

Спектр излучения неона как репер частотной шкалы для спектрофотометров

С.С. Васильченко, В.И. Сердюков*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 20.01.2012 г.

Представлены волновые числа линий излучения неона, полученные на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125M. Спектральные линии использовались для тонкой настройки интерферометра Майкельсона Фурье-спектрометра. Погрешность определения центров линий излучения не превышала $\pm 0,003 \text{ см}^{-1}$. Полученные спектры излучения, как обладающие высоким отношением сигнал-шум, могут быть использованы для построения частотной шкалы любых спектрофотометров и при высоком, и при низком разрешении. Однако более всего они будут полезны для юстировки Фурье-спектрометров в видимом диапазоне спектра.

Ключевые слова: спектр излучения неона, частотная шкала, юстировка Фурье-спектрометра; emission spectrum of neon, the frequency scale, alignment of the Fourier spectrometer.

Перед началом измерений спектров с высоким разрешением на спектрометре всегда проводят его тестирование регистрацией спектра поглощения газа с известными точными положениями отдельных линий поглощения и точными значениями его содержания при давлении порядка нескольких миллибар. Это необходимо для привязки частотной шкалы спектрометров.

В Фурье-спектрометрах привязка частотной шкалы проводится с помощью стабилизированного He-Ne-лазера. Точное положение частоты лазера определяют при начальной настройке спектрометра путем регистрации спектров поглощения, например паров иода. Положение спектральных линий поглощения паров иода известно (см., например, [1, 2]) с погрешностью до $\pm 0,003 \text{ см}^{-1}$. Этого в большинстве случаев достаточно для настройки частотной шкалы спектрометра. (При регистрации спектров с разрешением $0,005\text{--}0,0035 \text{ см}^{-1}$ погрешности $\pm 0,003 \text{ см}^{-1}$ недостаточно.)

Проверку точности настройки частотной шкалы, зависящей от качества настройки двухлучевого интерферометра Майкельсона в Фурье-спектрометре, диаметра диафрагмы и др. [3], надо проводить перед началом каждого эксперимента.

Одним из критериев качества настройки двухлучевого интерферометра Майкельсона в Фурье-спектрометре служит симметричность одиночных изолированных линий поглощения с высокими коэффициентами поглощения. Поэтому проводят ре-

гистрацию таких сильно поглощающих линий при давлении порядка нескольких миллибар и максимально возможном разрешении. В этом случае регистрируется линия поглощения, описываемая симметричным доплеровским контуром. В ИК-диапазоне в качестве газов с одиночными линиями поглощения используют N_2O , CO_2 , CO . В видимом диапазоне — это спектр поглощения паров иода. Однако проверить качество настройки интерферометра Майкельсона путем регистрации изолированных линий поглощения по спектрам поглощения паров иода сложно, так как даже при давлении несколько миллибар линии уширены вследствие сверхтонкого взаимодействия.

Для получения спектров поглощения, по которым уже можно судить о качестве настройки интерферометра Майкельсона, надо обеспечить отношение сигнал-шум не менее 20 и поэтому проводить измерения в течение не менее 60 мин. В видимой области спектра других таких газов (с изолированными спектральными линиями и высокими коэффициентами поглощения) нет, поэтому приходится для улучшения отношения сигнал-шум проводить регистрацию, например паров воды, в течение еще более длительного времени или использовать специально разработанные многоходовые кюветы. Подчеркнем, что эту процедуру регистрации спектров необходимо проводить после каждого шага юстировки интерферометра.

В данной статье мы предлагаем для настройки Фурье-спектрометра и корректировки его частотной шкалы использовать не линии поглощения, а линии излучения неона в газовом разряде. По нашим оценкам, для таких измерений наиболее подходят

* Семен Сергеевич Васильченко (vss544@gmail.com); Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru).

индикаторные неоновые лампы ТН-0,5, спектр излучения которых мы измерили с высоким разрешением.

Обычно измерения спектров излучения неона проводят с достаточно сложными кюветами с контролем напуска газа, точным измерением давления и т.д., поэтому использовать такие кюветы для рутинной проверки точности настройки частотной шкалы сложно. Ранее спектр излучения неона регистрировался с разрешением, обеспечивающим определение центров линий излучения с погрешностью $\sim 0,01 \text{ \AA}$, во многих работах, которые А.Н. Зайделем и др. сведены в «Таблицы спектральных линий» [4]. Там же приведены «Стандарты длин волн» для многих элементов с погрешностью до $0,001\text{--}0,0001 \text{ \AA}$ [4, табл. 4].

Регистрация спектров на Фурье-спектрометре проводилась нами с использованием внутреннего входного канала, поэтому схему эксперимента мы не приводим. Исключение наложения спектров в Фурье-спектрометре Bruker IFS 125M осуществляется программно.

Вначале нами была проведена регистрация паров иода при температуре $24 \text{ }^\circ\text{C}$ в кювете длиной 20 см, которая помещалась в кюветный отсек. Эти спектры мы использовали для корректировки частотной шкалы Фурье-спектрометра в видимом диапазоне.

Затем кювета убиралась, а вместо внутреннего излучателя (галогенная лампа, $U = 12 \text{ В}$, $W = 20 \text{ Вт}$) устанавливалась неоновая лампа ТН-0,5 ($U = 90 \text{ В}$) и без изменения настройки спектрометра проводилась регистрация спектров излучения неона. Наиболее сильные одиночные линии излучения регистрировались в течение 2–5 мин (отношение сигнал-шум не менее 20), и по этим линиям проводилась тонкая настройка интерферометра Майкельсона. Процедура настройки (юстировки) аналогична существующей в лазерной спектроскопии шаговой «горячей» юстировке зеркал резонатора импульсного лазера, которая реализована следующим образом.

Регистрировалась одиночная линия излучения. Затем выполнялся первый шаг юстировки: зеркало Фурье-спектрометра, отводящее световой луч на подвижное зеркало интерферометра, поворачивалось в горизонтальной плоскости на минимально возможный угол. Опять регистрировалась та же одиночная линия излучения. Полученные линии сравнивались. Вновь зеркало поворачивалось в той же плоскости и в том же направлении. Опять регистрировалась та же одиночная линия излучения и т.д. Процедура повторялась поворотом зеркала влево и вправо, вверх и вниз.

Проверку настройки спектрометра надо проводить при любой перестройке спектрометра (установке другого делителя пучка, переходе на другой фоторегистратор, переходе на эмиссионный канал регистрации и др.). Вся процедура юстировки может составлять минимум 10–20 шагов настройки поворотного зеркала при обеспечении отношения сигнал-шум не менее 20. Нетрудно подсчитать, что при использовании сильных линий *поглощения* для

проверки настройки спектрометра необходимо более 10–20 ч. При использовании для этой цели линий *излучения* неоновой лампы ТН-0,5 процедура юстировки занимает не более 1,5 ч.

Регистрируемые спектральные линии, полученные при различных шагах юстировки, сравнивались по симметричности и амплитуде. Критерием симметрии линии являлась условная разница (которая может быть задана, например, не более 5%) между полуширинами (на уровне 0,1 интенсивности наблюдаемой линии) вправо и влево от центра линии. Юстировкой поворотного зеркала добиваются максимально возможной симметрии одиночной изолированной линии поглощения и максимально возможной ее амплитуды. Достичь абсолютной симметрии линии практически невозможно — здесь сказывается несовершенство изготовления оптики спектрометра.

После настройки спектрометра был записан спектр излучения неона, волновые числа линий которого приведены в таблице.

№ линии	Волновое число, см^{-1}	Отн. интенсивность	Длина волны в воздухе $\lambda_{\text{экс}}, \text{ \AA}$	Длина волны в воздухе $\lambda_{\text{табл.}}, \text{ \AA}$ [4, табл. 4]	$\lambda_{\text{экс}} - \lambda_{\text{табл.}}, \text{ \AA}$
1	18511,471	0,017	5400,561	5400,562	–0,001
2	17082,027	0,939	5852,486	5852,4878	–0,0018
3	16937,393	0,117	5881,894	5881,895	–0,001
4	16816,675	0,236	5944,834	5944,834	–0,000
5	16730,278	0,048	5975,533	5975,5343	–0,0013
6	16579,171	0,061	6029,997	6029,9968	0,0002
7	16458,148	0,219	6074,337	6074,3376	–0,0006
8	16399,224	0,397	6096,163	6096,163	0,000
9	16274,023	0,707	6143,062	6143,0627	–0,0007
10	16219,814	0,170	6163,594	6163,5937	0,0003
11	16079,753	0,093	6217,281	6217,2812	–0,0002
12	15953,471	0,382	6266,494	6266,4952	–0,0012
13	15856,573	0,112	6304,789	6304,7893	–0,0003
14	15782,379	0,337	6334,427	6334,4276	–0,0006
15	15662,303	0,484	6382,991	6382,9914	–0,0004
16	15614,122	1,000	6402,248	6402,247	0,001
17	15362,881	0,607	6506,528	6506,5277	–0,0003
18	15136,195	0,166	6532,881	6532,8824	–0,0014
19	14979,977	0,152	6598,951	6598,9528	–0,0018
20	14877,256	0,189	6717,042	6717,043	–0,001
21	14421,018	0,261	6929,466	6929,4679	–0,0019
22	14232,863	0,032	6965,430		
23	14228,189	0,016	7024,050	7024,0508	–0,0008
24	14214,848	0,985	7032,413	7032,413	–0,000
25	14145,927	0,017	7059,109	7059,109	–0,000
26	13987,935	0,023	7067,218		
27	13871,607	0,033	7173,938	7173,9389	–0,0009
28	13796,447	0,388	7245,167	7245,1668	0,0002
29	13539,087	0,053	7383,981		
30	13439,133	0,098	7438,898	7438,8989	–0,0009
31	13349,454	0,102	7488,872	7488,872	–0,000
32	13322,774	0,242	7503,868		
33	13303,657	0,122	7514,651		
34	13266,368	0,113	7535,774	7535,775	–0,001
35	13251,826	0,046	7544,044	7544,046	–0,002
36	13093,774	0,167	7635,107		
37	12943,481	0,026	7723,761		
38	12942,733	0,057	7724,207		
39	12578,024	0,102	7948,176		
40	12486,934	0,034	8006,157		

Продолжение таблицы

№ линии	Волновое число, см ⁻¹	Отн. интенсивность	Длина волны в воздухе λ _{экс} , Å	Длина волны в воздухе λ _{табл.} , Å [4, табл. 4]	λ _{экс} - λ _{табл.} , Å
41	12473,491	0,051	8014,786		
42	12336,641	0,120	8103,693		
43	12318,979	0,227	8115,312		
44	12287,039	0,025	8136,408	8136,4059	0,0021
45	12096,567	0,067	8264,523		
46	12044,389	0,069	8300,326	8300,3258	0,0002
47	11935,058	0,016	8376,362		
48	11933,281	0,406	8377,609	8377,6069	-0,0009
49	11889,850	0,126	8408,211		
50	11875,418	0,058	8418,429	8418,4274	0,0016
51	11866,651	0,136	8424,648		
52	11767,875	0,261	8495,363	8495,3602	0,0028
53	11731,859	0,085	8521,443		
54	11636,517	0,073	8591,262	8591,2584	0,0036
55	11578,046	0,093	8634,649	8634,648	0,001
56	11551,642	0,141	8654,386	8654,3835	0,0025
57	11533,572	0,015	8667,945		
58	11518,222	0,020	8679,496	8679,491	0,005
59	11515,004	0,037	8681,922	8681,920	0,002
60	11397,200	0,016	8771,661		
61	11385,565	0,181	8780,625	8780,6221	0,0029
62	11381,504	0,079	8783,757	8783,755	0,002
63	11291,376	0,083	8853,869	8853,866	0,003
64	11276,807	0,014	8865,309		
65	11276,234	0,047	8865,759	8865,759	-0,000
66	11208,291	0,025	8919,502		
67	10958,315	0,399	9122,969		
68	10927,525	0,033	9148,675		
69	10864,483	0,027	9201,762		
70	10837,700	0,064	9224,501		
71	10748,729	0,024	9300,856		
72	10719,163	0,021	9326,509		
73	10606,719	0,020	9425,382		
74	10538,177	0,013	9486,687	9486,680	0,007
75	10485,697	0,023	9534,166		
76	10351,477	0,124	9657,789		
77	10343,300	0,022	9665,423	9665,424	-0,001

Регистрация спектра проводилась 60 мин, чтобы обеспечить отношение сигнал-шум для наиболее сильных линий > 200 и провести корректное сравнение наблюдаемых длин волн со стандартами длин волн для неона [4, табл. 4]).

Условия регистрации спектров на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125M приведены ниже.

Спектральный диапазон, см ⁻¹	10000–19000
Фотоприемник	кремниевый фотодиод
Делитель	кварц
Разрешение, см ⁻¹	0,02
Скорость сканера, кГц	10
Диаметр апертуры, мм	0,7

Далее проводилось определение положения линий излучения неона по подпрограмме «Выборка пиков» в прилагаемом к Фурье-спектрометру Bruker IFS 125M программном обеспечении OPUS 6.0.

Для определения относительных интенсивностей линий мы провели учет спектральной зависимости чувствительности фоторегистрирующей системы (фоторегистратора) от спектральной чувствительности фотодиода, отражающих заводных зеркал, поглощения в делителе и т.д. Спектраль-

ную чувствительность фоторегистратора определяли экспериментально. Для этого проводили регистрацию спектра излучения серого тела с известной температурой (галогеновая лампа) и рассчитывали спектр излучения черного тела (считая, что серое излучение – тепловое излучение), одинакового по спектральному составу с излучением абсолютно черного тела, но отличающегося от него меньшей энергетической яркостью. К серому излучению также применим (с соответствующим коэффициентом) закон излучения абсолютно черного тела.

Спектр излучения черного тела рассчитывался для волновых чисел по подпрограмме «Черное тело» в прилагаемом к Фурье-спектрометру Bruker IFS 125M программном обеспечении OPUS 6.0.

Реальная функция чувствительности фоторегистратора определялась нами делением полученного спектра излучения галогеновой лампы на спектр вычисленного черного тела (рис. 1).

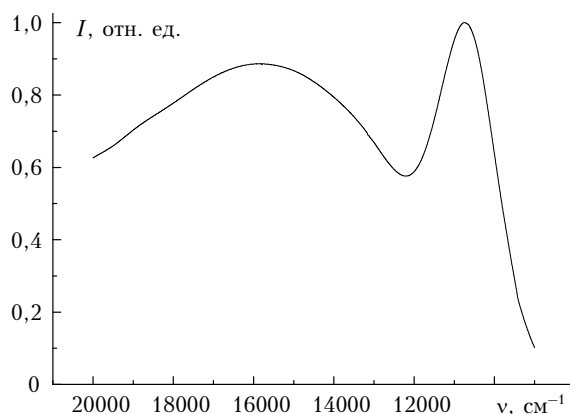


Рис. 1. Функция спектральной чувствительности фоторегистрирующей системы

Провал в спектральной зависимости чувствительности от 10800 до 16000 см⁻¹ обусловлен интерференцией света в отражающих покрытиях делителя пучка в интерферометре Майкельсона.

На рис. 2 приведен зарегистрированный спектр излучения неона с учетом спектральной зависимости чувствительности фоторегистратора.

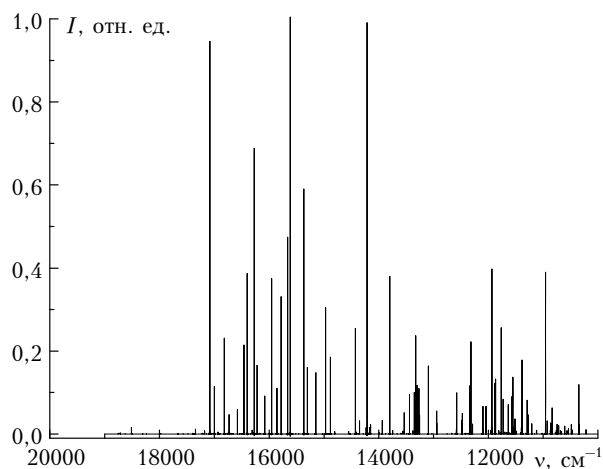


Рис. 2. Спектр излучения неона, регистрируемый на Фурье-спектрометре IFS 125M (волновые числа)

Для приведения полученных спектров к длинам волн в воздухе надо знать показатель преломления воздуха, который зависит от давления, температуры, влажности и от длины волны. Наибольшее влияние на показатель преломления воздуха имеют температура, давление и постоянная рефракции k , которые учитывались по формуле [5]:

$$n = 1 + k(P/760) [273/(t + 273)],$$

где P – атмосферное давление, торр; t – температура воздуха, °С; k – постоянная рефракции.

Постоянная рефракции, зависящая от плотности воздуха и длины волны, находилась по формулам, приведенным в [5].

При нормальных условиях ($P = 760$ торр и $t = 0$ °С) для $\lambda = 0,575$ мкм постоянная рефракции k равна 0,0002926 и, следовательно, $n = 1,0002926$. При $P = 760$ торр и $t = 15$ °С получим $k = 0,0002918$, $n = 1,0002766$ ($\lambda = 0,575$ мкм), $k = 0,0002744$, $n = 1,0002763$ ($\lambda = 0,9$ мкм).

В таблице приведен список наиболее сильных 77 наблюдаемых линий (с относительной интенсивностью $> 1,2\%$). Всего нами зарегистрировано 156 линий.

Влиянием содержания водяного пара в воздухе на показатель преломления воздуха в оптическом диапазоне можно пренебречь [5].

Погрешность регистрации центров линий излучения на Фурье-спектрометре не превышала $\Delta\nu = \pm 0,003$ см⁻¹ (спектр регистрировался с разрешением 0,02 см⁻¹), что подтверждается сравнением полученных длин волн в воздухе $\lambda_{\text{экс}}$ с табличными длинами волн в воздухе $\lambda_{\text{табл}}$. [4, 6].

Приведение полученных в эксперименте длин волн в вакууме к длинам волн в воздухе проводилось делением на показатель преломления воздуха при $P = 760$ торр и температуре +15 °С. Именно при этих условиях в [4, табл. 4] приведены стандарты длин волн для неона. Показатель преломления рассчитывался по приведенной выше формуле и с учетом зависимости постоянной рефракции k от

плотности воздуха и от длины волны брался от 1,0002766 ($\lambda = 5750$ Å) до 1,0002763 (9000 Å).

Отметим, что в наблюдаемых спектрах есть линии излучения, отсутствующие в [4]. Мы не можем утверждать, что эти линии принадлежат неону (точное содержание неона и примесей других газов в лампе ТН-0,5 нам неизвестно) и вряд ли являются результатом наложения спектров. В спектрах отсутствует область около 15798 см⁻¹, где находится пик излучения He–Ne-лазера, используемого для внутренней калибровки спектрометра.

Подводя итог, можно сказать, что полученные спектры излучения неоновой лампы ТН-0,5 могут быть использованы для корректировки частотной шкалы любых спектрофотометров, как при высоком, так и при низком разрешениях. Однако более всего они будут полезны для юстировки Фурье-спектрометров в видимом диапазоне спектра как значительно сокращающие время настройки спектрометра.

Авторы благодарны Н.Ю. Болдыреву и М.М. Макогону за консультации и полезные обсуждения.

Работа была выполнена при поддержке программы 3.9 ОФИ РАН и Министерства образования и науки Российской Федерации (Контракт № 11.519.11.5009).

1. *Salami H., Ross A.J.* A molecular iodine in ascii format // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 233, N 2. P. 157–159.
2. *Simmons J.D., Hougden J.T.* Atlas of the I₂ Spectrum from 19000 to 18000 cm⁻¹ // J. of Res. National Bureau of Standards. A. Phys. and Chem. A. 1977. V. 81, N 1. P. 25–80.
3. *Лаврентьев Н.А., Макогон М.М., Фазлиев А.З.* Сравнение спектральных массивов данных HITRAN и GEISA с учетом ограничения на опубликование спектральных данных // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 4. P. 279–292.
4. *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я.* Таблицы спектральных линий: Справочник. М.: Наука, 1977. 800 с.
5. URL: <http://www.astrosurf.com/>
6. URL: <http://www.astronet.ru/>

S.S. Vasil'chenko, V.I. Serdyukov. Neon emission spectrum as a frequency scale reference for spectrophotometers.

This paper presents the wavenumbers of the emission lines of neon, obtained by the Fourier spectrometer Bruker IFS 125M. The spectral lines are used for fine-tuning the Michelson interferometer of the Fourier spectrometer. The error in determining centers of emission lines does not exceed ± 0.003 cm⁻¹. The resulting emission spectra, having a high signal/noise ratio, can be used to construct the frequency scale of any spectrophotometer, both at high and low resolutions. However, more likely, they will be useful for adjusting the Fourier transform spectrometers in the visible spectrum.