

鍍 紅 外 干 涉 儀^{* 1)}

胡建芳 章 欽 張志三
(中国科学院)

提 要

本文叙述了一个鍍制的紅外干涉仪,它可供在 2—11 微米的紅外区域内測定有机液体色散曲綫之用。用此干涉仪測量了液体苯及氯仿在 2—6 微米区域内的色散曲綫,所得結果与前人数据相比,符合良好。

測定物質在可見光区域的色散曲綫,方法比較成熟,数据也比較完整。但在紅外区域的相应測量,由于有其特殊困难,故虽早自 1892 年魯宾斯^[1]就开始測量过液体在紅外区域的折射率,以后的工作曾陸續出現,但到目前为止,工作仍不够多,数据还很少。

測定紅外区域的物質的色散曲綫,所用的方法可概略分为五种,即^[2]稜鏡法,全反射法,克斯琴生法,反射法和干涉法。为了能够用于我們現有的 UR-10 紅外分光光度計而不必对它进行改装,同时又能对液体得到較好的数据,試将这些方法作一比較(見表 1),就可看出,在这些要求的情况下以采用干涉法为宜。

表 1 各种測量紅外折射率的方法的大致比較表^[2]

方 法	測 量 对 象	准 确 度	优 缺 点	能直接应用于 UR-10 否
干 涉 法	液 体, 气 体	液体 10^{-8} 气体 10^{-7}	操作簡單;数据准确度中等;干涉仪的材料貴重,但容易得到。	能
全 反 射 法	液 体	10^{-4}	操作簡單;数据准确度高;全反射稜鏡的材料貴重,且不易得到。	須略改装
稜 鏡 法	固体,液体,气体	液体 10^{-8} 气体 10^{-7}	測定方法直接,但裝置較繁。	須大改装
克斯琴生法	液 体, 气 体	液体 10^{-8} 气体 10^{-8}	操作簡單;数据准确度低,且所得数据有限。	能
反 射 法	液 体, 固 体		測量方法間接;实验及計算均繁;应用范围不广;但能在强吸收处进行測量。	須大改装

一、干涉法測量原理

我們所采用的是小間距的法卜利-白洛型的干涉仪,或称之为艾迪塞尔板^[3,4]。产生干涉条紋的原理可用多光束干涉的原理来解释。

在图 1 中,設 AB , $C'D'$ 是两个平板的內表面,它們相互平行;构成两平板的物質的

* 1963 年 5 月 18 日收到。

1) 本文于 1963 年 4 月 5 日在北京市物理学会光譜学专业會議上报告过。

紅外折射率大于两平板間物質的紅外折射率 n_0 ; 并設此兩平板間物質在所研究的紅外區域中沒有吸收。不难看出, 經受 $AB, C'D'$ 兩表面的零次、二次、四次、……反射后而进入第二平板中的紅外光綫的強度, 分別为 $T^2, R^2T^2, R^4T^2, \dots$; 其中 R 与 T 分別为反射率及透射率。諸相邻光綫的相位差为

$$\delta = 4\pi\sigma n_0 t \cos\theta, \quad (1)$$

其中 t 为兩平板間物質的厚度; θ 为光綫进入此物質中的折射角; σ 为单色紅外光的波数。

設光波为平面波, 并以正弦函数表示之, 运用复数演算, 求无穷級数之和, 則得透射于第二平板中的光綫的总強度; 依爱里^[5]方法, 可求得

$$B^2 = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \frac{\delta}{2}}. \quad (2)$$

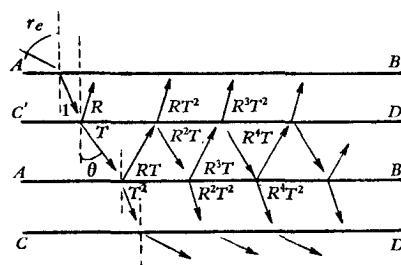


图1 兩块平行表面 ($AB, C'D'$) 間多次反射图

如果考虑到兩平板間物質的吸收(設吸收率为 A , 有 $A + R + T = 1$), 則

$$B^2 = \left\{ \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \frac{\delta}{2}} \right\} \frac{T^2}{(1-R)^2}. \quad (3)$$

不难看出, 在 A, R, T 为常数的情况下, 当 δ 为 π 的整数倍时, B^2 有极值; 因此, 在(1)式中如果 t 与 θ 为固定值, 当入射光綫的波数連續变化时, 則在波数变化的方向上, 可得到一系列明暗交替的极值。依据(1)式可知, 此极值出現的条件为

$$4n_0 t \sigma \cos\theta = N \quad (N = 1, 2, 3, \dots). \quad (4)$$

这种由多光束干涉所产生的明暗交替的极值, 首先由艾迪塞尔在可見光的区域观察到, 并用来校正摄譜儀的波长^[3]。

在 UR-10 紅外分光光度計的情形下, 不可能象在可見光区域工作那样, 将这种干涉儀直接放在入射狹縫前面, 而只能放在平常放置吸收池的位置上。此外, 由于 UR-10 的光源在吸收池, 扇形旋轉鏡及入射狹縫上都是聚焦成象的, 也不可能得到平行的入射光。在此情形下, 我們曾用可見光情况下光学系統的模拟方法, 以实验証实在 UR-10 紅外分光光度計的記錄紙上所得到的滾动曲綫仍属于上述干涉条紋。

二、鍺紅外干涉儀

第一个鍺紅外干涉儀在 1958—1960 年間首先由卡加雷斯^[6,7]作成。其所用紅外干涉儀的材料, 以采用晶体鍺較為适宜, 原因在于: 鍺的紅外透过性能良好; 容易磨成光学平面(例如, 易潮解的物質就不易保持表面为光学平面); 物理及化学性質稳定¹⁾; 折射率較大(約等于 4, 見表 2), 而大多数有机液体的紅外折射率(約等于 1.5) 与之相差很大, 因此, 几乎对絕大多数的有机液体都可以进行紅外色散的測量。

考虑到半导体材料鍺的性質^[8], 在选择晶体鍺时, 为了得到良好的紅外透过性能, 我

1) 用鍺干涉儀工作时, 須注意鍺的性質: 脆, 容易压碎, 硫蒸气、溴、碘、硝酸、硫酸、碱类、王水、氯气等均能起作用, 温度高时 (600—700°C) 能迅速生成 GeO_2 。

表 2 紅外区域鍺的折射率数值表^[8]

紅外輻射波长 (μ)	折 射 率	紅外輻射波长 (μ)	折 射 率
1.3570	在 $\lambda = 1.8 \mu$ 以下不透过	6.238	4.0092
1.6606		8.50	无資料
2.1526		8.66	4.0036
2.7144	4.0917	10.00	无資料
3.3033	4.0554	11.04	4.0020
4.258	4.0370	12.2	4.0018
4.50	4.0217	14.21	4.0015
4.866	无資料	16.00	4.0012
6.00	4.077		
	无資料		

們认为应当注意下述主要条件,即电阻率大,晶体结构的完整性好, N 型优于 P 型(在 3.4, 4.7, 20.0 μ 处 P 型鍺有三个吸收峰)。在本项工作中,鍺的性质为: 平均电阻率约为 46 Ω -cm, 平均寿命约为 290 μ s, N 型; 将此种鍺晶体测其紅外透过率, 在 2—11 μ 的区域内是良好的; 因此, 在此区域内可用来测定絕大多数有机液体的色散。

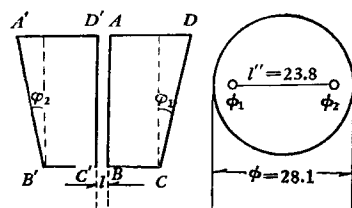


图 2 紅外干涉仪的鍺平板

关于干涉仪的平面设计如图 2 所示。为了使其他平面间的反射, 不致影响到由 AB , $C'D'$ 两平面间多次反射所形成的干涉图样, 我們令 φ_1 , φ_2 为 $30'$ (实际磨制成 $34'20''$, $36'34.4''$); $A'B'$, $C'D'$, AB , CD 各平面的平度为 $\frac{1}{4} \lambda_{Na}$ (实际磨制成 $\frac{1}{20} \lambda_{Na}$, $\frac{9}{20} \lambda_{Na}$, $\frac{3}{20} \lambda_{Na}$ 及 $\frac{1}{20} \lambda_{Na}$); 平面的厚度 (AD 等等) 约为 4mm。

整个干涉仪的实验装置见图 3—5; 其中, 图 3 为进行色散测量工作时的装置图。

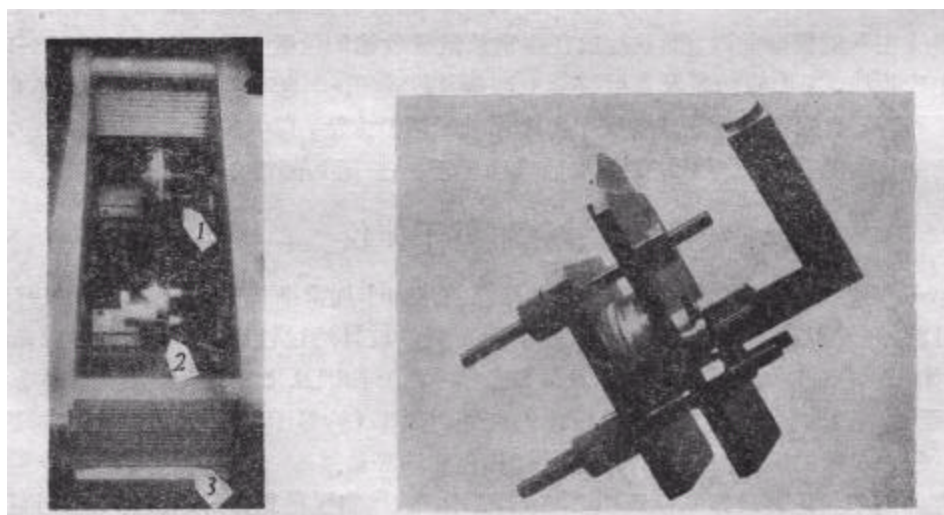


图 3 干涉仪与 UR-10 的匹配图
(1) 补偿鍺片; (2) 鍺紅外干涉仪;
(3) UR-10 百頁門

图 4 鍺紅外干涉仪图; 其中 h 为补充
样品用的金属铝管

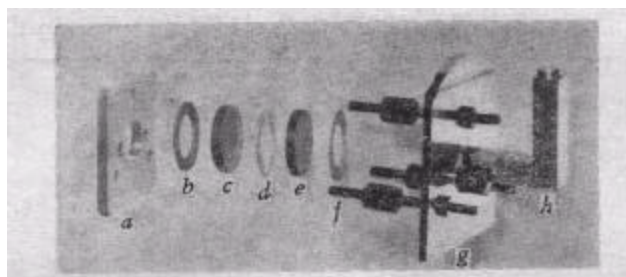


图5 鍺紅外干涉仪部件

a——不銹鋼蓋板; b——橡皮墊片; c——鍺片;
d——鋁箔; e——鍺片; f——聚四氟乙烯墊片;
g——不銹鋼底板; h——金屬鋁管

三、測量方法

从原則上講,由 UR-10 所記錄出的某液体的干涉曲綫,如果能准确地(例如,准至 10^{-3})定出(4)式中的 $\cos \theta$, t^D , N , 則可准确地(10^{-3})測定 n_s ; 但是,这是办不到的. 在本文中,我們采用溶液法^[7]来定出与标准物质具有相同干涉級处的被研究物質的干涉条紋的位置; 然后,用下述方法求 n_s .

在干涉仪中分別盛标准物质(例如:四氯化碳^[10]已有准确的色散数据,准确度为 10^{-4})及被研究的物质时,有

$$4n_{\text{標}}t\sigma_{\text{標}}\cos\theta_{\text{標}} = N_{\text{標}}, \quad (5)$$

$$4n_{\text{研}}t\sigma_{\text{研}}\cos\theta_{\text{研}} = N_{\text{研}}. \quad (6)$$

用溶液法可求出当 $N_{\text{研}} = N_{\text{標}}$ 时的 $\sigma_{\text{研}}$ 的值,于是,得到

$$n_{\text{研}} = \frac{n_{\text{標}}\sigma_{\text{標}}\cos\theta_{\text{標}}}{\sigma_{\text{研}}\cos\theta_{\text{研}}}. \quad (7)$$

由于絕大多数的有机液体的紅外折射率相近,故在相同的实验条件下(例如:光源在干涉

表3 折射角誤差驗証表²⁾

r_e	$\sin r_e$	四 氯 化 碳		苯		$\cos \theta_{\text{標}} - \cos \theta_{\text{研}}$
		$\theta_{\text{標}}$	$\cos \theta_{\text{標}}$	$\theta_{\text{研}}$	$\cos \theta_{\text{研}}$	$\cos \theta_{\text{標}}$
1°	0.0175	42'	0.9999	41'	0.9999	0
2°	0.0349	1°24'	0.9997	1°22'	0.9997	0
3°	0.0523	2°5'	0.9993	2°03'	0.9993	0
4°	0.0698	2°47'	0.9988	2°43'	0.9989	0.01%
5°	0.0872	3°27'	0.9981	3°24'	0.9982	0.01%
6°	0.1045	4°09'	0.9973	4°05'	0.9974	0.01%
7°	0.1219	4°51'	0.9964	4°45'	0.9966	0.02%
8°	0.1392	5°33'	0.9954	5°27'	0.9955	0.01%
9°	0.1564	6°15'	0.9941	6°06'	0.9943	0.02%
10°	0.1736	6°56'	0.9927	6°47'	0.9930	0.03%

1) 用干涉法測量 z 的准确度,是与 z 的絕對值有关的. 在厚度 z 为几个微米的情形下,由于干涉条纹很寬,峯值誤不准,誤差可能达 $\pm 0.5 \mu$ (參見: 文献 [7, 9]); 此时,厚度准确度只有 10^{-1} .

2) 利用公式 $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 = \dots$ 算出空气、苯及四氯化碳的折射率分別取为 1, 1.47, 1.44.

仪上之聚焦情况及干涉仪之偏轉等), 可以认为 $\theta_{\text{錄}}$ 与 $\theta_{\text{研}}$ 是差不多的; 由表 3 可知: 当四氯化碳的折射率 ($\cong 1.44$) 与苯的折射率 ($\cong 1.47$) 相差 3% 的情况下, 即使有效入射角在 1° — 10° 之間变化, 两者有效折射角之余弦的最大差值也不过是 0.03%. 因此, 可以认为 $\cos \theta_{\text{錄}}$ 与 $\cos \theta_{\text{研}}$ 近似地相等, 故得

$$n_{\text{研}} \cong \frac{n_{\text{錄}} \sigma_{\text{錄}}}{\sigma_{\text{研}}} \quad (8)$$

由于公式 (8) 中消去了参数 t , 这就避免了厚度測量中所带来的誤差; 这是此法中的主要优点.

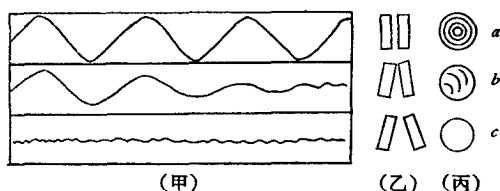


图 6 KRS-5 吸收池內表面平行度的調节
(甲) UR-10 纪录曲綫; (乙) 設想的 KRS-5 吸收池內表面的平行情况; (丙) KRS-5 吸收池在单色光下所显示出的干涉花紋

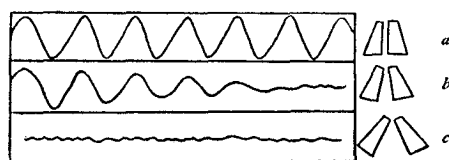


图 7 两块鍍片內表面的平行情况的調节
a——平行; b——不平行; c——最不平行

主要实验过程概述如下:

1. 取表面較平的 KRS-5 空吸收池, 在鈉光灯下調节其內表面的平行情况. 由不平行至最平行以及再过渡到不平行, 分别在 UR-10 上記錄出相应的干涉曲綫(如图 6); 根据这种对应关系, 我們就可以判断对可見光不透明的鍍片的平行情况. 在图 7 中表示出鍍片的相应的干涉曲綫, 其中 7a 被认定为內表面是平行的¹⁾.

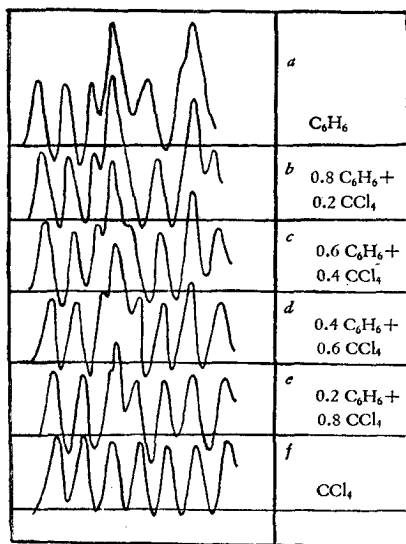


图 8 溶液法认定干涉級

2. 样品为商品分析純的, 再經二次分餾. 用不同厚度的氯化鈉吸收池記錄其紅外光譜, 在 400 — 5000 cm^{-1} 区域內其吸收峯的数目及相对强度, 均与标准图片一致, 故认定为紅外光譜純者.

溶剂选为四氯化碳, 原因在于: ①紅外色散已有精确数据, ②紅外区域的吸收光帶少(因溶液法求折射率, 只是在溶剂无吸收的区域內容易辨認干涉級的位移), ③能溶解許多种有机液体.

参照 UR-10 的性能并經一系列重复性及准确度的实验, 紅外仪的条件选定为: 狭縫“4”, 纪录速度“32”, 纪录笔時間“50”或“130”; 室温 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 补偿光路中安置一块磨光的同样純的鍍.

3. 在上述条件下, 在干涉仪中注入标准物質(純四氯化碳), 并进行波数扫描(如图

1) 曾用平行光管測两块鍍片內表面的绝对平行度(两块鍍片間隔为 60μ 时不大于 $20''$ 相当于在 18mm 上不平行度不超过 1.8μ), 并在紅外分光光度計上划干涉曲綫时, 峯谷之差是最大的; 这就是进一步証明了內表面的平行度.

8f);以后,按溶液法配制一系列不同浓度(一直配到純的待研究的物質)再进行波数扫描[如图8(a)~(e)],从而定出与标准物質同干涉級处的被研究物質的干涉条紋波数 $\sigma_{\text{研}}$;实验表明,在扫描过程中必須維持稜鏡箱內的温度恆定(当然,还必须維持前述的光源的入射情况等条件恆定),否則,就会影响重复性及可靠性。为了提高准确度,扫描速度不宜太快,并須在各光譜区域严格地进行波数校正。

4. 用热电偶測量干涉仪中液体的温度;在实验中測得的温度为 $31^{\circ}\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。将四氯化碳在 20°C ^[10]下的数据,換算成实验温度下(31°C)的数据,記为 $n_{\text{标}}$;再将第3法中所得的 $\sigma_{\text{标}}$ 及 $\sigma_{\text{研}}$,代入(8)式,求出 $n_{\text{研}}$;然后,再換成与前人同温度下(20°C)的数据,即可与之比較。

四、結果与討論

用上述方法在干涉仪的厚度为60微米的情形下,我們求得苯及氯仿的数据,列于表4及表5中。数据的重复性在0.2%以內,与前人数据^[11,12]比較,誤差为0.3%,符合的程度應該认为是良好的。

最近,普累恰得^[13]等利用鍺紅外干涉仪測定液体紅外色散时,准确度为0.1%。在本工作中,誤差的主要来源可能在于干涉曲綫波峯位置認得不够准确;如果将UR-10仪器的扫描速度再放慢(R_{12} 或 R_4),是可以达到較好的准确度的,但是,由于我們以标准样品

表4 苯的紅外折射率表(20°C)

波 数 (cm^{-1})	折 射 率	波 数 (cm^{-1})	折 射 率	波 数 (cm^{-1})	折 射 率	波 数 (cm^{-1})	折 射 率
1663	1.467	2465	1.476	3394	1.472	4204	1.478
1693	1.468	2494	1.476	3421	1.473	4234	1.478
1720	1.469	2525	1.475	3450	1.473	4262	1.478
1748	1.471	2553	1.475	3480	1.473	4292	1.477
1775	1.473	2582	1.475	3508	1.475	4322	1.478
1800	1.477	2607	1.479	3535	1.477	4495	1.478
1875	1.466	2640	1.477	3567	1.477	4526	1.478
1895	1.473	2666	1.477	3600	1.476	4552	1.479
1925	1.472	2700	1.476	3630	1.477	4580	1.479
1955	1.473	2725	1.476	3661	1.477	4611	1.480
1945	1.476	2757	1.476	3686	1.479	4640	1.480
2036	1.474	2786	1.476	3722	1.476	4673	1.481
2065	1.474	2812	1.477	3745	1.479	4700	1.480
2092	1.476	2840	1.479	3775	1.479	4735	1.478
2120	1.477	2877	1.479	3872	1.479	4765	1.477
2150	1.475	2900	1.481	3900	1.480	4788	1.479
2178	1.476	2932	1.480	3930	1.481	4821	1.480
2205	1.478	2960	1.481	3964	1.480	4850	1.480
2234	1.478	2984	1.482	3994	1.479	4880	1.479
2265	1.479	3184	1.472	4024	1.479		
2410	1.475	3214	1.473	4050	1.480		
2436	1.477	3362	1.473	4080	1.479		

表 5 氟仿的紅外折射率表(20°C)

波 数 (cm^{-1})	折 射 率	波 数 (cm^{-1})	折 射 率	波 数 (cm^{-1})	折 射 率	波 数 (cm^{-1})	折 射 率
1632	1.422	2497	1.428	3286	1.427	4205	1.433
1661	1.422	2527	1.427	3419	1.431	4232	1.433
1690	1.425	2557	1.427	3443	1.433	4360	1.432
1720	1.424	2587	1.427	3473	1.431	4389	1.433
1754	1.423	2617	1.427	3503	1.431	4415	1.434
1779	1.426	2650	1.426	3534	1.431	4472	1.434
1810	1.425	2680	1.427	3568	1.430	4502	1.433
1846	1.422	2710	1.426	3598	1.432	4535	1.432
1875	1.423	2740	1.427	3630	1.432	4562	1.434
1905	1.423	2769	1.428	3664	1.431	4592	1.434
1934	1.424	2800	1.429	3753	1.432	4623	1.434
1960	1.427	2855	1.428	3780	1.433	4654	1.434
1989	1.428	2883	1.430	3814	1.434	4681	1.434
2019	1.428	2920	1.428	3844	1.435	4715	1.434
2050	1.427	2945	1.430	3960	1.432	4749	1.432
2080	1.429	2975	1.431	3990	1.432	4776	1.433
2110	1.429	3098	1.428	4020	1.433	4810	1.433
2255	1.426	3130	1.428	4050	1.433	4840	1.434
2287	1.425	3156	1.430	4080	1.434	4885	1.430
2317	1.426	3188	1.429	4114	1.432		
2430	1.432	3219	1.429	4146	1.433		
2469	1.426	3250	1.428	4176	1.433		

为基准,故标准样品的准确度(10^{-4})应该是此法准确度的极限。而且,由于入射光线的不平行,不垂直,干涉仪内表面的不平及不平行,以及被研究的液体的 A , R , T 等不为常数等等情况,要将这种干涉法的准确度提高很多,也是不可能的。

在本工作中,宛振斌、黄立成、朱志英等同志参加了不少工作;讨论锗的性质时,湯定元先生提供了有益的意見,謹此致謝。

参 考 文 献

- [1] Rubins, H. *Pogg. Ann.* **45** (1892), 238.
- [2] 例如:稜鏡法, Kelly, R. L., Rallefson, R., Schurin, B., *J. Chem. Phys.*, **19** (1951), 1595. Jaffe, J. H., *Bull. Res. Council (Israel)* **50**, (1957) 325.
全反射法, Jaffe, J. H., Oppenheim, U. P., *J. Opt. Soc. Am.*, **47** (1957), 782. 克斯琴生法, Lecomte, J., *Revue d'Optique*, **34**, (1955), 150. 反射法, Simon, I., *J. Opt. Soc. Am.*, **41** (1951), 336. 干涉法, Legay, F., *Nuovo Cimento*, Ser. 10, **2** Nos. 3 (1955), 781.
- [3] Edser, E., Butler, C. P., *Phil. Mag. Ser. 5*, **46** (1898), 207.
- [4] Candler, *Modern Interferometers*, p. 81, Hilger and Watts Ltd., (1951). Searle, G. F. C., *Exptl. Optics*, p. 343, Cambridge (1935). Jenkins, F. A., White, H. E., *Foundamentals of Optics*, p. 284, Macgraw-hill (1957). Tolansky, S., *An Intro. to Interferometry*, p. 140, Longmans, Green and Co. (1955).
- [5] Tolansky, S., *An Intro. to Interferometry*, Chap. 10, Longmans, Green and Co. (1955).
- [6] Kagarise, R. E., *J. Opt. Soc. Am.*, **48** (1958), 438.
- [7] Kagarise, R. E., *J. Opt. Soc. Am.*, **50** (1960), 36.
- [8] Красюк, Б. А., Грибов, А. И., *Полупроводники-Германий и Кремний*, Москва (1961), Г. 1, стр.

- 37—38; 黃 昆、謝希德著, 半导体物理学, 科学出版社 (1958), 347—348 頁; ゲルマニウム研究委員会編, ゲルマニウム, 朝倉書店, (昭和 31 年), 34 頁.
- [9] Hisatsune, I. C., Jayadevappa, E. S., *J. Chem. Phys.* **32** (1960), 565.
- [10] Pfund, A. H., *J. Opt. Soc. Am.*, **25** (1935), 351.
- [11] Pittman, M. A., *J. Opt. Soc. Am.*, **29** (1939), 358.
- [12] Schatz, P. N., *J. Chem. Phys.*, **32** (1960), 894.
- [13] Prichard, W. H., Orville-Thomas, W. J., *Appl. Spectroscopy*, **16**, No. 2 (1962), 57.

GE IR INTERFEREMETER

T. F. HU C. WEI C. S. CHANG
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

A germanium interferometer which may be used for measuring the dispersion curves of organic liquids in the spectral region of 2–11 microns is described. It was found that the dispersion curves of benzene and chloroform in the 2–6 microns region measured with this interferometer are in good agreement with those obtained by other authors.