

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Я. С. БОБОВИЧ и М. М. ПАХОМОВА

**СВЕТОСИЛЬНЫЙ СТЕКЛЯННЫЙ СПЕКТРОГРАФ С ПЛОСКОЙ  
ДИФФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКОЙ И НЕКОТОРЫЕ  
ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В КОМБИНАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 3 VIII 1953)

1. Вплоть до настоящего времени спектрографы с плоскими диффракционными решетками еще не получили распространения, хотя в ряде случаев, например, при исследовании спектров комбинационного рассеяния света, применять их во многих отношениях целесообразнее призмных приборов. Целесообразность применения вытекает из того, что решетка с достаточно хорошей концентрацией энергии позволяет построить прибор с большим коэффициентом пропускания и разрешающей силой, чем адекватный по дисперсии призмный прибор. Вместе с тем недостатки решетки — наличие дубов и перекрывание порядков спектра при изучении комбинационного рассеяния — не имеют никакого значения.

Достоинства диффракционных приборов особенно проявляются в тех случаях, когда ведется исследование в области длинных волн. В комбинационной спектроскопии с подобного рода задачами приходится сталкиваться при изучении окрашенных, фотохимически неустойчивых или флуоресцирующих веществ. В этих случаях спектр возбуждают зеленой линией ртути  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$  и большинство комбинационных линий попадает в оранжево-красную область, в которой дисперсия призмных спектрографов весьма мала. Как мы покажем ниже, комбинационный спектр порошкообразного вещества — по крайней мере наиболее интересные частоты, лежащие в области  $700\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ , также легче получить, применяя для возбуждения зеленую линию ртути.

2. Нами собран светосильный спектрограф с плоской диффракционной решеткой. Прибор построен по принципу простого хода лучей. Коллиматором является ахроматическая линза диаметром 80 мм с фокусным расстоянием 450 мм. Специально рассчитанный объектив камеры имеет светосилу 1 : 2 при фокусном расстоянии 150 мм. Диффракционная решетка отечественного изготовления\* имеет нарезанную площадь  $100 \times 90 \text{ мм}^2$ , 1200 штрихов/мм и концентрацию энергии в одном из первых (рабочих) порядков в зеленой области спектра около 70%. Дисперсия прибора составляет 42  $\text{ \AA}/\text{мм}$ . Несовпадение между величиной заштрихованной площади решетки и действующим отверстием прибора, обусловленное отсутствием оптики надлежащего диаметра, не позволило нам получить большую линейную дисперсию. Применяя подходящую оптику, можно практически без ущерба для светосилы прибора увеличить его линейную дисперсию почти вдвое. Однако и полученной дисперсии достаточно для выявления довольно тонких деталей спектра.

На рис. 1 приведена микрофотограмма спектра смеси бензола и толуола. Указателями показаны линии 992, 1004 и 1030  $\text{ см}^{-1}$ , принадлежа-

\* Авторы весьма признательны Ф. М. Герасимову, предоставившему решетку.

щие бензолу и толуолу, и ртутные линии  $\lambda = 5770 \text{ \AA}$  и  $\lambda = 5791 \text{ \AA}$ , отстоящие от возбуждаемой линии на  $980$  и  $1043 \text{ см}^{-1}$ , соответственно, сильно ослабленные светофильтром. Мы видим, что эта группа линий разрешается достаточно хорошо. Полностью разрешен диффузный дублет бензола (на который налагаются соответствующие линии толуола)

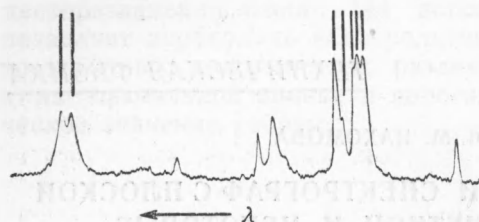


Рис. 1. Микрофотограмма спектра смеси бензол — толуол. Указателями справа отмечена группа линий  $992, 1004, 1030 \text{ см}^{-1}$  бензола и толуола и ртутные линии  $5770$  и  $5791 \text{ \AA}$ . Слева показан дублет  $1585-1605 \text{ см}^{-1}$

$1585-1605 \text{ см}^{-1}$ . Разрешающая способность нашего спектрографа, повидимому, еще ограничивается недостаточно хорошим качеством коллиматорной оптики.

Достоинства описанного прибора становятся особенно отчетливыми, если сравнить его с призмным прибором. В табл. 1 приведены данные такой оценки.

Мы видим, что при значительно большей разрешающей способности, при дисперсии, в среднем в  $1,6$  раза большей, дифракционный прибор дает выигрыш в вы-

держке по сравнению с трехпризмным спектрографом более чем в  $10$  раз.

3. На собранном нами приборе с решеткой изучались объекты, комбинационные спектры которых можно получить лишь при возбуждении зеленой линией ртути  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ . Помимо спектров жидкостей и растворов нами были получены также спектры от некоторых веществ в виде порошков и твердых расплавов. Последнее применение прибора хорошо характеризует его важное качество — малое количество рассеянного света.

Таблица 1

Сравнение решеточного и призмного спектрографов

Тип прибора	Светосила	Фокусное расстояние объектива камеры в мм	Длина спектра от $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ до $\lambda = 6234 \text{ \AA}$	Характеристика разрешающей способности	Выдержка для получ. одинак. почернений линии $1342 \text{ см}^{-2}$ п нитро-толуола
Трехпризмный спектрограф ГОИ	$1:5,5$	470 мм	$\sim 12$ мм	Не разрешает дублета бензола $1585-1605 \text{ см}^{-1}$	1 час
Решеточный прибор	$1:2$	150 мм	$\sim 19$ мм	Полностью разрешает дублет бензола $1585-1605 \text{ см}^{-1}$ . Хорошо разрешает группу линий $980; 992; 1004 \text{ см}^{-1}$	5 мин.

Получение комбинационного спектра от порошка, тем более мелкокристаллического, малопрозрачного, является нелегкой задачей. Трудность заключается прежде всего в обилии паразитного света, отражаемого от граней кристалликов, который, попадая в спектрограф, полностью вуалирует даже интенсивные линии комбинационного рассеяния.

Существует метод, разработанный Кольраушем и сотр. (1), основанный на одновременном применении трех монохроматоров. Этот метод требует весьма точной взаимной юстировки приборов и мало доступен для неспециализированной лаборатории. Вместе с тем, светосила такой

установки невелика: для получения доброкачественного спектра необходима выдержка от 12 до 80 час.

Чаще всего для изучения комбинационного рассеяния от порошков применяют метод скрещенных дополнительных фильтров (2). Сущность метода состоит в следующем: из первичного пучка света, освещающего исследуемое вещество, при помощи светофильтра выделяется главным образом возбуждающая линия. Тогда рассеянный веществом свет в значительной степени свободен от сплошного фона ртутной лампы, хотя в его спектре сильно представлена возбуждающая линия. Для того чтобы эта яркая линия вследствие рассеяния внутренними частями спектрографа не дала бы в фокальной плоскости фон, перед щелью прибора ставят дополнительный фильтр, пропускающий весь спектр, за исключением возбуждающей линии. Принципиальный недостаток этого метода заключается в трудности подбора фильтров с резкими границами поглощения. Поэтому частоты примерно от  $500\text{ см}^{-1}$  и ниже обычно не удается получить.

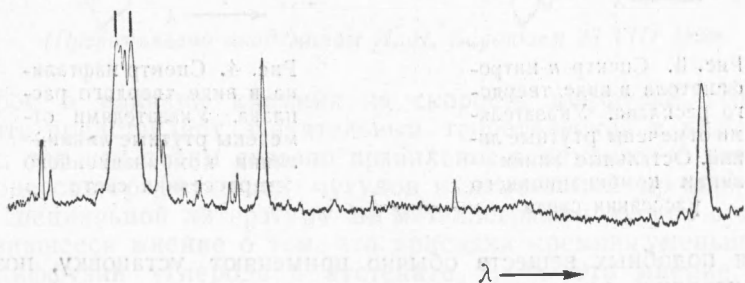


Рис. 2. Спектр иодбензола. Указателями отмечены ртутные линии 5770 и 5791 Å. Остальные линии — линии комбинационного рассеяния света

Другая трудность получения комбинационного спектра от порошка связана с непрозрачностью изучаемого объекта. Надлежащим подбором толщины слоя в каждом отдельном случае можно опытным путем найти оптимальные условия для съемки. Однако подбор толщины слоя требует кропотливой работы и практически неудобен. Гораздо целесообразнее изучать комбинационное рассеяние в диффузно отраженном свете. Такой прием применен Кольраушем и сотр. (1) при возбуждении спектра чисто монохроматическим светом, а также Г. С. Ландсбергом и Ф. С. Барышанской (3) в сочетании с методом дополнительных фильтров для сравнительно простого случая — при исследовании линий, отстоящих от возбуждающей на  $3500\text{ см}^{-1}$ .

Для получения спектра от порошка мы применили метод скрещенных дополнительных фильтров. Работа велась в диффузно отраженном свете. Спектр возбуждался зеленой линией  $\lambda = 5461\text{ Å}$ . В этом случае легко найти комбинацию светофильтров с резкими границами поглощения и с весьма сильным поглощением в области, где лежат частоты  $700\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ , представляющие наибольший интерес. Помимо этого возбуждение зеленой линией позволяет исследовать окрашенные порошки. Был применен одноламповый эллиптический осветитель. Выделение зеленой линии производилось двумя сложенными вместе стеклянными светофильтрами из комплекта ИСП-51 и фильтром из стекла СЗС-10 (4), поглощающим красную часть спектра \*. Перед щелью спектрографа ставилось оранжевое стекло, служащее для выделения линий 5770 и 5791 Å. Вещество в виде расплава или в виде кристаллов из раствора наносилось на наружную поверхность стеклянного конуса, который вставлялся

\* Авторы весьма признательны Т. И. Вейнберг, любезно предоставившей фильтр.

в стеклянную трубку, установленную в осветителе. Благодаря стеклянной трубке в коллиматор прибора попадает дополнительно рассеянный веществом свет, отраженный от ее стенок.

Приводим некоторые спектрограммы, иллюстрирующие различные применения спектрографа при изучении комбинационного рассеяния света.

На рис. 2 приводится микрофотограмма спектра иодбензола, фотохимически весьма неустойчивого. Для получения спектров комбинационного

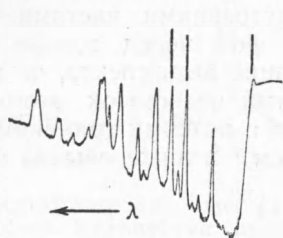


Рис. 3. Спектр *p*-нитрофенетола в виде твердого расплава. Указателями отмечены ртутные линии. Остальные линии — линии комбинационного рассеяния света

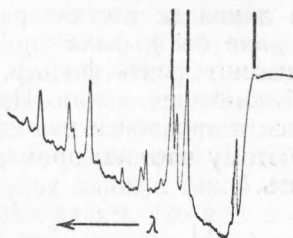


Рис. 4. Спектр нафталина в виде твердого расплава. Указателями отмечены ртутные линии — линии комбинационного рассеяния света

рассеяния подобных веществ обычно применяют установку, позволяющую производить дистилляцию в замкнутом цикле в процессе съемки. Нами получен спектр в течение 10 мин. от одной порции вещества.

На рис. 3 и 4 показаны микрофотограммы спектров *p*-нитрофенетола и нафталина в твердом состоянии, полученных в диффузно отраженном свете методом скрещенных дополнительных фильтров. Выдержки от 10 мин. до 1/2 часа. Наряду с интенсивными линиями хорошо видны и весьма слабые.

Выдержки во всех случаях могут быть значительно сокращены, если применять более совершенный осветитель.

Авторы благодарят проф. В. К. Прокофьева за неизменный интерес к работе.

Поступило  
22 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния света, 1952; A. W. Reitz, Zs., phys. Chem., Abt. B, 46, 181 (1940). <sup>2</sup> R. Ananthakrishnan, Proc. Acad. Sci., 5, 76, 87, 200, 447 (1937). <sup>3</sup> Г. С. Ландсберг, Ф. С. Барышанская, Изв. АН СССР, сер. физ., 10, № 5—6, 509 (1946). <sup>4</sup> Каталог цветного стекла № 106, Оборонгиз, 1951.