

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКНОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ**АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ИНФРАКРАСНОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ*)****В. Ц. Вильямс**

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	184
II. История вопроса	184
III. Техника и применения в ближней инфракрасной области: 4000 см^{-1} ($2,5\mu$) — 400 см^{-1} (25μ)	188
а) Теория	188
б) Экспериментальные применения	192
1. Спектральная идентификация и качественное определение чистоты	193
2. Качественный групповой анализ	194
3. Количественный анализ смесей	195
IV. Экспериментальная методика в ближней инфракрасной области: 4000 см^{-1} — 400 см^{-1}	200
а) Источники; эмиссия	201
б) Преломляющие материалы	204
в) Оптические системы; автоматические спектрофотометры	206
г) Приёмники, усилители, запись	212
д) Кюветы и образцы	225
е) Приборы и аппаратура	230
V. Ближайшая инфракрасная область или область обертонов: $13\,300\text{ см}^{-1}$ ($0,75\mu$) — 4000 см^{-1} ($2,5\mu$); инфракрасные фоточувствительные при- ёмники	234
VI. Далёкая инфракрасная область: 400 см^{-1} (25μ) — 30 см^{-1} (350μ)	238
VII. Область микроволн: $\sim 1\text{ см}^{-1}$ (1 см , $10\,000\mu$)	240
VIII. Инфракрасные фильтры; инфракрасный газоанализатор	244
IX. Разные применения инфракрасного излучения	247

*) V. Z. Williams, Infra-Red Instrumentation and Techniques, Rev. Sci. Instr. 19, 135 (1948). Перевод А. А. Ильиной.

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование инфракрасного излучения и его взаимодействия с веществом является обширной областью оптики, так как эти исследования охватывают большой участок электромагнитного спектра и используют самую разнообразную технику измерений. Нижний предел инфракрасной области лежит у $7500 \text{ \AA}$, т. е. у длинноволнового конца кривой чувствительности человеческого глаза; верхний конец нельзя указать точно. Часто верхней границей считают $\lambda = 350 \mu$ в силу того, что до этих длин волн можно вести измерения обычными тепловыми радиационными методами. Однако успехи микроволновой радиотехники и открывшаяся возможность изучения вращательной структуры полос в области сантиметровых волн позволяют расширить понятие об инфракрасной области.

Для характеристики инфракрасного излучения обычно используют длину волны, измеряемую в микронах $\mu = 10\,000 \text{ \AA} = 10^{-4} \text{ см}$, или частоту, т. е. волновое число ν , измеряемое в обратных сантиметрах (см^{-1}). Длина волны является более старой единицей, так как её применение было естественным в прежних работах с призмами, решётками или в интерферометрических исследованиях.

С введением квантования энергии и молекулярного колебательного анализа единицы частоты оказались более полезными и их стали широко применять. Здесь мы будем употреблять именно эти единицы, переводя их, однако, в длины волн, когда это понадобится.

Принято делить инфракрасную область спектра на следующие области: а) ближайший участок инфракрасного спектра или область обертонов — от $13\,300 \text{ см}^{-1}$ ($0,75 \mu$) до 4000 см^{-1} ($2,5 \mu$), б) ближняя инфракрасная область или область основных вращательно-колебательных частот — 4000 см^{-1} ($2,5 \mu$) — 400 см^{-1} (25μ), в) далёкая инфракрасная область — 400 см^{-1} — 30 см^{-1} (300μ) и, с недавних пор, г) область микрорадиоволн, $\nu \sim 1 \text{ см}^{-1}$ ($10\,000 \mu$).

II. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Инфракрасное излучение было открыто Вильямом Гершелем¹ в 1800 г. при наблюдении повышения температуры термометра, помещённого за красным концом солнечного спектра (полученного с помощью стеклянной призмы). На рис. 1 показана установка Гершеля, являющаяся по существу первым инфракрасным спектрометром. Гершель наблюдал два максимума в солнечном спектре — визуальный максимум интенсивности в жёлто-зелёной области и максимум теплового излучения, находящийся за пределами видимого спектра. На основании этого Гершель предположил, что существуют два типа излучения — световое и тепловое.

Около 1835 — 1845 гг. Ампер², Меллони и Гершель-сын высказали предположение о том, что видимое и инфракрасное излучения

являются световыми явлениями, отличаясь только степенью преломляемости в призме. Младший Гершель ввёл метод регистрации инфракрасного спектра с помощью испарения спирта с закопчённой поверхности и фотографирования получаемой картины. На первых его снимках видны инфракрасные полосы поглощения паров воды и углекислоты, содержащихся в атмосфере. Вскоре после этого в качестве приёмников теплового излучения были введены малочувствительные термостолбики, но в 1880 г. Ланглей поставил исследование инфракрасного излучения на прочную основу, введя болометр в комбинации с чувствительным гальванометром и применяя решётку для разложения в спектр. Ценность более ранних работ, проводившихся с помощью призм, в большой мере понижалась неопределённостью оценки длин волн, и применение решёток для абсолютного определения длин волн значительно расширило область исследований. Появились улучшенные болометры, термостолбики, гальванометры, радиометр Крукса и радиомикрометр Бойса и Д'Арсонваля. Была точно измерена дисперсия стекла, кварца, флуорита, NaCl и KCl. В 1902 г. было тща-

тельно исследовано излучение чёрного тела с целью проверки закона смещения Вина и закона излучения Планка. В результате работ Абнея, Ангстрема, Юлиуса и Ашкинаса, вместе с плодотворными работами Коблентца³ по абсорбционной молекулярной спектроскопии, были получены первые экспериментальные данные о соотношении между молекулярной структурой и характеристическими частотами абсорбции и эмиссии. Работы по инфракрасному излучению обеспечили подтверждение комбинационного принципа Ритца и установили основные атомные серии для многих элементов. В 1897 г. были открыты остаточные лучи. Применение их для выделения узких областей спектра (Рубенс) расширило область исследований до 300 μ . В 1910 г. Буд⁵ ввёл эшелетты для исследований, требующих высокой разрешающей силы.

В 1913 г. Ева Бар⁶ разрешила вращательную структуру полосы HCl у 2890 см^{-1} (3,46 μ), что доказало квантование вращательных

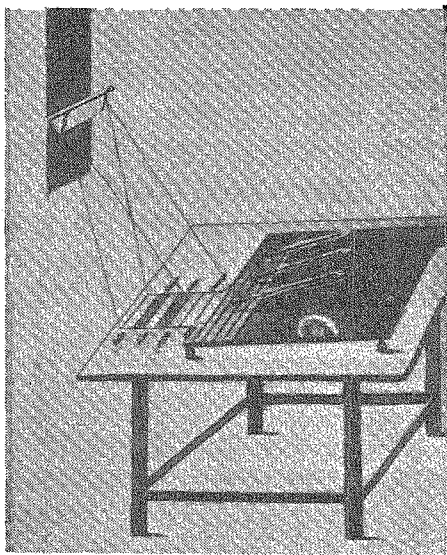


Рис. 1. Первый инфракрасный спектрометр (из сообщения Гершеля¹).

уровней энергии, которое уже было предположено на основании работ по удельным теплотам. В 1916 г. Бьеррум⁷ ввёл представление о колеблющейся многоатомной молекуле как о механической системе точечных масс, связанных гуковским законом сил, с целью вычислить основные вибрационные частоты. Эта последняя точка зрения, подкреплённая методами теории групп^{8—11} для упрощения вычислительных операций, позволила получить основные частоты и константы сил для большинства простейших молекул. Результаты вычислений были сопоставлены с экспериментальными данными инфракрасной и раман-спектроскопии. Путём комбинирования данных о частотах и моментах инерции были вычислены удельные теплоты и другие термодинамические константы¹² молекул. Эти два направления — измерение вращательной структуры для определения геометрической структуры молекулы и проверка теоретических расчётов, с одной стороны, и вычисление колебательных спектров для отождествлений частот и термодинамических расчётов — с другой стороны, составляют главное содержание чисто научных исследований в этой области в настоящее время. Обзоры можно найти у Деннисона¹³, Вю¹⁴ и Герцберга¹⁵.

За период 1920 — 1930 гг. инфракрасная спектроскопия всё больше и больше начинает применяться к разрешению химических проблем. Около 1935 г. инфракрасная область была «открыта» промышленностью, и с тех пор эти методы широко вошли в практику промышленных лабораторий.

Кроме работ по абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, были изучены также отражение и поляризация в инфракрасном спектре, инфракрасные фосфоры и фоточувствительные поверхности; развивались также астрофизические и радиометрические применения, определение размеров частиц. Можно упомянуть также о некоторых медицинских и технических применениях инфракрасных лучей, как, например, диатермия, промышленное нагревание, быстрая сушка окрашенных поверхностей и т. д.

Параллельно росту исследований и промышленных применений развивалось и приборостроение в этой области. Раньше инфракрасные спектрометры строились по индивидуальным заказам и проектам*), но теперь, вследствие многочисленных требований промышленности, различные фирмы стали выпускать точные стандартизированные призматические приборы. Современные болометры и термопары, ставшие стандартными инфракрасными приёмниками, обладают хорошей чувствительностью и достаточной быстротой ответа и могут принимать прерывистые инфракрасные сигналы. Гальванометры с фотографической записью теперь заменяются электронным усилением с непосредственной записью такой стабильности, что

*) Регистрирующий спектрограф для и. к. части спектра был впервые построен П. Н. Лебедевым в 1911 г. и применён К. П. Яковлевым (П. Н. Лебедев, Собрание сочинений, стр. 202, Москва, 1913). (Примечание переводчика.)

лишь джонсоновский шум в приёмнике является ограничивающим фактором в этих измерениях. Инфракрасный спектрометр теперь уже не представляет собой капризного прибора, который должен помещаться в подвале для соблюдения механической и термической устойчивости. Он изменился и по внешнему виду, и из грубого ящика, заклеенного сургучом, со всякими добавочными приспособлениями, которые требовали обширного помещения, превратился в компактный прибор (рис. 2—4), занимающий место не больше стола. Современные призмные приборы могут действительно называться «инструментами» в том отношении, что они могут обеспечивать непрерывную точную работу на производстве¹⁶ или в лаборатории и могут обслуживаться относительно неквалифицированным персоналом. К сожалению, пока нет современных руководств в области инфракрасной спектрометрии. Шефер и Матосси¹⁷ написали отличную книгу в 1930 г., и в то же время появилось несколько менее полных обзоров^{18—20}. Значительная библиография по инфракрас-

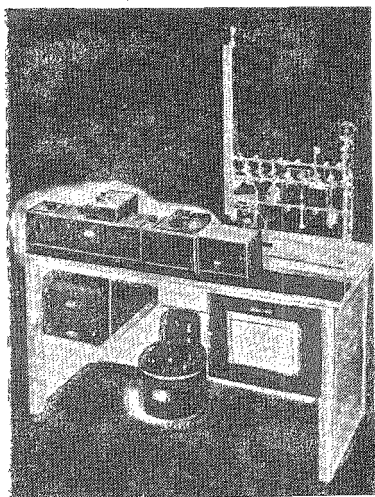


Рис. 2. Инфракрасный спектрофотометр Бекмана IR-2.

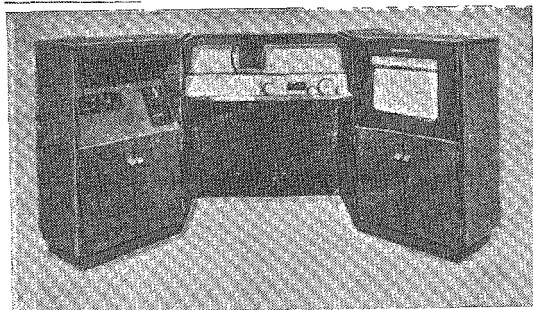


Рис. 3. Инфракрасный спектрометр Перкин-Эльмера, Модель 12-С.

ному участку спектра собрана у Барнеса²¹ (1944 г.) и в симпозиуме «Приложение инфракрасных спектров к химическим» проб-

лемам»²² (1945 г.). Имея в виду бурный рост инфракрасной спектроскопии и кадров инфракрасных спектроскопистов, крайне необходимо создание исчерпывающего руководства в этой области.

III. ТЕХНИКА И ПРИМЕНЕНИЯ В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ

ОБЛАСТИ: 4000 см^{-1} ($2,5 \mu$) — 400 см^{-1} (25μ)

Так как изучение молекулярной абсорбции излучения в ближнем инфракрасном спектре является в настоящее время главной частью всех исследований в инфракрасной области, то этот раздел статьи и будет главным. Хотя наибольшее внимание мы будем уделять приборам, но ниже даётся также краткий обзор техники исследования и применений, чтобы иллюстрировать значение этих исследований и дать основу для критического рассмотрения техники эксперимента.



Рис. 4. Инфракрасный спектрофотометр Бэрда.

а) Теория

Молекулу пара или газа можно рассматривать как некоторую систему точечных масс (атомов), удерживаемых в равновесных положениях гуковскими силами, т. е. валентными связями, силами угловых деформаций и т. д. Молекула из N атомов должна обладать

$3N - 6$ ($3N - 5$, если она линейна) основными внутренними собственными колебаниями, частоты которых могут быть точно определены следующими методами классической механики. Предположим, что выражение потенциальной энергии сил связи может быть представлено квадратичными членами ряда Тэйлора в функции декартовых координат системы q_i . Кинетическая энергия T и потенциальная энергия V будут выражаться тогда следующим образом.

$$2T = \sum_i m_i \dot{q}_i^2 \quad \text{и} \quad 2V = \sum_{ij} \alpha_{ij} q_i q_j, \quad (1)$$

где q_i — декартовы координаты, m_i — массы атомов и α_{ij} — функции гуковских сил, констант взаимодействия и геометрии молекулы. Характеристические частоты могут быть получены из решения векового уравнения:

$$|\alpha_{ij} - \delta_{ij} m_i \lambda| = 0; \quad \delta_{ij} \begin{cases} = 1 & \text{при } i=j \\ = 0 & \text{при } i \neq j, \end{cases} \quad (2)$$

где λ связано с частотой ν (см^{-1}) выражением $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$, где c — скорость света. Вычисление сильно упрощается при использовании координат, соответствующих симметрии (или нормальных, если можно) в случае симметричной молекулы. Согласно квантовой теории, соответствующие этим частотам энергии квантованы; в молекуле имеются характеристические значения энергии, выражаемые в первом приближении, как

$$E_{vib} = \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h c \nu_i, \quad v_i = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (3)$$

где v_i — колебательное квантовое число i -го основного колебания и h — постоянная Планка. Вращательная энергия также квантуется и может быть представлена выражениями, содержащими вращательные квантовые числа и главные моменты инерции молекулы. Для двухатомной молекулы эта энергия выражается в первом приближении следующим образом:

$$E_{rot} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (4)$$

где J — вращательное квантовое число и I — момент инерции.

Диаграмма уровней энергии молекулы (без электронной энергии) является суммой двух типов энергетических уровней, причём вращательные уровни накладываются на каждый колебательный уровень. Если основное колебание, или комбинация колебаний, приводит к изменению дипольного момента молекулы, оно будет активным, т. е. может поглощать инфракрасное излучение с частотами, соответствующими характеристическим частотам колебания, и переходить от низких к более высоким энергетическим уровням или состояниям согласно определённым правилам отбора (если колебания изменяют поляризуемость, то они активны в комбинационном спектре). Молекула, находящаяся в более высоком, энергетическом состоянии, может излучать характеристическую радиацию и переходить на более низкий энергетический уровень. Интенсивность подобных переходов является функцией числа молекул, находящихся в исходном состоянии, и изменения дипольного момента колебания.

Зная основные частоты и главные моменты инерции, возможно найти функцию распределения молекулы, и путём применения соответствующих дифференциальных операторов получить термодинамические константы для газообразного состояния — теплосодержание, удельные теплоты и т. д. Доля колебательной и вращательной энергии в этой функции распределения для молекулы в общем случае даётся выражением

$$Q_{int} = \frac{\frac{1}{\sigma} \left[\frac{\pi}{AB\zeta} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right]^{\frac{1}{2}}}{\prod_i [1 - \exp(-hc\nu_i/kT)]^{d_i}}, \quad (5)$$

где σ — фактор симметрии, A , B , C — вращательные константы, связанные с моментами инерции, T — абсолютная температура, ν_i — i -я основная частота колебаний и d_i — степень вырождения i -го колебания. Экспериментальное значение удельной теплоты часто используется в анализе колебаний, для предсказания значений частот неактивных колебаний или колебаний, лежащих за пределами экспериментальных возможностей.

Предыдущее изложение весьма сжато, но материал является стандартным и полностью изложен в монографии Герцберга¹⁵. Это изложение представляет интерес как основа для рассмотрения современного состояния работ этого типа и той степени, в которой усовершенствованная аппаратура может иметь значение. Выполнена и проводится значительная работа по вибрационному анализу, по вычислению основных частот молекулы, сравнению этих данных с экспериментальными данными в инфракрасной области и раман-спектроскопии, по установлению подходящих констант силы и характеристических нормальных типов колебаний. Пример дан на рис. 5 и в таблице I,

Таблица I

Сравнение вычисленных и измеренных частот для молекулы кетена²³

Основные частоты			
№	Частота	Наблюдённые	Вычисленные
1	ν_1	3162	— ^{*)}
2	ν_2	3066	— ^{*)}
3	ν_3	2153	2171
4	ν_4	1386	1400
5	ν_5	1120	1104
6	ν_6	1011	1011
7	ν_7	909	904
8	ν_8	588	587
9	ν_9	529	529

^{*)} Частоты не были вычислены вследствие приближённого множителя в уравнениях.

где приведён инфракрасный спектр абсорбции кетена²³ с собственными частотами колебаний и сопоставлены вычисленные и найденные экспериментально значения частот. Так как рассматриваются только значения частот колебаний, и точность в 1% вполне достаточна для вычислений, то часто можно работать с номинальным спектральным разрешением в 3—10 см^{-1} и точностью определения частот от 1 до 3 см^{-1} , что можно получить с хорошим призмным спектрометром; иногда всё же для отождествления собственных частот требуется определять вращательную структуру с помощью дифракционной решётки.

Этот тип исследований, однако, приближается к состоянию атомной спектроскопии двадцатых годов нашего века.

Хотя решение векового уравнения степени $3N$ — 6 упрощается в случае симметричной молекулы (наивысшее уравнение, встречающееся в случае 12-атомной молекулы бензола — четвёртой степени), число симметричных молекул, которые могут быть изучены в газобразном состоянии, невелико и они уже прекрасно изучены. Принципы этого метода теперь хорошо обоснованы, но вычисления, тре-

бующиеся для рассмотрения более сложных молекул или для получения лучшего согласия между вычисленными и экспериментальными данными путём подбора констант сил, а также путём изучения изотопных молекул или введения большего количества констант взаимо-

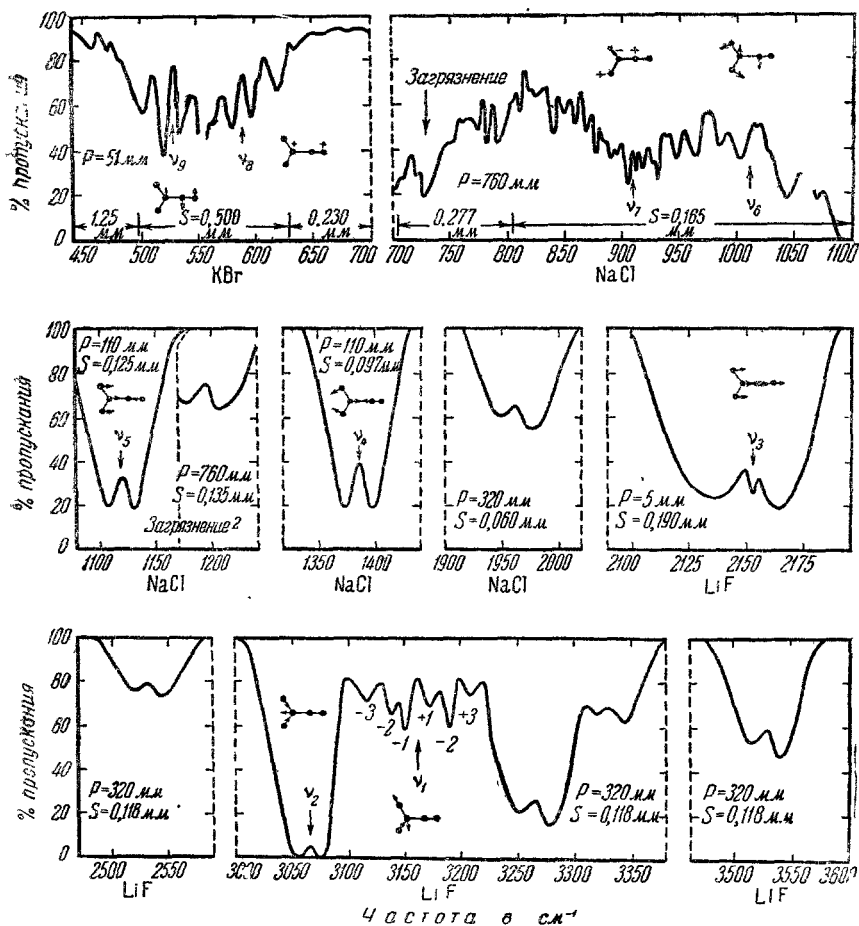


Рис. 5. Инфракрасные спектры абсорбции парообразного кетена. Основные частоты отмечены стрелками и типы колебаний представлены графически.

действия, стали слишком сложными для прогресса в этой области. Эту ситуацию нельзя изменить путём улучшения конструкции спектрометра. Хорошие данные можно получить быстрее, но всё-таки время, требующееся для эксперимента, оказывается малым по сравнению со временем, которое требуется для вычислений.

При таком положении некоторую надежду дают недавно введенные^{24—26} электрические методы получения корней векового уравнения. Один из них представляет собой схему, с помощью которой диагональные и недиагональные члены симметричной матрицы могут быть получены, как величины, пропорциональные таким постоянным схемам, как индуктивное и ёмкостное сопротивление или их комбинация^{24—26}.

Во втором методе матричное уравнение решается как система линейных однородных уравнений, и корни находятся последовательными приближениями. Первый метод имеет то преимущество, что он прямо даёт решение; но электрические параметры схемы не являются простыми функциями параметров кинетической и потенциальной энергии. Если учесть, что в настоящее время большинство применений вибрационного анализа заключается в вычислении величин этих параметров, с тем, чтобы дать известные корни (экспериментальные инфракрасные и комбинационные частоты), то первый метод может оказаться более кропотливым, чем второй. Вильсон²⁷ недавно ввёл вариационную форму векового уравнения (2), которая пригодна для использования с калькулятором линейных уравнений. Можно надеяться, что применение этого прибора позволит распространить вычисления на менее симметричные молекулы и на молекулы жидких и твердых тел, где междумолекулярные эффекты вносят добавочные силы и ослабляют или снимают правила отбора²⁸. Дальнейшее улучшение спектрометров было бы очень полезно для изучения и интерпретации вращательных спектров, которые позволяют производить вычисление моментов инерции, сравнение наблюдаемых и вычисленных вращательных частот и интенсивностей полос, а также изучать расширение вследствие давления, возмущения в форме полос, обусловленные взаимодействием колебания и вращения и ускорения Корнолиса. Предел разрешающей способности спектрометров с решёткой, обычно применяемых в таких работах, около $0,5 \text{ см}^{-1}$ ^{20—30}, в то время как типичная ширина ротационных линий в ротационно-вибрационных полосах составляет около $0,08—0,12 \text{ см}^{-1}$ ^{31 *}). Большое количество новых молекул было бы с успехом исследовано при условии пятикратного увеличения разрешающей способности. Поэтому здесь ощущается реальная потребность в улучшении спектрометров.

б) Экспериментальные применения

Развитие прикладной инфракрасной спектроскопии в химической промышленности привело к многочисленным работам в направлениях,

*) Ширина линий есть ширина полумаксима и она даёт предельное расстояние полос, которое ещё может быть разрешено; она обусловлена как доплеровским эффектом, линейным относительно частоты, так и расширением под влиянием давления (линейным относительно давления до $\sim 10 \text{ см Hg}$). Оба эти эффекта приблизительно одного порядка величины (см. раздел VII).

совершенно независимых от теоретических исследований, рассмотренных выше. Хотя эти эмпирические приложения ещё не излагаются в стандартных курсах и нет монографий по этим вопросам, но, может быть, гораздо больше времени и средств тратится именно на эти работы. По этой причине мы детально рассмотрим технику и применения промышленных исследований.

Особенно ценным для химической промышленности является то, что инфракрасный спектр абсорбции некоторого соединения является уникальной физической характеристикой этого соединения. Более того, эта физическая характеристика, в отличие от таких номинально однозначных характеристик, как показатель преломления, температуры плавления, кипения, удельный вес и т. д., состоит из множества определяющих значений — собственных значений частот и интенсивностей абсорбционных полос в спектре. Поэтому полное спектральное соответствие известного и неизвестного соединений является надёжной проверкой их идентичности. Так как спектр смеси соединений вообще является наложением индивидуальных спектров отдельных чистых компонент с учётом концентраций, измерение интенсивностей специфических полос позволяет производить количественный анализ смеси быстро и точно. Полосы абсорбции не только характеризуют молекулу в целом, но многие из них также характерны для отдельных атомных группировок внутри молекулы. Таким образом, расшифровывая спектр некоторого неизвестного соединения, мы сразу же получаем сведения о наличии или отсутствии тех или иных атомных групп.

В прикладной инфракрасной спектроскопии можно указать три главных направления работы: 1) идентификация неизвестных веществ и качественное определение степени чистоты, 2) качественный анализ неизвестных соединений — определение характерных групп и 3) количественный анализ смесей. В дополнение к этим полезным применениям можно указать такие технические преимущества, как быстрота регистрации и получение спектральной записи в форме, пригодной для хранения и последующего контроля. Далее: возможность использования малых количеств (порядка миллиграмма) и полная сохранность вещества в процессе анализа, возможность исследования образцов в твёрдом, жидком, растворённом, газообразном состояниях и т. д. Быть может, наиболее важным является тот факт, что все органические соединения и большинство неорганических веществ имеют характерные спектры, так что метод *a priori* имеет универсальную применимость.

Остановимся подробнее на главных применениях инфракрасной спектроскопии.

1. Спектральная идентификация и качественное определение чистоты. Польза спектральной идентификации известных и неизвестных соединений вполне понятна. Совпадение частот и значений интенсивностей 20—30 полос является надёжным

критерием идентичности двух веществ. Основным требованием является хорошая систематизация материала, так, чтобы известные спектры чистых веществ можно было быстро отыскать. Эмпирическое определение чистоты часто требуется в том случае, когда получено новое вещество и нужно получить чистый образец в качестве аналитического стандарта или для определения молекулярной структуры. В таком случае спектры абсорбции снимаются после каждой очистки и полосы абсорбции загрязнений будут убывать по интенсивности. Хотя природа примесей или загрязнений при этом может остаться неизвестной, но успешность химических операций быстро будет установлена. Лёгкость и быстрота этого метода делают его полезным, однако он не может применяться для количественных измерений степени загрязнения до тех пор, пока все компоненты не будут известны.

Ясно, что методика подобных исследований должна давать возможность быстрых промеров спектра; приборы должны иметь достаточную разрешающую способность для того, чтобы обнаружить всю структуру спектра, и, прежде всего, давать воспроизводимые данные. Спектральное сравнение часто выполняется путём простого наложения спектрограмм и их просвечивания.

Воспроизводимость частотной градуировки прибора, спектральной ширины щели и чувствительности требуется в особенности в тех случаях, когда полоса небольшого загрязнения наблюдается в виде перегиба на сильной полосе главной компоненты.

2. Качественный групповой анализ. Из эмпирических соотношений^{3, 21, 22, 32}, основанных на изучении спектров многих соединений, содержащих одни и те же атомные группировки, а также из полного колебательного анализа простейших молекул известно, что определённые атомные конфигурации, как, например, $O-H$, $N-H$, $C-H$, $C\equiv N$, $C=O$, $C=C$ и т. д., дают характерные полосы абсорбции в определённых узких областях спектра. Тем самым по наличию или отсутствию абсорбции в определённом интервале частот можно судить о присутствии в исследуемом соединении определённых атомных групп. Более того, небольшое смещение этих характерных полос даёт дополнительные сведения об отношении такой группировки к остальной части молекулы *)

Например, карбонильная группа >C=O сильно поглощает в области $2150-1650\text{ см}^{-1}$, но точное положение полосы в этой области указывает на её присутствие в диеноиде, ангидриде, лактоне, эфире, кетоне и т. д. На рис. 6А и 6В дана сводка соотношений между главными атомными группировками и характерными

*) В СССР применение и. к. спектроскопии к качественному групповому анализу разрабатывалось лабораториями А. Н. Теренина (Ю. А. Корсуновский, Н. Г. Ярославский; см., например, Известия АН СССР, серия физич. 5, 182, 1941) и В. М. Чулановского (см., например, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, Москва, 1943). (Примечание переводчика.)

для них частотами. Многие из этих указаний являются ещё предварительными; вопрос о применении подобных таблиц ещё мало разработан и требует дальнейшей проверки и изучения. Однако ценность этого метода, в котором нужен один только инфракрасный

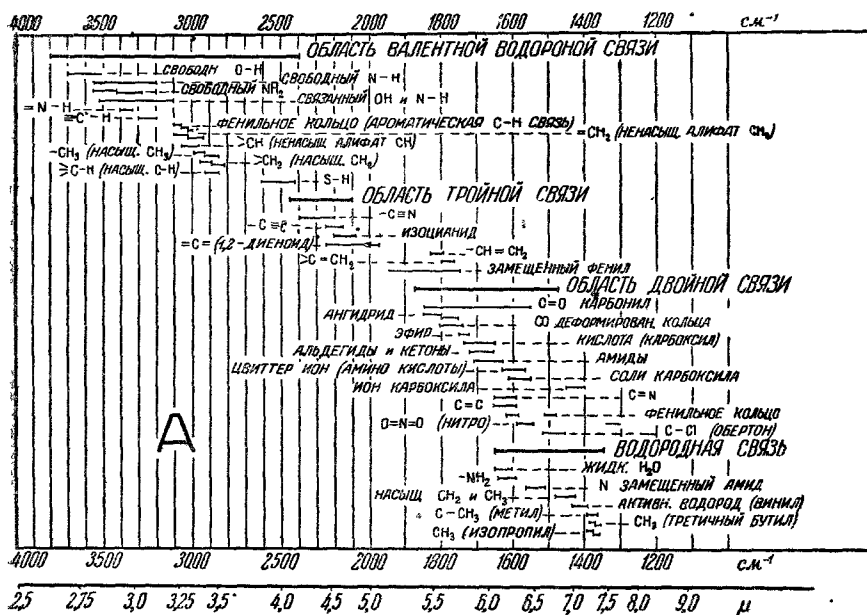


Рис. 6А. Возможная связь атомных групп и характеристических инфракрасных абсорбционных частот.

спектр абсорбции вместо многих специальных химических испытаний, очевидна для химика.

Методические требования для подобной работы не очень строги в отношении разрешающей силы и точности калибровки по длинам волн. Успех метода скорее зависит от опыта и химических знаний исследователя и от богатства набора стандартных спектров.

3. Количественный анализ смесей. Это применение инфракрасной спектроскопии можно считать наиболее распространённым и наиболее ценным для промышленности. Между прочим, им пользовались во время войны, в особенности в нефтяной промышленности и промышленности синтетического каучука, и возникшая вследствие этого потребность в спектрометрах привлекла внимание фирм, изготавливающих приборы.

В то время как этот метод обычно применялся для анализа различных смесей в газообразном³³, жидком³⁴ и твёрдом³⁵ состояниях,

плотность была наиболее удобной для спектрофотометрии ($\frac{dc}{c}$ — минимально при оптической плотности $= 1$). В продолжение всего анализа применяется одна и та же кювета и толщина слоя не измеряется точно*). Коэффициенты абсорбции α_i каждой чистой компоненты определяются для каждой выбранной аналитической частоты в данной кювете. Затем измеряется D_v для неизвестной смеси.

Согласно предположению об аддитивности оптических плотностей, оптическую плотность смеси для частоты ν можно выразить в виде:

$$D_v = \sum_i D_{iv} = \sum_i \alpha_{iv} c_i l, \quad (7)$$

где индекс i указывает i -ю компоненту.

Для i компонент составляется i уравнений типа (7) и так как D_v и α_{iv} известны, то из этой системы уравнений можно найти значения всех c_i . Из уравнений (7) можно вычислить при помощи метода обратных матриц выражения для концентраций:

$$c_i = \sum_{\nu} \alpha_{iv} D_{\nu}. \quad (8)$$

Выражения эти, однако, несколько громоздки. Электрические калькуляторы^{36,37}, ставшие недавно доступными, упрощают вычислительные операции.

Анализ усложняется, далее, тем обстоятельством, что закон Бэра не всегда выполняется точно для молекул в газообразном состоянии вследствие расширения под влиянием давления^{38,39}, а для жидкостей и твёрдых тел вследствие внутримолекулярных эффектов. Эти отклонения требуют поправок второго порядка в решении линейных уравнений. Эти поправки вводятся обычно посредством специального метода⁴⁰, в котором значения Δ , т. е. разности между экспериментальной оптической плотностью чистой компоненты и теоретическим значением той же величины (в предположении справедливости закона Бэра), измеряются в зависимости от концентраций для слабо поглощающей компоненты смеси.

Уравнения (7) или (8) сначала разрешаются в предположении теоретических значений α_i , чтобы добыть первые приближённые значения c . Когда эти c и Δ — значения оптических плотностей смеси — поправлены, то уравнения решаются снова. Этот процесс повторяется до тех пор, пока будут получаться постоянные правильные оптические плотности. Второй метод⁴¹ несколько проще, уравнения (7) изображаются в форме

$$c_i = \frac{D_v}{\alpha_{iv}} - \sum_j \frac{\alpha_{jv} c_j}{\alpha_{iv}}. \quad (9)$$

*) Ошибка в определении l будет, таким образом, неявно входить в полученные коэффициенты α_i .

Оптическая плотность для некоторой частоты относится к главной поглощающей компоненте в данной области, и вычисляется её концентрация. Эта величина применяется дальше как поправочный фактор во втором уравнении, и получается вторая концентрация. Этот процесс повторяется до тех пор, пока не получится удовлетворительного соответствия между измеренными и вычисленными значениями оптической плотности. Более простой, но менее точный метод заключается в отнесении оптических плотностей к главным поглотителям и в вычислении приближённых значений концентраций. Концентрации, полученные этим путём, применяются ещё раз для вычисления малых членов, и главные компоненты получаются из окончательных решений. Для двухкомпонентных смесей или в случае измерений меньших членов часто достаточен графический метод ⁴².

Для определения $\frac{I_v}{I_{0v}}$ имеется два метода. В первом измеряются все I_{0v} через пустую кювету или без неё и затем все I_v — через кювету с исследуемым веществом. Для удобства ⁴³ в этой аналитической работе в некоторых приборах подаётся компенсирующий потенциал от постоянного источника (батарея). Этот полный потенциал подаётся при измерениях I_{0v} и сигнал прибора (его чувствительность) подбирается так, чтобы свести потенциал к нулю. Когда же подаётся сигнал I_v , то компенсирующий потенциал понижается с помощью точного потенциометра, так, чтобы снова получить нуль. Потенциометр градуируется в процентах пропускания или оптической плотности, которые отсчитываются прямо. В другом методе ⁴¹ спектральная запись отмечает все полосы, и проводится прямая линия через основание полосы между двумя точно определёнными частотами. I_{0v} измеряется от точки нулевого сигнала до основной линии, проведённой указанным образом, а I_v — от нулевого сигнала до самой абсорбционной полосы. Первый метод проще, но требует более тщательной установки в отношении калибровки; второй метод лучше для обнаружения неизвестных загрязнений и обеспечивает контроль градуировки. Оба метода, когда они правильно применяются, дают одну и ту же точность, как показано в некоторых работах ^{34,41} по анализу нефти. В таблице II показана точность, которую можно получить с помощью первого метода. Полный стандартный анализ, включая приготовление образцов, измерения и вычисления, занимает около 1 часа. В аналитической работе этого типа точность измерений интенсивности и воспроизводимость частотной градуировки являются более важными требованиями, чем разрешающая способность. Уменьшение разрешающей способности ведёт в среднем к снижению значений α , главных полос, но возрастание точности в измерениях интенсивности при увеличении ширины щелей является всё же более выгодным. Один из важнейших факторов, который необходимо тщательно учитывать, — это рассеянный или фальшивый свет, искажающий измерения интен-

сивности. Желательно, чтобы интенсивность рассеянного света была сведена к минимуму ($< 0,5\%$ истинной интенсивности), особенно в тех случаях, когда измеряются большие плотности. Прибор, удовлетворяющий всем требованиям для промышленных применений, должен иметь соответствующую разрешающую силу, устойчивость градуировки, точность измерений интенсивности, лёгкость и быстроту операций, удобство приспособлений для смены образцов, призм и т. д. Спектральное разрешение, достижимое с лучшими современными приборами — примерно того же порядка величины, что и ширина vibra-

Таблица II
Инфракрасный анализ синтетических смесей *)

Углеводород	Синтет. %	Аналит. %	Аналит. %	Аналит. %	Аналит. %	Средняя ошибка в %
2,2,4-триметилпентан	20,0	20,0	19,6	19,7	20,1	0,2
2,3-диметилпентан	18,0	19,4	19,2	19,5	19,4	0,6
2,2,3-триметилбутан	20,1	21,0	20,2	20,8	20,4	0,3
2,2-диметилпентан	0,0	-0,7	-0,4	-0,2	-0,0	0,3
3-этилпентан	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	0,0
2,4-диметилпентан	20,0	19,6	20,0	19,9	19,7	0,2
3,3-диметилпентан	0,0	0,4	0,1	0,0	-0,3	0,2
3-метилгексан	0,0	0,1	-0,1	-0,3	-0,4	0,2
2-метилгексан	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,2
n-гептан	20,0	20,0	20,1	19,5	20,2	0,2
Средняя ошибка						0,25

*) См. ссылку 34.

ционной полосы веществ, обычно изучаемых в промышленных применениях; ввиду этого дальнейшие усовершенствования оптических качеств или разрешающей способности не особенно существенны. Применение модулированного освещения исключает ошибки, связанные со смещениями нуля под действием постоянных токов. Точность измерений интенсивности $\frac{I_v}{I_{0v}}$ при оптимальной разрешающей силе обычно составляет $0,5-1,0\%$. Желательно было бы понизить отношение шума к сигналу до $0,1\%$, хотя техника, связанная с самими образцами (кюветы, точность измерений толщины слоя и т. д.), должна быть улучшена, чтобы полностью использовать этот прогресс. В настоящее время появились приборы с автоматической регистрацией пропускания или оптической плотности и, кроме того, достигнута

достаточная безинерционность детекторов, так что стала возможной осциллопическая регистрация частей спектра на экране с задержкой изображения в течение одной минуты. Было бы желательно расширение экспериментальных возможностей ниже 400 см^{-1} , но это могло бы привести к расширению доступной в настоящее время области $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ всего на $300\text{—}400\text{ см}^{-1}$, а экспериментальные трудности, связанные с этим, очень велики. Современное состояние конструкции спектрометров для промышленных применений в общем вполне удовлетворительно, хотя некоторые усовершенствования всё же были бы желательны. Главным недостатком современного оборудования является его дороговизна, к сожалению, неизбежная, вследствие особого характера диспергирующих сред, тепловых детекторов и электронного оборудования, требуемого для усиления слабых сигналов. По этой причине невозможно получение простых и дешёвых спектрометров, подобных тем, какие имеются для видимой части спектра.

Инфракрасная спектрометрия всё шире и шире применяется для количественного анализа и идентификации неизвестных соединений. Методы её применения к определению молекулярной структуры ещё недостаточно разработаны. Основная цель, конечно, состоит в том, чтобы из точного экспериментального изучения спектра вычислить молекулярную конфигурацию, которая может привести к этому спектру. Современный эмпирический подход, при котором требуется изучение большого количества соединений для отождествления определённых полос абсорбции с колебаниями определённых атомных групп, становится уже мало эффективным, так же как и теоретический подход, состоящий в проведении полного вибрационного анализа и распространении метода на всё более сложные молекулы. Можно думать, что будет иметь существенное значение комбинация обоих методов, а именно, вибрационного анализа определённых частей или активных групп внутри молекулы и сопоставления с полученными экспериментальными результатами. Хотя окончательная цель и не может быть достигнута, кажется всё же, что могут быть развиты методы, которые позволят получать гораздо больше сведений, нежели современные методы. Недавно было положено начало такому комбинированному подходу^{44,45}, а появление электрических калькуляторов может помочь его более широкому распространению.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ $4000\text{ см}^{-1}\text{—}400\text{ см}^{-1}$

Для теоретических и практических применений абсорбционной спектрометрии или для специальных исследований эмиссии в ближней инфракрасной области — отражения или поляризации, — основным прибором является инфракрасный спектрометр. В наиболее общем виде он состоит из а) источника непрерывного излучения в данной

области спектра, б) диспергирующей системы, в) оптического устройства и системы щелей для коллимации пучка лучей и выделения узких участков спектра, г) приёмно-усилительно-регистрирующего устройства, д) соответствующего приспособления для установки и смены изучаемых образцов. Вследствие экспериментальных затруднений в развитии инфракрасной спектrophотометрии было перепробовано много вариантов всех этих компонент. Хотя имеется несколько типов хорошо стандартизированных приборов, всё же удобнее рассмотреть все компоненты инфракрасной спектрометрической установки по отдельности с точки зрения их желательной конструкции и применений, а затем суммировать конструктивные критерии для современных спектрометров.

а) Источники; эмиссия

Так как все употребляемые в настоящее время источники инфракрасной радиации являются тепловыми излучателями, идеалом нужно считать полость чёрного тела при высокой температуре. Ввиду того что это не практично и не экономично, вместо этого применяются различные нити накаливания с характеристиками, близкими к излучению чёрного тела. В ранних работах широко применялись источники в виде накаливаемой металлической полоски из вольфрама или ниохрома, но так как их отражательная способность при более длинных волнах возрастает, а излучательная способность падает, то теперь их применяют лишь в ближайшем участке инфракрасного спектра или используют в простейших приборах, например в газоанализаторах.

Современными широко распространёнными излучателями являются «глобар» и штифт Нернста. Глобар сделан из стержня спрессованного карбида кремния (2 дюйма длины и $\frac{3}{16}$ дюйма в диаметре), который зажимается между двумя пружинящими контактами. При напряжении ~ 50 V и токе в 4—5 A он накаливается до температуры 1200°C и может работать до 250 часов. Применение повышенного режима, дающее более высокую температуру накала, приводит к укорочению времени жизни, так как связующий материал выкипает и стержень частично разрушается. Штифт Нернста является полым стержнем (цилиндриком) ($l = 2,5$ см и $d = 1$ мм), сделанным из смеси окисей редких земель (циркония, иттрия, а также тория). При 76 V и 1,2 A (переменного тока) он даёт температуру $\sim 1900^{\circ}\text{C}$ в воздухе и живёт достаточно долго. Он применяется реже, чем глобар, так как он более хрупок и чувствителен к температурным изменениям (связанным с воздушными потоками), требует более осторожного подведения платиновых контактов⁴⁶ и часто ломается под давлением держателей. Так как штифт Нернста имеет отрицательный температурный коэффициент, то к нему требуется балластное сопротивление или стабилизирующее приспособление и, кроме того, дополнительный нагрев для накаливания. Диаметр его иногда слишком мал

для широких щелей спектрометра. Преимуществом является лишь более высокая рабочая температура, большая приспособленность к работе в закрытом помещении, так как он не выделяет так много вещества в окружающее пространство, как, например, глобар. Преимуществом является также возможность модуляции на звуковых частотах, что иногда требуется для специальных целей. Его более высокая энергия в области больших частот обуславливает большее количество рассеянного света при низких частотах.

Излучатель, описанный Смитом⁴⁸, состоит из угольного стержня, дуги 6 мм в диаметре, в котором выточена V-образная полость. Он смонтирован в вакуумном футляре с водяным охлаждением. При 1,5 В и 40 А переменного тока этот источник даёт температуру 1800° С. и имеет время жизни около 100 часов. Иногда употребляется газокалильная сетка, состоящая из окиси тория с небольшим количеством окиси цезия. Она имеет низкую испускательную способность в области 10 000 см⁻¹ (1 μ) — 1600 см⁻¹ (6 μ) и приближается к излучению чёрного тела при более длинных волнах. Пфунд⁴⁹ предложил метод, в котором комбинируется газовое и электрическое нагревание, что приводит к эмиссии сетки, сравнимой с эмиссией штифта Нернста при коротких длинах волн (2—9 μ), и к лучшим свойствам в длинноволновой области. Применение этого источника выгодно при

Таблица III
Относительная эмиссия чёрного тела
при 2000° К *)

Частота ν в см ⁻¹	Длина волны в μ	Относительная энергия
6950	1,44	1
5000	2	8·10 ⁻¹
2000	5	9·10 ⁻²
1000	10	9·10 ⁻³
200	50	2·10 ⁻⁵
100	100	1·10 ⁻⁶
50	200	8·10 ⁻⁸

*) См. ссылку 20.

низких частотах, так как энергия в области высоких частот в его излучении относительно низка, вследствие чего уменьшается ошибка, обусловленная рассеянным светом.

При рассмотрении источников инфракрасного спектра нельзя не упомянуть об излучении чёрного тела. В таблице III даны относительные интенсивности излучения чёрного тела при 2000° К. Хотя повышение температуры до 3000° К даёт почти пятикратное возрастание излучаемой энергии, но наибольшее количество этой энергии приходится на ближнюю инфракрасную область: 100% в области 2000 см⁻¹ (5 μ), 70% — при 1000 см⁻¹ (10 μ) и 60% при 400 см⁻¹ (25 μ). Ввиду

того, что большое возрастание высокочастотной энергии является определённым недостатком для многих применений вследствие примеси рассеянного света при низких частотах, повышение температуры

излучателей оказывается вредным. По этой причине и не стремятся работать с высокотемпературными источниками.

Это положение, может быть, и приводит к недостатку в литературе критических сведений, относящихся к сравнению различных источников с чёрным телом или по отношению друг к другу. Мак Алистер и др.⁵⁰ сравнивали распределение энергии, даваемое глобаром, с вычисленными данными для чёрного тела при 1400°K и нашли хорошее соответствие при учёте поглощения в призме из NaCl применяемой в их спектрометре. Смит⁴⁸ сравнил свой угольный источник с глобаром (при 1000°K в обоих случаях) и нашёл хорошее соответствие до области, где глобар начинает излучать как серое тело (80 % относительного испускания при 1100 см^{-1} и 67 % при 750 см^{-1}). Фридель и Шарки⁵¹ сравнили выход для глобара при 200 W мощности с выходом штифта Нернста при 0,5, 0,8, 1,2 и 1,3 A, в интервале частот от $10\,000\text{ см}^{-1}$ ($1\text{ }\mu$) до 650 см^{-1} ($15\text{ }\mu$). При токе в 1,2 A эмиссия последнего была значительно выше эмиссии глобара в области высоких частот и быстро падала в сторону низких частот, достигая всего двух единиц при 650 см^{-1} . Иногда можно использовать в качестве источника радиации сам изучаемый материал, если только его можно возбудить электрически или термически так, что он будет излучать достаточно интенсивно. Этот метод применялся для изучения эмиссионных линий элементов или эмиссионных полос многих неорганических соединений, не подходящих для измерений пропускания. Кроме того, холодные источники, как, например, Луна⁵² или верхние слои атмосферы можно изучать путём измерения потери излучения от теплового детектора к более холодному объекту.

Количество работ по эмиссии органических соединений в настоящее время невелико. Эмиссия, даваемая веществом, следует законам излучения чёрного тела, т. е. излучение неотражающего образца при частоте ν и температуре T равно излучению чёрного тела при той же температуре, умноженному на коэффициент абсорбции образца. Так как органические соединения обычно нельзя нагревать выше 1000°C вследствие их разложения, то условия их исследования затруднены. Трудно также отделить эмиссию изучаемого материала от излучения держателя или кюветы. Излучающий образец должен быть такой же толщины, как и поглощающий образец, чтобы устранить полную радиацию чёрного тела, и должен быть помещён на подложке, сделанной из идеально прозрачного или идеально отражающего вещества. Этим требованиям трудно удовлетворить, и большая часть измеряемого излучения является комбинацией излучения образца плюс излучение держателя (кюветы), уменьшенных абсорбцией образца.

В некоторых случаях измерения пропускания вообще неосуществимы. Капф⁵³ изучал характеристики некоторых веществ в виде тонких плёнок, полученных молекулярной дистилляцией. Возможно также их использование для изучения потоков, возникающих при горении, в которых достигается достаточно высокая температура.

б) Преломляющие материалы

Для спектрального разложения инфракрасной радиации применяются обычно призмы и дифракционные решетки-эшелетты. Ближний инфракрасный спектр охватывает так много октав, что нельзя обойтись одной призмой или решеткой. Приводим перечень различных прозрачных сред с нижними границами их применимости: кварц — 3300 см^{-1} ($3,0\text{ }\mu$); LiF — 1660 см^{-1} ($6\text{ }\mu$); CaF_2 — 1100 см^{-1} ($9\text{ }\mu$); NaCl — 650 см^{-1} ($15\text{ }\mu$); KCl — 500 см^{-1} ($20\text{ }\mu$); KBr — 400 см^{-1} ($25\text{ }\mu$) и KJ — 330 см^{-1} ($30\text{ }\mu$). Эти границы, повидимому, будут значительно расширены

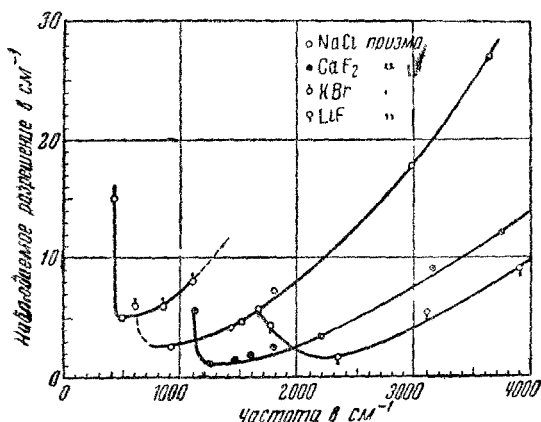


Рис. 7. Зависимость спектрального разрешения от частоты для различных призм при стандартных условиях.

применением призмы из $\text{Ti}(\text{Br} + \text{J})$. Чаше всего пользуются призмами из каменной соли, так как NaCl даёт наилучшее сочетание хорошей дисперсии и достаточной прозрачности. Для работы во всём участке ближнего инфракрасного спектра лучшей комбинацией призм является следующая: LiF или CaF_2 для области высоких частот, NaCl для средних и KBr для низких*), NaCl и KBr сильно гигроскопичны, LiF — слегка, а CaF_2 — не гигроскопичен.

На рис. 7 приведены кривые спектрального разрешения в зависимости от частот для разных призм при стандартных условиях опыта. Получаемое разрешение возрастает по направлению к более низким частотам вследствие увеличения дисперсии призмы; резкое уменьшение разрешения в области низких частот обусловливается абсорбцией призмы, так как щель приходится расширять, чтобы поддерживать постоянство отношения сигнала к шуму. Обычно применяются 60° призмы, поскольку они дают компромисс между высокой угловой дисперсией и потерями на отражение. Вследствие использования длинноволнового света требования к оптике не очень жестки, и полировка поверхности призмы с точностью до 5 длин волн натриевого света совершенно достаточна.

*) Дисперсию этих кристаллов см., например, в таблицах Ландольта-Бернштейна.

Решётки типа эшелетт, впервые сделанные Вудом⁵, имеют штрихи определённой формы, получаемые штамповкой или нарезаемые алмазным резцом⁵⁶ на мягкой поверхности (например, хромированный алюминий). Штрихи (т. е. впадины) должны иметь V-образную форму с более короткой и более длинной сторонами, как это показано на рис. 8. Угол α между нормалью к длинной стороне канавки и нормалью к поверхности решётки называется углом блеска. Можно показать, что свет диффрагируется этой решёткой таким образом, что он зеркально отражается от длинной стороны выступа (пунктирные линии на рис. 8) и даёт высокую интенсивность в определённом порядке, а остальные порядки будут поэтому иметь гораздо меньшую интенсивность. Вследствие этого форма канавок должна быть такова, чтобы концентрировать большой процент диффрагируемого света данной длины волны в нужном порядке; вследствие этого решётки типа эшелетт различаются по постоянным решётки и углам блеска.

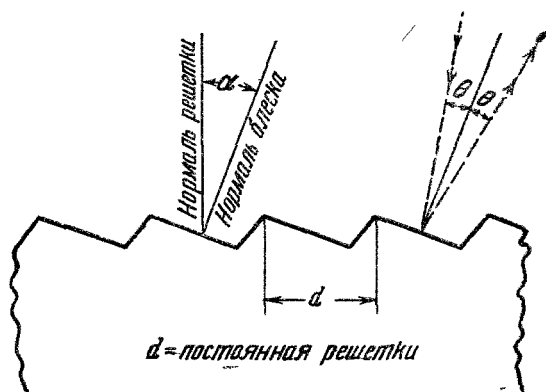


Рис. 8. Поперечное сечение решётки эшелетт.
 α — угол блеска.

Указать характеристику решётки для ближнего инфракрасного спектра несколько труднее, чем для призмы, вследствие того, что выбор постоянной решётки и угла блеска широк. Штамм и Вален⁵⁷, воспользовавшись уравнением Роуланда, произвели общие расчёты интенсивностей, которые теоретически могут быть получены от решётки в установке Литтрова с определённым отношением угла блеска к постоянной решётки. Вычисления показывают, что решётки подобного типа могут употребляться в пределах более чем одной октавы и давать теоретический интервал интенсивностей $\pm 15\%$. Если требуемая октава будет от λ до 2λ для 1-го порядка, то длина волны блеска должна быть около $\lambda - 1,2\lambda$, т. е. интенсивности, даваемые решёткой, выдерживаются лучше с длинноволновой стороны, чем с коротковолновой. Подобные же соображения должны выполняться для более высоких порядков, так как теоретическая характеристика для n -го порядка λ та же, что и для 1-го порядка $n\lambda$. Вычисленные значения интенсивностей при оптимальных условиях могут достигать 95—100% концентрации, но на практике не удастся достичь больше 80%. Решётки, применяемые для работы в ближнем

инфракрасном участке спектра, имеют 7200, 3600, 2400, 1800, 1440 и 1200 *линий/дюйм*. Р. Вуд сделал плоскую решётку-реплику, наливая тонкий слой формвара на поверхность решётки, помещённой на стеклянную поверхность, и алюминирова её в вакууме. Недавно Р. Вуд⁵⁸ описал изготовление плоских или вогнутых решёток-реplik, которые по своим качествам не уступали оригиналу.

Решётки дают гораздо большую дисперсию, чем призмы, и допускают применение более широких щелей. Недостатками решётки являются необходимость введения дополнительной призмы для предварительного разложения или фильтров, не пропускающих спектров более высоких порядков, большое количество рассеянного света и меньший диапазон применимости. Для изучения колебательных полос достаточны призмы, а для работы с вращательной структурой и для некоторых колебательных анализов обычно необходима решётка.

в) Оптические системы; автоматические спектрофотометры

Оптическая часть установок для инфракрасной спектроскопии отличается от обычных лишь требованием высокой апертуры для

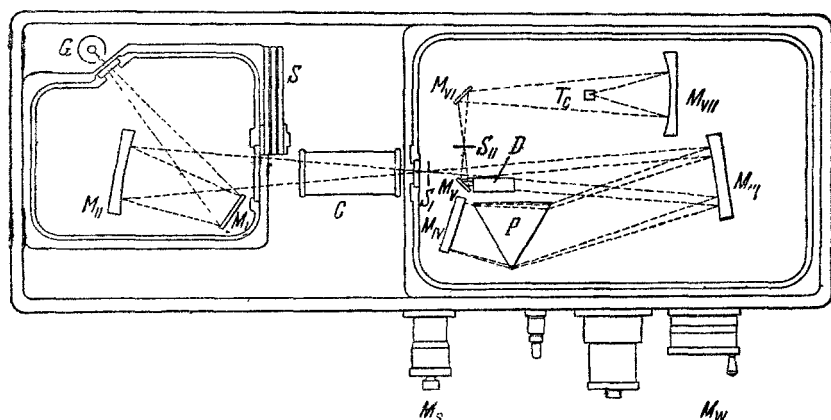


Рис. 9. Схема малого призмного спектрометра. C — кювета, G — глобар, M_I , M_{IV} , M_V , M_{VI} — плоские зеркала, M_{II} , M_{VII} — сферические зеркала, M_{III} — внеосевой параболаид, M_S — щелевой микрометр, M_W — барабан длин волн, P — призма, S — затвор, S_I — входная щель, S_{II} — выходная щель, T_C — термopара, D — температурный компенсатор.

получения достаточной энергии и применением зеркал взамен линз вследствие невозможности ахроматизировать линзы в достаточном интервале частот. Для получения максимальной дисперсии без потери

энергии и возможного уменьшения дифракционных пределов обычно употребляется схема Литтрова или Литтрова-Вадсворта. С тех пор как появились большие искусственно приготовленные призмы (в период 1940—1947 гг.) были построены большие спектрометры^{50, 59—63} с $f=100$ см и 60° -ными призмами с 15-см основанием и высотой в 10—12 см. Инструменты этого типа часто снабжены несколькими призмами или комбинацией решёток для разных спектральных областей. Щели часто автоматически связаны с барабаном длин волн, так что выходящая энергия или спектральная ширина щелей остаётся постоянной для всех частот. Стандартные приборы имеют меньшие размеры, например f от 75 см до 27 см и призмы от 8×10 см до $6 \times 7,5$ см. Входную щель часто делают изогнутой⁶⁴ для того, чтобы изображение линий получилось правильным. Оптическая схема типичного призмного спектрометра⁶⁵ дана на рис. 9.

Спектральная ширина щели призмы спектрометра Литтрова определяется как половина частотного интервала, выходящего из выходной щели прибора, или как теоретическая разрешающая сила спектрометра, что даётся приближённой формулой *)

$$\Delta\nu \text{ (см}^{-1}\text{)} = \nu^2 \frac{\left[1 - n^2 \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right]^{1/2} s_1 + s_2}{8 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \left(\frac{dn}{d\lambda}\right) \cdot f} + F(s) \frac{\nu}{2b \left(\frac{dn}{d\lambda}\right)}, \quad (10)$$

где ν — частота в см^{-1} , n — показатель преломления для частоты ν , α — угол призмы, $\frac{dn}{d\lambda}$ — дисперсия материала призмы, s_1, s_2 — ширина щелей, f — фокусное расстояние в соответствующих единицах, b — основание призмы в сантиметрах, $F(s)$ — функция, меняющаяся от $\sim 0,9$ для $s=0$ до $\sim 0,5$ для $s = \frac{\nu}{\left[2b \left(\frac{dn}{d\lambda}\right)\right]} \text{ см}^{-1}$. Первый

член обусловлен конечной шириной щели, в то время как второй представляет дифракционный предел самой призмы. У хороших приборов первый член должен быть по крайней мере вдвое больше второго.

Для данной спектральной ширины щели и $s_1 = s_2$, мощность излучения E_ν , даваемого спектрометром, пропорциональна энергии в $1 \text{ сек} \cdot \text{см}^2$ при частоте ν , входящей в прибор, $h \times s$ — площади щели и $\frac{A}{f^2}$ — телесном угле излучения, идущего от входной щели к входному зрачку, обычно определяемому проекцией поверхности призмы, перпендикулярной к оптической оси. Если s выражено в виде угловой дисперсии призмы D , то выражение энергии имеет вид:

$$E_\nu \sim I_\nu \frac{hDA}{f}. \quad (11)$$

*) Эта формула даётся для наименьшего отклонения и верна только в случае установки типа Вадсворта-Литтрова; для установки Литтрова она лишь приблизительно верна.

Отсюда видно, что наиболее выгодны длинная щель, большое сечение призмы, высокая дисперсия и малое фокусное расстояние. Однако эти факторы ограничиваются aberrациями, имеющими место при больших внеосевых апертурах, и стремлением уменьшить изображение щели для увеличения чувствительности.

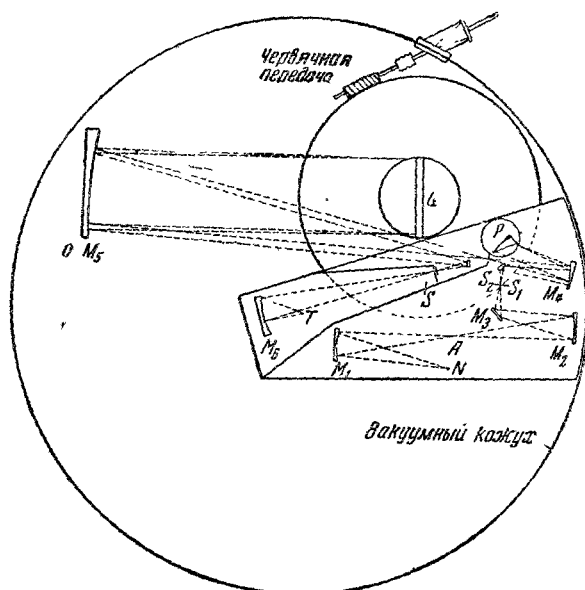


Рис. 10. Схема призмочно-решеточного спектрометра. От N до S_1 — коллимация источника и область расположения образца, S_1 и S_2 — входная и выходная щели передней призмы монохроматора, M_4 — внеосевой параболоид, P — передняя призма; S_2 и S_3 — входная и выходная щели решеточного спектрометра; M_5 — внеосевой параболоид, G — решетка, T — терморпара.

Приборы с решетками в действительности являются двойными монохроматорами, так как кроме решетки всегда необходима призма предварительного разложения. Устройство прибора этого типа дано на рис. 10. Вместо параболических зеркал, вследствие их дорогого визны, часто используется оптическое устройство по Пфунду⁶⁶.

Ширина щелей s_1 и s_2 определяет интервал частот [уравнение (10)] достигающий решетки, в то время как s_2 и s_3 определяют спектральную ширину щели; разрешающая способность будет выражаться следующей формулой:

$$\Delta\nu = \frac{\nu^2}{2n} d \cos \theta \frac{s_2 + s_3}{f} + F \left(\frac{\nu}{Mn} \right), \quad (1)$$

где n — порядок спектра, d — постоянная решётки, θ — угол падения и дифракции (в схеме Литтрова), M — полное число штрихов; оба члена выражения (12) имеют то же значение, что и в (10). Здесь также первый член обусловлен конечной шириной щели, а второй — дифракционным пределом. Для большинства решёток, обычно имеющих ширину около 6 дюймов и более, второй член значительно меньше первого. Можно видеть, что дисперсия передней призмы монохроматора должна быть выбрана очень тщательно, так как если она будет слишком велика, то в этом случае и s_2 должно быть также велико, чтобы выпустить достаточный спектральный интервал; если дисперсия передней призмы очень мала, то s_2 должна быть очень узкой, чтобы выделить достаточно узкий интервал. Формула (12) показывает, что спектральная ширина щели пропорциональна $s_2 + s_3$, так что предельные значения s_2 должны соответствовать предельным обратным величинам s_3 . Это положение нежелательно, так как энергия, приходящая к детектору в случае непрерывного спектра, пропорциональна произведению $s_1 s_2$, которое максимально в случае $s_1 = s_2$. Вследствие большой дисперсии решётки, в дифракционном спектрометре, в отличие от призматического, ограничивающим фактором являются в большей степени энергетические условия, нежели дифракционные эффекты. Практически, обычно передняя призма устанавливается на середину изучаемого спектрального интервала ($\Delta\lambda = 200 - 300 \text{ см}^{-1}$); после того как она фиксируется, решётка вращается для выделения нужной длины волны. При работе с решёткой более необходимо, нежели в случае призматического прибора, удалить CO_2 и пары воды с помощью абсорбентов вроде P_2O_5 или путём промывания азотом, или, наконец, предпочтительнее всего, путём откачки.

Позади выходной щели каждого типа спектрометра ставится сферическое или эллиптическое зеркало, дающее сильно уменьшённое изображение на щель приёмника.

Источник излучения фокусируется на входную щель одним сферическим зеркалом или двумя такими зеркалами, дающими промежуточное изображение источника на образце. Специальные оптические устройства необходимы для изучения отражения или поляризации инфракрасного света. В настоящее время лишь небольшое число работ посвящено отражению, хотя Пфунд⁶⁷ недавно опубликовал интересный метод идентификации драгоценных камней по инфракрасным спектрам. Изучение поляризации открывает много интересных возможностей, но их применение тормозится тем фактом, что поляризованный пучок обычно ослаблен, и отдельные кристаллы, для которых подобные исследования могли бы представлять интерес, обычно малы по своим размерам. В настоящее время, с применением более совершенной оптики и более чувствительных приёмников, а также в связи с ростом работ по определению структуры сложных молекул, работа по поляризации несомненно также должна расширяться.

Пфунд⁶⁸ и Эллиот и Амброз⁶⁹ разработали метод получения чистого поляризованного света при отражении и пропускании. Так как изменение дипольного момента при колебаниях таких групп, как O—H, N—H, C=O, должно быть очень близко к направлению связи, то открывается возможность отыскания направления этих связей путём различной ориентации кристаллического образца в пучке и отыскания максимума или минимума отражения (или пропускания)^{70,71}. Подобные сведения должны иметь огромное значение в определении структуры кристалла (как, например, в новейших работах по изучению леницилина).

Другим важным пунктом, на котором необходимо остановиться, является вопрос о рассеянном (фальшивом) свете и о методах его устранения. При использовании накалированных тел в качестве источников, максимум энергии приходится на более высокие частоты по отношению к изучаемому интервалу и мешающее действие рассеянного света становится особенно заметным ниже 1900 см^{-1} (7μ). Проблема становится очень серьёзной для количественной работы, где интенсивность истинного потока должна быть измерена точно. Поэтому мы рассмотрим это более подробно для призмного спектрометра, хотя методы будут применимы и для случая решётки.

Возможный источник фальшивого света в приборе Литтрова—это «обратно входящая радиация», т. е. разложенное излучение, идущее по направлению к фокальной плоскости и входящее в призму под таким углом, что оно выходит вместе с истинным пучком. Можно легко избежать этого, монтируя призму таким образом, что энергия более высоких частот движется прочь от неё, в то время как проходит спектр. Главным источником фальшивой радиации является рассеяние на оптических поверхностях или многократные отражения от объектов в спектрометре. Этот последний фактор можно сильно ослабить тщательным диафрагмированием оптического пучка. Прямо идущий рассеянный свет можно свести к минимуму, применяя двойной монохроматор⁵⁹, фильтры (по Пфунду^{72–74}) из порошков, в которых размеры частиц подобраны таким образом, чтобы отражать или рассеивать более высокие частоты; метод остаточных лучей или применение решёток типа эшелетт, вместо плоских зеркал⁷⁵; в этих случаях зеркально отражается свет низких частот, и поглощается или диффрагируется энергия более коротковолновая; применение частично поглощающих материалов (см. табл. V разд. 4б) для определения нуля даёт возможность оценить величину фальшивого излучения. Из всех этих методов, конечно, метод двойного монохроматора является лучшим, хотя и более дорогим. Комбинация подходящих решёток и частично поглощающих фильтров—наилучший из простых методов. На рис. 11 дано сравнение фильтрующего действия решётки и фильтра из MgO.

Операции по юстировке оптики спектрометра можно найти у Мартина и др.⁶³, хотя для получения наилучшего изображения

у выходной щели чаще применяется метод «ножа», чем микроскопическое рассматривание изображения.

Одним из наиболее интересных достижений в области инфракрасной техники является спектрометр, автоматически регистрирующий процент пропускания.

Описание подобных устройств можно найти у нескольких авторов^{22,76—80}. В этих приборах луч источника делится на два и затем эти два луча попадают на входную щель. Этот метод применим и к призмным и к дифракционным приборам, но пока развит только для первых. Образец помещается в одном пучке и пустая кювета в другом, так что оба пучка можно сравнивать одновременно. В некоторых случаях два пучка попадают на два отдельных тепловых детектора и отношение двух результирующих сигналов получается путём приложения усиленного на постоянном токе сигнала, обусловленного пучком, минуя образец, к концам потенциометра со скользящим контактом, а сигнала, обусловленного пучком, прошедшим через образец, — к определённой точке потенциометра.

В других случаях (рис. 12) два пучка подаются попеременно на входную щель в одном и том же направлении, что достигается с помощью полукруглого зеркала, вращающегося со скоростью 5—10 оборотов в секунду. Два сигнала действуют на один и тот же приёмник и если энергии обоих пучков не сбалансированы, то в приёмнике возбуждается переменный ток. Этот сигнал с учётом смещения фазы усиливается, выпрямляется и заставляет действовать гребенчатую диафрагму в пучке, минуя образец, до тех пор, пока не установится равновесие. Положение диафрагмы регистрируется и градуируется на процент пропускания. Последний метод следует предпочесть, так как он является автоматическим нулевым методом переменного тока и не зависит от смещений нуля детектора; в первом же случае трудно добиться идентичности двух детекторов и одинаковой величины ответа.

В методе, описанном Бекером и Робом⁸¹, получается прерывистая регистрация с помощью ступенчато-частотного устройства и автоматической щели, дающей сигналы постоянной энергии. Совершенно иной метод получения процента пропускания описал Эвери⁸². Сперва

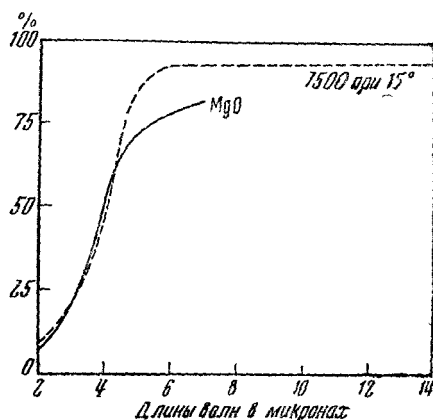


Рис. 11. Сравнение фильтра из MgO и решетки для исключения энергии высоких частот.

на спектрометр направляется излучение от источника без исследуемого абсорбента, непосредственно наблюдается отклонение зайчика гальванометра и отмечается положение движка потенциометрического устройства, приводимого в действие рукой. Затем повторяется то же с введением образца, и потенциометр регулируется таким образом, чтобы получить первоначальные значения показаний гальванометра. Этот метод требует много времени и внимания. Однако здесь можно ввести автоматическую регистрацию прозрачности, если будет применена запись интенсивности излучения в отсутствии абсорбента, скажем, на магнитной ленте, используемая затем для автоматического и непрерывного изменения чувствительности приёмника при внесении исследуемого образца в луч, до получения равных сигналов на всех частотах. Результирующий спектр абсорбции должен получаться прямо в процентах пропускания и, так же как в методе двойного пучка, требует лишь одного приёмника. Этот метод имеет преимущество в случае очень точной аналитической работы, ибо одна

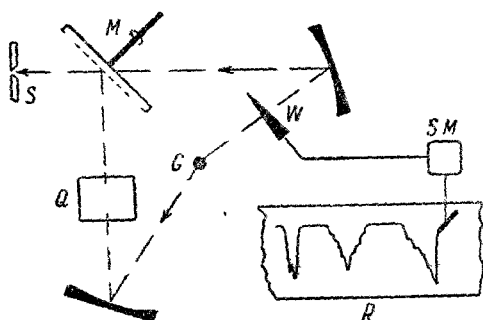


Рис. 12. Схема разделённого пучка в автоматических спектрофотометрах. G — глобар, Q — кювета, M — вращающееся зеркало-сектор, S — входная щель, W — нейтральный клин, SM — сервомотор, R — запись.

и та же кювета испытывается с образцом и без него, и не требуется подгонки двух идентичных кювет, как в методе двойного пучка. Однако метод последовательной записи требует исключительного постоянства источников энергии, калибровки и т. д. в течение обоих измерительных циклов и является более трудоёмким. К обсуждению этого мы ещё вернёмся в разделе IVe.

г) Приёмники, усилители, запись

Приемники. В этом параграфе мы встретимся с одним из самых существенных затруднений в инфракрасной спектроскопии, и нет ни одной области электромагнитного спектра, в которой было бы так много экспериментальных трудностей. Что касается источников, то материалы, которые легко могут быть использованы при высоких температурах, обычно являются плохими чёрными телами и даже при не очень высоких температурах дают нежелательный рассеянный свет. Преломляющие среды обычно дороги, непрочны и часто портятся от влажности. Хорошие решётки также дороги

и имеют ограниченные размеры. Если говорить о кюветах и растворителях, то и здесь выбор прозрачных сред чрезвычайно затруднён. Однако наибольшие трудности связаны со слабой чувствительностью приёмников, применяемых в инфракрасной области, что хорошо видно из наглядного сопоставления порогов чувствительности приёмников излучения на рис. 13. Вследствие этой ситуации испытывались самые разнообразные тепловые детекторы и усилители, и разработка инфракрасных детекторов является одной из важнейших инструментальных проблем в настоящее время.

Придерживаясь исторической точки зрения, трудно дать относительную оценку различных типов приёмников (как мы увидим далее,

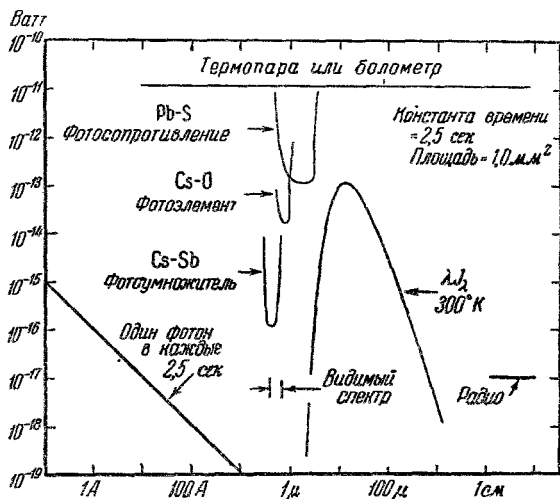


Рис. 13. Пороги чувствительности современных приёмников электромагнитной радиации в функции длины волны. Показано также излучение чёрного тела при 300° K.

это положение немногим лучше и в настоящее время). В прежнее время минимум воспринимаемой энергии ещё не применялся как количественный критерий и часто не измерялся шум усиливающей системы, который является ограничивающим фактором. Более того, тепловые детекторы применялись в новых спектрометрах с усовершенствованными усиливающими системами. Часто об успехе судили на основании спектральных результатов, не делая попыток дифференцировать роль отдельных частей.

Как указывалось в разделе II, применение Ланглеем болометра дало впервые чувствительный инфракрасный приёмник, хотя грубые термостолбики уже были в ходу. Первые болометры состояли из мостика Уитстона, в одно плечо которого включалась очень тонкая

почернённая платиновая полоска, на которую падало излучение. Сигнал несбалансированного мостика наблюдался с помощью гальванометра. Другим типом прибора, употреблявшимся уже в то время, был микро-радиометр⁸⁴, представляющий собой газовый термометр, один из шариков которого подвергался экспозиции. Шарик был соединен с капилляром, содержащим два электрода и каплю проводящей жидкости. Расширение газа в одном шарике передвигало каплю и меняло сопротивление между электродами. Это устройство присоединялось к мостику Уитстона так же, как в случае болометра. Этот прибор никогда не был особенно популярен, так как детектирующие газы поглощают селективно.

Для того чтобы освободиться от осложнений, связанных с чувствительностью гальванометров к посторонним электрическим и магнитным возмущениям, были введены радиомикрометр^{85,86} и радиометр^{87,88}. Радиомикрометр состоит из очень малой термопары (Ag-Pd или Bi-Sb), соединённой последовательно с проводящей проволокой так, что образуется петля; она подвешивается в вакууме между полюсами мощного постоянного магнита. Нагревание термопары лучистой энергией возбуждает в петле ток, и поворот её в магнитном поле измеряется по отклонению светового луча, отражённого от зеркала, связанного с подвесной системой.

В радиометре две лопасти (из очень тонкой слюды или из платины), почернённые с одной стороны, прикреплены к стеклянному стерженьку с зеркальцем; система подвешена на кварцевой нити в разрежённом воздухе при 0,1 мм Hg. Излучение, падая на одно из крылышек, нагревает его, и большее количество движения отражённых молекул обуславливает поворот системы. Коблентц, хорошо изучивший приборы для измерения лучистой энергии, считает радиометр весьма чувствительным и стабильным прибором, хотя и обладающим тем недостатком, что его период при этих условиях составляет около 1 минуты.

Черни^{90,91} разработал квазифотографический метод регистрации инфракрасного излучения, который является единственным методом для одновременной регистрации широкого спектрального интервала. Для этого он применял тонкую целлулоидную полоску (0,1 μ толщины), покрытую с одной стороны Bi- или Al- чернью и с другой стороны тонким слоем парафинового масла. Спектр проектируется на почернённую сторону, и места, соответствующие полосам пропускания исследуемого образца, нагреваются, вследствие чего масло испаряется. Снимок масляной плёнки в отражённом свете должен дать картину, соответствующую спектру поглощения образца.

С 1910 до 1935 г. эти типы тепловых детекторов постепенно привели к комбинации термостолбиков или термопар с гальванометрами, что и стало обычной приёмно-усилительной системой. Иогансоном⁹² дано блестящее теоретическое рассмотрение чувствительности термостолбиков. В 1930—1934 гг.^{93—97} теория этих приборов была развита

дальше и были даны детальные описания конструкций термостолбиков.

Во всех этих теоретических работах предполагается, что в качестве измерительного прибора применяется гальванометр, и обычно ограничивающими факторами являются период гальванометра и броуновское движение. Карптрайт⁹⁷ описал термопару из $\text{Bi} \dashv \text{Sb}$, спаянную с $(\text{Bi} \dashv \text{Sn})$, имеющую следующую характеристику: площадь приёмника $0,5 \text{ мм}^2$, сопротивление $20 \text{ }\Omega$, период $< 1 \text{ сек.}$, чувствительность более $1 \text{ }\mu\text{V}$ для 10^{-8} ккал/сек ($20 \text{ }\mu\text{V}/\mu\text{W}$) падающей радиации. Эти цифры сравнимы или даже превосходят чувствительность современных термопар. В результате этих исследований следующий основной тип конструкции термопар стал стандартным. Термопара состоит из двух тонких коротких проволок ($0,01 \text{ мм}$ в диаметре), состав которых: $97\% \text{ Bi} \dashv 3\% \text{ Sb}$ и $95\% \text{ Bi} \dashv 5\% \text{ Sn}$ (сплавы Гатчинса); термоэлектрический коэффициент пары $120 \text{ }\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Они свариваются на одном конце друг с другом так, чтобы получился спай, а другие концы припаиваются к толстым медным проводам. Приёмником служит золотой листочек (толщиной $0,1\text{—}1 \text{ }\mu$), почернённый ламповой копотью, связанной каким-либо лаком, или покрытый ею путём испарения⁹⁸ под низким давлением и обрезанный до размеров изображения, получаемого от выходной щели. Этот приёмник помещается на спай, поддерживается двумя кварцевыми нитями и припаивается к спаю путём нагревания излучением. Вместо этого можно сначала с помощью точечной сварки соединить приёмник и проволоки и затем, положив все это на кварцевые нити, припаять к проводам. Два таких спая соединяются последовательно в противоположном положении; один спай подвергается действию излучения, другой компенсирует температурные изменения. Даем среднюю характеристику такой термопары: площадь приёмника $6 \times 0,4 \text{ мм}$, сопротивление $10 \text{ }\Omega$, период $1\text{—}5 \text{ сек.}$, чувствительность $3\text{—}6 \text{ }\mu\text{V}/\mu\text{W}$ падающей энергии.

Интенсивность излучения у детектора спектрометра при хорошем разрешении составляет $0,05\text{—}0,2 \text{ }\mu\text{W}$.

Основным неудобством системы термопара — гальванометр является смещение нуля, связанное с изменениями температуры приёмника. Можно до некоторой степени ослабить этот недостаток, применяя компенсирующий спай, но свести к нулю его нельзя, так как невозможно изготовить две идентичные термопары. Этот недостаток не очень мешает при измерениях по точкам (как это делалось раньше), но использование фотореле или автоматическая регистрация спектра требует строгого постоянства нуля.

Чтобы обойти это затруднение, стали применять прерывистое освещение ($5\text{—}15$ перерывов в секунду), измеряя именно переменный, т. е. истинный сигнал. Сигнал переменного тока требует использования трансформатора в цепи приёмника для того, чтобы создать импеданс, так, чтобы электронное усиление могло заменить гальвано-

метр. Указанные обстоятельства, а также успешная работа по инфракрасной сигнализации, проделанная за период войны, привели к тому, что эта методика в настоящее время опирается на хорошие, стабильные приёмные и регистрирующие системы разных типов; однако в отношении чувствительности мы здесь всё же не имеем значительного выигрыша по сравнению с тем, что имели уже в 1930 г.

Так как большая часть этой работы по улучшению приёмников инфракрасного излучения протекала вне связи со спектрометрическими проблемами, то целесообразно здесь рассмотреть принципы стандартизации конструкции детекторов. Наиболее важным пунктом является абсолютная чувствительность приёмника, которая равна относительной чувствительности ($\mu V/\mu W$ лучистой энергии, падающей на чувствительную площадь приёмника), делённой на уровень шума. Этот критерий можно заменить понятием «минимальной отмечаемой энергии», что соответствует обратной величине абсолютной чувствительности. Предполагается, что для современных приёмников пределом является джонсоновский шум, для которого имеем точное выражение:

$$(e_J)_{\text{ср}}^2 = 4kRT\Delta f, \quad (13)$$

где R — сопротивление приёмника, T — абсолютная температура, Δf — пропускаемая полоса частот (обратно пропорциональная времени ответа) приёмной системы. Фактор полосы пропускания в уравнении (13) устанавливает качественно, что чем быстрее пытаются измерить сигнал, тем менее точным будет измерение. Даже в том случае, если уровень джонсоновского шума приёмника будет понижен, предел ставится тепловыми шумами, обусловленными температурными флуктуациями в элементе. Для современных приёмников (болометров и термопар) тепловой шум в 5—20 раз ниже уровня джонсоновского шума.

Из всего вышесказанного следует, что для характеристики современных термопар и болометров нужны следующие сведения: относительная чувствительность, уровень шума, площадь, сопротивление, константа времени самого элемента (время, в течение которого элемент даёт $1/e$ полного ответа при непрерывной экспозиции постоянным излучением), и полоса пропускания системы, для которой измеряется чувствительность. Удобной характеристикой константы времени служит процентная доля отклонения при постоянном токе в функции частоты прерывистой радиации. В некоторых случаях для современных приёмников эти сведения можно найти, однако, как это будет показано дальше, конструкция и условия измерений столь различны, что трудно провести абсолютное сравнение.

Перейдём к описанию развития современных приёмников. Одной из первых является работа Гарриса с сотрудниками⁹⁹⁻¹⁰¹ с малоинерционными тонкими (напылёнными) термопарами для пере-

менного тока, хотя они первоначально не были предназначены для спектрометрических применений. Лерер¹⁰² в 1937 г. применял платиновый болометр (0,5 μ толщины, 0,1 мм ширины и 5 мм длины, сопротивлением 16 Ω) с прерывистым освещением (68 циклов в секунду) и электронным усилением для спектральной регистрации. После этих работ появилось большое число сообщений, касающихся применения термопар и болометров в комбинации с прерывистым освещением и усилением переменного тока. Описаны болометры из прокатанных полосок и тонких никелевых проволочек с малым сопротивлением^{79,103—105}. Айкен¹⁰⁶ и его сотрудники описали болометр из золотой плёнки, полученной испарением в вакууме; Биллингс и сотрудники^{107,108} дали подробную теорию подобных болометров. Юельс¹⁰⁹ разработал интересную идею диэлектрического болометра, состоящего из плёнки метилметакрилата, пропитанного нитробензолом. Он установил чувствительность в воздухе 300 V/W и 60 % ответа за 0,2 сек., однако сопротивление такого болометра не упоминается. Ресс и Дакус¹¹⁰ сделали термопару из висмута с сурьмой, полученную путём испарения; она имела следующую характеристику: сопротивление 20—25 Ω , постоянная чувствительность 6—7 μ V/ 10^{-4} W на см^2 и 50 % ответа при 7 циклах в секунду. Их чувствительность трудно сравнивать с чувствительностью проволочных термопар вследствие того, что в контрольных испытаниях авторы освещают всю термопару от горячего до холодного спая, в то время как проволочные термопары при подобных испытаниях «видят» излучение, падающее только на сам приёмник. Чувствительность такой термопары всегда будет ниже, чем у проволочной термопары вследствие больших тепловых потерь.

Хорниг и О'Киф¹¹¹ дали сводку теории проволочных термопар. Они характеризуют качество термоэлектрического материала следующей величиной: $\frac{Q}{(k\rho)^{1/2}}$, где Q — термоэлектрический коэффициент, k — теплопроводность и ρ — электрическая проводимость. Дан также список материалов, наиболее подходящих для изготовления термопар; из этого списка видно, что сплавы полупроводников имеют лучшие показатели, хотя качества подобных материалов трудно контролировать вследствие их крайней чувствительности к малейшим следам загрязнений. Авторы описали термопару из сплава Гатчинса со следующими характеристиками: площадь 0,5 мм^2 , временная константа 0,036 сек., чувствительность при постоянном освещении 6,5 μ V/ μ W, 88 % ответа при 5 циклах в секунду, минимальный регистрируемый сигнал $5 \cdot 10^{-5}$ W при 5 циклах/сек.

Листон¹¹² описал новый тип малоинерционной термопары, подобный термопаре Шварца (Хильгер), состоящей из двух тяжёлых стерженьков (1 мм в диаметре и 2 мм длины), смонтированных рядом так, что между ними остаётся промежуток в 2 мм. Свинцовые проволочки присоединяются к концам стержней, и другие их концы

заточены. Приёмник ($2 \text{ мм} \times 0,2 \text{ мм}$) лежит на двух остриях и приваривается к ним. Получается двойной термоспай: первого термоэлемента с приёмником, соединённый с приёмником, присоединённым ко второму термоэлементу. Листон не сообщает состава веществ, образующих всю термопару, упоминая лишь о том, что это полупроводники, в которых термодвижущая сила даёт $800\text{—}900 \text{ } \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, но этот выигрыш частично уменьшается вследствие увеличения коэффициента Видемана-Франца. Известно, что термопара Перкин-Эльмера даёт постоянную чувствительность в $8\text{—}10 \text{ } \mu\text{V}/\mu\text{W}$ и 70% ответа при 15 циклах в секунду, а для термопары Шварца фирма указывает $60 \text{ } \mu\text{V}/\mu\text{W}$. Однако измерение двух-трех термопар Шварца с наименьшей площадью, испытанных в США, показало чувствительность в $8\text{—}12 \text{ } \mu\text{V}/\mu\text{W}$.

Остановимся на четырёх других наиболее интересных тепловых приёмниках, появившихся недавно: спектрофон¹¹³, термистор¹¹⁴ (болометр из полупроводника), сверхпроводящий болометр Эндрюса¹¹⁵ и пневматический элемент Голея¹¹⁶. В спектрофоне Вейнгерова газ освещается пучком инфракрасного света, прерываемым механически (сектор) со звуковой частотой (200 циклов). Если излучение поглощается газом, будет слышен звук и интенсивность абсорбции можно измерять микрофоном и усилителем*).

Термистор (Вестерн Электрик Компани) — твёрдый, работающий на воздухе болометр, состоящий из сплавов никеля, кобальта и окиси магния. Типичная характеристика термистора: размеры $3 \times 0,2 \times 0,01 \text{ мм}$, сопротивление $4 \cdot 10^6 \text{ } \Omega$, константа времени 0,003 сек., уровень шума $2 \times 10^{-8} \text{ W}$ для освещения в 0,003 сек. при полосе пропускания 30 циклов. Термистор ещё не применяется широко в инфракрасной спектроскопии, хотя его чувствительность, работа на воздухе и прочность удобны для применений. Первые образцы имели «серую» область вблизи 2000 см^{-1} ($5 \text{ } \mu$).

Сверхпроводящий болометр представляет попытку улучшить эффективность детекторов применением низких температур. Тонкая полоска нитрида кобальта работает при 15° K в области её сверхпроводимости, где её сопротивление $\sim 0,2 \text{ } \Omega$.

Пневматический элемент Голея представляет собой трёхмиллиметровый кубик, наполненный воздухом или непоглощающим газом. Прерывистое излучение попадает внутрь кубика через окно из КВг и падает на тонкую (полупрозрачную) диафрагму из сурьмы в центре элемента. Прерывистое нагревание диафрагмы и газа ведёт к флуктуациям давления, которые передаются через капиллярную трубку во-

*) Надо подчеркнуть, что существенным нововведением в этом остроумном устройстве является резонансная настройка, повышающая чувствительность прибора в 1000 раз. Прибор позволяет осуществить быстрый анализ газовых смесей или вести непрерывную регистрацию концентраций той или иной примеси к газу (см., например, УФН, 21, вып. 4, 482 (1939). (Прим. переводчика.)

второй малый резервуар. Одна из стенок этого резервуара представляет собой тонкую изогнутую диафрагму. Эта диафрагма играет роль зеркала для падающего на неё пучка света. В результате периодических изменений давления коллоидная или металлизированная диафрагма (из пластмассы) отбрасывает световой пучок, так что он то попадает, то не попадает на фотоэлемент; переменный ток, возникающий в фотоэлементе, пропорционален интенсивности падающей радиации.

Автор сообщает, что подобный элемент имеет константу времени в 0,003 сек. и эквивалентный выход шума $1,4 \cdot 10^{-9}$ ватт.

Приведём попутно две типичные формулы для абсолютной чувствительности приёмника на переменном токе в случае болометра, состоящего из металлической полоски¹⁰⁸ и для проволочной термопары¹¹¹, работающих в вакууме:

$$S_{\text{болометра}} = \frac{\alpha}{2(kT\Delta f)^{1/2}} \left[\frac{\varphi}{(\gamma lw)} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{\gamma^2}{4\pi^2 \gamma^2 C^2 + \gamma^2} \right]^{1/2}, \quad (14)$$

где α — температурный коэффициент сопротивления, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, Δf — полоса пропускания системы, φ — максимальная температура, при которой болометр может работать, γ — потеря тепла на единицу поверхности (излучение), l , w и a — длина, ширина и толщина полоски, C — теплоёмкость и ν — частота прерываний луча. Эта довольно сложная формула является лишь приближённым решением. Более того, она получена в предположении, что болометр работает при высшем напряжении (т. е. температуре), что потерями вследствие проводимости можно пренебречь и что не сделана поправка на теплоёмкость почернённого слоя. Надо заметить, что это выражение не зависит от сопротивления болометра.

$$S_{\text{термопары}} = \frac{Q}{2(kTR\Delta f)^{1/2}} \cdot \frac{1}{[4\pi^2 \gamma^2 C^2 + L^2]^{1/2}}; \quad (15)$$

Q — термоэлектрический коэффициент элемента, R — сопротивление термопары, L — полная потеря тепла, равная

$$4\sigma AT^3 + \left[K_1 \left(\frac{a_1}{l_1} \right) + K_2 \left(\frac{a_2}{l_2} \right) \right],$$

где σ — константа излучения, A — площадь приёмника, K_1 и K_2 — теплопроводность проволок, a_1 , a_2 , l_1 и l_2 — поперечные сечения и длины проволок; C — полная теплоёмкость, равная

$$\left(\frac{a_1 l_1 C_1 + a_2 l_2 C_2}{2} \right)_{\text{провол.}} + C_{\text{приёмн.}} + C_{\text{почернения.}}$$

В каждом случае константа времени элемента равна C/L . Уменьшение этой величины достигается уменьшением теплоёмкости всей

системы *C*. Оптимальная характеристика может быть найдена путём отыскания максимума *S* по отношению к переменным, от которых эта величина зависит.

Эти формулы приведены только для иллюстрации трудности сравнения тепловых приёмников, описанных в литературе. В каждом случае стремятся к выполнению определённой конечной цели, которая и налагает ряд требований на некоторые из констант прибора. Так, например, для спектрометрических целей площадь приёмника должна соответствовать размерам изображения выходной щели, для военных применений (сигнализация или аэроразведка) требуется малая константа времени. Поскольку некоторые параметры в конструкции фиксированы, остальные вычисляются так, чтобы получилась максимально выгодная конструкция. Спектроскопист, который хочет выбрать лучший приёмник для своего прибора, должен пересчитать чувствительность для тех условий, которые он хочет осуществить, или он может взять только минимальное число переменных и вычислить максимальную чувствительность в предположении, что другие переменные могут меняться по желанию. Биллингс произвёл

Таблица IVA

Сравнение тепловых приёмников при различных условиях
(надо заметить, что для этих вычислений потребовались некоторые допущения, и условия не совсем одинаковы)

Элемент	Временная константа	Минимальная регистрируемая мощность в ваттах
Поляроидный болометр	0,02	$5 \cdot 10^{-10}$
Болометр Бэрда	0,05	$2 \cdot 10^{-10}$
Приёмник Голея	—	$2 \cdot 10^{-10}$
Термопара Горнига	0,035	$7 \cdot 10^{-11}$

подобное сравнение, и его результаты даны в табл. IVA и IVB. Это сравнение очень интересно, но здесь имеется много допущений и опасно основывать выбор приёмника только на этом материале.

Белл и сотрудники¹¹⁷ собрали различные приёмники и испытали их уровень шума и уменьшение чувствительности с частотой освещения. Они оценивают уровень шума у болометра Эндрьюса в $6 \cdot 10^{-4}$ μW , у приёмника Голея $1,4 \cdot 10^{-3}$ μW и у других термостолбиков и болометров — около 10^{-2} μW . Эти испытания были произведены со спе-

циальной целью и были недостаточно общи, чтобы дать все необходимые сведения. Более того, с тех пор появились новые приёмники, а старые были улучшены.

Другая неопределённость в определении чувствительности связана с характером излучения, применённого для испытания. Об этом редко упоминается в сообщениях, содержащих данные о приёмниках. Часто употребляемый источник — это градуированная в Бюро стандартов лампа с железной нитью, однако её излучение имеет

Таблица IV В*)

Элемент	Порог при условиях, сообщаемых авторами	Константа времени	Минимальная регистрируемая мощность при условии А в ваттах	Минимальная регистрируемая мощность при условии В в ваттах
Термистор	$2 \cdot 10^{-8}$	0,003	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$7,2 \cdot 10^{-8}$
Термопара Гарриса .	$2,2 \cdot 10^{-10}$	0,2	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$
Поляроидный болометр	$3,3 \cdot 10^{-8}$	0,004	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$

Условия А: вычисленный порог для площади $0,06 \text{ см}^2$, модуляция в 30 циклов, ширина полосы 100 циклов. Константа времени та же.

Условия В: те же, за исключением того, что элемент переконструирован и сделано перечисление при условии максимального охлаждения при 30 циклах.

*) Заимствована в ¹⁰⁶.

очень высокую частоту ($\sim 5000 \text{ см}^{-1}$). Чтобы распространить полученные таким образом результаты на низшие частоты, где чувствительность более желательна, приёмник должен быть равномерно «чёрным».

Трудно получить приёмник одинаково «чёрный» как при малых, так и при больших частотах, особенно в случае быстрых детекторов, где количество чернящего вещества сведено к минимуму, чтобы уменьшить тепловую ёмкость приёмника.

Короче говоря, сейчас трудно рассматривать положение с приёмниками. Но у тех, кто работает в этой области, имеется потребность в установлении стандартных критериев измерений, условий испытания и полных экспериментальных данных, которые должны быть получены для абсолютного сравнения детекторов. Такие данные должны были бы содержать значения чувствительности как функции

частоты (т. е. длины волны) излучения. Затем нужно было бы включить также метод сравнения эквивалентных площадей для таких, например, элементов, как напыленная в вакууме термopара или детектор Голея, где площадь, применяемая для спектрального приёма, не так резко очерчена, как это бывает в случае приемников, сконструированных для щелевого источника. Клэрк Джонс¹¹⁸ положил начало работе в этом направлении, выставив совокупность условий, которые могут быть использованы в качестве стандартных, однако он не включил другие условия, как, например, природу лучистой энергии.

Понадобится много времени, чтобы установить полную совокупность стандартов и чтобы их узаконить, но это следует сделать для того, чтобы полное сравнение было возможно, или для того, чтобы какая-нибудь группа работников смогла сделать авторитетные испытания различных элементов, так, чтобы эти испытания были удовлетворительными и инструктивными для организаций, производящих элементы.

Усилители и запись. До 1925 г. стандартный метод измерения инфракрасного спектра состоял в установке спектрометра от руки на желаемую частоту и визуального наблюдения отклонения гальванометра с образцом и без образца. В 1925 г. Молль и Бургер¹¹⁹ разработали «термореле», в котором отклонение первичного гальванометра, получающего сигнал от термopары, заставляет мощный световой пучок действовать на второй термоэлемент, ток которого измеряется вторым гальванометром. Барнес и Матосси¹²⁰ видоизменили этот метод так, что зеркальце первого гальванометра отражало изображение одной сетки на другую сетку, расположенную перед фотоэлементом с запорным слоем, присоединённым ко второму гальванометру. Отклонения первого гальванометра смещали изображение первой сетки по отношению к пустым промежуткам другой сетки. Эта система давала усиление в 50—200 раз, и броуновский предел первичного гальванометра легко достигался. Эллис¹²¹ и Венигер¹²² ввели автоматическую фотографическую запись; призма или зеркало Литтрова вращались автоматически, и зайчик гальванометра падал на непрерывно движущуюся плёнку, давая непрерывную спектральную кривую. Чтобы получить процент пропускания, ординаты кривых, соответствующих измерениям с образцом и без образца, измерялись вручную и делились друг на друга, точка за точкой. Таким образом, получалась экономия времени и большее удобство измерений. Главное затруднение в этом методе было связано с необходимостью как-то контролировать нулевое положение, которое благодаря смещениям нуля термоэлемента или гальванометра обычно менялось. Для устранения этого недостатка были применены резонансные методы^{123,124}, в которых медленно прерываемый пучок излучения комбинировался с недодемпфированным гальванометром и фотоили термореле, так, чтобы получалось полное колебание гальвано-

метра от одного крайнего положения до другого. Получаемые таким образом отклонения независимы от положения нуля и нечувствительны к слабым его смещениям. Сначала казалось даже, что с помощью этого метода можно перейти броуновский предел; однако Файрстон¹²⁵ показал, что прежний метод даёт выигрыш в точности за счёт времени, требуемого для установления равновесия. Файрстон одним из первых начал пользоваться электронным усилением. В его установке периодически изменяющийся световой поток, отражённый первичным гальванометром, попадает на фотоэлемент, который через конденсатор для блокирования сигналов постоянного тока питает усилитель с лампой 6Р-54. Усиленный переменный ток приводит в действие вторичный гальванометр, отклонение которого регистрируется фотографически. Хотя метод Файрстона давал хорошую точность и ничтожное смещение нуля, он всё же был по необходимости медленным, и в период 1930—1940 гг. многие предпочитали пользоваться усилением с помощью фотореле. В 1937 г. Лерер¹²⁶ применил полное электронное усиление первичного переменного тока, даваемого болометром под действием прерывистой радиации, и на выходе записывал результат обычным самописцем. Однако до сих пор преимущества этой методики использовались мало.

Мак-Алистер и др.⁵⁰ делили световой пучок от первичного гальванометра, направляя его на ребро призмы, причём оба пучка попадали на два фотоэлемента СЕ-2, и усилитель постоянного тока приводил в действие записывающий прибор. Они использовали до некоторой степени обратную связь от усилителя к гальванометру для того, чтобы увеличить скорость за счёт некоторой потери чувствительности.

Помпео и Пентер¹²⁷ избежали неудобств фотографической записи, применяя следующий метод: фотоэлемент с двойным катодом (например, RCA-920) был смонтирован на каретке, к которой было прикреплено перо, движущееся над вращающимся барабаном. Когда пучок света, идущий от гальванометра, сдвигается, так что на один катод попадает больше света, чем на другой, то несбалансированный ответ фотоэлемента усиливается с помощью тиратрона и приводит в действие моторчик, перемещающий каретку до тех пор, пока каретка займёт положение, при котором интенсивности пучков света, попадающих на оба катода, вновь будут сбалансированы.

Эти автоматические методы постепенно вытесняют гальванометры и фотографическую регистрацию, и в настоящее время в большинстве приборов применяются прямое усиление сигнала приёмника и запись с помощью обычных регистрирующих приспособлений вроде «Спидомакса» Лидса и Нортрупа или «Электрик-Рекордера». Применяются два способа усиления. Сигналы переменного тока подводятся прямо к трансформатору^{79,128}, усиливаются электронным усилителем и после выпрямления регистрируются. Переменные сигналы небольшой частоты или сигналы постоянного тока могут модули-

роваться механически¹²⁹ с помощью вибратора до высокой частоты (80 циклов в секунду, например), трансформироваться, усиливаться и выпрямляться коммутатором для того, чтобы использовать запись постоянного тока.

Второй метод более гибок, чем первый, так как он может применяться и для постоянного и для переменного токов, однако он требует более тщательного конструирования и поддержания уровня шума ниже уровня детектора.

Малая инерционность приёмников нового типа, особенно болометров, даёт возможность применять осциллографы для регистрации инфракрасных спектров. Бэкер и Роб⁸¹ описали новый тип спектрометра, в котором два пучка излучения, один — проходящий через исследуемый образец, другой — минующий его, попеременно ($T=0,4$ сек.) попадают в двойной монохроматор и каждый из них затем подаётся с помощью качающегося зеркала ($T=0,2$ сек.) на соответствующий болометр. Болометры присоединены к первичному гальванометру ($T=0,2$ сек.), зеркальце которого посылает световой пучок то на один, то на другой фотоэлемент. Ток этих фотоэлементов после усиления подаётся на осциллограф, отмечающий 300 точек в минуту. Половина этого количества точек соответствует нулевой линии, одна четверть их соответствует энергии излучения, миновавшего образец, и остальные — пропусканию образца. Таким образом, можно отметить за 1 минуту 75 цифр абсорбции в данном интервале частот.

Последние успехи в этом направлении сделаны^{130,131} с прерывистой радиацией и термистором в качестве приёмника при 15 — 20 циклах в секунду. Сигнал усиливается, выпрямляется, усиливается опять и регистрируется осциллографом с длительно светящимся экраном. Обе группы исследователей опубликовали превосходные спектры и могли промерять интервал частот в 300 см^{-1} в течение 15 сек. При соответствующем передвижении барабана длин волн в этом методе можно непрерывно проходить весь спектр такими интервалами. Эти методы открывают широкие перспективы в прямом исследовании быстро идущих процессов, как например, химических реакций с промежуточными продуктами и т. д.

д) Кюветы и образцы

Как мы видели в предыдущих разделах, методика и аппаратура для инфракрасных измерений испытали значительные усовершенствования, но наряду с этим техника подготовки образцов улучшилась очень мало. Действительно, с введением спектрометров с модулированным излучением и приборов, прямо дающих процент пропускания, отсутствие точно воспроизводимых образцов (жидких и твёрдых) является одним из наибольших экспериментальных ограничений дальнейшего развития.

В настоящее время точность измерений излучения превышает точность, с которой известны толщина образца или пропускание абсорбционной кюветы. Частично вследствие этих трудностей, данные по инфракрасной абсорбции не могут выражаться в виде коэффициента экстинкции в зависимости от частоты или длины волны; вместо этого обычно публикуются данные в виде процента пропускания в зависимости от частоты или длины волны и сообщаются лишь наилучшие оценки толщины образца. В общем толщина подбирается так, чтобы наиболее интенсивные полосы поглощали до 80 — 95 % характеристического излучения. Найдено, что толщина образца должна содержать от 10^{18} до 10^{20} молекул/см², чтобы это требование выполнялось.

Типичные условия изготовления образцов приводятся ниже, вместе с последующим обсуждением имеющихся здесь трудностей и возможностей будущего развития.

Кювета для исследований в инфракрасном спектре помещается между источником и входной щелью. В этом положении небольшие изменения температуры кюветы не влияют заметно на приёмник, и, так как источник обычно шире, чем входная щель, особо высоких оптических требований к кювете не предъявляется. Если же кювета помещена в монохроматическом пучке между выходной щелью и приёмником, то температурные колебания могут вести к большим ошибкам; кроме того, кювета должна иметь высокие оптические качества, так как малейшие неровности или неправильности в её установке смещают фокусированный пучок с поверхности приёмника. Применением прерывистого освещения можно избавиться от температурных искажений, но требование относительно точности фокусировки остаётся в силе для приборов с термопарами или болометрами. Последнее можно не учитывать лишь в случае приёмника Голея, где не нужна точной фокусировки. Помещение кюветы перед спектральным прибором имеет, в свою очередь, тот недостаток, что температура исследуемого вещества возрастает вследствие поглощения света. При таком расположении кюветы возможно также фотохимическое действие близкой инфракрасной радиации.

Абсорбционные кюветы для исследования газов делаются из металла или стекла «Пирекс» с окошками, приклеенными соответствующими замазками (глиптал, апъезон и др.) или прижатыми к резиновым, а иногда к амальгамированным прокладкам. Амальгама ртути более желательна, поскольку требуется химическая инертность, но замазки употребляются всё-таки чаще вследствие большей простоты. Длина кюветы варьирует от 1 до 20 см, и для кювет с $d = 10$ см давление может варьировать от нескольких миллиметров Hg для интенсивных полос поглощения до атмосферного давления для слабой абсорбции. Когда требуется очень длинный путь луча в слабо абсорбирующей среде, то можно воспользоваться методом многократного отражения¹⁸². Газы представляют собой простейший слу-

чай, так как и длина поглощающего слоя, и давление могут быть точно измерены.

Жидкости могут исследоваться двумя способами. Если жидкость не летуча и требуется лишь приблизительный спектр, то её можно поместить на пропускающую пластинку и накрыть другой пластинкой. Всё это помещается в обычный держатель для кюветы. Грубые вариации толщины можно получить, вставляя U-образные прокладки из металла между пластинками. Чаще, однако, пользуются набором кювет с разными толщинами слоёв, заранее проградуи-

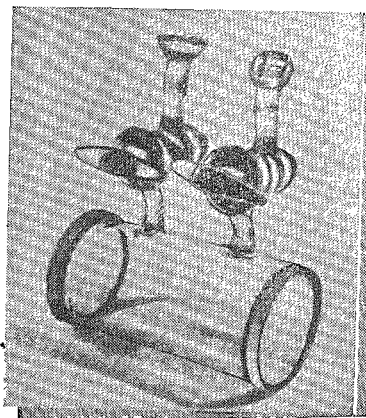


Рис. 14А. Инфракрасная газовая абсорбционная кювета.

рованными. Обычно они делаются разборными и состоят из прозрачных для инфракрасного света пластинок, разделённых прокладками из ртутной амальгамы, свинца или олова; собранная таким образом кювета закрепляется на держателе. Наполнение и опорожнение таких кювет производится с помощью иглы от шприца для подкожных впрыскиваний, которая вставляется в отверстие, просверлённое в одной из пластин. Различные вариации этого типа кювет можно найти в литературе¹³³⁻¹³⁹. Толщина промежутка либо определяется по толщине прокладки, либо измеряется катетометром или интерференционными методами³⁵. Даже в тех случаях, когда толщина точно не известна, образцы могут изучаться при сравнимых условиях измерения в одной и той же кювете. К сожалению, наполнение и промывание постоянных кювет с толщиной меньше чем 0,01 мм чрезвычайно затруднительны. Так как толщина жидких образцов варьирует от 0,15 мм для неполярных веществ (таких, как алифатические углеводороды) до 0,001 мм для полярных (как амиды или эфиры), применение фиксированных кювет невозможно без применения прозрачного растворителя.

Вследствие требований, предъявляемых к толщине кювет, и непостоянства вещества окон, кюветы переменной толщины используются мало, хотя были описаны методы их изготовления^{135, 140, 141}. Типичная газовая кювета и серия градуированных кювет изображены на рис. 14 А и В.

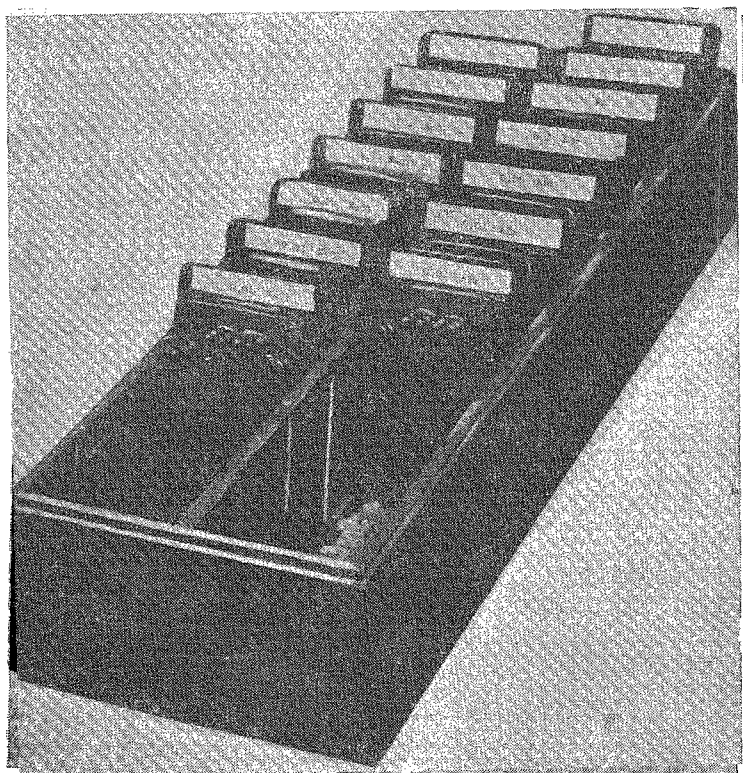


Рис. 14В. Серия градуированных кювет для жидкостей.

Твёрдые вещества изучаются или в виде расплавленных плёнок, или путём выпаривания раствора на прозрачном окне; толщины плёнок того же порядка, что и в случае жидкостей. Здесь, однако, имеется то неудобство, что плёнки часто ложатся неоднородно и по существу представляют собой тонко-дисперсный порошок, сильно рассеивающий падающее излучение. Для избежания этого эффекта теперь поступают следующим образом: исследуемое вещество размалывается или растирается с минеральным маслом (как, например, Nujol) и наносится в виде пасты на пластинку. Полосы поглощения

самого масла мешают у 2900, 1450 и 1375 см^{-1} , но в остальных частях спектра этот метод применяется с удобством.

Для некоторых исследований нужны необычные температурные условия. Высокие температуры необходимы при изучении спектров веществ в парообразном состоянии, для разложения комплексов или при изучении реакций, идущих при высоких температурах. Спектры при низких температурах часто используются для изучения задержанного вращения. Так как полуширина полос абсорбции уменьшается с понижением температуры, этот метод удобен для изучения полос, перекрывающихся при комнатных температурах¹⁴². С другой стороны, использование целого интервала температур может понадобиться для определения энергии связи и разности энергий между двумя изомерными формами одной и той же молекулы. Для этих случаев сконструированы специальные кюветы: Конн и др.¹⁴³ и Эвери и Эллис¹⁴² описали кювету для работы при температурах жидкого воздуха, Смит¹⁴⁴ — газовую кювету для области от -100°C до $+200^\circ\text{C}$, Зимард и Штегер¹⁴⁵ — газовую кювету для более высоких температур (от 200°C до 500°C).

Для окошек чаще всего употребляются NaCl и KBr ввиду их исключительной прозрачности и доступности. Однако они слишком мягки и непрочны и подвержены действию водяных паров. Помутнение поверхности не очень сильно влияет на инфракрасное пропускание¹⁴⁶, но это нежелательно при точных работах. Оба вещества легко полируются путем применения наждачных бумаг различных номеров и окончательно отполировываются тонким порошком окиси алюминия или титана на слегка увлажненном полотняном диске. Делается это быстро, но достаточно хорошей оптической поверхности не получается. Когда необходимы более высокие оптические качества, нужно пользоваться другими методами¹⁴⁷, хотя плоскопараллельные кюветы или образцы иногда обнаруживают интерференционные полосы, которые могут накладываться на истинный спектр. Вследствие указанных недостатков NaCl и KBr часто используются и другие вещества. В таблице V дан список некоторых веществ с указанием приближенных значений границ применимости со стороны низких частот и свойств этих веществ.

Предыдущее обсуждение указывает на две главные трудности при изготовлении жидких или твердых образцов для инфракрасной спектроскопии. толщина образцов настолько мала, что она не может быть точно измерена, а окна, имеющие широкую область пропускания, в других отношениях обладают неблагоприятными свойствами. Для исключения первого затруднения нужно было бы растворять или разбавлять исследуемое вещество, чтобы можно было работать в более толстых слоях. Эта попытка приводит к третьему и самому большому затруднению: нельзя подобрать растворитель, прозрачный в инфракрасной области. Лишь очень небольшое количество растворителей имеют достаточную прозрачность в тех или иных участках инфра-

Таблица V

Прозрачность различных твёрдых веществ в инфракрасной области
 Указанные значения нижнего порога частот
 приближительны: они представляют пропускание от 20
 до 50% для $1-3$ мм толщины (кроме слюды)

Вещество	Нижняя граница прозрачности	Примечания
Стекло	4000 см^{-1} ($2,5\mu$)	Удобны в обращении
Кварц	2300 см^{-1} ($4,4\mu$)	
Слюда	1900 см^{-1} ($5,3\mu$)	Царапается, легко расщепляется
Шпинель	1800 см^{-1} ($5,5\mu$)	Удобна, за исключением полосы абсорбции в области $3600-3200\text{ см}^{-1}$
Сапфир	1600 см^{-1} ($6,5\mu$)	
LiF	1400 см^{-1} ($7,0\mu$)	Хорош, но слегка гигроскопичен
CaF ₂	950 см^{-1} ($10,5\mu$)	
SiF ₂	800 см^{-1} (12μ)	Даёт хорошую поверхность, но чувствителен к механическим и тепловым воздействиям
BaF ₂	750 см^{-1} (12μ)	
NaCl	650 см^{-1} (13μ)	То же
KBr	350 см^{-1} (28μ)	Мягко, легко загрязняется, гигроскопичен
AgCl	350 см^{-1} (28μ)	Ещё более гигроскопичен, чем NaCl
		Очень мягко и пластичен
		Большие потери на отражение.
		Потеря прозрачности при действии ультрафиолетовых лучей
Tl(B + J)	200 см^{-1} ($50-60\mu$)	То же

красного спектра («окна»). Наиболее прозрачные растворители — это неполярные вещества с простыми молекулами, как, например, CS₂ и CCl₄; они чаще всего используются на практике. К сожалению, растворители или разбавители особенно нужны для сильно полярных веществ, которые обычно не совместимы с CS₂ и CCl₄. Подходящее вещество также само должно быть полярным и поэтому будет сильно поглощать. Томпсон и Торкингтон²² исследовали спектры поглощения обычных растворителей, причём оказалось, что ни одно из этих веществ не может считаться хорошим в отношении прозрачности в инфракрасном спектре. Преимущество инфракрасной спектроскопии состоит в том, что почти каждый тип соединений имеет характерный спектр в этой области, но за это приходится платить тем,

что образцы не могут быть приготовлены с достаточной точностью. Это положение особенно влияет на качественный анализ. В случае количественного анализа имеют дело с измерениями характерных полос, для чего всегда можно подобрать растворители, имеющие «окна» в соответствующих местах. Однако для качественного анализа нужно быстро и точно определять коэффициенты экстинкции характеристических атомных групп. Используя схему рис. 6, необходимо главным образом обращать внимание на соотношение между значениями частот, т. е., например, можно сказать, что гидроксильная группа имеется в исследуемом соединении, но невозможно указать числа присутствующих групп. Сведения, полученные из отношения частот, гораздо более специфичны, если найдены также значения интенсивности поглощения.

Как мы показали в разделе IVв для этой цели больше всего подходят спектрометры с «двойным пучком» или записывающие. Эти приборы, автоматически отмечающие отношение пропускания исследуемого раствора к пропусканию растворителя, дают необходимые сведения для точно известной концентрации растворённого вещества и толщины слоя, за исключением тех областей спектра, где растворитель слишком сильно поглощает. Однако во многих случаях можно получить весь спектр, используя два или три растворителя и отмечая в каждом случае только те части спектра, в которых данный растворитель прозрачен.

Конечно, такой метод не исключает другую трудность — отсутствие постоянных прозрачных материалов для кювет. На самом деле, этот метод увеличивает затруднение. Для прибора с двойным пучком требуется две точно прокалиброванные кюветы, а для регистрирующего спектрометра одна кювета должна оставаться неизменной в течение длительного времени или же должны делаться несколько измерений с разными растворителями. В настоящее время имеются очень веские основания к тому, чтобы использовать искусственно получаемые кристаллы BaF_2 или KRS-5 $[Tl (Br + J)]$, или применять какие-нибудь тонкие плёнки на KBr, которые будут улучшать его поверхностную характеристику, ещё не понижая его пропускания. Если бы такой достаточно хороший для изготовления окошек материал стал доступным, то забота и издержки, связанные с изготовлением кювет фиксированной или переменной толщины, были бы оправданы.

е) Приборы и аппаратура

В предыдущих разделах было описано достаточное количество индивидуальных спектрометров и тем самым дана картина применяемой в настоящее время аппаратуры. Большая часть спектроскопической работы всё ещё проводится по методу «прямого отклонения». Спектрометр устанавливается на некоторую начальную частоту,

устанавливаются ширина щелей и усилительная система и получается автоматическая запись распределения энергии чёрного тела, на которую накладываются полосы поглощения испытуемого материала. Если запись идёт в сторону низких частот, то она продолжается до

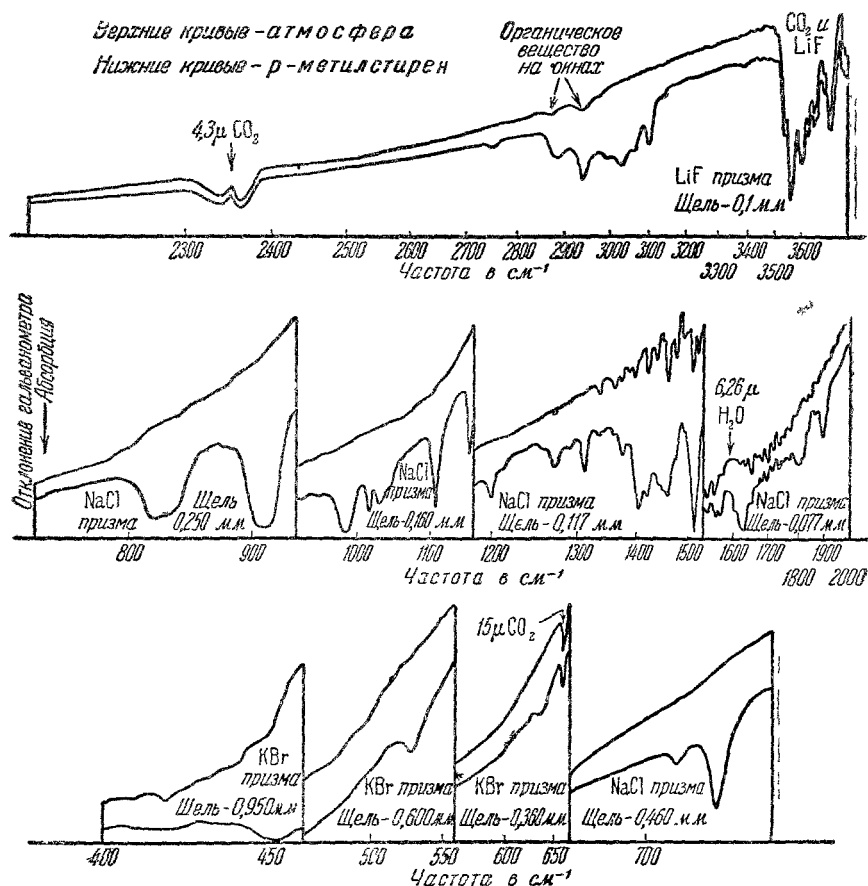


Рис. 15. Прямая запись инфракрасных спектров. Верхняя кривая — спектр источника, нижняя кривая — спектр абсорбции *p*-метилстирена.

тех пор, пока энергия излучения не уменьшится до половины начального значения, затем ширина щели увеличивается, и повторяется тот же процесс. Если нужно получить энергетическую кривую, то та же запись производится без поглощающего вещества на пути луча. В простейших случаях зеркало Литтрова поворачивается с постоянной угловой скоростью, и марки калибровки отмечаются на

записи автоматически. Калибровка выполняется предварительно путём нанесения на график калибровочных марок относительно частот абсорбции, полученных при изучении обычных газов с помощью решётки⁶⁵. Для того чтобы избежать изменений градуировки с температурой, спектрометр или помещают в комнату с постоянной температурой, или в ящик-термостат с текущей водой постоянной температуры. В другом методе вращается одно из зеркал с помощью биметаллической полоски, компенсирующей изменения в дисперсии призмы с температурой. Эти предосторожности важны в случае применения метода, в котором для каждой частоты производятся измерения то с кюветой, то без неё; в методе «прямого отклонения»

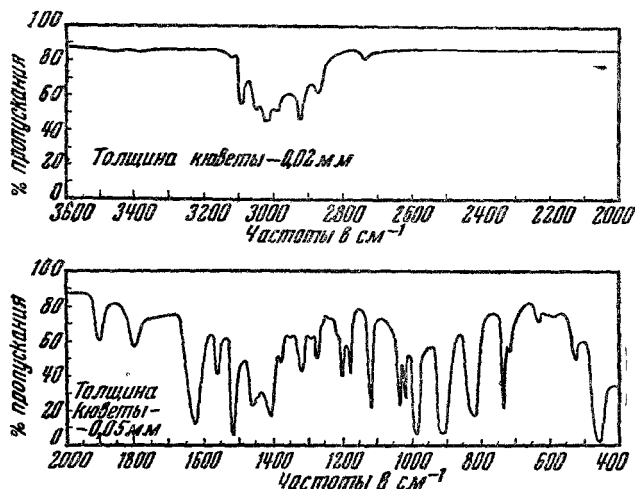


Рис. 16. Инфракрасный спектр пропускания *p*-метилстирена, полученный путём деления ординат кривых рис. 15.

полосы абсорбции атмосферного воздуха дают в каждом случае марки для проверки градуировки. Этого не получается в случае приборов, дающих процент пропускания. Картина записи спектров по методу «прямого отклонения» показана на рис. 15, где энергетическая кривая и спектр исследуемого вещества приведены вместе. Деление ординат одной кривой на ординаты другой для каждой частоты даёт возможность построить кривую спектра поглощения (рис. 16), хотя часто уже из первоначальной записи можно сделать соответствующие выводы. Как указывается в литературе, некоторые спектрометры имеют специальную передачу на щель, регулирующую её ширину таким образом, чтобы I_0 получалось одним и тем же, не меняясь с частотой. Эти приспособления очень полезны, но большей частью они были лишь временными мерами, пока не появились приборы, регистрирующие процент пропускания.

С введением испытанных конструкций коммерческих приборов больше уже не строят индивидуальных призмённых аппаратов, хотя призмённо-решёточные приборы ещё иногда и собираются в лабораториях. Так как в употреблении находится 400—500 готовых спектрометров, и многие опубликованные работы содержат указания на использованный тип спектрометра, то целесообразно кратко рассмотреть их характеристики.

Первоначальная задача этого раздела состояла в обсуждении конструкций, преимуществ и применений имеющихся в настоящее время приборов фабричного изготовления. Однако же попытка осуществить это показала, что трудность этой задачи делает ее неосуществимой.

При рассмотрении различных типов приборов важно знать быстроту ответа инструмента для больших и малых отклонений, скорость записи спектров, разрешающую способность по сравнению с отношением сигнала к шуму, стабильность нулевых сигналов, постоянство источника (т. е. степень совпадения спектров, полученных при одинаковых условиях), постоянство калибровки, простоту операций, удобство смены кювет и дисперсионных сред и т. д. Стоимостью имеет также большое значение. Трудность оценки связана с тем, что многие из этих характеристик не являются независимыми друг от друга, и невозможно получить максимально благоприятные качества одновременно во всех этих характеристиках. Например, любая комбинация скорости записи, разрешающей способности и отношения сигнала к шуму должна представлять некоторый компромисс, и для гибкости приложений желательны различные комбинации. Для количественного анализа разрешающая способность менее важна, чем быстрота и стабильность, а в случае качественной работы можно пожертвовать отношением сигнала к шуму в пользу быстроты и разрешающей способности, в то время как для спектров сравнения стабильность и разрешение более желательны, чем быстрая запись. По этим причинам в некоторых приборах можно менять время ответа, быстроту записи, чувствительность и ширину щели, как что оператор может подобрать наиболее выгодные для решения данной проблемы условия измерения. Различные комбинации переменных могут дать разные спектры, хотя каждый из них будет характерным для этого прибора. Другая важная характеристика спектрального прибора — это предел спектральной разрешающей силы прибора, являющийся функцией качества его оптики. Эту величину обычно можно определить при условии очень медленной стабильной работы при записи соответствующего ротационного спектра в области высоких частот, при всё более и более сужающихся щелях. Когда осуществляются такие условия, что дальнейшее уменьшение щели не даёт выигрыша в разрешающей силе, и диффракционный предел ещё не достигнут, то эти условия и соответствуют абберрационному пределу данного прибора. Знание этой величины плюс знание оптической

системы дают возможность выразить предел спектрального разрешения как функцию частоты и дисперсии материала призмы. Это может и не иметь особо важного значения в настоящее время, но если в дальнейшем будут применяться улучшенные приёмники, то их всё равно нельзя будет применить для большего разрешения в области высоких частот, если будет лимитировать оптика.

За исключением спектрофотометра Гарди для видимой части спектра, коммерческие приборы, включающие всё от источника до записывающего приспособления, появились совсем недавно. В описаниях приборов иногда больше внимания обращают на физические данные, чем на конструктивные характеристики, хотя это положение быстро улучшается. Главной задачей этих описаний являются подбор и представление всех необходимых сведений. В данный момент это особенно важно, так как приборы непрерывно улучшаются и установленная характеристика быстро стареет. Однако, так как положение становится более стабильным и приборы — более гибкими, производители должны будут давать обширные монографии — описания.

Приводим перечень коммерческих приборов с их краткой характеристикой.

Инфракрасный спектрометр Перкин-Эльмера, модель 12С; малый, пригодный для всех целей автоматически регистрирующий спектрометр со сменными призмами. Эта модель работает на переменном токе и вытеснила прежние модели 12А и 12В^{55,56}, работавшие на постоянном токе.

Инфракрасный спектрофотометр Бекмана IR-2; тоже малый, но пригодный для разных целей прибор, действующий на переменном токе, со сменными призмами. Приборы Бекмана и Перкин-Эльмера являются наиболее распространёнными.

Регистрирующий процент пропускания спектрометр Бэрда: прибор средних размеров, отмечающий процент пропускания на графике с линейной шкалой длин волн. Описание можно найти в литературе⁵⁰; прибор того же типа, что и у Райта и Гершера⁷⁹.

Спектрометры Хильгера: два прибора — один малый, нерегистрирующий технический прибор с гальванометром, другой — большой спектрометр, отмечающий процент пропускания с двойным пучком и двойной термопарой. Тот и другой типы имеют сменные призмы.

Малый инфракрасный монохроматор и большой спектрометр Гертнера; продаются только сами спектрометры с соответствующей термопарой. Описание — см.⁵⁰.

V. БЛИЖАЙШАЯ ИНФРАКРАСНАЯ ОБЛАСТЬ ИЛИ ОБЛАСТЬ ОБЕРТОНОВ: $13\,000\text{ см}^{-1}$ ($0,75\text{ }\mu$) — 4000 см^{-1} ($2,5\text{ }\mu$);

ИНФРАКРАСНЫЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПРИЁМНИКИ

Главные приложения в области обертонів связаны с изучением эмиссионных линий возбуждённых атомов в качестве дополнения ультрафиолетовых и видимых спектров, а также полос, соответствующих обертонам и комбинационным частотам ближнего инфракрасного

спектра. В теоретической работе эти данные важны для пополнения схемы уровней энергии и отождествления основных частот. Не проявляющие себя основные частоты могут быть установлены из активных обертонов или комбинационных полос, и дополнительные сведения относительно верхних уровней энергии позволяют оценить константу ангармоничности в функции потенциальной энергии. Область от $10\,000\text{ см}^{-1}$ ($1\text{ }\mu$) до 5000 см^{-1} ($2\text{ }\mu$) привлекает к себе значительное внимание, так как здесь лежат первые гармоники частот водородной связи от 3600 до 2800 см^{-1} . Так как коэффициенты абсорбции в этой области невелики, то можно применять большие толщины слоёв (до 10 см CCl_4 совершенно прозрачен), что даёт возможность более лёгкой и аккуратной работы. Кроме того, расстояние колебательных полос здесь в два раза больше, так что наложение полос меньше, чем в области основных частот.

С экспериментальной точки зрения в этой области можно выделить участок до 8300 см^{-1} ($1,2\text{ }\mu$), где возможно применение специально сенсibilизированных пластинок. Высокая чувствительность фотографического метода позволяет добиваться большего разрешения (до $0,3\text{ см}^{-1}$), чем в области основных частот (где применяются тепловые детекторы), так что можно изучать ротационные константы больших молекул паров, хотя при этом необходимы значительные толщины. Ниже 8300 см^{-1} уже необходимо переходить к тепловым детекторам. Источником может служить вольфрамовая нить лампы накаливания и могут применяться как призмы, так и решётки. Брэкетт и Мак Алистер¹⁴³ описали фотографически регистрирующий прибор, в котором имеются две 60° -ные и одна 30° -ная призма в схеме Литтрова, дающие разрешение в 2 см^{-1} при 5000 см^{-1} . Гарди¹⁴⁸, используя решётку, оптическую систему Пфунда-Барнеса и резонансное радиометрическое усиление от термпары, добился разрешения в 1 см^{-1} при $10\,000\text{ см}^{-1}$ ($1\text{ }\mu$). Вообще достижимое разрешение волновых чисел почти столь же хорошее, как и то, которое возможно в области основных частот. Относительное разрешение $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ лучше вследствие более высоких энергий. Однако в области выше 3800 см^{-1} имеется лишь немного промышленных приложений.

Совсем недавно появились инфракрасные фосфоры и инфракрасные фотосопротивления, что повысило интерес к ближайшей инфракрасной области. Работа с фосфорами в военное время велась в условиях секретности. Когда запрет был снят, появилось несколько обзоров, например О. Брайена¹⁴⁹ и Урбаха и др.¹⁵⁰. Фонда¹⁵¹ описал ZnS-вещества, Элликсон и Паркер¹⁵² рассмотрели кинетику и теорию затухания, Смит¹⁵³ и др. сообщили о методике приготовления экранов из селенида стронция. Большинство описанных фосфоров является сульфидами или селенидами щёлочно-земельных металлов (SrS , SrSe , ZnS и др.), содержащими главный активатор

и дополнительный активатор (самарий, церий, европий, медь, свинец и др.). Эти фосфоры обладают свойством накапливать энергию при облучении видимым и ультрафиолетовым светом, X-лучами и α -частицами. После облучения получается естественная фосфоресценция, которая спадает до очень низких значений. При освещении инфракрасными лучами, даже после нескольких часов высвечивания, фосфор ещё может испускать относительно яркий видимый свет. В общем, главный активатор определяет спектральную характеристику фосфоресценции, а дополнительный активатор даёт чувствительность к инфракрасному свету. Для фосфора при комнатной температуре порог чувствительности расположен около 6000 см^{-1} ($1,6\text{ }\mu$), но при температуре жидкого азота некоторая чувствительность обнаруживается даже за 3300 см^{-1} ($3\text{ }\mu$). Во время войны эти фосфоры находили применение в приёме сигналов «чёрного света» и ночном обнаружении объектов, излучающих инфракрасные лучи. Эта методика обладает тем преимуществом, что во время работы не требуется подведения энергии, так как энергию можно запасти заранее, за несколько часов, используя, например, солнечный свет. Одним из преимуществ является также то, что противник не может обнаружить применения этого прибора. Сообщения о спектральных приложениях этой методики пока ещё немногочисленны. Пауль¹⁵⁴ описал спектры Hg-дуги, полученные при фокусировке изображения спектра на покрытую фосфором пластинку, находящуюся в контакте с фотопластинкой. Иногда спектр фокусировался прямо на пластинку, покрытую взвесью фосфора в глицерине. Эти результаты показали возможность фотографирования до $10\,000\text{ см}^{-1}$ и ещё лучшие результаты в области 6500 см^{-1} ($1,53\text{ }\mu$). Однако в этой работе не были детально изучены возможное разрешение и чувствительность. Берг и Кайзер¹⁵⁵ опубликовали интересную возможность получения радиogramм при облучении X-лучами объектов, находящихся перед экраном из фосфора, и последующей фотографией высвечивания экрана под действием инфракрасного излучения.

Этот метод позволяет преодолеть трудности рентгеновской фотографии: исключается необходимость проб для отыскания правильной экспозиции, так как ошибки экспозиции здесь легко исправляются. Передержанная пластинка фосфора может быть ослаблена с помощью облучения инфракрасной радиацией до тех пор, пока плотность не сделается правильной, а недодержанная может быть усилена с помощью интенсивного облучения. Несомненно, эта методика должна найти широкое применение в ядерной физике, рентгенотехнике, ультрафиолетовой и инфракрасной фотографии, однако её применение в инфракрасной спектроскопии всё же несколько ограничено. Область инфракрасного спектра, в которой можно применять фотографирование, несколько расширяется, но пригодность метода ещё должна быть доказана*).

*). См. также УФН 12, 726 (1932). (Прим. переводчика.)

Гораздо большие перспективы открывают для инфракрасного спектроскописта последние достижения^{156—158} в области фотоэлементов и фотоспротивлений, чувствительных к инфракрасному спектру; разработаны стабильные фотоспротивления, фотоэлементы из сернистого свинца и сернистого таллия*). Они изготавливаются путём испарения сульфидов в вакууме на стекло. Эти плёнки очувствляются введением кислорода при повышенных температурах. Гиппель и Риттнер¹⁵⁹ развили теорию механизма проводимости фотоэлементов из сульфида таллия. Оксли¹⁶⁰ описал некоторые опыты с германскими фотоэлементами из сернистого свинца, полученными путём химического осаждения. Работая при температурах сухого льда, он нашёл уровень шума, эквивалентный $3 \cdot 10^{-11} \text{ W}$ излучения 4000 см^{-1} , падающего на площадь в 3 мм^2 .

Применения английских и американских фотоэлементов к спектрометрическим измерениям в инфракрасной области спектра обсуждались мало. Ti_2S имеет максимум чувствительности у $11\,000 \text{ см}^{-1}$ ($0,9 \mu$) и может применяться до 7700 см^{-1} ($1,3 \mu$). PbS даёт максимум у 3900 см^{-1} ($2,6 \mu$), после чего его чувствительность быстро падает, хотя и тянется вплоть до $2\,800 \text{ см}^{-1}$ ($3,6 \mu$). На фотоэлемент даётся напряжение в $50\text{—}200 \text{ V}$; сопротивление порядка мегомов. Такая характеристика и быстрое время ответа (~ 1 миллисекунды) дают возможность применять усиление. Кэтман¹⁵⁶ установил, что максимальная чувствительность тех и других фотоэлементов почти в 1000 раз больше, чем у термопар для той же длины волны. Сезерланд, Блеквелл и Фелгет¹⁶¹ установили, что отношение сигнала к шуму для их PbS -фотоспротивлений при температуре сухого льда в 100 раз больше, чем для термопары Хильгера-Шварца, что позволяет в 10 раз уменьшить ширину щели при 4000 см^{-1} . Применяя обыкновенную решётку с 14 000 линий на дюйм, они разрешили полосы H_2O у 3900 см^{-1} , отстоящие друг от друга на $0,14 \text{ см}^{-1}$. Дальнейшему разрешению помешали явления аберрации в приборе, но не недостаток энергии. Наилучшее разрешение, полученное в этой области с термопарами, — это $0,5\text{—}0,6 \text{ см}^{-1}$, так что описанные фотоэлектрические методы представляют уже улучшение в 4—5 раз, с возможностью улучшения ещё в два раза.

Этот успех в развитии чувствительных к инфракрасному свету фотоспротивлений подаёт большие надежды, особенно если необхо-

*) Необходимо упомянуть, что эти типы фотоэлементов, имеющих высокую чувствительность в ближайшей инфракрасной области, впервые разработаны в СССР. В 1937 г. Ю. П. Маслаковцем и Б. Г. Коломийцем (Ленингр. физ.-тех. ин-т АН СССР) были разработаны серноталлиевые вентильные фотоэлементы с «положительным» фотоэффектом, максимумом чувствительности у 1μ и интегральной чувствительностью $5000\text{—}7000 \text{ пА/лм}$. В 1940 г. Д. С. Гейхман и М. Е. Сорока (Физич. ин-т АН УССР) разработали серносеребряные фотоэлементы того же типа с чувствительностью до $3500\text{—}4500 \text{ пА/лм}$ и максимумом у $0,9 \mu$ (см. краткий обзор и литературу по этому вопросу УФН 36, вып. 1, стр. 83, 1948) (Прим. переводчика).

димось операций при низких температурах будет исключена. Схема рис. 6 показывает, что в область чувствительности фотоэлементов попадают О-, N- и С—Н-деформационные колебания, так же как и обертоны этих основных частот. Современные приборы с призмой из LiF дают разрешение до $3—10\text{ см}^{-1}$, что уже вполне достаточно для промышленных применений, однако этого можно достичь при высоком значении отношения сигнала к шуму (1—2%). Вращательная структура этих водородно-колебательных полос, особенно NH и OH, очень интересна для спектроскописта, пользующегося решёткой, так как они меньше перекрываются, чем низкие основные частоты. Больше того, фотоспротивления должны оказаться полезными в промышленном анализе, особенно в области обертонов, так как их сигнал легче использовать, чем в случае термопар, и может быть использована стеклянная или кварцевая оптика.

О фоточувствительности при более низких частотах в литературе имеется лишь несколько сообщений. Финк и Макей¹⁶² описали фотоэлемент с запорным слоем, сделанный из прессованного слоя сульфида или селенида висмута, находящегося между двумя металлическими контактами. Они сообщают о чувствительности до 1400 см^{-1} ($7\text{ }\mu$), однако этот фотослой даёт худшие результаты, чем термопара. Однако здесь вполне могут иметься возможности улучшения конструкции или появления новых материалов с повышенной чувствительностью.

VI. ДАЛЁКАЯ ИНФРАКРАСНАЯ ОБЛАСТЬ:

400 см^{-1} ($25\text{ }\mu$)— 30 см^{-1} ($350\text{ }\mu$)

В этой области лежат чисто вращательные полосы лёгких газов^{163, 164}, основные колебания (собственные частоты) неорганических кристаллов вроде галогидных соединений металлов^{165, 166} и низкие основные частоты органических веществ. Однако количество работ, посвящённых исследованиям в этой области, очень мало, так как здесь экспериментатор встречается с огромными затруднениями; изучено ограниченное число систем и получены лишь неполные сведения. Пожалуй, наиболее плодотворным будет изучение вращательной структуры молекул, обладающих постоянным дипольным моментом. Хотя то же самое, казалось бы, можно получить и в ближнем инфракрасном спектре из колебательно-вращательных полос, далёкий участок инфракрасного спектра имеет то преимущество, что здесь колебательные полосы не перекрываются и меньше возмущающее влияние вращательно-колебательного взаимодействия. Кроме того, предельная ширина ротационной линии обусловлена главным образом доплеровским расширением, которое линейно связано с частотой. Поэтому значительно лучшее теоретическое разрешение можно получить именно в области низких частот, хотя для того, чтобы использовать это преимущество, необходимо вести работу при низких давлениях.

К несчастью, энергетические ограничения не позволяют использовать эти преимущества, и действительно, можно назвать лишь одну работу со спектрометром для далёкого инфракрасного спектра¹⁶⁷, появившуюся в литературе. В этой работе было достигнуто разрешение ($0,5 - 1 \text{ см}^{-1}$), сравнимое с тем, что обычно получается в близкой инфракрасной области со стандартными спектрометрами. Вторым недостатком является также то, что только очень лёгкие молекулы должны давать здесь много ротационных линий. Вследствие обратной зависимости расстояний между линиями от моментов инерции, спектры более тяжёлых молекул должны лежать ещё дальше.

Экспериментальные затруднения в этой области те же, что и в ближней инфракрасной области, но они ещё значительно увеличены. Источником опять-таки является чёрное тело, энергия которого быстро убывает при низких частотах, и ещё больше усилий здесь нужно приложить к тому, чтобы избавиться от мешающей высокочастотной радиации. Детекторы применяются те же, но проблема получения «чёрного» приёмника становится более трудной при низких частотах. Наилучшим средством спектрального разложения здесь служит эшелетт. Потери энергии здесь могут быть уменьшены только путём перехода к спектрометрам с большой светосилой, применения решёток большего размера и более высоких щелей; однако если только не может быть достигнуто сильное уменьшение изображения выходной щели на приёмнике, то получается проигрыш в чувствительности обнаружения. Остановимся на некоторых дополнительных методах выделения частот в далёком инфракрасном спектре. Рубенс и Вуд¹⁶⁸ применили кварцевые линзы, пропускающие далёкую инфракрасную энергию, и изолировали длины волн до 200μ с помощью диафрагмирования фокусированного изображения источника для любой заданной длины волны. Вторая линза с диафрагмой концентрирует выделенную длину волны на тепловом детекторе. Этот метод не даёт строгой монохроматичности, но он прост и полезен в случаях приближённых измерений пропускания и отражения.

Второй метод — это метод остаточных лучей¹⁶⁹, основанный на том факте, что кристаллы зеркально отражают частоты, соответствующие основным колебаниям кристаллической решётки. Поэтому последовательным отражением от серии полированных кристаллических поверхностей можно выделить узкий интервал частот. Прибор, в котором использован этот метод монохроматизации, описан Стронгом¹⁴⁷ и изображён схематически на рис. 17. Устройство прибора просто, но он может давать лишь отдельные интервалы инфракрасного спектра.

Наиболее полезным в этой части спектра оказывается спектрометр с решёткой. Об изготовлении слоистых решёток см.¹⁷⁰ Проволочные решётки¹⁷¹ делаются из тонких проволочек, навитых вокруг двух тщательно нарезанных стержней. Длина стержней и расстояние между ними определяют площадь решётки. Проволочки припаиваются

к стержням и половина проволок с одной стороны удаляется совсем. Штрихи решёток-эшелетт прорезаются острым стальным резцом специальной формы на мягкой металлической поверхности.

Мичиганский спектрометр для далёкой инфракрасной области дал наилучшие данные по ротационным частотам. Это — вакуумный прибор

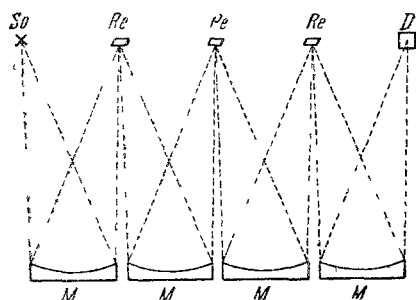


Рис. 17. Схема установки для выделения полосы инфракрасного спектра по методу остаточных лучей. *So* — источник, *M* — зеркала, *Re* — кристаллы, *D* — приёмник.

с внеосевым параболическим зеркалом $f=36$ дюймов и решёткой 10×22 дюйма. В нём применяется фэйрстоновская¹²⁵ усиленная система, и спектры записываются фотографически. Вследствие отсутствия веществ, пригодных для изготовления призм предварительного разложения, для уменьшения влияния спектров более высоких порядков приходится применять соответственным образом выбранные окна, фильтры и пластинки остаточных лучей. Окна делают из кварца или парафина, не пропускающего высоких частот. Для некоторых областей используются остаточные лучи,

получаемые от пластинок КВг или КJ, избирательно отражающих нужные частоты. Так как в методе Фэйрстона используется переменный сигнал, получаемый от периодического закрывания пучка, то можно использовать тонкие КВг- и КJ-экраны, пропускающие излучение более высоких частот и задерживающие более низкие частоты. С этим устройством можно получить быстро, непрерывно и точно спектры абсорбции с разрешением порядка $0,5 - 1 \text{ см}^{-1}$.

Учитывая огромные трудности эксперимента в этой области, такое спектральное разрешение является определённым достижением. Хороший обзор этого материала см. у Рэндалла¹⁷³.

VII. ОБЛАСТЬ МИКРОВОЛН: $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ (1 см, 10 000 μ)

В 1923 г.¹⁷⁴, а затем и в 1924 г.¹⁷⁵ область теплового излучения и область радиоволн сомкнулись*). В 1923 г. Никольс и Тир, поль-

*) Советский физик А. Глаголева-Аркадьева ещё в 1922 г. разработала так называемый «массовый излучатель» — прибор, дающий возможность получать короткие электромагнитные волны с длинами волн от нескольких см до 0,08 мм. Таким образом, было получено излучение, заполнившее пробел между длинноволновым инфракрасным излучением (волны Рубенса, 343 μ) и самыми короткими электромагнитными волнами (волны Лебедева, 6 мм, 1895 г.). Литература: Труды III съезда Росс. ассоц. физиков в Н.-Новгороде, 1922; ДАН СССР, 3, № 6, 1934 и т. д. (Прим.: переводчика.)

зуюсь осциллятором Герца, радиометром в качестве приёмника и интерферометрическими методами измерения длин волн, смогли работать при частотах выше 45 см^{-1} (220μ). В 1934 г. Клитон и Вильямс¹⁷⁶ изучали спектр инверсионных дублетов при $0,8 \text{ см}^{-1}$ ($1,25 \text{ см}$), применив магнетрон и эшелетт. Эти опыты не были продолжены, и только в 1945 г. интерес к этой области сильно возрос в связи с развитием и применением радара. С тех пор уже появилось много работ на эту тему. Исключительно высокие разрешения и точность измерения разностей частот ($10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}^{-1}$), равно как и простота использования длинных волноводов (до 100 футов) как абсорбционных ячеек, придают этой области значительную потенциальную ценность. Эти длинные ячейки позволяют работать при очень низких давлениях ($5 \cdot 10^{-3} \text{ мм Hg}$), когда расширение спектральных линий вследствие соударений очень мало, и можно наблюдать эффекты возмущений второго порядка. Примером типичного исследования, которое стало возможным при этих обстоятельствах, является изучение расширения линий под влиянием давления, проведенное Бленлей и Пенрозом¹⁷⁷, которые показали, что константа ширины линии (полуширина полумаксимума) NH_3 -полос при $0,5 \text{ мм Hg}$ варьирует от $2 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и что фактор ширины меняется с давлением по формуле

$$\Delta\nu (\text{см}^{-1}) = 1 \times 10^{-2} p (\text{см Hg}) \cdot \left(\frac{K^2}{J^2 + J} \right)^{1/2}, \quad (16)$$

где K и J — вращательные квантовые числа, соответствующие данной линии. С таким разрешением можно точно измерить контур-линии и коэффициент абсорбции, что позволяет вычислить дипольный момент (μ) газовой молекулы согласно формуле

$$\int \frac{\alpha_\nu}{\nu^2} d\nu = \frac{8\pi^3}{3ckT} N_{JK} \frac{K^2}{J^2 + J} \mu^2, \quad (17)$$

где α_ν — коэффициент абсорбции для частоты ν и N_{JK} — число молекул на JK -вращательном уровне. Дэкин, Гуд и Коль¹⁷⁸ указали, изучая вращательную структуру O^{16} , C^{12} , S^{32} и O^{16} , C^{12} , S^{34} , что точность определения молекулярного момента инерции должна обеспечить исключительную точность в вычислении междядерных расстояний. Они оценивают ошибку в $0,005 \text{ \AA}$, связанную с неопределённостью разности атомных масс S^{32} и S^{34} . Тоунес, Холден и Мерритт¹⁷⁹ продолжили эту дискуссию, указав, что неточность при измерении междядерных расстояний этим методом также возрастает вследствие вариации нулевой энергии колебаний при ядерной изомерии. Гуд¹⁸⁰, исследуя инверсионный спектр NH_3 при очень низких давлениях, обнаружил тонкую структуру в ротационных линиях, обусловленную взаимодействием электрического квадрупольного момента ядра N^{14} с электрическим полем остальных частей молекулы. Эти исследова-

ния были продолжены Горди и Кесслером¹⁸² и Тоунсом и др.¹⁷⁹, которые применили величину квадрупольной связи для определения значения ядерных спинов атомов в некоторых линейных молекулах. Были изучены также штарковские и зеемановские расщепления ротационных уровней линейных молекул. Гершбергер¹⁸⁵ рассмотрел термические и акустические эффекты, сопровождающие абсорбцию микроволн в газах.

Пока ещё нет сообщений о применении области микроволн к промышленным анализам. В возможности этого можно сомневаться, так как преимущества разрешения и, следовательно, успешного различения компонент выполняются лишь при давлениях, которые слишком низки для технических процессов. Однако могут встретиться такие аналитические условия, в которых нужно будет производить анализ на газ из тяжёлых полярных молекул в присутствии более лёгких молекул, промежутки в ротационной структуре которых могут быть использованы как «окна» пропускания. С экспериментальной точки зрения работа Клитона и Вильямса¹⁷⁶ очень интересна, даже если метод дальше и не использовался. Они сконструировали магнетронную колебательную лампу, дающую непрерывное излучение в интервале $\pm 30\%$ от средней частоты. Для того чтобы перекрыть область от $0,95$ до $0,26\text{ см}^{-1}$, был использован набор из четырёх трубок. Осциллятор был помещён в фокусе медного параболического зеркала 3 фута в диаметре, которое давало параллельный пучок, падающий на решётку-эшелетт из 18 элементов, с постоянной решётки в $7,49\text{ см}$. Диффрагированный пучок фокусировался другим параболическим зеркалом на кристаллический детектор из железного пирита-фосфористой бронзы, присоединённый к гальванометру. При вращении решётки отдельные элементы также поворачивались, чтобы получить скользящее падение. Кювета была из прорезиненной ткани 16 дюймов длины и 36×45 дюймов в поперечном сечении. С этим прибором удалось получить инверсионные колебательные полосы NH_3 и измерить их абсорбцию с хорошей точностью. Со времени этого исследования была разработана^{186—188} измерительная техника для волноводов. Одним из первых исследователей, применивших эту технику для изучения абсорбции микроволн в органических парах, был Гершбергер¹⁸⁹. Его прибор состоял из клистрона, волновода переменной длины (от 1 до 10 м) и кристаллического детектора. Волноводы закрывались слюдяными окошками, могли откачиваться и наполняться исследуемыми парами или газами. Коэффициенты абсорбции различных паров измерялись путём построения графика пропускаемой мощности в функции давления пара. Гуд применил сбалансированную систему, в которой сигнал от клистронового осциллятора ослаблялся и, расщепляясь в Т-образной секции, по двум волноводным каналам попадал к двум кристаллическим детекторам (рис. 18). В одном плече находилась абсорбционная камера, а в другом — переменный аттенуатор и калиброванный аттенуатор. Сигналы с кристал-

лического детектора проходили в землю через равные сопротивления, и гальванометр включался между ними. Абсорбция измерялась путём уравнивания двух сигналов с пустой абсорбционной камерой и затем, при наполнении камеры до желаемого давления, приведения гальванометра опять к нулевому положению с помощью калиброванного аттенуатора. Гуд применял также запись с помощью осциллографа, так как частота клистрона может варьировать в широких пределах при изменении вольтажа, приложенного к одному из его электродов. Генератор развёртки даёт этот меняющийся вольтаж на клистрон и на горизонтальные пластины осциллоскопа. Сигнал с несбалансированного гальванометра усиливается и подаётся на вертикальные пластинки. Калибровка длин волн осуществляется на экране с помощью полого волномера-эндовибратора. Гуд получил точность в ± 5 мегациклов ($1,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) в определении частоты и $\pm 10\%$ в аттенуации. Элементы описанной установки являются вполне стандартными; хотя Бленлей и Пенроз применили болометр в качестве приёмника.

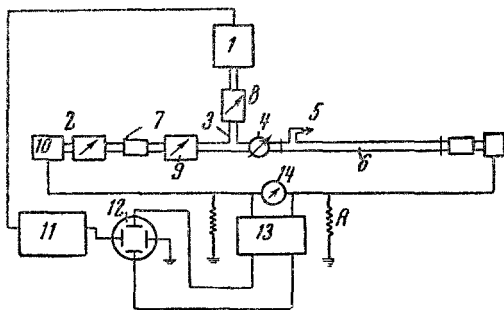


Рис. 18. Радиооборудование для изучения абсорбции паров. 1 — генератор, 2 — переменный аттенуатор, 3 — волновод, 4 — волномер, 5 — к вакуумной системе, 6 — газовая кювета, 7 — фиксированный аттенуатор, 8 — переменный аттенуатор, 9 — калиброванный аттенуатор, 10 — кристаллический детектор, 11 — генератор развёртки, 12 — осциллоскоп, 13 — балансный усилитель, 14 — гальванометр.

описанной установки являются вполне стандартными; хотя Бленлей и Пенроз применили болометр в качестве приёмника.

Беккер и Отлер¹⁹⁰ и Лэмб¹⁹¹ рассмотрели систему из магнетронного осциллятора и эндовибратора, соединённого с термопарой. Дикке и др.¹⁹² описали настраиваемый радиометр, состоящий из антенны и приёмника, чувствительность которого (10^{-16} ватт) позволяла изучать эмиссию водяного пара в области микроволн. Юз и Вильсон¹⁹³ описали спектрометр высокой чувствительности, в котором сигнал (80 килоциклов) распространялся вдоль изолированной полосы в центре волновода, чтобы осуществить Штарк-эффект в изучаемом газе. Если частота сигнала клистрона совпадала с абсорбционной линией в газе, то переменная абсорбция, обусловленная периодическим штарковским расщеплением, модулировала амплитуду сигнала клистрона. Этот модулированный сигнал выпрямлялся кристаллическим детектором и принимался приёмником радиовещательного типа, настроенным на 80 килоциклов. В этом случае можно было обнаруживать очень слабую абсорбцию, но форма результирующего сигнала являлась сложной функцией природы Штарк-эффекта молекулы. Экспериментальная техника в области микроволн ограничивается макси-

мальной частотой, получаемой в современных клистронах ($1,5 \text{ см}^{-1}$ — наибольшая частота по литературным данным), и тем фактом, что непрерывные спектры можно получать лишь в относительно узкой области с одной трубкой, так что необходима серия трубок. Кое-что сообщалось¹⁹⁴ о получении излучения от 4 см^{-1} ($2,2 \text{ мм}$) до 50 см^{-1} ($0,2 \text{ мм}$) при помощи ударного разряда через струю масла, содержащую малые алюминиевые частицы, но метод неудобен и дальше не развивался. Как было указано в разделе VI, имеются огромные возможности чисто ротационных исследований с тяжёлыми молекулами (с постоянным диполем), если узкая полоса частот и мощность микроволнового излучения позволят получить участок спектра от 10 до 20 см^{-1} . Вещества с низким давлением пара также становятся доступными изучению, так как здесь могут применяться длинные пути лучей.

VIII. ИНФРАКРАСНЫЕ ФИЛЬТРЫ; ИНФРАКРАСНЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР

Упрощённые спектрофотометры с фильтрами для инфракрасного спектра недостаточно разработаны. Подобные приборы не могут быть дешёвы вследствие высокой стоимости стабильного усиления сигнала. Более того, полосы в инфракрасной области больше перекрываются, чем в видимой части спектра, так что необходима более узкая монохроматизация с помощью фильтров. И, наконец, инфракрасная методика ещё слишком нова в промышленности, чтобы создалась большая потребность в простом рутинном анализе на производстве или в лаборатории. Однако эта потребность будет расти и должна быть удовлетворена. Прежде всего нужен быстрый термостолбик с достаточным выходным напряжением при прерывистом облучении, чтобы получить сигнал переменного тока и регистрировать его без усиления.

Одним из способов фильтрации является метод Христиансена¹⁹⁵, с помощью которого можно получить фильтры с прозрачностью 40—60% в максимуме пропускания и шириной полосы в $1\text{—}2 \mu$. В этих фильтрах малые частицы с относительно высоким показателем преломления взвешены в прозрачной жидкости с более низким показателем преломления, или находятся в виде порошка на пластинке, в воздухе. Если падающая длина волны приближается к λ_0 — основной частоте поглощения частиц, показатель преломления частиц начинает падать, и для некоторой длины волны $\lambda_{кр}$ показатель преломления частицы и среды становится одинаковым. В этой точке смесь их должна быть относительно прозрачной; при более коротких длинах волн частицы будут рассеивать свет, а при более длинных — поглощать.

Другая возможность связана с применением порошковых фильтров или решёток типа эшелетт (рис. 11), особенно в тех случаях когда необходимо отрезать более высокие частоты. Если нужно убрать более низкие частоты, то применяют поглощающие материалы

(см. табл. V). Оба метода имеют тот недостаток, что выбор материалов несколько ограничен, так что построение фильтра для произвольной частоты может оказаться неосуществимым. Дальнейшим недостатком фильтров Христиансена является их температурная чувствительность.

Сравнительно недавно появилось очень гибкое устройство — инфракрасный газоанализатор^{196–201}, который описан как прибор ну-

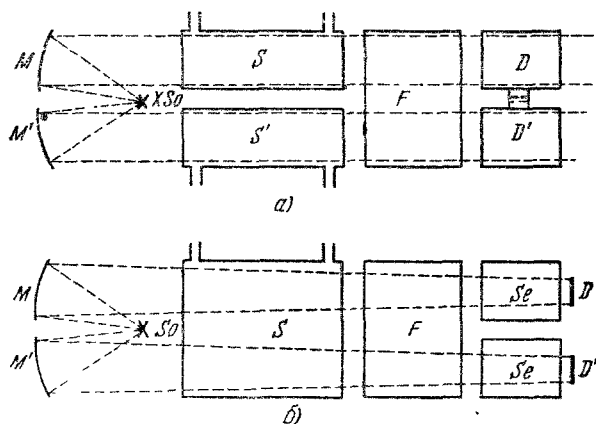


Рис. 19. а) Схема газоанализатора с положительным фильтром. So — источник, M и M' — зеркала, S и S' — кюветы для исследуемых образцов, F — кювета-фильтр, D и D' — селективные приёмники. б) Газоанализатор с отрицательным фильтром, S — кювета для образца, Se и Se' — сенсibilизированные кюветы, D и D' — неселективные приёмники.

левой дисперсии и бесконечно большой разрешающей силы. Так как он обещает быть особенно ценным для анализа парообразных и жидких потоков в лаборатории и в промышленности, — необходимо дать краткое описание этой методики.

Прибор можно сконструировать с фильтрами двух типов (рис. 19, а и б). В случае а (положительный фильтр) излучение от инфракрасного источника (обычно нихромовая спираль, подобная электрической зажигалке для папирос) расщепляется на два параллельных пучка с помощью билинзы или двух вогнутых зеркал и проходит через кюветы S и S' , фильтр F и две детекторные кюветы D и D' . Пусть мы хотим найти содержание некоторого газа, например CO_2 ; D и D' наполняются CO_2 под определённым давлением и играют роль газовых термометров, показывающих разность температур, так как определяется разность давлений между ними. Она измеряется с помощью тонкой металлической диафрагмы, включённой как одна из пластин переменного конденсатора. CO_2 в обеих

кюветах D и D' должно абсорбировать одну и ту же энергию от источника и именно тех частот, которые характерны для поглощающей молекулы. Если исследуемый газ, введенный в S (S' — пустая кювета), содержит CO_2 , детектор D будет охлаждаться, и результирующее перемещение диафрагмы может быть проградуировано на содержание CO_2 в газе, наполняющем кювету S . Наоборот, в кювету S' можно вводить разные концентрации CO_2 и добиваться компенсации — нулевого положения диафрагмы. Если в исследуемом образце присутствует какой-нибудь другой газ, то он не должен вызывать какого-либо эффекта, так как он имеет другие характерные частоты. Если какие-нибудь полосы перекрываются, то кювету F нужно наполнить таким веществом, которое поглотит мешающие частоты. Жидкие образцы также можно анализировать этим методом, хотя большее число полос поглощения, возможные перекрытия и необходимость работать в тонких слоях затрудняют применение этой методики. Излучение может механически прерываться, что открывает возможность применения усилителя переменного тока, возникающего в конденсаторе, с целью избежать смещения нуля, к которому прибор очень чувствителен.

В другом типе прибора (рис. 19, б) два луча проходят вместе через образец, находящийся в кювете S , фильтр F , и пройдя через две кюветы Se и Se' , попадают на приёмники D и D' . В качестве приёмников здесь обычно применяются термостолбики, включённые навстречу, или болометры, присоединённые к мостику Уитстона. Если нужно определять CO_2 , то кювета Se наполняется этим газом (т. е. D не должен чувствовать излучение частот, характерных для CO_2), а Se' наполняется инертным газом, N_2 или воздухом без CO_2 . Если газовый поток, идущий через S , содержит CO_2 , то приёмник D не будет реагировать, а D' будет охлаждаться, и по получаемой разнице ответов можно определить концентрацию CO_2 . Присутствие другого газа в S не может вызвать изменений, так как он в равной степени будет действовать на D и D' .

Первый тип прибора с так называемым «положительным» фильтром выпускался в продажу и широко применялся во время войны в Германии под названием «Урас»^{1,2} (Ultrarotabsorbtion-schreiber) и в Англии также. Второй тип с «отрицательным» фильтром выпускался в США. Пока ещё нет данных для сопоставления достоинств обоих приборов этих типов, тем более, что в литературе не обсуждался вопрос об экспериментальных трудностях, связанных с использованием обоих этих методов. В принципе, прибор с отрицательным фильтром кажется несколько хуже, так как он измеряет неизвестную концентрацию как малую разность двух интенсивных сигналов, и небольшое смещение равновесия в пропускании окон должно интерпретироваться, как значительное изменение в концентрации компонента. Более того, в этом методе задерживается излучение у детекторов, в то время как в приборе первого типа пропускается весь

пучок за вычетом лишь тех частот, которые поглощаются в D и D' . Поэтому возможно сделать сменные детекторы из пары D и D' , которые можно сменять один за другим для многокомпонентного анализа.

Во всяком случае эти приборы являются исключительно чувствительными, способными регистрировать несколько промиллей сильного поглотителя, такого, как, например, CO_2 . Возможности промышленного применения чрезвычайно широки — анализ взрывных газов, определение NO , NO_2 , NH_3 , бутадиена и т. д. Это должно быть крайне полезно также и в лабораторной практике — микроанализ углеводородов и т. д., так как этот метод дал бы большую чувствительность и быстроту, нежели современные гравиметрические измерения.

IX РАЗНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Известны многочисленные применения инфракрасного излучения, выходящие за рамки настоящего обзора. Применения в фотографии, демаскировка, медицинские приложения (диатермия), промышленное нагревание и сушка лаков, пирометрия излучения и т. д. хорошо известны. Однако на некоторых случаях мы должны все же кратко остановиться.

Работая с порошковыми фильтрами (см. часть IVв), Кэмбл²⁰³ и Барнетт²⁰⁴ развили методы определения размеров частиц и распределения частиц по размерам во взвесах пигментов и наполнителей резины. Пропускание взвеси частиц в масле или в резине получается от 0,4 до 4,0 μ . Из формы кривой, т. е. по резкости перехода от низкого пропускания к высокому, можно определить распределение, и из длины волны перехода — размеры частиц.

Стронг²⁰⁵ описал чувствительный пирометр с кварцевыми пластинками, выделяющими (по методу остаточных лучей) излучение 1140 см^{-1} (8,8 μ). Эта область соответствует «окну» в атмосфере, так что прибор может применяться для удаленных объектов без поправочных факторов. Точность этого прибора $\pm 0,1^\circ \text{C}$ в интервале $0-100^\circ \text{C}$. В другом типе прибора используются остаточные лучи кальцита в области 1500 см^{-1} (6,7 μ) для измерения абсолютной влажности, т. е. количества водяных паров в атмосфере.

Гарди и Содерстром²⁰⁶ описали радиационный пирометр, дающий точность $\pm 0,01^\circ \text{C}$ для измерения температуры кожи. Они показали, что кожа излучает почти как черное тело (в пределах двух процентов). Гарди и др.²⁰⁷, которые разработали разнообразные применения инфракрасного излучения для физиологических проблем, описали применение этого прибора для измерения порога боли и уровня боли. Поток инфракрасного излучения известной интенсивности фокусируется на зачерненный лоб испытуемого. Последний устанавливает минимальное количество интенсивности, которое он может чувство-

вать, или сравнивает ощущение боли, даваемое определённым потоком, с ощущением от других источников. Несмотря на субъективный способ сравнения, получены были удивительное согласие и единообразие результатов. Эта техника применяется с успехом в изучении эффективности различных лекарств и измерении боли, связанной с определёнными физиологическими расстройствами.

Также интересны военные применения²⁰⁸, хотя они мало используются в практике спектроскопистов в их настоящем виде. В Германии было развито в большом масштабе производство преобразователей изображений²⁰⁹ или устройств, превращающих инфракрасное изображение в видимое, что имеет значение для ночной езды на автомобиле. Объекты освещаются инфракрасными лучами от прожектора с вольфрамовой лампой, закрытой фильтром, не пропускающим видимых лучей, и отражённый свет фокусируется на фоточувствительную цинковую сложную поверхность на одном конце электронной трубки-конвертора. Электроны, испускаемые с различной интенсивностью из разных мест картины-экрана, фокусируются электростатической линзой на флуоресцирующем экране на другом конце трубки. Это изображение наблюдается глазом. Портативное устройство снабжено батареями для лампы и для питания линзы (5000—15 000 V) и источником для вибратора. Это устройство может «осветить» шоссе весьма удовлетворительно на расстоянии 90 м, а предметы можно наблюдать и на гораздо больших расстояниях. Подобный прибор называется «снайперскопом».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. Herschel, Phil. Trans. 90, 284, 437 (1800).
2. A. Ampere, Ann. Chim. Phys. 58, 432 (1835).
3. W. W. Coblentz, Bull. No. 35, Carnegie Inst. Publ. (1905), Washington, D. C.
4. H. Rubens and E. F. Nichols, Wied. Ann. 60, 418 (1897).
5. R. W. Wood, Physik. Zeits. 11, 1109 (1910).
6. E. von Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 1154 (1913).
7. N. Bjerrum, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 737 (1916).
8. E. Wigner, Göttinger Nachrichten (1930).
9. E. B. Wilson, jr. Phys. Rev. 45, 706 (1934).
10. J. E. Rosenthal and G. M. Murphy, Rev. Mod. Phys. 8, 317 (1936).
11. A. G. Meister, F. F. Cleveland and M. J. Murray, Am. J. Phys. 11, 239 (1943); *ibid.* 14, 13 (1946).
12. L. S. Kassel, Chem. Rev. 18, 277 (1936).
13. D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. 3, 380 (1931); *ibid.* 12, 175 (1940).
14. T. Wu, Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules (National University of Peking, Peking, 1939).
15. G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (D. Van Nostrand Co., Inc. New York, 1945).
16. L. J. Brady, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 422 (1944).
17. C. Schaefer and F. Matossi, Das Ultrarote Spektrum (Verlag Julius Springer, Berlin, 1930).
18. J. Le compte, Le Spectre Infrarouge (Press of University of Paris, Paris, 1928).

19. F. I. G. Rawlins and A. M. Taylor, *Infrared Analysis of Molecular Structure* (Cambridge University Press, Teddington, England, 1929).
20. Eucken-Wolf, *Hand-und Jahrbuch der Chemischen Physik* (Akademische Verlagsgesellschaft; Leipzig, 1934), Vol. 9—11.
21. R. B. Barnes, R. C. Gore, U. Liddel and V. Z. Williams, *Industrial Infrared Spectroscopy* (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1944).
22. Обзор «The application of infrared spectra and chemical problems», *Trans. Faraday Soc.* **41**, 171 (1945).
23. F. Halverson and V. Z. Williams, *J. Chem. Phys.* **15**, 552 (1947).
24. G. Kron, *J. Chem. Phys.* **14**, 19 (1946).
25. R. H. Hughes and E. B. Wilson, jr., *Rev. Sci. Inst.* **18**, 103 (1947).
26. A. A. Frost and M. Tamres, *J. Chem. Phys.* **15**, 383 (1947).
27. E. B. Wilson, jr., *J. Chem. Phys.* **15**, 736 (1947).
28. R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* **14**, 8 (1946).
29. E. E. Bell, R. H. Noble and H. H. Nielsen, *Rev. Sci. Inst.* **18**, 48 (1947).
30. L. G. Smith, *Rev. Sci. Inst.* **13**, 54 (1942).
31. A. Adel, *Phys. Rev.* **71**, 806 (1947).
32. R. B. Barnes, R. C. Gore, R. W. Stafford and V. Z. Williams, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* (в печати).
33. R. R. Brattain, R. S. Rasmussen and A. M. Cravath, *J. Appl. Phys.* **14**, 418 (1943).
34. J. W. Kent and J. Y. Beach, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **19**, 290 (1947).
35. R. B. Barnes, R. C. Gore, E. F. Williams, S. G. Linsley and E. M. Petersen, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **19**, 630 (1947).
36. T. D. Morgan and F. W. Crawford, *Oil Gas J.* **43**, 100 (1944).
37. C. E. Berry, D. E. Wilcox, S. M. Rock and H. W. Washburn, *J. Appl. Phys.* **17**, 262 (1946).
38. J. R. Nielsen, V. Thornton and E. B. Dale, *Rev. Mod. Phys.* **16**, 307 (1944).
39. N. D. Coggeshall and E. L. Saier, *J. Appl. Phys.* **17**, 450 (1946).
40. D. L. Fry, R. E. Nusbaum and H. M. Randall, *J. Appl. Phys.* **17**, 150 (1946).
41. J. J. Heigl, M. F. Bell and J. U. White, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **19**, 293 (1947).
42. W. D. Seyfried and S. M. Hastings, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **19**, 298 (1947).
43. R. L. Chapman, N. R. Colthup and R. J. Francel, *Rev. Sci. Inst.* (в печати).
44. G. B. B. M. Sutherland and D. M. Simpson, *J. Chem. Phys.* **15**, 153 (1947).
45. H. W. Thompson, Oxford University (частное сообщение).
46. E. S. Ebers and H. Nielsen, *Rev. Sci. Inst.* **11**, 429 (1940).
47. R. E. Stark and D. E. Stark, *U. S. Patent* 2 389 649.
48. L. G. Smith, *Rev. Sci. Inst.* **13**, 63 (1942).
49. A. H. Pfund, *J. Opt. Soc. Am.* **26**, 439 (1936).
50. E. D. McAlistier, G. L. Matheson and W. J. Sweeney, *Rev. Sci. Inst.* **12**, 317 (1941).
51. R. A. Friedel and A. G. Sharkey, *Rev. Sci. Inst.* (в печати).
52. A. Adel, *Astrophys. J.* **103**, 19 (1946); *Phys. Rev.* **71**, 559 (1946).
53. S. F. Kapf, *Science* **104**, 274 (1940).
54. K. C. D. Hickman, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 686 (1947).
55. R. C. Gore, R. S. MacDonald, V. Z. Williams and J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 23 (1947).
56. M. D. Babcock, *J. Opt. Soc. Am.* **34**, 1 (1944).
57. R. F. Stamm and J. J. Whalen, *J. Opt. Soc. Am.* **36**, 2 (1946).

58. R. W. Wood, J. Opt. Soc. Am. **36**, 715 (A) (1946).
59. D. K. Coles, J. Opt. Soc. Am. **35**, 799 (A) (1945).
60. R. A. Oetjen, J. Opt. Soc. Am. **35**, 743 (1945).
61. J. R. Nielsen, F. W. Crawford a. D. C. Smith, J. Opt. Soc. Am. **37**, 296 (1947).
62. R. R. Brattain, Phys. Rev. **60**, 164 (A) (1941).
63. E. J. Martin, A. W. Fischer, B. Mandel a. R. E. Nussbaum, J. Opt. Soc. Am. **37**, 923 (1947).
64. См., например, Forsythe, Measurement of Radiant Energy (McGraw-Hill Book Co.) Inc., New York, 1937, стр. 176.
65. R. B. Barnes, R. S. MacDonald, V. Z. Williams a. R. F. Kinnaird, J. Appl. Phys. **16**, 77 (1945).
66. A. H. Pfund, J. Opt. Soc. Am. **14**, 337 (1927).
67. A. H. Pfund, J. Opt. Soc. Am. **35**, 611 (1945).
68. A. H. Pfund, J. Opt. Soc. Am. **37**, 558 (1947).
69. A. Elliot a. E. J. Ambrose, Nature **159**, 641 (1947).
70. D. A. Crookes, Nature **160**, 17 (1947).
71. J. Mann a. H. W. Thompson, Nature **160**, 17 (1947).
72. A. H. Pfund, Phys. Rev. **36**, 371 (1930).
73. A. H. Pfund, J. Opt. Soc. Am. **23**, 375 (1933).
74. R. B. Barnes a. L. G. Bonner, J. Opt. Soc. Am. **26**, 428 (1936).
75. J. U. White, J. Opt. Soc. Am. **37**, 713 (1947).
76. J. D. Hardy a. A. I. Ryer, Phys. Rev. **55**, 1112 (1939).
77. E. Lehrer, Zeits. f. techn. Physik **23**, 169 (1942).
78. R. F. Wild, Rev. Sci. Inst. **18**, 436 (1947).
79. N. Wright a. L. W. Herscher, J. Opt. Soc. Am. **37**, 211 (1947).
80. W. S. Baird, H. M. O'Bryan, G. Ogden a. D. Lee, J. Opt. Soc. Am. **37**, 754 (1947).
81. E. B. Baker a. C. D. Robb, Rev. Sci. Inst. **14**, 362 (1943).
82. W. M. Avery, J. Opt. Soc. Am. **31**, 633 (1941).
83. A. E. Whitford, Harvard Observatory Monograph. (в печати).
84. Weber, Archiv Sci. Phys. et Mat. (3) **18**, 347 (1887).
85. d'Arsonval, Soc. Franc. de Phys. **30** и **87** (1886).
86. C. V. Boys, Proc. Roy. Soc. **42**, 189 (1887).
87. D. A. Crookes, Phil. Trans. (11), **166**, 325 (1876).
88. E. F. Nichols, Phys. Rev. **4**, 297 (1897).
89. W. W. Coblentz, Carnegie Institute of Washington Pub. часть VII (1908).
90. M. Czerny, Zeits. f. Physik **53**, 1 (1929).
91. M. Czerny a. P. Mollet, Zeits. f. Physik **108**, 85 (1937).
92. E. S. Johanson, Ann. d. Physik **33**, 517 (1910).
93. F. S. Brackett a. E. D. McAlister, Rev. Sci. Inst. **1**, 181 (1930).
94. C. H. Gartwright, Rev. Sci. Inst. **1**, 592 (1930).
95. F. A. Firestone, Rev. Sci. Inst. **1**, 630 (1930).
96. J. Strong, Rev. Sci. Inst. **3**, 65 (1932).
97. C. H. Cartwright, Zeits. f. Physik **92**, 153 (1934).
98. A. H. Pfund, Rev. Sci. Inst. **1**, 397 (1930).
99. L. Harris, Phys. Rev. **45**, 635 (1934).
100. L. Harris a. E. A. Johnson, Rev. Sci. Inst. **4**, 454 (1933); ibid. **5**, 153 (1934).
101. L. Harris a. A. C. Scholp, J. Opt. Soc. Am. **30**, 519 (1940).
102. E. Lehrer, Zeits. f. tech. Physik **18**, 169 (1937).
103. C. H. Sehlesman a. F. G. Brockman, J. Opt. Soc. Am. **35**, 755 (1945).
104. I. Amdur a. C. F. Glick, Rev. Sci. Inst. **16**, 117 (1945).
105. F. G. Brockman, J. Opt. Soc. Am. **36**, 32 (1946).

106. C. B. Aiken, W. H. Carter a. F. S. Phillips, *Rev. Sci. Inst.* **17**, 377 (1946).
107. B. H. Billings, E. E. Barr a. W. L. Hyde, *Rev. Sci. Inst.* **18**, 429 (1947).
108. B. H. Billings, W. L. Hyde a. E. E. Barr, *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 123 (1947).
109. J. Ewles, *J. Sci. Inst.* **24**, 57 (1947).
110. L. C. Roess a. E. N. Dacus, *Rev. Sci. Inst.* **16**, 164 (1945).
111. D. F. Hornig a. B. J. O'Keefe, *Rev. Sci. Inst.* **18**, 479 (1947).
112. M. D. Liston, *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 515 (1947).
113. М. Л. Вейнщепов, *ДАН СССР* **46**, 182 (1945).
114. J. A. Becker a. W. H. Brattain, *J. Opt. Soc. Am.* **36**, 354 (1946).
115. D. H. Andrews, R. M. Milton a. W. DeSorbo, *J. Opt. Soc. Am.* **36**, 518 (1946).
116. M. J. E. Golay, *Rev. Sci. Inst.* **18**, 357 (1947).
117. E. E. Bell, R. F. Buhl, A. H. Nielsen a. H. H. Nielsen, *J. Opt. Soc. Am.* **36**, 305 A (1946).
118. R. Clark Jones, *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 879 (1947).
119. W. J. H. Moill a. H. C. Burger, *Phil. Mag.* (6), **50**, 676 (1925).
120. R. B. Barnes a. F. Matossi, *Zeits. f. Physik* **76**, 24 (1932).
121. J. W. Ellis, *J. Opt. Soc. Am.* **11**, 647 (1925).
122. W. Weniger, *Phys. Rev.* **31**, 388 (1910).
123. A. H. Pfund, *Science* **69**, 71 (1929).
124. J. D. Hardy, *Rev. Sci. Inst.* **1**, 429 (1930).
125. F. A. Firestone, *Rev. Sci. Inst.* **3**, 163 (1932).
126. E. Lehrer, *Zeits. f. tech. Physik* **18**, 393 (1937).
127. D. J. Pompeo a. C. J. Penther, *Rev. Sci. Inst.* **13**, 218 (1942).
128. L. C. Roess, *Rev. Sci. Inst.* **16**, 172 (1945).
129. M. D. Liston, C. E. Quinn, W. E. Sargeant and G. G. Scott, *Rev. Sci. Inst.* **17**, 194 (1946).
130. E. F. Daly a. G. B. B. M. Sutherland, *Nature* **157**, 547 (1946).
131. J. King, R. B. Temple a. H. W. Thompson, *Nature* **158**, 196 (1946).
132. J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 295 (1942).
133. H. M. Randall, *Rev. Sci. Inst.* **10**, 195 (1939).
134. L. Gildart a. N. Wright, *Rev. Sci. Inst.* **12**, 204 (1941).
135. D. C. Smith a. E. C. Miller, *J. Opt. Soc. Am.* **34**, 100 (1944).
136. R. A. Oetjen, *J. Opt. Soc. Am.* **36**, 615 (1946).
137. N. D. Coggeshall, *Rev. Sci. Inst.* **17**, 343 (1946).
138. N. Colthup, *Rev. Sci. Inst.* **18**, 64 (1947).
139. N. Colthup a. V. Z. Williams, *Rev. Sci. Inst.* (в печати).
140. E. S. Barr, *Rev. Sci. Inst.* **12**, 390 (1941).
141. R. R. Gordon a. H. Powell, *J. Sci. Inst.* **22**, 12 (1945).
142. W. H. Avery a. C. F. Ellis, *J. Appl. Phys.* **18**, 961 (1947).
143. G. K. T. Conn, E. Lee a. G. B. B. M. Sutherland, *Proc. Roy. Soc. A* **176**, 484 (1940).
144. L. G. Smith, *Rev. Sci. Inst.* **13**, 65 (1942).
145. G. L. Simard a. J. E. Steger, *Rev. Sci. Inst.* **17**, 156 (1946).
146. J. J. McGovern a. R. A. Friedel, *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 660 (1947).
147. J. Strong, *Procedures in Experimental Physics* (Pientice-Hall, Inc., New York, 1938).
148. J. D. Hardy, *Phys. Rev.* **33**, 2162 (1931).
149. B. O'Brien, *J. Opt. Soc. Am.* **36**, 39 (1947).
150. F. Uhrbach, D. Pearlman a. H. Hemmerdinger, *J. Soc. Am.* **36**, 372 (1947).
151. G. R. Fonda, *J. Opt. Soc. Am.* **36**, 382 (1947).
152. R. T. Ellickson a. W. L. Parker, *Phys. Rev.* **70**, 290 (1946).

153. A. L. Smith, R. D. Rosenstein a. R. Ward, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1725 (1947).
154. F. W. Paul, J. Opt. Soc. Am. **36**, 175 (1946).
155. O. E. Berga, H. F. Kaiser, J. Appl. Phys. **18**, 343 (1947).
156. R. J. Cashman, J. Opt. Soc. Am. **36**, 356 (A) (1946).
157. A. von Hippel, F. G. Chesley, H. S. Denmarck, P. B. Ulin a. E. S. Rittner, J. Chem. Phys. **14**, 355 (1946).
158. J. Starkiewicz, L. Sosnowski a. V. Simpson, Nature **158**, 28 (1946).
159. A. von Hippel and E. S. Rittner, J. Chem. Phys. **14**, 370 (1946).
160. G. L. Oxley, J. Opt. Soc. Am. **36**, 356 (1946).
161. G. B. B. M. Sutherland, D. E. Blackwell a. P. B. Fellgett, Nature **158**, 873 (1916).
162. C. G. Fink a. J. S. Mackay, U. S. Patent No. 2406139.
163. N. Wright a. H. M. Randall, Phys. Rev. **44**, 391 (1933).
164. H. M. Randall, D. M. Dennison, N. Ginsburg a. L. R. Weber, Phys. Rev. **52**, 160 (1937).
165. R. B. Barnes, Zeits. f. Physik **75**, 723 (1932).
166. J. Strong, Phys. Rev. **37**, 1565 (1931); **38**, 1818 (1931).
167. H. M. Randall a. F. A. Firestone, Rev. Sci. Inst. **9**, 404 (1938).
168. H. Rubens a. R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **21**, 249 (1911).
169. H. Rubens, Wied. Ann. **69**, 576 (1899).
170. R. M. Badger a. C. H. Cartwright, Phys. Rev. **33**, 692 (1929).
171. R. B. Barnes, Rev. Sci. Inst. **5**, 27 (1934).
172. H. M. Randall, Rev. Sci. Inst. **3**, 196 (1932).
173. H. M. Randall, Rev. Mod. Phys. **10**, 72 (1938).
174. E. F. Nichols a. J. D. Tear, Proc. Nat. Acad. Sci. US **9**, 211 (1923).
175. A. A. Glogolewa a. W. Arkadiew, Nature **113**, 640 (1924).
176. C. E. Cleeton a. N. H. Williams, Phys. Rev. **45**, 234 (1934).
177. B. Bleaney a. R. P. Penrose, Proc. Phys. Soc. London **59**, 418 (1947).
178. T. W. Dakin, W. E. Good a. D. K. Coles, Phys. Rev. **71**, 640 (1947).
179. C. H. Townes, A. N. Holden a. F. R. Merritt, Phys. Rev. **72**, 513 (1947).
180. W. E. Good, Phys. Rev. **70**, 213 (1946).
181. B. P. Dailey, R. I. Kyhl, M. W. P. Strandberg, J. H. Van-Vleck a. E. B. Wilson, Jr., Phys. Rev. **70**, 984 (1946).
182. W. Gordy a. M. Kessler, Phys. Rev. **71**, 690 (1947).
183. W. Gordy a. M. Kessler, Phys. Rev. **71**, 690 (1947).
184. D. K. Coles a. W. E. Good, Phys. Rev. **70**, 979 (1947).
185. W. D. Hersberger, Phys. Rev. **69**, 695 (A) (1946).
186. G. C. Southworth, Bell Sys. Tech. J. **15**, 284 (1936).
187. W. L. Barrow, Proc. I. R. E. **26**, 1520 (1938).
188. J. C. Slater, Microwave Transmission, New York, 1942; Слэтер, Передача ультракоротких радиоволн, Гостехиздат, 1946.
189. W. D. Hersberger, J. Appl. Phys. **17**, 495 (1946).
190. G. E. Becker a. S. H. Autler, Phys. Rev. **70**, 300 (1946).
191. W. E. Lamb, Jr., Phys. Rev. **70**, 308 (1946).
192. R. H. Dicke, R. Beringer, R. L. Kyhl and A. B. Vane, Phys. Rev. **70**, 340 (1946).
193. R. H. Hughes a. E. B. Wilson, Jr., Phys. Rev. **71**, 562 (1947).
194. J. P. Cooley a. J. H. Rohrbaugh, Phys. Rev. **67**, 296 (1945).
195. R. B. Barnes a. L. G. Bonner, Phys. Rev. **49**, 732 (1936).
196. H. Schmick, U. S. Patent 1758088 (1930).
197. A. H. Pfund, Science **90**, 366 (1939); U. S. Patent 2212211 (1940).
198. W. S. Baird, J. Opt. Soc. Am. **35**, 799 A (1945).

199. N. Wright a. L. W. Herscher, J. Opt. Soc. Am. 36, 195 (1946).
 200. F. I. Callisen, Nature 159, 167 (1947).
 201. A. H. Pfund a. W. Fastie, J. Opt. Soc. Am. 37, 762 (1947).
 202. K. F. Luft, Zeits. f. tech. Physik 5, 97 (1943).
 203. D. L. Gamble a. C. E. Barnett, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 310 (1937).
 204. C. E. Barnett, J. Phys. Chem. 46, 69 (1942).
 205. J. Strong, J. Opt. Soc. Am. 29, 520 (1939).
 206. J. D. Hardy a. G. F. Soderstrom, Rev. Sci. Inst. 8, 419 (1937).
 207. J. D. Hardy, H. G. Wolff a. H. Goodell, J. Clin. Investigation 19, 649 and 659 (1940).
 208. A. Vasko, Nature 158, 235 (1946).
 209. Electronics 19, 192 (1946).
 210. Electronics 19, 95 (1946).
-