

*Визитка*

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

---

ПОД РЕДАКЦИЕЙ  
Э. В. ШПОЛЬСКОГО

ТОМ  
XXXVII  
ВЫПУСК 2  
ФЕВРАЛЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1949 ЛЕНИНГРАД

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:  
С. И. ВАВИЛОВ, Д. И. БЛОХИНЦЕВ,  
В. И. ВЕКСЛЕР, С. Т. КОНОБЕЕВСКИЙ,  
Э. В. ШПОЛЬСКИЙ — редактор.

---

«Успехи физических наук» — журнал, посвященный обзорам современного состояния наиболее актуальных проблем физики и смежных с нею наук. Предназначается для научных работников, аспирантов, студентов-физиков старших курсов, преподавателей.

Выходит 12 раз в год.

Адрес редакции: Москва, Орликов пер., д. № 3.

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

### СОВРЕМЕННОЕ УЧЕНИЕ О МАГНЕТИЗМЕ

С. В. Вонсовский \*)

#### III. МАГНЕТИЗМ ВЕЩЕСТВА — ФЕРРОМАГНЕТИКИ (окончание)

##### 13. ФЕРРОМАГНЕТИКИ В ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ И ВРЕМЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Магнитные свойства ферромагнетиков существенным образом зависят от времени. Временная зависимость проявляется как при квазистатическом намагничивании (постоянные магнитные поля), так и при намагничивании с конечной скоростью (переменные поля). Этот факт имеет чрезвычайно большое практическое значение, ибо в технике ферромагнитные материалы находят себе широкое применение в переменных полях, а также весьма существенна стабильность магнитных свойств этих материалов во времени. Теоретическое изучение временной зависимости магнитных характеристик имеет и большой принципиальный интерес, потому что оно позволяет глубже раскрыть физический механизм процессов технического намагничивания ферромагнитных материалов.

Условно временные явления в ферромагнетиках можно разбить на (а) явления дисперсии магнитной проницаемости при их намагничивании в переменных полях различной частоты и (б) явления магнитного последствия и старения, связанные с самой магнитной и кристаллической структурой ферромагнетиков.

##### а) Дисперсия магнитной проницаемости

Как мы видели, существование необратимых процессов намагничивания в ферромагнетиках вызывает отставание изменений намагниченности от изменений магнитного поля (магнитный гистерезис) даже если эти изменения бесконечно медленные (квазистатические). С увеличением скорости изменений (периодических и аperiodических) поля, между намагниченностью  $I$  и магнитным полем  $H$  возрастает

\*) Окончание. См. УФН 35, 556 (1948); 36, 30 (1949); 37, 1, (1949).

сдвиг фаз, и запаздывание  $I$  обусловливается не только одним «статическим» гистерезисом, но также и конечностью скорости изменения  $H$ . Это добавочное возрастание запаздывания принято называть магнитной вязкостью. В случае очень слабых полей (область применимости формул Релея) при их квазистатическом, медленном изменении ферромагнитную среду можно феноменологически описывать с помощью обычной электродинамики с постоянными проницаемостями  $\mu$  и  $\epsilon$ . Однако с увеличением скорости изменения  $H$  такое описание делается слишком грубым, и поэтому обычная система уравнений электромагнитного поля требует обобщений, которые бы включали в себя и явление магнитной вязкости.

Обобщение теории электромагнитного поля для случая вязких ферромагнитных сред было дано В. К. Аркадьевым \*)<sup>203,204</sup>. В основу своей теории Аркадьев кладёт обобщённый закон электромагнитной индукции, который в дифференциальной форме имеет вид (для синусоидально изменяющихся величин):

$$-\operatorname{rot} \mathbf{E} = \rho \mathbf{H} + \frac{\mu}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (13.1)$$

где  $\rho$  — так называемая магнитная проводимость, характеризующая влияние магнитной вязкости на э. д. с. индукции в ферромагнетике. Если векторы  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  выразить в комплексной форме

$$\mathbf{E}^* = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t + \delta_1)} \quad \text{и} \quad \mathbf{H}^* = \mathbf{H}_0 e^{i(\omega t + \delta_2)},$$

то

$$\mathbf{H}^* = -\frac{i}{\omega} \frac{\partial \mathbf{H}^*}{\partial t} = -i \frac{T}{2\pi} \frac{\partial \mathbf{H}^*}{\partial t}, \quad (13.2)$$

где  $\omega$  — циклическая частота, а  $T = \frac{2\pi}{\omega}$  — период электромагнитных колебаний. Подстановка (13.2) в (13.1) даёт

$$-\operatorname{rot} \mathbf{E}^* = \frac{\mu - 2i\epsilon T}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{H}^*}{\partial t}. \quad (13.3)$$

Введём сокращения

$$2\rho T = \rho', \quad (13.4)$$

$$\mu - i\rho' = \mu'. \quad (13.5)$$

\*) Многочисленные работы В. К. Аркадьева и его обширной школы русских физиков-магнитологов, ведущиеся на протяжении последних 35 лет (с 1913 г.), нашли широкое признание в Советском Союзе и за границей. Большинство работ В. К. Аркадьева и его школы, вышедших до 1946 г., использованы В. К. Аркадьевым в его известной двухтомной монографии «Электромагнитные процессы в металлах»<sup>213</sup>. Более поздние работы напечатаны в специальных сборниках «Проблемы электротехнического металла», изд. ОН АН СССР (1938); «Практические проблемы электромагнетизма» (1939) и «Проблемы ферромагнетизма и магнетодинамики», изд. АН СССР (1946), а также в периодической физической литературе.

Величина  $\mu'$  носит название комплексной проницаемости. В случае, если  $\mu$  и  $\rho'$  не зависят от времени, (13.3) можно записать в виде

$$-\operatorname{rot} \mathbf{E}^* = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial (\mu' \mathbf{H}^*)}{\partial t} \quad (13.6)$$

и определить комплексную магнитную индукцию

$$\mathbf{B}^* = \mu' \mathbf{H}^*, \quad (13.7)$$

где

$$\mathbf{B}^* = \mathbf{B}_0 e^{i(\omega t + \delta_0)}. \quad (13.8)$$

Из сравнения (13.5), (13.7) и (13.8) находим выражения для сдвига фаз между полем и индукцией и связь между амплитудами индукции и поля

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg}(\delta_3 - \delta_2) &= \frac{\rho'}{\mu'}, \\ \mathbf{B}_0 &= \sqrt{\mu^2 + \rho'^2} \mathbf{H}_0. \end{aligned} \right\} \quad (13.9)$$

Согласно Аркадьеву<sup>203</sup>, величина  $\mu$  носит название консервативной (упругой) проницаемости; она определяет собой запас «обратимой» магнитной энергии в ферромагнетике

$$\mu \frac{H^2}{8\pi}, \quad (13.10)$$

которая возвращается при его размагничивании; величина  $\rho'$  именуется консумптивной (вязкой) проницаемостью, определяющей величину необратимых потерь на гистерезис:

$$\rho' \frac{H_0^2}{4}; \quad (13.11)$$

наконец, величину

$$r_m = \frac{B_0}{H_0} = \sqrt{\mu^2 + \rho'^2} \quad (13.12)$$

называют полной или амплитудной проницаемостью<sup>\*</sup>). Дальнейшее уточнение теории было произведено Аркадьевым<sup>203</sup>, Беккером<sup>205</sup>, Хинце и др., которые учли зависимость проницаемостей  $\mu$ ,  $\rho'$  от напряжённости магнитного поля. Например, в случае слабых изменений поля можно ввести, согласно Релею (см. § 12):

$$\mu = \mu_a + \varepsilon H \quad \text{и} \quad \rho' = bH. \quad (13.13)$$

Следует заметить, что определение зависимости  $\mu$  и  $\rho'$  от поля и частоты требует построения микроскопической теории, учитывающей внутреннюю структуру ферромагнетика.

<sup>\*</sup>) Подробное изложение теории магнитной проницаемости см. в монографии В. К. Аркадьева<sup>203</sup> (том II, § 42).

Опыт показывает, что проницаемость ферромагнетиков падает с увеличением частоты переменного магнитного поля. В области частот видимого и инфракрасного света ( $\lambda \sim 30 \mu$  и  $\nu \sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ), как показали Гаген и Рубенс<sup>206</sup>, ферромагнетики теряют свои характерные магнитные свойства и, в частности, их восприимчивость оказывается при этих частотах такой же, как и у обычных металлов, т. е.  $\mu \sim 1$ . Из опыта также известно, что в области низких частот (до  $\nu \sim 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ) проницаемость ферромагнетиков меняется сравнительно мало. Таким образом, в интервале частот от  $10^8 \text{ сек}^{-1}$  до  $10^{13} \text{ сек}^{-1}$  имеет место основной спад проницаемости. На неизбежность существования такого спада впервые указал Аркадьев<sup>207,203</sup>. Эксперименты Аркадьева и его со-

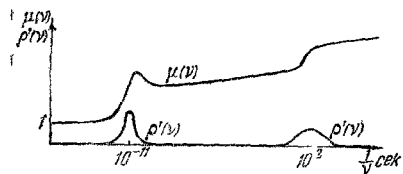


Рис. 62. Общая схема магнитного спектра ферромагнетика (границы распределения полос магнитной дисперсии). (По Аркадьеву.)

трудников (Велецкой<sup>208</sup>, Волковой<sup>210</sup>, Гойтанникова<sup>209</sup>, Малова<sup>211</sup> и других; подробную библиографию см.<sup>203</sup> и <sup>212</sup>), а также и зарубежных физиков (Хермана, Гольд-

шмидта, Крейльсхеймера, Стритта и Кноля и др.<sup>213</sup>) по измерению магнитной проницаемости большого числа ферромагнитных материалов в широком интервале частот внешнего поля полностью подтвердили теоретические предположения Аркадьева о дисперсии магнитной проницаемости. На рис. 62 приведена общая схематическая картина магнитного спектра ферромагнетиков (по Аркадьеву<sup>212</sup>). Из этой схемы видно, что со стороны длинных волн имеются «ступеньки» на кривой  $\mu(\nu)$  и соответствующие им размытые максимумы на кривой  $\rho'(\nu)$ , отвечающие полосам абсорбции. Согласно Аркадьеву причиной этой абсорбции могут являться вихревые токи и магнитная вязкость. Со стороны коротких волн наблюдается магнитный резонанс, аномальная дисперсия на кривой  $\mu(\nu)$  и резкий максимум на кривой  $\rho'(\nu)$ . Аркадьев на основе развитой им общей теории электромагнитного поля в вязких ферромагнитных средах дал полное феноменологическое описание для наблюдаемых на опыте магнитных спектров<sup>212</sup>.

На основе этой же электродинамики Аркадьева, Введенский<sup>214</sup>, исходя из учёта одного скин-эффекта (без учёта магнитной вязкости) дал решение задачи о намагничивании ферромагнитного цилиндра в периодическом и аperiodическом магнитном поле. Исследования Введенского были дополнены Тихоновым<sup>215</sup>, который учёл влияние магнитной вязкости. Дивильковский и Филиппов<sup>216</sup> произвели расчёт скин-эффекта для случая ферромагнитного шара и дали новый метод определения проницаемости в переменных полях с помощью измерения нагревания ферромагнитного шарика под действием токов Фуко (и отчасти гистерезиса), возникающих при помещении шарика в переменное поле. Рытов<sup>217</sup> разработал новый способ приближё-

ного расчёта скин-эффекта по методу малых возмущений. Маш и Енушков<sup>218</sup> использовали метод Дивильковского для измерений проницаемости железа в переменных полях с длиной волны от  $\lambda = 4 \text{ м}$  до  $\lambda = 20 \text{ м}$  и обнаружили монотонный рост  $\mu$  с увеличением  $\lambda$ . Сноек<sup>219</sup> учёл влияние размагничивающего действия поверхности ферромагнитного образца на вихревые токи в нём, возникающие при намагничивании.

Аркадьев<sup>203,212</sup>, ещё в 1918 г., первый указал на то, что причиной дисперсии магнитной проницаемости могут являться «микроскопические» вихревые токи, вызванные перемагничиванием областей самопроизвольной намагниченности. Позже<sup>219</sup> им была дана качественная разработка этой идеи.

Ландау и Лифшиц<sup>113</sup> (1935 г.) впервые произвели теоретический расчёт дисперсии магнитной проницаемости на основе современных детальных представлений о механизме процессов технического намагничивания. Ими был рассмотрен простейший случай идеального кристалла (лишённого гистерезиса) с одной осью легчайшего намагничивания. При этом для комплексной проницаемости при намагничивании вдоль лёгкой оси было получено выражение

$$\mu_{\parallel}' = 1 - i \frac{4\pi\mu_0 I_s^2}{\omega \varepsilon \delta d}, \quad (13.14)$$

где  $\mu_0 = \frac{e}{mc}$ ,  $\delta$  — толщина граничного слоя между областями самопроизвольной намагниченности,  $d$  — средний линейный размер образца,  $\varepsilon$  — коэффициент размерности намагниченности  $\sim 10^{-3} I_s$ , определяющий величину слабых «магнитных» сил в кристалле,  $\omega = 2\pi\nu$  — круговая частота поля. При данной ориентации намагничивающего поля резонанса нет, и мы имеем дело с чистым затуханием ( $\mu = 1$  и  $\rho' \sim \frac{1}{\nu}$ ). При  $\nu \rightarrow 0$   $\rho' \rightarrow \infty$ ; это безграничное возрастание вязкой проницаемости объясняется тем, что при выводе (13.14) не принято во внимание явление магнитного гистерезиса и действие вихревых токов.

При направлении поля, перпендикулярном к оси легчайшего намагничивания, теория Ландау и Лифшица даёт

$$\mu_{\perp}' = 1 + 4\pi \frac{\omega_0^2 + i\omega\gamma}{\beta(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma)}, \quad (13.15)$$

где  $\omega_0 = \mu_0 \frac{k}{I_s}$  ( $k$  — константа магнитной анизотропии) — «собственная частота» смещающихся границ между ферромагнитными областями,  $\gamma = \frac{\mu_0 k}{I_s^2} \varepsilon$  — декремент затухания этих смещений. Порядок величины собственной частоты  $\omega_0 \sim 1,5 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$  и  $\lambda_0 \sim 12,6 \text{ см}$  (если принять, что константа магнитной анизотропии  $k \sim 5 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$ ,  $I_s \sim 10^3$

и  $\mu_0 = \frac{e}{mc} \sim 5 \cdot 10^7$ ; вблизи такой частоты наблюдается аномальная дисперсия (резонанс) на кривой  $\mu'(\omega)$ , как это показал Аркадьев<sup>212</sup>. При малых частотах ( $\omega \ll \omega_0$ ) формула (13.15) в пределе даёт статическую проницаемость  $\mu_{\perp} = 1 + \frac{4\pi I_s^2}{k}$  (см. § 12), а при очень больших частотах ( $\omega_0 \ll \omega$ )  $\mu_{\perp} \rightarrow 1$ .

Беккер<sup>220</sup>, используя идею Аркадьева, произвел расчёт зависимости проницаемости от частоты по такой же схеме, как и у Ландау и Лифшица, но для более простой модели (без детального учёта распределения  $I_s$  в граничном слое). Однако Беккер учитывает в своём расчёте неоднородности в материале (конечность  $\mu_{\parallel}(\omega=0)$ ) и необратимые смещения границ. Этот учёт приводит к тому, что в выражении для  $\mu'_{\parallel}$  появляется собственная частота

$$\omega_{0\parallel} \approx \frac{c^2}{\sigma \kappa_a d^2} \quad (13.16)$$

( $\sigma$  — удельная электропроводность,  $d$  — линейные размеры ферромагнитных областей,  $c$  — скорость света,  $\kappa_a$  — статическая начальная восприимчивость, которая у Ландау и Лифшица принималась равной  $\infty$ ). Эта частота  $\omega_{0\parallel}$  определяет собой начало заметного спада проницаемости с частотой. Оценка (13.16) даёт для  $\omega_{0\parallel}$  величину  $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$  ( $\lambda_{0\parallel} \sim 15 \text{ см}$ ), т. е. такого же порядка как и для  $\omega_0$  в (13.15).  $\omega_0$  из (13.15) и  $\omega_{0\parallel}$  зависят от размеров областей самопроизвольной намагниченности ( $d$ ), а следовательно, в силу (12.14), могут зависеть и от размеров образцов.

Беккер определил также вторую критическую частоту  $\omega'_{0\parallel}$ , которая связана с (13.16) соотношением

$$\omega'_{0\parallel} \sim 0,01 \omega_{0\parallel}.$$

Эта вторая частота  $\omega'_{0\parallel}$  обусловлена необратимыми смещениями и указывает ту частоту, с которой начинается интенсивное «исключение» необратимых процессов смещений. Таким образом, надо ожидать, что необратимые процессы начинают затухать при более низких частотах. Этот вывод теории находится в хорошем согласии с опытом<sup>213</sup>.

Поливанов<sup>221</sup> отчётливо показал, что наблюдаемые изменения величины магнитной проницаемости не всегда являются истинными характеристиками вещества. Макроскопическая неоднородность намагниченности или магнитная вязкость могут привести к кажущейся зависимости  $\mu(\omega)$ . Истинная зависимость  $\mu(\omega)$  может быть вызвана лишь существованием областей самопроизвольной намагниченности. Поливанов подробно исследовал простую модель ферромагнетика с плоскопараллельными областями и получил кривые  $\mu(\omega)$  и  $\rho'(\omega)$ , которые качественно полностью согласуются с опытными данными. Следует отметить, что Поливанов также указал на то, что при



расчёте  $\mu(\omega)$  надо принимать во внимание не только «микроскопические» вихревые токи (которые учитывал Беккер), но и обычные макроскопические. Аналогичные расчёты были проведены также Киттелем<sup>222</sup>, который отметил, что на дисперсию проницаемости, кроме вихревых токов, оказывает существенное влияние форма образцов (размагничивающей фактор) и энергия магнитной анизотропии. Точно так же на вид кривых  $\mu(\omega)$  оказывает существенное влияние и форма ферромагнитных областей (Поливанов, Киттель, Стритт и Кноль).

В заключение здесь надо ещё раз указать, что магнитная спектроскопия, открытая Аркадьевым, приобрела сейчас новое актуальное значение в связи с развитием исследований ядерного магнетизма (см. § 2).

### б) Магнитная вязкость

Ещё в 1881 г. Юинг<sup>223</sup> обнаружил явление магнитного последствия или магнитной вязкости, которое затем было подробно изучено Релеем<sup>224</sup>. На первый взгляд казалось, что причиной магнитного последствия являются вихревые токи. Действительно, начальная стадия временного спада намагниченности, как это показали тщательные исследования Введенского<sup>225</sup>, в основном определяется вихревыми токами (например, в толстых проволоках). Телесни<sup>226</sup> исследовал явление магнитного последствия на участках кривой намагничивания, соответствующих максимальной проницаемости. При этом им была разработана оригинальная методика измерений, которая гарантировала возможность наблюдения изменений намагниченности в течение очень коротких промежутков времени ( $\sim 10^{-6}$  сек.). Миткевич<sup>226</sup> в ряде работ произвела подробное исследование магнитного последствия. Она показала, что эффекты последствия нельзя целиком объяснить одним задерживающим действием вихревых токов. Наряду с этим играет существенную роль магнитная вязкость, природа которой связана с процессами технического намагничивания.

Рихтер<sup>228</sup> обнаружил очень резкую зависимость магнитного последствия от температуры. Исследуя временные свойства мягкого магнитного материала (карбонильное железо), он обнаружил, что при температуре  $-12^\circ\text{C}$  спад намагниченности продолжается в течение десятка минут, а при  $+100^\circ\text{C}$  весь эффект магнитного последствия завершается за  $10^{-2}$  секунды.

Резкая температурная зависимость магнитной вязкости с такими же временами релаксации, как и для механического последствия в том же материале, позволяет высказать предположение, что эти оба явления тесно связаны между собой. При намагничивании ферромагнетика в области слабых полей (где и наблюдается магнитная вязкость) мы имеем дело в основном с процессами смещения границ между областями самопроизвольной намагниченности. При смещении границ в силу явления магнитострикции возникают внутренние напря-

жения. Их равновесное распределение устанавливается не сразу, а, в силу механического последействия, с конечной скоростью. В более пластичных материалах, с большим временем релаксации механического последействия, следует ожидать и более развитого явления магнитного последействия. При этом на изменение условий равновесия границ между ферромагнитными областями могут оказывать влияние такие процессы, как диффузия примесей, распад твердых растворов, явление упорядочения атомов в кристаллической решётке сплавов и т. п.

Явление магнитного последействия может приводить не только к изменению величины намагниченности «вязкого» ферромагнетика со временем, но и к изменению характера процессов намагничивания. Наиболее ярко это проявляется в так называемом явлении спада магнитной проницаемости.

Сноек<sup>229</sup> развил феноменологическую теорию временного спада проницаемости (в которой он постулирует существование времени релаксации, не связывая его с магнитными и механическими параметрами кристалла), основываясь на предположении о связи этого явления с упругим последействием. После размагничивания границы между ферромагнитными областями попадают в какие-то «свежие» места кристаллической решётки металла. Из-за неоднородности намагниченности в этих граничных слоях возникают заметные градиенты магнитострикционных напряжений. Как показал Горский<sup>230</sup>, в такие места кристалла с большими градиентами напряжений должна идти заметная диффузия примесей в кристалле. Эта диффузия вызывает перестройку внутренних напряжений и можно ожидать, что граница между ферромагнитными областями «продавит» себе со временем более глубокую «потенциальную яму». Для смещения границы из этой «ямы» требуются большие поля, что и приводит к уменьшению проницаемости со временем.

Янус и Дрожжина<sup>231</sup> исследовали временной спад проницаемости в технически важном материале — кремнистом железе. Они обнаружили, что рафинирующая термообработка этого материала не ослабила временного спада проницаемости, в противоположность теории и опытам Сноека<sup>230</sup> с карбонильным железом, где аналогичная обработка (отжиг в водороде и затем в вакууме) полностью уничтожила временной спад. Кроме того, кривые, полученные в опытах Януса и Дрожжиной, не всегда совпадают с теоретическими кривыми Сноека. Это указывает, что существующая теория временного спада проницаемости требует дальнейшего уточнения.

Сильный эффект временного спада проницаемости наблюдается в магнетите. Этот случай, как показали опыты Януса, Шура, Дрожжиной и Вьюхиной<sup>232</sup>, в общем охватывается теорией Сноека.

Завойский<sup>234</sup> обнаружил в ферромагнетиках явление, аналогичное магнитному резонансу в парамагнитных телах. В его опытах ферромагнитные образцы из различных материалов (никель, железо-кремнистые сплавы, железо-никель-алюминиевый сплав) помещались в по-

стоянное намагничивающее поле  $H$ , на которое накладывалось в перпендикулярном направлении слабое осциллирующее магнитное поле с частотой  $\nu$ , соответствующей интервалу сантиметровых волн. Задавая частоту  $\nu$  и изменяя величину поля  $H$ , Завойский обнаружил характерную картину резонанса. При этом автор считает, что в этом эффекте принимают участие лишь спины, не участвующие в самопроизвольной намагниченности, например, те, которые образуют промежуточные слои между ферромагнитными областями. Нам кажется более правдоподобным, что в этом явлении резонанса, открытом Завойским, принимают участие спины, которые не участвуют в самопроизвольной намагниченности из-за её уменьшения с температурой. Поэтому было бы весьма желательно продолжить эти опыты, сняв температурную зависимость кривых резонанса \*).

Недавно Сноек<sup>323</sup> обнаружил дисперсию проницаемости и поглощения в магнитных ферритах (общая химическая формула  $MFe_2O_4$ , где  $M$  — металл в виде двухвалентного иона), которую он объясняет по теории Ландау и Лившица<sup>113</sup>, как особый тип резонанса при процессах намагничивания в виде чистого вращения. При этом им получена формула для величины критической частоты  $\omega_0$

$$\omega_0 = \frac{3}{2} \frac{g I_s}{\chi_a},$$

где  $\chi_a$  — начальная статическая восприимчивость, а

$$g = \frac{e}{mc} = 1,76 \cdot 10^6 \text{ CGSE.}$$

#### § 14. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Ферромагнитные материалы играют в современной технике необычайно важную роль. Они составляют существенный элемент в конструкциях множества машин и аппаратов, используемых в промышленности, транспорте и домашнем быту. Если бы не было магнитных материалов, то было бы исключено современное широчайшее развитие электротехники, радио, измерительных приборов и т. п. Ежегодно во всём мире производится несколько миллионов тонн электротехнической стали и других магнитных материалов. Наибольшего развития производство магнитных материалов достигло за последние 20 — 30 лет. Над проблемами производства качественного магнитного металла работают металлурги, металловеды и физики во всём мире. В результате интенсивной работы учёных и инженеров-практиков достигнуты большие успехи в создании новых высококачественных магнитных материалов. В Советском Союзе крупнейшими специалистами по разработке проблем и производству магнитных

\*) На принципиальную возможность такого эффекта уже указывал Аркадьев<sup>203, 212</sup>.

ных материалов являются А. С. Займовский, Б. Г. Лившиц, В. С. Меськин, Д. И. Габриэлян, А. Л. Гольдман, которые стоят во главе больших школ, интенсивно работающих над этими вопросами и достигших больших практических успехов в создании отечественной высококачественной промышленности, производящей магнитные материалы. Крупнейшими специалистами по магнитным материалам за границей являются Иенсен, Бозорт, Госс (Америка), Брейлсфорд (Англия), Сноек (Голландия), Мишима (Япония) и др.

Современное состояние технологии изготовления магнитных материалов, их физические и эксплуатационные свойства изложены в ряде монографий и специальных обзорных статей, к которым мы и отсылаем читателей<sup>235</sup>. Здесь же будет дано краткое описание физических свойств наиболее типичных магнитных материалов.

В зависимости от их свойств и условий работы магнитные материалы можно разбить на две большие группы: а) мягкие магнитные материалы и б) жёсткие магнитные материалы.

#### а) Мягкие магнитные материалы

Магнитно-мягкие материалы используются в тех случаях, когда требуется высокая магнитная проницаемость, малая коэрцитивная сила и незначительные потери при перемагничивании (на гистерезис и вихревые токи). В настоящее время известно очень много различных сортов мягких материалов. Типичными представителями этого класса являются чистое железо, железо-кремнистые сплавы (трансформаторное и динамное железо) и железо-никелевые сплавы (пермаллой). Железо употребляется во всех случаях, когда требуется высокое насыщение ( $4\pi I_s \sim 21\,500$  гаусс). Однако этот материал обладает относительно небольшим электросопротивлением ( $\rho \sim 10^{-5}$  ом/см) и поэтому большими потерями на вихревые токи.

Железо-кремнистые сплавы являются наиболее дешёвым и распространённым материалом для электрических машин (моторов и генераторов) и трансформаторов. Примесь кремния (до 4% — 5%) заметно повышает электросопротивление (по сравнению с чистым железом в 6 раз:  $\rho \sim 6 \cdot 10^{-5}$  ом/см) и одновременно нейтрализует вредное действие других нежелательных примесей (вроде углерода и т. п.); насыщение этих сплавов уменьшается по сравнению с железом не больше чем на 10% ( $4\pi I_s \sim 19\,000$  гаусс).

Железо-никелевые сплавы обладают исключительно хорошими магнитными свойствами в области слабых полей. В лучших сплавах этой системы начальная проницаемость достигает десятков тысяч единиц (сплав 1040, муметалл, сендаст) и даже сотен тысяч (супермаллой) против нескольких сотен единиц у железо-кремнистых сплавов. Максимальная проницаемость этих сплавов также наибольшая и достигает сотен тысяч единиц (сплав 1040, 78% пермаллой, сендаст), а в рекордном случае почти миллиона (супермаллой  $\mu_{\max} \sim 800\,000$ ).

Однако эти сплавы имеют более низкое значение намагниченности насыщения ( $4\pi I_s \sim 10\,000$  гаусс), чем, например, чистое железо или железо-кремнистые сплавы. Следует отметить, что материалами с наивысшим значением намагниченности насыщения являются железо-ко-

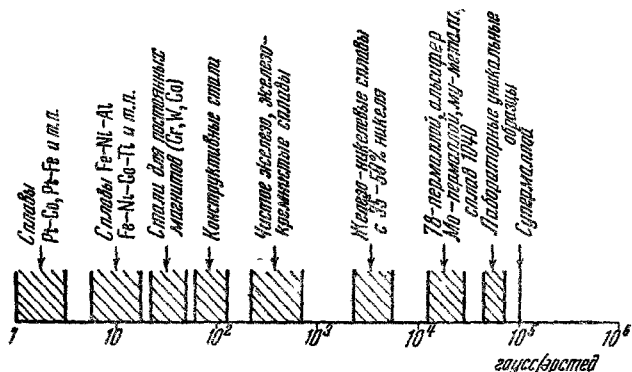


Рис. 63. Начальная проницаемость ферромагнитных сплавов. (По Займовскому.)

бальтовые сплавы (перминдюры). Так, например, насыщение ( $4\pi I_s$ ) у сплава с 50% Со достигает 24 500 гаусс, т. е. на  $\sim 15\%$  больше, чем у чистого железа. Причина такого роста  $I_s$  в этих сплавах пока остаётся не выясненной.

На рис. 63 дана схематическая диаграмма величин начальной проницаемости различных технических магнитных сплавов<sup>235</sup> в. В табл. VIII приведены данные по важнейшим магнитным характеристикам мягких материалов, употребляемых на практике.

Магнитные свойства мягких материалов зависят от их химического состава, структурного состояния, тепловой и механической обработки. В качестве примера на рис. 64 приведена зависимость потерь  $V_h$  на гистерезис и величины коэрцитивной силы  $H_c$  в железе от количества примеси углерода. На рис. 65 показаны кривые намагничивания железа после различных термических и механических обработок.

Рис. 66 иллюстрирует зависимость коэрцитивной силы железо-кремнистого сплава от величины зерна поликристалла. Вопрос о влиянии величины зерна на магнитные свойства долгое время был пред-

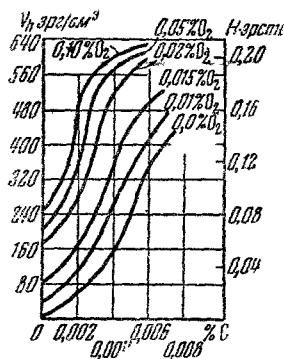


Рис. 64. Зависимость потерь на гистерезис ( $V_h$ ) и коэрцитивной силы ( $H_c$ ) железа от примесей углерода (% C) и кислорода (%  $O_2$ ).

Некоторые свойства типичных мягких магнитных материалов (по данным мировой литературы)

Название материала	Химический состав в весовых %									$\rho_a$ гаусс· эрстед	$\mu_{\max}$ гаусс· эрстед	$H_c$ эрстед	$4\pi I_s$ гаусс.	$\rho_{10^6}$ ом/см	$\theta$ °C	Термическая обработка
	Fe	Ni	Co	Si	Cu	Cr	Mo	Al	V							
Железо . . . . .	99,9	—	—	—	—	—	—	—	—	200	5000	1,0	21 500	10	770	900° C
Кремнистое желе- зо . . . . .	96	—	—	4	—	—	—	—	—	450	8000	0,6	19 700	60	630	800° C
Кремнистое желе- зо . . . . .	96,7	—	—	3,3	—	—	—	—	—	600	10 000	0,2	20 000	50	700	холодн. прокат.
Гайперсил . . . .	96,7	—	—	3,3	—	—	—	—	—	1500	40 000	0,1	20 000	50	700	То же 1200° в H <sub>2</sub>
Альсифер . . . .	85	—	—	9	—	—	—	5	—	30 000	120 000	0,05	10 000	80	500	Отливка
45 пермаллой . .	45	45	—	—	—	—	—	—	—	2500	25 000	0,3	16 000	50	440	1050° C
Гайперник . . . .	50	50	—	—	—	—	—	—	—	4000	80 000	0,05	16 000	35	500	1200° в H <sub>2</sub>
Радиомегалл . .	49	47	—	—	3	—	—	—	—	2500	25 000	0,3	15 600	55	—	1050° C
78 пермаллой . .	21	78	—	—	—	—	—	—	—	8000	100 000	0,05	10 000	16	580	1050° C 600° C
Мо-пермаллой (ВЭИ) . . . . .	16	78,5	—	—	—	—	3,8	—	—	12 000	120 000	0,04	8700	60	420	1000° C в H <sub>2</sub>
Cr-пермаллой . .	17,7	78,5	—	—	—	3,8	—	—	—	12 000	60 000	—	8000	—	—	—
Муметалл (ВЭИ)	17	76	—	—	5	3	—	—	—	15 000	120 000	0,04	7200	60	430	1100° в H <sub>2</sub>
Сплав 1040 . . .	11	72	—	—	14	3	—	—	—	40 000	100 000	0,02	6000	56	290	1100° в H <sub>2</sub>
Супермаллой . .	15	79	—	—	—	5	—	—	—	100 0000	800 000	0,004	8000	60	400	1300° в H <sub>2</sub>
Перминдюр . . .	50	—	50	—	—	—	—	—	—	800	5000	2,0	24 500	7	980	800° C
V-перминдюр . .	49	—	49	—	—	—	—	2	—	800	4500	2,0	24 000	26	980	800° C
Порошкообраз- ный пермаллой	17	81	—	—	—	—	2	—	—	125	130	—	—	10 <sup>6</sup>	480	Прессовка 650° C
Ферриты . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	~ 10 <sup>3</sup>	—	~0,1 0,01	—	10 <sup>4</sup> —10 <sup>13</sup>	—	—

метод дискуссии в исследованиях по магнитным материалам. Окончательная ясность в этом вопросе была внесена работой Меськина и Пельц<sup>236</sup>, которые показали, что улучшение свойств мягких материалов с ростом зерна является следствием уменьшения объёма образца, занятого граничными прослойками между зёрнами, где концентрируются всевозможные примеси и искажения кристаллической решётки сплава, ухудшающие его магнитные свойства. Существенное влияние оказывает отдых и рекристаллизация материала на его магнитные свойства. Исследование этого вопроса и успешное применение результатов исследований в технологии были произведены Меськиным<sup>235а</sup>, Займовским<sup>235, б, в</sup>, Шуром<sup>249</sup> и др.

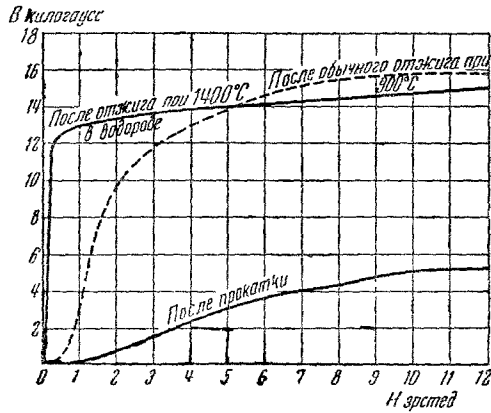


Рис. 65. Сравнение кривых намагничивания железа после различных обработок.

Опыт показывает, что на свойства мягких материалов сильно влияет их кристаллографическая и магнитная текстура. Тщательное исследование (Виллиямс<sup>141</sup>, Кондорский<sup>140</sup>, Шур<sup>201</sup> и др.) магнитных свойств монокристаллов из мягких материалов показало, что

это влияние определяется кристаллографической магнитной анизотропией начального участка кривых намагничивания и коэрцитивной силы, а также неоднородностью в распределении магнитных фаз, вызванной внешними напряжениями или формой образцов (магнитная текстура напряжений и формы). Эти теоретические положения лежат в основе современной технологии изготовления листовой электро-технической стали. Метод получения текстурованной транс-

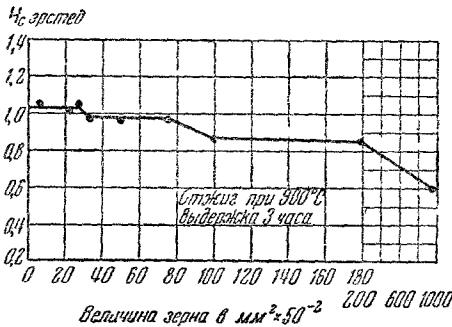


Рис. 66. Влияние величины зерна кремнистого железа на коэрцитивную силу.

форматорной стали чисто эмпирическим путём был разработан Госсом<sup>237</sup>. Научно обоснованная технология этого метода была создана советскими учёными (Гольдман<sup>238</sup>, Якутович<sup>239</sup> и др.), что позволило нашей промышленности изготавливать высоко-

качественный листовый материал с лучшими свойствами<sup>238</sup>, чем у иностранных марок.

В настоящее время известно два практических метода создания в магнитных материалах устойчивой магнитной текстуры: 1) охлаждение образцов во внешнем магнитном поле — термомагнитная обработка и 2) охлаждение образцов при наложении на них односторонних упругих напряжений — термомеханическая обработка.

Первое подробное опытное исследование и теоретическая интерпретация по термомагнитной обработке были сделаны Бозортом и Диллингером<sup>240</sup>. На рис. 67 показана деформация петли гистерезиса

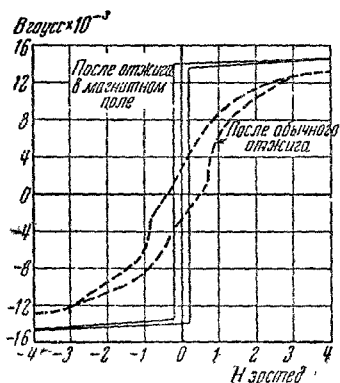


Рис. 67. Влияние охлаждения в магнитном поле на петлю гистерезиса 65-пермаллоя.

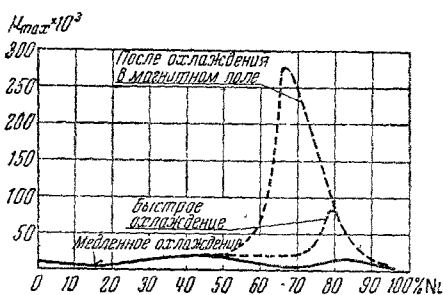


Рис. 68. Максимальная проницаемость железо-никелевых сплавов при различных термообработках.

железо-никелевого сплава (65% Ni) после термомагнитной обработки, а на рис. 68 показаны кривые зависимости максимальной проницаемости от состава сплавов системы железо-никель для различных термообработок.

Согласно теоретической интерпретации Бозорта<sup>240</sup> магнитное охлаждение создаёт в материале сильную магнитную текстуру (путём пластической деформации материала магнитоstrictionными напряжениями в направлениях, задаваемых полем), которая и обуславливает резкое повышение магнитных свойств в направлении, в котором прикладывалось поле при охлаждении.

Работы по дальнейшему физическому изучению механизма термомагнитной обработки мягких материалов принадлежат советским учёным (Шур, Займовский, Янус, Шубина, Вонсовский<sup>245</sup>, см. также<sup>78</sup>, § 85); следует отметить, что с количественной стороны современное состояние теории магнитного охлаждения нельзя считать ещё законченным<sup>78</sup>. Эта «наведённая» текстура тем больше, чем



меньше естественная магнитная анизотропия материала (поэтому в железе, например, этот эффект ничтожно мал) и чем выше точка Кюри (ибо для прохождения пластических деформаций, вызываемых магнитострикцией при включении магнитного поля, требуются высокие температуры).

Термомеханическая обработка, заключающаяся в медленном охлаждении ферромагнетика от температур выше точки Кюри под односторонними напряжениями, была открыта Шуром и Хохловым<sup>244</sup>. Анализ кривых намагничивания и кривых магнитострикции у поликристаллических ферромагнетиков, подвергнутых такой обработке, указывает на появление магнитной анизотропии (текстуры). Механизм этой обработки, по видимому, имеет такую же природу, как и в случае термомагнитной обработки<sup>78</sup>. Следует ожидать, что этот новый метод будет иметь достаточно широкие перспективы технических применений как способ повышения качества магнитных материалов. Причина высоких магнитных свойств железо-никелевых сплавов (при содержании никеля ~ 60 — 80 атомных процентов), а также железо-никеле-алюминиевого сплава, как впервые указал Акулов<sup>241</sup> и затем обосновал Кондорский<sup>199</sup>, заключается в том, что в этих материалах одновременно очень малы и константы магнитной анизотропии  $k$  и константы магнитострикции  $\lambda_s$ . Из теории известно, что чем меньше  $k$  и  $\lambda_s$ , тем выше проницаемость и меньше коэрцитивная сила (см. § 12). Поэтому, при одинаковой чистоте материала, степени совершенства кристаллической решетки, кристаллической и магнитной текстуре, материал с меньшими  $k$  и  $\lambda_s$  будет обладать меньшими значениями  $H_c$  и большими значениями  $\mu_a$  и  $\mu_{\max}$ .

На рис. 69 показана связь между величинами  $\lambda_s$  и  $\mu_a$  и составом для сплавов системы железо-никель, из которой видно, что  $(\mu_a)_{\max}$  соответствует составу с  $\lambda_s \sim 0$ .

Займовский<sup>235 в</sup> и Селицкий<sup>241</sup> произвели тщательное исследование тройного сплава железо-кремний-алюминий и однозначно показали, что состав с наилучшими магнитными свойствами (сплав сендаст или альсифер), открытый Мазумото<sup>248</sup>, обладает минимальными значениями и констант магнитной анизотропии, и магнитострикции.

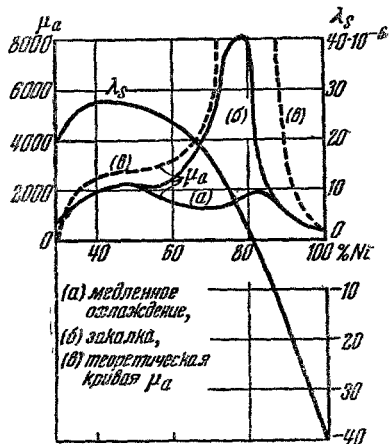
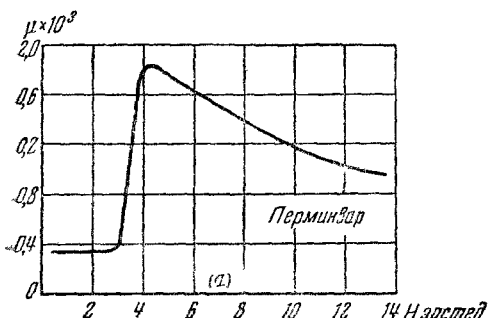


Рис. 69. Связь между величиной магнитострикции ( $\lambda_s$ ) и начальной проницаемостью ( $\mu_a$ ) для сплавов системы железо-никель различных составов.

Эти исследования указывают ясные пути для опытного отыскания новых мягких магнитных материалов с помощью систематического изучения хода магнитострикции и магнитной анизотропии в многокомпонентных ферромагнитных сплавах. Вместе с тем это указывает на



(а) кривая Столетова  $\mu(H)$  для пермаллоя

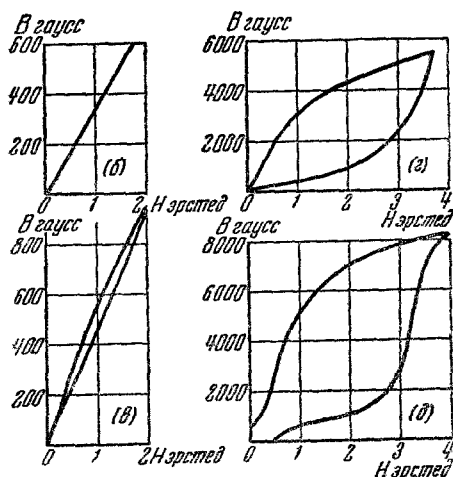


Рис. 70. Кривые проницаемости и петли гистерезиса пермаллоя.

чрезвычайную важность теоретических исследований по расчёту магнитной анизотропии и магнитострикции в мягких магнитных материалах. Следует также упомянуть магнитные материалы с постоянной проницаемостью в начальном интервале полей (до 2—3 эрстед), лишённые гистерезиса при небольших амплитудах намагничивающего поля. Материал такого типа был открыт Эльменом<sup>246</sup> в системе железо-никель-кобальтовых сплавов (30% Fe, 25% Co и 45% Ni) и назван перминваром. На рис. 70, а показана кривая Столетова  $\mu(H)$ , а на рис. 70 (б—д)—петли гистерезиса для перминвара. Из рис. 70, б, в, г видно, что даже при  $B_{\max} \sim 5000$  гаусс петля имеет нулевую остаточную индукцию ( $B_r = 0$ ) и коэрцитивную силу ( $H_c = 0$ ). При больших амплитудах индукции (рис. 70, д)  $B_r$  и  $H_c \neq 0$ . Отсутствие гистерезиса в широком интервале индукций указывает на то, что при намагничивании перминвара в слабых полях доминирующую роль играют обратимые процессы вращения, которые идут интенсивно уже в слабых полях. Этого можно ожидать при небольшой магнитной анизотропии, которая действительно, повидимому, невелика у этого сплава, на что указывает большой эффект термомагнитной обработки в этом материале<sup>240</sup>.

Подобными свойствами обладает другой материал из о перм<sup>235ж</sup> (40—45% Ni, 45—50% Fe и 5—15% Cu). Он обладает постоянной проницаемостью  $\sim 50$  гаусс/эрстед в интервале полей до 100 эрстед.

Эти свойства достигаются после сложной комбинации термических и механических обработок (холодная прокатка, закалка, отпуск и т. п.), в результате которых происходит выпадение меди из твёрдого раствора вдоль некоторых кристаллографических плоскостей. Это вызывает сильные внутренние напряжения и создаёт магнитно-односные мелкодисперсные объёмы ферромагнитной фазы, в которой возможны лишь обратимые процессы вращения.

Материалы с постоянной проницаемостью можно также получить путём их измельчения до небольших изолированных друг от друга частиц, запрессованных в какой-либо изолирующей немагнитной среде. В этом случае постоянство проницаемости является следствием большого внутреннего размагничивающего фактора. Грубая оценка<sup>247, 248</sup> показывает, что проницаемость в таком материале (если запрессованный ферромагнетик обладает высокой проницаемостью вещества) по порядку величины равна  $\sim \frac{3}{a}$ , где  $a$  — доля объёма, приходящаяся на изоляционный материал (например, если  $a \sim 2\%$ , то  $\mu \sim 150$ ). В качестве ферромагнетиков для таких материалов употребляют карбонильное железо, механически размельчённый пермаллой, магнетит (Займовский, Б. Г. Лившиц, Альтгаузен, Садиков, Рабкин и др.). Этот порошкообразный материал с чрезвычайно низкими потерями на вихревые токи с большим успехом употребляется в высокочастотной электротехнике (радиотелефония и т. п.).

Наряду с порошкообразными материалами за последнее время получают широкое применение магнитные материалы из класса ферромагнитных полупроводников. Типичными представителями этих материалов являются ферриты (отсюда даже новый термин ферри-магнетики<sup>250</sup>). Наиболее подробное исследование этих материалов было произведено в годы войны Сноekom<sup>235з</sup> (Голландия). Эти материалы имеют очень низкую электропроводность (их удельное электросопротивление изменяется в интервале от  $10^{-2}$  до  $10^{+7}$  ом/см, против  $10^{-5}$  ом/см, например, у железа). Поэтому потери на вихревые токи практически отсутствуют в них до частот  $\sim 1000$  килоциклов/сек. Типичным ферритом является, например,  $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Этот материал обладает низкой электропроводностью, но одновременно и низкой начальной проницаемостью. Для повышения последней этот материал «разбавляют» немагнитным ферритом  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Этим сильно понижают точку Кюри и перемещают в область комнатных температур максимум на кривой  $\mu_a(T)$ . Последнее и приводит к тому, что начальная проницаемость в таких сложных ферромагнетиках оказывается достаточно высокой ( $\sim 2000$  гаусс/эрстед).

#### б) Магнитно-жёсткие материалы

К этой группе материалов относятся ферромагнитные сплавы, обладающие высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции. В технике эти материалы используются в качестве посто-

янных магнитов — источников постоянного магнитного поля. Любопытный аппарат, где используются постоянные магниты, содержит воздушный зазор, где и создается постоянное магнитное поле. Поэтому «рабочие» магнитные характеристики постоянных магнитов определяются не только магнитными свойствами самого вещества магнита, но и его формой (размагничивающим фактором). Рабочим участком кривой намагничивания постоянного магнита является та часть нисходящей ветви петли гистерезиса, которая носит название размагничивающей кривой и лежит в левом верхнем квадранте плоскости  $(B-H)$  (см. рис. 71, а), между остаточной индукцией  $B_r$  и коэрцитивной силой  $H_c$ .

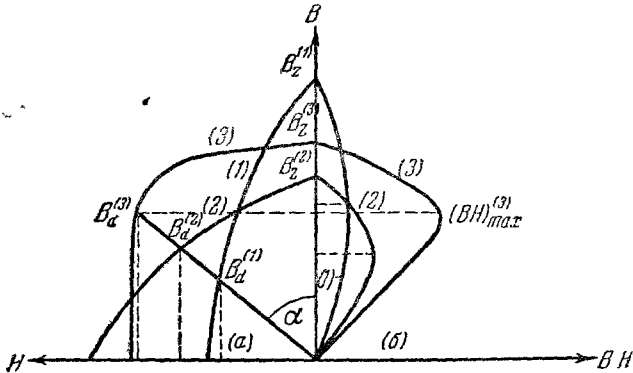


Рис. 71. Кривые «размагничивания» жестких магнитных материалов. а — размагничивающие участки петель гистерезиса, б — кривые магнитной энергии.

Фактическая остаточная индукция (формы)  $B_d$  меньше, чем  $B_r$ , её величина определяется точкой пересечения размагничивающей кривой с прямой сдвига [тангенс угла наклона которой по отношению к оси  $B$  ( $\operatorname{tg} \alpha$  на рис. 71, а) равен размагничивающему фактору  $N$  магнита]. При заданном  $N$ , очевидно, тот материал будет наилучшим, у которого будут не только наибольшие значения  $B_r$  и  $H_c$ , но и форма размагничивающей петли будет наиболее близкой к прямоугольной (кривая 3 рис. 71, а).

Качество материала для постоянного магнита лучше всего характеризуется кривой магнитной энергии  $(\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) = f(B)$ , вычисляемой для различных точек размагничивающей кривой (см. рис. 71, б). Из этих кривых магнитной энергии видно, что наилучшие условия работы будут достигнуты в том случае, если прямая «сдвига» пересечет кривую  $B(H)$  в точке, которая одновременно соответствует  $(\mathbf{B} \cdot \mathbf{H})_{\max}$ .

Жесткие магнитные материалы можно условно разбить на две большие группы: а) стали, закаливаемые на мартенсит,

и б)  $\alpha$ -сплавы (или дисперсионно твердеющие сплавы, или упорядочивающиеся сплавы с переменной структурой).

До 1932 г. мартенситные сплавы были основными магнитными материалами для постоянных магнитов. Наряду с простой углеродистой сталью ( $H_c \sim 60$  эрстед и  $B_r \sim 9000$  гаусс), которая обладает существенным недостатком — заметным магнитным старением, изготавливалось большое число легированных сталей. В качестве легирующих добавок пользовались вольфрамом, хромом, молибденом. Наилучшей по магнитным свойствам легированной сталью является кобальтовая сталь ( $H_c = 250$  эрстед,  $B_r \sim 11\,500$  гаусс), изобретенная в 1917 г. (Хонда). Особенно подробное исследование этих сталей было произведено Минкевичем, Старком и Займовским<sup>251</sup>, а также Эрахтиным<sup>252</sup>. Недостатком кобальтовых сталей является их большая стоимость (из-за дефицитности кобальта).

Новой «эпохой» в производстве жестких магнитных материалов явилось открытие в 1931 г. Мишима<sup>253</sup> нового тройного сплава из системы железо-никель-алюминий. Эти сплавы несравненно дешевле кобальтовой стали и в то же время обладают в 2—3 раза большей магнитной энергией, чем у последней. При составе этих сплавов в пределах: 11—14% Al, 23—28% Ni, остальное — железо, коэрцитивная сила достигает 400—600 эрстед, а остаточная индукция  $\sim 6000$ —7000 гаусс.

Технологическим недостатком этих сплавов является их необычайная механическая твердость и хрупкость. Эти сплавы нельзя ковать и обрабатывать резанием. Единственный способ получения изделий из железо-никель-алюминиевой стали это — литье.

После первой работы Мишима (1931) началось бурное исследование свойств сплавов из системы железо-никель-алюминий, а также более сложных сплавов из этой системы с различными добавками (кобальт, медь и др.). На рис. 72 приведены типичные кривые размагничивания и магнитной энергии высококоэрцитивных сплавов этого типа. В таблице IX приведены основные магнитные данные для ряда жестких магнитных материалов. Окончательная картина диаграммы состояния этих сплавов, намеченная в работе Брейдли и Тейлора, была получена в ряде фундаментальных работ Б. Г. Лив-

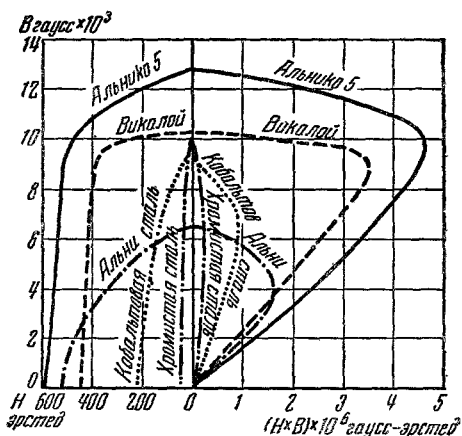


Рис. 72. Типичные кривые размагничивания и магнитной энергии жестких материалов.

Таблица IX

Некоторые свойства типичных жёстких магнитных материалов по данным мировой литературы

Название материала	Химический состав (весовые %)	$H_c$ (эрстед)	$B_r$ (гаусс)	$(B \cdot H)_{\max} \times 10^{-6}$ (гаусс·эрстед)	Примечание
0,65% углеродистая сталь	0,65 C; 0,85 Mn; ост. Fe	42	10 000	0,18	
1,0% углеродистая сталь	1,0 C; 0,50 Mn; ост. Fe	51	9 000	0,20	
Вольфрамовая сталь	6,0 W; 0,7 C; 0,3 Mn; ост. Fe	65	10 500	0,30	
1,0% хромистая сталь	0,9 Cr; 0,60 C; 0,45 Mn; ост. Fe	52	10 000	0,23	
6,0% хромистая сталь	6,0 Cr; 1,1 C; 0,40 Mn; ост. Fe	74	9 500	0,30	
40% кобальтовая сталь	40 Co; 0,7 C; 5 W; 4,25 Cr; ост. Fe	242	10 000	1,03	
Ремаллой	12 Co; 17 Mo (или Cr); ост. Fe	250	10 500	1,40	
Альни (сталь Мицима)	25 Ni; 12 Al; ост. Fe	500	7 000	1,40	
Альнико 5 (алькомакс)	24 Co; 14 Ni; 8 Al; 3 Cu; ост. Fe	650	12 700	5,50	
Кунико II	35 Cu; 24 Ni; 41 Co	450	5 300	0,99	
Кунифе I	60 Cu; 20 Ni; 20 Fe	590	5 700	1,85	
Вектолит	30 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 44 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; 26 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	1 600	0,50	Удельн. эл. сопр. 225·10 <sup>6</sup> ом/см
Новая сталь KS (Альнико XII)	35Co; 18 Ni; 6 Al; 8 Ti; ост. Fe	1000	6 100	1,65	
Магнико	13,5 Ni; 8 Al; 24 Co; 3 Cu; ост. Fe	580	13 300	4,50	Займовский
Викаллой II	13 V; 35 Fe; 52 Co	450	10 000	3,00	

Продолжение табл. IX

Название материала	Химический состав (весовые %)	$H_c$ (эрстед)	$B_r$ (гаусс)	$(B \cdot H)_{\max} \times 10^{-6}$ (гаусс · эрстед)	Примечание
Альнисы	34 Ni; 14 Al; 10 Si; ост. Fe	800	4 200	1,10	Займовский
Сильманал	86,7 Ag; 8,8 Mn; 4,4 Al	590	6 300	0,085	
Платиновые сплавы	77,8 Pt; 22,2 Fe 76,7 Pt; 23,3 Co	1 570 2 700	5 830 4 500	3,07 4,00	

щица<sup>235г</sup>, Меськиным<sup>235а</sup>, Займовским<sup>235б</sup>, Лившицем<sup>235г</sup> и их сотрудниками были проведены широкие исследования по влиянию легирующих добавок на свойства железо-никель-алюминиевых сплавов и разработана научно обоснованная технология их производства.

Комар и Тарасов<sup>198</sup> произвели наиболее тщательное и подробное рентгенографическое исследование этих сплавов и дали убедительное непосредственное доказательство того, что наивысшие магнитные свойства являются следствием так называемой переменной структуры, возникающей в этих сплавах на ранних стадиях процессов упорядочения.

Шур и Шубина<sup>254а</sup> и Шур и Штуркин<sup>254б</sup> произвели наиболее полное исследование кривых намагничивания и кривых магнитострикции ряда высококоэрцитивных сплавов (см. рис. 73А,Б,В,Г). Сопоставление этих магнитных данных с диаграммой состояния (Лившиц) и рентгенографическими данными (Комар) позволяет сделать ряд высказываний о магнитной структуре высококоэрцитивных сплавов. Для полноты картины здесь следует ещё добавить результаты термомагнитной обработки этих сплавов. Как показали впервые Оливер и Шедден<sup>265</sup>, а также Шур<sup>256</sup>, после охлаждения сплавов альнико и альни в постоянном

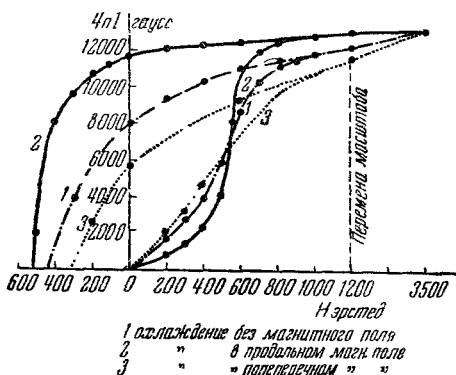


Рис. 73А. Кривые намагничивания и размагничивающие участки нисходящей ветви петли гистерезиса сплава «альнико». (По данным Шура и Шубиной.)

1 охлаждение без магнитного поля  
2 " " в постоянном магн. поле  
3 " " " полепеременном " "

магнитном поле от температур выше точки Кюри, эти сплавы становятся магнитно анизотропными.

Наибольший эффект эта обработка даёт на магнитножестких сплавах с более сложным составом (Fe — Al — Ni — Co — Cu), как

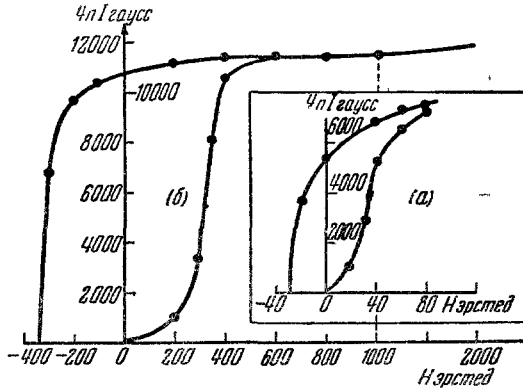


Рис. 73Б. Кривые намагничивания и размагничивающие участки нисходящей ветви петли гистерезиса сплава викаллой. (По данным Шура и Шубиной.)

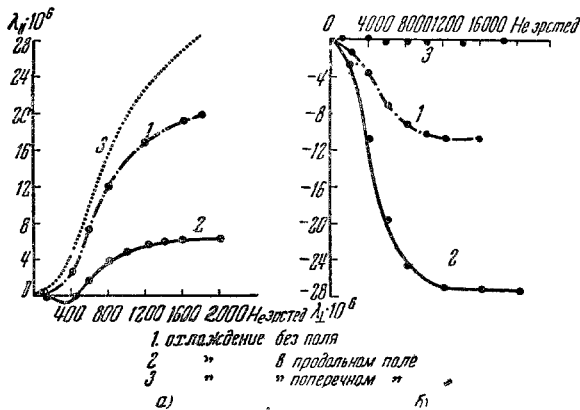


Рис. 73В. Кривые продольной (а) и поперечной (б) магнитострикции сплава «альнико» до и после термомагнитной обработки. (По данным Шура и Штуркина.)

это было показано Кайзером<sup>257</sup>, Джонсом и др.<sup>258</sup> и Займовским<sup>259</sup>. Последний назвал сплав, подвергнутый такой обработке, «магнико». На рис. 74 приведено сравнение кривых размагничивания и магнитной энергии сплава типа «магнико». Из кривых видно, что в этом



лучае получают рекордную величину максимальной магнитной энергии  $(H \cdot V)_{\max} \sim 5 \cdot 10^6$  гаусс·эрстед при намагничивании образцов вдоль направления поля, приложенного при термомагнитной обработке. Кривая намагничивания «магнико» (рис. 73А) и викаллой (рис. 73Б), а также кривые продольной и поперечной магнитострикции (рис. 73В и Г) указывают на ярко выраженную магнитную текстуру в этих материалах после соответствующих обработок. Кроме того, из вида начальной кривой намагничивания есть все основания предполагать, что процесс намагничивания в этих материалах идёт путём вращения векторов самопроизвольной намагниченности<sup>254,78</sup>.

Наряду со сплавами на основе системы железо-никель-алюминий, за последнее время получили распространение сплавы железо-никель-медь и железо-кобальт-ванадий (викаллой) (см., например, рис. 73Б и Г). Эти сплавы имеют более благоприятные пластические свойства, которые позволяют подвергать их механической обработке (прокатка, резание и т. п.).

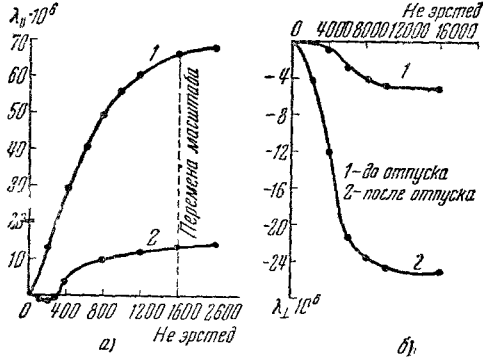


Рис. 73Г. Кривые продольной (а) и поперечной (б) магнитострикции сплава викаллой до и после отпуска (по данным Шура и Штуркина).

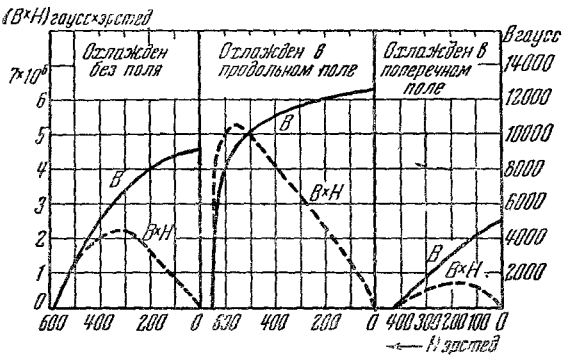


Рис. 74. Влияние термомагнитной обработки на магнитные свойства высококоэрцитивного сплава (альнико).

обработки этот сплав имеет  $B_r \cong 4000$  гаусс,  $H_c \sim 600$  эрстед и  $(B \cdot H)_{\max} \sim 1,3 \cdot 10^6$  гаусс·эрстед; вместе с тем этот материал имеет очень маленькую плотность ( $3,55$  г/см<sup>3</sup>) и высокое электросопротивление. На рис. 75 приведена петля гистерезиса этого материала.

Особыми магнитными свойствами обладает материал, изготавливаемый путём спрессовывания и прокатки в разных пропорциях порошкообразной окиси железа ( $Fe_3O_4$ ) и феррита кобальта  $CoO \cdot Fe_2O_4$ .

После термомагнитной

Весьма большой коэрцитивной силой обладают некоторые сплавы из неферромагнитных компонент (сплав состава  $Ag_5MnAl^{260} H_c \sim \sim 5500$  эрстед), а также сплавы платины с железом и кобальтом (см. табл. IX).

### 15. ВЛИЯНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ НА НЕМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

Существование самопроизвольной намагниченности  $I_s$  в ферромагнетиках, как уже упоминалось (см. § 10), проявляется не только

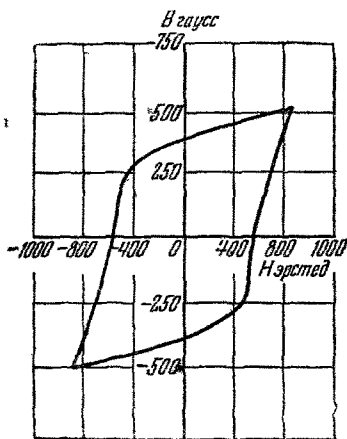


Рис. 75. Петля гистерезиса ферроида кобальта ( $CoOFe_2O_4$ ) +  $(Fe_3O_4)$  (после термомагнитной обработки).

в их своеобразном магнитном поведении, но и вообще все свойства ферромагнетиков, благодаря наличию  $I_s$ , в той или иной степени отличаются от свойств неферромагнитных тел. В частности, выше (§ 10) уже была рассмотрена так называемая ферромагнитная аномалия теплоемкости вблизи температуры ферромагнитного превращения. Существенно отметить, что все эти особенности, характеризующие ферромагнетизм, проявляются независимо от внешнего магнитного состояния ферромагнетика (т. е. они имеют место как в размагниченном, так и в намагниченном состояниях). Наиболее ярко ферромагнитные аномалии проявляются в тепловых, механических (упругих), электрических, гальвано-магнитных и оптических свойствах. На кратком описании некоторых из них мы и остановимся ниже.

#### а) Тепловые свойства

Изменения тепловой энергии, сопровождающие процессы намагничивания и перемагничивания ферромагнетиков, могут быть как обратимые, так и необратимые.

Из общих термодинамических соображений следует, что в ферромагнетике при его адиабатическом намагничивании имеет место обратимое изменение температуры (магнетокалорический эффект). Этот эффект был открыт Вейссом<sup>261</sup>. Изменение свободной энергии при истинном намагничивании равно

$$dF_0 = HdI_s,$$

поэтому плотность энтропии, соответствующая этой части термодинамического потенциала, равна

$$S_0 = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_H = - H \left( \frac{\partial I_s}{\partial T} \right)_H. \quad (15.1)$$

Свободная энергия магнитной анизотропии, согласно (12.5), даёт для энтропии выражение

$$S_{\text{аниз}} = - \left( \frac{\partial F_{\text{аниз}}}{\partial T} \right)_H = - \left( \frac{\partial k}{\partial T} \right)_H \sum \alpha_i^2 \alpha_k^2. \quad (15.2)$$

С другой стороны, изменение энтропии определяется равенством

$$\Delta S = C_{p, H} \frac{\Delta T}{T}. \quad (15.3)$$

Поэтому, выбирая в качестве независимых переменных  $H, p, \alpha_i$ , находим из (15.1) — (15.3) для сильных полей (где  $I \sim I_s$ )

$$\Delta T = - \frac{T}{C_{p, H}} \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_H \Delta H - \frac{T}{C_{p, H}} \left( \frac{\partial k}{\partial T} \right)_H \Delta \sum \alpha_i^2 \alpha_k^2 = \Delta T_w + \Delta T_{\text{аниз}}. \quad (15.4)$$

Вейсс исследовал магнетокалорический эффект при температурах, близких к точке Кюри ( $\Delta T_w$ ). Это исследование впервые дало возможность определить температурную зависимость самопроизвольной намагниченности. Действительно, из (15.4) можно получить зависимость  $\Delta T_w$  от  $I$ , а именно при  $T < \theta_f$

$$\Delta T_w = \frac{\mathfrak{R}}{C_{I, p}} (I^2 - I_s^2), \quad (15.5)$$

где  $I$  — измеряемая результирующая намагниченность, а  $I_s$  — самопроизвольная часть её ( $I > I_s$ ). На рис. 76 приведены опытные кривые  $\Delta T_w (I^2)_{T=\text{const}}$  по данным Поттера<sup>262</sup> для железа. Экстраполяция этих кривых к оси  $I^2$  и даёт значения  $I_s(T)$ .

Величина  $\Delta T_{\text{аниз}}$  была предсказана и обнаружена Акуловым и Киренским<sup>263</sup>. Эти авторы обнаружили изменение температуры монокристалльного диска ферромагнетика при его вращении в сильном постоянном магнитном поле в области низких темпера-

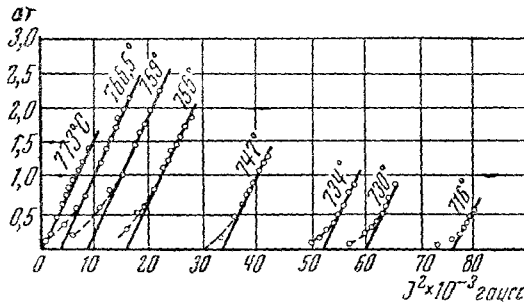


Рис. 76. Определение самопроизвольной намагниченности по измерениям магнетокалорического эффекта:  $\Delta T = f(I^2)$ .

тур (где практически отсутствует истинная намагниченность). На рис. 77 приведены результаты измерений  $\Delta T_{\text{аниз}}$ , произведённых Акуловым и Киренским<sup>263</sup> на монокристалле никеля. Вонсовским<sup>119a</sup> была предсказана возможность наблюдения изменения величины теплоёмкости при различных ориентациях намагниченности насыщения в

ферромагнитных монокристаллах, в силу существования члена типа (15.2) в выражении для энтропии.

Большое количество работ, начиная с Варбурга<sup>264</sup> (1881), посвящено исследованию необратимых изменений тепла  $Q_{irr}$ , вызванных гистерезисом при перемагничивании ферромагнетиков. Величина  $Q_{irr}$  определяется площадью петли гистерезиса

$$Q_{irr} = - \oint H dI. \quad (15.6)$$

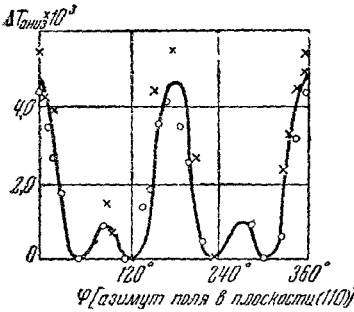


Рис. 77. Кривая магнетокалорического эффекта  $\Delta T_{аниз}$  в монокристалле никеля (магнитное поле лежит в плоскости (110). (По Акулову и Киренскому.)

Опыты позволили разделить наблюдаемый суммарный тепловой эффект на необратимую часть, связанную с необратимыми процессами смещения, и обратимую, — связанную с обратимыми процессами вращения (Акулов и Киренский).

### б) Магнитострикция

Из опыта известно, что кривые намагничивания могут очень резко изменять свою форму, если ферромагнетик подвергнут действию внешних напряжений.

На рис. 78 в качестве примера приведены кривые намагничивания образцов, подвергнутых действию различных односторонних растягивающих или сжимающих нагрузок. В случае пермаллоя (рис. 78а) растяжение приводит к увеличению проницаемости в слабых полях и к более быстрому достижению насыщения.

В никеле (рис. 78б) растяжение производит обратное действие. В железе растяжение увеличивает проницаемость в слабых полях и уменьшает ее в более сильных (рис. 78в). Такая зависимость формы кривых намагничивания ферромагнетиков от внешних напряжений есть следствие явления магнитострикции, т. е. зависимости формы и объема ферромагнетика от его намагниченности. Это явление было открыто уже очень давно Джоулем (1842) и теоретически исследовано Максвеллом и Гельмгольцем. Магнитострикционный эффект можно сразу получить из общих термодинамических соображений.

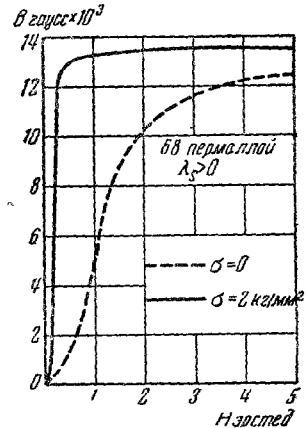


Рис. 78а. Влияние одностороннего упругого растяжения ( $\sigma$ ) на кривую намагничивания 68-пермаллоя (положительная магнитострикция,  $\lambda_s > 0$ ).

В частности, из основного термодинамического уравнения (4.17) следует, что

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{H, S} = -\left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{p, S}, \quad (15.7)$$

т. е. что зависимость намагниченности от давления связана с зависимостью объёма тела от напряжённости поля.

Уравнение (15.7) легко преобразовать для случая односторонних напряжений  $\sigma \left( = -\frac{p}{s} \right)$  и изменений линейных размеров  $l \left( = \frac{v}{s} \right)$  тела (линейная магнитострикция,  $s$ —сечение образца).

А именно,

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \sigma}\right)_{H, S} = \left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_{p, S}. \quad (15.8)$$

Различное влияние растяжения и сжатия на пермаллой, никель и железо (рис. 78) связано с различными знаками магнитострикцион-

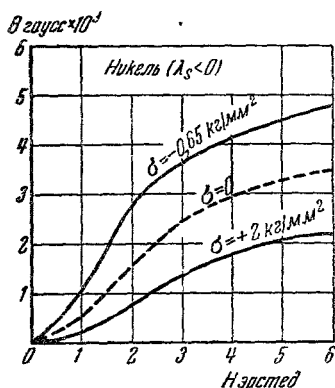


Рис. 78б. Влияние одностороннего упругого растяжения ( $\sigma = +2 \text{ кг/мм}^2$ ) и сжатия ( $\sigma = -0.65 \text{ кг/мм}^2$ ) на кривую намагничивания никеля (магнитострикция отрицательная,  $\lambda_s < 0$ ).

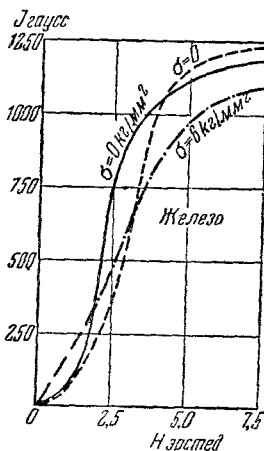


Рис. 78в. Влияние одностороннего упругого растяжения ( $\sigma > 0$ ) на кривую намагничивания железа (магнитострикция меняет знак).

ного эффекта в этих ферромагнетиках. Из рис. 79 видно, что в никеле магнитострикция  $\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)$  при всех полях отрицательная, в пермаллоиде — положительная, а в железе при слабых полях положительная, а при сильных — отрицательная.

Начало современному изучению явления магнитострикции было положено работами Акулова<sup>265, 114</sup> (1928), который впервые дал правильное объяснение этому явлению в ферромагнитных кристаллах

и указал пути дальнейшего сознательного изучения этого важного явления.

Согласно теории Акулова, в ферромагнетике, при его охлаждении ниже температуры Кюри, возникают самопроизвольные деформации (самопроизвольная магнитострикция\*), связанные с тем, что при возникновении самопроизвольной намагниченности, т. е. параллельной ориентации электронных спинов, в кристалле изменяются условия равновесия между узлами решётки<sup>1196</sup> и происходит её деформация (магнитострикционная) (см. § 12). Такая деформация происходит в каждой области самопроизвольной намагниченности. Эти деформации, как мы видели, анизотропны (см. § 12) и, например, в кубических кристаллах характеризуются в первом приближении двумя константами  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  (см. 12.7). Если ферромагнитный кристалл в целом ненамагничен, то самопроизвольная магнитострикция не проявляется, её можно обнаружить лишь при процессах технического намагничивания.

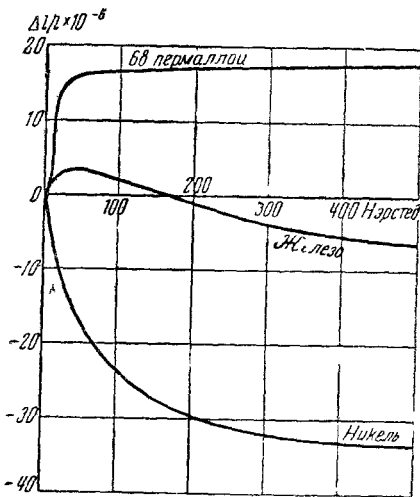


Рис. 79. Кривые магнитострикции поликристаллических железа, никеля и 68-пермаллоя.

Кривые магнитострикции (рис. 79) и являются результатом измерения изменений длины ферромагнетика вдоль направления намагничивающего поля при изменениях в нём распределения самопроизвольной намагниченности. В области процесса вращения, исходя из закона анизотропии Акулова (12.7), можно рассчитать кривые магнитострикции монокристаллов.

В области слабых полей, где основную роль играют процессы смещения границ между областями самопроизвольной намагниченности, расчёт кривых магнитострикции представляет большие трудности. Акулов<sup>266</sup> и затем Гайзенберг<sup>267</sup> разработали схему статистического расчёта (статистика областей самопроизвольной намагниченности) изменений концентраций различных магнитных фаз, которую они с успехом применили к расчёту кривых магнитострикции. Этот метод был развит далее Акуловым и Кондорским<sup>268</sup>, которые наряду с определением кривых магнитострикции недеформированных кристаллов учли влияние внешних упругих напряжений на эти кривые\*\*),

\*) Иногда это явление называют (не совсем удачно) «термострикцией».

\*\*) Экспериментально эти расчеты подтвердил Джиренчин<sup>276</sup>.

а также получили объяснение аномалии упругих свойств ферромагнитных кристаллов \*) (явление механострикции или  $\Delta E$ -эффект — аномальное уменьшение модуля Юнга в ферромагнетиках при их намагничивании). Владимирский<sup>269</sup> применил статистический метод Акулова для расчёта кривых магнитострикции поликристаллов.

Наряду с исследованием кривых магнитострикции представляет большой интерес изучение зависимости магнитострикции насыщения  $\lambda_s$  от направления вектора  $I_s$  в монокристалле. На рис. 80 приведено сравнение теоретической кривой  $\lambda_s(\varphi)$ , рассчитанной Акуловым по формуле (12.7) с опытными данными для монокристалла никеля [при

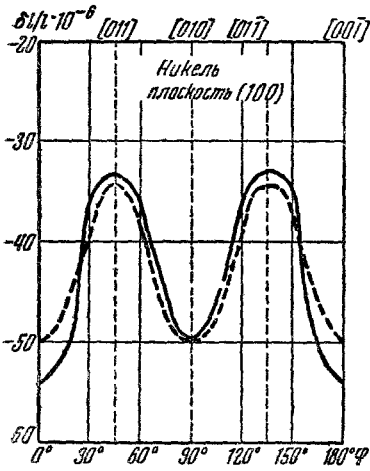


Рис.80. Сравнение теоретической кривой  $\lambda_s(\varphi)$  (пунктир) (Акулов) с экспериментальными данными.

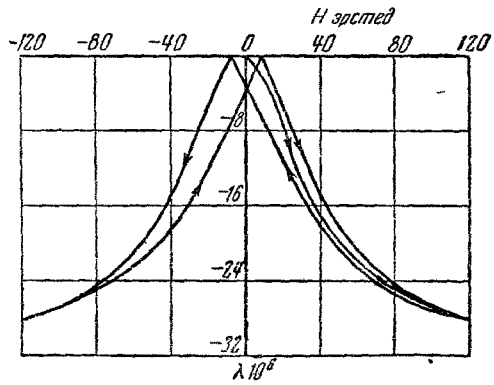


Рис. 81. Петля гистерезиса магнитострикции никеля. (По данным Шура.)

намагничивании в плоскости (100)), по данным Хонда и др.<sup>270</sup>; совпадение получается очень хорошим. Титов<sup>271</sup> произвёл аналогичное сравнение для монокристаллов железа.

Магнитострикция ферромагнетиков обладает явлением гистерезиса. На рис. 81 приведена типичная петля гистерезиса для магнитострикции (никель).

Константы магнитострикции точно так же, как и константы магнитной анизотропии, весьма сильно зависят от температуры. Согласно классическому расчёту Акулова<sup>265</sup> и Беккера<sup>272</sup>, константы магнитострикции должны зависеть от температуры так же, как  $I_s^2$ . Однако опыт в ряде случаев (Штуркин<sup>273</sup>, Кая и Такаки<sup>274</sup>, Дьяков<sup>275</sup>) не подтверждает такой простой зависимости. Квантовый расчёт<sup>1996</sup>

\*) Экспериментально проверенное Бычковым<sup>281</sup>.

даёт более сложную температурную зависимость  $\lambda_s(T)$ , которая качественно подтверждается опытом.

Константы магнитострикции ферромагнитных сплавов весьма сложно зависят от состава. На рис. 82 приведена такая зависимость от состава констант  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  для сплавов из системы железо-никель.

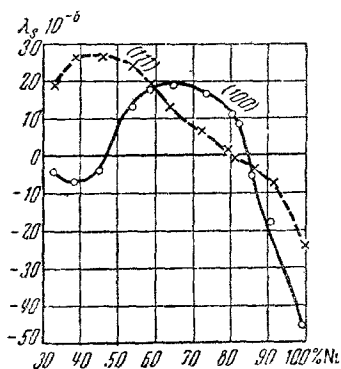


Рис. 82. Зависимость величины констант магнитострикции ( $\lambda_{100}$ ,  $\lambda_{111}$ ) от состава сплава системы железо-никель.

Действительно, например, если материал полностью магнитно текстурирован, т. е. в нём имеется всего лишь две магнитные фазы (антипараллельно намагниченные), то кривая магнитострикции, снятая вдоль направления намагниченности этих фаз, совпадает с осью абсцисс. Наоборот, кривая, снятая вдоль направления, перпендикулярного к вектору  $I_s$  в этих двух магнитных фазах, даёт кривую магнитострикции с максимальной величиной насыщения  $\lambda_s$ .

Кроме линейной магнитострикции, в ферромагнетиках наблюдается также объёмная магнитострикция (изменение объёма ферромагнетика при его намагничивании). Точно так же как и линейная магнитострикции, этот эффект имеет место и при истинном и при техническом намагничивании ферромагнетиков. Кроме того, как показал теоретически Беккер<sup>278</sup> и подтвердил на опыте Корнеецкий<sup>279</sup>, объёмная магнитострикция зависит и от формы намагничиваемого ферромагнитного образца. Подробное теоретическое исследование объёмной магнитострикции дал Симоненко<sup>280</sup> который, используя закон анизотропии Акулова, без всяких добавочных предположений, вводимых Беккером<sup>278</sup>, получил ход объёмной магнитострикции для всех участков кривой намагничивания.

В ряде ферромагнитных сплавов магнитострикция парапроцесса (истинная магнитострикция) имеет аномально большое значение даже при низких температурах (вдали от точки Кюри), как и само истинное намагничивание<sup>282</sup>.

Из рис. 82 видно, что правило простой аддитивности в этом случае не выполняется. Существующая квантовая теория магнитострикции<sup>1196</sup> позволяет получить зависимость констант  $\lambda_s$  от состава и степени порядка сплава. В первом приближении для неупорядоченных сплавов имеет место квадратичная зависимость от концентраций компонент. Шур и Хохлов<sup>277, 78</sup> впервые отчётливо подчеркнули важность исследования кривых магнитострикции для получения и определения магнитной текстуры ферромагнитных материалов. Эти кривые являются одним из наиболее чувствительных индикаторов характера распределения концентрации магнитных фаз в ферромагнетике.



Систематическое изучение магнитоупругих свойств этих сплавов было предпринято Беловым<sup>283</sup>, который впервые обнаружил изменение намагниченности насыщения при упругом растяжении в ферромагнитных веществах (сплавы 64% Fe — 36% Ni и 44% Fe — 56% Pt) (рис. 83)\*).

Существование самопроизвольной магнитострикции проявляется также в аномалиях теплового расширения ферромагнетиков. Ферромагнетики с отрицательной магнитострикцией имеют несколько меньшие размеры ниже точки Кюри, а с положительной — несколько большие, чем это соответствует объёмному тепловому расширению. Вблизи точки Кюри, где исчезает самопроизвольная намагниченность и сопровождающая её самопроизвольная деформация, с нагреванием происходит или уменьшение результирующего расширения (при  $\lambda > 0$ ) или увеличение (при  $\lambda < 0$ ). В точке Кюри наблюдается острый минимум ( $\lambda > 0$ ) или максимум ( $\lambda < 0$ ) термического коэффициента расширения  $\alpha$ . На рис. 84 в качестве иллюстрации приведены опытные кривые температурной

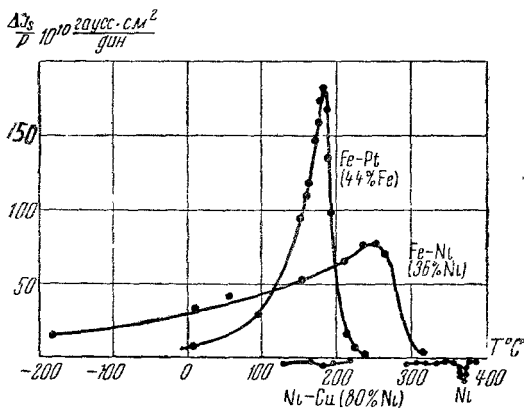


Рис. 83. Температурная зависимость изменения самопроизвольной намагниченности под действием односторонних растяжений. (По Белову.)

\*) Результат Белова может быть интерпретирован на основании простых термодинамических соотношений (не приведённых автором). Действительно, из (15.8) следует, что при  $I = I_s$   $\left(\frac{\partial I_s}{\partial \sigma}\right)_{H,T} = \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_{\sigma,T}$  ( $\sigma$  — одностороннее растяжение). Вблизи точки Кюри в первом приближении можно считать, что  $I_s$  есть функция  $\frac{T}{\Theta}$  [см., например, (10.7)], поэтому

$$\left(\frac{\partial I_s}{\partial \sigma}\right)_{H,T} = \frac{\partial I_s}{\partial \left(\frac{T}{\Theta}\right)} \cdot \frac{\partial \left(\frac{T}{\Theta}\right)}{\partial \sigma} = -\frac{T}{\Theta} \left(\frac{\partial I_s}{\partial T}\right)_{\sigma} \frac{\partial \Theta}{\partial \sigma}.$$

Из этой формулы сразу следуют выводы работы Белова о связи изменения насыщения  $I_s$  при растяжении с  $\frac{\partial I_s}{\partial T}$  и со знаком и величиной смещения точки Кюри при растяжении (при условии что  $I_0$ , т. е. насыщение при 0° К, не зависит от  $\sigma$ ).

зависимости этого коэффициента  $\alpha(T)$  для сплавов системы железо-никель с различными знаками магнитострикции.

Эта аномалия коэффициента термического расширения  $\alpha$  находит себе важное техническое применение в получении материалов с заданным температурным ходом  $\alpha(T)$  — проблема так называемых «инваров». В частности, может случиться, что «аномальная» ферромагнитная часть коэффициента  $\alpha$  в некотором интервале температур может точно скомпенсировать обычную «немагнитную» часть коэффициента. Такой сплав был впервые обнаружен Гильомом<sup>284</sup> (1897) в системе железо-никель (35% Ni). Эти сплавы подробно изучил Мозумото<sup>284</sup>.

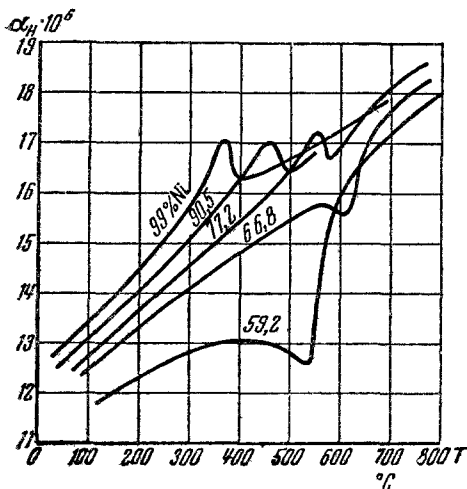


Рис. 84. Опытные кривые температурной зависимости коэффициента теплового расширения в сплавах системы железо-никель.

Акулов<sup>114</sup> на основе своей теории чётных эффектов связал величину ферромагнитной части коэффициента термического расширения с ферромагнитной частью теплоёмкости. Развитие этой теории и экспериментальное доказательство ферромагнитной природы сплавов типа инвар принадлежит Белову<sup>285</sup>.

Вследствие явления магнитострикции в ферромагнетиках при их периодическом намагничивании возникают механические колебания. С другой стороны, при наложении на ферромагнетик внешних колебаний, в нём, опять-таки в силу магнитострикции, начинают происходить обратимые и необратимые смещения границ между областями самопроизвольной намагниченности, что может изменить весь характер затухания

механических колебаний. Магнитострикционные колебания начинают находить широкое применение в технике<sup>286</sup>.

в) Электрические, гальвано-магнитные, термоэлектрические, термомагнитные и оптические свойства ферромагнетиков

В случае ферромагнетиков перечисленные свойства имеют специфический характер. Во-первых, они все имеют аномальный температурный ход; в большинстве случаев в точке Кюри имеет место резкий максимум или минимум (скачок) температурного коэффициента соответствующей величины (электропроводности, термо-э. д. с., тепло-

проводности и т. п.). Во-вторых, величина этих эффектов зависит от ориентации самопроизвольной намагниченности в кристалле и от распределения концентраций различных магнитных фаз по объёму ферромагнетика. Первый тип аномалий связан с самим существованием самопроизвольной намагниченности и поэтому определяется в основном обменными силами. Второй же тип аномалий является следствием процессов технического намагничивания, т. е. определяется магнитным взаимодействием в ферромагнитном кристалле.

Опыт показывает, что температурная зависимость электросопротивления ферромагнетиков  $\rho(T)$  не похожа на таковую зависимость для неферромагнитных металлов.

На рис. 85 это иллюстрируется сравнением кривых  $\rho(T)$  никеля и подобного ему по таблице Менделеева элемента палладия. Масштаб у кривых различный и подобран так, чтобы выше точки Кюри, где оба металла не ферромагнитны, кривые совпадали. Ниже точки Кюри кривые резко расходятся, кривая  $\rho(T)$  для никеля идёт ниже кривой для палладия.

Отрицательная величина разности ординат этих кривых  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$

( $\rho_0$  — электросопротивление при

$0^\circ\text{C}$ ) при  $T < \theta$  и является «аномальным» уменьшением электросопротивления никеля в ферромагнитном состоянии ( $T < \theta$ ), связанным с самопроизвольной намагниченностью. Опыты Герлаха<sup>287</sup> и др. показали, что по крайней мере для температур, близких к точке Кюри ( $T \leq \theta$ ), имеет место простая связь

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = aI_s^2. \quad (15.9)$$

Герлах<sup>287</sup> и Энглерт<sup>288</sup> указали способ определения величины и температурной зависимости самопроизвольной намагниченности с помощью измерения величины  $\Delta\rho$ . Дело в том, что при температурах вблизи точки Кюри ( $T \leq \theta$ ) и выше неё имеет место истинное намагничивание, которое также вызывает уменьшение сопротивления, пропорциональное  $I^2$  \*). Однако тип кривых  $\Delta\rho = f(I^2)$  выше и ниже точки Кюри, как это явствует из рис. 86, существенно различный.

При  $T > \theta$  (парамагнитная область) кривые (изотермы)  $\Delta\rho(I^2)$  проходят через начало координат с угловым коэффициентом  $\left| \frac{\Delta\rho}{\Delta I^2} \right|$ , воз-

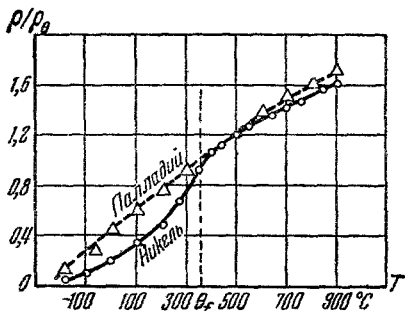


Рис. 85. Сравнение температурной зависимости удельного электросопротивления никеля и палладия.

\*) См. примечание в конце статьи, стр. 179.

растающим с температурой. При  $T < \Theta$  (ферромагнитная область) кривые пересекают ось  $I^2$  при  $I^2 \neq 0$ . Таким образом при  $T < \Theta$  изотермическое уменьшение электросопротивления в силу истинной намагниченности оказывается пропорциональным разности между квадратом результирующей намагниченности  $I^2$  и некоторым начальным значением, величина которого растет с уменьшением температуры. Это начальное значение, согласно Герлаху и Энглерту, и есть самопроизвольная намагниченность. Этот вывод полностью подтверждается совпадением значений  $I_s(T)$ , полученных из кривых рис. 86, со значениями  $I_s(T)$ , полученными из измерений магнетокалорического эффекта (см. рис. 76).

На основании общих соображений<sup>289, 294</sup> квантовой теории металлов можно утверждать, что ферромагнетизм переходных металлов обусловлен в основном  $d$ -электронами,

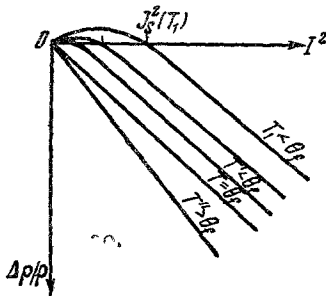


Рис. 86 Определение самопроизвольной намагниченности из измерений изменения электросопротивления при намагничивании

а проводимость  $s$ -электронами. Внешние  $s$ -электроны атомов ферромагнетиков ведут себя в кристалле так же, повидимому, как и в других металлах. Их температура вырождения есть величина порядка  $10^4$ , в то время как точка Кюри в типичных ферромагнетиках величина  $\sim 10^3$ . Можно предположить, что все аномалии электропроводности ферромагнетиков обусловлены либо одними  $d$ -электронами, либо их искажающим влиянием на  $s$ -электроны.

Рассмотрим сначала первую возможность, т. е. не будем принимать во внимание внешние  $s$ -электроны. Для этого надо обратиться к полярной модели (см. § 11<sup>99</sup> <sup>289</sup>), которая допускает наряду с процессами обмена также и процессы перехода электронов от одного атома к другому, даже если там уже есть один электрон. Полярные состояния могут быть энергетически более выгодными, если соответствующая им ширина энергетической полосы столь велика, что ее минимальные уровни лежат ниже минимальных уровней неполярной полосы. Полярные состояния характеризуются числом квазичастиц «двоек»; среднее значение числа этих двоек  $\bar{s}$  и играет роль эффективного числа электронов проводимости ( $s$ -электронов) в этой модели. Свободная энергия ферромагнетика в полярной теории зависит от числа двоек, от числа ферромагнетиков и от температуры. Равновесные значения эффективного числа электронов проводимости и самопроизвольной намагниченности находим из условий минимума полной свободной энергии. Приблизительно свободную энергию можно представить в виде суммы двух членов — члена  $\Phi_1(\bar{s})$ , условно называемого

свободной энергией электронов проводимости и зависящего от числа последних  $\bar{s}$ , и члена  $\Phi_2(\bar{s}, \bar{m})$ , который можно назвать свободной энергией ферромагнетизма и который зависит от самопроизвольной намагниченности  $\bar{m}$ , числа электронов проводимости и обычных термодинамических параметров (температура, давление), от которых, конечно, зависит и первое слагаемое. Выше точки Кюри второй член равен нулю, а равновесное значение числа электронов проводимости определяется из условий минимума для первого слагаемого

$$\Phi_1'(\bar{s}_0) = 0, \quad \Phi_1''(\bar{s}_0) > 0. \quad (15.10)$$

Ниже точки Кюри условия минимума свободной энергии гласят

$$\Phi_1'(\bar{s}) + \Phi_2'(\bar{s}, \bar{m}) = 0. \quad (15.11)$$

Для температур, близких к точке Кюри, можно считать, что число электронов проводимости мало отличается от своего равновесного значения выше точки Кюри, и поэтому условие минимума (15.10) можно разложить по степеням разности  $\Delta\bar{s} = \bar{s} - \bar{s}_0$ , а тогда, если воспользоваться известным выражением  $\Phi_2$  (10.14) для температур, близких к точке Кюри, легко получить, что

$$\Delta\bar{s} = \frac{ak\Theta}{\Phi_1''(\bar{s}_0)} \bar{m}^2, \quad (15.12)$$

где  $a > 0$  — постоянная, определяемая из (10.15),  $k$  — постоянная Больцмана. Таким образом, с понижением температуры и с ростом самопроизвольной намагниченности растёт и число электронов проводимости  $\Delta\bar{s} > 0$ , а следовательно, сопротивление будет убывать, т. е.

$$\Delta\rho \sim -A\bar{m}^2 \quad (A > 0), \quad (15.13)$$

как этого требует опытный закон Герлаха (15.9).

Однако против такой трактовки можно возразить, что всё это вообще не играет никакой роли, ибо основное в проводимости дают внешние электроны.

Для ответа на этот вопрос полезно вспомнить, чем определяется температурный ход электросопротивления в металле. В обычных телах сопротивление при высоких температурах пропорционально температуре по двум причинам: а) сопротивление обуславливается только столкновениями с фононами; число таких столкновений при обычных температурах пропорционально температуре, б) все остальные факторы, которые а priori могут влиять на сопротивление, в частности распределение электронов по скоростям, от температуры не зависят (например, в силу высокой температуры вырождения газа).

Если допустить, что такая «схема» имеет место и в ферромагнитных металлах, то для объяснений ферромагнитных «аномалий» нужно принять, что помимо столкновений с фононами могут быть и другие процессы, обуславливающие сопротивление. В частности, энергия электронов может непосредственно переходить в ферромаг-

нитную энергию электронного обмена и т. п. Такое представление развил Бете<sup>90</sup>, указав возможный механизм такого типа переходов. Бете исходит из того, что электроны проводимости отличны от электронов ферромагнетизма. Тогда механизм передачи энергии может обуславливаться обменом между двумя типами электронов. *s*-электрон рассеивается в «сплаве» правых и левых спинов *d*-электронов. С этой точки зрения можно было бы получить сопротивление, считая атомы неподвижными (т. е. вообще отвлекаясь от существования фононов). Сопротивление обуславливалось бы тогда обменом *s*- и *d*-электронов.

Рассмотрение задачи обмена между *s*-электроном и системой *d*-электронов показало<sup>289, 290</sup>, что электросопротивление в такой модели отсутствует: при наложении внешнего электрического поля ток нарастает безгранично.

Ясно, конечно, что при рассмотрении этой задачи нельзя считать распределение «нижних» *d*-электронов заданным. В самом деле, сами процессы обмена, которые нас сейчас интересуют, меняют не только состояние внешнего электрона, но и состояния внутренних. Поэтому единственным правильным рассмотрением здесь будет точное рассмотрение системы из  $N + 1$  электронов с учётом всевозможных сил взаимодействия между ними. В такой системе можно выделить три типа переходов<sup>290</sup>: перенос и два класса обмена ( $s - d$  и  $d - d$ ). Вторые два типа не дают переходов с током, а первый даёт. Таким образом, стационарные состояния системы обладают отличным от нуля током. Такая система качественно ничем не отличается от электрона обычной одноэлектронной теории металлов. При приложении электрического поля «кинетическая» энергия будет возрастать, остальные энергии не меняются. Компенсирующих процессов не будет. Таким образом, для получения конечного электросопротивления в этой схеме опять необходимо ввести фононы.

Итак, для объяснения аномалий электросопротивления ферромагнетика необходимо знать, как изменяется распределение электронов по скоростям. Такая гипотеза находит своё полное опытное подтверждение в аномалии теплоёмкости электронов переходных металлов и в более яркой форме — у ферромагнитных металлов. Только приходится предположить, что аномалии каким-то образом связаны с перераспределением не только *d*-, но и *s*-электронов проводимости.

Рассмотренный выше эффект изменения числа электронов проводимости в том предположении, что они совпадают с *d*-электронами ферромагнетизма (полярная модель), даёт пример этому общему положению.

Можно, однако, провести аналогичный расчёт<sup>294</sup>, исходя из упоминавшейся уже выше (§ 11) модели, в которой *s*- и *d*-электроны трактуются различно, а не в единой полярной схеме. При этом для первой ориентировки можно считать, что *d*-электроны не имеют полярных состояний. Тогда, как мы видели, действие ( $s - d$ )-обмена эквивалентно действию мощного квази-магнитного молекулярного поля (аналогичного полю Розинга-Вейсса) со стороны *d*-электронов на

спины внешних электронов. При этом оказывается, что величина этой энергии ( $s-d$ )-обмена существенно зависит от состояния (энергии или квази-импульсов)  $s$ -электрона (см. 11.11). С другой стороны, эта энергия зависит и от самопроизвольной намагниченности. А так как величина последней — в особенности вблизи точки Кюри — существенно зависит от температуры, то и в «газе»  $s$ -электронов ферромагнетика при этом должно происходить заметное перераспределение электронов по квазиимпульсам, а также изменение величины их эффективной массы. В результате простых вычислений<sup>294</sup> можно легко получить, что вблизи точки Кюри

$$\Delta\rho \sim -B (\bar{m}_d + \bar{m}_s)^2, \quad (15.14)$$

где константа  $B \sim 1$ , а  $\bar{m}_d + \bar{m}_s$  — суммарная самопроизвольная намагниченность  $d$ - и  $s$ -электронов, т. е. снова закон Герлаха (15.9). Таким образом, модель ( $s-d$ )-обменного взаимодействия, так же как и полярная модель, нетривиальным путём приводит к правильному результату. Тем не менее задача более детального изучения электросопротивления не снимается с повестки дня теории металлов.

Мотт<sup>291</sup> сделал попытку построить теорию электропроводности переходных металлов и, в частности, ферромагнетиков. При этом он принимает одноэлектронную трактовку для  $s$ - и  $d$ -электронов. Это является слабым местом теории, ибо одноэлектронная трактовка не может дать последовательного объяснения явлению ферромагнетизма.

Факт большой величины сопротивления у переходных металлов по сравнению с простыми он объясняет добавочной возможностью переходов  $s$ -электронов в  $d$ -полосу. «Выключение»  $d$ -электронов из проводимости Мотт объясняет большой эффективной массой этих электронов. Более строго эту задачу решил Вильсон<sup>292</sup>, правда, для неферромагнитных переходных металлов. Для случая высоких температур он получил добавочный член в сопротивлении, линейно возрастающий с температурой. При низких температурах сопротивление убывает до нуля по показательному закону  $\sim e^{-\frac{\theta}{T}}$ . Однако последние опыты Поттера<sup>293</sup> не подтвердили этих теоретических выводов.

Повидимому, расхождение между теорией и опытом обусловлено недостатком одноэлектронной трактовки всей проблемы.

Вонсовский<sup>294</sup> рассчитал электропроводность ферромагнетиков на основе упоминавшейся уже выше более общей теории, учитывающей взаимодействие между «внешними» и «внутренними» электронами. Расчёт проведён для случая низких температур. Рассматриваются столкновения между электронами и «ферромагнонами» (спиновыми волнами). Роль энергии возмущения, приводящей к переходам (с рождением или поглощением «ферромагнонов»), играет член в обменной энергии, учитывающий отклонение самопроизвольной намагниченности

от насыщения. При этом имеет место закон сохранения квазинимпульса для электрона и ферромагнона, в актах эмиссии и поглощения последних. Решая обычное кинетическое уравнение данной проблемы и принимая, что для ферромагнонов имеет место распределение Бозе, получаем, что специфическая для ферромагнетиков часть электро-сопротивления при низких температурах (самопроизвольная намагниченность очень близка к абсолютному насыщению) зависит от температуры по закону  $\sim T^3$ .

Можно несколько конкретизировать механизм взаимодействия между электронами и ферромагнонами, учитываемого в этом расчёте.

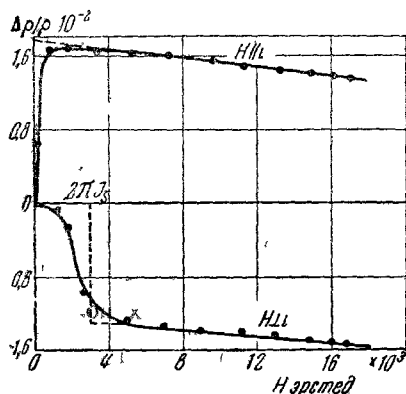


Рис. 87. Зависимость относительного изменения удельного электросопротивления чистого поликристаллического никеля от продольного ( $H \parallel i$ ) и поперечного ( $H \perp i$ ) намагничивания.

поглощения ферромагнона спин  $s$ -электрона должен соответствующим образом «переопрокинуться». При этом имеются две возможности: а) обменная энергия  $s$ -электрона  $A$  велика по сравнению со средней тепловой энергией,  $A \gg kT$ ; но тогда переходы  $s$ -электронов с переопрокидыванием спинов несущественны из-за невозможности удовлетворить закону сохранения энергии, ибо при низких температурах число ферромагнонов с энергией, заметно превышающей  $\sim kT$ , ничтожно мало; б) обменная энергия  $s$ -электрона мала по сравнению с  $kT$ ,  $A \ll kT$ . В этом случае переходы с переопрокидыванием спина ничем не отличаются от переходов без переопрокидывания.

Можно думать, следовательно, что найденный выше закон  $\sim T^3$  является общим (универсальным) результатом теории и не зависит от конкретных модельных представлений.

Дело в том, что испускание одного ферромагнона эквивалентно увеличению намагниченности, а поглощение — уменьшению. Можно представить себе такое взаимодействие между электронами, например спиноорбитальное, при котором спин всей системы не является интегралом движения и не обязан сохраняться в каждом акте взаимодействия. Таким образом, среди указанных переходов, приводящих к эмиссии или поглощению магнона, возможны и такие, при каждом из которых спин  $s$ -электрона не меняется.

Но наверное возможны и такие переходы, при каждом из которых полный спин системы сохраняется. Например, при процессах ( $s - d$ )-обмена. В этом случае при каждом акте эмиссии или



Перейдём теперь к рассмотрению гальвано-магнитных явлений в ферромагнетиках, а именно, к эффекту изменения электросопротивления в магнитном поле (явление Томсона-Гольдгаммера) и эффекту Холла.

Опыт показывает, что при намагничивании ферромагнетика во внешнем магнитном поле его электросопротивление меняет свою величину. При этом можно интересоваться или изменением сопротивления, когда ток и поле параллельны (продольный эффект  $\Delta\rho_{\parallel}$ ), или изменением сопротивления при взаимно перпендикулярной ориентации тока и поля (поперечный эффект  $\Delta\rho_{\perp}$ ). На рис. 87 приведены типичные кривые  $\Delta\rho_{\parallel}(H)$  и  $\Delta\rho_{\perp}(H)$  по данным Энглерта<sup>288\*</sup>). Из этих кривых видно, что продольный эффект в области технического намагничивания имеет положительный знак, а поперечный — отрицательный. В области сильных полей, где имеет место пара-процесс, обе кривые  $\Delta\rho_{\parallel}(H)$  и  $\Delta\rho_{\perp}(H)$  показывают практически одинаковое уменьшение электросопротивления, связанное с ростом истинной намагниченности (см. рис. 87). Акулов<sup>296</sup> на основании своего универсального закона магнитной анизотропии показал, что полученные им формулы для расчёта магнитострикции ферромагнитных кристаллов в области процесса вращения могут быть применимы для расчёта любых так называемых чётных эффектов (не зависящих от знака поля или намагниченности) — гальвано-магнитных, гальвано-упругих, термомагнитных, термоупругих и т. п. В области слабых полей, где намагничивание осуществляется процессами смещения, Акуловым был с успехом применён разработанный им, упоминавшийся уже статистический метод. Если в законе анизотропии ограничиться членами разложения не выше биквадратичных (относительно направляющих косинусов самопроизвольной намагниченности), что можно, как показал Акулов<sup>114</sup>, сформулировать два общих правила для чётных эффектов.

1) В области процесса смещения изменение величины (упругих) чётных эффектов при слабых деформациях пропорционально, в первом приближении, первой степени внешних напряжений, а при намагничивании — пропорционально квадрату намагниченности. Отношение константы каждого упругого эффекта к константе соответствующего магнитного эффекта есть величина (приближённо) постоянная для всех эффектов и равная произведению начальной восприимчивости материала на константу магнитострикции насыщения, измеренную вдоль оси лёгкого намагничивания.

2) Сумма результатов измерений любого чётного эффекта по трём произвольным взаимно перпендикулярным направлениям (в отсутствии пара-процесса) равна нулю. Если же пара-процесс имеет место, то эта сумма растёт пропорционально изменению квадрата результирующей намагниченности ( $\sim \delta^2$ ).

\*) Следует напомнить, что первое тщательное исследование количественной стороны этого явления принадлежит русскому физiku Гольдгаммеру (произведено ещё в 1887 г. и опубликовано в «Учёных записках Московского Ун-та» и в *Wiedem. Annal.*)

Опытное обоснование теории чётных эффектов было дано почти исключительно советскими физиками, в основном школой Акулова.

Штейнберг и Мирошниченко<sup>297</sup> исследовали влияние ориентации самопроизвольной намагниченности на сопротивление никеля, железа и сплавов железо-никель. Одновременно они исследовали влияние растяжения и кручения на этот эффект. Эти же авторы показали, в согласии с теорией, что смещения  $180^\circ$ -границ не влияют на изменение сопротивления ферромагнетиков.

Подробное экспериментальное исследование Храмова и Львовой<sup>298</sup> термомагнитного и термоупругого эффекта находится в согласии с теорией Акулова. Феденев<sup>299</sup>, изучая изменение сопротивления в железе и никеле под действием магнитного поля и слабых упругих напряжений, подтвердил упомянутые выше правила чётных эффектов. Белов<sup>300</sup> проделал аналогичную проверку теории при одновременном действии поля и напряжений на термоэлектродвижущую силу в ферромагнетиках. Акулов и Аннаев<sup>301</sup> показали, что анизотропия термо-э. д. с. в кристаллах железа описывается двумя константами ( $\alpha_{100}$  и  $\alpha_{111}$ ). Феденев и Усков<sup>302</sup> нашли, что линейная связь между изменением электросопротивления и квадратом намагниченности имеет место при всех температурах. Волков<sup>303</sup>, изучая термоупругие и термомагнитные эффекты, обнаружил новую возможность исследовать внутренние напряжения по их влиянию на эти эффекты. Дальнейшие исследования в этом направлении производились Беловым и Волковым<sup>304</sup> для случая гальвано-упругого эффекта. Феденев и Вампилов<sup>305</sup> и Белов<sup>306</sup> исследовали влияние упругих напряжений на чётные эффекты. Белов<sup>307</sup> исследовал также вопрос о влиянии упругих напряжений на гистерезис чётных эффектов.

Акулов, Волков и Белов<sup>308</sup> обнаружили, что при растяжении железной проволоки, по которой предварительно был пропущен электрический ток, на концах её возникает электрическая разность потенциалов. Появление этой разности потенциалов происходит в результате изменения остаточного циркулярного намагничивания (созданного током) под влиянием растяжения.

Капица<sup>309</sup> исследовал изменение сопротивления  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  в ферромагнетиках в очень сильных магнитных полях. Акулов<sup>310</sup> дал также теорию анизотропии и «нечётных» эффектов (Холла, Керра, Нернста и др.).

В случае сплавов Гейслера<sup>311</sup>, высококоэрцитивных сплавов и кремнистого железа, как показали опыты Шура и Дрожжиной<sup>312</sup> и Бейтса<sup>313</sup>, наблюдается отклонение от 2-го правила чётных эффектов для эффекта Томсона ( $\Delta\rho_{\parallel}$  и  $\Delta\rho_{\perp}$  имеют одинаковый знак в области технического намагничивания). Эти отклонения не связаны с пара-процессом, а определяются, по видимому<sup>314</sup>, тем, что в этих материалах играют существенную роль члены более высокого порядка относительно направляющих косинусов в законе анизотропии Акулова, которые не учитывались при выводе 2-го правила чётных эффектов.

Халилеев<sup>295</sup> исследовал изменения электросопротивления естественного магнетита в магнитном поле при низких температурах (от 80° до 120° К). При этом он показал, что электросопротивление магнетита в магнитном поле убывает. Относительное уменьшение электросопротивления  $\Delta\rho/\rho$  имеет резко выраженный максимум при  $T=111,4^\circ\text{К}$ , достигая в поле 9000 эрстед 8% от всей исходной величины. Этот результат указывает на то, что при температуре 111,4° К магнетит претерпевает какое-то фазовое превращение второго рода, на что указывает резкий скачок на кривых  $I(T)$ , полученных Вейссом и Форрером\*). Шур и др.<sup>312</sup> впервые отчётливо указали на то, что исследование кривых  $\frac{\Delta\rho}{\rho} = f(H)$  эффекта Томсона-Гольдгаммера является одним из удобнейших и чувствительнейших средств определения магнитной текстуры ферромагнетиков.

Совершенно особый характер носит эффект Холла в ферромагнетиках. Как впервые обнаружил Пюх<sup>315</sup> и окончательно установил Кикоин<sup>316</sup>, величина холловской разности потенциалов  $E$  в ферромагнетиках определяется не величиной напряжённости магнитного поля, а величиной намагниченности образца  $I$ .

$$E = R [Ij], \quad (15.15)$$

где  $j$  — плотность электрического тока.

Константа Холла  $R$  в формуле Кикоина (15.15) имеет аномально большую величину по сравнению с неферромагнитными металлами.

Кикоин<sup>316</sup> также показал, что и в парамагнитной области при  $T > \Theta$ , холловская разность потенциалов в основном определяется по формуле (15.15). Кикоин, используя данные<sup>317</sup> по измерениям магнитной восприимчивости и холл-эффекта палладия, а также свои собственные измерения<sup>316</sup> для сплавов медь-никель и палладий-никель при температурах выше точки Кюри, показал, что в общем случае постоянная Холла (отнесённая к напряжённости магнитного поля) равна сумме двух членов

$$R_p = R_0 + R_I, \quad (15.16)$$

где  $R_0$  — «классическая» постоянная Холла, не зависящая от температуры, а  $R_I = \frac{C}{T - \Theta_p}$  — та часть постоянной Холла, которая определяется парамагнитной восприимчивостью  $\chi_p = \frac{C}{T - \Theta_p}$ . Комар и Волкенштейн<sup>318</sup> исследовали эффект Холла в бинарном сплаве  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  при различных степенях упорядочения. В этом сплаве для холловской разности потенциалов также имеет место формула Кикоина (15.15). Наиболее интересным результатом измерений Комара и Волкенштейна является полученная ими зависимость постоянной  $R$  в (15.15) от степени дальнего порядка в сплаве. Эта

\*) См. примечание в конце статьи, стр. 179.

зависимость позволяет сделать вывод, что  $R$  является функцией самопроизвольной намагниченности, а именно  $R \sim I_s^2$ . Этот же вывод можно получить и из данных Кикоина<sup>316</sup> для температурной зависимости  $R(T)$  в никеле, если её сравнить с таковой для  $I_s^2(T)$ .

Таким образом, перед теорией Холл-эффекта в ферромагнетиках возникают две задачи: 1) объяснить зависимость постоянной Холла от самопроизвольной намагниченности и 2) объяснить, почему в формуле Кикоина (15.15) вместо  $\mathbf{H}$  стоит вектор  $\mathbf{I}$ . Имеющиеся попытки<sup>319</sup> построения электронной теории Холл-эффекта в ферромагнетиках пока ещё не увенчались успехом. Термоэлектрические явления были исследованы Дорфманом, Янусом и Кикоиным, а также Дорфманом, Янусом, Григоровым и Черниховским<sup>320</sup>.

Из аномалий оптических эффектов в ферромагнетиках следует упомянуть об эффекте Фарадея (вращение плоскости поляризации света при прохождении его через вещество) и магнетооптическом эффекте Керра (аналогичное вращение при отражении света от поверхности намагниченного ферромагнетика).

Классическая электронная теория магнетооптических эффектов (Гольдгаммер, Фохт, Друде, Лорентц), не дала возможности понять механизмы этих эффектов. Имеется одна лишь квантовомеханическая работа Хульма<sup>321</sup>, который объяснил зависимость фарадеевского вращения в ферромагнетиках на основе обменной теории ферромагнетизма. Однако в его расчёте не учитывается существенное обстоятельство — поглощение света, учёт которого может оказать существенное влияние на результат всего расчёта.

## 16. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре мы не ставили своей задачей дать энциклопедическое изложение всего материала, который можно отнести к магнетизму вообще, представляющему собой обширную отрасль физической науки. Нами преследовалась более скромная цель — отметить наиболее важные вопросы современной физической трактовки явления магнетизма атомных частиц и их макроскопических коллективов.

В обзоре совершенно не затронута такая важная проблема, например, как земной магнетизм и магнетизм небесных тел. Этот вопрос привлекал внимание и русских учёных в дореволюционную эпоху (Лебедев), и советских физиков (Френкель и др.) и может составить предмет совершенно самостоятельного большого обзора.

Точно так же в данной статье не освещены вопросы теории и практики магнитных измерений, интенсивно разрабатываемых у нас в Советском Союзе Шрамковым, Яновским, Аркадьевым, Янусом и др. Остались незатронутыми вопросы геофизических применений магнетизма (Калашников, Кондорский).

Широкое развитие и внедрение в практику получили методы магнитной дефектоскопии и магнитного структурного анализа (Аку-

лов, Аркадьев, Григоров, Дехтяр, Ерёмин, Жигадло, Кондорский, Михеев, Халилеев, Шур, Янус и многие другие). Эти вопросы также далеко выходят за рамки настоящего обзора.

В заключение можно констатировать, что современное учение о магнетизме охватывает огромный диапазон проблем и является важной частью современной физики. Как всякая подлинная наука, теория магнетизма органически связана с насущными практическими запросами всей современной техники.

Изложенный в этом обзоре конкретный материал, иллюстрирующий развитие учения о магнетизме, несмотря на свою неполноту, еще раз наглядно и бесспорно убеждает нас в том, что русской, советской науке принадлежит основная, решающая роль в разрешении большинства узловых вопросов науки о магнетизме. Тем большим диссонансом должны звучать любые беспочвенные и антинаучные попытки умалить или даже полностью игнорировать очевидный факт огромной творческой роли советских ученых в области учения о магнитных явлениях со стороны некоторых учёных капиталистического мира. (См. примечание на этой стр.)

#### ПРИМЕЧАНИЯ ПРИ КОРРЕКТУРЕ

К стр. 169. Таковую квадратичную зависимость впервые обнаружил русский ученый Гольдгаммер (Учен. Зап. Московского ин-та, вып. 8, 1889 г.).

К стр. 177. Повидимому, это фазовое превращение сводится к явлению так называемого «электронного упорядочения», подробнее см.<sup>235з</sup>.

К стр. 179. Помимо упомянутой в начале нашего обзора работы Борзорта, недавно появилась еще одна обзорная работа по ферромагнетизму англичанина Стонера (в сборнике *Reports on Progress in Physics*, 11, 43—112 (1949), London), где также игнорируются работы советских авторов.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

(окончание)

##### § 13

203. В. К. Аркадьев, *Электромагнитные процессы в металлах*, том I (1934), том II (1936), ОНТИ
204. В. К. Аркадьев, *ЖРФХО*, сер. физич. 45, 312 (1913).
205. E. Нипзе, *Ann. d. Phys.* 19, 143 (1934); R Becker, *Ann. d. Phys.* 27, 123 (1936).
206. E. Nagel u. H. Rubens, *Ann. d. Phys.* 1, 352 (1900); 8, 1 (1902); 11, 873 (1903).
207. В. К. Аркадьев, *ЖРФХО* 58, 159 (1926).
208. О. И. Велецкая, *ЖЭТФ* 5, 322 (1935); 6 5, 445 (1936); *Проблемы электротехнического металла*, ОН, АН СССР, стр. 71 (1938).
209. О. И. Велецкая и В. М. Гойтаников, *Практические проблемы электромагнетизма*, ОН АН СССР, стр. 73 (1939).
210. К. А. Волкова, *Zeits. f. Phys.* 74, 388 (1932); *Современные проблемы электромагнетизма* (1929—1931).
211. Н. Н. Малов, *Журн. Прикл. Физ.* 6, 26 (1929); *Zeits f Phys* 74, 431 (1932).

212. В. К. Аркадьев, Проблемы ферромагнетизма и магнетодинамики, ОН АН СССР, стр. 7 (1946).
213. P. Hermann, Zeits. f. Phys. 84, 565 (1933); R. Goldschmidt, Helv. Phys. Acta 9, 40 (1935); Kreilsheimer, Ann. d. Phys. 17, 293 (1933); M. Strutt u. K. Knoll, Physica 7, 635 (1940); J. L. Snoek, Physica 8, 426 (1941).
214. Б. А. Введенский, ЖРФХО, сер. физич. 58, 241 (1926).
215. А. Н. Тихонов, ЖЭТФ 7, 138 (1937).
216. М. А. Дивильковский и М. И. Филиппов, ЖТФ, 6, 2 (1936); ЖЭТФ, 5, 598 (1935); М. А. Дивильковский ЖТФ, 9, 433 (1939).
217. С. М. Рытов, ЖЭТФ 10, 180 (1940).
218. Д. И. Маш и П. Енушков, ЖТФ 8, 1986 (1938); Д. И. Маш, ЖТФ 9, 339 (1939).
219. В. К. Аркадьев, ДАН 2, 204 (1935).
220. R. Becker, Phys. Zeits. 39, 856 (1938); Ann. d. Phys. 36, 340 (1939).
221. К. М. Поливанов, Проблемы ферромагнетизма и магнетодинамики, ОН АН СССР, стр. 43 (1946); ДАН, 32, 3, 181 (1941).
222. Ch. Kittel, Phys. Rev. 70, 281 (1946); 73, 155 (1948).
223. I. A. Ewing, Phil. Trans. 569 (1885); Proc. Roy. Soc. 46, 269 (1889).
224. J. W. Rayleigh, Phil. Mag (5) 23, 225 (1887).
225. Б. А. Введенский, ЖРФХО 55, 1 (1923).
226. Р. В. Телеснин, ЖЭТФ 7, 117 (1937); Сб. «Практические проблемы электромагнетизма» стр. 59 и 65. Изд. ОН АН СССР (1939).
227. А. В. Миткевич, Электричество № 10, (1933); ДАН 1, 53 (1934); 3, 36, 426 (1934); 2, 25 (1935).
228. G. Richter, Ann. d. Phys. 29, 605 (1937).
229. J. L. Snoek, Physica 5, 663 (1938); 6, 161 (1939).
230. В. С. Горский, Сов. Физ. 8, 457 (1935).
231. Р. И. Янус и В. И. Дрожжина, ЖТФ 9, 1960 (1939).
232. А. М. Вьюхина, В. В. Дружинин, Я. С. Шур, Р. И. Янус, ЖТФ 17, 129 (1947).
233. J. L. Snoek, Physica 14, 207 (1948).
234. Е. К. Завойский, ЖЭТФ 17, 883 (1947).

## § 14

235. Монографии по магнитным материалам:
- а. В. С. Меськин, Ферромагнитные сплавы, ОНТИ (1937). (Наиболее фундаментальное изложение всей проблемы магнитных материалов, с подробнейшей библиографией работ, вышедших до 1937 г.)
  - б. А. С. Займовский и В. В. Усов, Металлы и сплавы в электро-технике, Госэнергоиздат (1941).
  - в. А. С. Займовский, Мягкие магнитные материалы, Госэнергоиздат (1941).
  - г. Б. Г. Лившиц, Высококоэрцитивные сплавы, Металлургиздат (1945).
  - д. Сборник «Проблемы электротехнического металла», Изд. ОН АН СССР (1938).
  - е. T. D. Jensen, глава о магнитных материалах из монографии F. Bitter'a «Introduction to ferromagnetism» (1938).
  - ж. F. Brailsford, Magnetic materials, London (1948).
  - з. J. L. Snoek, New developments in ferromagnetic materials, Amsterdam (1947).
236. В. С. Меськин и Э. И. Пельц, Труды института металлов, вып. II, Москва (1930).
237. N. P. Goss, Trans. Amer. Soc. f. Metals 23, 511 (1935).
238. А. Л. Гольдман и В. В. Дружинин, Электричество № 10, 39 (1946).
239. Ф. П. Рыбалко и М. В. Якутович, ЖТФ 17, 1503 (1947); Ф. П. Рыбалко, Диссертация (Свердловск 1946).

240. J. F. Dillinger а. R. M. Buzorth, *Physics*, **6**, 279, 285 (1935).  
 241. Н. С. Акулов, *Zeits. f. Phys.* **67**, 794 (1931), **69**, 78 (1931); см. также J. L. Spook, *Nature* **137**, 493 (1936).  
 242. А. С. Займовский и И. П. Селисский, *Journ. of Phys.* **4**, 563 (1941), И. П. Селисский, *Journ. of Phys.*, **4**, 567 (1941).  
 243. Н. Masamoto, *Sc. Rep. Tohoku Univ., Honda anivers. Vol.*, стр. 389 (1936).  
 244. Я. С. Шури А. С. Хохлов, *ЖЭТФ*, **10**, 1113 (1940).  
 245. Я. С. Шури А. А. Лукшин, *ДАН*, **59**, 693 (1948).  
 246. G. W. Elmen, *Journ. Frankl. Inst.* **206**, 317 (1928); **207**, 582 (1929).  
 247. M. Kersten, *Electrotechn. Zeits.* **58**, 1335, 1364 (1937).  
 248. A. Crossley, *Journ. App. Phys.* **14**, 451 (1943).  
 249. Я. С. Шури, В. И. Дрожжина и П. Н. Жукова, *ЖТФ*, **10**, 1619 (1940).  
 250. L. Néel, *Ann. de phys.* (12) **3**, 137 (1948).  
 251. Н. А. Минкевич, Б. В. Старк и А. С. Займовский, *Вестник металлопромышленности* № 6, 18 (1929); № 10, 134 (1929).  
 252. В. А. Эрахтин, *Качественная сталь*, № 1, 49 (1936); № 7, 32 (1937); № 8, 17 (1937).  
 253. т. Mishima, *Ohm* **19**, № 7 (1932).  
 254. а. Я. С. Шури Л. А. Шубина, *ЖТФ* **19**, (1949); б. Я. С. Шури Д. А. Штуркин, *ЖТФ* **19** (1949).  
 255. D. A. Oliver а. J. Shedden, *Nature* **142**, 209 (1938).  
 256. Я. С. Шури, *ЖЭТФ*, **10**, 757 (1940).  
 257. J. F. Kayser, *Engineer*, CLXX, 183 (1940)  
 258. В. Jones и. Н. J. Meerkamp von Embden. *Philips techn. Rund.* **6**, № 1,8 (1941).  
 259. А. С. Займовский и Л. Львова, *Сталь* № 4, 115 (1945).  
 260. Н. Н. Potter, *Phil. Mag.* **12**, 255 (1931).

## § 15

261. P. Weiss et A. Piccard, *C. R.* **166**, 352 (1918); P. Weiss et R. Forger, *CR* **178**, 1347 (1924).  
 262. Н. Н. Potter, *Proc. Roy. Soc.* **146**, 362 (1934).  
 263. Н. С. Акулов и Л. В. Киренский, *Journ. of Phys.* **3**, 31 (1940).  
 264. E. Warburg, *Ann. d. Phys.* **13**, 141 (1881) (Библиографию работ по этому вопросу см. например, [78] § 74).  
 265. Н. С. Акулов, *Zeits. f. Phys.* **52**, 389 (1928).  
 266. Н. С. Акулов, *Zeits. f. Phys.* **67**, 794 (1931); **69**, 78 (1931).  
 267. W. Heisenberg, *Zeits. f. Phys.* **69**, 287 (1931).  
 268. Н. С. Акулов и Е. И. Кондорский *Zeits. f. Phys.* **78**, 801 (1933); **85**, 661 (1933).  
 269. К. В. Владимирский, *ЖЭТФ*, **11**, 318 (1941).  
 270. К. Honda, S. Kaуа а. Н. Masamoto, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **15** (1926).  
 271. Е. Титов, *ЖЭТФ*, **8**, 1132 (1938).  
 272. R. Becker, *Zeits. f. Phys.* **62**, 253 (1930).  
 273. Д. А. Штуркин, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **11**, 661 (1947).  
 274. Кауа а. Такаки; *Journ. Hokkaido Univ.* **1**, 227 (1935); D. Kirkham, *Phys. Rev.* **52**, 1162 (1937).  
 275. Г. П. Дьяков, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **11**, 667 (1947).  
 276. Б. К. Джиренчин, *Сов. физ.* **10**, 689 (1936), см. также Б. А. Введенский и С. Симонов, *Zeits. f. Phys.* **38**, 202 (1926); Н. Kirchner, *Ann. d. Phys.* **27**, 49 (1936).  
 277. Я. С. Шури А. С. Хохлов, *Journ. of Phys.* **11**, 77 (1947).  
 278. R. Becker, *Zeits. f. Phys.* **87**, 547 (1933).  
 279. M. Kornetzki, *Zeits. f. Phys.* **87**, 560 (1933).  
 280. Д. А. Симоненко, *ЖЭТФ* **7**, 170 (1937).

281. Бычков, см цит. во Введении к книге Н. С. Акулова «Ферромагнетизм» (1939).
282. H. Ebert u. A. Kussmann, *Phys. Zeits.* 38, 437 (1937).
283. К. П. Белов, ДАН, 61, 807 (1948).
284. Guillaume, *C. R.* 125, 235 (1897).
285. К. П. Белов, Изв. АН СССР 11, 649 (1947); К. П. Белов и О. Н. Агамян 11, 654 (1947); К. П. Белов, Научно-техн. сборник ГК НИИ ВВС КА № 2, 159 (1946).
286. См, например, R. Becker u. W. Doring, *Ferromagnetismus* (1939), § 25, стр. 357—382.
287. W. Gerlach, *Ann. d. Phys.* 8, 649 (1931); 12, 849 (1932); W. Gerlach u. Schneiderhan, *Ann. d. Phys.* 6, 772 (1930); H. H. Potter, *Proc. Phys. Soc.* 49, 671 (1937).
288. H. Engler, *Zeits. f. Phys.* 74, 748 (1932).
289. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР 11, 617 (1947).
290. А. И. Резанов, Диссертация, Свердловск (1948).
291. N. Mott, *Proc. Roy. Soc.* 156, 368 (1936).
292. A. Wilson, *Proc. Roy. Soc.* 167, 580 (1939).
293. H. H. Potter, *Proc. Phys. Soc.* 53, 695 (1941).
294. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ, 16, 981 (1946); ЖЭТФ 18, 219 (1948).
295. П. А. Халилеев, *Сов. физ.* 7, 108 (1935).
296. Н. С. Акулов, *Zeits. f. Phys.* 59, 254 (1930); 80, 693 (1933).
297. Д. С. Штейнберг и Ф. Мирошниченко, *Сов. физ.* 3, 92, 602 (1933); 5, 241 (1934).
298. П. Храмов и Л. Львова, *Zeits. f. Phys.* 89, 443 (1934).
299. Д. Феденев, ЖЭТФ 5, 886 (1935).
300. К. П. Белов, ЖЭТФ 5, 396 (1935); 8, 453 (1938).
301. Н. С. Акулов и Р. Аннаев, ЖЭТФ 8, 334 (1938).
302. Д. Феденев и А. Усков, *Техн. физ.* 5, 309 (1938).
303. Д. Волков, ЖЭТФ 9, 444 (1939) 9, 798 (1939).
304. К. П. Белов и Д. Волков, ЖТФ 9, 1529 (1939).
305. Д. Феденев и И. Вампилов, ЖЭТФ 9, 994 (1939).
306. К. П. Белов, ЖЭТФ 9, 695 (1939).
307. К. П. Белов, ЖЭТФ, 9, 685 (1939).
308. Н. С. Акулов, Д. Волков и К. П. Белов, ЖЭТФ 5, 946 (1935).
309. П. Л. Капица, *Proc. Roy. Soc.* 119, 358 (1928); 123, 292 (1929).
310. Н. С. Акулов, *Zeits. f. Phys.* 87, 768 (1934).
311. H. H. Potter, *Proc. Roy. Soc.* 132, 560 (1932); *Phil. Mag.* 13, 233 (1931).
312. Я. С. Шури В. И. Дрожжина, ЖТФ 18, 149 (1948); А. П. Комар и И. И. Портнягин, ДАН 60, 569 (1948).
313. L. Bates, *Proc. Phys. Soc.* 58, 153 (1946).
314. С. В. Вонсовский, ЖТФ 18, 145 (1948).
315. E. M. Pugh, *Phys. Rev.* 36, 153 (1930).
316. И. К. Кикоин, *Сов. физ.* 9, 1 (1936); ЖЭТФ 10, 1242 (1940); Дорфман и Кикоин «Физика металлов» (1935).
317. H. Kammerlingh-Onnes a. E. Osterhuis, *Leid-Comm.* № 139 e.
318. А. П. Комар и Н. В. Волкенштейн, ДАН, 63, 785 (1948), Н. В. Волкенштейн, Диссертация, Свердловск (1946).
319. В. Е. Рудницкий, ЖЭТФ, 14, 474 (1940).
320. H. R. Hulme, *Proc. Roy. Soc.* 135, 237 (1932).
321. Я. Т. Дорфман, Р. И. Янус и И. К. Кикоин, *Zeits. f. Phys.* 54, 277, 289 (1928); Я. Г. Дорфман, Р. И. Янус, К. В. Григоров и М. Г. Черниковский, ЖЭТФ 1, 155 (1931).



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: $4000\text{ см}^{-1}$ ( $2,5\mu$ ) — $400\text{ см}^{-1}$ ( $25\mu$ ) . . . . .	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: $4000\text{ см}^{-1}$ — $400\text{ см}^{-1}$ . . . . .	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: $13\,300\text{ см}^{-1}$ ( $0,73\mu$ ) — $4000\text{ см}^{-1}$ ( $2,5\mu$ ); инфракрасные фоточувствительные при- ёмники . . . . .	234
VI. Далёкая инфракрасная область: $400\text{ см}^{-1}$ ( $25\mu$ ) — $30\text{ см}^{-1}$ ( $350\mu$ ) . . . . .	238
VII. Область микроволн: $\sim 1\text{ см}^{-1}$ ( $1\text{ см}$ , $10\,000\mu$ ) . . . . .	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  $\nu$ , измеряемое в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ). 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  $4000 \text{ см}^{-1}$  ( $2,5 \mu$ ), б) ближняя инфракрасная область или область основных вращательно-колебательных частот —  $4000 \text{ см}^{-1}$  ( $2,5 \mu$ ) —  $400 \text{ см}^{-1}$  ( $25 \mu$ ), в) далёкая инфракрасная область —  $400 \text{ см}^{-1}$  —  $30 \text{ см}^{-1}$  ( $300 \mu$ ) и, с недавних пор, г) область микрорадиоволн,  $\nu \sim 1 \text{ см}^{-1}$  ( $10\,000 \mu$ ).

## II. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Инфракрасное излучение было открыто Вильямом Гершелем<sup>1</sup> 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. Ампер<sup>2</sup>, 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-

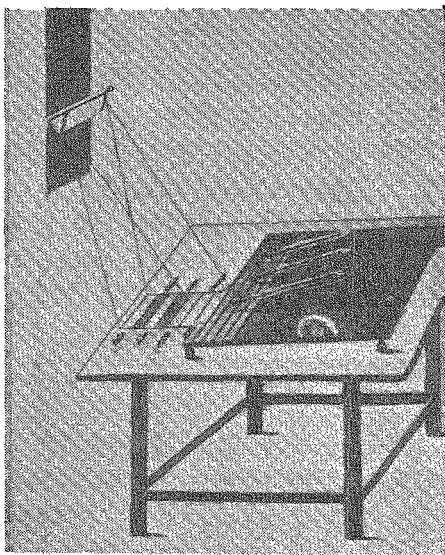


Рис. 1. Первый инфракрасный спектрометр (из сообщения Гершеля<sup>1</sup>).

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 Коблентца<sup>3</sup> 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  $\mu$ . В 1910 г. Вуд<sup>5</sup> ввёл эшелетты для исследований, требующих высокой разрешающей силы.

В 1913 г. Ева Бар<sup>6</sup> разрешила вращательную структуру полосы HCl у 2890  $cm^{-1}$  (3,46  $\mu$ ), что доказало квантование вращательных

уровней энергии, которое уже было предположено на основании работ по удельным теплотам. В 1916 г. Бьеррум<sup>7</sup> ввёл представление о колеблющейся многоатомной молекуле как о механической системе точечных масс, связанным гуковским законом сил, с целью вычислить основные вибрационные частоты. Эта последняя точка зрения, подкреплённая методами теории групп<sup>8—11</sup> 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 константы<sup>12</sup> 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 Деннисона<sup>13</sup>, Вю<sup>14</sup> и Герцберга<sup>15</sup>.

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 спектрометрии, 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 термпары, 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 призменные приборы могут действительно называться «инструментами» в том отношении, что они могут обеспечивать непрерывную точную работу на производстве<sup>16</sup> или в лаборатории и могут обслуживаться относительно неквалифицированным персоналом. К сожалению, пока нет современных руководств в области инфракрасной спектрометрии. Шефер и Матосси<sup>17</sup> написали отличную книгу в 1930 г., и в то же время появилось несколько менее полных обзоров<sup>18—20</sup>. Значительная библиография по инфракрас-

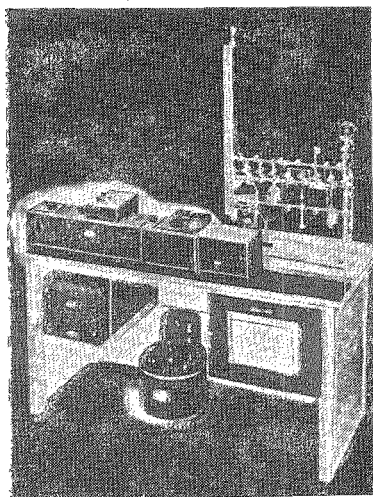


Рис. 2. Инфракрасный спектрофотометр Бекмана IR-2.

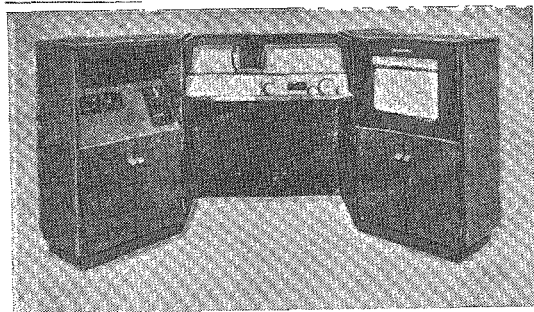


Рис. 3. Инфракрасный спектрометр Перкин-Эльмера, Модель 12-С.

ному участку спектра собрана у Барнеса<sup>21</sup> (1944 г.) и в симпозиуме «Приложение инфракрасных спектров к химическим» проб-

лемам»<sup>22</sup> (1945 г.). Имея в виду бурный рѳст инфракрасной спектрометрии и кадров инфракрасных спектрометристов, крайне необходимо создание исчерпывающего руководства в этой области.

### III. ТЕХНИКА И ПРИМЕНЕНИЯ В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ: $4000 \text{ см}^{-1}$ ( $2,5 \mu$ ) — $400 \text{ см}^{-1}$ ( $25 \mu$ )

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 даѳтся 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 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  $\alpha_{ij}$  — функции гуковских сил, констант взаимодействия и геометрии молекулы. Характеристические частоты могут быть получены из решения векового уравнения:

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

где  $\lambda$  связано с частотой  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ) 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

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

где  $\sigma$  — фактор симметрии,  $A, B, C$  — вращательные константы, связанные с моментами инерции,  $T$  — абсолютная температура,  $\nu_i$  —  $i$ -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 Герцберга<sup>25</sup>. 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 кетена<sup>28</sup>

Основные частоты			
№	Частота	Наблюдённые	Вычисленные
1	$\nu_1$	3162	— <sup>†</sup> )
2	$\nu_2$	3066	— <sup>*)</sup>
3	$\nu_3$	2153	2171
4	$\nu_4$	1386	1400
5	$\nu_5$	1120	1104
6	$\nu_6$	1011	1011
7	$\nu_7$	909	904
8	$\nu_8$	588	587
9	$\nu_9$	529	529

<sup>†</sup>) Частоты не были вычислены вследствие приближённого множителя в уравнениях.

где приведён инфракрасный спектр абсорбции кетена<sup>28</sup> 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  $\text{см}^{-1}$  и точностью определения частот от 1 до 3  $\text{см}^{-1}$ , что можно получить с хорошим призменным 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-

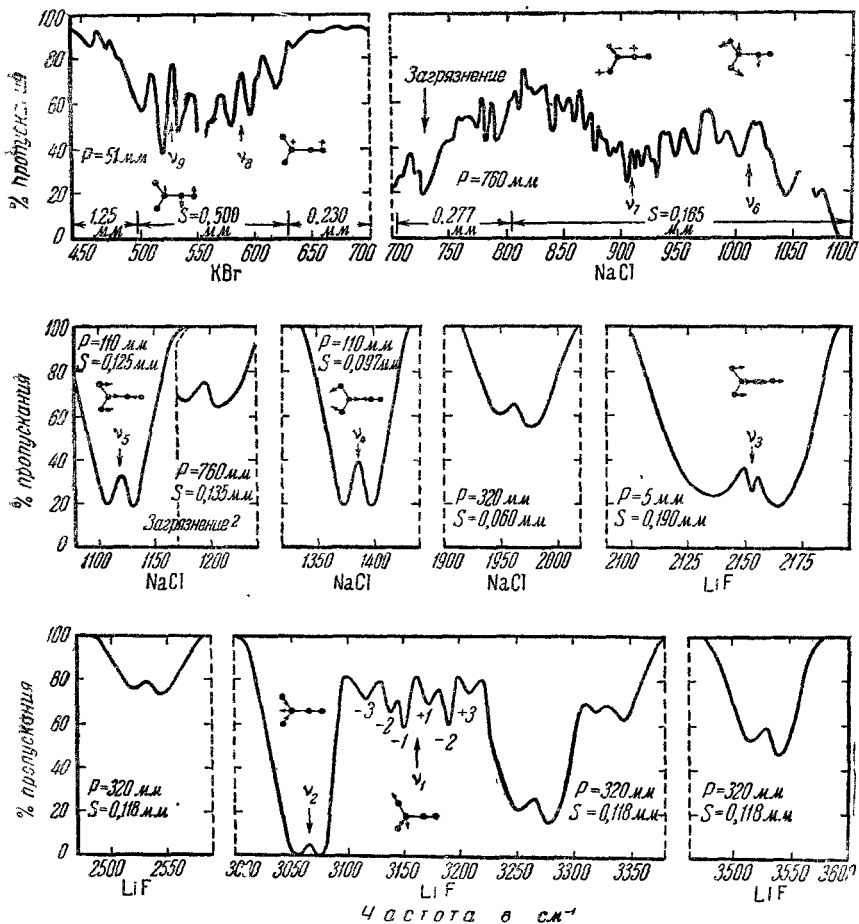


Рис. 5. Инфракрасные спектры абсорбции парообразного кетена. Основные частоты отмечены стрелками и типы колебаний представлены графически.

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<sup>24-26</sup> 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 сопротивления или их комбинация<sup>24-26</sup>.

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. Вильсон<sup>27</sup> 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 межмолекулярные эффекты вносят добавочные силы и ослабляют или снимают правила отбора<sup>28</sup>. 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 Кориолиса. Предел разрешающей способности спектрометров с решёткой, обычно применяемых в таких работах, около  $0,5 \text{ см}^{-1}$ <sup>29-30</sup>, в то время как типичная ширина ротационных линий в ротационно-вибрационных полосах составляет около  $0,08-0,12 \text{ см}^{-1}$ <sup>31</sup> \*). 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 спектрометрии в химической промышленности привело к многочисленным работам в направлениях,

\*) Ширина линий есть ширина полумаксимума 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 добавление 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<sup>3, 21, 22, 32</sup>, 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≡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  $\text{>C=O}$  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

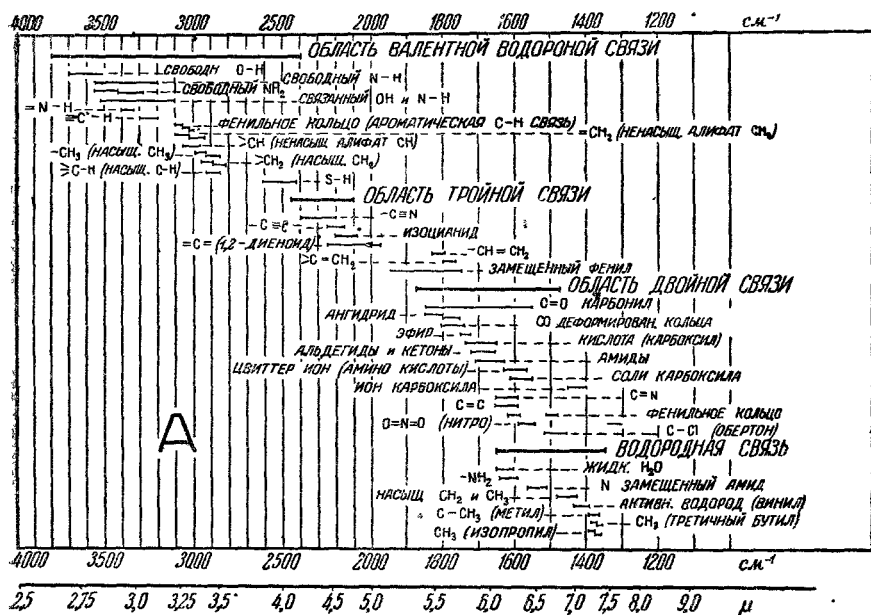


Рис. 6А. Возможная связь атомных групп и характеристических инфракрасных абсорбционных частот.

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 распространенным и наиболее ценным для промышленности. Между прочим, им пользовались во время войны, в особенности в нефтяной промышленности и промышленности синтетического каучука, и возникающая вследствие этого потребность в спектрометрах привлекла внимание фирм, изготовляющих приборы.

В то время как этот метод обычно применялся для анализа различных смесей в газообразном<sup>33</sup>, жидком<sup>34</sup> и твердом<sup>35</sup> состояниях,

его самым поразительным приложением является комбинация его с дистилляционным анализом, так как дистилляция приводит к разделению по молекулярным весам, и инфракрасная спектрометрия особенно применима к различению изомеров. Комбинация дистилляции и инфракрасного анализа поэтому вошла теперь в обычную практику анализа сложных смесей углеводородов, особенно в химии нефти.

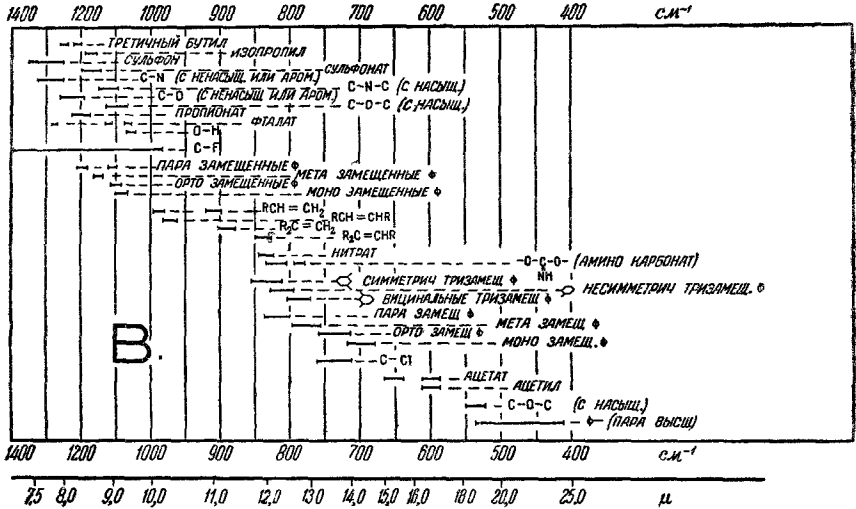


Рис. 6В. Возможная связь атомных групп и характеристических инфракрасных абсорбционных частот.

Общая спектрометрическая аналитическая операция основана на том факте, что инфракрасная абсорбция подчиняется закону Бэра

$$\frac{I_\nu}{I_0} = e^{-\alpha_\nu c l}, \tag{6}$$

где  $I_{0\nu}$  и  $I_\nu$  — интенсивности излучения, входящего и пропущенного образцом,  $\alpha_\nu$  — коэффициенты абсорбции для частоты  $\nu$ ,  $c$  — концентрация и  $l$  — толщина слоя. Закон обычно применяется в форме  $D_\nu = \lg \frac{I_{0\nu}}{I_\nu}$ , причём делается допущение, что оптические плотности компонент аддитивны, т. е. оптическая плотность смеси при частоте  $\nu$  является арифметической суммой оптических плотностей индивидуальных компонент. В постановке анализа прежде всего изучаются спектры чистых компонент и выбираются частоты, в каждой из которых какая-нибудь компонента поглощает сильно, а другие — слабо. Толщина кювет выбирается таким образом, чтобы оптическая

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  $\alpha_{i\nu}$  каждой чистой компоненты определяются для каждой выбранной аналитической частоты в данной кювете. Затем измеряется  $D_{\nu}$  для неизвестной смеси.

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

$$D_{\nu} = \sum_i D_{i\nu} = \sum_i \alpha_{i\nu} c_i l, \quad (7)$$

где индекс  $i$  указывает  $i$ -ю компоненту.

Для  $i$  компонент составляется  $i$  уравнений типа (7) и так как  $D_{\nu}$  и  $\alpha_{i\nu}$  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:

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

Выражения эти, однако, несколько громоздки. Электрические калькуляторы<sup>36,37</sup>, 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<sup>38,39</sup>, а для жидкостей и твердых тел вследствие внутримолекулярных эффектов. Эти отклонения требуют поправок второго порядка в решении линейных уравнений. Эти поправки вводятся обычно посредством специального метода<sup>40</sup>, в котором значения  $\Delta$ , 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  $\alpha_{i\nu}$ , чтобы добыть первые приближенные значения  $c$ . Когда эти  $c$  и  $\Delta$  — значения оптических плотностей смеси — поправлены, то уравнения решаются снова. Этот процесс повторяется до тех пор, пока будут получаться постоянные правильные оптические плотности. Второй метод<sup>41</sup> несколько проще, уравнения (7) изображаются в форме

$$c_i = \frac{D_{\nu}}{\alpha_{i\nu}} - \sum_j \frac{\alpha_{j\nu} c_j}{\alpha_{i\nu}}. \quad (9)$$

\* Ошибка в определении  $l$  будет, таким образом, неявно входить в полученные коэффициенты  $\alpha_{i\nu}$ .

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 получают из окончательных решений. Для двухкомпонентных смесей или в случае измерений меньших членов часто достаточен графический метод<sup>42</sup>.

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<sup>43</sup> 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<sup>41</sup> 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<sup>34,41</sup> 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  $\alpha$ , 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 . . . . .	20,0	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 <sup>34</sup> .						

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 осциллоскопическая регистрация частей спектра на экране с задержкой изображения в течение одной минуты. Было бы желательно расширение экспериментальных возможностей ниже  $400 \text{ см}^{-1}$ , но это могло бы привести к расширению доступной в настоящее время области  $4000—400 \text{ см}^{-1}$  всего на  $300—400 \text{ см}^{-1}$ , 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 распространения 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<sup>44,45</sup>, а появление электрических калькуляторов может помочь его более широкому распространению.

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

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 спектроскопии 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 Нерста. 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  $\sim 50$  V и токе в 4—5 A он накаливается до температуры  $1200^\circ\text{C}$  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 Нерста является полым стержнем (цилиндром) ( $l = 2,5$  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 контактов<sup>46</sup> и часто ломается под давлением держателей. Так как штифт Нерста 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, бóльшая 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 бóльшее количество рассеянного света при низких частотах.

Излучатель, описанный Смитом<sup>48</sup>, 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 V и 40 A переменного тока этот источник даёт температуру 1800° C. и имеет время жизни около 100 часов. Иногда употребляется газокатильная сетка, состоящая из окиси тория с небольшим количеством окиси цезия. Она имеет низкую испускательную способность в области 10 000 см<sup>-1</sup> (1 μ) — 1600 см<sup>-1</sup> (6 μ) и приближается к излучению чёрного тела при более длинных волнах. Пфунд<sup>49</sup> 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° K \*)

Частота $\nu$ в см <sup>-1</sup>	Длина волны в μ	Относительная энергия
6950	1,44	1
5000	2	8·10 <sup>-1</sup>
2000	5	9·10 <sup>-2</sup>
1000	10	9·10 <sup>-3</sup>
200	50	2·10 <sup>-5</sup>
100	100	1·10 <sup>-6</sup>
50	200	8·10 <sup>-8</sup>

\*) 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° K. Хотя повышение температуры до 3000° K даёт почти пятикратное возрастание излучаемой энергии, но наибольшее количество этой энергии приходится на ближнюю инфракрасную область: 100% в области 2000 см<sup>-1</sup> (5 μ), 70% — при 1000 см<sup>-1</sup> (10 μ) и 60% при 400 см<sup>-1</sup> (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.<sup>50</sup> сравнивали распределение энергии, даваемое глобаром, с вычисленными данными для чёрного тела при  $1400^{\circ}\text{K}$  и нашли хорошее соответствие при учёте поглощения в призме из NaCl применяемой в их спектрометре. Смит<sup>48</sup> сравнил свой угольный источник с глобаром (при  $1000^{\circ}\text{K}$  в обоих случаях) и нашёл хорошее соответствие до области, где глобар начинает излучать как серое тело (80% относительного испускания при  $1100\text{ см}^{-1}$  и 67% при  $750\text{ см}^{-1}$ ). Фридель и Шарки<sup>51</sup> 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  $650\text{ см}^{-1}$  ( $15\text{ }\mu$ ). 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  $650\text{ см}^{-1}$ . 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, Луна<sup>52</sup> 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 неогражающего образца при частоте  $\nu$  и температуре  $T$  равно излучению чёрного тела при той же температуре, умноженному на коэффициент абсорбции образца. Так как органические соединения обычно нельзя нагревать выше  $1000^{\circ}\text{C}$  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. Капф<sup>53</sup> 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 решёткой. Приводим перечень различных прозрачных сред с нижними границами их применимости: кварц —  $3300 \text{ см}^{-1}$  ( $3,0 \mu$ ); LiF —  $1660 \text{ см}^{-1}$  ( $6 \mu$ );  $\text{CaF}_2$  —  $1100 \text{ см}^{-1}$  ( $9 \mu$ ); NaCl —  $650 \text{ см}^{-1}$  ( $15 \mu$ ); KCl —  $500 \text{ см}^{-1}$  ( $20 \mu$ ); KBr —  $400 \text{ см}^{-1}$  ( $25 \mu$ ) и KJ —  $330 \text{ см}^{-1}$  ( $30 \mu$ ). Эти границы, повидимому, будут значительно расширены

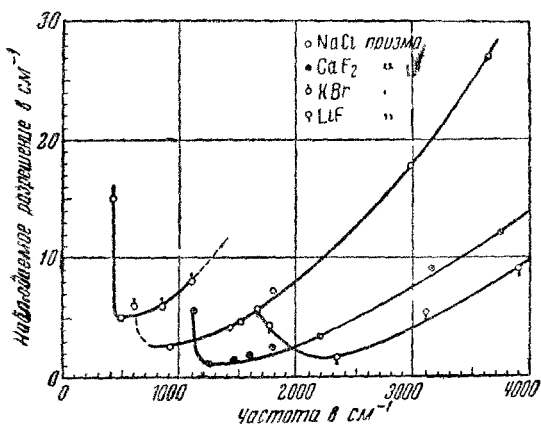


Рис. 7. Зависимость спектрального разрешения от частоты для различных призм при стандартных условиях.

применением призм из Tl(Br + J). Чаще 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  $\text{CaF}_2$  для области высоких частот, NaCl для средних и KBr для низких\*), NaCl и KBr сильно гигроскопичны, LiF — слегка, а  $\text{CaF}_2$  — 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 обуславливается абсорбцией призмы, так как щель приходится расширять, чтобы поддерживать постоянство отношения сигнала к шуму. Обычно применяются  $60^\circ$  призмы, поскольку они дают компромисс между высокой угловой дисперсией и потерями на отражение. Вследствие использования длинноволнового света требования к оптике не очень жёстки, и полировка поверхности призм с точностью до 5 длин волн натриевого света совершенно достаточна.

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

Решётки типа эшелетт, впервые сделанные Вудом<sup>5</sup>, имеют штрихи определённой формы, получаемые штамповкой или нарезаемые алмазным резцом<sup>56</sup> 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  $\alpha$  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.

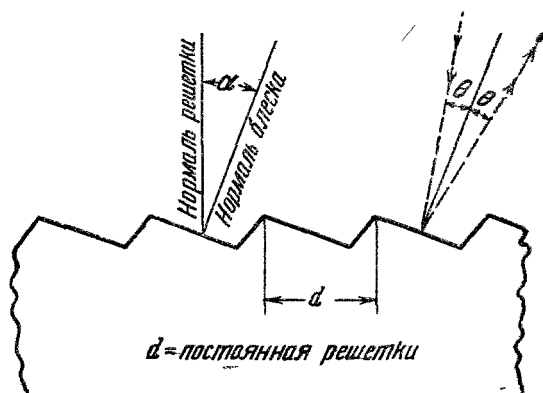


Рис. 8. Поперечное сечение решётки эшелетт.  
 $\alpha$  — угол блеска.

Указать характеристику решётки для ближнего инфракрасного спектра несколько труднее, чем для призмы, вследствие того, что выбор постоянной решётки и угла блеска широк. Штамм и Вален<sup>57</sup>, 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  $\lambda$  до  $2\lambda$  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  $\lambda$  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 удаётся 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. Вуд<sup>58</sup> 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 предотвратительного 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

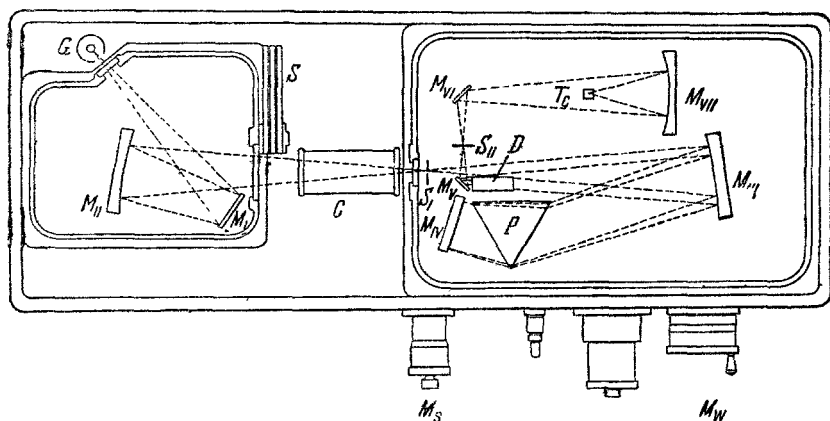


Рис. 9. Схема малого призмного спектрометра.  $C$  — кювета,  $G$  — глобар,  $M_I, M_{IV}, M_V, M_{VI}$  — плоские зеркала,  $M_{II}, M_{VII}$  — сферические зеркала,  $M_{III}$  — внеосевой параболоид,  $M_S$  — щелевой микрометр,  $M_W$  — барабан длин волн,  $P$  — призма,  $S$  — затвор,  $S_I$  — входная щель,  $S_{II}$  — выходная щель,  $T_C$  — терпара,  $D$  — 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 диффракционных 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<sup>50, 59—63</sup> с  $f=100$  см и  $60^\circ$ -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  $8 \times 10$  см до  $6 \times 7,5$  см. Входную щель часто делают изогнутой<sup>64</sup> для того, чтобы изображение линий получилось правильным. Оптическая схема типичного призмного спектрометра<sup>65</sup> 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  $\nu$  — частота в  $\text{см}^{-1}$ ,  $n$  — показатель преломления для частоты  $\nu$ ,  $\alpha$  — 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 диффракционный предел самой призмы. У хороших приборов первый член должен быть по крайней мере втрое больше второго.

Для данной спектральной ширины щели и  $s_1 = s_2$ , мощность излучения  $E_\nu$ , даваемого спектрометром, пропорциональна энергии в  $1 \text{ сек} \cdot \text{см}^2$  при частоте  $\nu$ , 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.

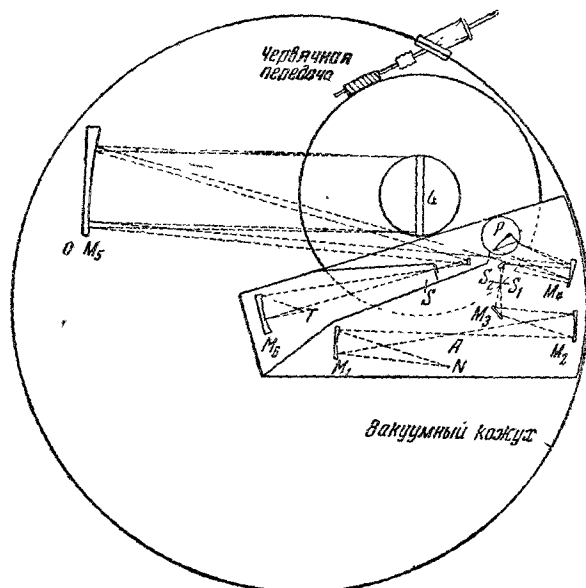


Рис. 10. Схема призмочно-решёточного спектрометра. От  $N$  до  $S_1$  — коллимация источника и область расположения образца,  $S_1$  и  $S_2$  — входная и выходная щели передней призмы монохроматора,  $M_4$  — внеосевой параболоид,  $P$  — передняя призма;  $S_2$  и  $S_3$  — входная и выходная щели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

Приборы с решётками в действительности являются двойными монохроматорами, так как кроме решётки всегда необходима призма предварительного разложения. Устройство прибора этого типа дано на рис. 10. Вместо параболических зеркал, вследствие их дорогого выны, часто используется оптическое устройство по Пфунду<sup>66</sup>.

Ширина щелей  $s_1$  и  $s_2$  определяет интервал частот [уравнение (10)] достигающий решётки, 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,  $\theta$  — угол падения и диффракции (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 — диффракционным 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 диффракционном спектрометре, в отличие от призматического, ограничивающим фактором являются в большей степени энергетические условия, нежели диффракционные эффекты. Практически, обычно передняя призма устанавливается на середину изучаемого спектрального интервала ( $\Delta\nu = 200 - 300 \text{ см}^{-1}$ ); после того как она фиксируется, решётка вращается для выделения нужной длины волны. При работе с решёткой более необходимо, нежели в случае призматического прибора, удалить  $\text{CO}_2$  и пары воды с помощью абсорбентов вроде  $\text{P}_2\text{O}_5$  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 Пфунд<sup>67</sup> 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.

Пфунд<sup>68</sup> и Эллиот и Амброс<sup>69</sup> 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)<sup>70,71</sup>. Подобные сведения должны иметь огромное значение в определении структуры кристалла (как, например, в новейших работах по изучению ленициллина).

Другим важным пунктом, на котором необходимо остановиться, является вопрос о рассеянном (фальшивом) свете и о методах его устранения. При использовании накаливаемых 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  $1900 \text{ см}^{-1}$  ( $7 \mu$ ). Проблема становится очень серьёзной для количественной работы, где интенсивность истинного потока должна быть измерена точно. Поэтому мы рассмотрим это более подробно для призмённого спектрометра, хотя методы будут применимы и для случая решётки.

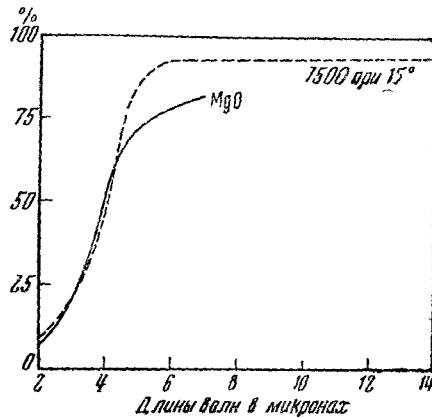
Возможный источник фальшивого света в приборе Литрова—это «обратно входящая радиация», т. е. разложенное излучение, идущее по направлению к фокальной плоскости и входящее в призму под таким углом, что оно выходит вместе с истинным пучком. Можно легко избежать этого, монтируя призму таким образом, что 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 монохроматор<sup>69</sup>, фильтры (по Пфунду<sup>72—74</sup>) 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 зеркал<sup>75</sup>; 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.<sup>63</sup>, 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<sup>22,76—80</sup>. 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.

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

В методе, описанном Бекером и Робом<sup>81</sup>, получается прерывистая регистрация с помощью ступенчато-частотного устройства и автоматической щели, дающей сигналы постоянной энергии. Совершенно иной метод получения процента пропускания описал Эвери<sup>82</sup>. Сперва

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 отсутствие абсорбента, скажем, на магнитной ленте, используемая затем для автоматического и непрерывного изменения чувствительности приёмника при внесении исследуемого образца в луч,

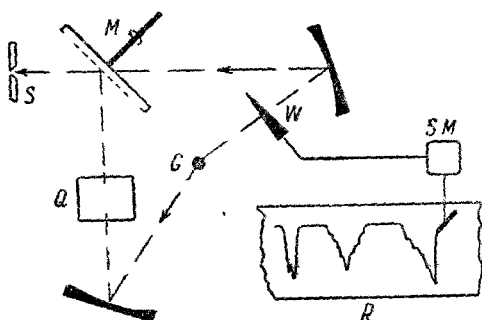


Рис. 12. Схема разделённого пучка в автоматических спектрофотометрах.  $G$  — глобар,  $Q$  — кювета,  $M$  — вращающееся зеркало-сектор,  $S$  — входная щель,  $W$  — нейтральный клин,  $SM$  — сервомотор,  $R$  — запись.

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 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 кюветках 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,

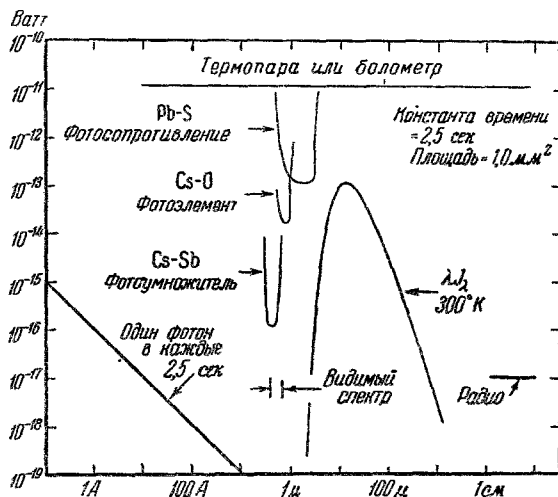


Рис. 13. Пороги чувствительности современных приёмников электромагнитной радиации в функции длины волны. Показано также излучение чёрного тела при  $300^\circ \text{K}$ .

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-радиометр<sup>84</sup>, 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<sup>85,86</sup> и радиометр<sup>87,88</sup>. 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<sup>90,91</sup> 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  $\mu$  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. Иогансоном<sup>92</sup> дано блестящее теоретическое рассмотрение чувствительности термостолбиков. В 1930—1934 гг.<sup>93—97</sup> 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. Картрайт<sup>97</sup> 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  $10^{-8} \text{ ккал/сек}$  ( $20 \text{ }\mu\text{V}/\mu\text{W}$ ) 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 проволочек ( $0,01 \text{ мм}$  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 испарения<sup>98</sup> 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 спаев 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,  $\Delta f$  — 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 сотрудниками<sup>99-101</sup> с малоинерционными тонкими (напылёнными) термопарами для пере-

менного тока, хотя они первоначально не были предназначены для спектрометрических применений. Лерер<sup>102</sup> в 1937 г. применял платиновый болометр (0,5  $\mu$  толщины, 0,1 мм ширины и 5 мм длины, сопротивлением 16  $\Omega$ ) 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<sup>79,103—105</sup>. Айкен<sup>106</sup> и его сотрудники описали болометр из золотой плёнки, полученной испарением в вакууме; Биллингс и сотрудники<sup>107,108</sup> дали подробную теорию подобных болометров. Юельс<sup>109</sup> 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 Дакус<sup>110</sup> сделали термопару из висмута с сурьмой, полученную путём испарения; она имела следующую характеристику: сопротивление 20—25  $\Omega$ , постоянная чувствительность 6—7  $\mu$ V/ $10^{-4}$  W на  $cm^2$  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'Киф<sup>111</sup> 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  $\rho$  — 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  $mm^2$ , временная константа 0,036 сек., чувствительность при постоянном освещении 6,5  $\mu$ V/ $\mu$ W, 88% ответа при 5 циклах в секунду, минимальный регистрируемый сигнал  $5 \cdot 10^{-5}$  W при 5 циклах/сек.

Листон<sup>112</sup> описал новый тип малоинерционной термопары, подобной 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: спектрофон<sup>113</sup>, термистор<sup>114</sup> (болومتر из полупроводника), сверхпроводящий болومتر Эндрюса<sup>115</sup> и пневматический элемент Голея<sup>116</sup>. 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 болومتر, 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 спектрометрии, хотя его чувствительность, работа на воздухе и прочность удобны для применений. Первые образцы имели «серую» область вблизи  $2000 \text{ см}^{-1}$  ( $5 \mu$ ).

Сверхпроводящий болومتر представляет попытку улучшить эффективность детекторов применением низких температур. Тонкая полоска нитрида колумбия работает при  $15^\circ \text{ K}$  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 остром 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 полоски<sup>108</sup> и для проволочной терморпары<sup>111</sup>, работающих в вакууме:

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

где  $\alpha$  — температурный коэффициент сопротивления,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\Delta f$  — полоса пропускания системы,  $\varphi$  — максимальная температура, при которой болометр может работать,  $\gamma$  — потеря тепла на единицу поверхности (излучение),  $l$ ,  $w$  и  $a$  — длина, ширина и толщина полоски,  $C$  — теплоёмкость и  $\nu$  — 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.

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

$Q$  — 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  $\sigma$  — 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 всег

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 сотрудники<sup>117</sup> собрали различные приёмники и испытали их уровень шума и уменьшение чувствительности с частотой освещения. Они оценивают уровень шума у болометра Эндрыуса в  $6 \cdot 10^{-4}$   $\mu W$ , у приёмника Голея  $1,4 \cdot 10^{-3}$   $\mu W$  и у других термостолбиков и болометров — около  $10^{-2}$   $\mu W$ . 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

Т а б л и ц а IV B \*)

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	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$
Полярный 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 <sup>106</sup>.

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 приемного, сконструированных для щелевого источника. Клэрк Джонс<sup>118</sup> 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 Бургер<sup>119</sup> 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 Матосси<sup>120</sup> 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. Эллис<sup>121</sup> и Венигер<sup>122</sup> ввели автоматическую фотографическую запись; призма или зеркало Литрова 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<sup>123,124</sup>, 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 Файрстон<sup>125</sup> 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. Лерер<sup>126</sup> применил полное электронное усиление первичного переменного тока, даваемого болометром под действием прерывистой радиации, и на выходе записывал результат обычным самописцем. Однако до сих пор преимуществу этой методики использовались мало.

Мак-Алистер и др.<sup>50</sup> 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 Пентер<sup>127</sup> 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<sup>79,128</sup>, усиливаются электронным усилителем и после выпрямления регистрируются. Переменные сигналы небольшой частоты или сигналы постоянного тока могут модули-

роваться механически<sup>129</sup> 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 Роб<sup>81</sup> 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<sup>130,131</sup> 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  $300\text{ см}^{-1}$  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 этой техникой 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/см<sup>2</sup>, 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, апезон 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 отражения<sup>182</sup>. 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-

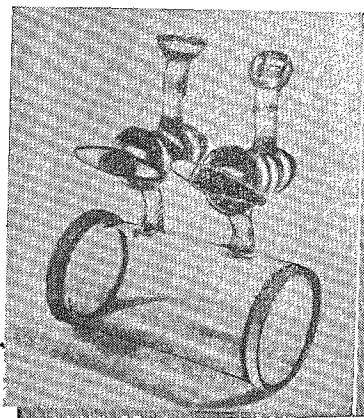


Рис. 14А. Инфракрасная газовая абсорбционная кювета.

рованными. Обычно они делают 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 литературе<sup>133-139</sup>. Толщина промежутка либо определяется по толщине прокладки, либо измеряется катетометром или интерференционными методами<sup>35</sup>. 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<sup>135, 140, 141</sup>. Типичная газовая кювета и серия градуированных кювет изображены на рис. 14 А и В.

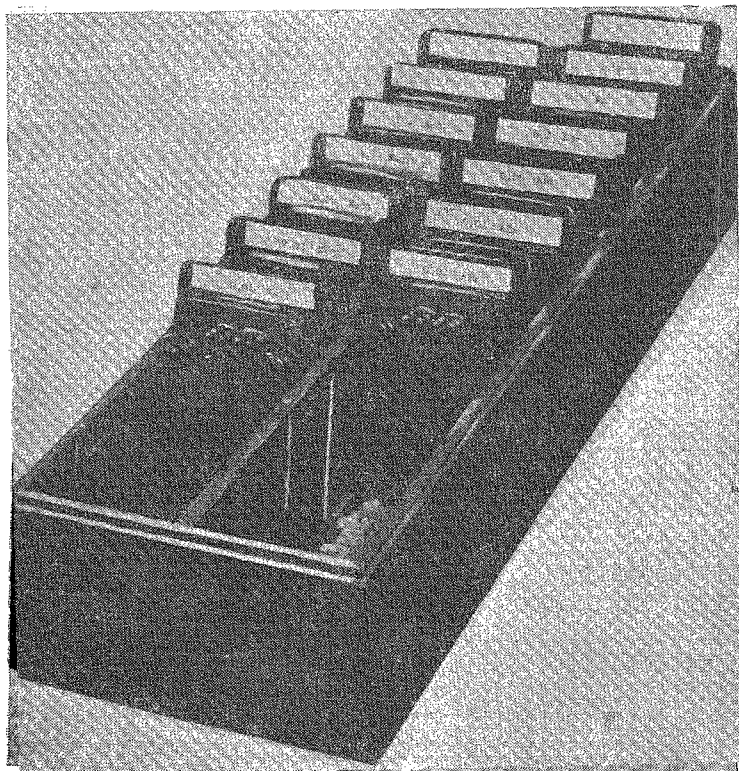


Рис. 14В. Серия градуированных кювет для жидкостей.

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  $\text{см}^{-1}$ , 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 повышением температуры, этот метод удобен для изучения полос, перекрывающихся при комнатных температурах<sup>142</sup>. 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.<sup>143</sup> и Эвери и Эллис<sup>142</sup> описали кювету для работы при температурах жидкого воздуха, Смит<sup>144</sup> — газовую кювету для области от  $-100^\circ\text{C}$  до  $+200^\circ\text{C}$ , Зимард и Штегер<sup>145</sup> — газовую кювету для более высоких температур (от  $200^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$ ).

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 пропускание<sup>146</sup>, 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 методами<sup>147</sup>, 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  
приблизительны: 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 $см^{-1}$
Сапфир	1600 $см^{-1}$ (6,5 $\mu$ )	Хорош, но слегка гигроскопичен
LiF	1400 $см^{-1}$ (7,0 $\mu$ )	
CaF <sub>2</sub>	950 $см^{-1}$ (10,5 $\mu$ )	Даёт хорошую поверхность, но чувствителен к механическим и тепловым воздействиям
SrF <sub>2</sub>	800 $см^{-1}$ (12 $\mu$ )	То же
BaF <sub>2</sub>	750 $см^{-1}$ (12 $\mu$ )	" "
NaCl	650 $см^{-1}$ (13 $\mu$ )	Мягок, легко загрязняется, гигроскопичен
KBr	350 $см^{-1}$ (28 $\mu$ )	Ещё более гигроскопичен, чем NaCl
AgCl	350 $см^{-1}$ (28 $\mu$ )	Очень мягок 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, CS<sub>2</sub> и CCl<sub>4</sub>; они чаще всего используются на практике. К сожалению, растворители или разбавители особенно нужны для сильно полярных веществ, которые обычно не совместимы с CS<sub>2</sub> и CCl<sub>4</sub>. Подходящее вещество также само должно быть полярным и поэтому будет сильно поглощать. Томпсон и Торкингтон<sup>22</sup> 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  $\text{BaF}_2$  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

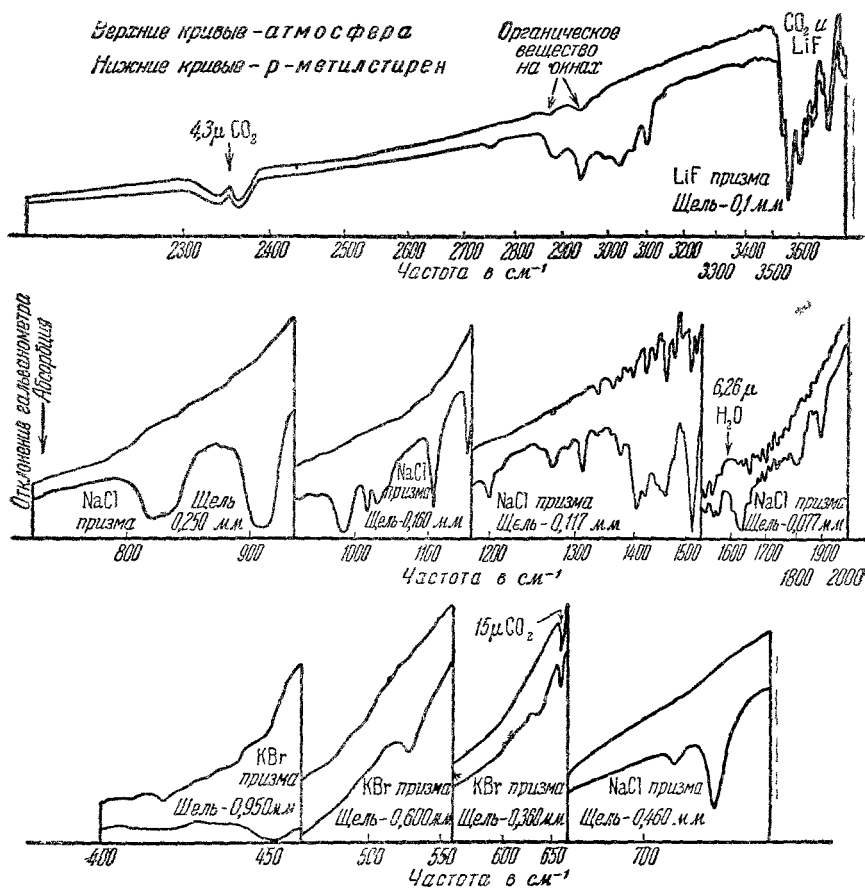


Рис. 15. Прямая запись инфракрасных спектров. Верхняя кривая — спектр источника, нижняя кривая — спектр абсорбции *p*-метилстирена.

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 решётки<sup>65</sup>. 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 производится измерение то с кюветой, то без неё; в методе «прямого отклонения»

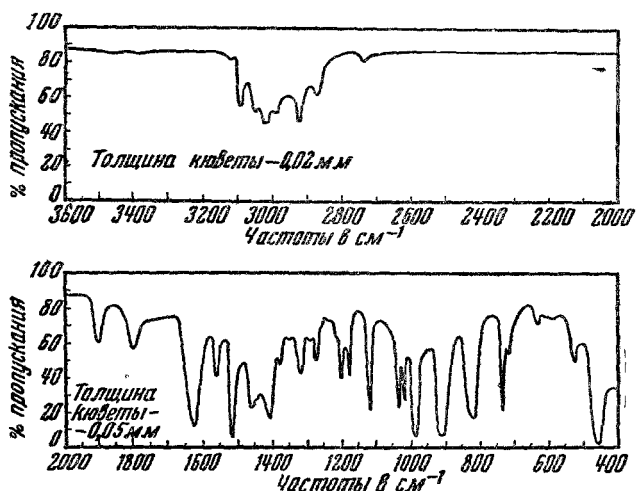


Рис. 16. Инфракрасный спектр пропускания *p*-метилстирена, полученный путём деления ординат кривых рис. 15.

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, регулируемую её шириной 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. Стоймость 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 дифракционный предел ещё не достигнут, то эти условия и соответствуют абберационному 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 установившаяся 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<sup>55,56</sup>, 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 литературе<sup>80</sup>; прибор того же типа, что и у Райта и Гершера<sup>79</sup>.

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

Малый инфракрасный монохроматор и большой спектрометр Гертнера; продаются только сами спектрометры с соответствующей термпарой. Описание — см.<sup>50</sup>.

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

Главные приложения в области обертонов 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  $10\,000\text{ см}^{-1}$  ( $1\ \mu$ ) до  $5000\text{ см}^{-1}$  ( $2\ \mu$ ) привлекает к себе значительное внимание, так как здесь лежат первые гармоники частот водородной связи от  $3600$  до  $2800\text{ см}^{-1}$ . Так как коэффициенты абсорбции в этой области невелики, то можно применять большие толщины слоёв (до  $10\text{ см}$   $\text{SiCl}_4$  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  $8300\text{ см}^{-1}$  ( $1,2\ \mu$ ), 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  $8300\text{ см}^{-1}$  уже необходимо переходить к тепловым детекторам. Источником может служить вольфрамовая нить лампы накаливания и могут применяться как призмы, так и решётки. Брэккет и Мак Алистер<sup>53</sup> описали фотографически регистрирующий прибор, в котором имеются две  $60^\circ$ -ные и одна  $30^\circ$ -ная призма в схеме Литтрова, дающие разрешение в  $2\text{ см}^{-1}$  при  $5000\text{ см}^{-1}$ . Гарди<sup>148</sup>, используя решётку, оптическую систему Пфунда-Барнеса и резонансное радиометрическое усиление от термпары, добился разрешения в  $1\text{ см}^{-1}$  при  $10\,000\text{ см}^{-1}$  ( $1\ \mu$ ). 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  $3800\text{ см}^{-1}$  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. Брайена<sup>149</sup> и Урбаха и др.<sup>150</sup>. Фонда<sup>151</sup> описал ZnS-вещества, Эликсон и Паркер<sup>152</sup> рассмотрели кинетику и теорию затухания, Смит<sup>153</sup> и др. сообщили о методике приготовления экранов из селенида стронция. Большинство описанных фосфоров является сульфидами или селенидами щёлочно-земельных металлов ( $\text{SrS}$ ,  $\text{SrSe}$ ,  $\text{ZnS}$  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  $\alpha$ -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  $6000 \text{ см}^{-1}$  ( $1,6 \mu$ ), но при температуре жидкого азота некоторая чувствительность обнаруживается даже за  $3300 \text{ см}^{-1}$  ( $3 \mu$ ). 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 запастись 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. Пауль<sup>154</sup> 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  $6500 \text{ см}^{-1}$  ( $1,53 \mu$ ). Однако в этой работе не были детально изучены возможное разрешение и чувствительность. Берг и Кайзер<sup>155</sup> опубликовали интересную возможность получения радиограмм 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 делается 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 применения в инфракрасной спектроскопии всё же несколько ограничены. 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<sup>156—158</sup> 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 Риттнер<sup>159</sup> развили теорию механизма проводимости фотоэлементов из сульфида таллия. Оксли<sup>160</sup> 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  $4000 \text{ см}^{-1}$ , падающего на площадь в  $3 \text{ мм}^2$ .

Применения английских и американских фотоэлементов к спектротрическим измерениям в инфракрасной области спектра обсуждались мало.  $\text{Ti}_2\text{S}$  имеет максимум чувствительности у  $11\,000 \text{ см}^{-1}$  ( $0,9 \mu$ ) и может применяться до  $7700 \text{ см}^{-1}$  ( $1,3 \mu$ ).  $\text{PbS}$  даёт максимум у  $3900 \text{ см}^{-1}$  ( $2,6 \mu$ ), после чего его чувствительность быстро падает, хотя и тянется вплоть до  $2\,800 \text{ см}^{-1}$  ( $3,6 \mu$ ). На фотоэлемент даётся напряжение в  $50—200 \text{ V}$ ; сопротивление порядка мегомов. Такая характеристика и быстрое время ответа ( $\sim 1$  миллисекунды) дают возможность применять усиление. Кэтман<sup>156</sup> установил, что максимальная чувствительность тех и других фотоэлементов почти в 1000 раз больше, чем у термопар для той же длины волны. Сезерланд, Блеквелл и Фелгет<sup>161</sup> установили, что отношение сигнала к шуму для их  $\text{PbS}$ -фотоспротивлений при температуре сухого льда в 100 раз больше, чем для термопары Хильгера-Шварца, что позволяет в 10 раз уменьшить ширину щели при  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Применяя обыкновенную решётку с 14 000 линий на дюйм, они разрешили полосы  $\text{H}_2\text{O}$  у  $3900 \text{ см}^{-1}$ , отстоящие друг от друга на  $0,14 \text{ см}^{-1}$ . Дальнейшему разрешению помешали явления абберации в приборе, но не недостаток энергии. Наилучшее разрешение, полученное в этой области с термопарами, — это  $0,5—0,6 \text{ см}^{-1}$ , 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 сернистоталлиевые вентильные фотоэлементы с «положительным» фотоэффектом, максимумом чувствительности у  $1 \mu$  и интегральной чувствительностью  $5000—7000 \text{ мА/лм}$ . В 1940 г. Д. С. Гейхман и М. Е. Сорока (Физич. ин-т АН УССР) разработали серносеребряные фотоэлементы того же типа с чувствительностью до  $3500—4500 \text{ мА/лм}$  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 O-, N- и C—H-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, фотосопротивления 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 Макей<sup>162</sup> описали фотоэлемент с запорным слоем, сделанный из прессованного слоя сульфида или селенида висмута, находящегося между двумя металлическими контактами. Они сообщают о чувствительности до  $1400\text{ см}^{-1}$  ( $7\text{ }\mu$ ), 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:

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

В этой области лежат чисто вращательные полосы лёгких газов<sup>163, 164</sup>, основные колебания (собственные частоты) неорганических кристаллов вроде галлоидных соединений металлов<sup>165, 166</sup> 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 спектра<sup>167</sup>, 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 Вуд<sup>168</sup> применили кварцевые линзы, пропускающие далёкую инфракрасную энергию, и изолировали длины волн до  $200 \mu$  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 лучей<sup>169</sup>, 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 Стронгом<sup>147</sup> 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.<sup>170</sup> Проволочные решётки<sup>171</sup> 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 пререзаются острым стальным резцом специальной формы на мягкой металлической поверхности.

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

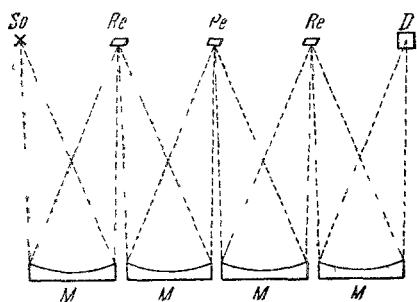


Рис. 17. Схема установки для выделения полосы инфракрасного спектра по методу остаточных лучей, *So* — источник, *M* — зеркала, *Re* — кристаллы, *D* — приёмник.

с внеосевым параболическим зеркалом  $f=36$  дюймов и решёткой  $10 \times 22$  дюйма. В нём применяется фэйрстоновская<sup>125</sup> 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 Рэндалла<sup>173</sup>.

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

В 1923 г.<sup>174</sup>, а затем и в 1924 г.<sup>175</sup> область теплового излучения и область радиоволн сошлись\*). 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  $\mu$ ) 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  $45 \text{ см}^{-1}$  ( $220 \mu$ ). В 1934 г. Клитон и Вильямс<sup>176</sup> 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, проведённое Бленлей и Пенрозом<sup>177</sup>, которые показали, что константа ширины линии (полуширина полумаксимума)  $\text{NH}_3$ -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 ( $\mu$ ) 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  $\alpha_\nu$  — коэффициент абсорбции для частоты  $\nu$  и  $N_{JK}$  — число молекул на  $JK$ -вращательном уровне. Дэкин, Гуд и Коль<sup>178</sup> указали, изучая вращательную структуру  $\text{O}^{16}$ ,  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{S}^{32}$  и  $\text{O}^{16}$ ,  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{S}^{34}$ , что точность определения молекулярного момента инерции должна обеспечить исключительную точность в вычислении междуядерных расстояний. Они оценивают ошибку в  $0,005 \text{ \AA}$ , связанную с неопределённостью разности атомных масс  $\text{S}^{32}$  и  $\text{S}^{34}$ . Тоунес, Холден и Мерритт<sup>179</sup> продолжили эту дискуссию, указав, что неточность при измерении междуядерных расстояний этим методом также возрастает вследствие вариации нулевой энергии колебаний при ядерной изомерии. Гуд<sup>180</sup>, исследуя инверсионный спектр  $\text{NH}_3$  при очень низких давлениях, обнаружил тонкую структуру в ротационных линиях, обусловленную взаимодействием электрического квадрупольного момента ядра  $\text{N}^{14}$  с электрическим полем остальных частей молекулы. Эти исследова-

ния были продолжены Горди и Кесслером<sup>182</sup> и Тоунсом и др.<sup>179</sup>, 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. Гершбергер<sup>185</sup> 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 Вильямса<sup>176</sup> 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  $см^{-1}$ , 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  $см$ . 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<sup>186—188</sup> измерительная техника для волноводов. Одним из первых исследователей, применивших эту технику для изучения абсорбции микроволн в органических парах, был Гершбергер<sup>189</sup>. Его прибор состоял из клистроны, 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 T-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 аттенюатора. 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. Калибрация длин волн осуществляется на экране с помощью полого волномера-эндовибратора. Гуд получил точность в  $\pm 5$  мегациклов ( $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) в определении частоты и  $\pm 10\%$  в аттенюации. Элементы

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

Беккер и Отлер<sup>190</sup> и Лэмб<sup>191</sup> рассмотрели систему из магнетронного осциллятора и эндовибратора, соединённого с термопарой. Дикке и др.<sup>192</sup> описали настраиваемый радиометр, состоящий из антенны и приёмника, чувствительность которого ( $10^{-16}$  ватт) позволяла изучать эмиссию водяного пара в области микроволн. Юз и Вильсон<sup>193</sup> 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-

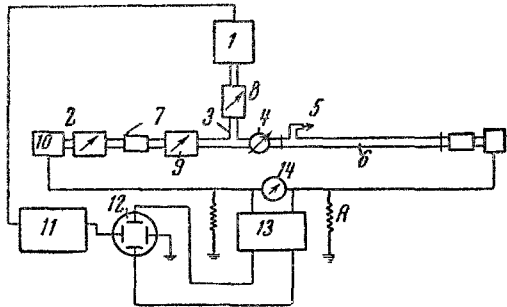


Рис. 18. Радиооборудование для изучения абсорбции паров. 1 — генератор, 2 — переменный аттенюатор, 3 — волновод, 4 — волномер, 5 — к вакуумной системе, 6 — газовая кювета, 7 — фиксированный аттенюатор, 8 — переменный аттенюатор, 9 — калиброванный аттенюатор, 10 — кристаллический детектор, 11 — генератор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

мальной частотой, получаемой в современных клистродах ( $1,5 \text{ см}^{-1}$  — 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 сообщалось<sup>194</sup> о получении излучения от  $4 \text{ см}^{-1}$  ( $2,2 \text{ мм}$ ) до  $50 \text{ см}^{-1}$  ( $0,2 \text{ мм}$ ) 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  $20 \text{ см}^{-1}$ . 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 Христиансена<sup>195</sup>, с помощью которого можно получить фильтры с прозрачностью 40—60% в максимуме пропускания и шириной полосы в 1—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  $\lambda_0$  — 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<sup>196—201</sup>, который описан как прибор ну-

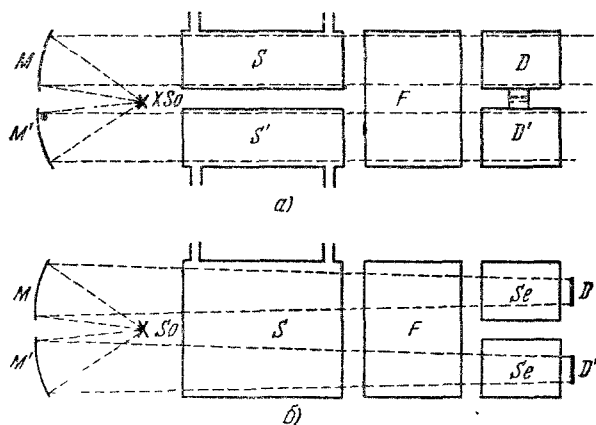


Рис. 19. а) Схема газоанализатора с положительным фильтром.  $So$  — источник,  $M$  и  $M'$  — зеркала,  $S$  и  $S'$  — кюветы для исследуемых образцов,  $F$  — кювета-фильтр,  $D$  и  $D'$  — селективные приёмники. б) Газоанализатор с отрицательным фильтром,  $S$  — кювета для образца,  $Se$  и  $Se'$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

кюветы  $D$  и  $D'$  должно абсорбировать одну и ту же энергию от источника и именно тех частот, которые характерны для поглощающей молекулы. Если исследуемый газ, введённый в  $S$  ( $S'$  — пустая кювета), содержит  $\text{CO}_2$ , детектор  $D$  будет охлаждаться, и результирующее перемещение диафрагмы может быть проградуйровано на содержание  $\text{CO}_2$  в газе, наполняющем кювету  $S$ . Наоборот, в кювету  $S'$  можно вводить разные концентрации  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ , то кювета  $Se$  наполняется этим газом (т. е.  $D$  не должен чувствовать излучение частот, характерных для  $\text{CO}_2$ ), а  $Se'$  наполняется инертным газом,  $\text{N}_2$  или воздухом без  $\text{CO}_2$ . Если газовый поток, идущий через  $S$ , содержит  $\text{CO}_2$ , то приёмник  $D$  не будет реагировать, а  $D'$  будет охлаждаться, и по получаемой разнице ответов можно определить концентрацию  $\text{CO}_2$ . 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»<sup>102</sup> (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,  $\text{CO}_2$ . Возможности промышленного применения чрезвычайно широки — анализ взрывных газов, определение  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , 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), Кэмбл<sup>203</sup> и Барнетт<sup>204</sup> 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  $\mu$ . Из формы кривой, т. е. по резкости перехода от низкого пропускания к высокому, можно определить распределение, и из длины волны перехода — размеры частиц.

Стронг<sup>205</sup> описал чувствительный пирометр с кварцевыми пластинками, выделяющими (по методу остаточных лучей) излучение  $1140 \text{ см}^{-1}$  (8,8  $\mu$ ). 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  $1500 \text{ см}^{-1}$  (6,7  $\mu$ ) для измерения абсолютной влажности, т. е. количества водяных паров в атмосфере.

Гарди и Содерстром<sup>206</sup> 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.<sup>207</sup>, 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 применения<sup>208</sup>, хотя они мало используются в практике спектроскопистов в их настоящем виде. В Германии было развито в большом масштабе производство преобразователей изображений<sup>209</sup> 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 цериевую 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. Coblenz, 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 a. 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 a. 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 a. 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 a. V. Z. Williams, *J. Chem. Phys.* **15**, 552 (1947).
24. G. Kron, *J. Chem. Phys.* **14**, 19 (1946).
25. R. H. Hughes a. E. B. Wilson, jr., *Rev. Sci. Inst.* **18**, 103 (1947).
26. A. A. Frost a. 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 a. 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 a. V. Z. Williams, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* (в печати).
33. R. R. Brattain, R. S. Rasmussen a. A. M. Cravath, *J. Appl. Phys.* **14**, 418 (1943).
34. J. W. Kent a. J. Y. Beach, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **19**, 290 (1947).
35. R. B. Barnes, R. C. Gore, E. F. Williams, S. G. Linsley a. E. M. Petersen, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **19**, 630 (1947).
36. T. D. Morgan a. F. W. Crawford, *Oil Gas J.* **43**, 100 (1944).
37. C. E. Berry, D. E. Wilcox, S. M. Rock a. 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 a. E. L. Saier, *J. Appl. Phys.* **17**, 450 (1946).
40. D. L. Fry, R. E. Nusbaum a. H. M. Randall, *J. Appl. Phys.* **17**, 150 (1946).
41. J. J. Heigl, M. F. Bell a. J. U. White, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **19**, 293 (1947).
42. W. D. Seyfried a. S. M. Hastings, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **19**, 298 (1947).
43. R. L. Chapman, N. R. Colthup a. 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 a. C. H. Nielsen, *Rev. Sci. Inst.* **11**, 429 (1940).
47. R. E. Stark a. 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. McAlister, G. L. Matheson a. W. J. Sweeney, *Rev. Sci. Inst.* **12**, 317 (1941).
51. R. A. Friedel a. A. G. Sharkey, *Rev. Sci. Inst.* (в печати).
52. A. Adel, *Astrophys. J.* **103**, 19 (1946); *Phys. Rev.* **71**, 559 (1946).
53. S. F. Kapff, *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 a. 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 a. 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. Kinnaid, *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. Вейнгеро́в, *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**, 355 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* **153**, 196 (1943).
132. J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 235 (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, *R. v. Sci. Inst.* (в печати).
140. E. S. Barr, *Rev. Sci. Inst.* **12**, 395 (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 (1946).
162. C. G. Fink a. J. S. Mackay, U. S. Patent No. 2406 139.
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 (18 9).
170. R. M. Badger a. C. H. Cartwright, Phys. Rev. **33**, 692 (1929).
171. R. B. Barnes, Rev. Sci. Inst. **5**, 2-7 (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. Glagolewa a. W. Arkadiew, Nature **113**, 640 (1924).
176. C. E. Cleeton a. N. H. Williams, Phys. Rev. **45**, 234 (1934).
177. B. Bleanley a. R. P. Penrose, Proc. Phys. Soc. London **59**, 418 (19 7).
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**, 680 (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 1758 088 (1930).
197. A. H. Pfund, Science **90**, 366 (1939); U. S. Patent 2212 211 (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).
-

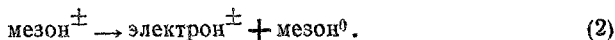
УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ**СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ  
РАСПАДЕ МЕЗОНОВ**

Изучение спектра электронов, возникающих при распаде мезонов, позволяет установить схему распада, если известна масса мезонов. С другой стороны, при известной схеме распада спектр электронов распада даёт возможность с большой точностью определить массу мезонов. К сожалению, экспериментальный материал, накопленный до сих пор, слишком мал, чтобы сделать определённые заключения (см. УФН, т. 34, вып. 3, 441 (1948)). Известная фотография распада мезона в камере Вильсона<sup>1</sup>, принадлежащая Вильямсу и Робертсу, на которой зафиксирован мезон с массой около  $200 m_e$ , энергией  $10^8$  eV и электрон распада с энергией  $\varepsilon = 70 \text{ MeV} \pm 50\%$ , рассматривается как доказательство того, что мезоны с массой  $200 m_e$  распадаются по следующей схеме:



В 1946 г. Конверси и Пиччиони<sup>2</sup> оценили энергию электронов распада, измеряя их поглощение в железе. Они указывают, что значение  $\varepsilon = 50 \text{ MeV}$  согласуется с их результатами. Это может служить доказательством того, что большая часть мезонов на уровне моря обладает массой около  $200 m_e$  и испытывает  $\beta$ -распад по схеме (1).

Однако в 1948 г. Андерсон с сотрудниками<sup>3</sup>, подняв на самолёте камеру Вильсона и электромагнит на высоту 6–7 км, получили две новые фотографии распада мезона, на которых для энергии электронов распада в обоих случаях получается одно и то же значение  $\varepsilon = 25 \text{ MeV}$ . Эти фотографии рассматриваются авторами как возможное подтверждение следующей схемы распада:



При этом предполагается, что распадается мезон с массой  $200 m_e$ ; нейтральный мезон берёт на себя  $3/4$  энергии покоя распадающегося мезона, и на долю электрона остаётся  $25 \text{ MeV}$ . Мы указывали уже (УФН, т. 34, вып. 3, 442 (1948)), что с большим основанием можно считать, что в этом случае имеет место распад мезона с массой  $100 m_e$  (энергия  $50 \text{ MeV}$ ) на нейтрино и электрон ( $\varepsilon = 25 \text{ MeV}$ ). Существование заряженных мезонов такой массы было впервые показано в работах лаборатории космических лучей на горе Алагез<sup>4</sup>. Приведёнными данными и исчерпывались наши сведения об энергии электронов распада. Три новые работы, опубликованные в августовском и сентябрьском номерах Physical Review, в которых измерялся спектр электронов распада, представляют поэтому значительный интерес. В двух из них, при принадлежащих Хинксу и Понтекорво<sup>5</sup> и Штейнбергеру<sup>6</sup>, изучается поглощение электронов распада в углероде. На рис. 1 изображена схема опыт



Хинкса и Понтекорво. Антисовпадения ( $AB-C$ ) фиксируют мезоны, поглощенные в замедлителе, Радиотехническая схема выполнена таким образом, что импульс антисовпадений даёт начало импульсу  $D$ , продолжительностью в 4,6 мксек, фронт которого сдвинут относительно фронта импульса ( $AB-C$ ) на одну мксек. Совпадения разрядов в счетчиках  $AB$ , с импульсом  $C$ , будут вызваны электронами распада, возникшими в интервале времени от 1 до 5,6 мксек после поглощения мезона в замедлителе. Схема опыта Штейнбергера в принципе аналогична приведенной схеме, и мы ее не описываем. Кривые поглощения, полученные в этих опытах, приведены на графиках рис. 2,  $a$  и  $b$ , где по оси ординат отложено число зафиксированных электронов распада в час, а по оси ординат толщина поглотителя. Заметим, что электроны с энергией 25 MeV и 50 MeV имеют в гра-

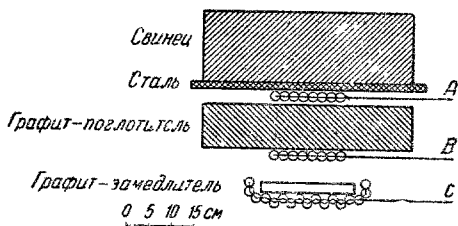


Рис. 1.

дите пробеги, равные 15 г на  $см^2$  и 26 г на  $см^2$  соответственно.

Рассматривая экспериментальные точки на обоих графиках, мы видим, что в обоих случаях значительная часть электронов распада имеет пробег, больший чем 15 г на  $см^2$ , и что при значениях толщины поглотителя, больших 26 г на  $см^2$ , число совпадений становится практически равным фону измерений. Отсюда следует, что среди электронов распада электроны с

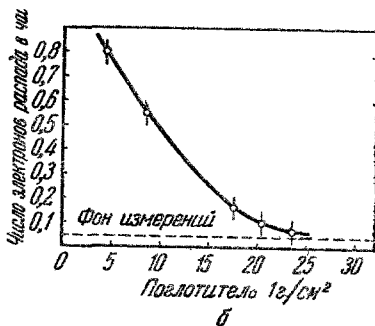
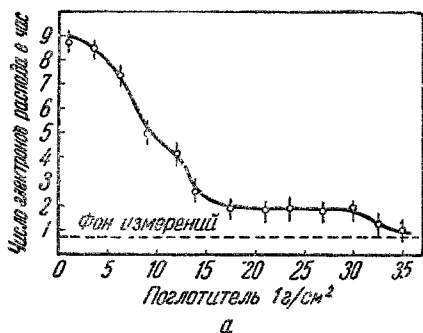


Рис. 2.

энергией, большей 50 MeV, отсутствуют. К сожалению, приведенные кривые непосредственно не дают ответа на вопрос, присутствуют ли в спектре электронов распада электроны с меньшей энергией. Это происходит потому, что рассеяние электронов и «плохая геометрия» обоих опытов сильно искажают ход кривой поглощения. Ответ на этот вопрос, по всей вероятности, следует из работы Томпсона<sup>7</sup>, которому удалось получить 10 новых фотографий распада мезона в управляемой камере Вильсона, настроенной специально для регистрации электронов распада. Посредине камеры помещался замедлитель мезонов — алюминиевая пластинка толщиной в 6 мм. Мезоны распадались чаще всего в этой пластинке (6 случаев), а также в стеклянных стенках (3 случая) и в газе камеры (1 случай). Энергия распада, измеренная в этих 10 случаях, приведена в таблице:

№ фотографии	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Знак заряда	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
Энергия $\epsilon$ в MeV	20—50	42±12	70	53±15	20—50	43±9	40±8	40±12	48±10	42±8

Автор указывает, что последние 5 измерений (фотографии 6—10) обладают наибольшей достоверностью. Таким образом, из измерений Томпсона следует, что в спектре электронов распада на уровне моря преобладают электроны с энергиями 40—50 MeV. Этот результат представляется естественным, поскольку из имеющихся измерений массы мезона, произведённых Фриттером<sup>8</sup>, а также Риталлаком и Броне<sup>9</sup>, известно, что на уровне моря большая часть мезонов имеет массу около 200  $m_e$ .

A. B.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Williams and Roberts, Nature 145, 102, 151 (1940)
2. Conversi and Piccioni, Phys. Rev. 70, 874 (1946).
3. Anderson, Adams, Lloyd, Ran and Saxene, Rev. Mod. Phys. 20, 334 (1948).
4. Алиханян, Вайсенберг, Харитонов, Даион, ДАН СССР 9, № 9, 1515 (1948).
5. Hincks and Pontecorvo, Phys. Rev. 74, 697 (1948).
6. Steinberger, Phys. Rev. 74, 500 (1948).
7. Thompson, Phys. Rev. 74, 490 (1948).
8. Fretter, Phys. Rev. 70, 625 (1940).
9. Retallack, Phys. Rev. 73, 921 (1948)

## ФИЗИЧЕСКИЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ, ПРОИЗВЕДЁННЫЕ НА БЕТАТРОНЕ И СИНХРОТРОНЕ

Практическое осуществление мощных ускорителей для электронов — бетатрона и синхротрона — дало физикам искусственный источник  $\gamma$  лучей большой энергии и сделало возможным постановку ряда физических экспериментов с фотонами больших энергий, которые мы могли до сих пор наблюдать лишь в космических лучах в ничтожных интенсивностях, несравнимых с получаемыми теперь в бетатроне или синхротроне.

Изучение ядерных реакций, вызываемых фотонами с энергией  $\sim 100$  MeV, интересно в том отношении, что такая энергия достаточна для отщепления от ядра нескольких частиц, что приводит к большому разнообразию ядерных реакций при этих энергиях. И действительно, одна из первых работ, выполненных на бетатроне на 100 MeV компании «Дженерал Электрик»<sup>1</sup>, привела к обнаружению наряду с ранее известными реакциями  $(\gamma, n)$ ,  $(\gamma, p)$  большого числа реакций типа  $(\gamma, pn)$ ,  $(\gamma, 2n)$ ,  $(\gamma, 2p)$ ,  $(\gamma, 2pn)$ ,  $(\gamma, p2n)$ ,  $(\gamma, 3pn)$ ,  $(\gamma, an)$ . Как в этой, так и в последующих работах, посвящённых более тщательному изучению наблюдаемых реакций, применялось в основном два метода: фотографирование в камере Вильсона и измерение радиоактивности продуктов расщепления.

Несколько работ посвящено изучению относительного выхода различных ядерных реакций в зависимости от бомбардируемого элемента и энергии  $\gamma$ -квантов<sup>2, 3, 4</sup>. Для истолкования полученных результатов нужно знать спектральный состав рентгеновского излучения. Авторы работ принимали теоретический спектр тормозного излучения. В недавно опубликованной работе Лоусона<sup>5</sup> указывается, что экспериментальные результаты согласуются с теоретическими.

Хронологически первой является работа Болдуина и Клайбера<sup>2</sup> по фотоделению ядер под действием  $\gamma$ -квантов от бетатрона на 100 MeV. Были сняты кривые зависимости числа случаев деления (на 1 рентген интенсивности излучения) от максимальной энергии  $\gamma$ -лучей. При этом акты деления регистрировались дифференциальной ионизационной камерой, а интенсивность рентгеновского излучения определялась стандартной «напёрстковой» камерой Vistogreen, окружённой 3 мм свинца. Для U и Th выход быстро растёт до некоторой максимальной энергии (18 MeV для U и 20 MeV для Th), а затем медленно спадает.

Авторы рассчитали на основе полученных данных эффективное сечение для фотоделения U и Th, исходя из спектра тормозного излучения в тонких мишенях (по Гайтлеру). На основе такого спектра и упрощённой схемы образования вторичных частиц в свинце, окружающем «напёрстковую» камеру, была рассчитана эффективность камеры, знание которой необходимо для расчёта эффективного сечения. Вычисленное сечение проходит через максимум (18 MeV для U и 20 для Th) и спадает практически до нуля при энергии  $> 30$  MeV. Максимальное сечение  $\sim 5 \cdot 10^{-26}$  для U и  $2,5 \cdot 10^{-26}$  для Th.

Исследовались также Bi, Pb, Tl, Au, W, Sn, однако деление этих элементов не обнаружено, т. е. сечение фотоделения меньше  $10^{-29}$ .

Другая работа тех же авторов<sup>3</sup> посвящена исследованию реакций  $\text{C}^{12}(\gamma, n)\text{C}^{11}$  и  $\text{Si}^{63}(\gamma, n)\text{Si}^{62}$ .

Определялась зависимость выхода реакции от максимальной энергии  $\gamma$ -лучей. Интенсивность  $\gamma$ -излучения измерялась, как и в предыдущей работе, а выход реакции определялся по радиоактивности продуктов реакций (образцами служили листок политена или медная фольга толщиной 0,075 мм) после облучения образцов в центре пучка  $\gamma$ -лучей в 170 см от бетатрона. Зависимость выхода от энергии имеет тот же характер, что и для фотоделения. Вычисленное эффективное сечение имеет максимум при 22 MeV для Si и 30 MeV для C и быстро спадает практически до нуля. Быстрое уменьшение сечения с ростом энергии в данных реакциях и при фотоделении авторы объясняют появлением конкурирующих реакций при этих энергиях.

Перльман и Фридляндер<sup>4</sup> исследовали целый ряд ядерных реакций, подвергая облучению  $\gamma$ -лучами от бетатрона и синхротрона различные образцы при двух различных значениях энергии (50 MeV и 100 MeV). Выход реакции определялся измерением радиоактивности образцов после их облучения. Результаты опытов сведены в следующую таблицу (выход реакции  $\text{N}^{14}(\gamma, n)\text{N}^{15}$  принят за 1).

Обращает на себя внимание приблизительно одинаковая зависимость выхода реакций  $(\gamma, n)$  и  $(\gamma, p)$  от массового числа при обоих значениях энергии. Она также говорит в пользу вывода, сделанного в работах<sup>2, 5</sup> о том, что эффективное сечение реакций  $(\gamma, p)$  и  $(\gamma, n)$  ничтожно мало для больших энергий. Причина скачка в выходе реакции  $(\gamma, n)$  вблизи  $A \approx 60$  авторам неясна.

Следует отметить ещё группу тщательных исследований с  $\gamma$ -излучением от бетатрона на 100 MeV, проведённых с целью подтвердить или опровергнуть результаты опытов Шейна, Гарцлера и Клайбера<sup>6</sup>, которые якобы обнаруживали реакцию  $(\gamma, \mu)$ .

Клайбер, Любке и Болдуин<sup>7</sup> провели тщательные эксперименты с камерой Вильсона, помещённой в магнитное поле 1,2650 гаусса. Камера была разгорожена рядом алюминиевых фольг нарастающей толщины (от 0,1 до

Исходный изотоп	Относительный выход		Исходный изотоп	Относительный выход	
	100 MeV	50 MeV		100 MeV	50 MeV
Реакция ( $\gamma, n$ )			Реакция ( $\gamma, p$ )		
C <sup>12</sup>	2,3	2,3	S <sup>30</sup>	5,8	6,6
N <sup>14</sup>	1,0	1,0	Fe <sup>57</sup>	7,6	7,6
O <sup>16</sup>	2,2	2,4	Ni <sup>62</sup>	5,4	5,0
F <sup>19</sup>	2,7	2,8	Mo <sup>98</sup>	5,0	3,1
Al <sup>27</sup>	2,3	3,1	Ru <sup>102</sup>	3,7	3,6
P <sup>31</sup>	7,2	7,1	Реакция ( $\gamma, 2n$ )		
Cl <sup>35</sup>	2,4	2,4	C <sup>12</sup>	<0,003	
K <sup>39</sup>	2,6	2,6	F <sup>19</sup>	0,22	0,1
Ni <sup>58</sup>	6,3	6,0	P <sup>31</sup>	<0,1 ( $E = 80$ MeV)	
Cu <sup>63</sup>	33	35	Cu <sup>63</sup>	3,3	2,5
Ga <sup>69</sup>	42	44	Реакция ( $\gamma, 2p$ )		
Ga <sup>71</sup>	43	44	Al <sup>27</sup>	0,15	0,14
Pd <sup>110</sup>	33	39	P <sup>31</sup>	0,20	0,15
Ag <sup>109</sup>	41	46	Cu <sup>63</sup>	—	0,16
Sb <sup>121</sup>	42	46			
Re <sup>187</sup>	85	86			

2 м.м). Измерялись импульс и энергия частиц: импульс находился по кривизне трека в его начальной части, энергия — по номеру фольги, в которой остановилась частица. По импульсу и энергии можно определить массу частицы. Она оказалась во всех случаях равной массе протона. Только в двух случаях она оказывается меньше 1500 электронных масс, но эти случаи можно легко объяснить появлением кажущейся кривизны треков из-за многократного рассеяния. Специально поставленные авторами опыты<sup>8</sup> с камерой Вильсона без включённого магнитного поля (на той же установке) подтвердили это объяснение: из 129 следов протонов 46 имеют кажущуюся кривизну, причём 21 след изогнут в одном направлении, а 25 — в противоположном.

Боннер, Фридлиндер и др.<sup>9</sup> показали отсутствие реакции ( $\gamma, \mu$ ) другим методом. Образование Zn<sup>63</sup> и Mg<sup>27</sup> при облучении медного и алюминиевого образцов можно объяснить как реакциями Cu<sup>63</sup> ( $\gamma, \mu$ ) Zn<sup>63</sup>, Al<sup>27</sup> ( $\gamma, \mu^+$ ) Mg<sup>27</sup>, сопровождающимися образованием мезонов, так и реакциями с участием вторичных нейтронов и протонов: Cu<sup>63</sup> ( $p, n$ ) Zn<sup>63</sup>, Al<sup>27</sup> ( $n, p$ ) Mg<sup>27</sup>. Однако эксперименты однозначно показывают, что имеет место последний случай: 1) при уменьшении энергии со 100 MeV до 50 MeV реакция ( $\gamma, \mu$ ) должна прекратиться; опыт показывает, что Zn<sup>63</sup> и Mg<sup>27</sup> образуется и при энергии 50 MeV; 2) расщепление толстой мишени на несколько тонких, разделённых воздушными промежутками, не должно сказаться на выходе реакции типа ( $\gamma, \mu$ ), в то время как выход реакций ( $n, p$ ) и ( $p, n$ ) должен уменьшиться из-за того, что часть пробега протона или нейтрона приходится на воздух; опыт показывает уменьшение выхода при расщеплении мишени на 79 листов в 3,5–4 раза.

Таким образом, опыты опровергают данные о получении мезонов с помощью  $\gamma$ -квантов с энергией 100 MeV.

Опубликована пока единственная работа<sup>10</sup>, в которой используется непосредственно электронный пучок, выводимый из бетатрона (на 22 MeV),

а не тормозное  $\gamma$ -излучение в мишенях  $\text{Cu}^{63}$ ,  $\text{Ag}^{107}$  и  $\text{Ag}^{109}$ , направляясь на ряд тонких одинаковых фольг из  $\text{Cu}^{63}$ ,  $\text{Ag}^{107}$  и  $\text{Ag}^{109}$ , вызывая в них ядерные расщепления. Число расщеплений, вызываемых непосредственно электронами, во всех фольгах одинаково, в то время как для фотонов оно линейно растет с номером фольги. Это позволяет отличить оба вида расщепления и найти их эффективные сечения. Для электронов с энергией 16 MeV эффективные сечения равны  $1,6 \cdot 10^{-28}$  для  $\text{Cu}^{63}$ ,  $5,4 \cdot 10^{-28}$  для  $\text{Ag}^{107}$  и  $7,9 \cdot 10^{-28}$  для  $\text{Ag}^{109}$ . Для фоторасщепления сечение в 400 раз выше.

Э. Л. Бурштейн

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. K. Baldwin a. G. S. Klaiber, Phys. Rev. **70**, 259—270 (1948). см. реферат Э. Шпольского, УФН **34**, вып. 3 (1948).
2. G. K. Baldwin a. G. S. Klaiber, Phys. Rev. **71**, 3—10 (1947).
3. G. K. Baldwin a. G. S. Klaiber, Phys. Rev. **73**, 1156—1163 (1948).
4. M. L. Perlman a. G. Friedlander, Phys. Rev. **74**, 442—448 (1948).
5. J. L. Lawson, Gen. El. Rev. **51**, No. 10, 47—50 (1948).
6. M. Schein, A. J. Hartzler a. G. S. Klaiber, Phys. Rev. **70**, 435 (1946).
7. G. S. Klaiber, E. A. Lubke a. G. C. Baldwin, Phys. Rev. **70**, 789 (1946).
8. E. A. Lubke, G. S. Klaiber a. G. C. Baldwin, Phys. Rev. **71**, 657—660 (1947).
9. N. A. Bonner, G. Friedlander a. oth., Phys. Rev. **71**, 511—520 (1947).
10. L. S. Skagge, T. S. Laughlin a. oth., Phys. Rev. **73**, 420 (1948).

### МИКРОРАДИОГРАФИЯ ВТОРИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ\*)

Используя вторичные электроны, образованные рентгеновскими лучами падающими на исследуемое изделие, можно получать замечательные картины, рисующие структуру объекта. Различают два метода подобной съёмки: просвечивание вторичными электронами исследуемого объекта и фиксация картины, создаваемой отражёнными вторичными электронами. Полученные картины, похожие несколько на микрофотографии, называют микрорадиограммами.

Этому методу исследования поверхности изделия или строения достаточно прозрачного объекта—около 8 лет. За это время была получена уверенность в целесообразности его применения для весьма большого числа случаев.

Рассмотрим сначала микрорадиограммы, получаемые при помощи отражённых вторичных электронов. Рентгеновские лучи проходят через чёрную бумагу, через плёнку и потом падают на объект. Плёнка прижата эмульсией к объекту, и успех метода определяется тем, что воздействуют на плёнку отражённые от объекта фотоэлектроны, а не прошедшие через неё рентгеновские лучи. Таким образом, прежде всего необходимо, чтобы коэффициент поглощения рентгеновских лучей плёнкой был ничтожно малым и, напротив, чтобы плёнка была весьма чувствительна к электронам. Фотографический слой должен быть поэтому очень тонким и состоять из очень

\*) J. J. Trillat, J. Appl. Phys. **19**, 844 (1948).

малых и нечувствительных зёрен. Рентгеновские лучи должны быть жёсткими, следовательно, надо работать при высоких напряжениях.

В специальных плёнках, которые употреблялись для этой цели, толщина эмульсии достигала  $\frac{1}{300}$  мм. Могут использоваться эмульсии с хлористым серебром, слабо чувствительные к рентгеновским лучам и очень чувствительные к электронам. Что касается напряжения на рентгеновской трубке, дающего удовлетворительную для этих опытов жёсткость, то оно должно лежать между 100 и 200 киловольт.

Разумеется, что в описанном методе исследуется лишь тонкий поверхностный слой образца, так как электроны не выходят с заметных глубин.

Успех этого метода определяется в значительной степени тем обстоятельством, что эмиссия электронов возрастает с увеличением атомного номера вещества. В оригинальной работе автора приводятся радиограммы, полученные с помощью отражённых электронов от плоской поверхности, состоящей из полосок металлов различных атомных номеров. Оказывается, что даже металлы-соседи по таблице Менделеева, как Fe и Ni, дают чётко различные потемнения плёнки. Работая в области напряжений 150 — 200 киловольт (здесь эффект вторичных характеристических лучей ничтожен по сравнению с действием фотоэлектронов), автор добился прекрасных радиограмм при экспозиции в несколько секунд.

Можно указать на ряд применений описанного метода. Прежде всего это исследование сплавов и смесей металлов. Ввиду малости зерна фотоэмульсии, полученная радиограмма может быть сильно увеличена, и мы на редкость отчётливо видим микроструктуру участка размером в доли квадратного сантиметра. При этом на одном снимке получается микроструктура большого участка поверхности.

Весьма целесообразно исследование этим методом руд и минералов. Мы отчётливо видим на микрорадиограммах урановые зёрна и зёрна кремния в урановой руде. Мы различаем в руде зёрна PbS от NiAs<sub>2</sub> и от SiO<sub>2</sub>. Нет сомнения в том, что этот метод представляет большой интерес для геологов и минералогов.

Прекрасные отпечатки радиограмм, приведённые в работе автора, показывают, что можно достигнуть совершенно замечательных результатов. Главное условие — это почти идеальный контакт фотослоя и образца. Большое поглощение и диффузия электронов в воздухе при неплотном прилегании могут полностью испортить микрорадиограмму.

Чтобы проверить механизм возникновения радиограммы, автор помещал на пути фотоэлектронов целлулоид толщиной  $\frac{1}{20}$  мм. Микрорадиограмма не появлялась. Это доказывает, что полученные снимки — это действительно следы фотоэлектронов, так как характеристические рентгеновские лучи металлов прошли бы через это препятствие без всякого труда.

Второй из методов, развитый автором, — это получение микрорадиограмм просвечиванием вторичными электронами. На пути рентгеновских лучей ставится лист чёрной бумаги, затем лист свинца толщиной 0,2 мм. Этот свинец является источником фотоэлектронов, которые проходят через очень тонкий (тысячные доли миллиметра) образец. За образцом находится фотоплёнка. На плёнку попадают как фотоэлектроны свинца, так и электроны, вырванные из просвечиваемого образца. В этих условиях при напряжении такого же порядка, как и в первом методе, т. е. 150 — 200 киловольт, число фотоэлектронов оказывается вполне достаточным, а рентгеновские лучи как первичные, так и вторичные характеристические не дают заметного следа на фотоплёнке. И в этом случае мы пользуемся мелкозернистой плёнкой и при увеличении получаем ряд интересных деталей на снимке с образцов размером в доли квадратного сантиметра.

Этот метод применяется с успехом для просвечивания бумаги, крыльев насекомых, животных и растительных тканей. В особенности интересно при-

менение этих радиограмм для образцов, непрозрачных для видимого света (микроскоп не пригоден!). Автор применяет этот метод для исследования тонких плёнок смазочных веществ, находившихся в контакте с деталью. Удаётся расшифровать структуру плёнок толщиной до 2 микрон.

Для того чтобы определить оптимальные условия эмиссии электронов, проводились специальные исследования. Было показано, что электроны отдачи можно не принимать во внимание — всё действие принадлежит фотоэлектронам. Распределение числа электронов по направлениям очень нерезкое. В направлении падающего луча эмиссия в 1,2 раза больше, чем в противоположном направлении. Асимметрия возрастает с уменьшением длины волны и атомного веса. Далее показано, что в эмиссии участвуют лишь атомы поверхностного слоя свинца (0,08 м.м. для  $L$ -электронов).

Следует отметить, что законы поглощения фотоэлектронов резко отличаются от закона поглощения рентгеновских лучей. Рентгеновское поглощение зависит примерно от четвёртой степени атомного номера; поглощение электронов зависит от плотности и не имеет простой связи с атомным номером. У рентгеновских лучей зависимость от атомного номера много резче; так, например, рентгеновские лучи поглощаются в золоте в 20 раз больше, чем в алюминии, а у электронов коэффициент поглощения в золоте всего лишь в три раза больше соответствующего коэффициента для алюминия. Это надо иметь в виду при расшифровке микрофотограмм. Тщательное исследование характера поглощения фотоэлектронов имеет значение не только для расшифровки микрофотограмм, но и для картин, наблюдаемых в электронном микроскопе.

А. К.

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК****БИБЛИОГРАФИЯ**

**П. Герлих** Фотоэлементы, их изготовление и свойства. Перевод с рукописи П. П. Феофилова, под ред. проф. В. П. Жузе. Гостехиздат, М.—Л., 1948, 256 стр., ц. 9 руб., тираж 7000.

П. Герлих известен своими многочисленными исследованиями в области фотоэлементов; он является автором сурьмяно-цезиевого фотокатода; он же принадлежал к группе немецких физиков, занимавшихся изысканиями индикаторов инфракрасного излучения. Поэтому рецензируемая книга встречается с понятным интересом.

Благодаря тому, не так часто встречающемуся обстоятельству, что автор сам работал в области всех видов фотоэлементов, у него равноправное место занимают как вакуумные, так и вентильные фотоэлементы и фотосопротивления. Надлежащий удельный вес занимают и фотоумножители. В последней главе кратко рассмотрены также и счётчики фотонов. Таким образом, за исключением фотоэлектронных приборов систем телевидения, равномерно охвачена основная практическая область фотоэлектрических явлений.

Наиболее обширная глава X посвящена описанию характеристик фотоэлементов (кроме спектральных, рассмотренных раньше). Составление обзора характеристик по принципу сопоставления их в одном месте для фотоэлементов всех типов следует признать удачным. С интересом читается и глава IX «Техническое оформление фотоэлементов». Эти две главы, если отвлечься от существенного недостатка, о котором речь ниже, по своему характеру изложения как нельзя лучше соответствуют целевому назначению книги, вышедшей в серии «Физико-математическая библиотека инженера».

В главах IV—VIII делается краткий обзор фотоэлектрических и родственных им явлений, являющихся физической основой создания того или иного типа фотоэлементов, и даются сведения о технологии. Эта часть книги в известной мере адресуется и к специалистам. Можно было предполагать, что именно в этой части книги автор с таким богатым опытом в данной области не ограничится одной литературной сводкой, хотя бы и включающей его собственные публикации. Однако эти надежды не оправдываются. Автор, к сожалению, не выходит за пределы уже существовавших литературных источников.

Общетеоретическое введение в первых трёх главах и теоретическое рассмотрение вопросов в последующих не во всём являются удачными. Часто они выглядят оторванными от остального содержания. Так, например, теоретические представления о всех видах электронных эмиссий даются автором в применении к металлам. Из остального же текста читатель узнаёт, что почти все практические эмиттеры электронов, как термокатоды, так и фото- и вторично-электронные эмиттеры, являются полупроводниковыми. Кроме того, изложение не всегда освещает современное состояние затронутых вопросов. Это обстоятельство находится в тесной



«связи с другим основным пороком рецензируемой книги, к краткому выяснению которого и обратимся.

Достаточно беглого взгляда на приложенную в конце книги библиографию, чтобы убедиться в том, что по данным вопросам книга не отображает истинного удельного веса советских работ. В области же рассматриваемых явлений (фотоэффект, вторичная электронная эмиссия, автоэлектронная эмиссия, физика полупроводников) советская физика в последние период занимает ведущее положение. Поэтому, исключив из рассмотрения советские работы, нельзя обрисовать и современное состояние этих вопросов. С таким отставанием от современного состояния, связанным со сбрасыванием со счетов советской физики, мы встречаемся на страницах книги и когда речь идёт о теориях электронных эмиссий, и когда говорится об экспериментальных исследованиях, в особенности сложных катодов, и когда мы заходим в область полупроводниковых явлений, несмотря на то, что издательство приняло на себя всю ответственность за эту сторону дела, заявив в своём предисловии: «При переводе рукопись была подвергнута коренной переработке...

Все эти изменения имели своей целью привести новейшие данные. Особое внимание было обращено на правильное историческое освещение вопроса и на ту большую роль, которую играют в области фотоэффекта работы русских и советских авторов».

Однако, к большому сожалению, редакция не выполнила этого весьма существенного обязательства. Те случайные и не всегда удачные вставки и подстрочные примечания, с которыми мы встречаемся при чтении книги, ни в коей мере не могут претендовать на решение задачи отображения истинной роли «работ русских и советских авторов». Они скорее сыграют большую отрицательную роль, ибо для неспециалиста, прочитавшего указанное выше предисловие, они создадут видимость того, что советские источники исчерпаны, и перед читателем эти области советской физики будут вставать в неприглядном виде. Характерно, что даже в обширной таблице технических типов фотоэлементов не нашли места... советские типы фотоэлементов!

С другой стороны, можно встретиться со случаями, когда результаты исследований советских авторов излагаются, но ссылки на них в тексте не делаются и в библиографический указатель они не внесены, что тоже не способствует правильному освещению роли советской физики.

В самой таблице «Исторических данных», приведённой в дополнениях, роль русской и советской науки освещена, нам кажется, недостаточно объективно.

Прежде всего вызывает удивление отсутствие указания на известный приоритет в разработке электронных умножителей Л. А. Кубецкого. Следовало бы отразить в этой таблице также фундаментальные исследования вентильного фотоэффекта в 1888 г. русским учёным проф. Ульяновым. Важными этапами в этой области были такие работы отечественных физиков, как исследование элементарного акта фотоэффекта (А. Ф. Иоффе), открытие фотопроводимости в кристаллах рентгенизованной каменной соли (А. Ф. Иоффе), и др., не нашедшие отображения в сводке. И уж, конечно, если о серно-свинцовых фотосопротивлениях упоминается в таблице трижды, то о серно-серебряном вентильном фотоэлементе (Д. С. Гейхман и М. Сорока) наряду с таллоидным один раз сказать, безусловно, следовало бы.

В самом списке монографической литературы упущены такие советские монографии, как П. И. Лукирского «О фотоэффекте», А. Ф. Иоффе «Электронные полупроводники», П. С. Тартаковского «Внутренний фотоэффект в диэлектриках» и др.

Мы не останавливаемся на принципиальных вопросах корректорских и редакционных недосмотров.

Общий вывод, который мы должны сделать на основании сказанного выше, заключается в следующем. Если отдельные места книги и могут

представить интерес для ограниченного круга специалистов, то рекомендовать её для широких инженерно-технических и других кругов читателей, знакомство которых с областью фотоэлектрических явлений базировалось бы на чтении этой книги, никак нельзя.

*Л. Борзяк*

**Ч. С. Барретт.** Структура металлов (Кристаллографические методы, принципы и данные). Перевод под ред. проф. Я. С. Уманского. Государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии. М., 1948, 676 стр., 416 рис. с 9 приложениями справочного характера.

Эта книга предназначена для инженеров и научных работников, работающих в области рентгенографии, металловедения и обработки металлов. В ней детально излагаются методы рентгеновского исследования металлов и сплавов, специфические применения рентгенографии и результаты рентгеновских исследований.

По построению, содержанию и объёму эту книгу можно сравнить с «Рентгенографией металлов» Г. С. Жданова и Я. С. Уманского. Последняя вышла, однако, лет 9 тому назад, и поэтому появление на книжном рынке монографии той же направленности следует признать своевременным и желательным. Книга Барретта хотя и не разбита на части, но может быть разделена (так же, как это было сделано в «Рентгенографии металлов») на общий и специальный разделы. В первом из них (8 глав, 200 страниц) изложены основы рентгеновского структурного анализа, во втором — рассмотрены частные проблемы металловедения.

В книге содержится очень много фактического материала, цифровых таблиц, литературных ссылок. Несомненно, что в ряде заводских лабораторий она может и будет служить своего рода справочным изданием. Возможно применение книги как учебного пособия. Однако педагогические достоинства книги не столь велики, чтобы она могла служить учебником, и конкурировать ей с превосходной в этом отношении книгой Г. С. Жданова и Я. С. Уманского невозможно.

Наименее удачной частью книги является первый, общий раздел, посвящённый общим вопросам рентгеновского структурного анализа. В этих вопросах Барретт, видимо, небольшой специалист. Изложение носит откровенно компилятивный характер и, как это обычно бывает в подобных случаях, во многих местах неясно и запутано.

Много нечётких и тяжёлых формулировок содержится в первой главе «Основы кристаллографии». Можно было бы привести ряд примеров. Я ограничусь лишь несколькими. На стр. 25 имеется такое комичное перечисление: «Чтобы определить миллеровские индексы... надо 1) найти отрезки, отсекаемые на трёх осях, 2) взять обратные значения этих чисел, 3) привести эти отношения к взаимно простым числам и 4) заключить полученные три числа в скобки». На стр. 27 сказано, что в результате сложения векторов трансляции возникает движение в таком-то направлении. Редактор и переводчик чувствовали недостатки главы и старались смягчить их примечаниями, указывающими, что автор избегает точных определений кристаллографических понятий. Значительно лучше было бы не церемониться с автором и ввести корректное определение этих понятий.

Далее следуют главы о кристаллографических проекциях и рентгеновских лучах. Автор стремился собрать здесь материал, который может понадобиться рентгенографу.

Целый ряд дефектов можно отметить в гл. 4, излагающей вопрос диффракции рентгеновских лучей. Индексы диффракции названы на стр. 105 индексами отклонённого луча, угол в формуле Брэгга-Вульфа назван углом отражения (стр. 107). Вывод этого уравнения из условий Лауэ совершенно неудоварим.

Язык перевода неровен и кое-где заставляет желать лучшего. Почему, например, интерференция для отражения (100), а не при отражении (подпись к рис. 68). Или (стр. 114) «два порядка отражения могут накладываться на одно пятно»; не лучше было бы «складываться в одно пятно».

В главах 5, 6 и 7 излагаются методы рентгеносъёмки Лауэ, вращения и Дебая. Во всех этих главах очень неплохо дана экспериментальная часть (описание камер, их деталей, методические указания в отношении съёмки) и довольно неважно части, относящиеся к объяснению расшифровки рентгенограмм. И в этих главах находим ряд неточных выражений. На стр. 124 сказано, что плоскость  $hkl$  и параллельная ей плоскость  $h\bar{k}l$  дают отражение в одно и то же место.

На стр. 13 ошибочно сказано, что «узлы обратной решётки всегда образуют простую пространственную решётку». На стр. 141 мы встречаемся ещё с одной ошибкой. Сказано: «все плоскости, вызывающие интерференцию, представлены узлами... расположенными по сфере двойного радиуса...», а надо: внутри сферы двойного радиуса. На стр. 145 утверждается, что в методе качания, как и в методе вращения, кристалл устанавливается так, чтобы определённая грань была перпендикулярна к лучу, в то время как для этих методов важно лишь, чтобы ось кристалла совпала с осью вращения или качания.

Непропорционально мала глава, посвящённая методу съёмки порошков и шлифов. Это — основной метод, имеющий значение в металловедении и ему следовало бы посвятить в 3—4 раза больше места, а вот методы съёмки монокристалла, изложенные весьма слабо, можно было бы исключить, отослав читателя к другой литературе. Досадно исключительно беглое изложение методов и теории прецизионного определения параметров. Корогенькая глава 8 «Определение кристаллической структуры», загершающая общий отдел, вряд ли даст читателю представление об этой области структурного анализа.

В гл. 9 объясняется способ построения полюсных фигур. Здесь же автор рассказывает об определении ориентировки в бесформенных монокристаллических образцах. Очень хорошо, что редактор делает ссылку на небольшую книгу Г. С. Жданова, где метод построения полюсных фигур изложен значительно более систематично и строго.

В гл. 10 идёт речь об определении рентгеновским методом диаграмм состояния.

Далее начинается основная, специальная, часть книги, содержащая весьма интересный материал, изложенный детально с привлечением большого числа экспериментальных данных. В главах 11—12 даются сведения о структуре металлов и сплавов. Примыкающая к этим главам гл. 13 «Электронная теория металлов и сплавов» написана в полупопулярном стиле. Чувствуется, что автор плохо знает излагаемый материал. Встречаются такие фразы, как, например, «свободные электроны связаны с двумя противоположными членами, выражающими потенциальную энергию решётки» (стр. 319) или «оба электрона, находящиеся на одинаковом энергетическом уровне, должны вращаться в противоположном направлении» (стр. 323).

Детально изложен вопрос об измерении напряжений с помощью рентгеновских лучей. Приведён ряд интересных примеров. Много места уделено пластической деформации металлов, причём теории скольжения уделена отдельная глава. Очень много фактического материала, много ссылок. Для читателя-металловеда это существенные главы, вводящие его в курс предмета. Здесь автор выступает не как компилятор; видно, что эта область является основной областью научной деятельности автора.

В главе «Структура холоднообработанного металла» излагаются явления астеризма. Здесь же рассматриваются те суждения, которые можно вынести о структуре холоднообработанного металла по наблюдениям над шириной и интенсивностью линий рентгенограммы.

Следующие четыре главы значительного объёма посвящены текстурам. Гл. 22 излагает явления старения, и заключительная глава рассказывает об электронной дифракции. Следует отметить, что это — традиция американских авторов: очень кратко и невнятно рассматривать явления электронной дифракции в книгах по рентгеновскому анализу. И в этом случае, кроме самого общего представления, эта глава ничего читателю принести не может. Книга содержит 9 приложений справочного характера. Сюда отнесён материал по структурному анализу кристаллов (определение структуры при помощи рядов Фурье), который автор не решился ввести в основной текст. Целесообразность изложения этого материала в данной книге находится под сомнением.

Наш обзор показывает, что эта книга страдает некоторыми общими недостатками, свойственными американским монографиям, хотя и является лучшей из знакомых нам книг этого типа. Мы отмечали аналогичные недостатки в рецензии на книгу Спроула (см. УФН 35, 133 (1948)). Основной недостаток — это компиляция, притаскивание в книгу материала из всех соседних областей, в которых автор не является специалистом. Нет сомнения, что книга Г. С. Жданова и Я. С. Уманского «Рентгенография металлов» на голову выше рецензируемой. Более того, книга Барретта становится хорошей там, где она приближается, мягко выражаясь, «вплотную» к «Рентгенографии металлов». Читая некоторые страницы, приходишь к убеждению хорошего знакомства Барретта с книгой наших авторов.

Несмотря на все недостатки, перевод книги далеко не бесполезен. Редактор справедливо отмечает в предисловии, что на книжном рынке уже давно не появлялось книг, рассчитанных на металловеда, излагающих применения рентгенографии к изучению структуры металлов. Главы, представляющие центральный интерес для металловеда, написаны наиболее хорошо и содержат богатый фактический материал.

Книга вышла на хорошей бумаге, очень недурно получились штриховые рисунки. Однако в книге много опечаток как замеченных, так и незамеченных.

Особо следует остановиться на оформлении литературных ссылок. Редакция решила последовать примеру американских и английских издательств, признающих только свой алфавит, и решила дать транскрипцию литературных ссылок литерами русского алфавита. Результат совершенно дикий, как это очевидно хотя бы из таких примеров: Транз. АИМЭ, Джорн. Айрон. Стил. Инст., Мет. Тех., Джорн. апплайд... Можно смело сказать, что половины ссылок читатель не разыщет, не сумев решить ребус, заданный ему Металлургиздатом. Редакция переводила эти ссылки на русский язык, видимо, самостоятельно, без участия научного редактора. Это следует хотя бы из того, что в одной из ссылок (стр. 29) имеется такой буквальный перевод: «Бургер. Кристаллография рентгеновских лучей!» Эта досадная выдумка несколько испортила книгу.

Редактор снабдил всюду книгу ссылками на работы советских учёных. Это заслуживает всяческой похвалы. Иногда эта мера не доведена до конца: названа фамилия нашего учёного в данной области, но не даны ссылки на его наиболее существенные работы. Кроме этих примечаний редактора, имеется значительное число ссылок на советские работы, содержащихся в американском издании. Общее впечатление о месте советской рентгенографии металлов в мировой науке получается очень солидное. Этому следует порадоваться и пожелать скорейшего появления на нашем рынке нового издания отечественной «Рентгенографии металлов».

*А. И. Китайгородский*

## ПОПРАВКА

В предыдущем выпуске УФН (т. XXXVII, вып. I) на стр. 64 напечатано: «Замечания по корректуре». Следует читать: «Замечания при корректуре».

Редактор *Г. В. Розенберг.*

Техн. редактор *А. И. Сипелова*

---

Подписано к печати 25/II 1949 г. 8,25 печ. л. 10,4 уч.-изд л. 50 416 тип. зн в печ. л. А-1605,  
Тираж 3 300 экз. Цена 10 руб. Формат 60×92/16 Заказ 13.

13-я типография треста «Полиграфкнига» ОГИЗа при Совете Министров СССР, Москва, Денисовский, 30.

**ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1949 ГОД  
НА ЖУРНАЛЫ:**

**„УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК“  
12 номеров в год**

Журнал рассчитан на широкие круги научных работников в области теоретической и экспериментальной физики и смежных с нею областей знания, аспирантов и студентов физических факультетов, инженерно-технических работников и преподавателей физики.

**Подписная цена 120 руб. в год**

**„УСПЕХИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК“  
6 номеров в год**

Журнал рассчитан на широкие круги научных работников всех областей математики, ее приложений и смежных с нею областей знания, аспирантов и студентов математических факультетов и инженерно-технических работников, интересующихся вопросами математики.

**Подписная цена 90 руб. в год**

Подписка на журналы принимается во всех отделениях «Союзпечати» и в местных почтовых отделениях.

ЦЕНА 10 руб.

3 МИХОВСКИЙ  
ФИЗИЧ. ИНСТИТУТ АКАД.  
НАУК. ГИНЗБУРГ В.Л.  
22 1.12 УСП. ФИЗ. Н

## СОДЕРЖАНИЕ

С. В. ВОНСОВСКИЙ

Современное учение о магнетизме. III. Магнетизм вещества — ферромагнетики . . . . . 137

### НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

*В. Ц. ВИЛЬЯМС.* Аппаратура и техника инфракрасной спектрометрии . . . . . 183

### ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Спектр электронов, образующихся при распаде мезонов (*А. В.*) . . . . 254

Физические эксперименты, произведённые на бетатроне и синхротроне (*Э. Л. Бурштейн*) . . . . . 256

Микрорадиография вторичными электронами (*А. Н.*) . . . . . 259

### БИБЛИОГРАФИЯ

*П. ГЕРЛИХ.* Фотоэлементы, их изготовление и свойства (*П. Борзян*) . . . . 262

*Ч. С. БАРРЕТТ.* Структура металлов (*А. И. Нитайгородский*) . . . . . 264