7
		7311,0	средняя		
		7336,8	800	6	8
Kr	II	7330,4	1700	13	
		7317,4	360		
		7336,7	500	30	8
Ar	II	7306,6	300	21	
		7285,2	1000		
Hg	I	7166,3	слабая		7
Kr	I	6927,6	1100		8
		6783,0	900	13	8
Kr	II	6770,0	250	1,5	
		6768,7	230		
		6558,0	900	40	8
Kr	II	6517,2	850	16	
		6501,7	350		
Hg	I	6536,2	средняя		7
Rb	I	6540,2			5
		5908,5		8	
Hg	II	5900,9	средние	45	7
		5855,7		13	
		5843,0			
		5954,5	950	24	
		5930,2	480	13	
Kr	II	5917,2	1000	2,2	8
		5915,0	700	14	
		5901,3	800		

Окончание табл. I

Источ- ник	Класс нормали	$\nu_{\text{вак}}$ (см^{-1})	Интенсивность	$\Delta \nu$ щели (см^{-1})	Литера- турные ссылки
Kr	I	5551,9	400		8
Kr	I	5501,3	1500		8
Hg	I	5074,5	оч. слабая		7
He	I	4856,1	5000		8
Hg	I	4444,6	оч. слабая		7
Hg	I	4299,1	оч. слабая		7

В качестве наиболее точных и применимых для градуировки любых призмных спектрометров нормалей I класса следует рекомендовать линии излучения паров ртути и инертных газов. В таблице I представлены соответствующие данные (см. также рис. 6).

Рис. 6. Линии излучения ртути (ИКС-11 с призмой Ф-1)⁷.Частоты в см^{-1}

(1) 9859,4	(6) 6536,2	(9) 5514,0
(2) 8857,7	(7) { 5908,5	(10) 5074,5
(3) 7367,0	(7) { 5900,9	(11) 4444,6
(4) 7311,0	(8) { 5855,7	(12) 4299,1
(5) 7166,3	(8) { 5843,0	

Некоторые группы линий здесь отнесены ко II классу, в соответствии со сформулированными выше требованиями, поскольку далеко не всяким призмным прибором эти группы могут быть разделены на компоненты. Отчётливое разделение может быть достигнуто лишь при спектральной ширине щели, не превышающей величин, указанных в графе 5 таблицы (см. приложение 1). При составлении таблицы были использованы данные работ^{5, 7, 8}, причём в необходимых случаях было выполнено приведение частот к вакууму

по формуле

$$\nu_{\text{фак}} = \nu_{\text{возд}} (1 - 2,86 \cdot 10^{-4}).$$

При отсутствии достаточного числа объектов на практике можно ограничиться лишь измерением спектра излучения паров ртути и выполнить градуировку прибора с высокой точностью, пользуясь методами III и V § 2. Задача градуировки длинноволнового края рабочей области кварцевой призмы значительно облегчается, если использовать данные рис. 7 и 8 для полос поглощения атмосферной влаги и метана в качестве нормалей II класса.

LiF

С призмой фтористого лития может быть охвачена широкая область инфракрасного спектра от 10 000 до 1700 см^{-1} , где наблюдаются основные частоты и обертоны колебаний групп XH. Наилучшие результаты призма LiF даёт в интервале частот 4000—1700 см^{-1} , но иногда используется и в области больших частот, где её дисперсия несколько ниже, чем у стекла и кварца. Нормаль



Рис. 7. Поглощение атмосферных паров H_2O (призма LiF) ⁴.

Частоты в см^{-1}

- | | |
|------------|------------|
| (1) 5434,6 | (3) 5378,4 |
| (2) 5414,0 | (4) 5344,7 |
| | (5) 5251,7 |
| | (6) 5208,5 |

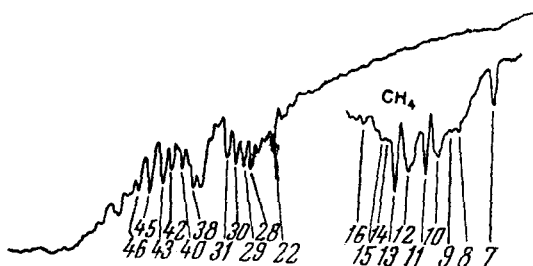


Рис. 8. Поглощение атмосферных паров H_2O и метана ($p_4 = 760$ мм рт. ст., $d = 100$ мм, кварцевая призма ⁴).

Частоты в см^{-1}

- | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| (7) 4546 | (12) 4260 | (16) 4125 | (30) 3821 | (42) 3691 |
| (8) 4422 | (13) 4218 | (22) 3902 | (31) 3802 | (43) 3675 |
| (9) 4392 | (14) 4194 | (28) 3854 | (38) 3736 | (45) 3650 |
| (10) 4350 | (15) 4177 | (29) 3838 | (40) 3712 | (46) 3629 |
| (11) 4316 | | | | |

ли, выбранные ранее для градуировки оберточной области, применимы и к призме LiF. Сравнительно высокая дисперсия фтористого лития в основной рабочей области 4000—1700 см^{-1} даёт возможность

достигать высокой разрешающей силы и точности измерений при соответствующем выборе нормалей. Наилучшими доступными

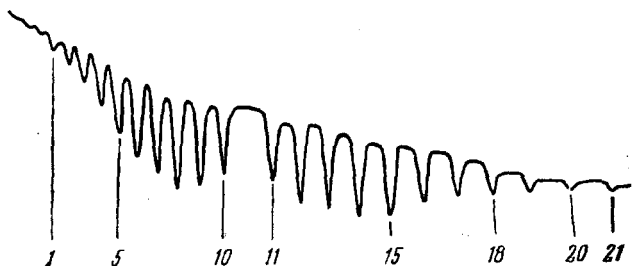


Рис. 9. Поглощение HCl (газ, $p = 400$ мм рт. ст., $d = 100$ мм, ИКС-11, призма LiF)^{4, 37}.

Частоты в см^{-1}

(1) 3059,07	(6) 2980,90	(11) 2865,09	(16) 2752,03
(2) 3044,88	(7) 2963,24	(12) 2843,56	(17) 2727,75
(3) 3029,96	(8) 2944,81	(13) 2821,49	(18) 2703,06
(4) 3014,29	(9) 2925,78	(14) 2798,78	(19) 2677,73
(5) 2997,78	(10) 2906,25	(15) 2775,79	(20) 2651,97
			(21) 2625,74

в лабораторных условиях нормальными I класса могут служить двух-атомные газы HCl, HBr и CO (рис. 9—11), вращательная струк-

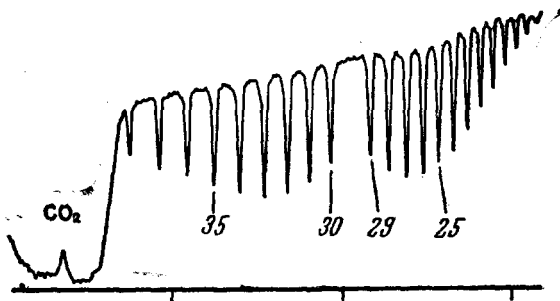


Рис. 10. Поглощение HBr (газ, $p = 400$ мм рт. ст., $d = 100$ мм, призма LiF)^{4, 37}.

Частоты в см^{-1}

(22) 2674,66	(26) 2620,67	(30) 2541,90	(34) 2470,72
(23) 2661,91	(27) 2605,93	(31) 2524,85	(35) 2451,82
(24) 2648,69	(28) 2590,56	(32) 2507,21	(36) 2432,55
(25) 2634,83	(29) 2574,88	(33) 2488,98	(37) 2412,67

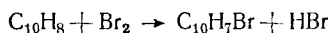
тура полос поглощения которых представляет собой серию одиночных, симметричных и узких максимумов.

Положение таких максимумов в спектре не зависит от разрешающей силы призмного спектрометра^{22, 20}.

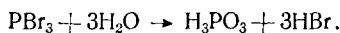
В лабораторных условиях хлористый водород легко получить действием концентрированной серной кислоты на хлористый натрий при слабом нагревании:



или откачкой концентрированной соляной кислоты через ловушку, охлаждаемую жидким воздухом. Бромистый водород получают, капая бромом на нафталин:



или действием воды на трёхбромистый фосфор:



Оксись углерода, как единственный летучий продукт, получается при нагревании красной кровяной соли с концентрированной серной кислотой.

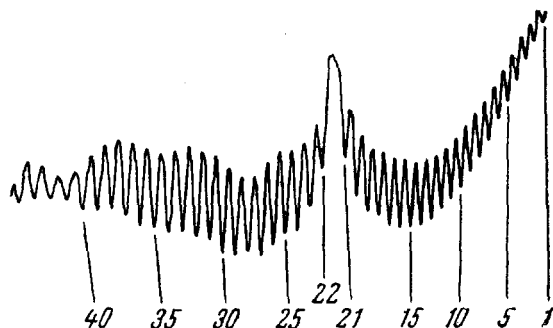


Рис. 11. Поглощение CO (газ, $p = 150$ мм рт. ст., $d = 100$ мм, призма LiF)⁴.

Частоты в см^{-1}

(1) 2215,66	(12) 2179,57	(23) 2135,48	(34) 2090,56
(2) 2212,46	(13) 2176,12	(24) 2131,49	(35) 2086,27
(3) 2209,31	(14) 2172,63	(25) 2127,61	(36) 2081,95
(4) 2206,19	(15) 2169,05	(26) 2123,62	(37) 2077,57
(5) 2202,96	(16) 2165,44	(27) 2119,64	(38) 2073,19
(6) 2199,77	(17) 2161,83	(28) 2115,56	(39) 2068,69
(7) 2196,53	(18) 2158,13	(29) 2111,48	(40) 2064,31
(8) 2193,19	(19) 2154,44	(30) 2107,33	(41) 2059,79
(9) 2189,84	(20) 2150,83	(31) 2103,12	(42) 2055,31
(10) 2186,47	(21) 2147,05	(32) 2099,01	(43) 2050,72
(11) 2183,14	(22) 2139,32	(33) 2094,69	(44) 2046,14

Не меньшую точность градуировки можно получить измерением спектров аммиака, метана и атмосферной влаги (рис. 12—15). Кривые поглощения этих веществ имеют сложную структуру;

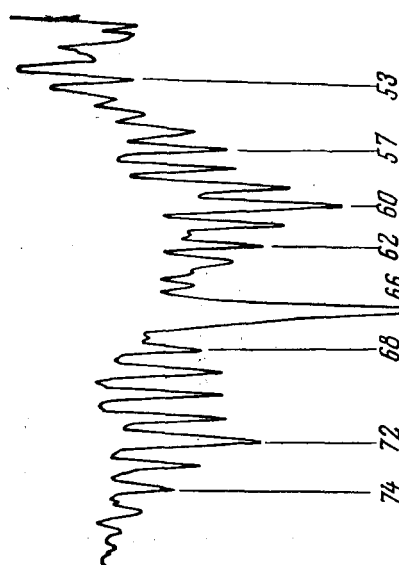


Рис. 12. Поглощение NH_3 (газ, $p = 200$ мм рт. ст., $d = 100$ мм, призма LiF)⁴.

Частоты в см^{-1}

(56)	3509,1	(60)	3432,9	(69)	3276,3	(73)	3195,0
(57)	3489,9	(61)	3414,4	(70)	3256,0	(74)	3174,7
(58)	3470,7	(62)	3394,6	(71)	3236,0		
(59)	3452,1	(68)	3295,4	(72)	3215,4		

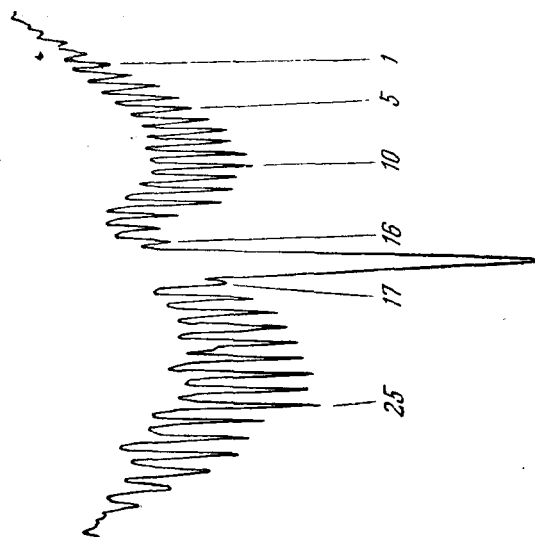


Рис. 13. Поглощение CH_4 (газ, $p = 170$ мм рт. ст., $d = 100$ мм, призма LiF)⁴.

Частоты в см^{-1}

(1)	3165,8	(8)	3103,9	(15)	3038,2	(22)	2947,5
(2)	3157,0	(9)	3094,6	(16)	3028,3	(23)	2937,3
(3)	3148,4	(10)	3085,5	(17)	2998,9	(24)	2927,0
(4)	3139,5	(11)	3076,2	(18)	2988,4	(25)	2916,9
(5)	3130,8	(12)	3066,7	(19)	2978,3	(26)	2906,2
(6)	3121,8	(13)	3057,3	(20)	2968,0	(27)	2895,9
(7)	3112,8	(14)	3047,8	(21)	2957,8	(28)	2885,3

в зависимости от разрешающей силы инфракрасного спектрометра число и форма получаемых в записи максимумов в этих полосах

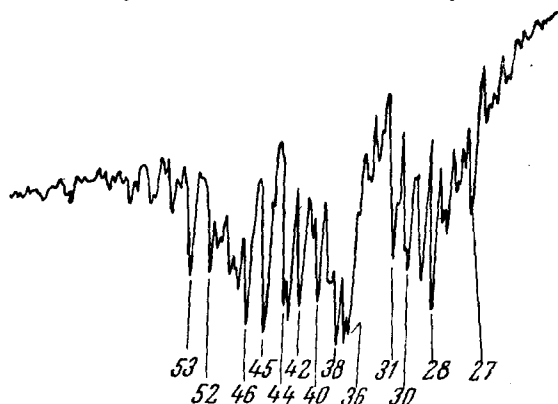


Рис. 14. Поглощение атмосферных паров H_2O (призма LiF) ⁴.

Частоты в cm^{-1}

(22) 3902	(31) 3802	(40) 3712	(45) 3650
(28) 3854	(36) 3752	(42) 3691	(46) 3629
(29) 3838	(37) 3745	(43) 3675	(52) 3586
(30) 3821	(38) 3736	(44) 3670	(53) 3566

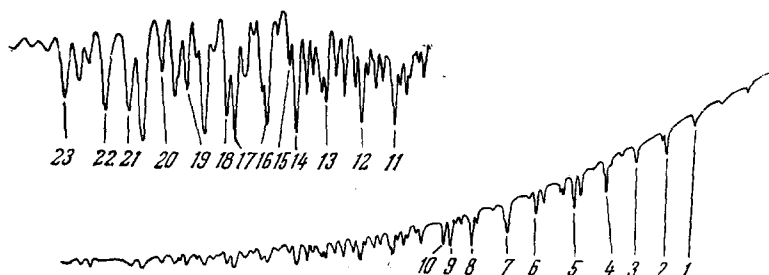


Рис. 15. Поглощение атмосферных паров H_2O (призма LiF) ⁴.

Частоты в cm^{-1}

(1) 2017,9	(7) 1869,5	(13) 1751,2	(19) 1675,2
(2) 1992,5	(8) 1845,5	(14) 1734,2	(20) 1662,8
(3) 1967,5	(9) 1829,5	(15) 1730,0	(21) 1645,5
(4) 1943,5	(10) 1824,8	(16) 1717,6	(22) 1635,6
(5) 1921,5	(11) 1793,5	(17) 1700,1	(23) 1617,0
(6) 1890,6	(12) 1773,5	(18) 1695,9	

могут быть различными (сравни рис. 14 и 19). Поэтому их следует отнести к нормальям II класса и во всех случаях сравнивать получаемые записи спектров со спектрами, приведёнными на рисунках.

в зависимости от разрешающей силы инфракрасного спектрометра число и форма получаемых в записи максимумов в этих полосах

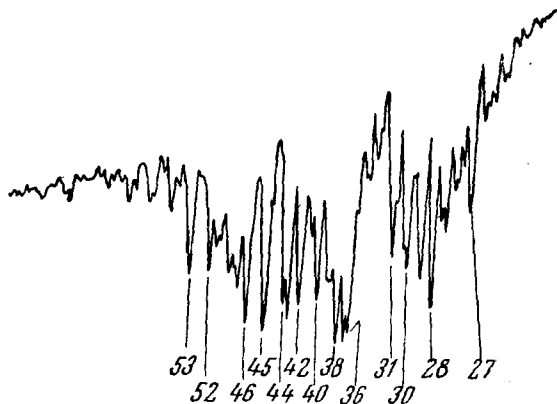


Рис. 14. Поглощение атмосферных паров H_2O (призма LiF)⁴.

Частоты в cm^{-1}

(22) 3902	(31) 3802	(40) 3712	(45) 3650
(28) 3854	(36) 3752	(42) 3691	(46) 3629
(29) 3838	(37) 3745	(43) 3675	(52) 3586
(30) 3821	(38) 3736	(44) 3670	(53) 3566

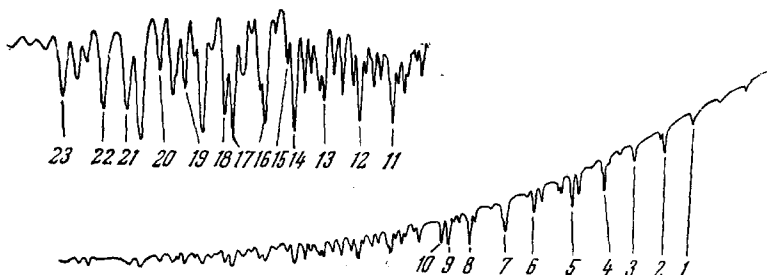


Рис. 15. Поглощение атмосферных паров H_2O (призма LiF)⁴.

Частоты в cm^{-1}

(1) 2017,9	(7) 1869,5	(13) 1751,2	(19) 1675,2
(2) 1992,5	(8) 1845,5	(14) 1734,2	(20) 1662,8
(3) 1967,5	(9) 1829,5	(15) 1730,0	(21) 1645,5
(4) 1943,5	(10) 1824,8	(16) 1717,6	(22) 1635,6
(5) 1921,5	(11) 1793,5	(17) 1700,1	(23) 1617,0
(6) 1890,6	(12) 1773,5	(18) 1695,9	

могут быть различными (сравни рис. 14 и 19). Поэтому их следует отнести к нормальям II класса и во всех случаях сравнивать получаемые записи спектров со спектрами, приведёнными на рисунках.

флуорита следует пользоваться при сравнении записями спектров, приведёнными на рис. 19.

NaCl

Призмы из каменной соли наиболее часто применяются на практике, так как дают возможность охватить широкую область инфракрасного спектра от 4000 до 660 см^{-1} с удовлетворительной дисперсией. Однако наиболее выгодная область применения призм

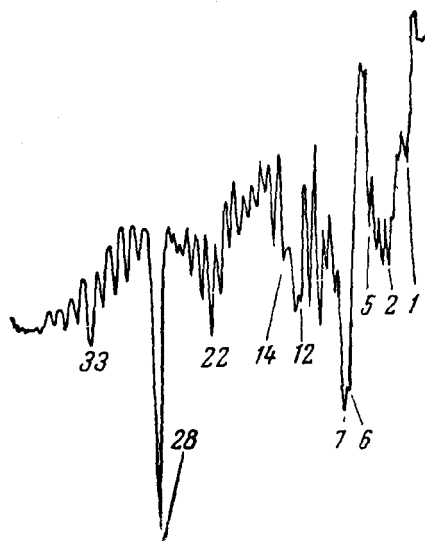


Рис. 19. Поглощение NH_3 (газ, $p=100\text{ мм рт. ст.}$, $d=100\text{ мм}$) и атмосферных паров H_2O (призма CaF_2)⁴.

Частоты в см^{-1}

(1) 3902	(10) 3674	(19) 3490	(29) 3296
(2) 3854	(11) 3650	(20) 3471	(30) 3276
(3) 3838	(12) 3629	(21) 3452	(31) 3256
(4) 3821	(14) 3586	(22) 3433	(32) 3236
(5) 3802	(15) 3566	(23) 3414	(33) 3216

NaCl начинается ниже 2000 см^{-1} . Здесь для градуировки рекомендуются структуры полос поглощения атмосферной влаги, аммиака и CO_2 (рис. 20, 21 и 22) в качестве нормалей I и II класса. Градуировка области выше 2000 см^{-1} , а также приближённая градуировка всей области работы призмы NaCl может быть выполнена по данным рис. 16, 23, 24 и 25 (нормали II и III класса).

KCl

Сильвиновая призма не имеет широкого применения, так как в её рабочей области $1000\text{—}500\text{ см}^{-1}$ достаточно хорошие резуль-

флуорита следует пользоваться при сравнении записями спектров, приведёнными на рис. 19.

NaCl

Призмы из каменной соли наиболее часто применяются на практике, так как дают возможность охватить широкую область инфракрасного спектра от 4000 до 660 см^{-1} с удовлетворительной дисперсией. Однако наиболее выгодная область применения призм

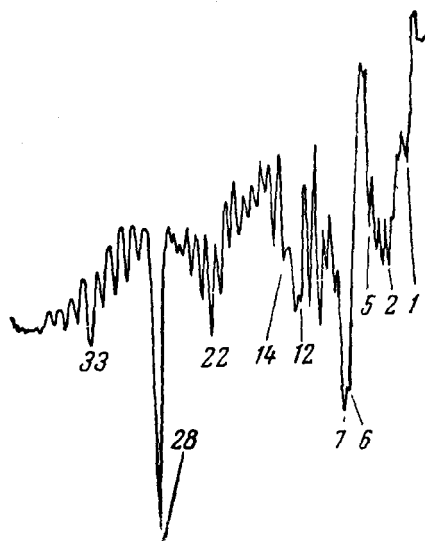


Рис. 19. Поглощение NH_3 (газ, $p=100\text{ мм рт. ст.}$, $d=100\text{ мм}$) и атмосферных паров H_2O (призма CaF_2)⁴.

Частоты в см^{-1}

(1) 3902	(10) 3674	(19) 3490	(29) 3296
(2) 3854	(11) 3650	(20) 3471	(30) 3276
(3) 3838	(12) 3629	(21) 3452	(31) 3256
(4) 3821	(14) 3586	(22) 3433	(32) 3236
(5) 3802	(15) 3566	(23) 3414	(33) 3216

NaCl начинается ниже 2000 см^{-1} . Здесь для градуировки рекомендуются структуры полос поглощения атмосферной влаги, аммиака и CO_2 (рис. 20, 21 и 22) в качестве нормалей I и II класса. Градуировка области выше 2000 см^{-1} , а также приближённая градуировка всей области работы призмы NaCl может быть выполнена по данным рис. 16, 23, 24 и 25 (нормали II и III класса).

KCl

Сильвиновая призма не имеет широкого применения, так как в её рабочей области $1000\text{—}500\text{ см}^{-1}$ достаточно хорошие резуль-

таты достигаются с призмами NaCl и KBr. Данные для градуировки этих двух призм могут быть использованы и для сильвиновой призмы.

KBr

Основная рабочая область бромистого калия занимает интервал от 1000 до 400 см^{-1} . При работе в этой области возникают

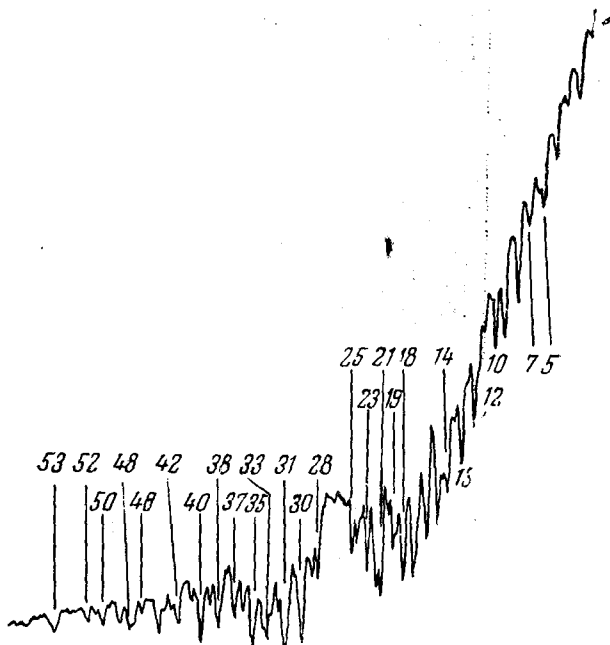


Рис. 20. Поглощение атмосферных паров H_2O (призма NaCl) ⁴.

Частоты в см^{-1}

(5) 1921,5	(15) 1735,6	(30) 1559,6	(42) 1436,6
(7) 1890,5	(16) 1717,6	(31) 1541,6	(45) 1419,6
(8) 1869,5	(17) 1699,6	(33) 1522,6	(48) 1396,6
(9) 1845,5	(18) 1684,6	(35) 1507,6	(49) 1387,6
(10) 1829,5	(19) 1670,6	(36) 1497,6	(50) 1375,7
(12) 1793,5	(23) 1636,6	(37) 1490,6	(52) 1362,7
(13) 1773,5	(25) 1617,6	(38) 1473,6	(53) 1339,7
(14) 1750,5	(28) 1577,6	(40) 1458,6	

некоторые затруднения из-за значительного количества рассеянного света высоких частот в приборе (см. приложение 3), сравнительно малой энергии излучения источников и недостаточной чувствительности приёмников. Поэтому, например, на спектрометре ИКС-11 трудно достичь достаточно хорошего разрешения, что осложняет

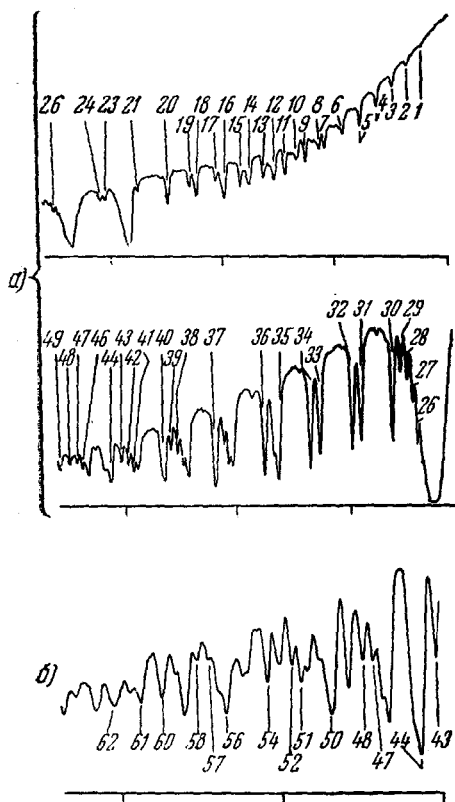
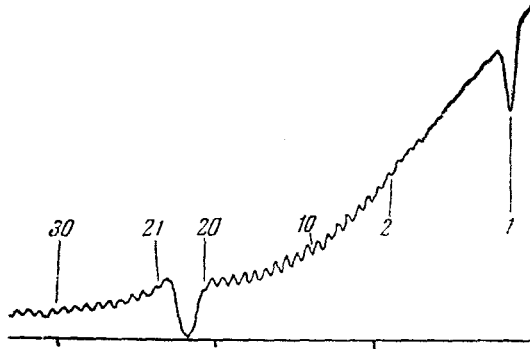


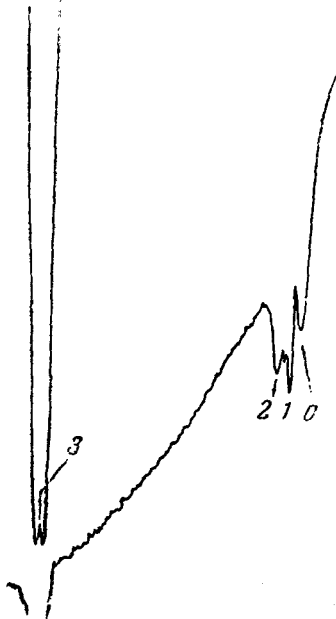
Рис. 21. Поглощение NH_3 (газ, $d = 100$ мм;
а) $p = 100$ мм рт. ст.; б) $p = 250$ мм рт. ст.; призма NaCl)⁴.

Частоты в см^{-1}

(1) 1230,8	(15) 1046,6	(31) 892,2	(44) 788,2
(2) 1213,1	(16) 1033,5	(32) 888,1	(46) 778,3
(3) 1195,6	(17) 1027,0	(33) 872,5	(47) 776,4
(4) 1177,6	(18) 1012,3	(34) 868,0	(48) 774,1
(5) 1159,4	(19) 1006,9	(35) 853,8	(49) 770,9
(6) 1141,0	(20) 992,5	(36) 847,8	(51) 760,7
(7) 1122,7	(21) 972,2	(37) 828,0	(52) 758,8
(8) 1117,1	(23) 951,8	(38) 812,2	(54) 753,5
(9) 1103,8	(24) 948,6	(39) 810,0	(55) 748,5
(10) 1095,8	(26) 921,3	(40) 807,5	(56) 745,1
(11) 1084,8	(27) 918,6	(41) 796,1	(60) 732,3
(12) 1075,5	(28) 915,8	(42) 794,1	(61) 728,6
(13) 1066,0	(29) 912,5	(43) 791,8	(62) 723,3
(14) 1054,1	(30) 908,2		

Рис. 22. Поглощение атмосферного CO_2 (призма NaCl) ⁴.Частоты в см^{-1}

(1) 720,5	(9) 688,9	(17) 675,9	(25) 658,0
(2) 700,0	(10) 687,1	(18) 674,3	(26) 656,5
(3) 698,4	(11) 685,5	(19) 672,8	(27) 655,0
(4) 696,9	(12) 683,9	(20) 668,0	(28) 653,4
(5) 695,2	(13) 682,3	(21) 664,2	(29) 651,9
(6) 693,6	(14) 680,7	(22) 662,7	(30) 650,4
(7) 691,9	(15) 679,1	(23) 661,2	(31) 648,8
(8) 690,3	(16) 677,5	(24) 659,5	

Рис. 23. Поглощение атмосферных H_2O и CO_2 (призма NaCl) ⁴.Частоты в см^{-1}

(0) 3881	(2) 3619
(1) 3740	(3) 2349,3

градуировку прибора. Бромистый калий в области $1000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ обладает значительно меньшей дисперсией, чем NaCl , поэтому удобные для градуировки призмы вращательные структуры полос поглощения NH_3 и CO_2 здесь не могут быть использованы, но спектры полистирола, пиридина и 1,2,4-трихлорбензола (рис. 24

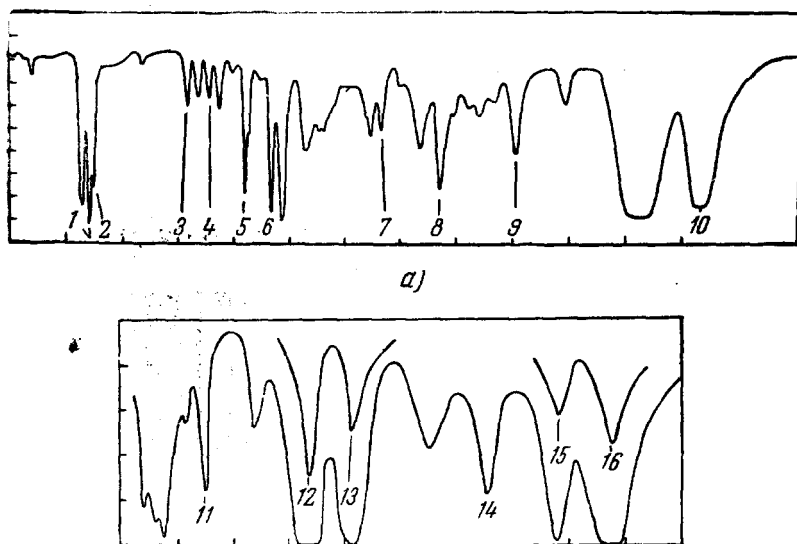


Рис. 24. Поглощение: *a* — плёнки полистирола ($d = 0,05\text{ мм}$), *б* — 1,2,4-трихлорбензола (жидкость, $d = 0,05\text{ мм}$ и $0,20\text{ мм}$)⁷.

Частоты в см^{-1}

(1) 2925,0	(5) 1603	(9) 906,2	(13) 550,7
(2) 2850,0	(6) 1494,3	(10) 699,8	(14) 486,1
(3) 1946,3	(7) 1154,5	(11) 646,0	(15) 458,9
(4) 1802	(8) 1028,4	(12) 574,7	(16) 439,4

и 25) дают вполне хороший результат во всей области работы призмы KBr . Атмосферная влага, CO_2 и пары метилового спирта, дающие большое число полос в интервале $740\text{--}400\text{ см}^{-1}$, можно использовать в качестве нормалей II класса (рис. 26).

KRS-5, CsBr , CsJ

Призмы из KRS-5 (смешанный кристалл: 58,3% TlJ и 41,7% TlBr^9), бромистого и иодистого цезия сравнительно недавно начали применяться в инфракрасных спектрометрах и позволили расширить область применения призмных приборов до 250 см^{-1} (KRS-5 и CsBr) и до 200 см^{-1} (CsJ). В литературе описано несколько подобных приборов^{10, 11, 12} и получены значения частот для полос поглощения атмосферной влаги и CO_2 , которые могут

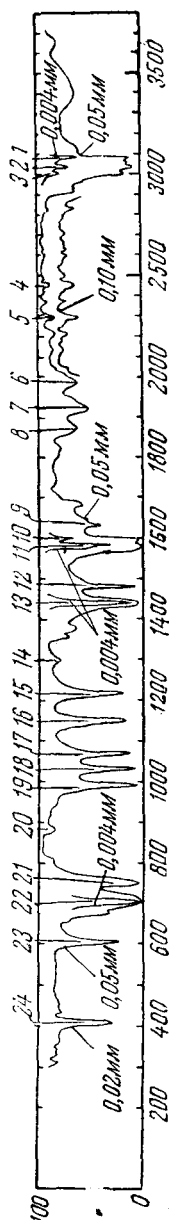


Рис. 25. Поглощение пиридина (жидкость) ж.

Частоты в см^{-1}

(1) 3083	(7) 1923	(13) 1441	(19) 991
(2) 3036	(8) 1872	(14) 1296	(20) 883
(3) 3004	(9) 1633	(15) 1217	(21) 749
(4) 2454	(10) 1599	(16) 1148	(22) 703
(5) 2293	(11) 1583	(17) 1068	(23) 604
(6) 1987	(12) 1482	(18) 1030	(24) 405

быть использованы для градуировки (рис. 27 и 28). Следует отметить, что при работе в этой области необходимо принимать специальные меры для устранения рассеянного излучения высоких частот, или малых длин волн (см. приложение 3).

4. Заканчивая настоящий параграф, необходимо сделать несколько замечаний о возможности повышения точности градуировки

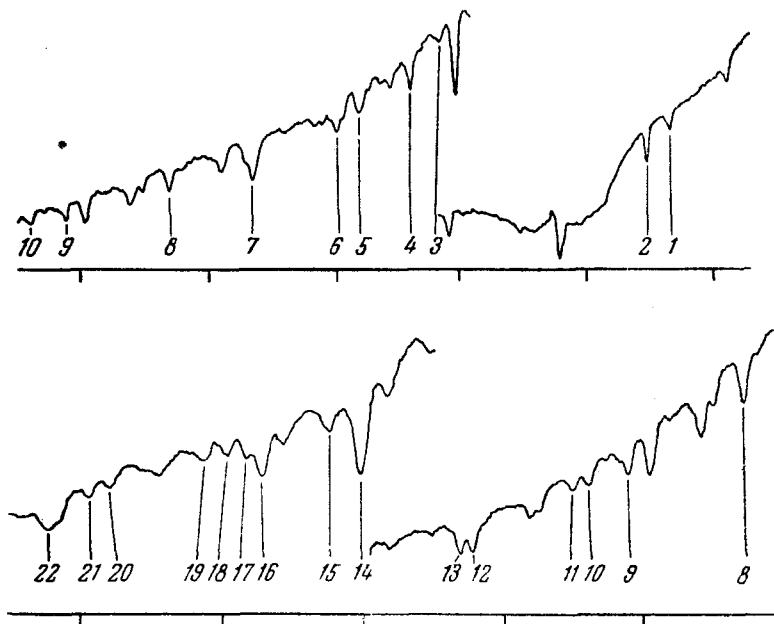


Рис. 26. Поглощение атмосферных H_2O , CO_2 и паров CH_3OH (чашка с жидкостью в блоке осветителя спектрометра) (призма KBr)⁴.

Частоты в $см^{-1}$

(1) 736,51	(7) 548,51	(13) 472,56	(18) 439,59
(2) 720,5	(8) 526,09	(14) 457,93	(19) 436,53
(3) 611,29	(9) 502,32	(15) 453,84	(20) 425,31
(4) 599,34	(10) 494,82	(16) 444,18	(21) 423,03
(5) 582,45	(11) 492,09	(17) 442,13	(22) 419,10
(6) 574,35	(12) 474,53		

соответствующим выбором метода регистрации спектров. Особое внимание следует обратить на точность нанесения на спектр отметочных линий или меток, соответствующих определенным отсчетам по шкале барабана развѳтки спектра. Автоматические отсчетные устройства, подобные установленным на спектрометре ИКС-11 с фотографической записью, непригодны для целей точной градуировки. Наши измерения на ИКС-11 показали, что значительное улучшение точности может быть достигнуто очень простым

путём. Для этого достаточно снять автоматические контакты цепи отсчётной лампочки и установить вместо них ручное кнопочное включение вне прибора. Тогда число и расположение отсчётных линий, наносимых в течение записи спектра, могут быть выбраны наилучшим образом в соответствии с особенностями измеряемого

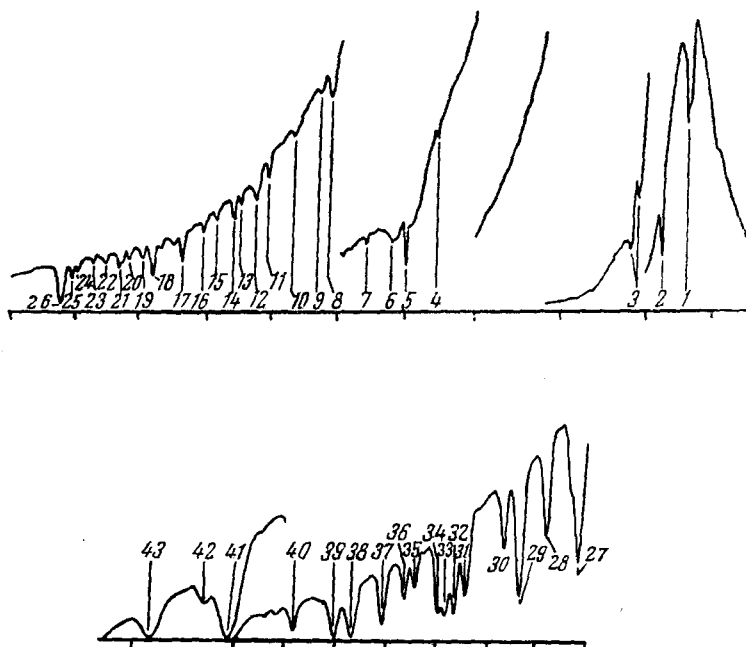


Рис. 27. Поглощение атмосферных H_2O и CO_2 (призма CsBr) ^{4, 10}.

Частоты в см^{-1}

(1) 3400	(14) 502,32	(23) 431,24	(33) 351,79
(2) 2350	(15) 492,09	(24) 425,31	(34) 349,83
(3) 1600	(16) 484,05	(25) 423,03	(35) 343,29
(4) 720,5	(17) 472,56	(26) 419,10	(37) 335,25
(5) 668	(18) 457,93	(27) 397,71	(38) 327,70
(7) 618,1	(20) 447,02	(29) 375,69	(39) 323,82
(11) 526,09	(21) 442,13	(30) 370,16	(41) 302,92
(13) 506,97	(22) 436,53	(32) 354,48	(42) 298,53
			(43) 289,57

спектра и скоростью записи. Кроме того, легко могут быть изготовлены шкалы для отсчётов в промежутках между отсчётными линиями (рис. 29).

При градуировке прибора по спектральным нормальям всегда встаёт задача нахождения для каждой градуировочной полосы ν_n соответствующего отсчёта T_n по шкале спектрометра. Очевидно,

что точность градуировки не может быть выше точности отсчетов T_n (в сопоставимых величинах), т. е. существует некоторый предел точности измерений (и градуировки) для данного прибора, который мы будем называть воспроизводимостью или собственной погрешностью прибора $\Delta\nu_{пр}$. Если при неизменном

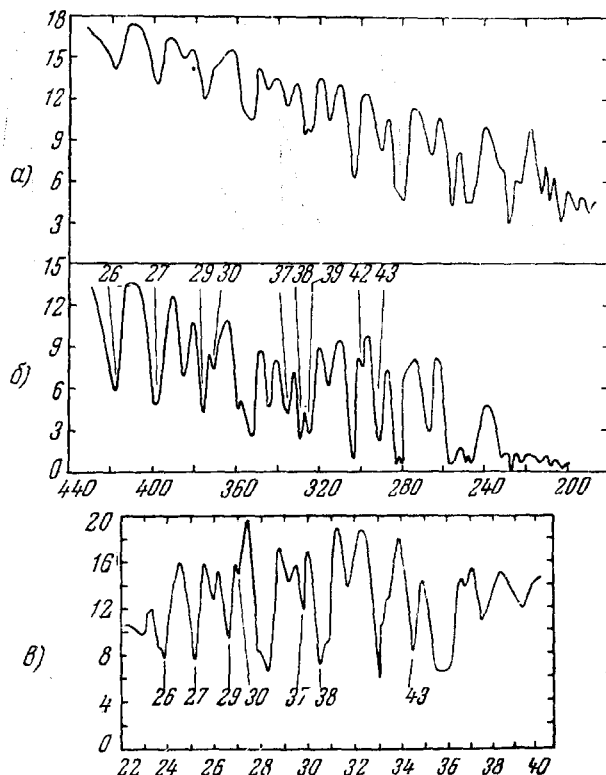


Рис. 28. Поглощение атмосферных паров H_2O и CO_2 ^{11, 12}. а — призма CsJ в обычной автоколлимационной установке, б — призма CsJ в двойной автоколлимационной установке по Уолшу, в — призма KRS-5. (Значения частот см. рис. 27.)

режиме работы прибора при повторных измерениях спектра произведено несколько отсчетов T для одной и той же полосы ν и найдено среднее значение $T_{ср}$ и среднее отклонение от среднего — $\Delta T_{ср}$, то $\Delta\nu_{пр}$ определяется для участка спектра вблизи ν из простого соотношения

$$|\Delta\nu_{пр}| = \frac{d\nu}{dT} |\Delta T|_{ср}$$

причём $\frac{d\nu}{dT}$ можно заменить на отношение разностей $\frac{\nu_2 - \nu_1}{T_2 - T_1}$ крайних частот данного участка спектра и соответствующих им отсчётов. Например, из табл. II § 2 для области 1340—1870 см^{-1} (призма NaCl) находим $|\Delta T| = 0,2$, $\frac{d\nu}{dT} \cong \frac{\nu_2 - \nu_1}{T_2 - T_1} = 3,1$, тогда $|\Delta \nu_{\text{сред}}| = 0,6 \text{ см}^{-1}$ и относительная погрешность $\frac{\Delta \nu_{\text{сред}}}{\nu_{\text{сред}}} = 0,04\%$. Значительные дополнительные погрешности вносят перестановки призм

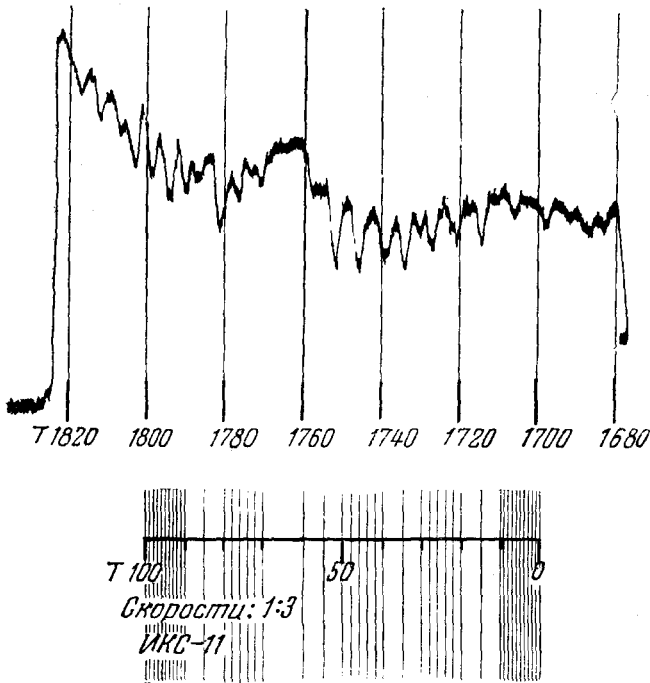


Рис. 29. Пример записи спектра с отметочными линиями и отсчётная шкала. $\text{H}_2\text{O}_{\text{атмосф}}$: спектрометр ИКС-11; призма NaCl; щель 0,080 мм; скорости: развёртки спектра — 1, бумаги — 3. ФЭОУ 1,7 в. Штифт 0,6 а.

($|\Delta T| \approx 1,0$) и колебания температуры рабочего помещения. Необходимые в этом случае поправки мы рассмотрим в § 3.

Замечания относительно метода нанесения отметочных линий остаются в силе и при записи спектров пером (например, с помощью самописца типа ЭПП-09). Но нужно сказать, что по сравнению с фотографической записью в этом случае труднее добиться той же степени точности градуировки.

§ 2. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Если в результате измерений градуировочных спектров получено n отсчётов T_n на шкале барабана развёртки спектра, соответствующих n градуировочным частотам ν_n , т. е. получена некоторая функция $\nu(T)$, заданная таблицей T_n для неравноотстоящих значений ν_n , то очередной задачей является выбор метода представления этой функции в форме, удобной для быстрого и точного определения значений ν по любым T . Простейший путь — это построение плавной кривой $\nu(T)$ по точкам ν_n, T_n , нанесённым на миллиметровую бумагу. Но такое построение имеет существенные недостатки. Прежде всего, проведение плавной кривой через неравноотстоящие группы точек, отделённые часто значительными промежутками, является не простой задачей и неизбежно вносит дополнительные погрешности, особенно в тех случаях, когда необходимо охватить широкую область спектра в крупном масштабе. Например, при работе с призмой из каменной соли наиболее употребительна область частот $700\text{—}2400\text{ см}^{-1}$. Следовательно, для обеспечения точности отсчётов в 1 см^{-1} необходима шкала частот на градуировочном графике длиной 1700 мм . Такие большие листы с градуировочными кривыми громоздки и неудобны в пользовании. Поэтому зависимость между ν и T более выгодно представлять в форме таблицы, где величины ν даются для равноотстоящих значений T через интервал ΔT , обеспечивающий необходимую точность результата при линейной интерполяции внутри интервала. Ниже мы рассмотрим несколько методов составления подобных градуировочных таблиц.

Основными источниками ошибок при градуировке инфракрасных спектральных приборов являются собственные погрешности прибора $\Delta\nu_{\text{пр}}$ (см. § 1), неточность значений частот градуировочных полос $\Delta\nu_{\text{пол}}$ и погрешности, вносимые в процессе построения градуировочных таблиц или кривых $\Delta\nu_{\text{гр}}$. Приближённо можно считать, что общая погрешность градуировки прибора является суммой этих величин:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{\text{пр}} + \Delta\nu_{\text{пол}} + \Delta\nu_{\text{гр}}, \quad (1)$$

и для относительной погрешности имеем:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\nu_{\text{пр}}}{\nu} + \frac{\Delta\nu_{\text{пол}}}{\nu} + \frac{\Delta\nu_{\text{гр}}}{\nu}. \quad (2)$$

Относительная погрешность значений частот большинства градуировочных полос, приведённых в § 1, заключена в пределах $0,0003\% \leq \frac{\Delta\nu_{\text{пол}}}{\nu} \leq 0,01\%$, и ею можно пренебречь по сравнению

с относительной собственной погрешностью прибора, равной, например, для ИКС-11 0,03 — 0,07%. Если, кроме того, и

$$\frac{\Delta v_{\text{гр}}}{v} < \frac{\Delta v_{\text{пр}}}{v}, \quad (3)$$

то общая погрешность результата градуировки примет минимальное значение и не будет превышать собственной погрешности прибора: $\left(\frac{\Delta v}{v}\right)_{\text{мин}} = \frac{\Delta v_{\text{пр}}}{v}$. Условие (3) позволяет, таким образом, выбрать в каждом частном случае наиболее целесообразный метод градуировки.

Мы рассмотрим несколько методов. В методе I повышение точности результата достигается графически — построением гладкой кривой производной от функции $v(T)$. Метод II использует «кривую поправок» на отклонение функции $v(T)$ от прямой линии и обеспечивает высокую точность, но применим лишь на отдельных участках спектра. В методах III и IV используются в той или иной форме интерполяционные формулы. Последний метод V является комбинацией методов II и IV. Точность методов возрастает в последовательности: I, IV, V, III и II.

Метод I

Пусть в результате измерений получено n пар значений v_n , T_n , по которым вычерчен график зависимости $T(v)$. Ошибки, допущенные при вычерчивании, могут быть в значительной мере исправлены следующим путём¹³.

Для ряда последовательных равноотстоящих значений T находят соответствующие величины v из графика и составляют таблицу. Находя из таблицы разности Δv между парами соседних значений v , строят кривую зависимости Δv от T . На тех участках, где значения Δv заметно отклоняются от плавно возрастающей (или убывающей) последовательности, вносят необходимые исправления в величины v , добиваясь наилучшего приближения Δv к плавной кривой. Исправленная таким образом градуировочная таблица обеспечивает точность порядка нескольких единиц четвертого знака $\left(\frac{\Delta v_{\text{гр}}}{v} \leq 0,5\%\right)$ при условии, что интервал ΔT между соседними значениями T в таблице выбран достаточно малым и линейная интерполяция внутри ΔT не вносит заметной ошибки.

Метод II

Значительно более точный результат может быть получен с помощью метода, предложенного Мартином¹⁴.

Рассмотрим некоторый участок спектра, сравнительно равномерно заполненный точками v_n , T_n , например, область поглощения

атмосферной влаги 1340—1870 см^{-1} (см. табл. II). Пусть эти точки располагаются на плоскости (ν, T) , как это изображено

Таблица II

Атмосферная влага

Спектрометр ИКС-11 № 530032 Призма NaCl

n номера полос	ν_n (см^{-1})	T_n среднее из 6 измерений	ΔT среднее
8	1869,5	1830,6	0,2
9	1845,5	1825,9	0,2
10	1829,5	1822,6	0,1
12	1793,5	1814,7	0,1
13	1773,5	1810,2	0,1
14	1750,5	1804,8	0,3
15	1735,6	1801,1	0,1
16	1717,6	1796,8	0,2
17	1699,6	1792,3	0,1
18	1684,6	1787,9	0,1
19	1670,6	1783,9	0,2
23	1636,6	1774,7	0,1
25	1617,6	1769,1	0,2
28	1577,6	1755,9	0,3
30	1559,6	1750,1	0,1
31	1541,6	1744,1	0,2
33	1522,6	1737,3	0,2
35	1507,6	1732,2	0,3
36	1497,6	1728,4	0,2
37	1490,6	1725,2	0,3
38	1473,6	1719,1	0,1
40	1458,6	1712,6	0,3
42	1436,6	1703,8	0,2
45	1419,6	1696,1	0,2
48	1395,6	1685,2	0,3
49	1387,6	1681,2	0,1
50	1375,7	1674,9	0,2
52	1362,7	1668,8	0,2
53	1339,7	1656,8	0,3
Среднее $ \Delta T = 0,2$			

на рис. 30. Выберем среди этих точек одну, желательно более надёжную, т. е. соответствующую узкому, хорошо разрешённому пику на кривой поглощения, для которого значение T_n определено с наименьшей погрешностью. Пусть это будет точка с координатами ν_0, T_0 (рис. 30). Проведём через неё прямую с наклоном K , приблизительно равным среднему наклону точек ν_n, T_n на плоско-

сти (ν , T), т. е. в нашем случае

$$K \approx \frac{\nu_8 - \nu_{53}}{T_8 - T_{53}}, \quad (4)$$

где ν_8 , T_8 и ν_{53} , T_{53} — координаты крайних точек № 8 и № 53 (табл. II). Уравнение прямой наклона K будет иметь вид

$$\nu' - \nu_0 = K(T' - T_0). \quad (5)$$

Далее определим расстояния β_n от каждой экспериментальной точки до прямой (5). Очевидно, что

$$\beta_n = \nu'_n - \nu_n \quad (6)$$

или, используя уравнение (5) и тождество $T'_n \equiv T_n$,

$$\beta_n = [K(T_n - T_0) + \nu_0] - \nu_n. \quad (7)$$

Эту зависимость между β и T назовём «кривой поправок» на отклонение истинной градуировочной кривой от прямой линии. На рис. 31 приведена «кривая поправок», построенная для точек таблицы II.

Рис. 30. Определение значений β_n в методе Мартина.

В качестве начальной точки ν_0 , T_0 была выбрана точка № 15 с координатами $\nu_0 = 1735,6 \text{ см}^{-1}$, $T_0 = 1801,1$. Наклон прямой (5) был выбран равным 3 и величины β_n для каждой точки ν_n , T_n рассчитаны по формуле: $\beta_n = [3(T_n - 1801,1) + 1735,6] - \nu_n$.

Заметим, что «кривая поправок» может быть вычерчена в сравнительно небольшом масштабе, так как неточности в отсчёте величин T здесь вносят в несколько раз меньшую погрешность в значения ν , чем это имеет место при отсчётах на кривой $\nu(T)$.

«Кривая поправок» (7) позволяет легко получить табличное представление функции $\nu(T)$ градуируемого прибора. Для этого найдём для ряда равноотстоящих значений T_m соответствующие

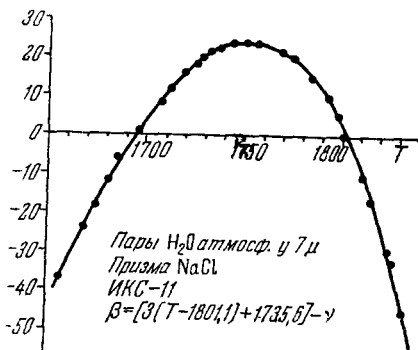


Рис. 31. Вид «кривой поправок» для участка спектра 1340 — 1870 см^{-1} (метод Мартина).

значения β_m на «кривой поправок», а из (6) и (5) получим: $-\beta_m + \nu'_m = \nu_m$, $\nu'_m = K(T_m - T_0) + \nu_0$, и тогда

$$\nu_m = K(T_m - T_0) + \nu_0 - \beta_m. \quad (8)$$

Это основное уравнение для расчёта градуировочной таблицы. В качестве примера приводим часть градуировочной таблицы (см. табл. III), рассчитанной по результатам измерений, представленным в таблице II. Внизу таблицы указаны координаты контрольной точки, используемые при контроле стабильности градуировки (см. § 3).

Таблица III

Градуировочная таблица
Спектрометр ИКС-11. Призма NaCl

Деления барабана	Частоты (см ⁻¹)	Табл. разности
1650	1328	
1660	1346	18
1670	1365	19
1680	1385	20
....		...
....		...

Контрольная точка (№ 30)

$$\nu = 1559,6 \text{ см}^{-1}$$

$$T = 1750,1$$

Основным достоинством изложенного метода является высокая точность результата. Практически процедура градуировки (расчёты и вычерчивание «кривых поправок») не вносит никакой дополнительной ошибки (т. е. $\Delta\nu_{гр}$ весьма мало) и точность результата градуировки лимитируется лишь собственной погрешностью прибора. Метод применим к любым призмным спектральным приборам в тех областях спектра, где есть возможность получить достаточное число точек ν_n, T_n для построения «кривой поправок» (например, в инфракрасной области путём измерения структуры полос поглощения паров H_2O , NH_3 , HCl , HBr , CO и т. д.). Если таких полос мало или они разделены значительными промежутками, то метод становится неприменимым. Рассмотрим этот случай на примере.

Метод III

Воспользуемся тем фактом, что градуировочная кривая $T(\nu)$ может быть приближённо представлена интерполяционной формулой

$$T - T_0 = KZ = K \frac{1}{\nu^2 - \nu_r^2}, \quad (9)$$

где T_0 , K и ν_r — постоянные^{13, 15}. Наилучшее приближение достигается при выборе значений ν_r согласно таблице IV.

Таблица IV
Значения постоянной ν_r в формуле (9) для различных призм и областей спектра (по^{4, 15, 16})

Материал призмы	Область спектра (см^{-1})	$\nu_r^2 \cdot 10^{-6}$
NaCl	640—725	+ 0,01518
	725—833	+ 0,02666
	833—1014	+ 0,01237
	1014—1420	+ 0,00204
	1420—1970	— 0,03323
LiF	2000—3200	— 0,049204
	3200—3900	— 0,287009
	3900—5000	— 2,772416
	5000—7000	— 12,062280
CaF ₂	1300—3500	+ 0,0100
KBr	400—1000	+ 0,013271

Применим формулу (9) к случаю градуировки призмы LiF в области 2000—2600 см^{-1} по результатам измерений, приведённым в таблице V. (Здесь на участке протяжённостью 600 см^{-1} мы

Таблица V
Спектрометр ИКС-11. Призма LiF
H₂O и CO₂ атмосферы, HCl $p = 360$ мм рт. ст., $d = 100$ мм

Номера полос n	Частоты ν_n (см^{-1})	Отсчёты в делениях барабана $T_{л\text{сред}}$	Объект
3	1943,5	337,5	H ₂ O атмосф.
2	1967,5	383,0	H ₂ O "
1	1992,5	426,0	H ₂ O "
	2349,3	906,8	CO ₂ атмосф. (центр)
22	2599,0	1136,0	HCl
21	2625,7	1156,2	HCl
20	2652,0	1176,2	HCl

имеем лишь три точки 1992,5; 2349,3; 2599,0 см^{-1} ; предыдущий метод неприменим.) Вычислим $Z_n = \frac{1}{\nu_n^2 - \nu_r^2}$ для всех ν_n из таблицы V, принимая $\nu_r^2 = 0,0492 \cdot 10^6$, и нанесём точки T_n , Z_n на график (рис. 32). Согласно (9) они должны лежать на одной прямой $T = KZ + T_0$. Действительно, оказывается, что для разбираемого случая отклонение точек от прямой не превышает $0,0003 \cdot 10^{-6}$ (в величинах Z), что соответствует $\Delta\nu \approx 1 \text{ см}^{-1}$ и не превышает собственной погрешности прибора. Определяя, далее, из графика величины Z_m для ряда равноотстоящих значений T_m и переходя

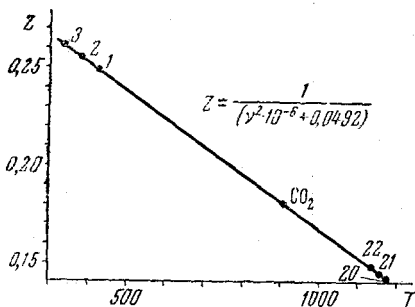


Рис. 32. Интерполяция участка 2000—2600 см^{-1} при градуировке призмы LiF (метод III).

методом III графическое построение прямой $T = KZ + T_0$ не обязательно, так как постоянные T_0 , K и ν_r в формуле (9) могут быть найдены аналитически для любой области спектра.

Запишем (9) в форме

$$\nu^2 = \nu_r^2 + \frac{K}{T - T_0}. \quad (10)$$

Сравнение этого выражения с формулой Хартмана

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{d_0 - d} \quad (11)$$

показывает, что отыскание значений постоянных ν_r , K и T_0 в (10) можно вести методами, аналогичными методу Соьера^(17, стр. 246), путём подстановки трёх пар значений ν_n , T_n (определяемых на опыте) в формулу (10) и решения трёх получающихся при этом совместных уравнений¹⁸. Например, для разобранного выше случая градуировки области 2000—2600 см^{-1} с призмой LiF систему уравнений можно написать в виде

$$\left. \begin{aligned} \nu_r^2 &= (1992,5)^2 - \frac{K}{426 - T_0}, \\ \nu_r^2 &= (2349,3)^2 - \frac{K}{906,8 - T_0}, \\ \nu_r^2 &= (2599,0)^2 - \frac{K}{1136 - T_0}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Решение такой системы требует довольно кропотливых вычислений, но обеспечивает более высокую точность градуировки, чем графическое построение. Решение системы вида (12) может оказаться необходимым в случаях градуировки спектрометров со стеклянными и кварцевыми призмами и призмами из кристаллов KCl, KRS-5, KJ, CsBr, AgCl, для которых значения постоянной ν_r неизвестны.

Мы рассмотрели несколько методов градуировки призмённых спектральных приборов, обеспечивающих высокую точность в широкой области спектра. Но все они имеют один общий недостаток: для выполнения градуировки необходимо проводить довольно трудоёмкие измерения спектров ряда соединений. Кроме того, интерполяционная формула (9) применима лишь вдалеке от коротковолновой области поглощения материала призм.

Изложенный ниже метод IV свободен от этих недостатков, но даёт меньшую точность (порядка 0,4%).

Метод IV

В тех случаях, когда по каким-нибудь причинам проведение измерений градуировочных спектров различных объектов затруднительно, можно для приближённой градуировки прибора применить метод Мак-Киннея и Фриделя¹⁵. Метод был предложен для градуировки призм NaCl и KBr, но может быть распространён и на случай градуировки любой призмы. Мы рассмотрим лишь случай градуировки призмы NaCl.

Для получения исходных данных здесь необходимо измерить лишь испускание натровой лампы и спектры поглощения атмосферных CO_2 и H_2O и произвести отсчёты T_n в делениях шкалы спектрометра для полос ν_n , указанных в таблице VI. (В таблицу включены также 6 частот NH_3 ; их использование даёт некоторое улучшение результата. Частоты ниже 668 см^{-1} применяются для градуировки призмы KBr.) Далее следует вычислить величины

$$Z_n = \frac{1}{\nu_n^2 - \nu_r^2},$$

принимая для ν_r^2 значение $0,015625 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, и нанести точки T_n , Z_n на график (рис. 33). Точки T_n , Z_n образуют кривую, уравнение которой даётся следующей приближённой

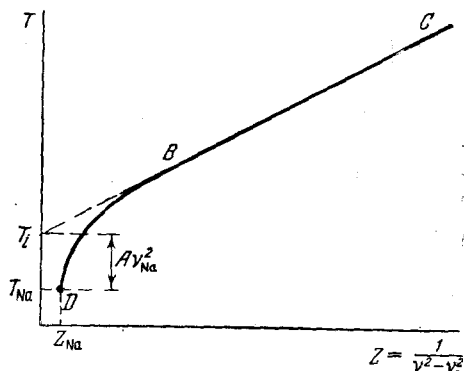


Рис. 33. Вид кривой $T - T_0 = A\nu^2 + KZ$ (метод IV).

формулой:

$$T - T_0 = A\nu^2 + KZ, \quad (13)$$

где $Z = \frac{1}{\nu^2 - \nu_r^2}$. Эта формула является обобщением формулы (9).

Таблица VI

Градуировочные частоты к методу Мак-Киннея и Фриделя

№ п/п	Частоты (см^{-1})	Объект	№ рисунка	№ полосы
1	16969	<i>D</i> -линия Na	—	—
2	3740	H ₂ O атм.	—	—
3	2349,3	CO ₂ »	23	3
4	1829,5	H ₂ O »	20	10
5	1636,6	H ₂ O »	20	23
6	1473,6	H ₂ O »	20	38
7	1177,6	NH ₃ »	21	4
8	1103,8	NH ₃ »	21	9
9	1012,3	NH ₃ »	21	18
10	948,6	NH ₃ »	21	24
11	892,2	NH ₃ »	21	31
12	828,0	NH ₃ »	21	37
13	720,5	CO ₂ »	22	1
14	668,0	CO ₂ »	22	20
15	526,09	H ₂ O »	27	11
16	502,32	H ₂ O »	27	14
17	472,56	H ₂ O »	27	17
18	457,93	H ₂ O »	27	18
19	419,10	H ₂ O »	27	26
20	397,71	H ₂ O »	27	27
21	375,69	H ₂ O »	27	29
22	370,16	H ₂ O »	27	30

Член $A\nu^2$ здесь учитывает поглощение коротковолнового излучения материалом призмы. Для определения постоянных A и K будем приближённо считать ветвь BC кривой $T(Z)$ прямой линией. Продолжая эту прямую до пересечения с осью ординат, найдём разность ординат точки пересечения T_i и отсчёта T_{Na} для *D*-линии Na ($\lambda = 0,58932 \mu$; $\nu = 16969 \text{ см}^{-1}$) и определим постоянную A из соотношения

$$A\nu_{Na}^2 = T_i - T_{Na}.$$

Далее, определим из графика постоянную K как тангенс угла наклона прямой BC к оси абсцисс, и подстановкой найденных значений A и K и величин ν_n и T_n для нескольких точек в формулу (13) определим среднее значение постоянной T_0 . Таким образом все три постоянные A , K и T_0 определены и формула (13) позволяет найти ν по любому T и составить градуировочную

таблицу. Точность градуировки при этом получается не выше 0,4%. Дополнительные вычисления дают возможность несколько улучшить значения постоянных, при этом точность градуировки несколько повышается (см.^{13,15}). Заметим, что при градуировке приборов с призмами KBr, KRS-5 и др. в области ниже 1000 см^{-1} можно отбросить член $\Delta\nu^2$ в формуле (13), так как поглощение материалом призм коротковолновых лучей в этом случае не играет роли.

Метод V

Рассмотрим ещё один метод градуировки¹⁸, являющийся в общих чертах комбинацией методов II и IV и требующий меньшего числа экспериментальных точек, чем метод II.

Вернёмся к рис. 33 и разобьём всю рабочую область призмы на две части: BC — область, где отсутствует поглощение коротковолновых лучей материалом призмы, и BD — область, где это поглощение играет заметную роль. Рассмотрим эти области отдельно.

1. Область BC . Здесь можно не учитывать член $\Delta\nu^2$ и применить в первом приближении интерполяционную формулу вида

$$T = \frac{K}{\nu^2 - \nu_r^2} + T_0. \quad (14)$$

Подставляя сюда измеренные значения T_i для четырёх градуировочных полос ν_i , получим две системы уравнений с двумя неизвестными K и T_0 :

$$\begin{cases} T_1 = \frac{K}{\nu_1^2 - \nu_r^2} + T_0, \\ T_2 = \frac{K}{\nu_2^2 - \nu_r^2} + T_0, \end{cases} \quad \begin{cases} T_3 = \frac{K}{\nu_3^2 - \nu_r^2} + T_0, \\ T_4 = \frac{K}{\nu_4^2 - \nu_r^2} + T_0. \end{cases}$$

Пусть $K_1 T_{01}$ — решения первой системы, $K_2 T_{02}$ — решения второй системы, тогда средние значения постоянных формулы (14) определяются из соотношений

$$\bar{K} = \frac{1}{2} (K_1 + K_2), \quad \bar{T}_0 = \frac{1}{2} (T_{01} + T_{02}). \quad (15)$$

Для дальнейшего используем метод II, но в несколько изменённом виде. Подставим $\bar{K}$ и $\bar{T}_0$ в формулу (14) и решим её относительно ν :

$$\nu = \left(\frac{\bar{K}}{T - \bar{T}_0} + \nu_r^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

Это уравнение здесь будет играть роль прямой (5). Тогда для построения «кривой поправок» $\beta'(T)$ получим из (6) и (16), что

$$\beta'_n = \left(\frac{\bar{K}}{T_n - \bar{T}_0} + \nu_r^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \nu_n, \quad (17)$$

где ν_n — градуировочные частоты и T_n — соответствующие им отсчёты в делениях шкалы прибора.

Формула для расчёта градуировочной таблицы будет иметь вид

$$\nu_m = \left(\frac{\bar{K}}{T_m - \bar{T}_0} + \nu_r^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \beta'_m, \quad (18)$$

где β'_m определяются для каждого T_m из «кривой поправок».

2. Область BD. Как уже указывалось выше, для учёта поглощения коротковолновых лучей материалом призмы в формулу (14) должен быть введён поправочный член $A\nu^2$; отметим теперь,

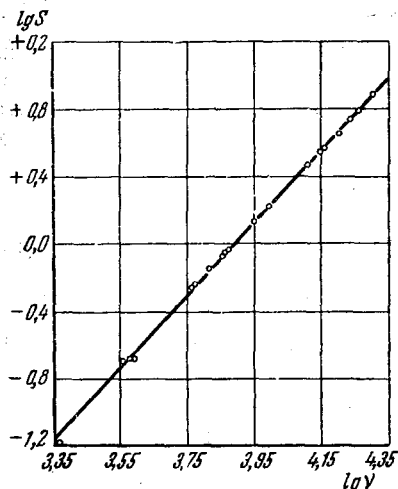


Рис. 34. Зависимость $\lg S$ от $\lg \nu$ (метод V).

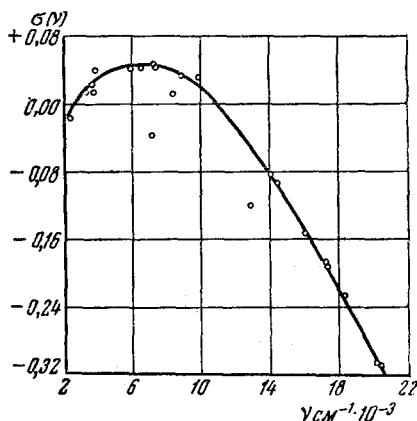


Рис. 35. «Кривая поправок» $\sigma(\nu)$ (метод V).

что наилучшее приближение достигается, если показатель степени у ν считать экспериментальной величиной^{13,18}. Его находят следующим образом. Вычисляют $T_{n \text{ выч}}$ по (14) для нескольких наиболее надёжных градуировочных частот ν_n , принимая для постоянных K и T_0 значения из (15), и составляют разности между измеренными значениями T_n и вычисленными:

$$S_n = T_n - T_{n \text{ выч}}.$$

Далее полагают:

$$S_n = A\nu_n^\alpha$$

и строят прямую (рис. 34):

$$\lg S = \alpha \lg \nu + \lg A,$$

из которой находят постоянные α и A и вычисляют точные величины $S_n = A\nu_n^\alpha$ для всех ν_n (или находят их из графика). После

этого пишут уравнение

$$T_n = \frac{\bar{K}}{v_n^2 - v_r^2} + T_0 + A v_n^2$$

и вычисляют из него $T'_{n \text{ выч}}$ для всех v_n . Разности $\sigma = T_n - T'_{n \text{ выч}}$ дают «кривую поправок» $\sigma(v)$ (рис. 35) и тогда для составления градуировочной таблицы получают уравнение

$$T = \frac{\bar{K}}{v^2 - v_r^2} + \bar{T}_0 + A v^2 + \sigma. \quad (19)$$

Таблица составляется в величинах T_m для равноотстоящих значений v_m . На практике обычно удобнее пользоваться обратной таблицей (v как функция от T), её легко получить пересчётом. Метод обеспечивает точность 0,1% по всему градуированному участку.

§ 3. СТАБИЛЬНОСТЬ ГРАДУИРОВКИ

а) Влияние температуры

Заметная зависимость показателей преломления большинства применяемых для изготовления призм кристаллических материалов от температуры (см., например, рис. 38) вынуждает принимать специальные меры для учёта или компенсации температурных смещений градуировки. С этой целью призмы современных инфракрасных спектрометров снабжаются биметаллическими температурными компенсаторами, обеспечивающими хорошую стабильность градуировки в некотором интервале температур.

На серийных спектрометрах ИКС-11 нами была произведена проверка действия компенсаторов. Измерения проводились при колебаниях температуры прибора от 16 до 26° С. Степень компенсации при этом можно было оценить путём сравнения наблюдаемых величин температурных смещений $\frac{\Delta \lambda}{\Delta t} \mu \cdot \text{град}^{-1}$ с рассчитанными для случая отсутствия компенсатора по формуле

$$\Delta \lambda = \frac{\left(\frac{dn}{dt}\right)_\lambda}{\left(\frac{dn}{d\lambda}\right)_\lambda} \Delta t \quad (20)$$

(для $\frac{dn}{d\lambda}$ и $\frac{dn}{dt}$ были использованы значения, приведённые в таблицах XII и XIV). Часть результатов дана в таблице VII. Неправильная установка компенсаторов, обнаруженная нами на одной призме,

Таблица VII

Температурные смещения градуировки спектрометров ИКС-11 с призмами NaCl (средние значения) (при $\Delta t \leq 6^\circ\text{C}$)

Область λ в μ	Смещения $\frac{\Delta\lambda}{\Delta t}$ $\mu\cdot\text{град}^{-1}$		
	при правильной установке ком- пенсаторов	рассчитанные по (20)	при неправильной установке ком- пенсаторов
2,7	0,003	0,013	0,022
6,4	0,002	0,007	0,013
15,0	0,001	0,001	0,003

приводит, как это видно из таблицы, к весьма значительным смещениям. При правильной же установке компенсация вполне удовлетворительная: в пределах $\Delta t \approx 3^\circ\text{C}$ относительные смещения $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 0,1\%$ и не превышают в основной рабочей области собственной погрешности прибора *).

Формула (20) может быть с успехом использована для приборов, не снабжённых компенсаторами, как для внесения поправок в результаты измерений при различных температурах, так и для установления допустимых колебаний температуры рабочего помещения для любого конкретного прибора.

б) Влияние перестановки призм **)

Выше уже указывалось, что на спектрометре ИКС-11 при неизменном режиме работы воспроизводимость отсчётов достигает 0,2—0,3 деления, что соответствует относительной погрешности $\frac{\Delta\nu}{\nu} \leq 0,1\%$. После перестановки призм в отдельных случаях наблюдаются смещения всех полос поглощения на 1,0 — 1,5 деления, что вносит ошибку $\frac{\Delta\nu}{\nu} \leq 0,5\%$. Эти смещения могут быть учтены, если использовать некоторые полосы поглощения содержащихся в атмосфере паров H_2O и CO_2 в качестве «контрольных точек», положение которых указывается в градуировочной таблице (см.

*) Укажем, что правильной установке компенсаторов соответствует следующее расположение металлических стержней: для призм Ф-1 ближе к основанию призмы — бронза, а дальше — сталь-40; для призм LiF соответственно — сталь-20, цинк; для NaCl, KCl и KBr — инвар, цинк.

**) Формулы для точного расчёта смещений см. в 19.

табл. III). При съёмке спектра после перестановки призм на спектрограмме производится дополнительное измерение положения контрольной точки. Если, например, положение точки $\nu = 1559,6 \text{ см}^{-1}$ (H_2O , № 30, рис. 20) при градуировке было $T = 1750,1$, а после перестановки призмы сместилось до $T' = 1751,6$, то смещение $\Delta T = 1,5$ можно считать приближённо постоянным в довольно широкой области спектра и все отсчёты T_n для наблюдаемых полос поглощения исправлять на величину ΔT . Вполне удовлетворительное исправление для призмы NaCl в основной рабочей области $2500 - 650 \text{ см}^{-1}$ достигается, например, при использовании трёх контрольных точек:

$$\nu_1^{\text{CO}_2} = 2349,3 \text{ см}^{-1}, \nu_2^{\text{H}_2\text{O}} = 1559,6 \text{ см}^{-1}, \nu_3^{\text{CO}_2} = 667 \text{ см}^{-1}.$$

Нормали и методы градуировки, рассмотренные в §§ 1, 2, дают возможность производить точную градуировку любого призмного инфракрасного прибора. Более того, некоторые методы § 2 могут быть с успехом использованы в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Целесообразность применения того или иного метода или тех или других нормалей определяется степенью точности, которую желательно получить в каждом конкретном случае. Ясно, что при приближённой градуировке по нормальям III класса (а для таких приборов, как ИКС-2, ЗРМ-2 иной градуировки и не требуется) методы § 2 являются только излишним усложнением. Но, с другой стороны, при необходимости точной градуировки такое усложнение вполне себя оправдывает (например, на приборах более высокого класса: ИКС-11 и ИКС-6).

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Б. С. Непоренту, Н. Г. Ярославскому и А. В. Карякину за обсуждение настоящей работы и ряд ценных советов.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Оценка и учёт разрешающей силы инфракрасного спектрометра при градуировке

Дадим прежде всего определение тем величинам, с которыми нам придётся иметь дело.

Пусть монохроматор при ширине щелей $S \text{ мм}$ выделяет спектральный интервал частот $\delta\nu \text{ см}^{-1}$. Тогда линейная дисперсия прибора определяется отношением $\frac{2S}{\delta\nu}$. Обратную величину $\frac{\delta\nu}{2S}$ называют обратной линейной дисперсией. Мы в дальнейшем будем пользоваться лишь последней и обозначать её через D (в $\text{см}^{-1}/\text{мм}$). Под разрешением, достигаемым при спектральных измерениях, понимают наименьшее расстояние $\Delta\nu \text{ см}^{-1}$

между двумя спектральными линиями или полосами, при котором их максимумы ещё могут быть наблюдаемы раздельно на данном приборе. Обычно считают, что две линии или полосы находятся на пределе разрешения, если их максимумы разделены провалом в 0,8—0,9 от величины интенсивности меньшего максимума (и если этот провал по крайней мере в 2 раза больше среднего уровня шума). В общем случае разрешение зависит от многих факторов. Обсуждение этих зависимостей выходит за рамки настоящей статьи (см., например, ²⁰). При градуировке инфракрасного спектрометра достаточно знать приближённую величину разрешения для данного прибора. Если призма применена в автоколлимационной установке в минимуме отклонения для луча γ , близкого к середине основной рабочей области призмы, то теоретическая величина разрешения, называемая спектральной шириной щели, может быть вычислена для всей рабочей области призмы по приближённой формуле

$$\left. \begin{aligned} \Delta\gamma \text{ см}^{-1} &= \Delta\gamma_A + \Delta\gamma_B = D \cdot S + \frac{\gamma \cdot 10^{-4}}{mb \cdot \frac{dn}{d\lambda}}, \\ D &= \frac{\gamma^2 \left(1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-4}}{2m \cdot \sin \frac{A}{2} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \cdot f}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Здесь A — преломляющий угол призмы, b — длина её основания в см, n — показатель преломления и $\frac{dn}{d\lambda}$ — дисперсия призмы в μ^{-1} , m — число прохождений луча через призму (при обычной автоколлимационной установке с одной призмой $m=2$), f — фокусное расстояние коллиматорного зеркала в мм, S — рабочая ширина щели в мм (при неравных входной и выходной щелях S надо заменить на $\frac{S_1 + S_2}{2}$). Второй член формулы — $\Delta\gamma_B$ является дифракционным пределом разрешения при $S \rightarrow 0$ и от S не зависит *).

Рассчитанные для спектрометра ИКС-11 значения $D = \frac{\Delta\gamma_A}{S} \text{ см}^{-1}/\text{мм}$ и $\Delta\gamma_B \text{ см}^{-1}$ сведены в таблице VIII. Ожидаемое разрешение легко определяется по этим значениям, как $\Delta\gamma = D \cdot S_{p16} + \Delta\gamma_B$. В таблице IX произведено сравнение расчётных величин разрешения с наблюдавшимися на опыте, которое показы-

*) Точнее, мы пренебрегаем этой зависимостью. Более точное выражение содержит множитель $F(S)$, меняющийся в пределах 0,9—0,5 в зависимости от S ^{22, 23, 24}.

Таблица VIII

Значения D см⁻¹/мм и $\Delta\nu_B$ см⁻¹ для спектрометра ИКС-11, рассчитанные по (21)

ν см ⁻¹	D	$\Delta\nu_B$	D	$\Delta\nu_B$	D	$\Delta\nu_B$
	Ф-1		LiF		NaCl	
13 000	617	2,6				
12 000	653	2,9				
11 000	675	3,3				
10 000	679	3,7	994	6,6		
9 000	665	4,0	830	6,2		
8 000	619	4,2	680	5,6	1040	7,4
7 000	525	4,0	510	4,8	1140	9,5
6 000	384	3,9	344	3,8	1190	11,3
5 000	258	2,8	212	2,8	1110	12,2
4 500	196	2,4	157	2,3	996	12,2
4 000	138	1,8	112	1,8	840	11,7
3 500	—	—	75	1,3	669	10,6
3 000			46,8	0,98	466	8,5
2 800	KCl		38,2	0,84	384	7,6
2 600			30,6	0,72	314	6,6
2 400			24,2	0,61	252	5,8
2 200			18,4	0,51	200	5,0
2 000	219	6,7	13,8	0,42	154	4,2
1 900	191	6,2	11,8	0,37	132	3,8
1 800	163	5,5	10,0	0,33	114	3,4
1 700	137	4,9	8,5	0,29	95	3,0
1 600	116	4,3			77,6	2,63
1 500	95	3,9	KBr		63,0	2,32
1 400	77	3,4			51,2	2,02
1 300	61,5	2,9			41,5	1,74
1 200	48,5	2,45	98	4,5	32,8	1,48
1 100	37,0	2,04	76	3,8	25,3	1,25
1 000	27,5	1,65	55,5	3,09	18,7	1,01
900	19,5	1,31	39,7	2,48	13,3	0,79
800	13,5	1,01	27,6	1,93	9,2	0,60
700	9,0	0,76	18,5	1,46	5,9	0,44
600	5,5	0,53	11,3	1,02		
500	3,1	0,34	6,3	0,68		
400			3,1	0,41		

вает, что расчёт по (21) даёт вполне удовлетворительную качественную оценку разрешения. Следует отметить, что для ИКС-11 с призмами Ф-1, LiF и NaCl даже при минимальной рабочей ширине щелей $\Delta\nu_A \gg 3\Delta\nu_B$, т. е. дифракционный предел разрешения далеко не достигается. Это происходит главным образом вследствие низкой чувствительности приёмника инфракрасной радиации. Более чувствительные приёмники дают возможность улучшить разрешение на приборах того же типа ²¹ до $\Delta\nu_A \approx 1,7\Delta\nu_B$.

Таблица IX

Сравнение рассчитанных и наблюдаемых величин разрешения
для спектрометра ИКС-11

Призма, объект	Частоты пиков, близких к пределу разрешения (в см^{-1})	Рабочая ширина щелей (в мм)	Расчётные значения			$\Delta\nu_{\text{набл}}$
			$\Delta\nu_A$	$\Delta\nu_B$	$\Delta\nu = \Delta\nu_A + \Delta\nu_B$	
Ф-1; Hg	7367 } 7311 }	0,10	56	4	60	56
LiF; H ₂ O	3748 } 3736 }	0,12	11,2	1,5	12,7	12
NaCl; CO ₂	2366 } 2340 }	0,09	21,5	6,3	27,8	26
LiF; H ₂ O	1992,5 } 1987,4 }	0,31	4,3	0,4	4,7	5,1
NaCl; NH ₃	1054,1 } 1046,6 }	0,22	4,84	1,13	5,97	7,5
NaCl; NH ₃	951,8 } 948,6 }	0,155	2,5	0,9	3,4	3,2

Наглядной иллюстрацией влияния разрешающей силы спектрометра на форму и положение полос поглощения могут служить записи полосы CO₂ 2349,3 см^{-1} с призмами NaCl и LiF. На спектрометре ИКС-11 с призмой LiF расстояние между двумя максимумами поглощения в этой полосе получается равным $21,5 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 16), а с призмой NaCl — $26 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ (рис. 23). Положение же центра полосы остаётся неизменным: 2349,3 см^{-1} .

2. Приведение волновых чисел к вакууму

Если ν' — волновое число, измеренное в воздухе, то истинное значение ν в вакууме:

$$\nu_{\text{вак}} = \nu' - \delta.$$

Величина δ , называемая вакуумной поправкой, определяется по формуле

$$\delta = \nu' \cdot \frac{n_p^t - 1}{n_p^t},$$

где n_p^t — показатель преломления воздуха при $t^\circ \text{C}$ и $p \text{ мм рт. ст.}$, который связан с показателем преломления сухого воздуха — n_{760}^0

(при 0°C и 760 мм) соотношением ²⁵

$$n_p^t - 1 = \frac{(n_{760}^0 - 1) \cdot p}{(1 + 0,00376t) \cdot 760}.$$

Для любой λ показатель преломления n_{760}^0 может быть найден по формуле ²⁸

$$(n_{760}^0)^2 - 1 = \left(5,7642 + \frac{0,03277}{\lambda^2 - 0,005685} \right) \cdot 10^{-4}.$$

Для частот ниже 5000 см^{-1} можно пользоваться приближённым соотношением

$$\delta = 2,603 \cdot 10^{-4} \cdot \nu'.$$

Поправка на присутствие водяных паров в воздухе может быть введена по формуле ²⁷

$$n_p^t (\text{влаж}) = n_p^t (\text{сух}) - \frac{5,5 \cdot 10^{-8} \cdot \epsilon}{1 + 0,00376 \cdot t},$$

где ϵ — упругость водяных паров в мм рт. ст.

3. Учёт и уменьшение рассеянного света в инфракрасных спектрометрах

Одной из главных трудностей при градуировке и измерениях в далёкой инфракрасной области является наличие рассеянного

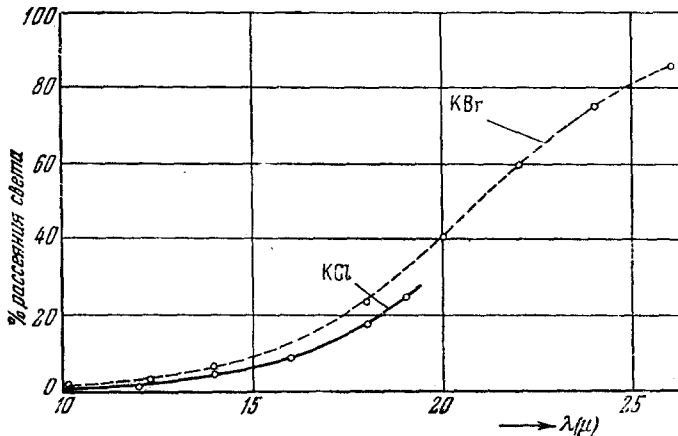


Рис. 36. Процент рассеянного света в спектрометре ИКС-11 с призмами KCl и KBr.

света, который всегда в большей или меньшей степени примешивается к монохроматическому излучению, выделяемому спектральным прибором. Поскольку источниками инфракрасной радиации

являются накалинные тела с максимумом энергии в области высоких частот (малых длин волн), то учёт рассеянного излучения становится особенно важным, так как при работе на спаде кривой распределения излучения источника (ниже 1000 см^{-1}) рассеянное излучение коротких длин волн может оказаться весьма значительным и иногда превышать измеряемую энергию. На рис. 36 в качестве иллюстрации приведён график, дающий процент рассеянного света в приборе ИКС-11 для призм KBr и KCl (источник — глобар 1400°C).

Устранение паразитного излучения может быть осуществлено несколькими способами ^{28, 29, 40}, в частности применением отражающих фильтров — пластинок из LiF,

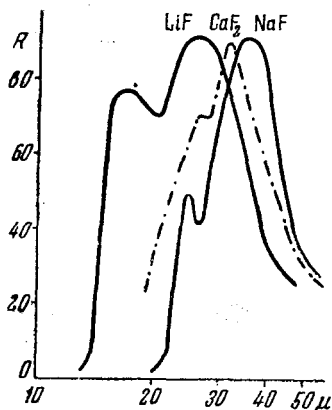


Рис. 37. Отражение фильтров из LiF, CaF_2 и NaF (в процентах).

CaF_2 , NaF, отражение которых дано на рис. 37. Как видно из рисунка, фильтры отражают в максимуме до 90 % излучения и пригодны в достаточно широкой области спектра. Очень хорошие результаты по устранению рассеянного света при работе с призмами CsBr и CsJ были получены применением отражательного фильтра, установленного в блоке осветителя вместо плоского зеркала^{10, 11}. Фильтр был изготовлен из серебряной пластины, которая сначала полировалась, а затем протиралась тонким наждаком. Это позволило снизить процент рассеянного света в 10 раз при очень небольшой потере в энергии (порядка нескольких процентов).

При установке дополнительного фильтра из политена, покрытого угольной чернью, рассеянный свет снижался до 3 % у 40 мкм и до 12 % у 50 мкм (призма CsJ).

В тех случаях, когда полное удаление рассеянного света невозможно, для устранения ошибок проводят его тщательное измерение и вносят соответствующие постоянные поправки при дальнейшей работе на приборе. (При замене источника или изменении режима его работы определение поправок должно быть проведено заново.) Метод измерения рассеянного света, дающий вполне достаточную точность, основан на применении фильтров из различных материалов, длинноволновая граница пропускания которых лежит ближе, чем участок спектра, где проводится измерение. Этот метод не учитывает всего рассеянного света, так как позволяет измерить лишь свет той спектральной области, которая пропускается фильтром, но обеспечивает вполне достаточную точность, поскольку основная доля рассеянного света, как уже указывалось, представ-

ляет собой излучение коротких длин волн. В качестве фильтров в этом случае используются материалы, пропускание которых дано на рис. 2, а также стекло, кварц и слюда. Длинноволновые границы пропускания последних равны соответственно: 3,0 μ , 4,4 μ и 5,3 μ (при толщине порядка 5 мм, кроме слюды).

4. Таблицы показателей преломления, дисперсии и температурной зависимости показателей преломления кристаллических материалов, применяемых в инфракрасной спектроскопии

В таблицах приведены последние наиболее точные из сообщённых в литературе данных по показателям преломления и дисперсии различных материалов, применяемых в инфракрасной спектроскопии для изготовления призм. Эти данные необходимы как для

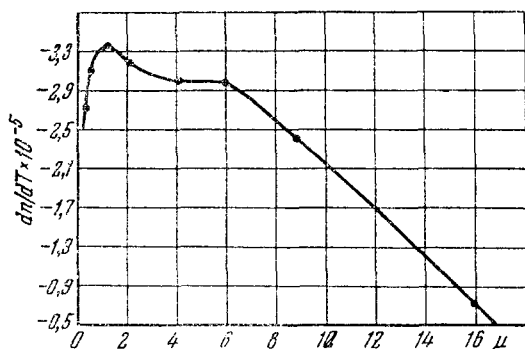


Рис. 38. Зависимость $\frac{dn}{dT}$ град $^{-1}$ от длины волны для NaCl.

выполнения градуировки призмённых приборов расчётными методами и для оценки разрешающей силы, так и при расчёте новых оптических систем. Величины дисперсии $\frac{dn}{d\lambda}$ могут также оказаться весьма полезными при выборе призмы, наилучшим образом соответствующей данной спектральной задаче.

Зависимости температурных коэффициентов показателей преломления $\frac{dn}{dT}$ от длины волны известны только для LiF, NaCl и KCl. Для остальных материалов определены лишь приближённые средние значения $\left(\frac{dn}{dT}\right)_{\text{сред}}$ для инфракрасной области или значения $\frac{dn_D}{dt}$ для D-линии натрия ($\lambda = 0,58932 \mu$).

Таблица X

Стекло Ф-1; $n_D = 1,61290$.

λ в μ	n 20° С	$-\frac{dn}{d\lambda} 10^4 \mu^{-1}$
0,7	1,60586	
0,8	175	345
0,9	1,59881	257
1,0	652	207
1,1	463	174
1,2	303	153
1,3	156	140
1,4	022	133
1,5	1,58890	132
1,6	758	132
1,7	626	132
1,8	495	133
1,9	361	135
2,0	224	136
2,1	088	139
2,2	1,57946	144
2,3	799	150
2,4	646	157
2,5	484	165
2,6	1,57315	

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{сред}} \approx -1 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}.$$

Таблица XI

Кварц кристаллический; $n_D = 1,5442022$

λ в μ	n 20° С	$-\frac{dn}{d\lambda} 10^4 \mu^{-1}$	λ в μ	n 20° С	$-\frac{dn}{d\lambda} 10^4 \mu^{-1}$
0,7	1,540635	300	1,8	1,524145	152
0,8	1,538376	203	2,0	0972	166
0,9	6583	165	2,3	1,515610	193
1,0	5050	143	2,6	1,50986	225
1,2	2340	133	3,0	1,49953	272
1,4	1,529742	133	3,5	1,48451	335
1,6	7047	138	4,0	1,46617	

$$\frac{dn_D}{dt} = -5,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1} \quad (\text{По данным } ^{30}).$$

Таблица XII

LiF; $n_D = 1,3915^{30}$.

λ в μ	n 23,6° C	$-\frac{dn}{d\lambda} 10^4 \mu^{-1}$	$-\frac{dn}{dt} 10^5 \text{град}^{-1}$
1,0	1,38711	82	2,91
1,2	554	77	
1,4	400	78	
1,6	238	84	
1,8	064	90	
2,0	1,37875	98	2,51
2,2	669	107	
2,4	446	116	
2,6	203	125	
2,8	1,36942	135	
3,0	660	146	2,13
3,2	359	156	
3,4	037	166	
3,6	1,35693	178	
3,8	329	189	
4,0	1,34942	201	1,80
4,2	533	212	
4,4	100	224	
4,6	1,33645	236	
4,8	165	248	
5,0	1,32661	260	1,62
5,2	131	273	
5,4	1,31575	285	
5,6	1,30993	298	
5,8	384	311	
6,0	1,29745	324	

(По данным²⁾)

Таблица XIII

CaF₂; $n_D = 1,4338303$.

λ в μ	n 20° C	$-\frac{dn}{d\lambda} 10^4 \mu^{-1}$	$-\frac{dn}{dt} 10^5 \text{град}^{-1}$
1,0	1,428923	63	1,02
1,2	7760	54	
1,4	6742	48	
1,6	5833	45	

Окончание таблицы XIII

λ в μ	n 23,6° C	$-\frac{dn}{d\lambda} 10^4 \mu^{-1}$	$-\frac{dn}{dt} 10^5 \text{град}^{-1}$
1,8	1,424885	47	
2,0	3895	50	
2,3	2294	56	0,97
2,6	0525	62	
3,0	1,41793	70	
3,5	412	81	0,88
4,0	1,40971	93	
4,5	469	105	0,84
5,0	1,39901	118	
6,0	1,38562	146	0,82
7,0	1,36932	178	0,80
8,0	1,34988	212	0,79
9,0	1,32685	250	0,78

$$\frac{dn_D}{dt} = -1 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1}. \quad (\text{По данным } 30 \text{ и } 41.)$$

NaCl; $n_D = 1,544258^{30}$.

Таблица XIV

λ в μ	n 20° C	$-\frac{dn}{d\lambda} 10^4 \mu^{-1}$	$-\frac{dn}{dt} 10^5 \text{град}^{-1}$
1,1786	1,530306	87	3,30
1,7680	1,527374	32	3,25
2,3573	1,525800	23	3,15
2,9466	1,524471	22	3,15
3,5359	1,523109	24	3,15
4,1252	1,521585	27	3,15
5,0092	1,518920	32	3,15
5,8932	1,515952	38	3,15
6,4825	1,513573	42	3,10
7,0718	1,511009	45	3,00
7,6611	1,508268	49	2,80
7,9558	1,506765	51	2,75
8,8398	1,502007	52	2,40
10,0184	1,494701	66	2,2
11,7864	1,481823	81	1,6
12,9650	1,471743	91	1,4
14,1436	1,460572	101	1,2
14,7330	1,454459	111	1,0
15,5223	1,447496	123	0,8
15,9116	1,441108	132	0,7

(По данным 31, 52.)

Таблица XV

KCl; $n_D = 1,490288$.

λ в μ	n 20°C	$-\frac{dn}{d\lambda} 10^4 \mu^{-1}$	$-\frac{dn}{dt} 10^5 \text{град}^{-1}$
3,5359	1,472881	18	3,28
4,7146	1,470956	19	3,20
5,3039	1,469850	20	3,15
5,8939	1,468642	22	3,10
8,2502	1,462568	30	2,92
8,8398	1,460701	33	2,87
10,018	1,45658	38	2,75
11,786	1,44908	46	2,48
12,965	1,44334	51	2,30
14,144	1,43711	57	2,06
15,912	1,42608	66	1,70
17,680	1,41392	76	1,26
20,60	1,3882	95	
22,5	1,369	110	

(По данным 31.)

Таблица XVI

KBr; $n_D = 1,5591$ (20°C).:

λ в μ	n 22°C	$-\frac{dn}{d\lambda} 10^4 \mu^{-1}$	λ в μ	n 22°C	$-\frac{dn}{d\lambda} 10^4 \mu^{-1}$
6,238	1,53523	10	17,40	1,50400	41
6,692	284	14	18,16	670	43
8,662	1,52901	18	19,01	1,49704	46
9,724	689	21	19,91	293	48
11,035	403	24	21,18	1,48664	52
11,862	199	26	21,83	307	54
14,29	1,51495	32	23,86	1,47138	61
14,98	286	34	25,14	1,46322	65

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{сред}} = -4,0 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1} \quad (\text{По данным 33.})$$

Таблица XVII

KRS — 5.

λ в μ	n 27° C	λ в μ	n 27° C
8,0	2,37653	24,0	2,32518
10,0	274	26,0	2,31493
12,0	2,36832	28,0	2,30373
14,0	317	30,0	2,29154
16,0	2,35724	32,0	2,27832
18,0	051	34,0	2,26403
20,0	2,34294	36,0	2,24862
22,0	2,33451	38,0	2,23205

(По данным⁹ для состава 58,3% TlJ, 41,7% TlBr. При изменении состава на 2,5% показатель преломления меняется до $2 \cdot 10^{-3}$.)

Таблица XVIII

CsBr.

λ в μ	n	λ в μ	n
9,724	1,6630	23,92	1,6324
11,035	14	25,16	1,6284
14,29	1,6561	25,97	53
14,98	49	26,60	30
15,48	39	28,33	1,6165
17,40	1,6494	29,15	31
18,16	81	29,81	06
20,57	20	30,69	1,6077
21,79	1,6386	33,11	20
22,76	60	34,48	1,5960

(По данным³⁵.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Touler, W. Guy, J. Scient. Instr. **28**, 105 (1951).
2. L. W. Tilton, E. K. Plyler, J. Res. NBS **47**, 25 (1951).
3. R. A. Oetjen, Chao-Lan Kao, H. M. Randall, Rev. Sci. Instr. **13**, 515 (1942).
4. A. R. Downie, M. C. Magoon, T. Purcell, B. Crawford, JOSA **43**, 941 (1953).
5. R. Mecke, F. Oswald, Zeits. f. Physik **130**, 445 (1951).
6. Н. Г. Ярославский, Естник ЛГУ, № 3, 55 (1950), ЖФХ **24**, 68 (1950).
7. E. K. Plyler, C. W. Peters, J. Res. NBS **45**, 462 (1950).
8. C. J. Humphreys, H. J. Kostkowski, J. Res. NBS **49**, 73 (1952).

9. G. Hettner, G. Leisegang, *Optik* **3**, 305 (1948). L. W. Tilton, E. K. Plyler, R. E. Stephens, *J. Res. NBS* **43**, 81 (1949).
 10. E. K. Plyler, N. Acquista, *J. Res. NBS* **49**, 61 (1952).
 11. N. Acquista, E. K. Plyler, *JOSA* **43**, 977 (1953).
 12. E. K. Plyler, *J. Res. NBS* **41**, 125 (1948).
 13. P. Torkington, *JOSA* **40**, 481 (1950).
 14. A. E. Martin, *JOSA* **41**, 56 (1951).
 15. D. S. McKinney, R. A. Friedel, *JOSA* **38**, 222 (1948).
 16. W. L. Ross, D. E. Little, *JOSA* **41**, 1006 (1951).
 17. Р. Сойер, Экспериментальная спектроскопия, ИЛ, М., 1953.
 18. W. Guy, J. H. Towler, *J. Scient. Instr.* **28**, 103 (1951).
 19. W. Guy, J. H. Towler, *J. Scient. Instr.* **28**, 321 (1951).
 20. S. Brodersen, *JOSA* **43**, 877 (1953).
 21. R. B. Barnes, R. S. McDonald, Van Z. Williams, *J. Appl. Phys.* **16**, 77 (1945).
 22. R. B. Barnes, R. S. McDonald, Van Z. Williams, *J. Appl. Phys.* **17**, 532 (1946).
 23. В. Ц. Вильямс, УФН **37**, вып. 2, 183 (1949).
 24. P. C. Cross, E. R. Nixon, *JOSA* **34**, 517 (1944).
 25. W. F. Meggers, C. W. Peters, *Bur. Stand. Bull.* **14**, 698 (1918).
 26. J. Koch, *Nova Acta Soc. Upsala* (4), **2**, 5 (1969).
 27. L. Lorentz, *Wied. Ann.* **11**, 70 (1880).
 28. A. H. Pfund, *Phys. Rev.* **36**, 71 (1930); *JOSA* **24**, 143 (1934); *JOSA* **23**, 375 (1933); R. R. Brattain, R. S. Rasmussen, A. H. Gravatt, *J. Appl. Phys.* **14**, 418 (1943).
 29. J. U. White, *JOSA* **37**, 713 (1947).
 30. W. Brügel, *Physik und Technik der Ultrarotstrahlung*, C. R. Vincentz Verlag, Hannover, 1951.
 31. М. А. Юрьев, А. Е. Фомин, *Опт.-мех. промышл.*, № 8 (112), 4 (1940).
 32. J. H. Towler, W. Guy, *J. Scient. Instr.* **23**, 105 (1951).
 33. R. E. Stephens, E. K. Plyler, W. S. Rodney, R. J. Spindler, *JOSA* **43**, 110 (1953).
 34. E. K. Plyler, J. J. Ball, *JOSA* **42**, 266 (1952); B. H. Billings, M. A. Pittman, *JOSA* **39**, 978 (1949).
 35. W. S. Rodney, R. J. Spindler, *JOSA* **43**, 431 (1953); W. S. Rodney, R. J. Spindler, *J. Res. NBS* **51**, 123 (1953).
 36. N. Acquista, E. K. Plyler, *J. Res. NBS* **49**, 13 (1952).
 37. E. S. Imes, *Astrophys. J.* **50**, 251 (1919).
 38. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949.
 39. L. Corrin, B. J. Fax, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.* **21**, 1170 (1953).
 40. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ, Гостехиздат, 1951.
 41. К. Шефер, Ф. Матосси, Инфракрасные спектры, ОНТИ, 1935.
-