



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Л. Тувикене

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИКУМУ
ПО СПЕКТРОСКОПИИ

ТАРТУ  1972

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

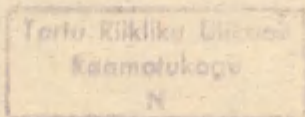
Кафедра экспериментальной физики

Л.Тувикене

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИКУМУ ПО СПЕКТРОСКОПИИ

Тарту 1972

Перевод с эстонского А.Лайсаар.



Утверждено Советом физико-химического факультета
21 ноября 1971 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее издание предназначено в качестве учебного пособия для студентов физического отделения физико-химического факультета, в основном для выполнения трех практических работ по спектроскопии.

Предлагаемое руководство не является исчерпывающим и предполагает знакомство с атомной физикой и оптикой, а также требует ознакомления по специальной литературе с некоторыми (новыми) вопросами спектроскопии. Список литературы приведен в конце руководства. Ссылки на литературу имеются в тексте.

I ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ

Спектроскопические методы для определения качественного и количественного состава вещества (пробы) основаны на изучении спектрального состава света, излучаемого, поглощаемого или рассеиваемого исследуемым веществом. Согласно этому целесообразно подразделять методы спектрального анализа на эмиссионный, абсорбционный и комбинационный спектральный анализ.

Используемый при спектральном анализе комплекс спектрального оборудования состоит из трех основных систем:

- 1) источника возбуждения (дуга, искра, пламя и др.) для возбуждения исследуемого вещества;
- 2) спектрального аппарата (спектроскоп, спектрограф, монохроматор), разлагающего испускаемое возбужденным веществом излучение в спектр;
- 3) регистрирующей системы (глаз, фотопластинка, фотозащелка, ФЭУ и др.).

Для того, чтобы по спектру определить исследуемое вещество (его структуру, т.е. свойства электронной оболочки и ядер, концентрацию вещества в пробе и т.д.) необходимо иметь теорию, связывающую спектр (точнее - спектральное распределение интенсивностей) со структурой и другими характеристиками вещества. С соответствующими теориями можно ознакомиться в книге [1].

§ I. Возбуждение спектров. Интенсивности спектральных линий

Если нагревать газ или пар какого-либо вещества до температуры выше $800 - 1000^{\circ}\text{C}$, то он начинает светиться. Для каждого вещества наблюдаются одновременно спектры трех типов: а) линейчатые спектры, возникающие в результате электронных переходов в атомах и ионах; б) полосатые спектры, характерные для молекул и появляющиеся в результате изменения

электронной, колебательной к вращательной энергии молекулы; в) сплошные спектры, которые возникают в результате того, что свободные электроны, присутствующие в газе, пролетая с ускорением мимо конов или захватываясь положительными ионами, излучают световую энергию. У свободных электронов энергия не квантована, т.е. может иметь любые значения в отличие от атомной системы, энергия которой квантуется и которая поэтому излучает линейчатый спектр. Кроме того, сплошной спектр излучают накалинные частицы твердых тел (например, концы электродов дуги или искры, частицы пыли). Таким образом, при исследовании линейчатого (или полосатого) спектра следует учитывать наличие сплошного спектра как мешающего фона.

Возбуждение спектральных линий происходит следующим образом. Если температура газа достаточно высока для того, чтобы в газе было много частиц, энергия движения которых сравнима с энергией ионизации атомов или энергией химической связи молекул, то вследствие столкновений весьма часто происходят процессы ионизации и диссоциации. Такой частично ионизованный газ называется плазмой. Тепло, выделяемое при прохождении через газ электрического тока, поддерживает высокую температуру газа, необходимую для возбуждения свечения плазмы в таких источниках, как дуга и искра. При повышении температуры степень ионизации газа возрастает и, наряду с однократно ионизованными, появляются двух- и трехкратно ионизованные атомы. Зависимость степени ионизации $\frac{M_0}{N_0}$ от температуры выражается следующим образом:

$$\frac{M_0}{N_0} = \frac{A}{N_e} (kT)^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (I)$$

где M_0 , N_0 и N_e - соответственно концентрации ионов, атомов и электронов, A - постоянная, E_i - энергия ионизации, k - постоянная Больцмана, T - температура газа.

В результате столкновений между частицами нагретого газа происходят различные процессы, приводящие к обмену

энергией между ними. Невозбужденный атом, сталкиваясь с достаточно быстрым электроном, может перейти в возбужденное состояние, а электрон при этом теряет часть своей кинетической энергии. Наоборот, возбужденный атом может столкнуться с электроном и перейти в нормальное состояние, отдав свою энергию возбуждения электрону. Атом можно возбудить также световыми квантами (электромагнитным полем) и, с другой стороны, возбужденный атом может перейти в нормальное состояние в результате испускания фотонов.

Если установились какие-то постоянные условия возбуждения, то количество атомов на данном энергетическом уровне будет определяться тем, что в каждый промежуток времени число актов, приводящих к заселению данного уровня, должно равняться числу тех актов, которые приводят к опустошению этого уровня. Энергия, излучаемая единицей объема источника в единицу времени при переходе атомов из энергетического состояния E_k в состояние E_l , т.е. интенсивность спектральной линии определяется выражением

$$I_{kl} = N_k A_{kl} h \nu_{kl}. \quad (2)$$

Здесь A_{kl} - вероятность спонтанного перехода из состояния k в состояние l , N_k - число атомов на единицу объема в k -м состоянии возбуждения, $h \nu_{kl}$ - энергия излучаемого кванта частоты ν_{kl} . В формуле (2) не учитывается, что свет, излучаемый внутренними атомами плазмы, может поглощаться во внешних слоях плазмы.

При дальнейшем преобразовании формулы (2) для интенсивности спектральной линии рассмотрим практически важный случай, когда в плазме осуществляется термодинамическое равновесие. Учитывая последнее, мы будем иметь распределение атомов по энергетическим уровням, определяемое законом Больцмана:

$$N_k = N_0 \frac{g_k}{g_0} e^{-\frac{E_k}{kT}}. \quad (3)$$

Здесь N_0 и N_k - концентрация атомов в нормальном и возбужденном (на уровень k) состояниях, E_k - энергия возбуждения k -го уровня, g_0 и g_k - статистические веса нормального и возбужденного состояний. (Концентрация ионов в этих условиях вычисляется по формуле (1)).

Если температура не слишком высока, так что можно пренебрегать уменьшением концентрации невозбужденных атомов вследствие ионизации или заселения возбужденных уровней, то можно положить $N_0 = N$, т.е. общей концентрации атомов данного элемента в плазме. Тогда из формул (2) и (3) получаем для интенсивности спектральной линии

$$I_{k\lambda} = N A_{k\lambda} \frac{g_k}{g_0} h \nu_{k\lambda} e^{-\frac{E_k}{kT}}. \quad (4)$$

Из этого выражения видно, что если E_k сравнимо с kT , то интенсивность спектральной линии должна сильно зависеть от температуры. Если $E_k \gg kT$, то интенсивность соответствующих линий стремится к нулю; если же $E_k \ll kT$, то экспоненциальный член в формуле (4) обращается в единицу и интенсивности становятся независимыми от температуры. Однако следует отметить, что в последнем случае уже нельзя пользоваться приближением $N = N_0$, поскольку N_0 будет убывать с ростом температуры. При повышении температуры растет также число ионов. Это приводит к тому, что при высоких температурах интенсивности линий атомов начинают убывать, а интенсивности линий ионов возрастают.

При выводе формулы (4) предполагалось, что плазма находится в термодинамическом равновесии. Однако в реальной плазме полное термодинамическое равновесие невозможно, поскольку имеет место процессы потери энергии вследствие излучения, теплопроводности, ухода из плазмы быстрых частиц и т.п. С другой стороны, энергия плазмы пополняется благодаря прохождению электрического тока через дугу и искру или химическим реакциям в пламени. Для создания стационарного состояния в плазме следует реализо-

вать энергетическое равновесие, т.е. потери энергии компенсировать поступающей в плазму энергией. Оказывается (см. [2]), что при высоких давлениях, когда число столкновений велико, плазма находится практически в равновесном состоянии. Это обычно имеет место в дугах и искрах, горящих при атмосферном давлении. В газовом разряде при низком давлении (например, в гейслеровском разряде) отступления от термодинамического равновесия весьма велики.

Формулу (4) можно рассматривать как соотношение между интенсивностью спектральной линии I и концентрацией C соответствующих атомов, т.е.

$$I \sim aC, \quad (5)$$

$$\text{где } C \sim N_0, \quad a = A_{k\tau} \frac{g_k}{g_0} \frac{h \nu_{k\tau}}{kT} e^{-\frac{E_k}{kT}}.$$

Это линейное соотношение (5) между интенсивностью спектральной линии и концентрацией вещества в пробе оказывается справедливым лишь при малых концентрациях. Практика показывает, что при различных концентрациях, в том числе и больших выполняется вместо (5) следующее общее соотношение:

$$I = aC^{\beta}, \quad (6)$$

где значения параметров для данного источника и выбранной спектральной линии остаются постоянными в довольно широком интервале концентраций. Параметр β , значения которого меньше единицы ($\beta < 1$), учитывает самопоглощение (реабсорбцию) некоторых линий излучения в межэлектродной плазме. Самопоглощение особенно заметно при большой концентрации C . Общее поглощение плазмы равно KNd , где K - коэффициент поглощения, N - концентрация поглощающих атомов, d - толщина слоя плазмы. В результате этого самопоглощения интенсивность вблизи максимума некоторых линий излучения уменьшается и так образуется впадина. Такие излучения с искаженным профилем отмечают в таблицах

спектральных линий символом R .

Для проведения количественного анализа с использованием формулы (6) определяют опытным путем параметры a и b при выбранном режиме источника возбуждения, пользуясь эталонными пробами.

§ 2. Источники света

Источники света, применяемые в спектроскопии и особенно в спектральном анализе, должны обеспечивать переход твердого (жидкого) вещества пробы в газообразную фазу и возбуждение спектра в газообразной фазе. При этом желательно, чтобы излучаемый возбужденным газом (паром) линейчатый (или полосатый) спектр был возможно более интенсивным, тогда как интенсивность сплошного спектра была бы минимальной. Кроме того, излучение источника (спектр) должно быть по возможности стабильным в течение всего времени регистрации.

Всякое изменение температуры плазмы влечет за собой изменение интенсивности спектральных линий. Зависимость интенсивности от температуры различна для атомных и ионных линий. При изменении температуры меняются не только абсолютные значения интенсивностей, но и относительные. Поэтому отношение интенсивностей ионной и атомной линии, которое весьма чувствительно к изменению температуры, можно принять за меру стабильности источника.

а) Пламя. Первым источником света в спектральном анализе было пламя газовой горелки. Используемые в настоящее время горючие смеси позволяют получать пламена с самой различной температурой вплоть до 5000°C (см. [2], стр. 33). Благодаря этому часто удается подобрать условия возбуждения так, что спектральные линии примеси возбуждаются данным пламенем, а спектр основного компонента нет. Количество линий в спектре пламени обычно невелико (меньше, чем в спектре дуги и искры), что облегчает его расшифровку. Мешающим фактором часто являются молеку-

лярные спектры.

б) Дуга. В спектральном анализе широко используется дуга постоянного тока, схема питания которой приведена на рис. 1.

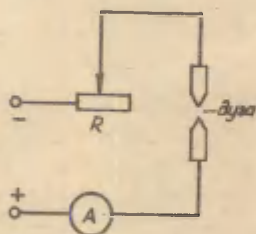


Рис. 1.

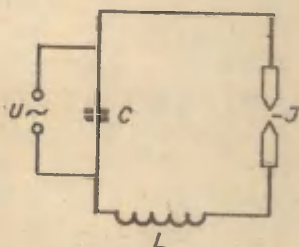


Рис. 2.

Плазма дуги неоднородна. Вблизи катода имеется тонкий катодный слой с довольно значительным падением потенциала. Условия возбуждения вещества (атомов, ионов) в этом слое отличаются от условий в остальной плазме.

Разность потенциалов U между электродами дуги во время ее горения зависит от материала электродов, силы тока через дугу, величины дугового промежутка, состава и давления атмосферы, в которой горит дуга. Обычно U равно 60–120 вольт, а сила тока составляет от одного до нескольких десятков ампер.

Для горения дуги необходимо поддерживать термоэлектронную эмиссию с раскаленной поверхности катода. Следовательно, необходимо, чтобы температура катода была достаточно высокой. Это, в свою очередь, требует подбора соответствующего электрического режима.

Высокая температура электродов дуги обеспечивает их интенсивное испарение, что приводит к заполнению дугового промежутка парами вещества электродов. Чем ниже потенциал ионизации атомов элементов, находящихся в плазме дуги, тем легче протекает разряд, т.е. тем мень-

не будут сила тока и напряжение, необходимые для поддержания разряда. Например, дуга между железными электродами диаметром 6 мм хорошо горит при силе тока 2-3 а, тогда как для горения дуги между угольными электродами того же диаметра необходим ток 8-10 а.

При одинаковом диаметре электродов анод имеет более высокую температуру, достигающую 4000°C. Температура плазмы между медными и железными электродами составляет около 5500°C и между угольными электродами до 7000°C. При введении в электроды примесей, обладающих более низким потенциалом ионизации, температура плазмы дуги понижается.

Кроме дуги постоянного тока, для спектрального анализа пользуются также дугой переменного тока. Дуга обычного типа (см. рис. 1), в особенности с металлическими электродами, не горит устойчиво на переменном токе. Для повышения стабильности обычную дугу, питаемую переменным током частоты 50 герц, комбинируют с высокочастотным высоковольтным устройством малой мощности, дающим поджигающие импульсы в каждый полупериод. Промышленностью выпускаются соответствующие дуговые генераторы ДГ-1 и ДГ-2.

В спектре угольной дуги, кроме линий углерода и примесей, наблюдается еще сплошной спектр, линии элементов, содержащихся в атмосфере лаборатории, а также молекулярные полосы циана CN . Последние расположены в диапазоне 4200-3500 Å. Следует отметить, что в этой области расположено значительное число чувствительных линий ряда элементов, и наличие полос циана затрудняет их идентификацию.

в) Искра. Один из простейших вариантов электрической схемы искрового источника возбуждения приведен на рис. 2. Колебательный контур состоит из емкости C , индуктивности L и разрядного промежутка I (длиной 1-3 мм). Электроды искры изготовляют из вещества, спектр которого хотят изучить. Конденсатор C периодически заряжается до напряжения $U = 10 - 15$ кв, достаточного для пробоя искрового промежутка I . Величина U зависит от материала и формы

электродов, длины разрядного промежутка, межэлектродной атмосферы и др.

В свечении искры можно различить две стадии: стадию пробоя, во время которой наблюдается свечение канала, образованного ионизованной атмосферой и в спектре которого видны линии воздуха, и стадию колебательного разряда, во время которой с поверхности электродов выбрасываются факелы паров вещества электродов и наблюдается интенсивное свечение этого вещества. Период колебания искрового разряда приближенно оценить по формуле Томсона:

$$T = 2\pi\sqrt{LC}.$$

В обычных на практике случаях $L \approx 10^{-4}$ гн и $C \approx 10^{-2}$ мкф, тогда T получается порядка 10^{-6} сек.

Среднее значение силы тока в разряде \bar{I} можно выразить в виде:

$$\bar{I} = \frac{2Q}{T} = \frac{2U_{прод}C}{2\pi\sqrt{LC}} = \frac{U_{прод}C}{\pi\sqrt{L}}. \quad (7)$$

Таким образом, с увеличением самоиндукции средняя сила тока падает. Вместе с тем и плотность тока в искровом канале, т.к. его диаметр мало меняется с изменением силы тока. Следовательно, уменьшение самоиндукции дает возможность повысить температуру искрового разряда за счет увеличения плотности тока. При малых самоиндукциях средняя температура искры достигает $10000-12000^\circ\text{C}$ и в ней возбуждаются преимущественно линии ионов. При большой самоиндукции температура понижается и спектр приближается к дуговому. Искра, составленная по схеме рис. 2, не работает достаточно стабильно. Стабилизированные искровые генераторы выпускаются серией ИГ (ИГ-1, ИГ-2 и ИГ-3).

г) Газоразрядные трубки. При пропускании постоянного тока через газ или пар, находящийся под давлением $0,1 - 10$ мм рт.ст., наблюдается так называемый тлеющий или гейслеровский разряд. В плазме такого разряда от-

существует термодинамическое равновесие между компонентами.

Разрядную трубку на рис. 3 можно откачать и затем наполнить исследуемым газом через отросток D. Свечение глеющего разряда между катодом K и анодом A распадается на ряд зон I, 2, 3, 4, 5 и 6 с соответствующим распределением потенциала U . Из них особенно важны катодное свечение (зона I) и положительный столб (зона 5). В зоне I

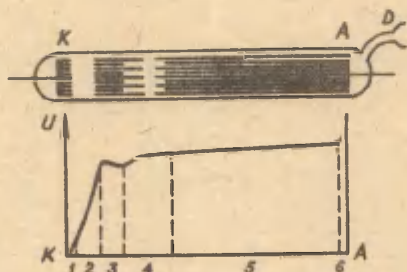


Рис. 3.

возбуждаются линии газа с относительно высокими потенциалами возбуждения, а также линии материала катода. Зоны 2 и 4 темные, из них зона 4 называется темным фарадеевым пространством. Интенсивное свечение в зоне 3 изменяется темным свечением. Зона 6 — это область анодного падения. В прикатодной области (в зонах I и 2) имеет место резкое падение потенциала. Соответственно в этой области наблюдается наиболее сильное электрическое поле, которое приводит к заметному расширению спектральных линий. В области положительного столба напряженность поля относительно мала, и соответствующее свечение используется в качестве монохроматического источника в спектроскопии, а также при спектральном анализе газов.

Для получения более монохроматичных спектральных линий следует уменьшить давление исследуемого газа p в

трубке. Однако при низких давлениях ($p < 1$ мм рт.ст.), используя плоские электроды, невозможно получить линии излучения желаемой интенсивности вследствие малой вероятности возбуждения атомов (столкновения частиц происходят редко). Чтобы и при низких давлениях (даже при $p \approx 10^{-4}$ мм рт.ст.) получить спектральные линии высокой интенсивности, следует пользоваться разрядной трубкой с полым цилиндрическим катодом (см. [11] или [12]). Последняя обеспечивает существенно большую вероятность возбуждения атомов в объеме полого катода.

В газоразрядных трубках для получения свечения используются различные газы: гелий, неон, аргон, криптон, водород и др. Находят применение также пары металлов (ртути, кадмия и др.), давление которых может значительно превышать 10 мм рт.ст. Эти газоразрядные источники света питаются также переменным током (например, ртутные лампы типа ПРК) или высокочастотным напряжением.

§ 3. Ширина спектральных линий

Реальная спектральная линия не является строго монохроматичной и соответствующая ей энергия распределена в некотором конечном спектральном интервале. Последний отличается от нуля даже при самых идеальных условиях излучения, т.е. когда атомы изолированы друг от друга и покоятся. В этих условиях атом излучает спектральную линию нормальной ширины, которая составляет приблизительно 10^{-4} Å для средней части видимого спектра.

Хаотическое тепловое движение излучающих атомов обуславливает доплеровское уширение спектральных линий. Согласно рис. 4 уточним ширину спектральной линии $\Delta\lambda$. Теория показывает (см. [12], стр. 169), что доплеровская ширина линии выражается следующим образом:

$$\Delta\lambda_D = 7,18 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{A}},$$

где T - температура источника света и A - атомный вес.

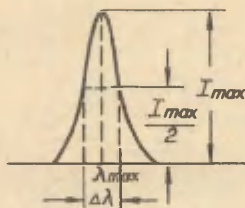


Рис. 4.

Отсюда видно, что доплеровское уширение больше для легких атомов и растет с повышением температуры. Например, в трубке тлеющего разряда ($T \approx 100^\circ\text{C}$, или $\approx 400^\circ\text{K}$) линии излучения атомов газа будут иметь следующую доплеровскую ширину:

$$\text{Ne} \quad (\lambda = 5975 \text{ \AA}) - \Delta\lambda_D = 0,019 \text{ \AA},$$

$$\text{Hg} \quad (\lambda = 5461 \text{ \AA}) - \Delta\lambda_D = 0,0056 \text{ \AA}.$$

При температуре дуги ($T \approx 5000^\circ$) доплеровская ширина этих линий была бы примерно в 7 раз больше.

Если излучающий атом находится в достаточно сильном электрическом поле, то его энергетические уровни расщепляются на ряд подуровней (эффект Штарка). Соответственно и спектральные линии расщепляются на ряд компонент, а также смещаются. Такие компоненты можно в принципе наблюдать с помощью спектрального прибора достаточно высокой разрешающей способности в том случае, если поле постоянно во времени. Однако в плазме напряженность электрического поля не остается постоянной, а быстро и хаотически меняется в пространстве и времени. Поэтому в результате статистического распределения возмущающего электрического поля мы наблюдаем некоторую усредненную картину - расширение спектральных линий. Аналогичный эффект уширения линий имеет место также под действием магнитного поля (эф-

фekt Зеемана).

Столкновения между частицами плазмы также приводят к расширению спектральных линий, которое пропорционально давлению или плотности частиц (см. [12], стр. 151).

Кроме того, следует учитывать самопоглощение (реабсорбцию) некоторых линий излучения в самом источнике света, что также приводит к увеличению ширины линии.

В зависимости от поставленной спектроскопической задачи следует выбрать подходящий источник возбуждения и его режим, чтобы обеспечить такую ширину спектральных линий, которая позволила бы разрешить основные анализируемые линии. Особенно это необходимо учитывать при изотопном анализе и определении ядерных моментов, поскольку они связаны с измерением сверхтонкой структуры линий (разности длин волн отдельных компонент порядка 10^{-2} - 10^{-3} Å). Эта задача относится к спектроскопии высокой разрешающей силы и требует, чтобы ширина спектральных линий не превышала 10^{-3} Å.

Кроме уширения спектральных линий, связанного с источником излучения, необходимо еще учитывать уширение, обусловленное самим спектральным аппаратом, - так называемое инструментальное уширение. Последнее вызвано дифракцией, рассеянием света и т.п.

§ 4. Оптические материалы спектральных приборов

Оптическая система спектрального аппарата может состоять из преломляющей оптики (линзы, призмы) или зеркальной оптики (зеркальные объективы, отражательные решетки) или же смешанной оптики. Спектральная область применения зеркальной оптики (металлические и металлодиэлектрические зеркала) значительно шире, чем у преломляющей оптики.

Преломляющая оптика для различных областей спектра (вакуумный ультрафиолет $10-2000$ Å, ультрафиолет $2000-4000$ Å, видимая область $4000-7000$ Å, инфракрасная область начиная от 7000 Å) изготавливается из различных ма-

терминалов. Выбор материала призмы определяется не только его прозрачностью в исследуемой области спектра, но и достаточной дисперсией в исследуемой спектральной области, т.е. $\frac{dn}{d\lambda}$, где n — показатель преломления материала и λ — длина волны. Вместо $\frac{dn}{d\lambda}$ можно характеризовать дисперсию материала также разностью показателей преломления (например, в видимой области спектра разностью $n_F - n_C$). Для получения области практического применения оптического материала следует из всей области прозрачности материала вычесть область малой дисперсии.

Оптический материал должен удовлетворять требованиям высокой однородности, чтобы свести долю рассеянного света в спектре практически до нуля.

Поведение оптического материала в зависимости от температуры t характеризуется температурным коэффициентом показателя преломления $\frac{dn}{dt} \left(\frac{1}{^\circ C} \right)$. Для всех материалов $\frac{dn}{dt}$ имеет отрицательное значение. Для флинта имеем

$$\frac{dn}{dt} = -5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^\circ C} \text{ и } \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)_D \approx 10^{-5} \text{ \AA}^{-1},$$

следовательно

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{dn}{\frac{dn}{d\lambda}} \approx -0,5 \frac{\text{ \AA}}{^\circ C},$$

что соответствует изменению длины волны на 0,5 Å при изменении температуры на 1°C. Отметим, что для жидкости — сероуглерода — имеем $\frac{d\lambda}{dt} \approx -47 \text{ \AA}/^\circ C$. Эти данные указывают на необходимость термостатирования спектральных приборов с твердотельными призмами и интерферометрами, не говоря уже о жидкостных призмах. В противном случае полученный на фотопластинке спектр не будет надежным. В табл. I приведены данные для основных оптических материалов.

Оптические поверхности интерферометров, дифракционных решеток, призмы, объективов и т.п. имеют очень высокое качество и точность обработки, чтобы обеспечить свободное от погрешностей изображение спектра. Эти поверхности очень легко повредимы. Поэтому при выполнении практических работ студентам категорически запрещается

Таблица I

Оптический материал	Область прозрачности	Область применения	n_D	$n_F - n_c$	$(\frac{dn}{dt})_D$
Стекло крон (К)	3000 Å - 2,5 мкм	4000 Å - 2,5 мкм	I,5111	0,0084	} $10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$
Стекло тяжелый флинт (СФ2)			I,6477	0,0192	
Кварц кристаллический (SiO ₂)	1750 Å - 3,5 мкм	1850 Å - 4000 Å	I,5443	0,0078	$0,5 \cdot 10^{-5}$
Фтористый литий (LiF)	1080 Å - 7 мкм	1080 Å - 1400 Å	I,3917	0,0040	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Флюорит (CaF ₂)	1250 Å - 9 мкм	2,5 мкм - 6,0 мкм	I,4338	0,0045	$1,0 \cdot 10^{-5}$
		1250 Å - 2000 Å			
Каменная соль (NaCl)	2000 Å - 17 мкм	3 мкм - 7 мкм	I,5443	0,0127	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Сильвин (KCl)	2200 Å - 21 мкм	6 мкм - 15 мкм	I,4904	0,0113	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Бромистый калий (KBr)	2200 Å - 28 мкм	10 мкм - 20 мкм	-	-	-
		15 мкм - 25 мкм			

$$\lambda_D = 5893 \text{ Å,}$$

$$\lambda_c = 6563 \text{ Å,}$$

$$\lambda_F = 4861 \text{ Å.}$$

прикасаться пальцами или какими-либо другими предметами к рабочим поверхностям оптических деталей с целью их очистки. При обнаружении каких-нибудь следов на оптических поверхностях об этом следует сообщить руководителю практики.

После работы на спектральном приборе его следует защитить от попадания пыли: накрыть шель колпачком, вставить кассету, покрыть весь прибор чехлом из плотной материи.

§ 5. Фотографическая спектрофотометрия

Почернение фотопластинок. Уравнение Шварцшильда. Характеристическая кривая фотоэмульсии, чувствительность, инерция и контрастность фотопластинок. Нормальная экспозиция. Зависимость контрастности от проявления, длины волны света. Спектральная чувствительность фотоматериалов. Построение характеристических кривых фотоэмульсии для различных волн с помощью ступенчатого ослабителя. Измерение интенсивностей спектральных линий. (См. [2], стр. 100; [3], стр. 289; [4], стр. 105).

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕКТРОГРАФА

Задача

Юстировка спектрографа, фотографирование спектров, определение линейной дисперсии и практической разрешающей способности.

§ 6. Теоретические основы

По способу регистрации спектров, т.е. спектрального состава излучения, спектральные приборы можно классифицировать следующим образом:

а) спектрометры (сюда относятся и стигмоскопы), позволяющие наблюдать спектр визуально;

б) спектрографы, в которых спектр регистрируется на фотопластинке (или фотопленке);

в) спектрометры (также спектрофотометры), позволяющие непосредственно измерить распределение энергии в спектре с помощью фотозлемента, фотозлектронного умножителя, термоэлемента и т.п.

Каждый спектральный прибор состоит из фокусирующей системы (коллиматорный и камерный объективы), т.е. системы линз и зеркал, и диспергирующей системы (призмы или дифракционная решетка).

Основными деталями призмного спектрографа являются:

- 1) коллиматорная труба, снабженная щелью и объективом, — для получения параллельного пучка лучей;
- 2) призма (или система призм) — для разложения пучка лучей по длинам волн;
- 3) фотокамера — для регистрации полученного спектра на фотопластинке.

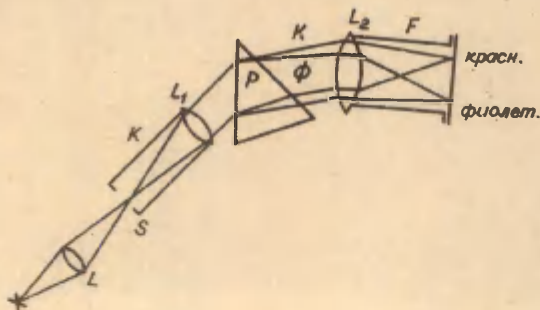


Рис. 5.

Принцип работы спектрографа поясняет рис. 5. Изображение исследуемого источника проектируется с помощью линзы L на щель спектрографа S , установленную в коллима-

торной трубе К. Шкрину щель можно регулировать микрометрическим винтом. Щель расположена в фокусе коллиматорного объектива L_1 .

Через объектив коллиматора L_1 свет падает параллельным пучком на призму P , которая разлагает пучок на составные части, создавая для каждой длины волны свой пучок параллельных лучей. Отклонение спектрально однородных пучков от их первоначального направления зависит от длины волны и является более сильным для коротковолновых лучей. Параллельные пучки лучей разных длин волн падают на объектив L_2 фотокамеры F и собираются в его фокальной плоскости. Каждый монохроматический пучок дает при этом на побочной оси объектива L_2 свое изображение щели соответствующего цвета, называемое спектральной линией. Для облегчения наблюдения полученных монохроматических изображений щели можно поместить в фокальную плоскость камеры матовое стекло. Совокупность всех изображений щели, образованных пучками лучей разных длин волн, содержащихся в данном источнике, и составляет спектр этого источника света.

Каждый спектральный прибор характеризуется, помимо спектральной области применимости, следующими оптическими характеристиками: 1) дисперсией; 2) разрешающей способностью; 3) светосилой, определяющей яркость спектра.

1. Дисперсия призмного спектрального прибора

Дисперсия спектрального прибора (спектрографа, спектроскопа и др.) определяет пространственное распределение излучения по длинам волн. Пользуются понятиями как угловой, так и линейной дисперсии.

Если θ обозначает угол отклонения луча света с длиной волны λ относительно направления падающего на призму луча (см. рис. 6), то угловая дисперсия призмы определяется соотношением дифференциалов θ и λ , т.е.

$$\psi = \frac{d\theta}{d\lambda}. \quad (8)$$

Таким образом, угловая дисперсия указывает скорость изменения угла отклонения в данной спектральной области с изменением длины волны.

Угол θ зависит (при данном угле падения) от показателя преломления n диспергирующей системы (призмы), а n в свою очередь зависит от λ . Поэтому

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (8')$$

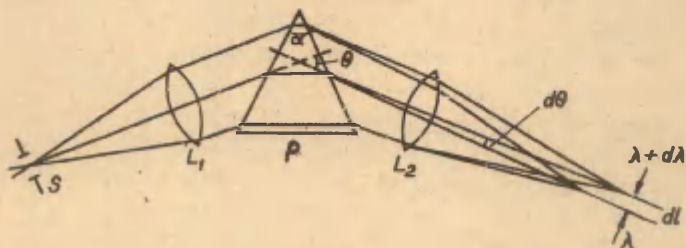


Рис. 6.

Воспользуемся формулой для показателя преломления n призмы, установленной в минимуме отклонения:

$$n = \frac{\sin \frac{\alpha + \theta_{min}}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}, \quad (9)$$

где α - преломляющий угол призмы, а θ_{min} - угол наименьшего отклонения светового луча, проходящего через призму. Дифференцируя выражение, находим $\frac{dn}{d\theta_{min}}$ и далее $\frac{d\theta_{min}}{dn}$, которое после некоторых преобразований можно записать в виде

$$\frac{d\theta_{min}}{dn} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}}. \quad (10)$$

Теперь на основе формулы (8') получаем:

$$\psi = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (11)$$

Это есть выражение для угловой дисперсии призмы вблизи угла наименьшего отклонения.

Как видно, угловая дисперсия призмы не зависит от ее линейных размеров, а лишь от преломляющего угла и материала призмы и от спектральной области. Формулы (I0) и (II), выведенные для установки в минимуме отклонения, практически применимы в довольно широких пределах.

В выражении (II) для угловой дисперсии содержится член $\frac{dn}{d\lambda}$, который характеризует дисперсию вещества призмы. Дисперсию вещества определяют по формуле, дающей зависимость показателя преломления n от длины волны λ . Для большинства оптических стекол эта зависимость довольно хорошо представляется формулой Гартмана^X:

$$n = n_0 + \frac{C}{\lambda - \lambda_0}, \quad (I2)$$

где n_0 , C и λ_0 - эмпирические константы. Последние определяются по трем известным значениям показателя преломления n_1 , n_2 , n_3 соответственно для трех длин волн λ_1 , λ_2 , λ_3 . На основе формулы (I2) получают три уравнения, из которых и определяют искомые константы.

Дифференцируя уравнение (I2), получаем следующее выражение для дисперсии вещества:

$$\frac{dn}{d\lambda} = - \frac{C}{(\lambda - \lambda_0)^2} \quad (I3)$$

Показатель преломления n , а вместе с тем и угол отклонения θ возрастают с уменьшением длины волны λ . Дисперсия вещества $\frac{dn}{d\lambda}$ быстро растет при переходе к коротким длинам волн. Известно, что каждое вещество диспергирует сильнее всего там, где оно начинает поглощать. Следовательно, всякий спектрограф дает наибольшую

x Кроме того, пользуются формулой Коши:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

дисперсию на границе своей применимости.

Часто важно знать не только угловую дисперсию, но и линейную дисперсию $\frac{dl}{d\lambda}$, где dl - линейное расстояние между двумя близкими линиями λ и $\lambda + d\lambda$ в фокальной плоскости камерного объектива. Линейная дисперсия связана с угловой:

$$\frac{dl}{d\lambda} = F_2 \frac{d\theta}{d\lambda}, \quad (I4)$$

где F_2 - фокусное расстояние объектива камеры.

У спектрографов со стеклянной оптикой объектив камеры обычно ахроматизирован (т.е. F_2 не зависит от длины волны). Напротив, у кварцевых спектрографов F_2 обычно зависит от λ .

Линейное расстояние dl между близкими спектральными линиями λ и $\lambda + d\lambda$ выражается по формуле (I4)

$$dl = F_2 d\theta,$$

где $d\theta$ - угловое расстояние между названными линиями.

На практике обычно пользуются обратной величиной линейной дисперсии $\frac{d\lambda}{dl}$, которую выражают в $\text{Å}/\text{мм}$.

2. Разрешающая способность призмного спектрального прибора

Разрешающая способность (или разрешающая сила) любого спектрального прибора R определяется соотношением

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda},$$

где $\delta\lambda$ - разность длин волн двух наиболее близких спектральных линий, которые еще могут быть разделены (разрешены) данным прибором в данной спектральной области при длине волны $\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$.

Например, для того чтобы разрешить линии натриевого дублета $\lambda_1 = 5890 \text{ Å}$ и $\lambda_2 = 5896 \text{ Å}$, разрешающая способность спектрального аппарата должна быть не меньше

982, поскольку

$$\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} = 5893 \text{ \AA},$$

$$\delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 6 \text{ \AA} \quad \text{и} \quad \frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{5893}{6} \approx 982.$$

У призмных спектральных приборов разрешающая способность имеет величину порядка $10^3 - 10^4$, а у приборов с дифракционной решеткой — до 10^5 .

Каждая спектральная линия как монохроматическое изображение щели на самом деле представляет собой дифракционную картину, возникающую вследствие ограниченных размеров призм, объективов, диафрагм. Эта дифракционная картина состоит из яркого центрального максимума и менее ярких побочных максимумов (см. рис. 7, пунктиром).

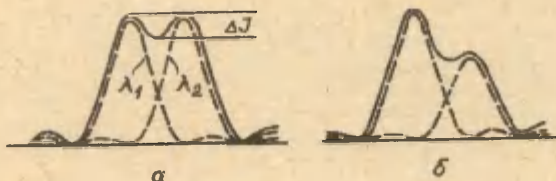


Рис. 7.

Согласно критерию Рэлея, две спектральные линии одинаковой интенсивности считают разрешенными (разделенными) в том случае, если главный максимум дифракционного изображения для одной линии с длиной волны λ_1 совпадает с первым минимумом дифракционного изображения для другой линии с длиной волны λ_2 (см. рис. 7).

Из теории дифракции следует, что разрешающая способность призмного спектрального прибора при бесконечно узкой и самосветящейся щели в согласии с условием Рэлея оказывается равной

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = T \frac{dn}{d\lambda}, \quad (15)$$

где $T = T_2 - T_1$ - разность длин, проходимых крайними лучами пучка в призме (см. рис. 8). Из рис. 8 видно, что если призма освещена полностью, то T равно длине основания призмы.

Разрешающая способность не изменяется при замене одной призмы несколькими, сумма длин оснований которых равна

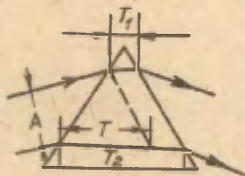


Рис. 8.

длине основания первоначальной призмы. Однако угловая дисперсия при этом изменится. При изменении T для данной призмы (путем изменения диаметра поперечного сечения светового пучка A , падающего на призму через объектив коллиматора, см. рис. 8) разрешающая способность изменяется, тогда как угловая дисперсия остается прежней. Следовательно, угловая, а также линейная дисперсия и разрешающая способность являются двумя различными характеристиками спектрального прибора.

При конечной ширине щели спектрального аппарата S разрешающая способность R выражается следующей формулой:

$$R = \frac{T \frac{dn}{d\lambda}}{1 + \frac{\phi S}{\lambda}}, \quad (15a)$$

где $\phi = \frac{A}{F}$ - относительное отверстие коллиматорного объектива. Как и следовало ожидать, разрешающая способность существенно зависит от ширины щели, резко падая при увеличении последней.

Критерий разрешения Рэдея, в котором учитывается

только дифракционное уширение спектральных линий и на основе которого получается выражение (15) для разрешающей способности призмы, не всегда гарантирует фактическое разрешение линий (даже если они имеют одинаковую интенсивность).

Для действительного разрешения необходимо, чтобы суммарное распределение интенсивностей двух спектральных линий (сплошная кривая на рис. 7а) имело минимум, т.е. провал I_{min} между двумя максимумами I_{max} . Необходимая для практического разрешения линий глубина провала $\Delta I = I_{max} - I_{min}$ зависит от способа регистрации (при визуальном наблюдении желательно иметь $\Delta I \approx \frac{1}{5} I_{max}$) и от профиля спектральных линий между главным дифракционным максимумом и первым минимумом. Если близкие спектральные линии сильно различаются по интенсивности, то даже при таком же расстоянии между главными дифракционными максимумами, как на рис. 7а, практическая разрешающая способность уменьшится, т.к. в суммарном распределении интенсивностей провал будет очень неглубоким (рис. 7б) или исчезает совсем.

Кроме дифракционного уширения спектральных линий следует еще учитывать рассеяние света в оптических деталях (особенно в призмах) вследствие неоднородностей стекла, что также уменьшает практическую разрешающую способность.

Наконец, практическая разрешающая способность спектрального прибора должна быть согласована с разрешающей способностью регистрирующей системы. Лучшие отечественные фотоэмульсии позволяют разрешить линии, находящиеся друг от друга на расстоянии не менее 10^{-2} мм. Примерно такой же предел имеется и в случае фотоэлектрической регистрации. Минимальная ширина качественной щели спектрального прибора также порядка 10^{-2} мм. Отсюда получаем выражение для минимальной разрешаемой разности длин волн $\Delta \lambda_{пр}$:

$$\Delta \lambda_{пр} \approx 10^{-2} \frac{d\lambda}{d\ell},$$

а соответствующая практическая разрешающая способность $R_{\text{пр}}$ равна:

$$R_{\text{пр}} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda_{\text{пр}}} \approx 10^2 \cdot \lambda \frac{d\ell}{d\lambda}$$

(здесь ℓ выражено в мм).

Для определения практической разрешающей способности спектрографа целесообразно снимать спектрограммы таких веществ, спектры которых содержат много близких линий с различными разностями длин волн.

3. Светосила спектрального прибора и освещенность спектра

Лишь часть световой энергии, падающей на объектив коллиматора, проходит через спектральный прибор и достигает глаза наблюдателя (или фотопластины). В спектральных приборах с незеркальной оптикой следует учитывать потери света на поглощение и отражение в линзах и призмах. Освещенность спектра E выражается формулой^{x)}

$$E = \varepsilon E_0 \frac{\pi}{4} \left(\frac{D}{F_2} \right)^2 \frac{S}{S + \frac{F_1}{F_2} (\Delta S_1 + \Delta S_2)} \quad (16)$$

где $\varepsilon = 1 - \gamma$; γ - потери света на отражение и поглощение в оптической системе ($\gamma < 1$);

E_0 - яркость щели;

D - диаметр сечения светового пучка, проходящего через коллиматорный и камерный объективы и призму;

F_1 и F_2 - фокусные расстояния объективов коллиматора и камеры;

S - ширина щели;

ΔS_1 - уширение изображения щели вследствие дифракции на оправках (границах) объективов и призмы;

x) Вывод формулы (16) см., например, [5], стр. 19.

ΔS_2 — уширение изображения щели вследствие дисперсии в призме.

Из формулы (I6) видно, что освещенность спектра пропорциональна квадрату относительного отверстия $\frac{D}{F_2}$ камерного объектива, т.е. пропорциональная светосиле объектива камеры. В формуле (I6) пренебрегается уширением изображения щели по ширине и высоте аберраций в объективах и уширением изображения щели по высоте вследствие дифракции (уширения по высоте вследствие дисперсии нет).

Кроме дифракции на оправках объективов и призмы, конечно, имеет место дифракция на самой входной щели. Однако при не слишком узкой щели роль этой дифракции сводится лишь к расширению пучка и к лучшему заполнению светом коллиматорного объектива. Рассмотрение дифракции на щели теряет смысл, если трактовать щель как вторичный источник излучения, т.е. если щель можно считать самосветящейся.

Для более детального разбора формулы (I6) рассмотрим в отдельности два случая.

а) **Л и н е й ч а т н ы й с п е к т р.** В том случае

$$\Delta S_2 \ll \Delta S_1,$$

поскольку уширение изображения щели из-за дисперсии практически отсутствует. Тогда имеем

$$E = \varepsilon E_0 \frac{\pi}{4} \left(\frac{D}{F_2} \right)^2 \frac{S}{S + \frac{F_1}{F_2} \Delta S_1}. \quad (I7)$$

При не очень узкой щели ширина геометрического изображения щели s_1 (см. рис. 9) много больше, чем дифракционное уширение изображения щели ΔS_1 , т.е.

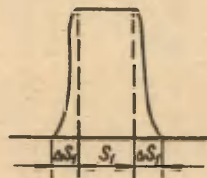


Рис. 9.

$$S_1 = \frac{F_2}{F_1} S \gg \Delta S_1 .$$

В этом случае вторым членом в знаменателе можно пренебречь, и для освещенности спектра получим:

$$E = \varepsilon E_0 \frac{\pi}{4} \left(\frac{D}{F_2} \right)^2 , \quad (18)$$

т.е. освещенность спектра, состоящего из монохроматических линий, при этом не зависит от ширины щели.

Если же щель очень узкая, так что в формуле (17)

$$S \ll \frac{F_1}{F_2} \Delta S_1 ,$$

то получаем

$$E = \varepsilon E_0 \frac{\pi}{4} \left(\frac{D}{F_2} \right)^2 \frac{S}{\frac{F_1}{F_2} \Delta S_1} , \quad (19)$$

т.е. при очень узкой щели интенсивность изменяется пропорционально ширине щели. Ширину щели S_n , при которой величина геометрического изображения щели S_1 равна уширению вследствие дифракции, т.е.

$$S_1 = \frac{F_2}{F_1} S_n = \Delta S_1 ,$$

называет "нормальной".

Итак, освещенность линейчатого спектра не зависит от ширины щели, пока ширина щели больше "нормальной", и начинает падать пропорционально ширине щели, если сделать щель уже "нормальной ширины".

Из теории дифракции следует, что $\Delta S_1 = F_2 \frac{\lambda}{D}$

или

$$F_2 \frac{\lambda}{D} = \frac{F_2}{F_1} S_n .$$

Отсюда получаем выражение для "нормальной" ширины щели

$$S_n = F_1 \frac{\lambda}{D} = \frac{\lambda}{D/F_1} = \frac{\lambda}{\varnothing} , \quad (20)$$

где \varnothing - относительное отверстие объектива коллиматора. Например, если $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, $F_1 = 50 \text{ см}$ и $D = 5,0 \text{ см}$,

то $S_n = 0,005$ мм.

б) С п л о ш н о й с п е к т р. В этом случае, благодаря дисперсии, изображение щели растянуто в широкую полосу, т.е.

$$\Delta S_2 \gg \Delta S_1 \text{ и } \Delta S_2 \gg S.$$

Здесь ΔS_2 - линейная ширина рассматриваемого участка сплошного спектра, которая выражается:

$$\Delta S_2 = F_2 \psi \Delta \lambda,$$

где $\Delta \lambda$ - спектральная ширина данного участка спектра, а $\psi = \frac{d\theta}{d\lambda}$ - угловая дисперсия прибора. Следовательно, для сплошного спектра получаем из формулы (16):

$$E = \varepsilon E_0 \frac{\pi \left(\frac{D}{F_2}\right)^2 S}{F_1 \psi \Delta \lambda}. \quad (21)$$

Таким образом, освещенность сплошного спектра прямо пропорциональна ширине и обратно пропорциональна угловой дисперсии прибора и фокусному расстоянию коллиматорного объектива. Кроме того, при заданной яркости щели освещенность обратно пропорциональна спектральной ширине участка сплошного спектра, если последний уже максимальной спектральной области, охватываемой данным прибором при данных условиях.^{х)}

Таким образом, при исследовании линейчатых спектров, когда сплошной спектр (фон) является помехой, выгодно пользоваться призмной системой с большой дисперсией, длиннофокусным коллиматором и работать с возможно узкой (но не уже "нормальной") щелью.

В формуле (16) ε означает полное пропускание спектрального прибора для данной длины волны λ . Поскольку поглощение в рабочей области спектрального прибора обычно мало, то полное пропускание оптической системы, состоящей из

х) Действительно, если в спектре источника имеется сравнительно узкая сплошная полоса, то спектральный прибор разлагает ее на меньшую площадь в фокальной плоскости камерного объектива и поэтому освещенность спектра будет большей.

N одинаковых преломляющих поверхностей с коэффициентом отражения R , выражается следующим образом:

$$\xi = (1 - R)^N$$

Например, если для каждой преломляющей поверхности $R = 0,04$ и в спектрографе имеем $N = 10$ (например, четыре линзы и одну простую призму), то $\xi = (0,96)^{10} = 2/3$. Это означает, что лишь $2/3$ падающей на щель световой энергии проходит через данный спектральный прибор.

Следовательно, необходимо понижение коэффициентов отражения от поверхностей оптических деталей. Для этого в настоящее время используют тонкослойные просветляющие покрытия. Помимо увеличения пропускания, уменьшение отражения от оптических поверхностей выгодно еще и потому, что при этом уменьшается до минимума количество так называемого паразитного, или рассеянного, света, т.е. света, который в результате отражений от деталей прибора попадает в место расположения регулярного спектра и ухудшает его чистоту.

4. Качество изображения спектра

Качество изображения спектра существенно ухудшается из-за того, что прибор содержит призму, т.е. элемент, не имеющий осевой симметрии. Гомоцентрический пучок, исходящий из какой-либо точки коллиматорной щели, становится после прохождения призмы астигматическим.

Как показывает теория, наилучшее изображение получается, если: 1) падающие на призму лучи перпендикулярны к ее преломляющему ребру, 2) если они телецентричны, т.е. представляют собой параллельные пучки, и 3) когда призма установлена на минимум отклонения. Первое условие хуже всего выполняется для нецентральных частей щели. Пучки, идущие от верхних и нижних краев щели, преломляются в призме сильнее, так как для них призма не находится в минимуме отклонения. В результате спектральные линии искривляются так, что их выпуклость обращена в сторону длинных

волн (рис. 10).

Поскольку угол наименьшего отклонения θ_{\min} связан с показателем преломления (см. формулу (10)) и $n = f(\lambda)$, поскольку установка на минимум отклонения выполнима лишь для одной определенной длины волны или для узкого спектрального участка. При исследовании более широких спектральных интервалов приходится довольствоваться некоторым компромиссом, устанавливая призму на минимум для средней части интервала.

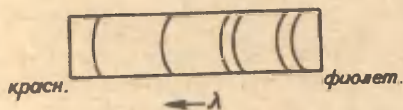


Рис. 10.

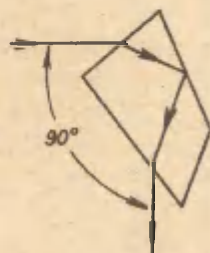


Рис. 11.

Иногда применяют конструкции призм, при которых угол наименьшего отклонения имеет постоянное значение для всех длин волн. Такова, например, призма Аббе (рис. 11), для которой этот угол равен прямому. Камера и коллиматор прибора могут быть жестко закреплены так, чтобы оси их составляли прямой угол. На ось камеры приходится спектральная линия той длины волны, для которой призма находится в положении минимального отклонения. Простым поворотом призмы можно осуществить это условие для любой длины волны. Такая конструкция особенно удобна для монохроматоров, т.е. приборов, выделяющих узкие "чистые" спектральные участки.

Коллиматорный объектив должен делать параллельными лучи, выходящие из середины щели, т.е. резко изображать в бесконечности малый элемент поверхности щели. Поэтому достаточно, если этот объектив хроматически корректирован и свободен от сферической аберрации. Аналогичным условиям дол-

жна удовлетворять и фокусирующая система спектрографа. Требования к объективу фотокамеры спектрографа значительно выше. При возможно большой светосиле объектив должен давать резкое и достаточно плоское изображение по возможности более широкой спектральной области, т.е. изображения щели в разных длинах волн должны лежать в одной плоскости. Для большинства комбинированных из флинт- и кронгласа объективов геометрическое место точек пересечения лучей различных участков спектра, т.е. "фокальная кривая", имеет вид, как показано на рис. 12. Поэтому на плоской фотоэмульсии можно получить очень резкое изображение лишь малой части спектра. Если к фокусировке предъявляются не очень строгие требования, то, поворачивая пластинку вокруг вертикальной оси, можно

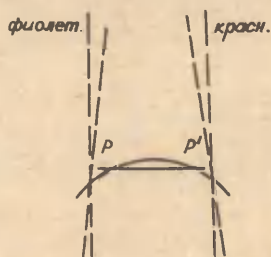


Рис. 12.

а) Для видимой области спектра призмный спектрограф ИСП-51 (также ИСП-53) со стеклянной оптикой из крона и флинта. Его оптическая схема приведена на рис. 13.

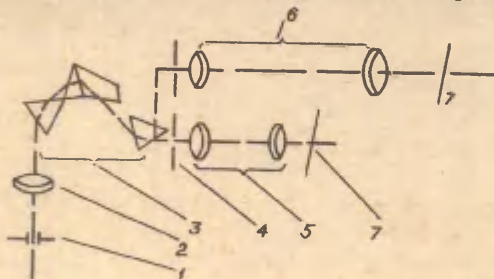


Рис. 13.

поставить ее в подходящее положение, примерно PP' (рис. 12.)

Иногда для расширения области резкой фокусировки применяют не плоские кассеты, в которых пленка или фотоэмульсия (тонкая) прогибается соответствующим образом.

Из спектрографов, используемых в спектроскопических исследованиях, наиболее известны следующие.

- Здесь 1 - цель;
- 2 - объектив коллиматора с фокусным расстоянием $F_1 = 304$ мм;
 - 3 - трехпризменная диспергирующая система постоянного отклонения;
 - 4 - диафрагма;
 - 5 - объектив камеры с фокусным расстоянием $F_2 = 120$ мм и относительным отверстием $I : 2,3$;
 - 6 - объектив камеры с фокусным расстоянием $F_2 = 270$ мм и относительным отверстием $I : 5,5$ (может заменять объектив 5);
 - 7 - плоскость спектра (фотопластинка).

Рабочая область спектрографа ИСП-51 : 3600 - 10000 Å; длина спектра (с камерой $F_2 = 270$ мм) равна 106 мм, при этом обратная линейная дисперсия при $\lambda = 4000$ Å составляет 19 Å/мм и $\sigma_\lambda \approx 0,3$ Å.

б) В ультрафиолетовой и видимой области спектра для проведения спектрального анализа металлов и прочих веществ широко пользуются кварцевым спектрографом ИСП-28 (также ИСП-22 и в последнее время ИСП-30). Его оптическая схема приведена на рис. 14.

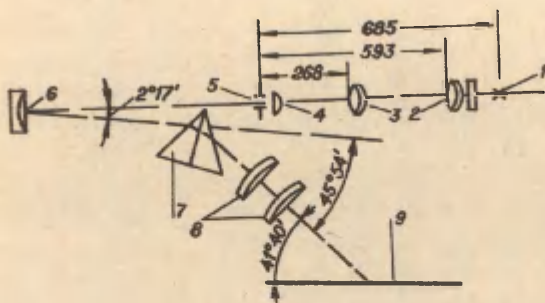


Рис. 14.

Здесь I - источник света;

2,3,4 - трехлинзовый конденсор;

5 - щель;

6 - зеркальный объектив коллиматора с фокусным расстоянием $F_1 = 703$ мм;

7 - кварцевая призма Корню;

8 - объектив камеры с фокусным расстоянием $F_2 = 830$ мм для $\lambda = 2537$ Å и относительным отверстием 1:30;

9 - плоскость спектра.

Рабочая область спектрографа ИСП-28 : 2000 - 6000 Å; длина спектра 220 мм; обратная линейная дисперсия 9 Å/мм при $\lambda = 2500$ Å и 39 Å/мм при $\lambda = 4000$ Å.

в) Спектрографы с отражательной дифракционной решеткой (600 или 1200 штрихов на мм) типа ДФС-3, ДФС-8, ДФС-13 и др.

§ 7. Экспериментальная часть

I. Юстировка спектрографа^{x)}

Юстировку спектрографа (если соответствующие данные заводом не указаны) следует начинать с фокусировки коллиматора на бесконечность либо непосредственно (т.е. регулировкой резкого изображения удаленного объектива в полость щели), либо косвенно. Последний способ применяют, когда камеру (объектив вместе с кассетой) можно легко удалить. Камеру заменяют зрительной трубой, предварительно установленной на бесконечность, и затем регулируют положение щели относительно объектива коллиматора таким образом, чтобы в зрительную трубу было видно резкое изображение щели.

Камера устанавливается после того, как установлен коллиматор. Прежде всего выводят исследуемую область спектра на ось камерной трубы. В приборах с постоянным отклонением это достигается поворотом призм. В других приборах

x) См. [3], стр. 155.

нужно установить призму на минимум отклонения, а затем повернуть камерное плечо аппарата так, чтобы изучаемая область спектра оказалась в середине фотопластинки. У некоторых спектрографов (например, ИСП-51) положения призм при их установке на минимум для разных длин волны заранее определены в заводской лаборатории и указаны в описаниях, прилагаемых к прибору. Вращение призм производится тогда с помощью специальных приспособлений, а углы поворота отсчитываются на соответствующих шкалах.

После того как призмы установлены на минимум отклонения и изучаемая область спектра выведена на середину фотопластинки, выбирают расстояние между камерным объективом и фотопластинкой так, чтобы спектральные линии, расположенные в середине рассматриваемой области спектра, были наиболее резкими. Это расстояние находят сперва приблизительно, пользуясь лупой (на место фотопластинки помещают матовое стекло), а затем уточняют, фотографируя спектр при нескольких последовательных положениях объектива. В некоторых приборах объектив перемещается, а кассета камеры неподвижна, а других - наоборот, перемещается кассета. Перемещения отмечают по соответствующей шкале.

Найденное таким путем положение, являясь наилучшим для линий, находящихся в середине спектрограммы, не обеспечивает еще резкого изображения на краях пластинки. Дальнейшая фокусировка заключается в изменении расстояния от краев спектра до камерного объектива, при сохранении прежнего наилучшего расстояния между серединой спектра и объективом. Для этого вращают кассетную часть вокруг вертикальной оси, проходящей через середину фотопластинки. Такое вращение предусматривается в конструкции прибора. Угол поворота фиксируется по соответствующей шкале. Далее производят фотографирование спектра при разных углах наклона и по полученным спектрограммам определяют наилучший наклон кассеты.

Для точной установки камеры следует пользоваться достаточно богатыми спектрами, содержащими близкие линии

как на краях, так и в середине спектра. Критерием хорошей установки является разрешение близких дублетов, отсутствие двоений и размытости изображения линий. Изучение с этой точки зрения спектрограмм нужно производить, пользуясь сильной лупой, с увеличением в 20–30 раз. Снимки необходимо делать с узкой щелью, шириной около 0,01 мм. Экспозицию следует выбирать так, чтобы линии, по которым производится оценка установки камеры, имели достаточно плотное серое почернение.

2. Определение нулевого положения щели

Во всех спектральных приборах, кроме приборов специального назначения, щели бывают раздвижными. Изменение ширины щели достигается вращением микрометрического винта с барабанной головкой. Барабан снабжен шкалой, по которой устанавливается нужная ширина щели. Обычно деление 0 на барабане не соответствует закрытой щели. Для определения истинного нуля отмечают несколько раз и берут среднее из показаний шкалы барабана, при которых предварительно закрытая щель начинает раскрываться. Последнее можно заметить, наблюдая через камеру прибора за появлением света.

Следует иметь в виду, что щель должна быть чистой, так как даже пылинки, имеющие размеры, сравнимые с рабочей шириной щели ($\sim 0,01 - 0,05$ мм), заметно портят изображение линий – на спектрограмме появляются более темные или более светлые горизонтальные полосы, тянущиеся через весь спектр. Щель прочищают заостренной на клин спичкой или лучше клином из бумаги, не дающей ворсинок, проводя ими вдоль ножей раскрытой щели. Следует помнить, что щель является весьма точным механизмом и щечки щели легко повреждаются. Поэтому чистку щели нужно производить очень осторожно и возможно редко. В первую очередь надо заботиться о защите щели от попадания пыли и закрывать ее специальным колпачком после работы. У части спектральных приборов щель постоянно прикрыта кварцевым или стеклянным окошком (или пластинкой из

какого-либо иного материала, в зависимости от того, для работы в какой спектральной области прибор предназначен).

3. Освещение щели спектрографа

Световой поток, проходящий через спектрограф, зависит от характера освещения щели. Если источник света однороден, достаточно велик и расположен настолько близко к щели, что заполняет светом весь телесный угол коллиматора, то при этом используется весь световой поток, который может быть послан источником в спектральный прибор. Оказывается, что использование конденсаторной системы не дает в этом случае никакой выгоды. Однако при спектральном анализе часто приходится пользоваться источниками, размеры которых малы, и их по техническим причинам нельзя располагать очень близко к щели. В этом случае необходимо применять подходящую конденсаторную систему.

Конденсаторная система в ряде случаев должна обеспечить равномерную освещенность щели по всей ее высоте или же освещение разных участков щели различными областями источника. Для того, чтобы полностью использовать светосилу спектрографа и его разрешающую способность, необходимо, чтобы свет от всех точек щели полностью заполнял коллиматор прибора.

Для выполнения указанного требования можно применять однолинзовый конденсор, удовлетворяющий определенным геометрическим условиям, которые легко понять из рассмотренного рис. 15.

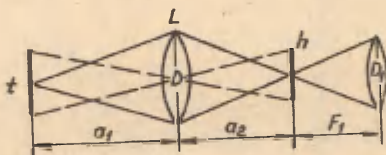


Рис. 15.

Здесь h - высота щели спектрального прибора, t - высота источника света, a_1 - расстояние от конденсорной линзы L до источника света, a_2 - расстояние от конденсора L до щели; F_1 - фокусное расстояние коллиматора, D_1 и D - диаметры коллиматора и конденсора. Спроектировав изображение источника в плоскость щели, мы должны выполнить следующие требования:

1. Осветить всю щель прибора; для этого необходимо, чтобы

$$\frac{t}{a_1} \geq \frac{h}{a_2}.$$

2. Заполнить светом весь коллиматор; для этого нужно, чтобы

$$\frac{D}{a_2} \geq \frac{D_1}{F_1}.$$

Эти два условия вместе с известным соотношением (формулой выпуклой линзы)

$$\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} = \frac{1}{F}$$

дают возможность оптимально выбрать диаметр D и фокусное расстояние F конденсора, а также расстояние от источника до щели.

Если выбрать увеличение, равное единице, то в этом случае $a_1 = a_2 = 2F$ и $\frac{D}{F} \geq 2 \frac{D_1}{F_1}$, т.е. относительное отверстие конденсора должно быть в два раза больше, чем у коллиматора.

В обычных условиях достаточно, если конденсор коррегирован лишь на хроматическую аберрацию. Можно применять простые ахроматические линзы либо использовать в качестве хорошего ахроматического конденсора вогнутое сферическое зеркало. Однолинзовый конденсор обладает тем недостатком, что с его помощью разные участки щели освещаются светом от различных частей источника. Это означает, что щель освещается неравномерно по высоте, и распределение освещенности по высоте спектральных линий будет также неравномерным. Это неприемлемо для ряда методов фотометрирования.

Для более равномерного освещения щели пользуются спе-

циальным трехлинзовым конденсором (см. [2], стр. 74), который обеспечивает освещение каждой точки щели всеми точками источника света.

4. Установка источника на оси спектрографа

Правильная установка источника света на оси прибора весьма существенна для использования его светосилы и для получения хорошего изображения спектра. Для установки источника нужно расширить щель и, наблюдая со стороны камерного объектива за изображением источника, которое представляется спроектированным на грань призмы, двигать источник или спектрограф до тех пор, пока источник будет казаться расположенным в центре призмы. Если размеры источника велики, то при установке его следует задиафрагмировать, оставив открытым лишь небольшой центральный участок.

Для ультрафиолетовых спектрографов удобен следующий прием. Освещают прибор со стороны камеры лампочкой. Пучок света, выходящий через широко раскрытую щель спектра, должен падать на устанавливаемый источник. Этот пучок имеет окраску, зависящую от положения лампочки. Рекомендуется выбирать положение так, чтобы пучок был зеленого цвета.

5. Гартмановская диафрагма

Гартмановская диафрагма представляет собой тонкую металлическую пластинку с фигурными вырезами (отверстиями). Отверстия в диафрагме расположены таким образом, что ее перемещение перед щелью позволяет открывать различные участки щели и фотографировать несколько спектров без изменения положения кассеты. Тем самым обеспечивается отсутствие смещения исследуемого спектра относительно спектра сравнения.

§ 8. Конкретные задачи

Задача 1. Установка аппарата

Последовательность операций при установке следующая:

1. Фокусировка коллиматора.
2. Точная установка источника света.
3. Установка призм на минимум отклонения.
4. Установка камеры.
5. Окончательный выбор ширины щели; ознакомление с гартмановской диафрагмой.
6. Окончательный выбор экспозиции.

Задача 2. Фотографирование спектров, расшифровка спектрограмм, определение линейной дисперсии

Снять дуговые или искровые спектры двух-трех металлов. Силу тока вольтовой дуги (2 - 10 ампер) отрегулировать так, чтобы дуга горела по возможности спокойно. Ток регулируется сопротивлением, включенным последовательно с дугой и величиной дугового промежутка (3 - 4 мм). Для получения искровых спектров пользоваться искровым генератором ИГ-3.

Пользуясь атласом спектров, отождествить несколько ярких линий на краях и в центре спектрограммы для каждого из металлов и таким путем определить длины волн этих линий. С помощью измерительного микроскопа измерить позиции базисных линий с известной длиной волны на спектрограммах и определить константы интерполяционной формулы Гартмана. По формуле Гартмана построить дисперсионную кривую прибора (зависимость между позициями и длинами волн спектральных линий). По кривой, используя промеры на измерительном микроскопе (с учетом ошибок измерения), определить длины волн всех резких линий на спектрограммах. Проверить по таблицам спектральных линий полученные результаты и оценить точность определения длин волн.

Определить обратную линейную дисперсию спектрографа (в Å/мм) в различных областях спектра. Построить соответствующий график (зависимость $\frac{d\lambda}{d\tau}$ от λ).

Задача 3. Определить практическую разрешающую способность спектрографа в данной области спектра, если ширина щели равна нормальной, в два раза меньше нормальной и в два

раза больше нормальной. Сравнить полученные значения разрешающей способности со значениями, вычисленными по формуле (15а).

III КАЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ. ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Задача

Определить спектроскопическим путем элементы, присутствующие в данной пробе. Оценить концентрацию примесей, содержащихся в малых количествах в пробе.

§ 9. Методика анализа

Проведение качественного анализа можно условно разделить на два этапа: первый, подготовительный этап заключается в выборе из таблиц и атласов спектральных линий [9, 10] подходящих линий, по которым будет вестись определение каждого элемента; второй этап заключается в возбуждении пробы исследуемого вещества, съемке спектра и нахождении этих линий в спектре.

а) Выбор линий для анализа. Чувствительность спектроскопического метода характеризуют абсолютной и относительной чувствительностью. Абсолютная чувствительность — это минимальное обнаружимое количество элемента в граммах; относительная чувствительность — минимальная конденсация элемента в пробе, которая может быть обнаружена. Чувствительность зависит от определяемого элемента и условий возбуждения, а также от способа регистрации спектра и состава пробы. Абсолютная чувствительность ориентировочно порядка 10^{-7} — 10^{-9} г. В табл. 2 приведены минимальные концентрации элементов в пробе (относительные чувствительности), при которых обеспечено присутствие наиболее чувствительных линий этих элементов в спектре пробы. При проведении качественного анализа часто приходится иметь дело с ми-

Таблица 2

Элемент	Чувствительность, %	Элемент	Чувствительность, %
Ag	$1 \cdot 10^{-4}$	Lu	0,001
Al	0,001	Mg	$3 \cdot 10^{-4}$
As	0,01	Mn	0,001
Au	0,001	Mo	0,001
B	0,001	Na	$3 \cdot 10^{-4}$
Ba	0,001	Nb	0,003
Be	$3 \cdot 10^{-4}$	Nd	0,03
Bi	0,001	Ni	0,001
Ca	0,001	Os	0,003
Cd	0,001	P	0,1
Ce	0,03	Pb	0,001
Cl	1,0	Pd	0,001
Co	0,001	Pr	0,03
Cr	0,001	Pt	0,001
Ce	0,003	Hb	0,001
Cu	$1 \cdot 10^{-4}$	Re	0,001
Dy	0,03	Rh	0,001
Er	0,01	Ru	0,001
Eu	0,001	Sb	0,01
P	0,05	Sc	$3 \cdot 10^{-4}$
Fe	0,001	Se	0,01
Ga	0,001	Si	0,001
Gd	0,03	Sm	0,03
Ge	0,001	Sn	0,001
Hf	0,01	Sr	0,001
Hg	0,003	Ta	0,03
Ho	0,01	Tb	0,03
In	0,001	Te	0,01
Ir	0,003	Th	0,01
K	0,001	Ti	0,001
La	0,003	Tl	0,001
Li	$3 \cdot 10^{-4}$	Tu	0,01

Таблица 2 (продолжение)

Элемент	Чувствительность, %	Элемент	Чувствительность, %
U	0,1	Уь	$3 \cdot 10^{-4}$
V	0,001	Zn	0,01
W	0,01	Zr	0,001
Y	0,001		

нимальным содержанием того или иного элемента в пробе. Поэтому при анализе необходимо пользоваться самыми чувствительными линиями элементов (см. [10]). Эти линии называются также "последними линиями", потому что они последними исчезают из спектра пробы при уменьшении в ней концентрации данного элемента. Поэтому подготовку к анализу начинают с выписывания из таблиц длин волн этих линий. Для установления присутствия анализируемого элемента в пробе иногда достаточно обнаружить лишь одну из "последних линий" этого элемента. Большей частью, однако, вследствие того, что на "последнюю линию" определяемого элемента могут налагаться (или попадаться в ее ближайшее соседство) или находиться в ближайшем с ней соседстве многие линии других элементов, приходится использовать несколько линий отождествляемого элемента. Поэтому существенной частью работы является выбор таких линий, которые по возможности свободны от наложений со стороны линий других элементов. Выбор свободных от наложений линий (если известно, какие примерно элементы могут присутствовать в пробе) производится следующим образом.

Задаются расстоянием в мм на фотопластинке, при котором линии могут быть еще практически разделены. Это расстояние для данного спектрального прибора зависит от ширины щели, интенсивности соответствующих линий, качества фокусировки и т.д. Для применяемой обычно при качественном анализе ширине щели 0,005 - 0,01 мм это минималь-

ное расстояние может достигать 0,05 - 0,1 мм. Определив приблизительно линейную дисперсию спектрального прибора в области данной "последней линии", по дисперсионной кривой или с помощью указанного ниже приема переводят это расстояние в ангстремы. Далее, воспользовавшись полными таблицами спектральных линий, убеждаются, что вокруг изучаемой "последней линии" (т.е. внутри этой области, выраженной в ангстремах) нет других элементов, могущих встретиться в пробе, или линий основного вещества пробы. При этом у основного элемента пробы надо брать в расчет все линии, вплоть до самых слабых, тогда как у дополнительных примесей, если известно, что их количества невелики, следует учитывать только их "последние линии" и самые интенсивные остальные линии. В большинстве случаев удается выбрать для каждого элемента одну или две линии, свободные от наложения линий дополнительных элементов, наличие которых в пробе является вероятным.

Для пояснения указанного выбора линий приведем пример анализа алюминиевого сплава на Mg с помощью спектрографа ИСП-28 в ультрафиолетовой области спектра.

По таблицам спектральных линий находим "последние линии" магния - Mg I 2852,13; Mg II 2802,71; Mg II 2795,54 Å^x). Обратная линейная дисперсия прибора в области 2800 - 2850 Å составляет 13 Å/мм; следовательно, область наложений составляет около $\pm 0,1 \cdot 13 = \pm 1,3$ Å. Выписываем из таблиц спектральных линий все попадающие в эту область линии (табл. 3).

Рассматривая линии Mg II 2802,71 и Mg II 2795,54, видим, что на эти линии в первую очередь могут налагаться линии марганца (Mn 2801,08 и 2794,82), который заведомо может присутствовать в алюминиевом сплаве, и линии цинка (Zn 2802,0). Из наложений же на линию Mg I 2852,13 необходимо учесть лишь линии Na 2852,8 и 2853,0, линии же

x) Римские цифры I и II означают, что линия принадлежит соответственно нейтральному и однократно ионизованному атому.

Fe и Cr, могущих встретиться в сплаве, однако лишь в небольших количествах, можно не учитывать, так как эти линии слабы. В отношении Na также, по всей вероятности, помехи для анализа не будет, однако, для полной гарантии необходимо удостовериться в отсутствии больших количеств натрия, например, по линии Na 3302. Итак, в данном примере для анализа следует выбрать линию Mg I 2852,13.

При таком выборе линий может случиться, что не удастся найти ни одной линии, свободной от наложения других элементов, присутствующих в пробе, или же, что налагающаяся линия другого элемента является его наиболее чувствительной линией. В последнем случае отсутствие других линий этого элемента в спектре не означает еще отсутствия его в пробе. (В приведенном выше примере дело обстоит иначе: линия Na 3302 чувствительнее линий Na 2852,8 и 2853,0, и поэтому отсутствие ее наверняка означает и отсутствие этих линий.)

б) Отождествление линий в спектре. После того, как произведен выбор линий, их необходимо отождествить в спектре. Наиболее быстро ведет к цели следующий прием. Пользуясь гартмановской диафрагмой на щели спектрографа, фотографируют спектр исследуемой пробы; затем передвигают диафрагму на соседнее деление и, не перемещая кассеты спектрографа, снимают спектр дуги между железными электродами (спектр сравнения). Проявленную, отфиксированную и промытую пластинку рассматривают в 20-кратную лупу и отыскивают в спектре железа область, в которой находится отождествляемая линия. Для облегчения ориентировки в спектре железа полезно впечатать на пластинку шкалу длин волн. Если же спектрограф не снабжен такой шкалой, то ориентируются по сильным линиям основного элемента исследуемой пробы, отождествляя их с помощью атласа спектральных линий. Найдя нужную область спектра железа, отождествляют в ней с помощью атласа линий железа те железные линии, которые расположены ближе всего к отыскиваемой линии. Пользуясь этими линиями как реперами, интерполируя расстояние на глаз, отыс-

Таблица 3

Длина волны (Å)	Элемент	Интенсивность	
		Дуга	Искра
2853,229	Mo	25	100
2853,107	Pt I	15	2
2853,031	Na I	80 R	15
2852,866	V I	60	7
2852,828	Na I	100R	20
2852,130	Fe	150	80
2852,129 [*]	Mg I	300R	100 R
2852,124	Ge	50	1
2851,798	Fe I	200	150
2851,748	V I	30	4
2951,650	Mg I	25	-
2851,356	Cr	20	80
2803,772	Co I	100	12
2803,620	Mn	12	-
2803,620	Fe	50	20
2803,472	Hg I	20	20
2803,467	V	30	25
2803,239	Pt I	400	5
2803,172	Fe I	15	-
2803,120	Fe	35	15
2802,953	W	12	10
2802,806	Ru	50	150
2802,800	Mn	12	-
2802,797	V	15	25
2802,706	Co	100	200
2802,699	Ce	18	5
2802,695 [*]	Mg II	150	300
2802,500	Ti I	100	15
2802,414	Mn	12	-
2802,354	Mo	15	25
2802,274	Ni	50	15

Таблица 3 (продолжение)

Длина волны (Å)	Элемент	Интенсивность	
		Дуга	Искра
2802,071	Ta	300	80
2802,003	Pb	250 R	100
2801,546	Mo	20	1
2801,467	Mo	20	3
2801,064*	Mn	600 R	60
2801,056	Zn I	100	20
2796,727	Os	100	15
2796,632	Rh I	100	1
2796,565	Ta	150	-
2796,339	Ta	400	80
2796,231	Co I	50	5
2796,147	W	12	3
2795,850	Fe	15	10
2795,819	Co I	15	-
2795,818	Cr	35	3
2895,544	Fe I	90	60
2795,530 [±]	Mg II	150	300
2795,525	Ce	30	8
2795,007	Fe I	50	35
2794,817 [±]	Mn	1000 R	5
2794,816	Co	100 R	15
2794,704	Fe I	50	30

кивает отождествляемую линию в спектре пробы. В ряде случаев, в областях с достаточно богатым железным спектром и при отсутствии близких линий элементов, могущих присутствовать в пробе, такой прием отождествления линий может оказаться достаточным.

В большинстве же случаев необходимо уточнить длину волны найденной линии, пользуясь измерительным микроскопом или компаратором. Для этого помещают пластинку на столик микроскопа так, чтобы линия раздела между обоими спектрами пришлась на пересечение нитей. Наводя поочередно на крест нитей две выбранные линии железа и отождествляемую линию, отсчитывают соответствующие положения по шкале микроскопа. Далее, длина волны отождествляемой линии вычисляется линейным интерполированием по формуле:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{d_2 - d_1} (d_x - d_1), \quad (22)$$

где λ_1 и λ_2 - длины волн линий железа, d_1 и d_2 - отсчеты для них и d_x - отсчет для измеряемой линии. В случае правильной идентификации измеренная длина волны должна в пределах точности измерений совпасть с длиной волны отыскиваемой линии. Точность измерений можно определить следующим образом: 3 - 4 раза устанавливает крест нитей на центр линии, и по разностям соответствующих отсчетов определяют неточность установки ε в мм. Используя значение обратной линейной дисперсии

$$\Delta = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{d_2 - d_1}, \quad (23)$$

находят точность измерений σ в ангстремах

$$\sigma = \varepsilon \Delta. \quad (24)$$

Учитывая ширину линии на спектрограмме в \AA по формуле (24), проводят уточнение области наложений и в случае необходимости удостоверяются в отсутствии мешающих элементов в пробе, согласно сказанному выше.

В призмённых спектрографах имеет место сильное возрастание дисперсии с уменьшением длины волны. Поэтому при отождествлении линий на спектрограмме можно пользоваться линейной интерполяционной формулой лишь на весьма узких участках спектра. Линейная интерполяция даёт практически достаточную точность, если расстояние между линиями спектра сравнения не превышает 15 Å. Если требуемая точность невелика, то в более широком спектральном интервале интерполирование можно провести графически, по дисперсионной кривой.

Большая точность (даже если расстояние между линиями в спектре сравнения значительно превышает 15 Å) достигается при использовании нелинейных интерполяционных формул. Среди них находит применение интерполяционная формула второго порядка:

$$\lambda = \lambda_0 + c_1 d + c_2 d^2, \quad (25)$$

где λ — длина волны идентифицируемой линии, d — позиция этой линии по шкале измерительного микроскопа, а λ_0 , c_1 , и c_2 — константы, числительные значения которых определяются по измеренным положениям трех линий с известной длиной волны.

Во многих случаях пригодна интерполяционная формула, аналогичная формуле Гартмана (12):

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{d_0 - d}, \quad (26)$$

где λ_0 , c и d_0 — три константы, определяемые по трем базисным линиям с длиной волны λ_1 , λ_2 , λ_3 и соответственно позиции d_1 , d_2 , d_3 из следующих уравнений:

$$d_0 = \frac{(\lambda_3 - \lambda_2)(d_2 - d_1)d_3 - (\lambda_2 - \lambda_1)(d_3 - d_2)d_1}{(\lambda_3 - \lambda_2)(d_2 - d_1) - (\lambda_2 - \lambda_1)(d_3 - d_2)},$$

$$c = \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)(d_0 - d_1)(d_0 - d_2)}{d_2 - d_1},$$

$$\lambda = \lambda_1 - \frac{c}{d_0 - d_1}.$$

Для хорошей точности измерений нужно, чтобы базисные линии находились примерно на одинаковом расстоянии друг от друга ($\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_1 - \lambda_0$), а измеряемые линии не выходили за пределы интервала, определяемого базисными линиями. Правильность расчета постоянных d_0 , C и λ_0 необходимо проверить по всем трем базисным линиям подставкой соответствующих значений d в формулу (26).

В качестве третьей нелинейной интерполяционной формулы может служить следующая (при условии $d \neq 0$):

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C_1}{d^2} + \frac{C_2}{d^4} \quad (27)$$

Точность интерполяционной формулы, рассчитанной по данным базисным линиям для данного спектрального прибора, проверяют следующим образом. Вычисляют по интерполяционной формуле длины волн известных спектральных линий, расположенных между базисными линиями, и сравнивают их с истинными значениями длин волн (по таблицам спектральных линий). Получаемые разности (вместе со знаком) и определяют точность интерполяционной формулы, а также позволяют найти поправочную кривую к данной интерполяционной формуле.

в) Дополнительные указания. Схема анализа может быть упрощена, если имеются в распоряжении чистые препараты определяемых элементов. В этом случае снимают с помощью гартмановской диафрагмы последовательно спектр пробы, спектр определяемого элемента и спектр железа. После этого, сравнивая спектр пробы и спектр препарата анализируемого элемента, устанавливают, имеются ли в спектре пробы наиболее интенсивные линии определяемого элемента. В случае каких-либо сомнений производят отождествление линий с помощью спектра железа.

Часто встречается также случай анализа, когда определяемые элементы заранее не заданы, и необходимо найти все элементы, присутствующие в пробе. В этом случае снимают последовательно с помощью гартмановской диафрагмы

спектр чистого препарата основного вещества пробы, спектр пробы и спектр железа. Затем, сравнивая первые два спектра, устанавливают линии, отличающие спектр пробы от спектра основного вещества пробы. Измерив с помощью спектра железа и измерительного микроскопа длины волн нескольких из этих линий, устанавливают по таблицам, каким элементам эти линии принадлежат. Найдя по таблицам остальные "последние линии" этих элементов, отмечают их на спектрограмме. Таким путем последовательно расшифровывают все линии, отличающие спектр пробы от спектра основного вещества, и определяют затем, с учетом возможных наложений, всю совокупность элементов, содержащихся в пробе.

§ 10. Аппаратура для анализа

Для испарения вещества пробы и для возбуждения паров, чтобы они излучали, часто пользуются дугой постоянного тока. Исследуемый образец включают в качестве катода дуги, анодом служит стержень из электролитической меди. Последовательно с дугой включают реостат и амперметр. Длину дугового промежутка устанавливают около 3 мм. Перед съемкой исследуемый образец и вспомогательный электрод должны быть тщательно вычищены. Для закрепления электродов служат специальные штативы; конструкция их варьируется в зависимости от формы и размеров проб. При закреплении электродов следует пользоваться шаблонами, обеспечивающими установку дугового промежутка на оси коллиматора спектрального прибора. Зажигание дуги осуществляют угольком, прикасаясь им одновременно к обоим электродам.

Кроме дуги, в качестве источника возбуждения используют также искровой генератор (например, ИГ-3).

В зависимости от спектральной области, где находятся чувствительные линии анализируемых элементов, следует пользоваться спектральным прибором, который в данной области является наиболее эффективным по своим параметрам (пропусканию света, светосиле, дисперсии, разрешающей способности). В табл. 4 указано распределение чувствительных

Таблица 4

Ультрафиолетовая область			Видимая область	Инфракрасная область
2000-2500 Å	2500-3500 Å	3500-4000 Å		
As, Au, B,	Ag, Au, Bi,	Al, Ca Fe,	Ba, Ce, Cr,	Cs, K, Rb
Be, C, Cd,	Co, Cu, (Ga),	La, Mo, Sc,	(Cs), Ga, In,	
Se, Te, Zn,	Ge, Hf, Hg,	(Tl), (Y), Yb,	(K), Li, Mn,	
	(In), Ir, Mg, Zr		Na, Nb, Pb,	
	Mn, Mo, Ni,		Pr, (Rb), Sr,	
	Os, P, (Pb),		Ti, Tl, U,	
	Pd, Pt, Re,		V, W, Y	
	Rh, Ru, Sb,			
	(Sc), Si, Sn,			
	Ta, Th, Ti,			
	V, W, (Zr)			

линий элементов по спектральным областям. Отсюда видно, что для спектрального анализа целесообразно пользоваться спектрографом, пригодным для работы в ультрафиолетовой области спектра, например, кварцевым спектрографом ИСП-28.

Юстировка спектрографа и установка источника на оси коллиматора производится обычными методами (см. гл. II, § 7). Ширина щели для работы берется возможно меньшей (0,005 - 0,01 мм). Для рассмотрения спектрограмм используется т.н. "препаративная лупа", для измерения положения линий - измерительный микроскоп (например, МИР-12). Микроскоп позволяет измерять расстояния между линиями с точностью до 0,01 мм. При измерениях с микроскопом особое внимание надо обратить на тщательность фокусировки при рассматривании спектрограмм. Сначала передвижением окуляра фокусируют крест нитей, затем тубусом - изображение линий. Критерием тщательности фокусировки является отсутствие параллакса при смещении глаза.

Вместо измерительного микроскопа при проведении спектрального анализа можно пользоваться также спектроскопом ПС-

18, позволяющим получить 20-кратно увеличенное изображение участков исследуемых спектров и спектра сравнения (спектра железа) на горизонтальном экране. На этот экран помещают один из планшетов атласа спектральных линий [10], на котором в таком же масштабе изображен тот же самый участок спектра сравнения (спектра железа), а над ним в виде вертикальных штрихов отмечено положение спектральных линий различных элементов с указанием их длин волн и интенсивностей. Оба спектра сравнения совмещают друг с другом, и затем отождествляют на исследуемой спектрограмме линии, принадлежащие анализируемым элементам.

Двойной спектропроектор ДСП-I позволяет проектировать на экран и сравнивать между собой спектры, снятые на двух разных фотопластинках.

§ II. Конкретные задачи

Задача I. Провести качественный анализ на содержание заданных элементов

Проведение работы начинают с выбора линий для анализа заданных элементов, согласно сказанному выше. После выбора линий подготавливают к работе спектральный прибор: устанавливают на оптической оси источник и производят юстировку и фокусировку спектрографа. Следующим этапом является установление подходящего времени экспозиции для фотографирования спектра пробы и спектра железа. Для этого каждый спектр снимают с несколькими различными экспозициями; для съемки спектра пробы выбирается экспозиция, при которой на спектрограмме начинает проступать фон сплошного спектра, для спектра железа экспозиция берется такой, чтобы выходили лишь основные линии спектра. После этой подготовительной работы приступают к получению окончательной фотопластинки, на которой снимается спектр пробы и спектр железа. Если нет гарантий в чистоте вспомогательного электрода, то вместе со спектром пробы и спектром железа фотографируют также спектр дуги или искры между двумя вспомогательными электродами.

Последовательность съемки такова: спектр электродов, спектр пробы, спектр железа^{х)}. При съемке каждого последующего спектра перемещают на одно деление гартмановскую диафрагму. Спектр электродов снимают с той же экспозицией, что и спектр пробы. Для контроля анализа повторяют всю серию вторично, передвинув кассету спектрографа. Затем впечатывают шкалу длин волн. Заснятую пластинку проявляют, закрепляют, промывают и высушивают. На полученных спектрограммах отождествляют нужные линии железа и искомые линии анализируемых элементов; затем, в соответствии со сказанным выше, определяют с помощью измерительного микроскопа длины волн найденных линий. Далее, измеряя ширину изображения линий и учитывая величину дисперсии спектрографа в данной области спектра, уточняют вопрос о наложениях и при необходимости проверяют отсутствие мешающих элементов.

Для контроля правильности результатов анализа следует аналогичным образом отыскать и отождествить вторую и третью "последние линии" анализируемого элемента. Желательно также провести отождествление менее чувствительных линий. Затем повторяют анализ по второй серии снимков. Анализ считается правильным только при совпадении результатов по нескольким линиям и по обеим сериям снимков. При окончательном отождествлении линий необходимо удостовериться, что они отсутствуют в спектре вспомогательного электрода.

Задача 2. Сфотографировать дуговой и искровой спектры данных элементов. Сопоставить результаты. Определить в обоих спектрах линии, принадлежащие атомам и ионам.

§ 12. О полуколичественном анализе

Полуколичественный анализ обладает меньшей точностью

х) При смене электродов необходимо тщательно следить за тем, чтобы положение дуги на оси спектрального прибора не изменилось. При последовательной съемке спектров нельзя вынимать и перемещать кассету спектрографа.

по сравнению с количественным анализом.

Точность количественного анализа зависит от выбора спектральных линий. Подходящие для анализа линии называются аналитическими линиями. Одна из этих линий должна принадлежать анализируемому элементу, а другая основному веществу пробы, причем они должны быть расположены в спектре по возможности близко друг от друга, но не в пределах наложения. Эти линии образуют пару аналитических линий. Таких пар может быть несколько.

Изменения условий возбуждения (изменение сопротивления, емкости, разрядного промежутка между электродами) могут привести к изменению относительной интенсивности в аналитической паре. Для повышения точности количественного анализа следует избрать такие пары линий, для которых указанные изменения оказываются наименьшими. Такие аналитические пары линий называются гомологичными парами.

Выбор аналитических линий зависит также от области концентраций примеси. Выше было приведено выражение (см. формулу (6)) для зависимости интенсивности спектральной линии I от концентрации элемента C . Параметр $\beta \leq I$ остается неизменным в широком интервале концентраций. Более подробный анализ показывает, что различные линии одного и того же элемента (с разными значениями α и β) имеют разные кривые интенсивности в зависимости от концентрации $I_{\lambda_1}(C)$ и $I_{\lambda_2}(C)$ (см. рис. 16). Эксперимент показывает, что эти кривые пересекают ось концентраций в различных точках C_1 и C_2 . Этот результат и свидетельствует, что различные спектральные линии обладают неодинаковой концентрационной чувствительностью. Поскольку $C_1 < C_2$, то спектральная линия с длиной волны λ_1 более чувствительна (появляется в спектре при меньшей концентрации), чем линия с длиной волны λ_2 .

Для определения элементов в области малых концентраций в качестве аналитических линий выбирают "последние линии". Хотя для этих линий часто характерно явление самопоглощения, это не очень мешает, поскольку при малых концентрациях самопоглощение невелико. Из атласа спектральных линий [10] мож-

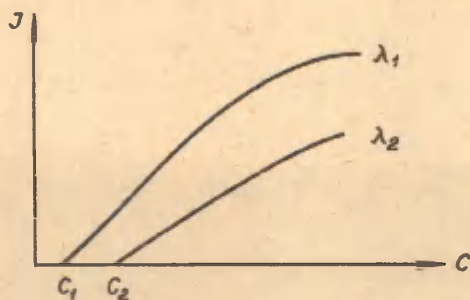


Рис. 16.

но наряду с самыми чувствительными линиями, которые были связаны с минимальной концентрацией элемента в пробе (см. табл. 2), найти также линии с несколько меньшей чувствительностью. Появление этих линий в спектре вместе с самыми чувствительными линиями позволяет оценить концентрацию элемента в пробе, которая будет тогда несколько меньше минимально обнаружимой.

Если имеются эталонные пробы с известным содержанием определяемого элемента, то количественный анализ может быть проведен в общих чертах следующим образом. На одной и той же пластинке фотографируют спектры проб и спектры эталонов. Затем сравнивают на спектрограмме почернения аналитических линий элемента в спектре пробы с почернениями этих же линий в спектрах эталонов. Интерполяция почернений позволяет тогда определить концентрацию элемента в пробе.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Задача

Определение характеристик интерференционного спектрального прибора. Определение сверхтонкой структуры спектральных линий.

§ 13. 0 спектроскопии высокой разрешающей силы

Наличие механического и магнитного моментов атомного ядра, а также существование изотопов обуславливают сверхтонкую структуру спектральных линий атома. Разность длин волн компонент сверхтонкой структуры составляет $10^{-4} - 10^{-2}$ Å. С такими же близкими спектральными компонентами приходится сталкиваться и при исследовании молекул, твердых тел и астрофизических объектов.

Для практического разделения компонент с разностью длин волн порядка 10^{-4} Å необходимо иметь спектральный прибор с разрешающей способностью $\frac{\lambda}{\delta\lambda} \approx 5 \cdot 10^7$. Такую разрешающую способность невозможно получить ни с помощью призмы, ни с помощью плоской или вогнутой дифракционной решетки. Следует отметить, что с призмными приборами можно достигнуть предела разрешения $\delta\lambda$ до $0,1$ Å ($\frac{\lambda}{\delta\lambda} \approx 6 \cdot 10^4$), а с дифракционными приборами до $0,05$ Å (для видимой области спектра). Для разделения спектральных компонент с малыми разностями длин волн ($10^{-4} - 10^{-2}$ Å) находят применение специальные плоскопараллельные пластинки — интерферометры, принцип работы которых основан на интерференции света. Наиболее важными из них являются эталон Фабри-Перо, пластинка Льюмера-Герке и эшелон Майкельсона. Используемый в них оптический материал должен быть чрезвычайно однородным, и поверхности пластинок должны быть параллельными с точностью порядка $0,01 \lambda$ (где λ — длина волны исследуемого света). Указанные оптические детали и составляют основную часть спектральных приборов высокой разрешающей способности.

В спектроскопии высокой разрешающей силы для возбуждения атомов исследуемого вещества необходимо использовать соответствующие источники света с очень высокой степенью монохроматичности (ширина спектральных линий не более $10^{-4} - 10^{-2}$ Å). Это означает, что уширения спектральных линий, связанные с конструкцией источников света и режимом их работы (см. гл. I), должны быть в основном по-

давлены. Важную роль здесь играют различные охлаждаемые разрядные трубки, трубки с полым катодом, источники света с атомными пучками и т.п. (см. [12]).

§ 14. Характеристики пластинки Льюмера-Герке

а) Пластинка Льюмера-Герке представляет собой строго плоскопараллельную пластину, к которой приклеена призма А (см. рис. 17), служащая для направления исследуемого света внутрь пластины.

Рассмотрим монохроматическую плоскую волну (т.е. параллельный пучок света) с амплитудой α , исходящую из бесконечно удаленного точечного источника, расположенного

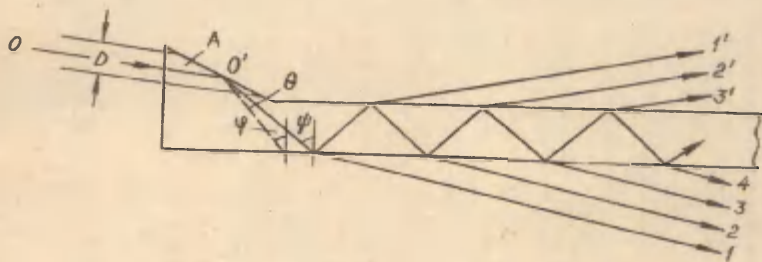


Рис. 17.

в плоскости чертежа на рис. 17. (Такую плоскую волну можно получить с помощью линзы, в фокусе которой установлен точечный источник света). Эта плоская волна падает на призму А в направлении OO' через прямоугольное входное отверстие, имеющее высоту D в плоскости чертежа и ширину C в плоскости, перпендикулярной чертежу^{х)}. Направление OO' выбрано так, что угол ψ между нормалью и лучами, идущими внутри пластинки, был несколько меньше угла полного внут-

х) Оказывается, что ширина входного отверстия C не влияет существенным образом на интерференционную картину, даваемую пластинкой Льюмера-Герке.

$$d \sin \psi = k \lambda \quad 61$$

61 тарихи
направл. ψ , в котор. $\sin \psi = \lambda / d$ $\lambda = d \sin \psi$
итт. тарих. λ ψ

ренного отражения. Угол ψ включает в себя отклонение луча вследствие дифракции света на входном отверстии высотой D . Если бы дифракция отсутствовала, то лучи шли бы внутри пластинки под углом φ , определяемым по правилам геометрической оптики (угол φ , также как и ψ , является постоянным при заданном положении источника). Таким образом, дифракционное отклонение θ выражается:

$$\theta = \psi - \varphi. \quad (28)$$

В результате многократных отражений внутри пластинки образуются системы преломленных параллельных лучей $I, 2, 3, 4, \dots$ и $I', 2', 3', 4', \dots$ по обе стороны пластинки, идущие под малым углом к поверхности пластинки. Соответствующие этим лучам световые колебания являются когерентными, так как разность хода между двумя соседними лучами постоянна.

При интерференции этих когерентных лучей $I, 2, 3, 4, \dots$ либо $I', 2', 3', 4', \dots$ получается интерференционная картина (наблюдаемая в фокальной плоскости собирающей линзы), распределение интенсивности в которой имеет следующий вид (см. [12], § I2-I4):

$$I \sim |a|^2 \cdot I(\gamma, \rho), \quad (29)$$

где

$$|a|^2 \sim \frac{\sin^2 \frac{\pi n D \sin \theta}{\lambda}}{\left(\frac{\pi n D \sin \theta}{\lambda}\right)^2}, \quad (30)$$

где n — показатель преломления стекла пластинки и λ — длина волны света.

Выражение (30) определяет пропускательность входного отверстия в плоскости рис. 17 (распределение интенсивности в дифракционной картине при дифракции света от точечного источника на прямоугольном входном отверстии пластинки высотой D). Функция $|a|^2$ имеет один центральный дифракционный максимум и ряд очень слабых побочных максимумов (см. рис. 18). Поэтому входное отверстие пластинки практически

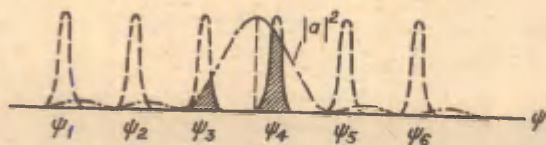


Рис. 18.

пропускает свет в угловом интервале $\Delta \theta$, который определяется шириной центрального максимума. Положение ближайшего к центральному максимуму минимума можно найти из условия минимума распределения (30), т.е.

$$\frac{\pi n D \sin \theta}{\lambda} \approx \frac{\pi n D \theta}{\lambda} = \pi.$$

Отсюда угловое расстояние от центрального максимума до первого минимума будет

$$\theta = \frac{1}{2} \Delta \theta = \frac{\lambda}{n D}$$

и полная ширина центрального максимума

$$\Delta \theta = \frac{2\lambda}{n D}. \quad (31)$$

Второй множитель в выражении (29) имеет следующий вид:

$$I(\mu, \rho) \sim \frac{[1 - (\tau R)^{\rho}] + 4(\tau R)^{\rho} \sin^2 \frac{\rho \mu}{\lambda}}{(1 - \tau R)^2 + 4\tau R \sin^2 \frac{\pi \mu}{\lambda}}. \quad (32)$$

$I(\mu, \rho)$ определяет пропускательность самой пластинки (т.е. интенсивность выходящего из пластинки света) в функции от числа интерферирующих лучей ρ и разности хода $\mu(\psi)$. Здесь R означает энергетический коэффициент отражения, а τ - коэффициент пропускания для светового луча внутри пластинки на пути между двумя отражениями ($\tau \leq 1$). Разность хода меж-

ду двумя соседними интерферирующими лучами $\delta(\psi)$ определяется выражением:

$$\delta = 2nt \cos \psi, \quad (35)$$

где t - толщина пластинки.

Функция $I(\delta, \rho)$ имеет острые главные максимумы интерференции (особенно в случае $\tau R \approx 1$) в направлениях $\psi = \psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \dots$ (см. рис. 18), для которых

$$\delta = 2nt \cos \psi = k\lambda, \quad (34)$$

где k - целое число, определяющее порядок интерференции ($k \gg 1$). Положение этих интерференционных максимумов строго фиксировано и задано параметрами пластинки. Между каждыми двумя соседними главными максимумами располагается еще $p-1$ минимумов и $p-2$ вторичных максимумов. Интенсивность последних очень мала и не превышает $1/23$ от интенсивности главного максимума. На рис. 18 эти промежуточные максимумы и минимумы не показаны.

Найдем угловое расстояние $\Delta\psi$ между двумя соседними главными максимумами интерференции, дифференцируя (34) по k и учитывая, что $\Delta k = 1$. Получим, что оно по абсолютной величине равно

$$\Delta\psi = \frac{\lambda}{2nt \sin \psi}. \quad (35)$$

На основе геометрического хода лучей на рис. 17 можно найти, что для интерференции крайних лучей входящего в пластинку светового пучка необходимо, чтобы высота входного отверстия D удовлетворяла условию

$$D = 2n \sin \psi.$$

Для углов ψ , близких к ψ , в интервале $\Delta\psi$ мы можем принять $\psi \approx \psi$; тогда из (31) и (35) получим:

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta\psi} \approx 2.$$

Из этого соотношения следует, что в случае точечного источника в область центрального дифракционного максимума попадает всего лишь два интерференционных максимума (см.

рис. 18). По существу, это единственные видимые интерференционные максимумы, т.к. согласно выражению (29) во всех местах, где $|a|^2$ равно нулю. суммарная интенсивность I также будет равна нулю.

Если при определении сверхтонкой структуры мы имеем так мало максимумов, то нельзя получить надежные результаты. Для увеличения числа видимых интерференционных максимумов следует пользоваться не точечным источником. Каждой точке источника, посылающей свет под разным углом φ , соответствует свой ход функции $|a|^2$, со своим положением центрального дифракционного максимума. Благодаря разным направлениям входа φ (от φ_1 до φ_n) в случае протяженного (широкого по высоте) источника мы получим суммарное распределение $\int_{\varphi_1}^{\varphi_n} |a|^2 d\varphi$, которое отлично от нуля в значительно более широкой области. Вместе с тем увеличится число одновременно видимых интерференционных максимумов в направлениях $\psi = \psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$

б) В выражении (33) для разности хода используем закон преломления

$$\sin \psi' = n \sin \psi,$$

где ψ' — угол между выходящими из пластинки лучами и нормально к пластинке (см. рис. 19),

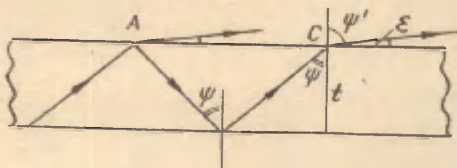


Рис. 19.

Тогда вместо (34) получим:

$$\gamma = 2t \sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'} = k\lambda \quad (36)$$

Дифференцируя это выражение по переменному k (рассматривая ψ' как функцию от k и учитывая, что $\Delta k = 1$), найдем расстояние между соседними максимумами интерференции, т.е. угловую область дисперсии пластинки:

$$\Delta \psi' = - \frac{\lambda \sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'}}{t \sin 2\psi'} . \quad (37)$$

Рассматривая в выражении (36) ψ' как функцию от λ и дифференцируя по переменной λ , получаем:

$$\frac{d\psi'}{d\lambda} = \frac{2}{\sin 2\psi'} \left[\frac{n^2 - \sin^2 \psi'}{\lambda} - n \frac{dn}{d\lambda} \right] . \quad (38)$$

Это есть угловая дисперсия пластинки Льюмера. Если учесть, что $\psi' = \frac{\pi}{2} - \varepsilon$ (см. рис. 19), то $\sin 2\psi' = \sin(\pi - 2\varepsilon) \approx -2\varepsilon$, так как угол скольжения луча ε весьма мал (порядка $1 - 2^\circ$). Учитывая еще, что $\sin^2 \psi' \approx 1$, получим из (38) новое выражение для угловой дисперсии (38):

$$\frac{d\varepsilon}{d\lambda} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{n^2 - 1}{\lambda} - n \frac{dn}{d\lambda} \right] . \quad (39)$$

Используя выражение (38) для угловой дисперсии пластинки Льюмера, свяжем угловое расстояние между соседними максимумами $\Delta \psi'$ с соответствующим спектральным интервалом $\Delta \lambda$:

$$\Delta \psi' = - \frac{2}{\sin 2\psi'} \left[\frac{n^2 - \sin^2 \psi'}{\lambda} - n \frac{dn}{d\lambda} \right] \Delta \lambda . \quad (40)$$

Приравнявая это выражение для $\Delta \psi'$ к ранее найденному выражению (37), можем выразить $\Delta \lambda$ следующим образом:

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2 \sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'}}{2t [n^2 - \sin^2 \psi' - \lambda n \frac{dn}{d\lambda}]} . \quad (41)$$

Формула (41) представляет спектральную величину области дисперсии пластинки Льюмера (расстояние между соседними максимумами, выраженное в длинах волн), которую называют также постоянной пластинки и обозначают $c_\lambda \equiv \Delta \lambda$.

Формулу (41) можно упростить, если учесть, что $\sin^2 \psi' \approx 1$. Тогда получим:

$$c_{\lambda} = \frac{\lambda^2 \sqrt{n^2 - 1}}{2t \left[n^2 - 1 - \lambda n \frac{dn}{d\lambda} \right]}. \quad (42)$$

Как видно, постоянная пластинки Льюмера c_{λ} обратно пропорциональна толщине пластинки t .

Постоянная пластинки, или область дисперсий, является важной характеристикой при вычислении сверхтонкой структуры спектральных линий.

в) Для определения разрешающей способности пластинки Льюмера в согласии с критерием Рэля следует в распределении интенсивности (32) найти угловое расстояние $\delta\psi'$ между каким-либо главным максимумом интерференции и соседним с ним минимумом, разделяющим главный максимум от первого вторичного максимума, и далее определить соответствующий этому $\delta\psi'$ интервал длин волн $\delta\lambda$. Анализ функции (32) (при условии $\tau R \approx 1$) показывает, что при переходе от главного интерференционного максимума, отвечающего разности хода $\delta = \kappa\lambda$, к ближайшему минимуму разность хода изменяется на $\delta\delta = \frac{\lambda}{p}$ (p означало число интерферирующих лучей). Дифференцируя выражение (36) по переменной ψ' , получим:

$$\delta\delta = \frac{d\delta}{d\psi'} \delta\psi' = - \frac{t \sin 2\psi'}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'}} \delta\psi' = \frac{\lambda}{p}.$$

Отсюда

$$\delta\psi' = - \frac{\lambda \sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'}}{pt \cdot \sin 2\psi'}. \quad (43)$$

С другой стороны, угловое расстояние $\delta\psi'$ между двумя едва различимыми спектральными компонентами можно получить также по формуле (38):

$$\delta\psi' = - \frac{2}{\sin^2 2\psi'} \left[\frac{n^2 - \sin^2 \psi'}{\lambda} - n \frac{dn}{d\lambda} \right] \delta\lambda.$$

Приравняв оба значения $\delta\psi'$, получим:

$$\delta\lambda = \frac{\lambda^2 \sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'}}{2pt \left[n^2 - \sin^2 \psi' - \lambda n \frac{dn}{d\lambda} \right]} \quad (44)$$

или иначе

*разность
интервалов длин волн*

$$\delta\lambda = \frac{c\lambda}{p}. \quad (45)$$

Число интерферирующих лучей p можно выразить с помощью рис. 19 через длину пластинки L следующим образом:

$$p = \frac{L}{AC} = \frac{L}{2t \operatorname{tg} \psi}. \quad (46)$$

Так как угол преломления ψ' близок к $\frac{\pi}{2}$, то можно положить $\sin \psi' = n \cdot \sin \psi \approx 1$. Тогда

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\sin \psi}{\cos \psi} = \frac{1}{\sqrt{n^2 - 1}}$$

и число интерферирующих лучей

$$p = \frac{L \sqrt{n^2 - 1}}{2t}. \quad (47)$$

Тогда из формулы (44) получим минимальную разность длин волн $\delta\lambda$ двух едва разрешимых спектральных линий в виде

$$\delta\lambda = \frac{\lambda^2}{L \left[(n^2 - 1) - \lambda n \frac{dn}{d\lambda} \right]}. \quad (48)$$

Отсюда разрешающая способность пластинки будет

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{L \left[(n^2 - 1) - \lambda n \frac{dn}{d\lambda} \right]}{\lambda}. \quad (49)$$

Как видно, разрешающая способность пластинки Льюмера-Герке пропорциональна длине пластинки и не зависит от ее толщины. Поэтому выгодно пользоваться по возможности длинной пластинкой.

§ 15. Установка пластинки Льюмера-Герке для измерения сверхтонкой структуры

С помощью пластинки Льюмера можно без труда измерять спектральные компоненты с разностью длин волн $d\lambda$, находящейся в пределах $\delta\lambda < d\lambda < \frac{c\lambda}{2}$. В этом случае в поле зрения будут рядом интерференционные максимумы различных длин волн, но одного и того же порядка. В случае совершенно неизвестной величины $d\lambda$ этого не всегда можно добиться с помощью одного единственного интерферометра, а требуется по крайней мере два интерферометра с различными постоянными C_λ и умелое сопоставление получаемых с их помощью интерференционных картин.

Как отмечалось, пластинку Льюмера можно использовать лишь для исследования весьма узких спектральных участков, определяемых постоянной пластинки C_λ , или иными словами - спектральной шириной области дисперсии $\Delta\lambda$ (т.е. интервалом длин волн, соответствующим смещению интерференционных максимумов на один порядок, от k до $k + 1$). Постоянная пластинка Льюмера весьма мала - порядка $0,1 - 0,5 \text{ \AA}$. Как уже указывалось выше, C_λ обратно пропорциональна толщине пластинки. Поэтому при наличии нескольких пластинок следует вначале выбрать самую тонкую пластинку с наибольшей постоянной C_λ , благодаря чему будет выполнено условие $\delta\lambda < d\lambda \leq \frac{1}{2} c\lambda$ гарантирующее от перепутывания (перекрывтия) интерференционных порядков различных спектральных компонент.

В спектре источника света всегда содержатся также линии с большей разностью длин волн. Если в спектральном аппарате использовать только пластинку Льюмера, то интерференционные максимумы от этих линий неизбежно перепутаются с интерференционными максимумами исследуемых линий. Чтобы этого не произошло, необходимо в интерференционном приборе комбинировать пластинку Льюмера с дополнительным диспергирующим элементом (призмой или дифракционной решеткой). Соответствующий монохроматор или спектрограф производит предварительное, грубое разложение излучения в спектр. При этом обычно применяется

такая установка призмы (или решетки), чтобы направление дисперсии призмы было перпендикулярным к направлению дисперсии пластинки Льюмера. Такой прием называется скрещиванием дисперсий.

На рис. 20 приведены две возможные схемы установки интерференционного спектрального прибора. Обозначения на рисунке имеют следующий смысл: V - источник света, L - конденсор, S - щель спектрографа, L_1 - объектив коллиматора, J - интерферометр, P - призма, L_2 - объектив камеры, T - подставка интерферометра, O - объектив.

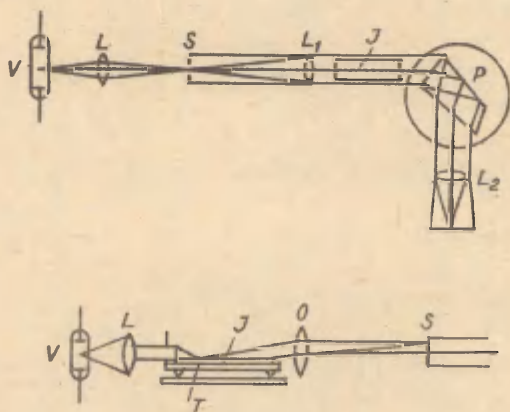


Рис. 20.

Пластина Льюмера (и даваемая ей интерференционная картина) весьма чувствительна к изменениям температуры. Для пластины обычных параметров ($L \approx 20$ см, $n \approx 1,5$) температура должна поддерживаться постоянной с точностью около $0,05^\circ\text{C}$ если не желают, чтобы максимумы интерференции смещались более, чем на угол $\delta\psi'$, определяемый выражением (43).

§ 16. Определение разностей длин волн между компонентами сверхтонкой структуры по интерференционной картине

а) Фриш (см. [5], стр. 88) предлагает следующий метод расчета.

Пусть в поле зрения интерференционного прибора видны две системы максимумов интерференции, принадлежащие двум спектральным компонентам длины волны λ_1 и λ_2 ($\lambda_1 - \lambda_2 = d\lambda$), как это изображено на рис. 21. Величина $d\ell_k$ означает линейное расстояние между максимумами одного и того же порядка k длин волн λ_1 и λ_2 ; $\Delta\ell_k$ - линейное расстояние между k -м и $(k+1)$ -м максимумами длины волны λ_1 ; x_k и x'_k - линейные расстояния обоих максимумов k -го порядка от пунктирной линии $\varepsilon = 0$ ($\psi' = \frac{\pi}{2}$), отвечающей верхней поверхности пластинки Льюмера. Тогда согласно [5] разность длин волн двух спектральных компонент $d\lambda$ выражается:

$$d\lambda = c_\lambda \frac{d\ell_k}{\Delta\ell_k} \cdot \frac{d\ell_k + 2x_k}{\Delta\ell_k + 2x_k}, \quad (50)$$

где c_λ - постоянная пластинки, даваемая формулой (42).

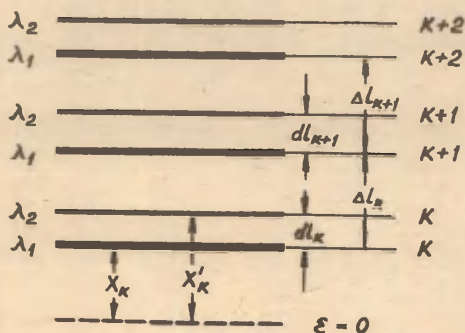


Рис. 21.

Величина x_k вычисляется из общего соотношения

$$\Delta l_{k+i} (x_{k+i} + \frac{1}{2} \Delta l_{k+i}) = \text{const.}, \quad (51)$$

где постоянная не зависит от значения порядка интерференции $k+i$.

Величину x_{k+i} в формуле (51) можно выразить следующим образом:

$$x_{k+i} = x_k + \Delta l_k + \Delta l_{k+1} + \dots + \Delta l_{k+i-1}.$$

Подставляя ее в (51), получим:

$$\Delta l_{k+i} (x_k + \Delta l_k + \Delta l_{k+1} + \dots + \Delta l_{k+i-1} + \frac{1}{2} \Delta l_{k+i}) = \text{const.} \quad (52)$$

Промеряя в интерференционной картине, наблюдаемой либо непосредственно визуальнo, либо запечатленной на фотопластинку, расстояния $\Delta l_k, \Delta l_{k+1}, \Delta l_{k+2}, \dots$ получаем путем варьирования i ($i = 1, 2, 3, \dots$) ряд уравнений типа (52) для определения x_k . Далее, по формуле (50) вычисляем $d\lambda$ и проводим также оценку ошибок измерений.

В частном случае, когда пользуются интерференционными максимумами, отвечающими большим значениям ε (максимумы расположены от линии $\varepsilon = 0$), то имеем $x_k \gg d l_k$ и $x_k \gg \Delta l_k$, и формула (50) упрощается:

$$d\lambda = c_\lambda \frac{d l_k}{\Delta l_k}. \quad (53)$$

б) Беренс (см. [II], стр. 250) указывает простой и достаточно точный метод расчета интерференционной картины, когда интерференционные максимумы расположены недалеко от линии $\varepsilon = 0$.

С достаточно высокой степенью точности можно принять, что максимумы интерференционной картины, даваемой пластинкой Льюмера, распределены по параболическому закону дисперсии (т.е. расстояния максимумов от некоторой нулевой линии зависят параболически от порядка интерференции k). Пусть α_k и β_k — расстояния двух максимумов с порядками интерференции k и $k + dk$ (где dk — доля порядка) от какой-либо линии, принятой

за нулевой. Тогда можем записать:

$$\begin{aligned} a_k^2 &= A k + B, \\ b_k^2 &= A(k + dk) + B, \end{aligned}$$

где A и B — постоянные величины.

Для этих же максимумов в последующем порядке $k + 1$ получаем:

$$\begin{aligned} a_{k+1}^2 &= A(k+1) + B, \\ b_{k+1}^2 &= A(k+1 + dk) + B. \end{aligned}$$

Отсюда находим

$$\begin{aligned} a_{k+1}^2 - a_k^2 &= b_{k+1}^2 - b_k^2 = A, \\ b_k^2 - a_k^2 &= b_{k+1}^2 - a_{k+1}^2 = Adk. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\left\{ \begin{aligned} a_{k+1} + a_k &= \frac{A}{a_{k+1} - a_k} \\ b_{k+1} + b_k &= \frac{A}{b_{k+1} - b_k} \\ b_k + a_k &= \frac{A}{b_k - a_k} dk \\ b_{k+1} + a_{k+1} &= \frac{A}{b_{k+1} - a_{k+1}} dk. \end{aligned} \right. \quad (54)$$

Далее, воспользуемся тождеством

$$dk = \frac{dk(a_{k+1} + a_k) + dk(b_{k+1} + b_k)}{(b_k + a_k) + (b_{k+1} + a_{k+1})}. \quad (55)$$

Подставив сюда вместо членов, заключенных в скобки, выражения (54), получим

$$dk = \frac{\frac{1}{a_{k+1} - a_k} + \frac{1}{b_{k+1} - b_k}}{\frac{1}{b_k - a_k} + \frac{1}{b_{k+1} - a_{k+1}}} \quad (56)$$

Это выражение дает расстояние между двумя спектральными компонентами в долях порядка dk , т.е. расстояние в шкале интерференционных порядков. Теперь можно найти это рас-

стояние и в шкале длин волн $d\lambda$:

$$d\lambda = c_{\lambda} dk. \quad (57)$$

Для повышения точности расчета dk по формуле (56) измерим расстояния a_k и b_k по крайней мере в 8 последующих интерференционных порядках. Результаты измерений и расчета вместе с оценкой ошибок измерений представим в виде таблицы.

Беренс показал, что отклонение дисперсии пластинки Льюмера от параболической формы очень незначительно.

§ 17. Конкретные задачи

- Задача 1. Отъюстировать интерференционный спектральный аппарат
- Задача 2. Определить постоянную пластинки Льюмера и зависимость угловой дисперсии от порядка интерференции и длины волны. Определить минимальный порядок интерференции и число интерферирующих пучков.
- Задача 3. Оценить разрешающую способность пластинки Льюмера путем изучения сверхтонкой структуры конкретной спектральной линии и сравнить эту разрешающую способность или же минимальную разрешимую разность длин волн со значением, вычисленным по формуле (49) или (48).
- Задача 4. Изучить видимость (также контрастность) интерференционной картины в зависимости от режима питания источника света.
- Задача 5. Определить сверхтонкую структуру спектральных линий данного вещества.

П р и л о ж е н и е

Параметры используемой пластинки Люммера:

толщина пластинки: $t = 4,70$ мм;

длина пластинки: $L = 110$ мм;

оптические постоянные стекла пластинки:

$$n_D = 1,51630,$$

$$n_C - n_D = - 0,00254,$$

$$n_D - n_F = - 0,00596.$$

Длины волн фраунгоферовых линий C , D , F :

$$\lambda_C = 6562,8 \text{ \AA} \text{ (водород),}$$

$$\lambda_{D_1} = 5895,9 \text{ \AA} \text{ (натрий),}$$

$$\lambda_{D_2} = 5889,9 \text{ \AA} \text{ (натрий),}$$

$$\lambda_F = 4861,3 \text{ \AA} \text{ (водород).}$$

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении описанных выше спектроскопических работ применяются источники света, могущие оказать вредное воздействие на организм человека. Поэтому каждому практиканту необходимо учитывать следующие требования:

1. При пользовании высоковольтными установками (выходное напряжение искрового генератора ИГ-3, достигающее 15 кв, опасно для жизни) нельзя дотрагиваться до прибора, находящегося под напряжением, например, для его регулирования. Корпус прибора, также как и кожух, ограждающий держатели электродов, должны быть тщательно заземлены. В конструкции искрового генератора ИГ-3, используемого в практикуме, имеется ряд блокировочных устройств.

2. Источники света (искра, дуга, ртутно-кварцевая лампа) испускают интенсивное ультрафиолетовое излучение, которое в больших дозах может привести к световым ожогам. Прежде всего следует защищать глаза, пользуясь соответ-

ствующими защитными очками. Для защиты кожи лица и рук можно применять светонепроницаемые экраны, препятствующие попаданию прямого излучения на тело. Глаза же следует защищать и от рассеянного ультрафиолетового света.

3. Во время работы искры или дуги в воздухе образуются различные газы (озон, окислы азота) и аэрозоли, вредные для организма. Еще более токсичное действие оказывают пары металлов - ртути, таллия, береллия, цинка, свинца и др. При употреблении названных источников света следует иметь в помещении общую вентиляцию, а также местную вентиляцию над источником.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ельяшевич М.А., Атомная и молекулярная физика, М., Физматгиз, 1962.
2. Зайдель А.Н., Основы спектрального анализа, М., Изд. "Наука", 1965.
3. Шишловский А.А., Прикладная физическая оптика, М., Физматгиз, 1961.
4. Чулановский В.М., Введение в молекулярный спектральный анализ, Л.-М., ГИТТЛ, 1950.
5. Фриш С.Э., Техника спектроскопии, Л., Изд. ЛГУ, 1936.
6. Специальный физический практикум, под ред. проф. Г.В.Спивак, М.-Л., ГИТТЛ, 1945.
7. Гаррисон Дж., Лорд Р., Луфбуров Дж., Практическая спектроскопия, М., ИЛ, 1950.
8. Сойер Р., Экспериментальная спектроскопия, М., ИЛ, 1953.
9. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я., Таблицы спектральных линий, М., Физматгиз, 1962.
10. Калинин С.К., Явнель А.А., Алексеева А.И., Наймарк Л.Э., Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа, М.-Л., ГИТТЛ, 1952.
11. Толанский С., Спектроскопия высокой разрешающей силы, М., ИЛ, 1955.
12. Королев Ф.А., Спектроскопия высокой разрешающей силы, М., ГИТТЛ, 1953.
13. Физический практикум, под ред. проф. В.И.Ивероной, М., Физматгиз, 1962.
14. Методы спектрального анализа, под ред. проф. В.Л.Левшина, М., Изд. МГУ, 1962.
15. Нагибина И.М., Прокофьев В.К., Спектральные приборы и техника спектроскопии, изд. 2-е, Л., Изд. "Машиностроение", 1967.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава I. ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ	5
§ 1. Возбуждение спектров. Интенсивности спектральных линий	5
§ 2. Источники света	10
§ 3. Ширина спектральных линий	15
§ 4. Оптические материалы спектральных приборов	17
§ 5. Фотографическая спектрофотометрия	20
Глава II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕКТРОГРАФА.	20
§ 6. Теоретические основы	20
§ 7. Экспериментальная часть	37
§ 8. Конкретные задачи	42
Глава III. КАЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ. ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	44
§ 9. Методика анализа	44
§ 10. Аппаратура для анализа	54
§ 11. Конкретные задачи	56
§ 12. О полуколичественном анализе	57
Глава IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ	59
§ 13. О спектроскопии высокой разрешающей силы.	60
§ 14. Характеристики пластинки Дыммера-Герке ..	61
§ 15. Установка пластинки Дыммера-Герке для измерения сверхтонкой структуры	69
§ 16. Определение разностей длин волн между компонентами сверхтонкой структуры по интерференционной картине	71
§ 17. Конкретные задачи	74

ПРИЛОЖЕНИЕ	75
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ	75
ЛИТЕРАТУРА	77

