

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРИСТАЛЛОВ

УДК 543.27

К 70-летию Института кристаллографии РАН

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИИ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ  
НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ БЕНЗОЛА С ПОМОЩЬЮ  
ИНТЕРФЕРЕНЦИОННО-ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ФИЛЬТРОВ

© 2013 г. С. А. Колесников, Е. С. Колесникова, Ю. В. Писаревский\*, Ю. А. Турутин

ООО "Экохимия-Экотоксиметрия", Москва

E-mail: eec2006@ya.ru

\* Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступила в редакцию 25.02.2013 г.

Изложена методика расчета интерферограмм поглощения ароматических углеводородов с учетом дисперсии двулучепреломления интерференционно-поляризационного фильтра. Дано описание экспериментального образца оптико-абсорбционного газоанализатора на основе фильтра Вуда с пластинами из фторида магния для измерения бензола и толуола. Проведено сравнение результатов измерений с расчетом. Рассмотрена возможность применения составной пластины для улучшения селективности измерений бензола по отношению к толуолу.

DOI: 10.7868/S0023476113060155

ВВЕДЕНИЕ

В [1] обсуждалась возможность использования интерференционно-поляризационных фильтров (ИПФ) для оптического абсорбционного газового анализа. При использовании ИПФ в составе газоанализатора с широкополосным источником излучения фильтр можно рассматривать как двулучевой интерферометр, а зависимость интегрального поглощения компонента от разности оптического хода обыкновенного и необыкновенного лучей как интерферограмму поглощения. В отличие от спектральных методов абсорбционного анализа, основанных на выделении отличительных особенностей в спектре поглощения измеряемого компонента, метод с использованием ИПФ основан на выделении оптимальных для измерений участков в интерферограмме поглощения компонента.

Специфической особенностью ИПФ является зависимость разности оптического хода от волнового числа вследствие дисперсии двулучепреломления, поэтому интерферограмма поглощения определяется не только спектром поглощения компонента, но и величиной дисперсии двулучепреломления кристаллических элементов ИПФ. Вариация дисперсии ИПФ предоставляет дополнительные возможности оптимизации анализа.

В настоящей работе изложена методика расчета интерферограмм поглощения с учетом дисперсии двулучепреломления. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными измерений бензола и толуола с ИПФ на основе фильтра Вуда с пластинами из фторида магния ( $MgF_2$ ). Рассмотрена селективность измерений бензола по отношению к толуолу на

основании расчетных интерферограмм. Определено, что протяженность участка разности хода с высокой селективностью при использовании пластин из  $MgF_2$  не превышает 1 нм.

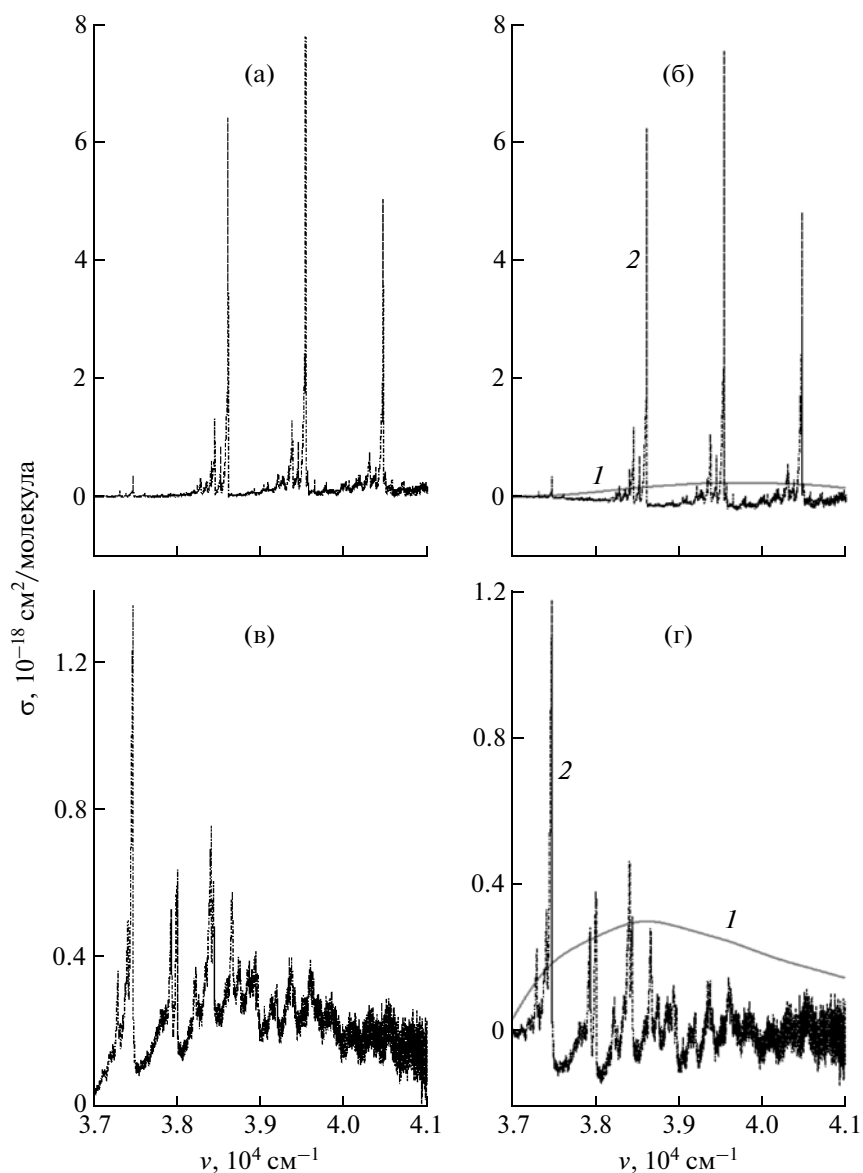
Проведен расчет интерферограмм поглощения бензола и толуола для ИПФ с составной пластиной как варианта варьируемой дисперсии. Показано, что для 11 всплеска осцилляций бензола при определенных параметрах двулучепреломления составной пластины протяженность участка интерферограммы с высокой селективностью измерений составляет 40 нм.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДА

Наиболее простой вариант интерференционно-поляризационного фильтра (фильтр Вуда [2]) представляет собой два поляризатора, между которыми расположена двулучепреломляющая пластина. Пропускание фильтра равно  $\cos^2(\pi\Delta\nu)$ , где  $\Delta = \mu d$  – разность оптического хода обыкновенного и необыкновенного лучей на выходе пластины,  $\nu$  – волновое число,  $d$  – толщина пластины,  $\mu$  – двулучепреломление. Для создания переменной составляющей разности хода между поляризаторами дополнительно помещают фотоупругий модулятор.

Без учета дисперсии двулучепреломления осцилляции интерферограммы поглощения можно вычислять как косинус-преобразование Фурье спектральной функции поглощения в шкале волновых чисел  $\nu$ .

Расчет осцилляций с учетом дисперсии можно также свести к преобразованию Фурье, представив произведение  $\Delta\nu$  в виде



**Рис. 1.** Спектры сечений поглощения бензола (а), толуола (в), данные [3]. Выделение дифференциальных составляющих сечений поглощения бензола (б) и толуола (г); 1 – сглаженные данные, 2 – исходные данные минус сглаженные данные.

$$\mu(\nu)d\nu = \mu(\nu_\phi)d\nu\mu(\nu)/\mu(\nu_\phi),$$

где  $\mu(\nu_\phi)$  – значение двулучепреломления для фиксированного волнового числа  $\nu_\phi$ .

Произведение  $\mu(\nu_\phi)d$  можно рассматривать как недисперсионную разность хода  $\Delta$ , а осциллирующую составляющую интерферограммы поглощения вычислять как косинус-преобразование Фурье спектральной функции поглощения в “деформированной” шкале волновых чисел  $\xi = \nu\mu(\nu)/\mu(\nu_\phi)$ . Выбор  $\nu_\phi$ , в которой определяется разность хода, может быть произвольным.

При выполнении численных расчетов в линейном приближении дисперсия двулучепрелом-

ления характеризуется величиной  $\beta$  – тангенсом угла наклона кривой  $\mu(\nu)$  в выбранной точке:

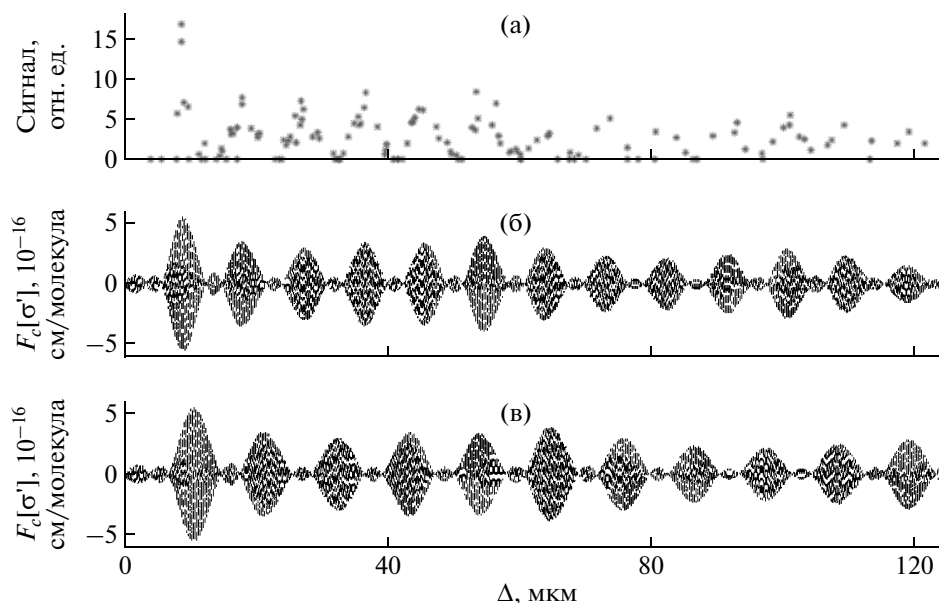
$$\mu(\nu) = \mu(\nu_\phi) + (\nu - \nu_\phi)\beta. \quad (1)$$

Тогда “деформированная” шкала волновых чисел определяется выражением

$$\xi = \nu[1 + (\nu - \nu_\phi)\theta], \quad (2)$$

где  $\theta = \beta/\mu(\nu_\phi)$ .

В [1] рассматривалось влияние дисперсии на интерферограмму для спектра поглощения из двух близко расположенных узких одинаковых линий. В этой модели спектров измеряемого и мешающего компонентов было показано, что



**Рис. 2.** Сопоставление результатов измерений бензола с расчетом косинус-преобразования Фурье дифф-составляющей сечения поглощения бензола: а – сигналы поглощения, измеренные с помощью ИПФ при разных толщинах  $\text{MgF}_2$ , б – преобразование Фурье с учетом дисперсии двулучепреломления  $\text{MgF}_2$  ( $\theta_{\text{MgF}_2} = 4.61 \times 10^{-6}$  см), в – преобразование Фурье без учета дисперсии двулучепреломления ( $\theta = 0$ ).

дисперсия двулучепреломления влияет на селективность измерений.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА ИНТЕРФЕРОГРАММ

В расчетах использованы УФ-спектры сечений поглощения бензола и толуола, измеренные в [3] с помощью фурье-спектрометра с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1а, 1в). Спектральная характеристика газоанализатора в целом имитировалась П-образным контуром с границами  $37000, 41000 \text{ см}^{-1}$ .

Чтобы избежать влияния ограничения спектрального диапазона на вычисляемые интерферограммы, спектры поглощения бензола и толуола представлены как суммы гладких и дифференциальных составляющих (рис. 1б, 1г). Для расчетов интерферограмм использовались только дифференциальные составляющие сечений поглощения  $\sigma'$ .

Содержания компонентов рассматриваются достаточно низкими, чтобы размах осцилляций считать пропорциональным концентрации.

Осциллирующая составляющая интерферограммы поглощения рассчитывается как косинус-преобразование Фурье дифференциальной составляющей спектральной функции поглощения в “деформированной” шкале (2) волновых чисел  $F_c[\sigma'(\xi)]$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для измерений использован экспериментальный образец газоанализатора, состоящий из дейтериевой лампы (Hamamatsu L6565), фильтра Вуда с пластинами из  $\text{MgF}_2$  и фотоприемника (Hamamatsu R1384). Перед фотоприемником помещались отпаянные оптические кюветы, заполненные парами бензола и толуола с содержанием менее  $100 \text{ млн}^{-1} \text{ см}$ . Сигнал поглощения регистрировался на удвоенной частоте модуляции фотоприемника упругого модулятора. Смещение рабочей точки для достижения максимального сигнала осуществлялось небольшим изменением угла наклона пластины.

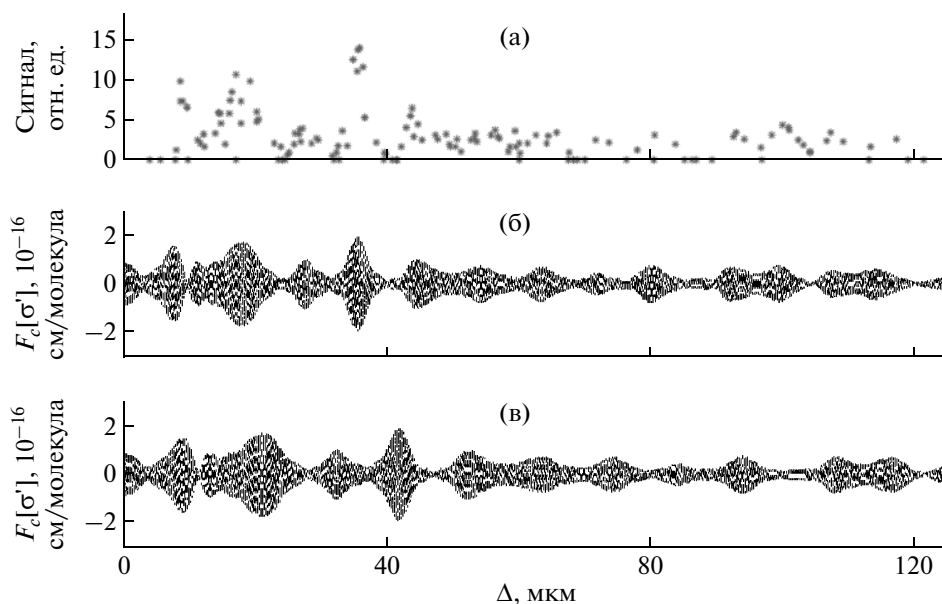
С использованием комбинирования пластин на “сложение” и “вычитание” сигналы поглощения бензола и толуола были измерены для 144 значений эквивалентной толщины  $\text{MgF}_2$  (рис. 2а, 3а).

Используемый для измерений фторид магния является одноосным положительным кристаллом [4]. Для фиксированной точки  $\nu_\phi = 39465 \text{ см}^{-1}$  линейное приближение  $\mu_{\text{MgF}_2}$  определяется выражением

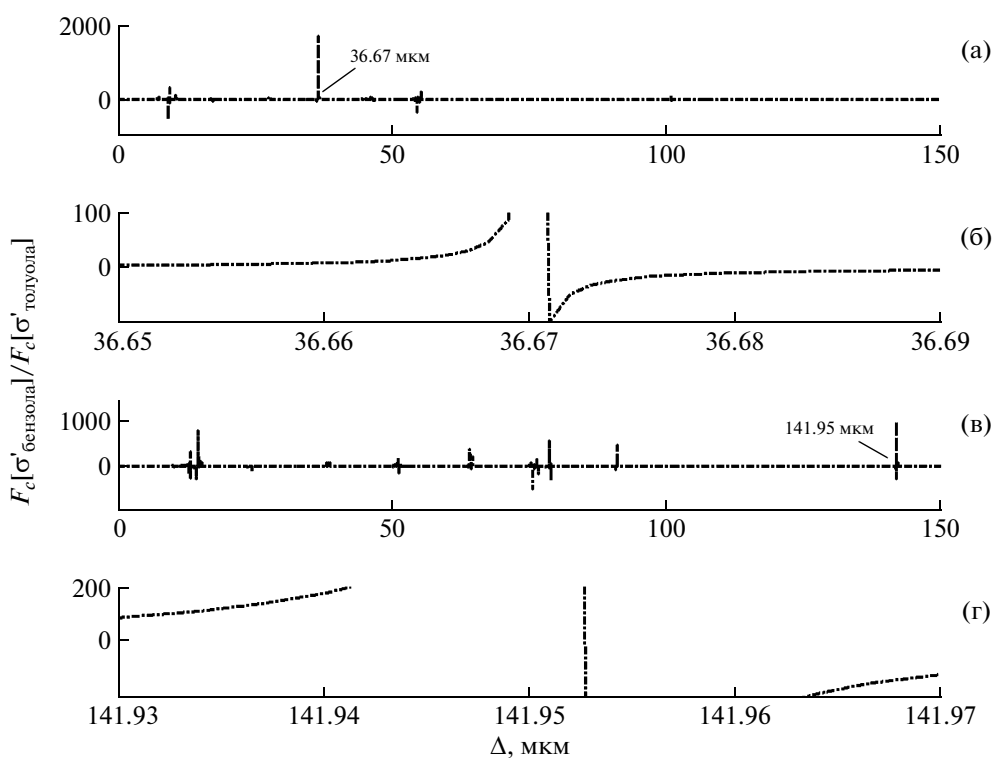
$$\mu_{\text{MgF}_2} = 0.01279 + (\nu - 39465) \times 5.89 \times 10^{-8}. \quad (3)$$

Недисперсионная разность хода  $\Delta$  определяется произведением

$$\Delta = \mu_{\text{MgF}_2}(\nu_\phi) d_{\text{MgF}_2} = 0.01279 d_{\text{MgF}_2}.$$



**Рис. 3.** Сопоставление результатов измерений толуола с расчетом косинус-преобразования Фурье дифф-составляющей сечения поглощения толуола: а – сигналы поглощения, измеренные с помощью ИПФ при разных толщинах  $\text{MgF}_2$ , б – преобразование Фурье с учетом дисперсии двулучепреломления  $\text{MgF}_2$  ( $\theta_{\text{MgF}_2} = 4.61 \times 10^{-6}$  см), в – преобразование Фурье без учета дисперсии двулучепреломления ( $\theta = 0$ ).



**Рис. 4.** Расчет селективности измерений бензола по отношению к толуолу для ИПФ на пластинах  $\text{MgF}_2$ : а – отношение косинус-преобразований Фурье для  $\theta_{\text{MgF}_2} = 4.61 \times 10^{-6}$  см дифф-составляющих сечений поглощения бензола и толуола (обзор), б – отношение преобразований Фурье для  $\theta_{\text{MgF}_2} = 4.61 \times 10^{-6}$  см вблизи разности хода 36.67 мкм. Расчет селективности измерений бензола по отношению к толуолу для ИПФ с оптимальной для 11 всплеска составной пластиной: в – отношение косинус-преобразований Фурье для  $\theta_{\text{опт}} = 4.00 \times 10^{-6}$  см дифф-составляющих сечений поглощения бензола и толуола (обзор), г – отношение преобразований Фурье для  $\theta_{\text{опт}} = 4.00 \times 10^{-6}$  см вблизи разности хода 141.95 мкм.

“Деформированная” шкала волновых чисел определяется параметром

$$\theta_{\text{MgF}_2} = \beta_{\text{MgF}_2} / \mu_{\text{MgF}_2} (v_{\text{ф}}) = 4.61 \times 10^{-6} \text{ см.}$$

Расчеты косинус-преобразований Фурье дифф-составляющих сечений поглощения бензола и толуола для  $\theta_{\text{MgF}_2} = 4.61 \times 10^{-6}$  см (рис. 2б и 3б), несмотря на целый ряд допущений, в целом соответствуют результатам измерений. Сравнение с расчетом в пренебрежении дисперсией (рис. 2в и 3в) показывает, что даже небольшая величина дисперсии двулучепреломления ( $\beta_{\text{MgF}_2} = 5.89 \times 10^{-8}$  см) вызывает существенные изменения в расположении всплесков осцилляций.

В эксперименте не было выявлено участков разности хода с высокой селективностью измерения бензола относительно толуола.

#### СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ БЕНЗОЛ–ТОЛУОЛ С ИПФ ИЗ $\text{MgF}_2$ – РАСЧЕТ

На рис. 4а приведена рассчитанная для параметра  $\theta_{\text{MgF}_2} = 4.61 \times 10^{-6}$  см зависимость отношения косинус-преобразований Фурье дифф-составляющих сечений поглощения бензола и толуола от разности хода. Согласно расчету, селективность измерений бензола по отношению к толуолу должна иметь экстремально высокие значения при разности хода 36.67 мкм.

Проблема заключается в том, что участок разности хода с высокой селективностью оказывается слишком узким для проведения практических измерений. На рис. 4б видно, что для ИПФ на пластинах из  $\text{MgF}_2$  протяженность участка с селективностью больше 100 не превышает 1 нм.

#### ВОЗМОЖНОСТЬ УЛУЧШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИПФ С СОСТАВНОЙ ПЛАСТИНОЙ

Для расширения участка разности хода с высокой селективностью требуется, чтобы всплеск осцилляций бензола совпал с перетяжкой осцилляций толуола, например, за счет подбора параметра  $\theta$  (выбор материала или комбинации материалов).

Рассмотрим 11 всплеск осцилляций бензола. Для удобства проведения расчета выберем  $v_{\text{ф}}$  так, чтобы интенсивные осцилляции всплеска бензола при изменении параметра  $\theta$  не смещались – та-

ким значением  $v_{\text{ф}}$  является  $39465 \text{ см}^{-1}$ . Изменяя величину  $\theta$  можно добиться того, чтобы расположение 11 всплеска бензола совпало с перетяжкой осцилляций толуола.

Расчет показывает, что наибольшая протяженность участка разности хода с высокой селективностью измерения бензола по отношению к толуолу достигается при  $\theta_{\text{опт}} = -4.00 \times 10^{-6}$  см.

Рассчитанная для параметра  $\theta_{\text{MgF}_2} = -4.00 \times 10^{-6}$  см зависимость отношения косинус-преобразований Фурье дифф-составляющих сечений поглощения бензола и толуола от разности хода приведена на рис. 4в. Участок максимума огибающей 11-ого всплеска бензола (141.95 мкм) отображен на рис. 4г. Видно, что протяженность участка разности хода с селективностью больше 100 составляет 40 нм.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенная здесь методика оценки повышения селективности измерений позволяет по расчетному значению  $\theta_{\text{опт}}$  сконструировать составную пластину для ИПФ – выбрать материалы, определить их толщины и взаимную ориентацию оптических осей.

Помимо рассмотренных бензола и толуола сходными интерферограммами обладают другие ароматические углеводороды (фенол, орто-, мета-, параксиллолы и т.д.), для которых также может быть решена задача повышения селективности.

Безусловно, необходима экспериментальная корректировка решений по оптимальной разности хода, оптимизация рабочего спектра газоанализатора и алгоритма измерений.

Работа выполнена по госконтракту № 16.523.11.3005, шифр: 2011-2.3-523-016 (Министерство образования и науки Российской Федерации).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников С.А., Колесникова Е.С., Писаревский Ю.В., Турутин Ю.А. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1143.
2. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.
3. Fally S., Carleer M., Vandaele A. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110. P. 766.
4. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокучь Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 302 с.