

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс
«Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии»

Исследовательская школа «Лазерная физика»

Основная профессиональная образовательная программа аспирантуры
01.04.21 Лазерная физика

Название дисциплины Фурье-спектроскопия

Егоров А.С.

ИНФРАКРАСНАЯ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Электронное учебно-методическое пособие

Мероприятие 3.1: Развитие системы поддержки ведущих научно-педагогических коллективов, молодых ученых, преподавателей и специалистов

Нижегород
2012

ИНФРАКРАСНАЯ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Егоров А.С. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 40 с.

Аннотация. Цель работы – познакомить обучающегося с принципами Фурье-спектроскопии и методикой работы на ИК Фурье-спектрометре «Varian 660-IR». В учебно-методическом пособии излагаются принципы работы интерферометра Майкельсона как модулятора света, являющегося основой оптической схемы Фурье-спектрометра. Рассматриваются вопросы, связанные с Фурье-анализом интерферограмм для получения спектра, с математической фильтрацией сигнала, со спектральным разрешением. Изложены основные преимущества Фурье-спектроскопии в ИК-области перед методом спектроскопии с пространственной фильтрацией. В пособии приводится схема с описанием Фурье-спектрометра «Varian 660-IR». Объясняется методика получения спектров пропускания некоторых оптических элементов лазерных ИК систем, а также паров жидкостей на примере этанола и бензина. Пособие содержит экспериментальные задания и вопросы для собеседования.

Электронное учебно-методическое пособие предназначено для аспирантов ННГУ, обучающихся по основной профессиональной образовательной программе аспирантуры 01.04.21 Лазерная физика, изучающих курс Фурье-спектроскопия, из раздела ОД.А.04 Дисциплины по выбору аспиранта.

Оглавление:

Введение.....	4
1. Принцип работы спектральных приборов.....	5
2. Интерферометр.....	7
3. Интерферометр Майкельсона.....	8
4. Интерферометр Майкельсона, как модулятор света.....	10
5. Основное уравнение Фурье-спектроскопии.....	11
6. Вычисление спектров.....	13
7. Аподизация – математическая фильтрация.....	14
8. Разрешение интерферометра.....	21
9. Преимущества Фурье спектроскопии в ИК диапазоне перед дисперсионным методом спектроскопии.....	24
10. Фурье-спектрометр Varian 660 – IR.....	26
11. Измерение спектров пропускания оптических элементов ИК лазеров.....	29
12. Измерение спектров пропускания паров растворителей.....	32
13. Измерение спектров пропускания молекулярных газов.....	36
14. Экспериментальные задания.....	38
15. Контрольные вопросы.....	39
16. Список литературы.....	40

Введение

Средний ИК-диапазон (2-10 мкм) часто называется диапазоном «отпечатков пальцев молекул» из-за наличия в нем большого количества колебательно – вращательных переходов различных молекул, встречающихся в атмосфере, тканях человеческого тела и т.д. По этой причине спектральный анализ излучения в среднем ИК-диапазоне является широко востребованными в различных научных, производственных, медицинских и военных приложениях [1].

Полная энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной: $E_{пол} = E_e + E_v + E_r$. Электронная энергия по порядку величины такая же как и в атоме. Ей соответствуют частоты $\omega_e \sim 10^{14} \div 10^{15}$ Гц. Колебательная энергия определяет периодические изменения межъядерного расстояния. ΔE_v - десятые и сотые доли эВ. Соответствующие частоты $\omega_v \sim 10^{12} \div 10^{14}$ Гц. Вращательная энергия характеризует вращательное движение молекулы. ΔE_r – тысячные и десятитысячные доли эВ. Частоты $\omega_r \sim 10^{11} \div 10^{12}$ Гц.

В пособии рассматриваются вопросы, связанные с принципом работы Фурье-спектрометра на основе двухлучевого интерферометра Майкельсона. В основе метода Фурье спектроскопии лежит то, что излучению каждой длины волны λ_i соответствует определённая интерференционная кривая. Она получается при изменении разности хода вследствие перемещения одного из зеркал интерферометра. Период этой функции зависит только от длины волны λ_i : $T_i \sim 1/\lambda_i$. Каждому спектральному элементу $\delta\lambda_i$ излучения с λ_i источника соответствует своя косинусоидальная функция с определённой амплитудой. Для источника излучения со множеством длин волн интерферограмма представляет собой сумму кривых, соответствующих каждой из содержащихся в спектре источника длин волн. Фурье анализ электрического сигнала преобразует интерферограмму в спектр, т.е. представляет сигнал как функцию длины волны.

Любую периодическую функцию $F(t)$ (да и не только периодическую) можно представить в виде суперпозиции монохроматических волн с разными частотами ω_n и амплитудами C_n согласно теореме Фурье

$$F(t) = \sum_{n=1}^N C_n \cos(\omega_n t - \varphi_n).$$

Кроме того, по этой же теореме, если известны амплитуды монохроматических колебаний с частотами ω_n , то среднее значение функции находится по формуле

$$\langle F(t) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N C_n^2$$

(неопределены только фазы, поэтому берётся средняя величина).

Если функция не периодична, то она представляется в виде интеграла Фурье по монохроматическим волнам – спектральное разложение:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega) e^{i\omega t} d\omega.$$

Значение функции $E(\omega)$ называют Фурье-компонентами и выражают через $E(t)$ следующим образом:

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt$$

Следует учитывать, что при $t > 0$ излучающий осциллятор покоится, колебаний нет и подынтегральная функция тождественно равна нулю.

Интенсивность света $I = E(t) \cdot E^*(t)$ или $I = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} E^2$, где Δt – время усреднения

(измерения), характеризующее инерционность прибора много меньше периода колебаний $\Delta t \gg T$.

1. Принцип работы спектральных приборов

Разложение излучения сложного состава осуществляется двумя методами. Первый метод - пространственное разделение спектра, или селективная фильтрация, второй — селективная модуляция. Несмотря на принципиальное различие обоих методов, можно представить работу спектрального прибора следующим образом.

Пусть имеется исследуемое спектральное распределение (рис. 1, а), описываемое функцией $f_u(\lambda)$. Спектральный прибор, разлагающий и регистрирующий это распределение, можно характеризовать некоторой функцией $f_a(\lambda - \lambda_i)$, которая описывает способность спектрального прибора выделять узкие участки спектра с шириной $\delta\lambda$ (рис. 1, б) и называется аппаратной функцией или функцией пропускания спектрального прибора. Из понятия аппаратной функции ясно, что чем меньше ее ширина, тем точнее будет измерена спектральная линия или полоса и тем более тонкая структура спектра может быть исследована.

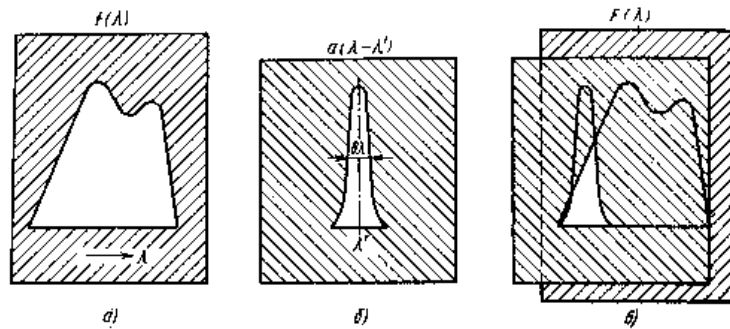


Рис. 1. Иллюстрация принципа работы спектрального прибора

Наблюдаемое распределение энергии излучения источника $F(\lambda)$ будет описываться некоторой функцией

$$F(\lambda) = \int_0^{\infty} f_u(\lambda_i) f_a(\lambda - \lambda_i) d\lambda_i. \quad (1)$$

Процесс измерения спектров сводится к следующему. Исследуемое излучение со спектральным распределением $F(\lambda)$ направляется на спектральный селективный фильтр или спектральный селективный модулятор.

В первом случае селективный фильтр выделяет интервал $\delta\lambda$ в окрестности каждой λ_i и перестраивается во времени по закону $\lambda_i(t)$. Это называется сканированием спектра. На приемник приходят спектральные компоненты $(\delta\lambda)$. Электрический сигнал регистрирующего устройства дает функцию $F(t)$ или $F(\lambda)$, т.е. наблюдаемый спектр (рис. 1, в).

Во втором случае, т.е. в случае со спектральной селективной модуляцией на фотоприемник одновременно приходит излучение на многих длинах волн λ_i . Это излучение модулируется разными частотами f_i (для каждой λ_i своя $f_{\text{модул}}$). На фотоприемнике потоки Φ_i складываются и образуют сложный электрический сигнал. Спектр электрического сигнала несет информацию о спектре исследуемого излучения. Спектр источника получается при Фурье-преобразовании регистрируемого сигнала [2].

2. Интерферометр

Примером прибора, в котором разложение сложного спектрального состава происходит методом частотной селективной модуляции, является Фурье-спектрометр. В основе метода Фурье-спектроскопии лежит то, что излучению каждой длины волны соответствует определенная интерференционная кривая, получаемая с помощью интерферометра при изменении в нем разности хода, например, перемещением подвижного зеркала в интерферометре Майкельсона.

Основной принцип работы всех интерферометров можно суммировать следующим образом (рис. 2). Падающая световая волна интенсивности I_0 делится на две или более парциальных волн с амплитудами A_k , которые проходят различные оптические пути с длинами $s_k = nx_k$ (n - показатель преломления) и потом снова перекрываются на выходе интерферометра. Поскольку все парциальные волны выходят из одного и того же источника, они когерентны, пока максимальная разность хода не превысит длину когерентности. Результирующая амплитуда прошедшей волны, которая является суперпозицией всех парциальных волн, зависит от амплитуд A_k , и фаз $\varphi_k = \varphi_0 + 2\pi s_k/\lambda$ этих волн. Суммарная амплитуда существенно зависит от длины волны λ .

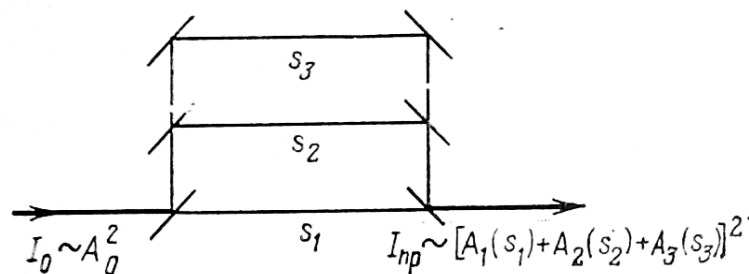


Рис. 2. Схематическая иллюстрация принципа действия всех интерферометров

Максимальная интенсивность прошедшей волны достигается в том случае, когда осуществляется усиливающая интерференция всех парциальных волн. Это дает условие для оптической разности хода $\Delta s_{ik} = s_i - s_k$:

$$\Delta s_{ik} = m\lambda \quad (m = 1, 2, 3 \dots). \quad (2)$$

Интенсивность прошедшей волны $I_{пр}$ пропорциональна квадрату результирующей амплитуды:

$$I_{пр} \sim \left| \sum_k A_k \right|^2 \quad (3)$$

Примером прибора, в котором интерферируют только два парциальных пучка, является интерферометр Майкельсона.

Условие (2) для максимума пропускания интерферометра справедливо не только для одной длины волны λ , но и для всех λ_m , для которых

$$\lambda_m = \Delta s/m \quad (m = 1, 2, 3 \dots). \quad (4)$$

Интервал длин волн

$$\delta\lambda = \Delta s/m - \Delta s/(m + 1) = \Delta s/(m^2 + m) \quad (5)$$

называется областью дисперсии интерферометра. Выражая ее как $\nu = c/\lambda$, условие (2) дает $\Delta s = mc/\nu$, и в единицах частоты область дисперсии

$$\delta\nu = c/\Delta s \quad (6)$$

становится не зависящей от порядка m .

Интерферометр позволяет определить длину волны λ с точностью до $m\delta\lambda$, поскольку $\lambda = \lambda_0 + m\delta\lambda$ – все волны с такими длинами имеют одинаковое пропускание [3].

3. Интерферометр Майкельсона

В интерферометре Майкельсона (рис. 3) световой пучок делится светоделительной пластинкой P_1 на два пучка, которые после прохождения оптических путей Z_1 и Z_2 возвращаются на светоделитель и смешиваются.

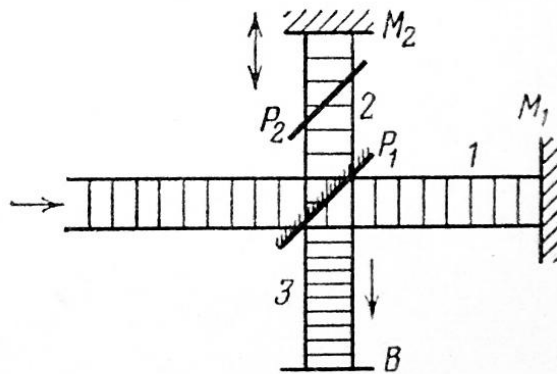


Рис. 3. Двухлучевая интерференция в интерферометре Майкельсона

Если свет в светоделительной пластинке $P_1(R, T)$ не поглощается, то $R+T=1$, где R и T – коэффициент отражения и коэффициент пропускания соответственно. Компенсирующая пластинка P_2 служит для компенсации дисперсии для пучка 1 в делительной пластинке P_1 . Разность фаз между двумя волнами в плоскости В:

$$\Delta\varphi_B = \frac{2\pi}{\lambda} 2(P_1M_1 - P_1M_2) + \delta\varphi, \quad (7)$$

где $\Delta\varphi$ – дополнительная разность фаз, которая может возникнуть при отражении.

Если зеркало M_2 смещать на величину Δy , то оптическая разность хода будет изменяться:

$$\Delta s = 2n\Delta y, \quad (8)$$

где n – показатель преломления среды между пластиной P_1 и зеркалом M_2 . Разность фаз изменится на

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s. \quad (9)$$

На рис. 4 представлена зависимость интенсивности $I_{\text{пр}}$ в плоскости B от δ для случая падающей плоской монохроматической волны.

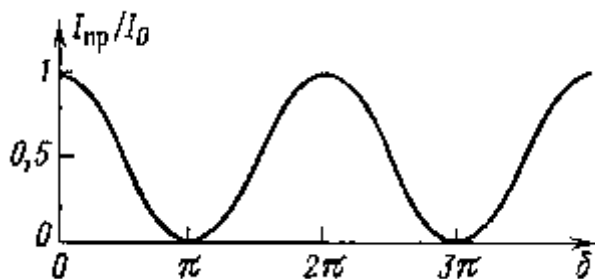


Рис. 4. Пропускание интерферометра Майкельсона в зависимости от разности фаз двух парциальных пучков при $T = R = 0.5$

В максимуме при $\delta = 2m\pi$ ($m = 0, 1, 2, \dots$) интенсивность прошедшего света $I_{\text{пр}}$ становится равной интенсивности падающего света I_0 . Это означает, что пропускание интерферометра $T_u = 1$ при $\delta = 2m\pi$. В минимуме при $\delta = (2m + 1)\pi$ интенсивность прошедшего света $I_{\text{пр}}$ равна нулю. Падающая плоская волна отражается назад в источник.

Отсюда следует, что интерферометр Майкельсона может служить или фильтром, пропускание которого зависит от длины волны, или селективным по длинам волн отражателем света.

В случае расходящегося падающего излучения разность между двумя волнами зависит от угла падения (рис. 5). В плоскости B возникает интерференционная картина, состоящая из колец, concentричных с осью симметрии системы. Смещение зеркала M_2 приводит к изменению диаметра колец. Интенсивность $I(\theta, \Delta s)$ в пределах малой апертуры еще следует приблизительно за ходом функции $I(\Delta s)$ на рис. 4. В случае параллельного падающего пучка света, но

слегка наклоненных зеркал M_1 или M_2 интерференционная картина состоит из параллельных полос, которые сдвигаются в перпендикулярном к полосам направлении при изменении Δs [3].

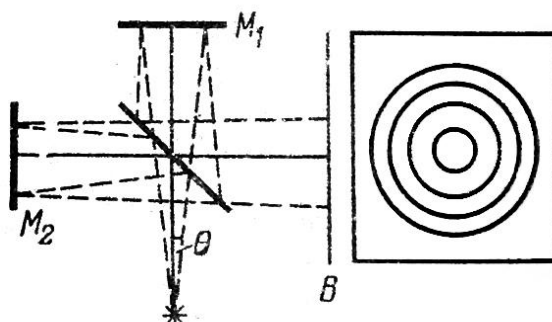


Рис. 5. Картина колец, образующихся в интерферометре Майкельсона при расходящемся падающем излучении.

4. Интерферометр Майкельсона, как модулятор света

Интерферометр Майкельсона можно использовать для абсолютных измерений длин волн. Для этого нужно посчитать число N максимумов в плоскости В при смещении зеркала M_2 на известное расстояние Δy . Тогда длина волны

$$\lambda = 2n\Delta y/N. \quad (10)$$

Если зеркало M_2 смещать на $\frac{1}{4}\lambda_i$, то изменение разности хода будет равно $\frac{1}{2}\lambda_i$ и вместо максимума будет наблюдаться минимум интенсивности для этой длины волны λ_i .

Таким образом, интерферометр Майкельсона представляет собой модулятор излучения для данной длины волны. Так как $\Delta y = v\Delta t$ (v – скорость движения зеркала M_2), то изменение фазы записывается:

$$\Delta\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} \Delta s = \frac{2\pi}{\lambda_i} 2\Delta y = 2\omega_i \frac{v}{c} \Delta t = \Omega_i t, \quad (11)$$

Где ω_i – частота сдвига, Ω_i – частота модуляции интенсивности излучения с длиной волны λ_i или частотой ω_i .

Следовательно, частота модуляции Ω_i обратно пропорциональна соответствующей длине волны λ_i (или $\Omega_i = 2\omega_i v/c$). Это означает, что интерферометр Майкельсона с равномерно движущимся зеркалом можно рассматривать как прибор, преобразующий высокую частоту ω ($10^{14} - 10^{15}$ Гц) в легко доступный звуковой диапазон $(v/c)\omega$. Это свойство используется в Фурье-спектроскопии для измерения спектральных линий в инфракрасной области.

Для разности хода $\Delta s=0$ колебания с модуляционными частотами для всех длин волн λ_i находятся в фазе, и образуется наиболее интенсивная полоса интерференции – положение нулевого порядка интерференции. Каждой длине волны соответствует своя несущая модуляционная частота Ω_i с определенной амплитудой.

Приемник с постоянной времени $\tau_{np} \gg \omega_i^{-1}$ не реагирует на быстрые осцилляции поля, а дает сигнал, пропорциональный сумме интенсивностей I_i :

$$\bar{I} = \sum_i \left(\frac{\bar{I}_{0i}}{2} \right) (1 + \cos \Omega_i t), \quad (12)$$

где звуковые частоты Ω_i определяются частотами компонент ω_i и скоростью движения зеркала. Измерение этих частот Ω_i позволяет реконструировать спектральные компоненты падающей волны с частотами ω_i [3].

5. Основное уравнение Фурье-спектроскопии

Пусть на светоделитель падает излучение с амплитудой:

$$E(Z, \tilde{\nu}) = E_0(\tilde{\nu}) e^{i(\omega t - 2\pi Z \tilde{\nu})}, \quad (13)$$

где $\tilde{\nu}$ - волновое число. В интерферометре Майкельсона пучок падающего излучения делится светоделителем на два пучка, которые после прохождения оптических путей Z_1 и Z_2 возвращаются на светоделитель и смешиваются. Каждый из пучков один раз отражается и один раз проходит через светоделитель. Если R — коэффициент отражения, а T — коэффициент пропускания светоделителя, то амплитуду, полученную в результате смешивания пучков, можно представить в виде:

$$E(Z_1, Z_2, \tilde{\nu}) = \sqrt{RT} E_0(\tilde{\nu}) \left[e^{i(\omega t - 2\pi Z_1 \tilde{\nu})} + e^{i(\omega t - 2\pi Z_2 \tilde{\nu})} \right]. \quad (14)$$

Тогда выражение для интенсивности записывается в виде:

$$I(Z_1, Z_2, \tilde{\nu}) = E(Z_1, Z_2, \tilde{\nu}) \cdot E^*(Z_1, Z_2, \tilde{\nu}) = 2E_0^2(\tilde{\nu}) RT \left[1 + \cos(2\pi(Z_1 - Z_2)\tilde{\nu}) \right]. \quad (15)$$

Суммарная интенсивность для любой разности хода $\Delta Z = Z_1 - Z_2$, регистрируемая детектором, равна:

$$I(\Delta Z) = \int_0^{\infty} I(\Delta Z, \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 2RT \left[\int_0^{\infty} E_0^2(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} + \int_0^{\infty} E_0^2(\tilde{\nu}) \cos(2\pi \tilde{\nu} \Delta Z) d\tilde{\nu} \right]. \quad (16)$$

При оптической разности хода $\Delta Z=0$:

$$\frac{I_0}{2} = 2RT \int_0^{\infty} E_0^2(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \quad (17)$$

Подставляя (17) в (16), находим выражение для интерферограммы (формы интерференционной картинке в плоскости В рис. 3), получаемой в приборе:

$$\left[I(\Delta Z) - \frac{1}{2} I(0) \right] = 2RT \int_0^{\infty} E_0^2(\tilde{\nu}) \cos(2\pi \tilde{\nu} \Delta Z) d\tilde{\nu}. \quad (18)$$

Применяя косинусное Фурье-преобразование, находим спектр:

$$I(\tilde{\nu}) \sim E_0^2(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\pi RT} \int_0^{\infty} \left[I(\Delta Z) - \frac{1}{2} I(0) \right] \cos(2\pi \tilde{\nu} \Delta Z) d\Delta Z. \quad (19)$$

Это основное уравнение Фурье-спектроскопии. Оно утверждает, что если измерена полная интенсивность, как функция оптической разности хода, то после косинусного Фурье-преобразования этой функции можно получить спектр $I(\tilde{\nu})$ падающего излучения [4].

В качестве примера на рис. 6 приведены интерферограммы и соответствующие им спектры для одночастотного сигнала, сигнала содержащего две частоты с разными амплитудами и широкополосного источника [5].

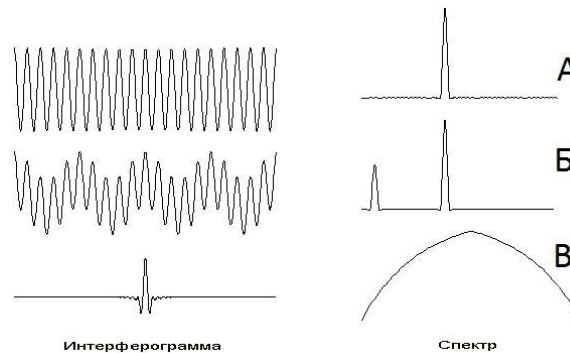


Рис. 6. Интерферограммы и соответствующие спектры монохроматического сигнала (А), сигнала, содержащего две частоты с разными амплитудами (Б) и широкополосного сигнала (В).

6. Вычисление спектров

Общий путь получения спектра на интерферометре заключается в следующем:

1. Измеряется зависимость $I(\Delta Z)$ путем регистрации сигнала как функции изменения оптической разности хода в интерферометре ($\Delta Z=2\Delta y$, Δy – величина перемещения подвижного элемента интерферометра).
2. Экспериментальное определение значения интерферограммы в точке нулевой разности хода $I(0)$.
3. Подстановка выражения $I(\Delta Z) - \frac{1}{2}I(0)$ в уравнение (19) и вычисление интеграла для определенного $\tilde{\nu}$.
4. Интегрирование уравнения (19) для каждого волнового числа $\tilde{\nu}$.
5. В результате получаем спектр $I(\tilde{\nu})$.

Интерферограмма представляет собой колебания сигнала относительно величины $\frac{1}{2}I(0)$.

Для примера допустим, что с помощью интерферометра Майкельсона получена интерферограмма $I(\Delta Z) - \frac{1}{2}I(0)$ излучения ртутной лампы в области $10\text{см}^{-1} < \tilde{\nu} <$

100см^{-1} . Предположим, что интерферограмма имеет вид: $\frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta Z}{\Delta Z_0}\right)^2}$ (интенсивность

экспоненциально спадает с ростом волнового числа), где ΔZ – относительная разность хода между лучами в плечах интерферометра Майкельсона.

Для вычисления спектра возьмем основной интеграл Фурье-спектроскопии (19) и подставим в него выражение интерферограммы:

$$I(\tilde{\nu}) \sim E_0^2(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\pi RT} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{1 + (\Delta Z / \Delta Z_0)^2} \right] \cos(\Delta Z_0 2\pi \tilde{\nu} \frac{\Delta Z}{\Delta Z_0}) d\left(\frac{\Delta Z}{\Delta Z_0}\right). \quad (20)$$

После интегрирования получаем спектр:

$$I(\tilde{\nu}) = (\text{const})' e^{(-2\pi \tilde{\nu} \Delta Z_0)}. \quad (21)$$

Вид интерферограммы представлен на рис. 7, а спектра – на рис. 8. Интерферограмма – функция Лоренца, симметричная относительно $\Delta Z=0$, а спектр – экспоненциально спадающая с ростом волнового числа функция [4].

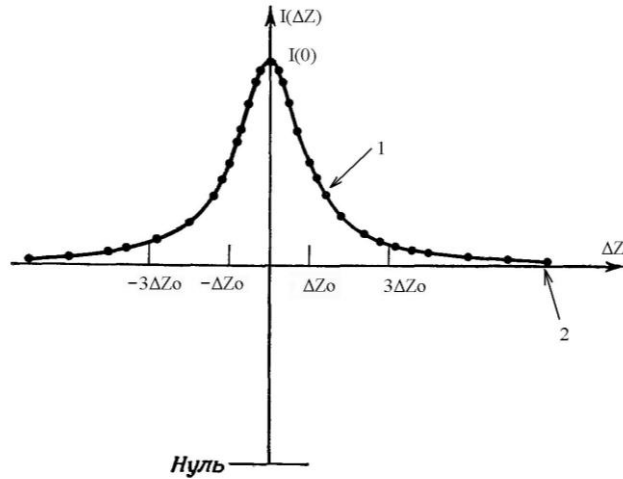


Рис. 7. Интерферограмма источника.

$$1 - I(\Delta Z) - 1/2I(0) = 1/(1 + (\Delta Z / \Delta Z_0)^2), \quad 2 - I(\infty) = 1/2I(0).$$

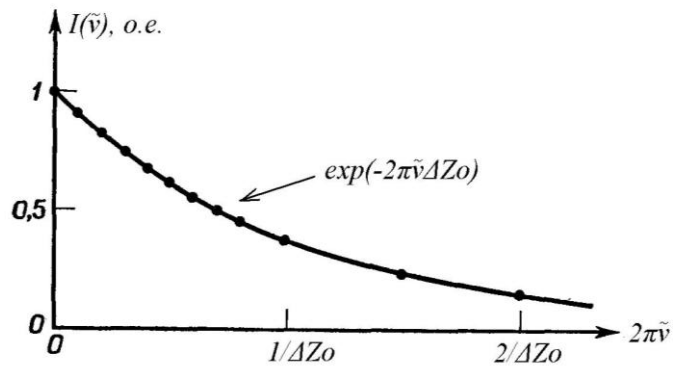


Рис. 8. Нормированный спектр источника.

7. Аподизация – математическая фильтрация

Так как основной интеграл Фурье-преобразования (19) имеет бесконечные пределы интегрирования, а на практике оптическая разность хода изменяется в определенных конечных пределах, то, прежде чем применять этот интеграл, необходимо его несколько видоизменить. Математическая процедура, связанная с преобразованием основного интеграла, называется «аподизацией». Интерферограмма обычно умножается на функцию аподизации (или весовую функцию) для того, чтобы сгладить ложные боковые максимумы, которые появляются в полученном спектре в результате замены бесконечных пределов на конечные пределы изменения оптической разности хода.

Запишем выражение (19) как

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[I(\Delta Z) - \frac{1}{2} I(0) \right] e^{-i2\pi \tilde{\nu} \Delta Z} d\Delta Z, \quad (22)$$

а его Фурье-преобразование

$$I(\Delta Z) - \frac{1}{2} I(0) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) e^{-i2\pi \tilde{\nu} \Delta Z} d\tilde{\nu}, \quad (23)$$

где $\tilde{\nu}$ - волновое число, а ΔZ – оптическая разность хода. Для более общего описания оптических систем переходят от косинусного Фурье-преобразования к комплексному. Иногда оптические элементы плеч интерферометров неидентичны, например когда коэффициент отражения неподвижного зеркала отличен от коэффициента отражения подвижного зеркала и т.д. В подобных случаях необходимо применять комплексное Фурье-преобразование.

Когда источник монохроматичен с волновым числом $\tilde{\nu}_1$, то его спектр

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2} \left[\Delta Z'(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1) + \Delta Z'(\tilde{\nu} + \tilde{\nu}_1) \right], \quad (24)$$

где $\Delta Z'(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1)$ – функция Дирака (дельта-функция). Две дельта-функции использованы, чтобы удовлетворить закону сохранения энергии при переходе от интерферограммы к спектру. Подставив $I(\tilde{\nu})$ в уравнение (23), получим

$$I(\Delta Z) - \frac{1}{2} I(0) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} [\Delta Z'(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1) + \Delta Z'(\tilde{\nu} + \tilde{\nu}_1)] e^{i2\pi \tilde{\nu} \Delta Z} d\tilde{\nu}. \quad (25)$$

Используя определение дельта-функции Дирака, имеем для монохроматического источника

$$I(\Delta Z) - \frac{1}{2} I(0) = 2 \cos(2\pi \tilde{\nu}_1 \Delta Z). \quad (26)$$

На рис. 9 представлена интерферограмма $\cos(2\pi \tilde{\nu}_1 \Delta Z)$, а на рис. 10 – спектр функций Дирака. Монохроматическая линия в спектре дает интерферограмму – косинусоиду.

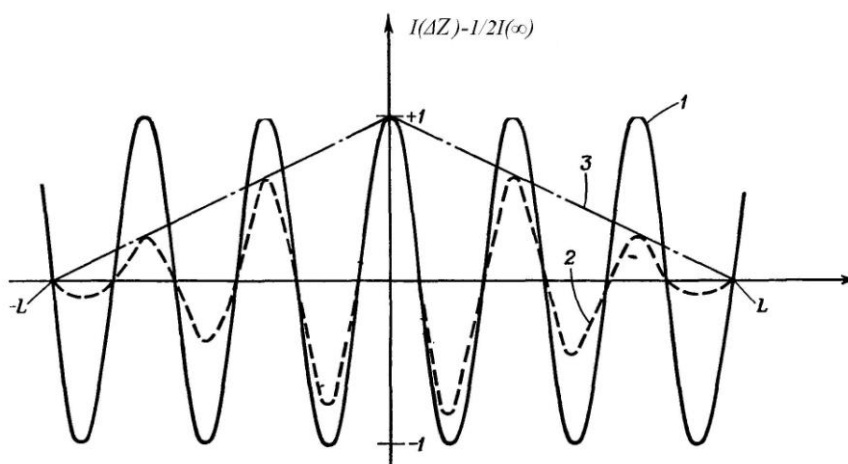


Рис. 9. Интерферограмма монохроматического источника.

1 – без применения аподизации; 2 – после применения треугольной функции аподизации;
3 – треугольная функция аподизации.

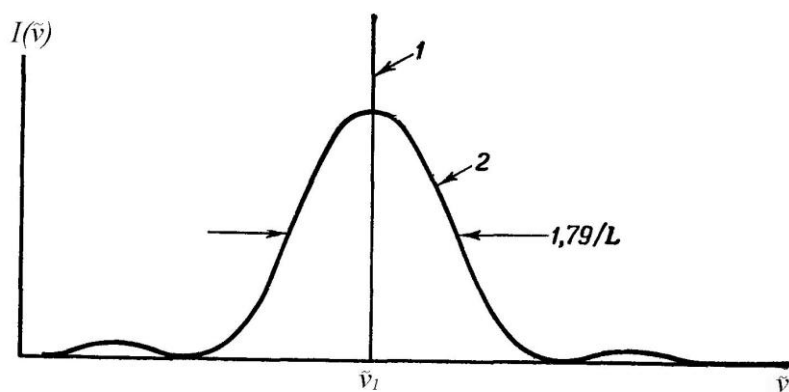


Рис. 10. 1- спектр монохроматического источника, зарегистрированный при значении L , стремящемся к бесконечности; 2 - спектр того же источника, зарегистрированный при конечном значении L , после применения треугольной функции аподизации.

Интерферограмма не может быть зарегистрирована при бесконечно большом изменении оптической разности хода, а лишь при конечных пределах от $\Delta Z = -L$ до $\Delta Z = +L$. Рассмотрим, как это ограничение влияет на спектр.

Подставим выражение для интерферограммы монохроматического источника $2 \cos(2\pi \tilde{\nu}_1 \Delta Z)$ в уравнение (22). Используя формулу Эйлера, тригонометрические тождества, а также принимая во внимание, что интеграл нечетной функции равен нулю, получаем

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-L}^L \left[\cos(2\pi(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu})\Delta Z) + \cos(2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})\Delta Z) \right] d\Delta Z. \quad (27)$$

Выполнив интегрирование, находим, что

$$I(\tilde{\nu}) = 2L \left[\frac{\sin(2\pi(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu})\Delta Z)}{2\pi(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu})\Delta Z} + \frac{\sin(2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})\Delta Z)}{2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})\Delta Z} \right]. \quad (28)$$

Для того чтобы представить себе спектральную кривую монохроматического источника, полученную при обработке укороченной интерферограммы, необходимо рассмотреть порядки величин членов в уравнении (28). Покажем, что первый член значительно меньше второго.

Переходя к оценкам, определим, какое предельно большое значение может иметь первый член. Положим наименьшее значение волнового числа $\tilde{\nu}$ равным нулю. В случае длинноволновой инфракрасной спектроскопии для источника с длиной волны 2 мм $\tilde{\nu}_1 = 5 \text{ см}^{-1}$. Предположим, требуется умеренное разрешение, для чего вполне достаточно достичь оптической разности хода в 5 см.

В этих условиях имеем $2\pi(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu})L \approx 150$. Аналогично в более коротковолновой инфракрасной области при среднем разрешении для $\tilde{\nu}_1 = 400 \text{ см}^{-1}$ и $L = 0,5 \text{ см}$ имеем $2\pi(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu})L \approx 125$. Числитель не может быть больше единицы, поэтому первый член уравнения (28) оказывается меньше 0,01. Второй член уравнения (28) достигает наибольшего значения при $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_1$; итак, первым членом мы пренебрегаем. Поэтому спектр монохроматического источника, полученный по интерферограмме, зарегистрированной в конечных пределах изменения оптической разности хода, можно представить в виде

$$I(\tilde{\nu}) \approx \frac{2L(\sin z)}{z} \equiv 2L \text{ sinc } z, \quad (29)$$

где $z \equiv 2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})L$.

Часто выражение $2L \text{ sinc } z$ принимают в качестве аппаратной функции.

На рис. 11 показан участок спектра монохроматического источника с учетом конечной максимальной разности хода L , т.е. это $\text{sinc } z$. Функция $\text{sinc } z$ является приближением, которым описывается спектр монохроматического источника. Побочные экстремумы опускаются на 22% ниже нулевого уровня, а это слишком много. Мы можем допустить, что главный максимум конечной ширины является приближением бесконечно узкой полосы, однако вторичные экстремумы у «подножия» полосы проявляются как ложные источники излучения с близкими к основной длинами волн. Для уменьшения этой ошибки мы снижаем величину этих вторичных экстремумов, применяя аподизацию.

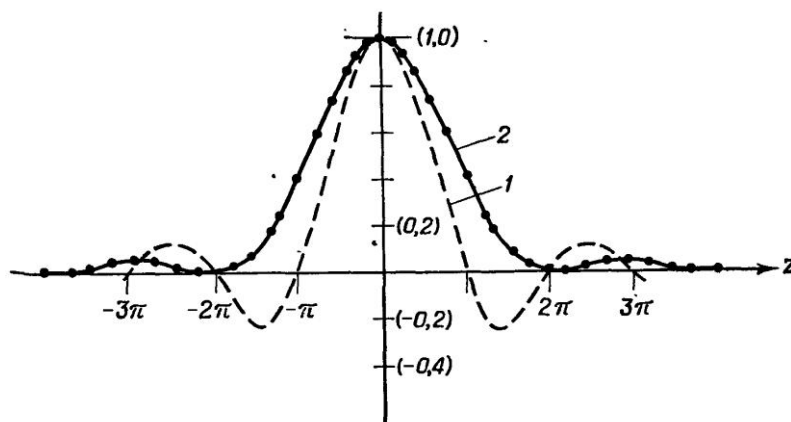


Рис. 11. Графики функций: 1 – $\text{sinc } z = (\sin z)/z$; 2 – $\text{sinc}^2(z/2)$.

Предположим, аподизация выполнена с помощью треугольной функции $A = (1 - |\delta|/L)$, тогда имеем

$$I(\tilde{\nu}) = 2 \int_{-L}^L \left(1 - \frac{|\Delta Z|}{L}\right) \cos(2\pi \tilde{\nu}_1 \Delta Z) e^{-i2\pi \tilde{\nu} \Delta Z} d\Delta Z. \quad (30)$$

Используя формулу Эйлера, тригонометрические тождества, принимая во внимание, что интеграл нечетной функции равен нулю, а также отбрасывая член с $\cos[2\pi(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu})\Delta Z]$, потому что он дает малое значение интеграла, получаем

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-L}^L \left(1 - \frac{|\Delta Z|}{L}\right) \cos(2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})\Delta Z) d\Delta Z = \frac{2 \left[1 - \cos(2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})L)\right]}{\left[2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})\right]^2 L}. \quad (31)$$

Используя тригонометрическое тождество, получаем

$$I(\tilde{\nu}) = L \operatorname{sinc}^2\left(\frac{z}{2}\right), \quad (32)$$

где $z \equiv 2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})L$. В результате побочные максимумы снижаются, как это показано на рис. 11. Следует отдельно отметить некоторые особенности. Вторичные максимумы уменьшались в четыре раза. Отрицательных экстремумов уже нет. Ширина полосы несколько увеличилась, но незначительно. Таким образом, можно видоизменить интерферограмму монохроматического источника умножением ее на функцию аподизации $1 - (|\delta|/L)$, и получить спектр, который является удовлетворительным приближением к истинному спектру монохроматического источника. Постоянные множители сокращаются в измерениях пропускания и отражения при вычислении их отношения.

Здесь рассмотрена только треугольная аподизация. Однако для аподизации используются также косинус, трапеция, гауссова функция и т. д. Можно сделать некоторые замечания, касающиеся треугольной функции аподизации (см. рис. 9 и рис. 10).

1. Взяв функцию аподизации максимальной в точке $\Delta Z = 0$ и приравняв нулю значение функции в точке $\Delta Z = L$, мы тем самым отдаем предпочтение малым ΔZ по сравнению с большими, т. е. отдаем предпочтение высоким значениям отношения сигнала к шуму в интерферограмме в большинстве практических ситуаций.

2. Для общей теории аподизации нет проблем и в случае немонохроматического источника. Каждая дельта-функция Дирака $\Delta Z'(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1)$ выделяет частоту $\tilde{\nu}_1$, а $\tilde{\nu}_1$, пробегая все значения до $\tilde{\nu}$, автоматически дает спектр $I(\tilde{\nu})$ в области волновых чисел, представляющих интерес.

3. Необходимо, чтобы функция аподизации была четной, т. е. чтобы можно было сканировать как положительные, так и отрицательные значения ΔZ .

Необходимо отметить, что процесс аподизации сказывается на разрешении в спектре. Рассматривая рис. 11 и полагая ширину аппаратной функции ($\operatorname{sinc} z$) без аподизации равной единице, заметим, что ее ширина при треугольной

аподизации увеличится до 1,48, т. е. при треугольной аподизации уширение достигает 48%.

Ширину функции можно выразить и другим способом. На рис. 11 значение интенсивности достигает величины 0,5 от максимальной при $z = 0,607\pi$. Таким образом, зная z , находим, что ширина равна $1,21/L$. Используя эту же процедуру и для других функций аподизации, получаем таблицу значений ширины аппаратной функции. В таблице 1 приведено несколько примеров, а также процент уширения спектра, подвергнутого аподизации, по сравнению со спектром без нее.

Функция аподизации	Ширина	Процент роста ширины
Постоянная, равная единице	$1.21/L$	0
$\cos(\pi\Delta Z/2L)$	$1.58/L$	31
$1-(\Delta Z /L)$	$1.79/L$	48
$[1-(\Delta Z/L)^2]^2$	$1.91/L$	58

Таблица 1. Функции аподизации и результирующая ширина в зависимости от оптической разности хода, а также процент роста ширины функции после аподизации по сравнению с шириной функции без аподизации.

Функция аподизации $A(\Delta Z, L)$ может быть в общем виде введена уравнением

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-L}^L A(\Delta Z, L) [I(\Delta Z) - I(\infty)] e^{-i2\pi\tilde{\nu}\Delta Z} d\Delta Z. \quad (33)$$

Выражение (33) представляет собой основное уравнение аподизации.

Таким образом, излучение монохроматического источника на выходе интерферометра и вычислителя можно представить аппаратной функцией прибора, определяемой выражением $2L \operatorname{sinc} \left[2\pi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1)L \right]$. Функция sinc имеет сильные побочные экстремумы отрицательной величины и поэтому часто оказывается неприемлемой. Побочные максимумы могут быть значительно уменьшены применением аподизации. Метод аподизации продемонстрирован на примере треугольной функции [4].

8. Разрешение интерферометра

Термин «разрешение интерферометра» описывает то обстоятельство, что спектральный прибор и регистрирующая электроника уширяют заведомо узкие спектральные линии. Например, такой источник, как лазер, может излучать практически монохроматическую линию, однако после анализа прибором и вычислительной машиной измеренная линия будет иметь возросшую ширину. Это обстоятельство очень важно с экспериментальной точки зрения. Монохроматическая линия в отсутствие аподизации дает на выходе прибора аппаратную функцию $\text{sinc } z$, где $z = 2\pi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)L$, $\tilde{\nu}_0$ - волновое число монохроматической линии, L - максимальная разность хода. Функция sinc называется аппаратной, потому что это контур полосы, полученной на интерферометре от строго монохроматического источника. Ширина на половине максимальной интенсивности аппаратной функции $\text{sinc } z$ будет равна $\delta z = 1.21\pi$. В волновых числах это означает

$$\delta \tilde{\nu} = \frac{1.21}{2L}. \quad (34)$$

Если аппаратная функция определяется выражением $\text{sinc}^2(z/2)$, то ширина линии будет составлять $0.90/L$, как показано на рис. 11 для треугольной функции аподизации.

Рассмотрим разрешение с точки зрения разрешения двух линий равной интенсивности (резонансов) в спектре в предположении, что линии имеют естественную, пренебрежимо малую ширину. Две линии считаются разрешенными, если максимум одной из линий совмещен с первым нулем второй линии (критерий Рэлея). Если две линии очень узки, так что они имеют контур, задаваемый аппаратной функцией $\text{sinc}^2(z/2)$, то можно показать, что расстояние между их максимумами в единицах z составит 2π (рис. 12). Это эквивалентно критерию Рэлея и соответствует тому, что в срединной точке между линиями поток равен приблизительно 0,8 от приведенного к единице в главных максимумах. Другой критерий разрешения – критерий Спэрроу состоит в том, что два точечных источника находятся на пределе разрешения, если вторая производная в средней точке суммарного распределения интенсивности в дифракционной картине обращается в нуль. Этот критерий допускает вдвое меньшее расстояние между линиями. В этом случае $\delta z = \pi$ так, что сумма $\text{sinc}^2(z/2)$ будет иметь ровную площадку между максимумами. Если бы требование Спэрроу было несколько ослаблено, т.е. расстояние между максимумами линий слегка превышало величину π ,

то в средней точке появился бы небольшой провал. Таким образом, если величина отношения сигнал/шум бесконечна, то критерий Спэрроу даст предельное разрешение, которое можно было бы ожидать (для линий равной интенсивности). На рис. 12 иллюстрируется критерий Рэля.

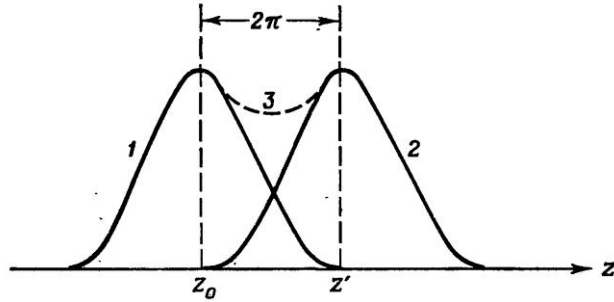


Рис. 12. Две близко расположенные линии с контуром $\text{sinc}^2(z/2)$, разделенные по фазе в соответствии с требованиями критерия Рэля. 1 - $\text{sinc}^2[(z-z_0)/2]$; 2 - $\text{sinc}^2[(z-z')/2]$; 3 – суммарный контур

Аппаратная функция зависит от функции аподизации. В отсутствие аподизации имеем (см. (29))

$$I(\tilde{\nu}) \sim \text{sinc } z, \quad (35)$$

а при треугольной аподизации (из уравнения (32))

$$I_A(\tilde{\nu}) \sim \text{sinc}^2 \frac{z}{2}. \quad (36)$$

Оба уравнения (35) и (36) предполагают, что источник монохроматичен. Из табл. 1 видно, что разрешающая сила зависит от используемой функции аподизации. Для вывода уравнения (36) была использована треугольная функция аподизации.

Если экспериментатор решает, что более надежный спектр он получит при выполнении аподизации, то применяя критерий Рэля к уравнению (36), он будет иметь

$$2\pi = z_0 - z'. \quad (37)$$

Здесь $z_0 \equiv 2\pi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)L$, $z' \equiv 2\pi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}')L$ для максимумов полос $\tilde{\nu}_0$ и $\tilde{\nu}'$, L – максимальная оптическая разность хода. Подставляя введенные значения z_0 и z' в уравнение (37), находим выражение для разрешения.

$$(\tilde{\nu}' - \tilde{\nu}_0) \equiv (\delta \tilde{\nu})_A = \frac{1}{L}. \quad (38)$$

Таким образом, разрешение, даваемое уравнением (38), реализуется при треугольной аподизации интерферограммы и при выполнении критерия Рэля.

Если критерий Рэля применен к двум линиям, имеющим контур аппаратной функции, то в этом случае разрешение составит половину от разрешения, реализуемого в случае, когда применена аподизация. Используя критерий Рэля, находим, что расстояние $\delta z = \pi$, как это видно на рис. 12. Таким образом, разрешение для двух линий, имеющих контур аппаратной функции, определяется выражением

$$(\delta \tilde{\nu})_{A\phi} = \frac{1}{2L}. \quad (39)$$

Выражение для разрешения (39) получено в отсутствие аподизации интерферограммы по критерию Рэля (разность фаз π).

При сравнении (34) и (39) видно, что ширина аппаратной функции на половине высоты ее максимума составляет $(1.21/2)L$, а критерий Рэля для двух равных линий, имеющих контур аппаратной функции, требует для их разделения, чтобы $\delta \tilde{\nu} = \frac{1}{2}L$.

Таким образом, обе величины равны друг другу в пределах 20%. Для описания разрешения можно применять эти взаимозаменяемые величины.

Уравнение (38) определяет предел разрешения для двух функций $\text{sinc}^2(z/2)$ (с применением треугольной аподизации) как $1/L$, исходя из требований критерия Рэля. Как отмечалось ранее, ширина на половине высоты максимума такой функции равна $0,90/L$. Таким образом, две величины отличаются друг от друга в пределах 10%.

По критерию Спэрроу (для бесконечной величины отношения сигнала к шуму) обе пары линий считаются разрешенными, если приведенные выше расстояния уменьшить вдвое. Однако на практике оказывается, что достичь разрешения, удовлетворяющего даже критерию Рэля, не так просто.

Таким образом, следует отметить основной вывод насчет спектрального разрешения: разрешение интерферометра обратно пропорционально максимальной оптической разности хода. Кроме того, размеры источника излучения обычно несколько ограничивают экспериментально достижимое разрешение. При определенных условиях размеры источника могут оказаться фактором, существенно ограничивающим разрешение. Так как интерферограмма затухает с ростом оптической разности хода, то существует оптическая разность хода, при которой отношение

сигнала к шуму ниже единице. Регистрация интерферограммы с большей оптической разностью хода приводит к увеличению шума в вычисленном спектре, и в результате разрешение не улучшается. Поэтому величина сигнала определяет максимальную оптическую разность хода L и тем самым разрешение [4].

9. Преимущества Фурье спектроскопии в ИК диапазоне перед дисперсионным методом спектроскопии

Рассмотрим преимущества Фурье-спектрометров, которые по существу, вытекают из двух основных понятий, известных как «выигрыши» Фелжета и Жакино.

В интерферометре за каждый малый интервал времени сканирования получается информация сразу обо всем спектральном диапазоне, в то время как в обычном дифракционном спектрометре за то же время получается информация только об узком спектральном интервале, который попадает на выходную щель прибора. Таким образом, в интерферометре информация обо всем спектральном диапазоне получается за все время сканирования, в случае же дифракционного прибора в каждый определенный момент времени будет получена информация только об узкой спектральной полосе. Фелжет назвал это свойство мультиплекс-фактором.

На входе интерферометра может быть размещен источник с большим диаметром, т. е. входная апертура прибора несильно ограничивает разрешение. В интерферометре можно также использовать большие телесные углы как у источника, так и у приемника. Следует заметить, что разрешение дифракционных спектрометров является линейной функцией ширины щели прибора, а энергия, попадающая на приемник, пропорциональна квадрату площади двух одинаковых щелей. Дифракционный спектрометр имеет длинные, но узкие щели, что не позволяет получить площадь щелей такой же, как площадь входных диафрагм у интерферометра при одной и той же разрешающей силе. Кроме того, при реализации высокого разрешения в спектрометре необходимо использовать коллиматорные зеркала больших радиусов кривизны, а это условие в свою очередь ограничивает величины телесных углов. Способность интерферометров пропускать большое количество энергии при высоком разрешении была количественно выражена П. Жакино, и это свойство известно под названием «выигрыша» Жакино.

Перечислим основные дополнительные преимущества, вытекающие из выигрышей Фелжета и Жакино:

1. Высокая разрешающая сила.
2. Высокая точность определения волновых чисел.
3. Значительно упрощается проблема устранения рассеянного или паразитного света.
4. Быстрота сканирования, которая повышает вероятность успешного завершения эксперимента.
5. Возможность исследования широкой спектральной области за время одного скана.
6. Возможность регистрации слабых шумов
7. Измерение в амплитудной спектроскопии комплексных коэффициентов отражения и пропускания.
8. Малые габариты и вес интерферометра

Высокая разрешающая сила интерферометра является результатом выигрышей Фелжета и Жакино и линейно зависит от величины относительного перемещения подвижного зеркала прибора. В некоторых интерферометрах может быть достигнута величина перемещения порядка 2 м. Такое перемещение позволяет наблюдать слабые линии с разрешающей силой порядка 10^5 или выше.

Высокая точность определения волновых чисел и малая доля рассеянного света являются следствием явления интерференции, лежащего в основе принципа действия прибора. Точность контроля перемещения каретки подвижного зеркала интерферометра обеспечивает тонкое изменение интерференционной картины, что в свою очередь ведет к высокой точности измерения волновых чисел в вычисленном спектре. Нежелательные (паразитные) волны имеют определенные длины волн; они попадают на приемник излучения и принимают участие в формировании суммарной интерферограммы, но после вычисления спектра могут быть легко идентифицированы. В итоге при измерениях пропускания часто может быть достигнута точность не хуже 0.3%.

Быстродействие (иногда время сканирования меньше 1 с), большая спектральная область (иногда минимальное и максимальное значения волнового числа отличаются на порядок) и возможность выполнять измерения в миллиметровой области длин волн, даже в случае очень слабых источников, — все это оказалось возможным благодаря выигрышам Фелжета и Жакино. Этим же обусловлена и возможность использовать для измерений образцы малых размеров.

Комплексные коэффициенты отражения или пропускания могут быть непосредственно измерены методом амплитудной спектроскопии, т. е. при

размещении образца в одном плече интерферометра. Амплитуду и фазовые углы комплексных коэффициентов отражения или пропускания можно получить без сложных расчетов, таких, например, которые требуются в анализе методом Крамерса — Кронига. Таким образом, комплексные показатели преломления можно определить экспериментально. Более того, точные вычисления потока можно выполнить даже тогда, когда прошедший (отраженный) поток составляет меньше 0.01% от падающего. Могут быть также выделены эффекты границ раздела сред в образце.

Недостатки интерферометров немногочисленны, но и они быстро сводятся к минимуму. Например, когда выполняются измерения пропускания или отражения, то результаты могут быть получены с ошибкой до 5% от абсолютного значения. Они могут быть обусловлены флуктуациями в интерферограмме, т. е. в зарегистрированной зависимости сигнала от оптической разности хода. Если ошибка носит случайный характер, то повторным экспериментом можно уменьшить ее. На некоторых коммерческих приборах, которые имеют время сканирования менее чем 1 с и управляются ПК, в лабораторных условиях могут быть произведены сотни повторных экспериментов за минуты, а затем усреднены в вычислительной машине [3,4].

10. Фурье-спектрометр Varian 660 – IR

На сегодняшний день Фурье-спектрометры выпускаются многими фирмами-производителями. Одним из лидеров в производстве высококачественных Фурье-спектрометров является компания Varian (с 2010 года Agilent Technologies). На рис. 13 изображен ИК Фурье-спектрометр Varian 660-IR со следующими основными характеристиками:

1. Стандартный спектральный диапазон: $7900\text{-}375\text{ см}^{-1}$ (~1.27 – 27 мкм)
2. Максимальный спектральный диапазон: $50000\text{-}20\text{ см}^{-1}$ (~0.2 – 500 мкм)
3. Спектральное разрешение: 0.07 см^{-1}
4. Соотношение сигнал/шум (peak-to-peak): 10 000:1 (при 5-секундном измерении)
5. Высокосветосильный 60-ти градусный интерферометр Майкельсона
6. Выходы внешнего пучка для присоединения выносных приставок - ТГА/ИК, Рамановской приставки, ИК-микроскопов, выносного экспериментального модуля, систем матричного детектирования, РЕМ-IRRAS, эмиссионных экспериментов



Рис. 13. Фурье-спектрометр «Varian 660-IR»

ИК-спектрометр изготовлен на базе 38-ми миллиметрового 60-ти градусного интерферометра Майкельсона с динамической юстировкой и механической подвеской подвижного зеркала и может перекрывать широкий спектральный диапазон при наличии соответствующих источников, светоделителей и детекторов (см. табл. 2).

Стандартные конфигурации	Диапазон (см ⁻¹)	Источники	Светоделители	Детектор
Средняя ИК-область	7900-375	Керамический	KBr	ТЭ Dla TГC
Ближняя ИК-область	11000-2000	Галогеновый	БИК кварц	PbSe
Средняя и ближняя ИК	11000-375	Керамический, галогеновый	KBr, БИК кварц	ТЭ Dla TГC/PbSe
Средняя и дальняя ИК	6000-225	Керамический	CsI	ТЭ Dla TГC
Дальняя ИК-область	600-10	Керамический или ртутная дуга	Сетка или майлар	ПЭ Dla TГC или болометр
Видимая область	25000-8600	Ксеноновый	УФ кварц	Кремниевый
УФ-видимая область	50000-25000	Дейтериевый	УФ кварц	ФЭУ

Таблица 2. Источники, светоделители и детекторы, применяемые в спектральных областях от УФ до дальней ИК.

Схема (рис. 14) Фурье-спектрометра Varian 660-IR включает в себя: 1 – источник ИК излучения, 2 – гелий-неоновый лазер, 3 - система прецизионного перемещения подвижного зеркала, 4 – 60° интерферометр Майкельсона, 5 – аттенюатор с программным управлением, 6 – приемник ИК излучения, 7 – место установки исследуемого объекта (рис. 15), 8 – АЦП (24 bit 600 kHz Delta-Sigma), 9 – место хранения сменных светоделительных пластинок. Также присутствуют отверстия для спектрального анализа внешнего излучения.

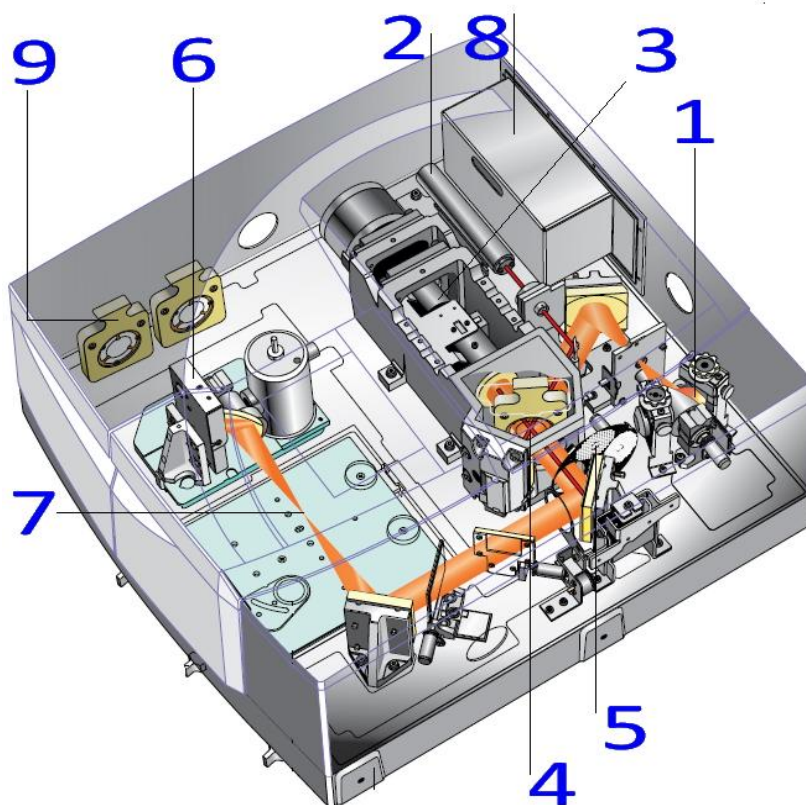


Рис. 14. Схема ИК Фурье-спектрометра «Varian 660 - IR»



Рис. 15. Отсек для установки исследуемых образцов

11. Измерение спектров пропускания оптических элементов ИК лазеров

Снятие ИК-спектра образца можно осуществить следующим способом:

1. Убедившись в том, что спектрометр включен и соединен с ПК, запустить программу Varian Resolutions Pro.

2. В окне “Method Editor” выбрать количество сканов (например, 15), спектральное разрешение (например, 2 см^{-1}), спектральный диапазон.

3. Убедившись в отсутствии образца в отсеке, нажать “Collect Background” – пропись фона. В Фурье-спектрометрах определение спектра производится по отношению к спектру фона (спектру сравнения) – ответу спектрометра в отсутствие образца. Деление спектра образца на фон позволяет устранить влияние, оказываемое прибором и атмосферными условиями. В большинстве случаев, если не были изменены параметры эксперимента, получать новый спектр для каждого спектра образца не обязательно. На рис. 16 показан типичный спектр фона в средней ИК-области и его интерферограмма.

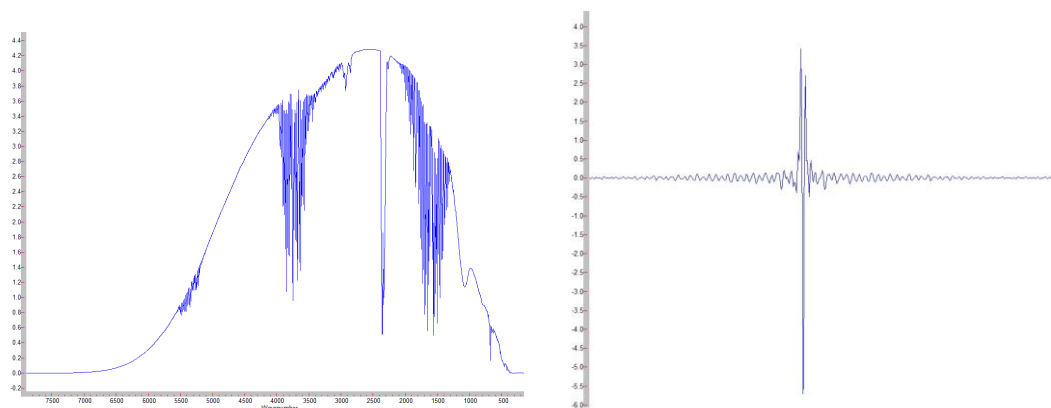


Рис. 16. Спектр фона для средней ИК-области (слева) и его интерферограмма (справа).

4. Установить исследуемый образец в отсек на держателе (рис. 17) так, чтобы он располагался по центру между входным и выходным окнами, и излучение проходило через образец.

5. В программе нажать “Collect Sample” – пропись образца.

Время сканирования образца (также как и фона) зависит, в первую очередь, от количества сканов, разрешения и ширины спектрального диапазона и может достигать до нескольких минут.

6. После завершения процедуры сканирования, программа Varian Resolutions Pro автоматически производит операцию деления спектра образца на спектр фона.

После этого появляется возможность сохранить полученный спектр в наиболее удобном формате, например, в Excel - формате.

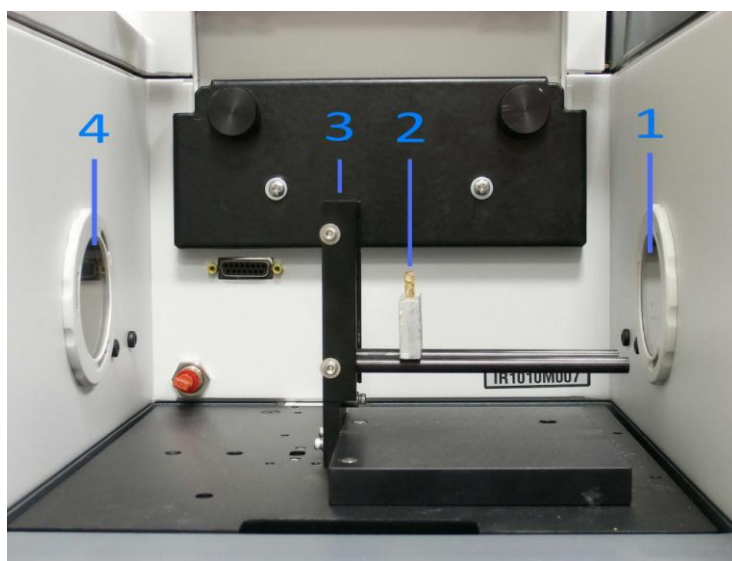


Рис. 17. Размещение образца $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ в отсеке. 1,4 – окна спектрометра, 2 – образец, 3 – держатель образца.

В качестве примеров на рис. 18 – рис. 21 представлены спектры пропускания некоторых оптических элементов, используемых в ИК-лазерах, полученные на спектрометре Varian 660-IR. Спектральное разрешение было 2 cm^{-1} , а число сканов – 15.

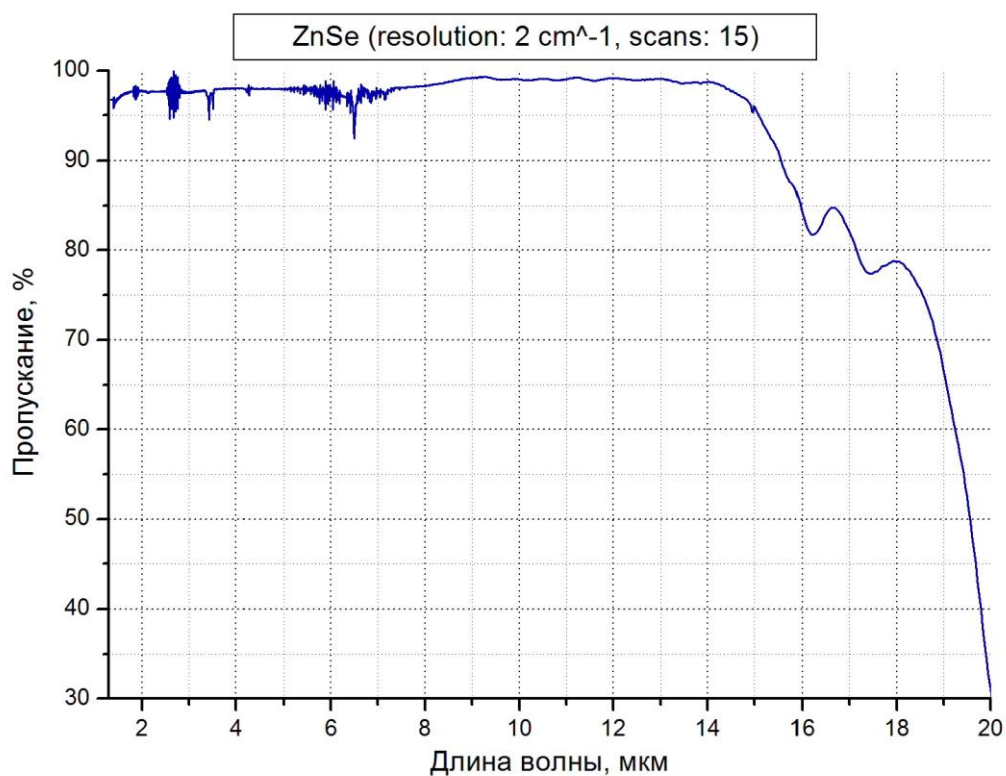


Рис. 18. Спектр пропускания образца халькогенита цинка (ZnSe)

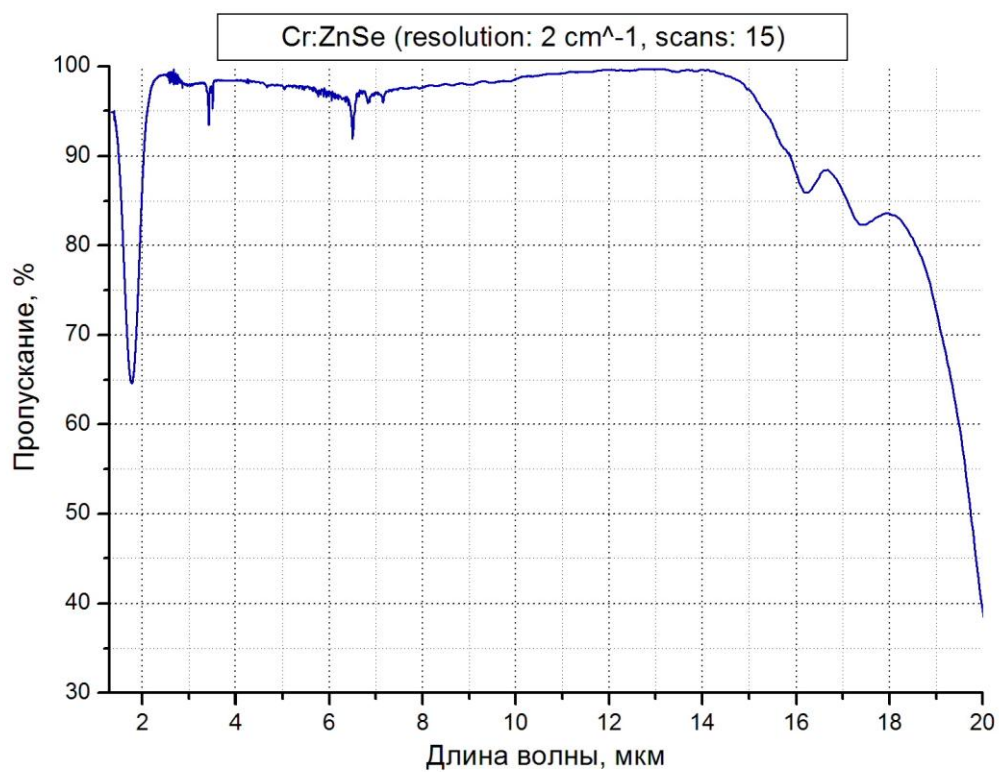


Рис. 19. Спектр пропускания образца халькогенида цинка, допированного ионами хрома (Cr²⁺:ZnSe)

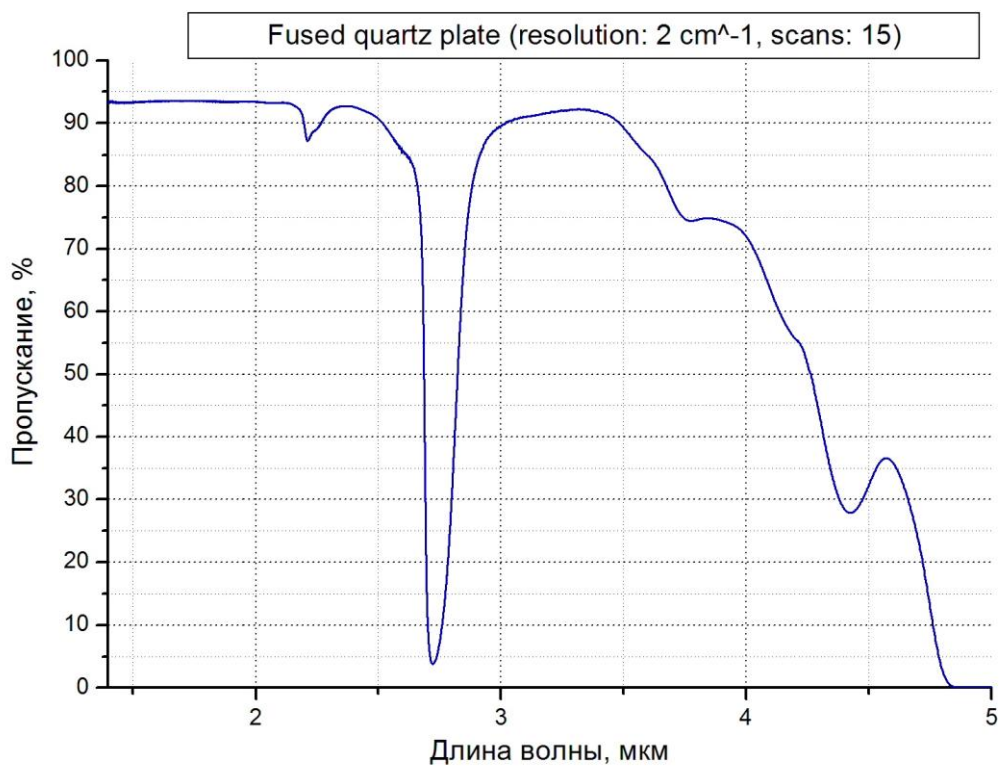


Рис. 20. Спектр пропускания пластины из плавяного кварца (SiO₂)

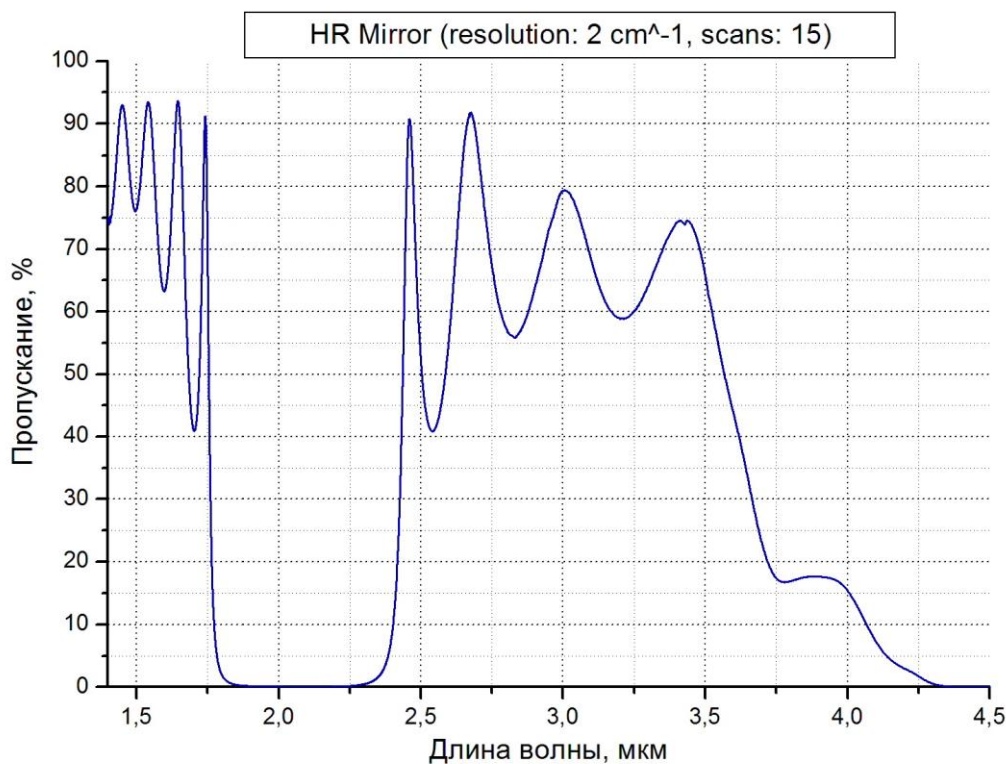


Рис. 21. Спектр пропускания “глухого зеркала” Cr^{2+} :ZnSe-лазера кварцевой подложкой.

12. Измерение спектров пропускания паров растворителей

Анализ спектрального состава жидких образцов и паров производится аналогично случаю с твердыми образцами. Отличие состоит в том, что для анализа жидкостей используются неразборные или разборные жидкостные кюветы (рис. 22), с окнами из материалов, обеспечивающих прозрачность в требуемом спектральном диапазоне и необходимую устойчивость к влаге.

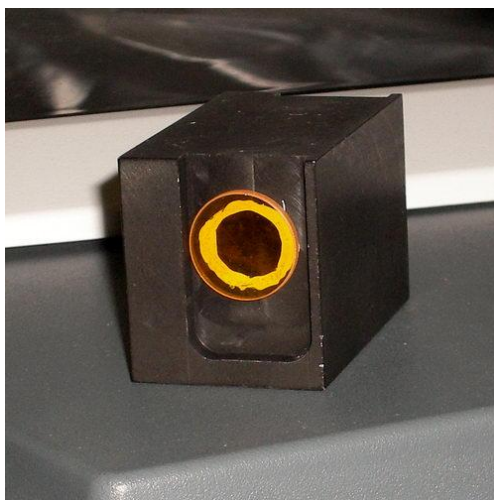


Рис. 22. Разборная жидкостная кювета с окнами из ZnSe.

Расположение жидкостной кюветы в отсеке спектрометра Varian 660-IR изображено на рис. 23. Следует отметить, что этап №3 гл. 11 (анализ фонового спектра) для жидких веществ желательно производить с установленной в отсек кюветой (без вещества). Таким образом, при делении спектра образца на спектр фона, в результирующем спектре влияние спектра пропускания окон кюветы будет минимальным. Спектр пропускания паров бензина, полученный при спектральном разрешении 2 см^{-1} и 15 сканах в диапазоне $1.4 - 20 \text{ мкм}$, изображен на рис. 24.

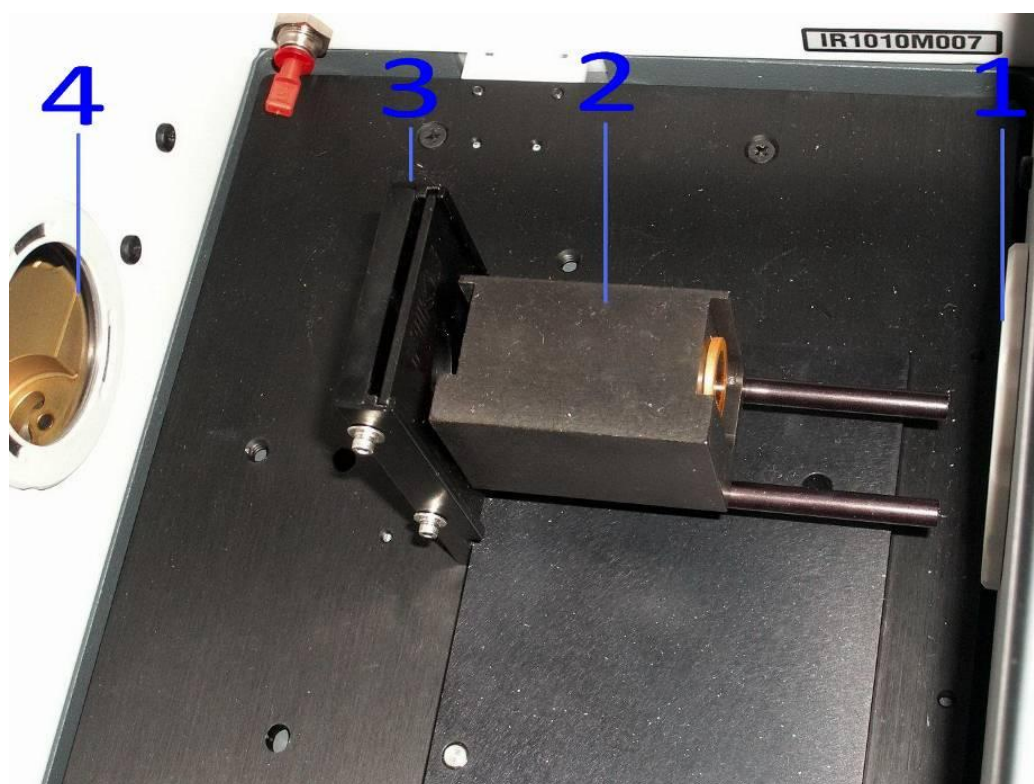


Рис. 23. Расположение жидкостной кюветы в отсеке спектрометра Varian 660-IR.

1,4 – окна спектрометра, 2 - кювета, 3 – держатель.

Спектры пропускания паров этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) рис. 25 – рис. 28 получены в диапазоне длин волн $1.4 - 20 \text{ мкм}$ при количестве сканов равном 15 при различном спектральном разрешении от 4 см^{-1} до 0.25 см^{-1} .

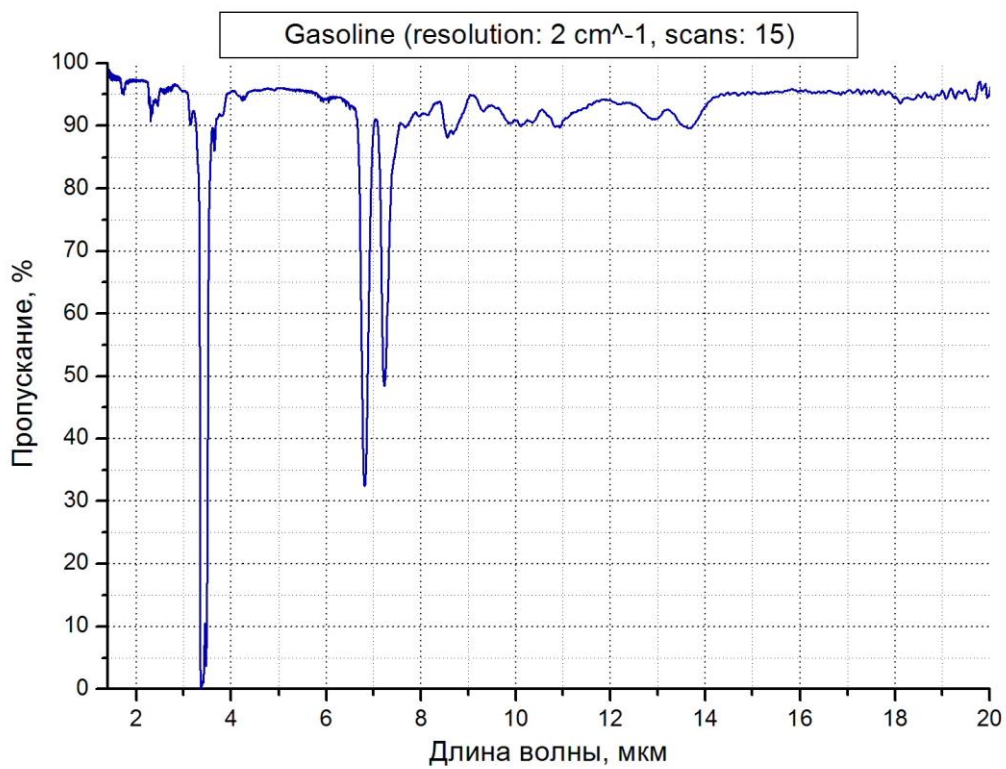


Рис. 24. Спектр пропускания паров бензина.

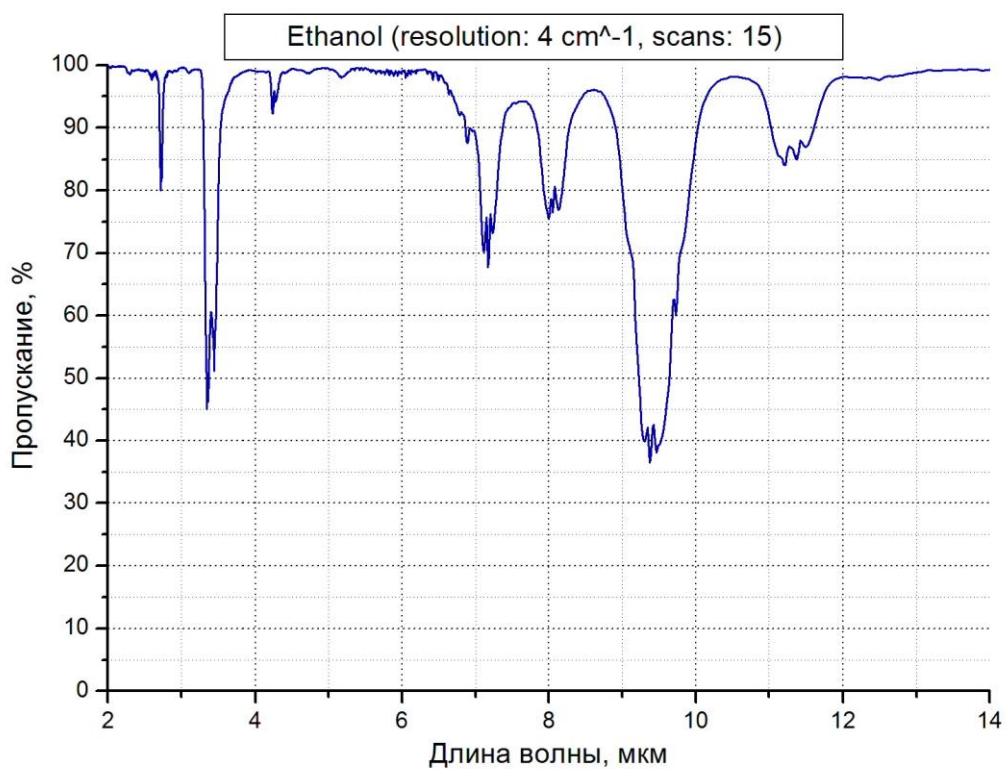


Рис. 25. Спектр пропускания паров этанола (разрешение 4 см⁻¹)

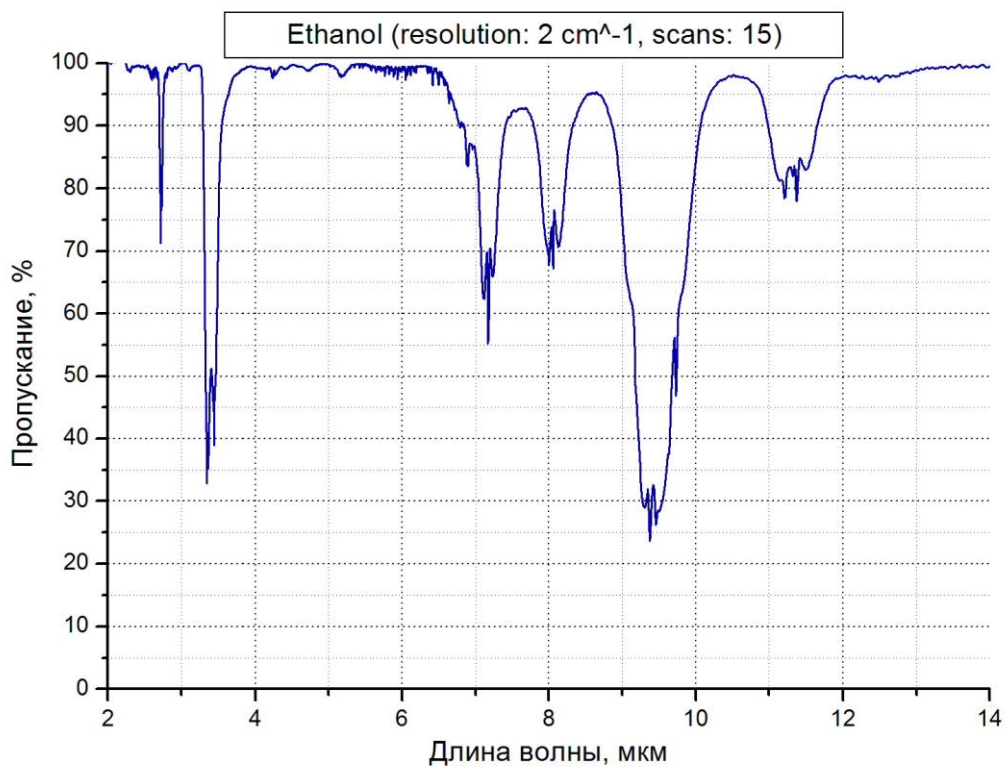


Рис. 26. Спектр пропускания паров этанола (разрешение 2 см⁻¹)

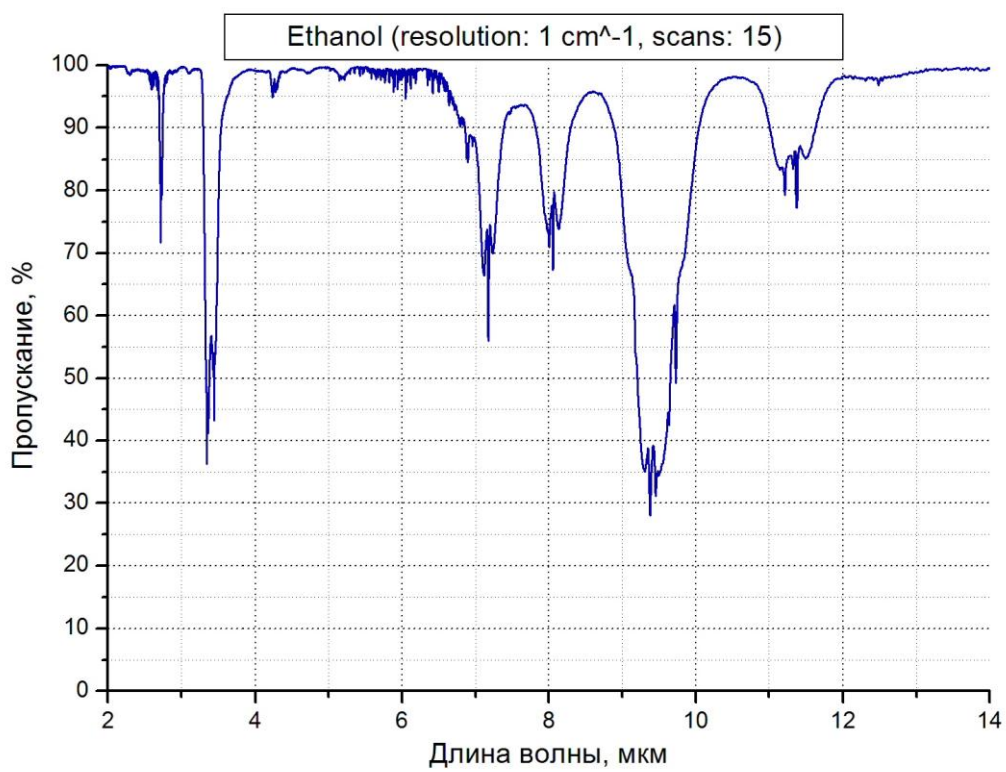


Рис. 27. Спектр пропускания паров этанола (разрешение 1 см⁻¹)

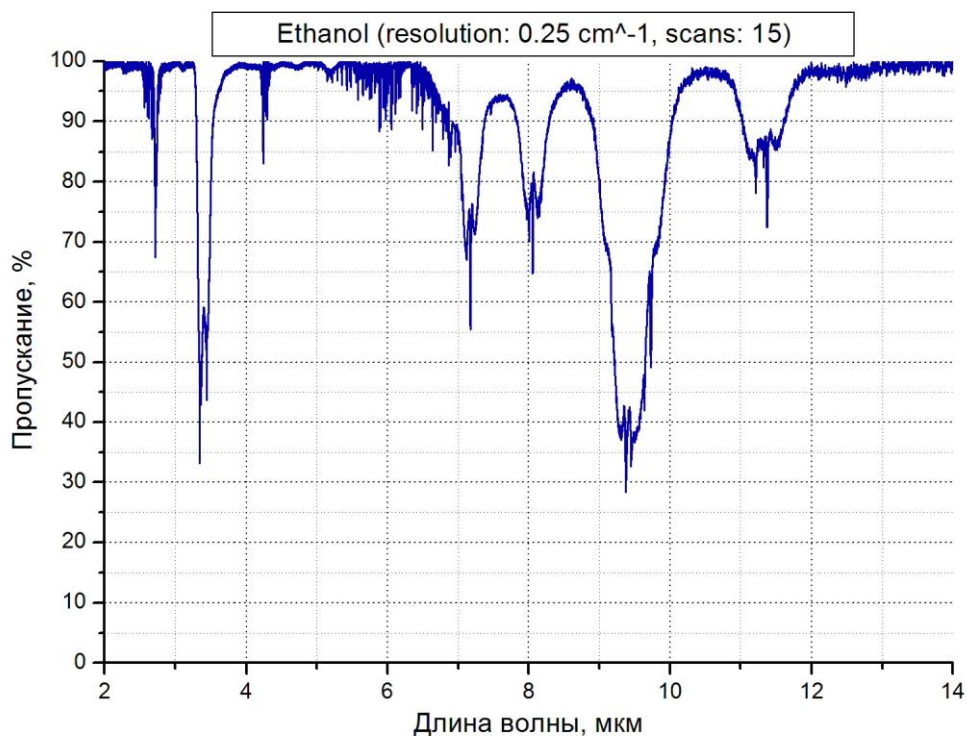


Рис. 28. Спектр пропускания паров этанола (разрешение 0.25 см^{-1})

13. Измерение спектров пропускания молекулярных газов

Спектральный анализ молекулярных газов производится аналогично анализу жидких веществ. Поглощение газов сравнительно мало, поэтому используют кюветы с более длинным оптическим путем, для увеличения интенсивности поглощения. Типичная одноходовая газовая кювета длиной ~ 10 см изображена на рис. 29.

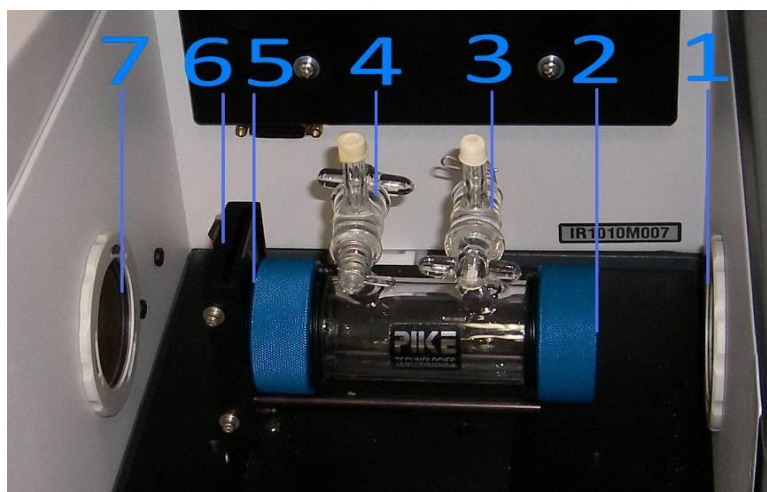


Рис. 29. Одноходовая газовая кювета (PIKE TECHNOLOGIES) длиной 10 см.

1, 7 – окна спектрометра, 2, 5 – входное и выходное окно кюветы, 3, 4 – газовые вентили, 6 – держатель кюветы.

В случае если при использовании одноходовой газовой кюветы интенсивность поглощения недостаточно велика, используют многоходовые кюветы, в которых длина оптического пути может достигать до нескольких десятков метров (и больше). Многоходовая газовая кювета переменной длины оптического пути (1 – 16 м) с зеркалами с золотым напылением, установленная в спектрометр Varian 660-IR, показана на рис. 30.

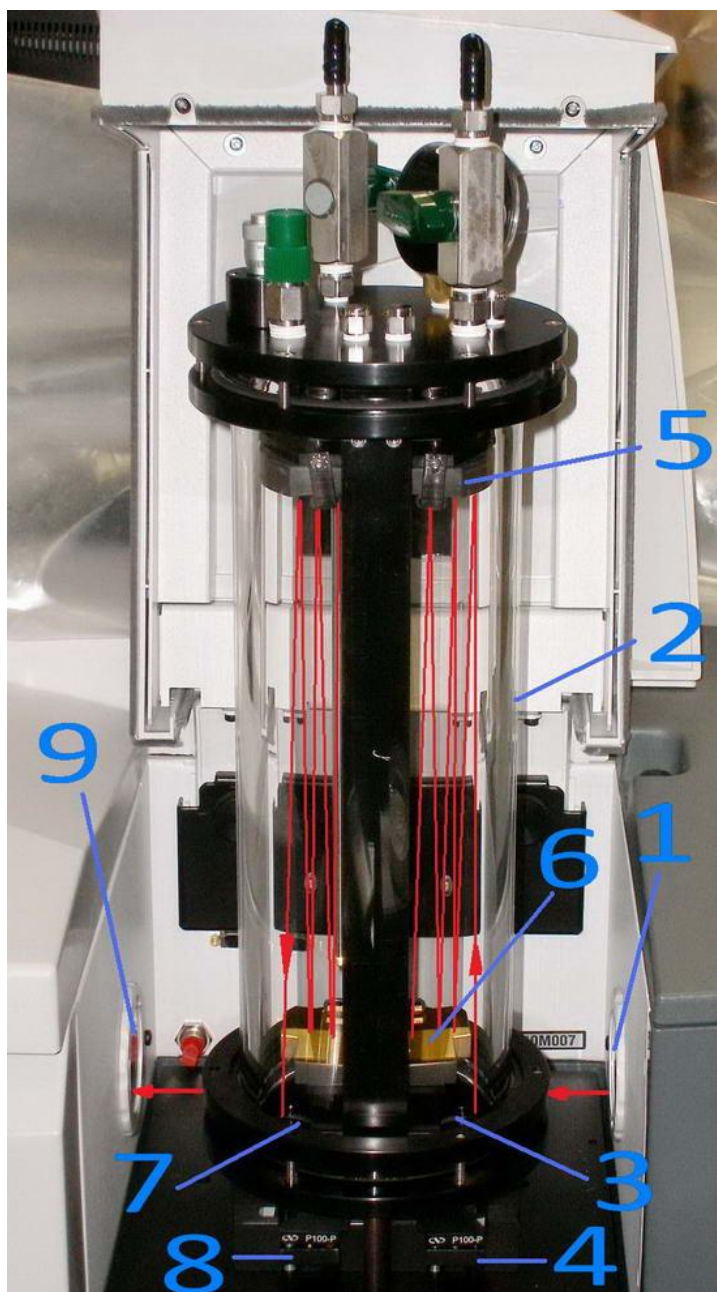


Рис. 30. Многоходовая газовая кювета (PIKE TECHNOLOGIES).

1,9 – окна спектрометра, 2 – кювета, 3,7 – входное и выходное окна кюветы, 4,8 – зеркала для завода излучения, 5,6 – зеркала с золотым напылением.

14. Экспериментальные задания

1. Получить спектр пропускания ZnSe:Cr^{2+} .
2. Объяснить полученный спектр (энергетические уровни 5E и 5T).
3. Сделать оценки максимальной величины показателя поглощения $K_{\text{пог}}$, см^{-1} ; сечения поглощения $\sigma_{\text{пог}}$, см^2 .
4. Оценить ширину спектра поглощения по уровню 0,5.
5. Сделать оценку величины излучательного времени жизни ионов Cr^{2+} .
6. Провести аналогичные измерения с образцами ZnS:Cr^{2+} , ZnSe:Fe^{2+} .
7. Получить спектр пропускания CO_2 .
8. Расшифровать спектр (определить колебательные переходы и вращательные полосы). Измерить ширину отдельной линии поглощения. Объяснить причину уширения линии.
9. Получить спектры пропускания паров H_2O . Определить колебательные переходы и вращательные полосы.
10. Получить спектр пропускания кварцевой пластинки. Объяснить природу полос поглощения в спектре.

15. Контрольные вопросы

1. Области применения ИК-спектроскопии.
2. Методы спектрального анализа.
3. Интерферометр Майкельсона. Оптическая схема. Основные характеристики.
4. Функциональные возможности интерферометра Майкельсона.
5. Фурье-спектроскопия. Основное уравнение Фурье-спектроскопии.
6. Вид интерференционной кривой. Вычисление спектров.
7. Основные характеристики Фурье-спектрометра.
8. Сравнительные характеристики методов селективной фильтрации и селективной модуляции.
9. Конструкция Фурье-спектрометра Varian 660-IR.
10. Порядок проведения измерений.

16. Список литературы

1. Смит А., Прикладная ИК спектроскопия, «Мир», М., 1982.
2. Скоков И., Оптические спектральные приборы, «Машиностроение», М., 1984.
3. Демтредер В., Лазерная спектроскопия, «Наука», М., 1985.
4. Белл Р., Введение в Фурье-спектроскопию, «Мир», М., 1975.
5. FT-IR Spectroscopy Training Course (Varian).