

Т.М. Петрова, Л.Н. Сеница

Дифракционный полихроматор с многоканальным фотосчитывающим устройством

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 11.08.2003 г.

Представлен дифракционный спектрометр, работающий в видимой и ближней ИК-областях, с фоторегистрирующей системой на основе ПЗС-линейки. Спектрометр обладает спектральным разрешением $0,036 \text{ см}^{-1}$ и позволяет регистрировать спектры поглощения с относительной точностью измерения коэффициентов поглощения 3% и точностью измерения центров линий $0,003 \text{ см}^{-1}$. На спектрометре зарегистрирован спектр поглощения атмосферного воздуха при длине поглощающего слоя 1 м.

Введение

Последние годы в экспериментальной спектроскопии отмечены бурным развитием техники Фурье- и лазерной спектроскопии. Данные приборы обладают высокими спектральным разрешением и чувствительностью и отличаются высокой стоимостью. На их фоне несколько в стороне оказались приборы классической спектроскопии, в частности дифракционные спектрометры. В то же время развитие регистрирующей аппаратуры — многоканальных фотоприемников (ССD-камер, фотодиодных линеек фотосчитывателей на основе приборов с зарядовой связью (ПЗС)) открывает новые возможности создания дифракционных полихроматоров, позволяющих одновременно регистрировать 2000 и более спектральных элементов.

В настоящей статье рассматривается дифракционный спектрометр на основе ПЗС-линейки для исследования молекулярных спектров в видимой области спектра.

1. Описание спектрометра

Основным элементом спектрометра является спектрограф высокого разрешения ДФС-8. Спектрограф построен по автоколлимационной вертикально-симметричной схеме Эберта, фокусное расстояние объектива составляет 2650 мм. В спектрографе была использована дифракционная решетка 1800 шт./мм, которая работала в первом порядке при углах дифракции $35\text{--}75^\circ$. Фотосчитывающее устройство собрано на основе ПЗС-линейки Sony 1LX511, которая имеет 2048 ячеек и длину ~ 28 мм. Более подробное описание работы устройства приведено в [1].

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. В качестве источника излучения использовалась непрерывная галогеновая лампа мощностью 50 Вт. С помощью объектива с фокусным рас-

стоянием 8 см формировался параллельный пучок, который проходил через кювету длиной 1 м с исследуемым веществом. Кювета могла нагреваться до температуры 1100 К. Излучение лампы фокусировалось на входную щель. Для увеличения интенсивности излучения использовался дополнительно сферический отражатель, фокус которого совпадал с источником излучения.

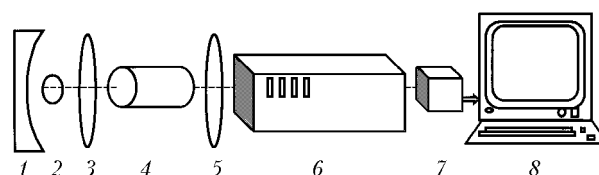


Рис. 1. Схема дифракционного полихроматора: 1 — сферический отражатель; 2 — источник излучения; 3 и 5 — линзы; 4 — кювета с исследуемым веществом; 6 — дифракционный спектрограф; 7 — фотосчитывающее устройство на основе ПЗС-линейки; 8 — компьютер

2. Параметры спектрометра

1. *Спектральный диапазон* определяется областью чувствительности фоторегистрирующего устройства, которая для линейки Sony 1LX511 составляет 400–1000 нм, причем для длинноволновой области чувствительность резко уменьшается.

2. *Область обратной линейной дисперсии* варьируется в пределах спектрального диапазона от 0,11 до 0,12 нм/мм. Дифракционная решетка 1800 шт./мм в области 940 нм работает при углах дифракции $\sim 56^\circ$, что обеспечивает обратную линейную дисперсию $D_1 = 0,11$ нм/мм.

3. *Нормальная ширина щели* — ширина входной щели прибора, при которой ее геометрическое изображение в фокальной плоскости прибора равно расстоянию от максимума до первого минимума при дифракции на апертуре луча D , падающего на дифракционную решетку:

$$S_n = \lambda f_1 / D, \quad (1)$$

где f_1 – фокусное расстояние; λ – длина волны; D – величина действующего отверстия [2].

Для длины волны 900 нм при фокусном расстоянии $f_1 = 2650$ мм расчетная нормальная ширина щели S_n при апертуре луча $D = 90$ мм составляет 0,026 мм. На рис. 2 приведена зависимость ширины линии излучения неона в газоразрядной трубке лазера как функция входной щели S_1 .

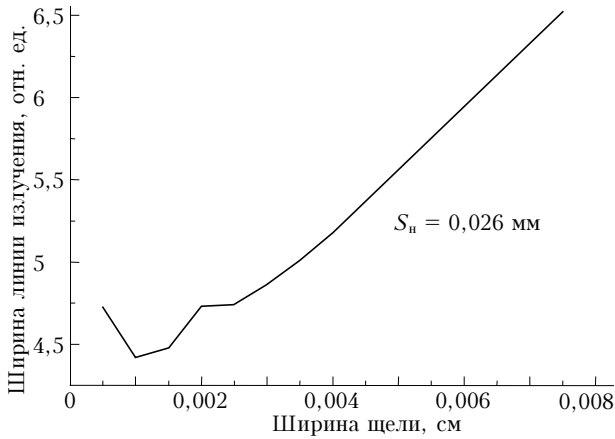


Рис. 2. Зависимость ширины линии излучения Ne в лазерной трубке от ширины щели

Видно, что при значении ширины щели меньше 0,026 мм зависимость перестает быть линейной и начинает проявляться дифракция на апертуре луча, что соответствует расчетному значению S_n .

4. *Аппаратная функция спектрометра.* При регистрации спектров аппаратная функция спектрального прибора искажает регистрируемый сигнал. Связь между истинным контуром спектральной линии $F(\nu)$ и непосредственно измеряемым контуром $I(\nu')$ определяется уравнением свертки

$$I(\nu') = \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu) A(\nu' - \nu) d\nu, \quad (2)$$

где $A(\nu' - \nu)$ описывает контур аппаратной функции [3]. Таким образом, определение истинного контура спектральной линии по измеренному контуру и известной аппаратной функции сводится к решению интегрального уравнения, ядром которого является искомым истинным контуром $F(\nu)$. Зная $I(\nu')$ и $A(\nu' - \nu)$, можно определить $F(\nu)$ – истинный контур спектральной линии. Строгий учет всех факторов, влияющих на аппаратную функцию, обычно не возможен, на практике измеренные распределения $I(\nu')$ и $A(\nu' - \nu)$ часто имеют сложный вид, и решать уравнение (2) бывает достаточно сложно.

Аппаратную функцию обычно определяют опытным путем, аппроксимируя известными функциями. Аппаратная функция для различных спектральных приборов может иметь дифракционный, лоренцевский, гауссовский, фойгтовский и другие профили. Для анализа аппаратной функции используются источники света, форма контура линий

излучения которых известна и имеет малую полуширину, например линии излучения лазеров или атомов. В данной работе для этой цели использовались линии излучения неона в лазерной трубке.

Так как давление газа в разрядной трубке было мало (1–10 мм рт. ст.), то спектральные линии неона имели доплеровский контур, полуширину которого можно оценить по формуле

$$\gamma_{Ne} = 3,58 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \frac{1}{\lambda}, \quad (3)$$

где λ – длина волны центра линии; T – температура газа; μ – атомный вес излучающих частиц. Зная, что температура газа в лазерной трубке $T \sim 400$ К [4], $\mu = 20$, $\lambda = 950$ нм, полуширину линии излучения неона в ближней инфракрасной области можно оценить $\gamma_{Ne} = 0,016$ см⁻¹.

Нами была зарегистрирована линия излучения неона с длиной волны $\lambda = 945,921$ нм при $S_1 = S_n$. На контуре находилось около 12–14 точек. Результаты подгонки приведены на рис. 3.

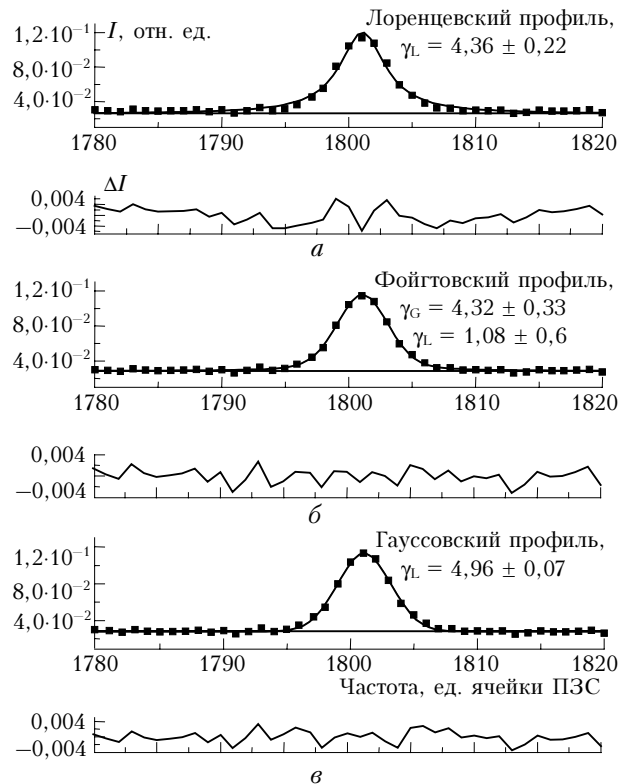


Рис. 3. Определение полуширины аппаратной функции. Аппроксимация линии излучения Ne: а – лоренцевским контуром; б – фойгтовским контуром; в – гауссовским контуром

Для аппроксимации использовались различные профили спектральных линий – гауссовский, лоренцевский и фойгтовский. Для лоренцевского профиля наблюдалось значительное различие между экспериментальными и рассчитанными значениями, для гауссовского и фойгтовского профилей согласие лучше, но значение полуширины γ_L для фойгтовского контура оказалось не достаточно определенным.

Проведенный анализ показывает, что наилучший результат дает использование гауссовского профиля γ_G , полуширина которого $\gamma_G = (0,040 \pm 0,005) \text{ см}^{-1}$. Используя формулу (2) и соответствующие распределения, можно показать, что $\gamma_G^2 = \gamma_{Nc}^2 + \gamma_{ан}^2$. И следовательно, полуширина аппаратной функции $\gamma_{ан}$ равна $0,036 \text{ см}^{-1}$.

5. *Спектральное разрешение* созданного спектрометра ограничено двумя факторами. Первый фактор — это спектральное разрешение, которое обеспечивает дифракционная решетка. Оно определяется выражением

$$R = kn,$$

где n — общее число штрихов дифракционной решетки, в нашем случае равное 2160000, и $k = 1$ — порядок работы решетки. Вторым фактором, ограничивающим спектральное разрешение, является шаг ПЗС-линейки, равный в области 900 нм величине $0,016 \text{ см}^{-1}$. Второй фактор дает больший вклад и определяет величину спектрального разрешения $0,036 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется со значением полуширины аппаратной функции.

6. *Определение частот центров линий.* Шаг элементов ПЗС-линейки равен $0,016 \text{ см}^{-1}$, что обеспечивает достаточное количество точек на исследуемых линиях (10–12 точек в пределах ширины доплеровского контура линии H_2O и 20–22 точки в пределах ширины контура линии H_2O , уширенной воздухом).

Для градуировки частотной шкалы спектрометра были использованы реперные линии. Частоты измеряемых линий интерполировались относительно частот линий, известных с высокой точностью. Необходимо, чтобы реперный спектр содержал достаточно большое количество линий. Таким требованиям удовлетворял спектр излучения неона в разряде [5]. Для видимой области спектра наблюдалось несколько линий излучения на одном участке, регистрируемом на линейку. При переходе в длинноволновую область спектра количество линий излучения неона значительно сокращалось, и наряду с линиями излучения неона в качестве реперных использовались дополнительно линии других газов, например линии поглощения водяного пара. Для области $10000\text{--}11000 \text{ см}^{-1}$ они неоднократно регистрировались на Фурье-спектрометрах, и их параметры хорошо известны [6].

Как показали исследования, относительная точность измерения положений центров линий данным методом достигала $0,003 \text{ см}^{-1}$.

7. *Пороговую чувствительность спектрометра*, т.е. минимально регистрируемый коэффициент поглощения, можно определить из закона Бугера

$$I = I_0 \exp(-KL), \quad (4)$$

где L — длина поглощающего слоя; I_0 и I — интенсивность падающего и прошедшего излучения через поглощающий слой; K — коэффициент поглощения.

При малых значениях $K_{\text{пор}}L$ экспонента разлагается в ряд и, ограничиваясь первым членом, получаем выражение

$$K_{\text{пор}} = \frac{1}{L} \frac{\Delta I}{I_0}, \quad \Delta I = I_0 - I. \quad (5)$$

В первую очередь чувствительность спектрометра ограничивается наличием шумов системы. Соотношение между шумами может быть различным, и обычно один из видов шумов оказывается преобладающим и определяет порог чувствительности. Первый и наиболее сильный вид шума — это темновой сигнал, т.е. сигнал системы, соответствующий отсутствию входной освещенности. Темновой сигнал содержит постоянную составляющую, значение которой связано с особенностями системы регистрации, и переменную составляющую, обусловленную неодинаковым темновым током в каждом элементе. Темновой сигнал регистрируется, запоминается, и во всех последующих измерениях поэлементно вычитается из рабочего сигнала. Одновременно с этим происходит вычитание постоянной засветки, которая может наблюдаться в отсутствие полезного сигнала.

Другим источником шума является шум источника, обусловленный флуктуациями интенсивности падающего излучения. При накоплении он также значительно уменьшается. На рис. 4 и 5 приведены примеры зарегистрированных спектров: темнового сигнала (составляет ~2–4% от полезного сигнала), спектра поглощения атмосферного воздуха с учетом шумов и без, а также при накоплении сигналов ($N = 1, 100$ и 1000). В результате учета шумов было получено значение сигнал-шум при 1000 накоплений для инфракрасной области 10^3 .

Таким образом, минимально измеряемое значение $\Delta I/I$ равно 10^3 , что соответствует значению порогового коэффициента поглощения, регистрируемого на спектрометре при длине поглощающего слоя 1 м , равному 10^{-5} см^{-1} .

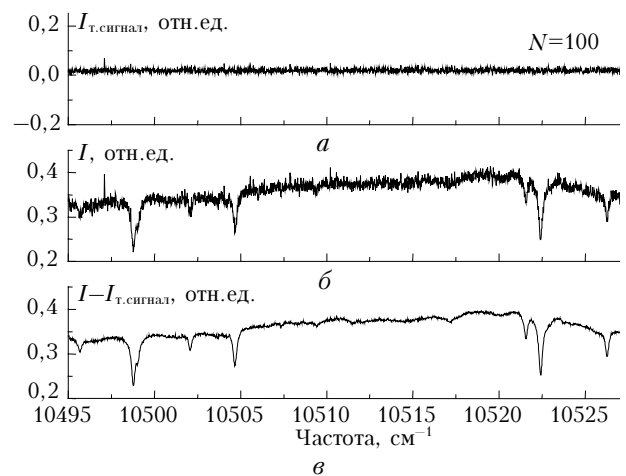


Рис. 4. Учет темнового сигнала фотосчитывателя: *a* — темновой сигнал фотосчитывателя; *б* — спектр поглощения атмосферного воздуха с темновым шумом; *в* — спектр поглощения атмосферного воздуха без него

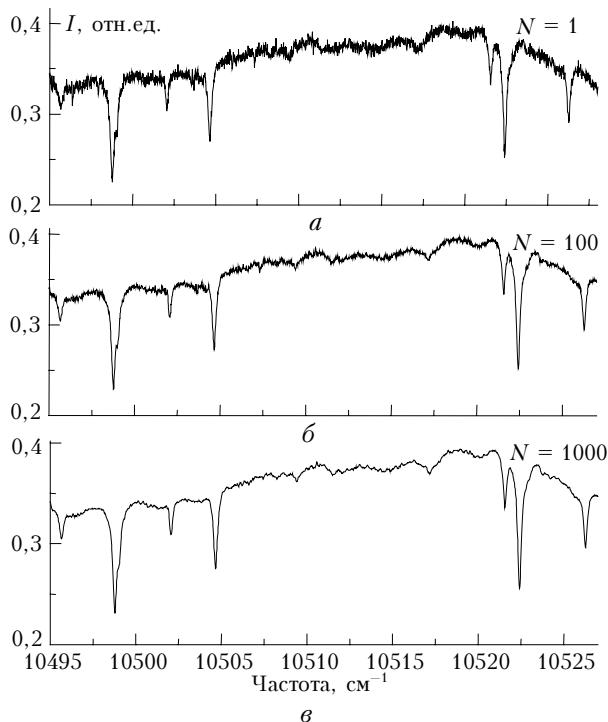


Рис. 5. Спектр поглощения атмосферного воздуха: *а* – 1 накопление; *б* – 100 накоплений; *в* – 1000 накоплений

Ниже приведены параметры дифракционного полихроматора с многоканальным фотосчитывающим устройством.

Спектральный диапазон, см ⁻¹	10000–16000
Пороговая чувствительность по коэффициенту поглощения при длине кюветы 1 м, см ⁻¹	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁵
Относительная точность измерения коэффициентов поглощения, %.....	3
Точность измерения центров линий, см ⁻¹	0,003
Спектральное разрешение, см ⁻¹	0,036
Отношение сигнал-шум (1000 накоплений):	
для ИК-области.....	10 ³
для видимой области.....	10 ⁴

3. Измерение отношения интенсивностей линий спиновых компонентов H₂O

Молекула водяного пара существует в двух изомерах, отличающихся величиной ядерного спина, так называемых *орто*- и *пара*-модификациях [7]. Параллельная ориентация спинов ядер водорода молекулу воды приводит в состояние *орто*-воды, антипараллельная – в состояние *пара*-воды. *Орто*- и *пара*-модификации воды существуют как два различных вещества, их соотношение при нормальных условиях является устойчивым, а отношение статистических весов *орто*-, *пара*-воды равняется 3. Данный эффект проявляется в соотношениях интенсивностей пар спектральных линий, относящихся к обоим модифи-

T.M. Petrova, L.N. Sinitza. Grating polychromator with a multichannel photodetector.

A grating spectrometer operating in the near infrared and visible spectral regions with a CCD photorecording system is presented. Spectral resolution of the spectrometer is 0.036 cm⁻¹. The spectrometer allows investigate ion of the absorption spectra with the accuracy of 0.003 cm⁻¹ in line positions and 3% in the absorption coefficient. Absorption spectra of the atmospheric air were recorded with the 1-m long absorbing layer.

кациям. Поскольку данное соотношение выполняется с большой точностью, то измерение его в спектре может являться критерием точности измерений коэффициентов поглощения на спектрометре.

Нами в спектре было найдено несколько подобных пар спектральных линий, принадлежащих к различным изомерам воды. На рис. 6 приведены линии водяного пара с центрами 10521,5677 и 10522,4227 см⁻¹, зарегистрированные в атмосферном воздухе при общем давлении 1 атм.

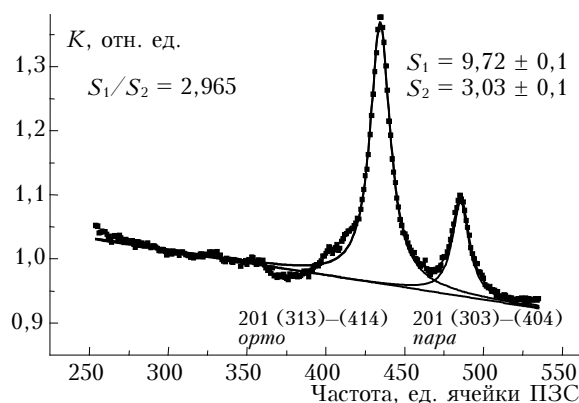


Рис. 6. Линии поглощения H₂O, уширенные воздухом

До 50 элементов ПЗС-линейки попадают на контуры линий, описываемые лоренцевским распределением. Измеренное отношение интенсивностей спектральных линий, принадлежащих *орто*- и *пара*-воде, составило 2,965, что подтверждает точность относительных измерений интенсивностей линий 3%.

Выражаем благодарность сотрудникам ИОА СО РАН Ю.А. Поплавскому и А.П. Щербакову за большую работу в создании устройства регистрации.

Работа выполнена в рамках программы РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» и поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (№ 02-03-32512, 03-02-16471).

1. Дмитриев Д.В., Поплавский Ю.А., Синица Л.Н., Матульян Ю.А., Щербаков А.П. Спектр поглощения диоксида азота (NO₂) в диапазоне 3900–8000 Å // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 9. С. 778–782.
2. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1972. 375 с.
3. Малышев В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. 478 с.
4. Лебедева В.В. Экспериментальная оптика. М.: Изд-во МГУ, 1994. 364 с.
5. Зайдель А.П., Прокофьев В.К., Райский С.М. Таблицы спектральных линий. М.: Гостехтеоретиздат, 1952. 560 с.
6. Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Camy-Peyret C. H₂¹⁶O: line positions and intensities between 9500–115000 cm⁻¹. The interacting vibrational states (041), (220), (121), (022), (300), (201), (102) and (003) // Can. J. Phys. 1989. V. 67. P. 1065–1084.
7. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. 647 с.