

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ****АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ГАЗАХ*****Я. С. Бобович и В. М. Пивоваров*****ВВЕДЕНИЕ**

Исследования спектров комбинационного рассеяния в веществах, находящихся в газообразном или парообразном состояниях, представляют большой интерес. Он обусловлен, с одной стороны, тем, что существующая теория явления, строго говоря, применима к изолированным молекулам. Поэтому ряд ее выводов можно проверить, лишь изучая спектры газов и паров при сравнительно низких упругостях. С другой стороны, чрезвычайно важна также возможность изучения чисто вращательных и вращательно-колебательных спектров комбинационного рассеяния. Хотя вращательные и вращательно-колебательные спектры, как известно, могут быть также получены методами инфракрасного поглощения и радиоспектроскопии, однако метод комбинационного рассеяния имеет по сравнению с ними ряд принципиальных и технических преимуществ. Прежде всего отметим, что исследованию чисто вращательных спектров первыми двумя методами доступны лишь дипольные молекулы. Косвенные данные, которые при этом можно получить из вращательно-колебательных спектров, не всегда поддаются простой интерпретации. Вместе с тем в комбинационном рассеянии активны вращательные переходы для всех молекул, за исключением молекул типа сферических волчков. Это обстоятельство существенно расширяет круг возможных объектов исследования.

Однако даже и в том случае, когда сведения о параметрах молекулы, характеризующих ее вращение (вращательные постоянные, моменты инерции, расстояния между атомами), можно получить как методом инфракрасного поглощения, так и методом комбинационного рассеяния, известного предпочтения все-таки заслуживает последний из них. Это связано с тем, что, согласно правилам отбора,

расстояние между линиями S - и O -ветвей в комбинационном рассеянии в два раза больше, чем в инфракрасном поглощении. Следовательно, при одинаковой точности измерения частот в первом случае перечисленные выше параметры молекул могут быть определены более точно. Очень существенно здесь также и другое. Оказывается, что во вращательно-колебательных спектрах комбинационного рассеяния, вообще говоря, обнаруживается большее число вращательных ветвей, чем в инфракрасных спектрах. Это обстоятельство благоприятствует более детальному изучению взаимодействия между вращательными и колебательными степенями свободы.

В экспериментальном отношении спектроскопия комбинационного рассеяния в газах в настоящее время может с успехом конкурировать по своим возможностям с инфракрасными спектрами поглощения. Что же касается получения чисто вращательных спектров комбинационного рассеяния, то здесь техника много проще, чем при исследовании далекой инфракрасной области.

Таким образом, спектроскопия комбинационного рассеяния в газах имеет большие перспективы применений и дальнейшего развития.

1. ОПИСАНИЕ УСТАНОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ГАЗАХ

По сравнению с изучением жидких и даже твердых веществ регистрация спектров комбинационного рассеяния в газах и парах представляет собой трудную экспериментальную задачу. Причина этого кроется главным образом в чрезвычайно малой интенсивности излучения.

Специфика работы с газами преимущественно связана с источником света для возбуждения спектра и с кюветой, в которую вводится исследуемое газообразное вещество. Поэтому целесообразно в первую очередь подробно остановиться на этих двух элементах газовой установки.

А. Источники света

В спектроскопии комбинационного рассеяния жидкостей в качестве источника света, как известно, нашла широкое применение ртутная дуга высокого давления. К таким источникам света относятся отечественные лампы типа ИГАР, ПРК, АРК, американские лампы типа Н-1 и др. Основное достоинство этих ламп — высокая яркость излучения. Они, однако, мало пригодны, а в большинстве случаев и вовсе непригодны для целей возбуждения спектров в газах, главным образом из-за сильного сплошного фона в области частот линий комбинационного рассеяния. Сочетание этого сплошного фона с чрезвычайно низкой интенсивностью рассеянного излучения не дает возможности зарегистрировать спектр.

Интенсивность фона различных ламп высокого давления зависит от множества факторов, но прежде всего от плотности тока, дозировки ртути и инертного газа. Следовательно, лампы различных типов будут несколько различаться по интенсивности фона. Так, например, лампы типа ПРК, по-видимому, по этим причинам заметно хуже их прототипа — лампы АРК, которая ранее выпускалась нашей промышленностью. Тем не менее выбор в качестве источника возбуждения спектров лампы высокого давления того или иного типа не решает кардинальным образом вопроса о сплошном фоне.

Наиболее приемлемый источник света для работы с газами — ртутная лампа низкого давления. Основное достоинство таких ламп, которое и определило их широкое применение при исследовании газов, — это очень слабый фон и узкие линии.

Как известно, для ламп низкого давления характерны две формы газового разряда: тлеющий разряд (плотность тока $10^{-2} - 10^{-4}$ а/см²) и дуговой разряд (плотность тока до 10 а/см²). Лампы тлеющего разряда питаются переменным напряжением от 0,5 до 10 кВ, лампы дугового разряда — как постоянным, так и переменным напряжением 110—220 В.

В качестве возбуждающей линии при работе с лампами тлеющего разряда обычно выбирают резонансную линию $\lambda = 2537$ Å. Выбор определяется распределением энергии в спектре этих ламп. Заметим, однако, что многие органические соединения поглощают в этой области. К тому же они могут флуоресцировать и фотохимически разлагаться при освещении коротковолновым излучением. Поэтому способ возбуждения спектра линией $\lambda = 2537$ Å отнюдь нельзя считать универсальным.

При работе с лампами дугового разряда, обычно изготавливаемыми из пирекса или из простого стекла, для возбуждения спектра, как правило, служит линия $\lambda = 4358$ Å.

Опишем некоторые типы ламп, приблизительно следуя хронологической последовательности.

Одной из первых в спектроскопии комбинационного рассеяния газов была применена лампа дугового разряда Купер-Юитта¹⁻⁴. Ее длина 1,5 м, диаметр разрядной трубки 20—35 мм. В зависимости от диаметра разрядной трубки рабочий ток колебался в пределах 2—9 а. Катод жидкортутный, анод металлический. Температура наиболее холодного места лампы — жидкого катода — составляла $+80 - +100^\circ$ С, чему соответствует упругость паров ртути, достигающая 0,1—0,3 мм рт. ст. В некоторых случаях применялось воздушное охлаждение лампы⁵. Типичная конструкция лампы данного типа показана на рис. 1.

К числу эксплуатационных недостатков подобных источников относятся трудность зажигания и питание постоянным напряжением. Самое важное, однако, заключается в сравнительно низкой их эффективности.

Это связано с малой плотностью тока; увеличение плотности тока неизбежно увеличило бы упругость ртутных паров и, следовательно, интенсивность сплошного фона.

В спектроскопии комбинационного рассеяния газов лампы типа Купер-Юитта применялись в 1929—1935 гг.

Начиная с 1934 г., получают распространение лампы низкого давления с тлеющим разрядом. Первоначально они заполнялись только ртутью (кварцевая лампа Napovia Sc-2537⁶⁻¹⁰). В дальнейшем для облегчения зажигания в лампы стали добавлять дозированное количество неона (лампы Ne — Hg). Их мощность доводилась до 500 *вт*. При такой мощности еще нетрудно трансформировать напряжение с 120—220 до 500—10 000 *в*, требуемых для питания этого источника. Лампа работает при нормальной температуре, что соответствует упругости паров ртути, приблизительно равной 0,001 *мм* рт. ст. В конструктивном отношении лампы этого типа, специально изготовлявшиеся для исследований

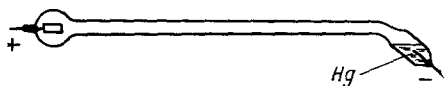


Рис. 1. Ртутная лампа низкого давления типа Купер-Юитта.

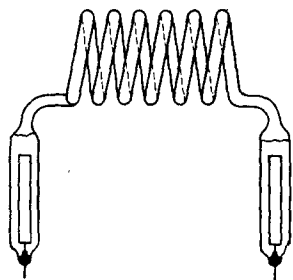


Рис. 2. Ртутная спиральная лампа тлеющего разряда.

в области комбинационного рассеяния в газах, представляли собой спираль с развернутой длиной около 3 *м*. Типичная конструкция лампы показана на рис. 2.

Вследствие сравнительно низкой эффективности этих ламп при фотографировании спектров обычно требовались большие выдержки, достигавшие иногда 200 часов даже при работе на приборах не очень большой дисперсии.

Дальнейшее, притом радикальное усовершенствование ламп низкого давления с дуговым разрядом связано с применением локального водяного охлаждения жидких катода и анода (или одного катода). Благодаря этому удалось резко повысить электрическую и световую мощность лампы, не увеличивая упругости паров ртути. Мощность современных ламп данного типа достигает 2—3 *квт*.

Широкое распространение получил один из вариантов нового источника — спиральная лампа низкого давления, известная под названием лампы «Торонто»^{11, 12}. Она изготовлена в виде спирали длиной приблизительно 2 *м* из пирексовой трубки диаметром около 30 *мм*. Оба электрода жидкие, ртутные, с водяным охлаждением. Благодаря охлаждению обоих электродов достигается более благоприятное распределение интенсивностей между компонентами синего ртутного

триплета, чем при охлаждении только одного катода. Чтобы еще увеличить мощность лампы, внутрь спирали иногда вводится тонкая дополнительная трубка с водяным охлаждением¹³. Схема такой лампы показана на рис. 3.

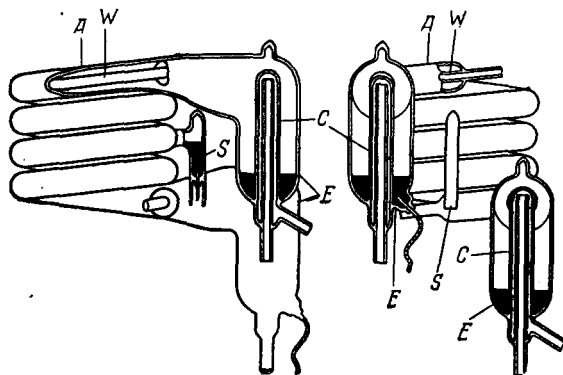


Рис. 3. Спиральная ртутная лампа низкого давления типа «Торонто» с внутренним охлаждением рабочей части (согласно Уайту и др.¹³).

Конструктивный недостаток ламп типа «Торонто» состоит в том, что они рассчитаны для работы в вертикальной установке. Гораздо удобнее при исследовании газов оказывается, однако, горизонтальная установка.

В нашей лаборатории в течение нескольких лет применяются горизонтальные спиральные лампы низкого давления¹⁴. Они изготовлены из молибденового стекла. Диаметр трубки около 25 мм. Развернутая длина спирали около 1,5 м. Катод жидкий, ртутный, с водяным охлаждением, анод молибденовый, полый. Для облегчения зажигания, как это делается обычно^{12, 15, 16}, в наших лампах предусмотрен вблизи катода «дежурный» (также ртутный) анод. Конструкция электродных частей показана на рис. 4. Лампы питаются постоянным напряжением и рассчитаны на рабочий ток до 25 а. При таком тске падение напряжения на них составляет приблизительно 100 в. Зажигание лампы производится мощным высоковольтным импульсом, подаваемым на рабочие электроды при горящей дуге в цепи «дежурного» анода. Перед включением лампа предварительно прогревается электрической печкой.

Дальнейшее усовершенствование мощных ртутных ламп низкого давления состояло в применении наружного охлаждения их рабочей части до температуры, несколько превышающей температуру электродов¹⁷.

Чтобы понять смысл этого усовершенствования, необходимо рассмотреть баланс энергии в ртутных лампах при различных плотностях

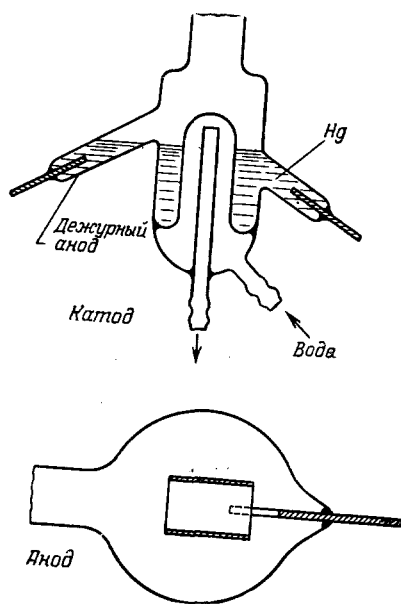


Рис. 4. Типичная конструкция электродных частей ртутной лампы низкого давления.

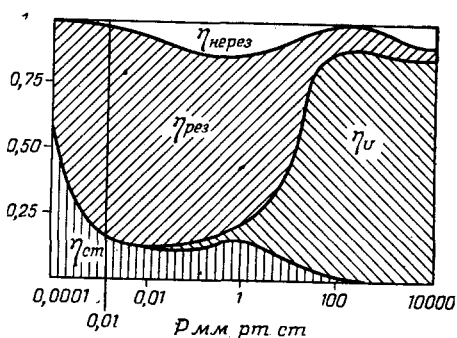


Рис. 5. Баланс мощности в положительном столбе в парах ртути при плотности тока около десятка ма/см^2 . $\eta_{\text{рез}}$ и $\eta_{\text{нерез}}$ — соответственно мощности резонансного и нерезонансного излучений; $\eta_{\text{ст}}$ и η_v — соответственно тепловые потери на стенках и в объеме.

тока и различной упругости паров ртути. На рис. 5 схематически представлен баланс энергии при плотности тока порядка ма/см^2 ; график рис. 6 относится к плотности тока в несколько а/см^2 . Если взять точку $p = 0,001 \text{ мм рт. ст.}$ (что приблизительно соответствует 20°C), то баланс энергии на рис. 5 соответствует тлеющему разряду, а на рис. 6 — дуговому разряду. Из сравнения ординат видно, что в случае большей плотности тока заметно возрастают

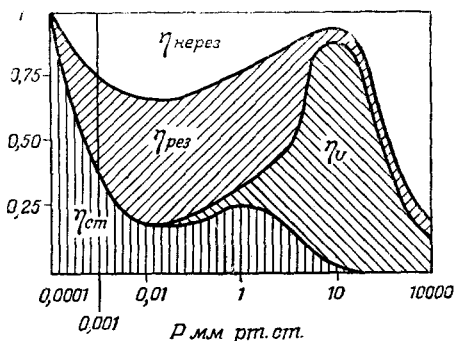


Рис. 6. Баланс мощности в положительном столбе в парах ртути при плотности тока в несколько а/см^2 . Обозначения те же, что и на рис. 5.

уменьшается, хотя упругость пара и сохранится прежней. Уменьшение кинетической энергии, естественно, уменьшит доплеровскую ширину линии, а следовательно, интенсивность в максимуме линии возрастет.

Именно такие меры — некоторое охлаждение рабочей части лампы — и были предприняты в одном из последних вариантов прямой лампы низкого давления¹⁷.

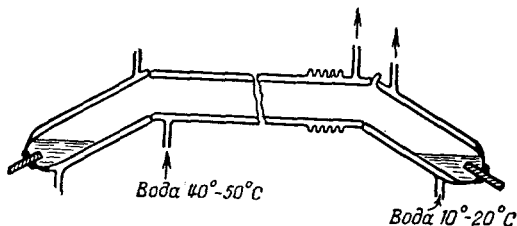


Рис. 7. Ртутная лампа низкого давления большой мощности с дополнительной охлаждающей рубашкой (согласно Стойчеву¹⁷).

Конструктивное оформление такой лампы показано на рис. 7. Как видно, лампа имеет три независимых наружных рубашки. В двух из них, связанных с электродами, циркулирует вода при темпера-

туре $\sim 20^\circ \text{C}$, в третьей, охватывающей рабочую часть лампы, — вода, подогретая до $\sim 50^\circ \text{C}$. Сравнительные испытания показывают, что по эффективности данная лампа превосходит лампу «Торонто» приблизительно в четыре раза, если их привести к одинаковой потребляемой мощности. Вместе с тем, согласно произведенной оценке, только за счет эффекта Доплера интенсивность линий должна увеличиться примерно вдвое. По-видимому, требуется учет и других факторов.

По сроку службы мощные ртутные лампы низкого давления уступают лампам высокого давления. Обычно он составляет около 300 часов и ограничивается почернением стекла лампы. Причины этого явления неясны. Возможно, что известную роль играют следы органики на самом стекле и в ртути. Поэтому при изготовлении ламп требуется тщательная их очистка. Важен также удачный выбор сорта стекла.

В заключение приведем таблицу, иллюстрирующую интенсивность фона вблизи линии $\lambda = 4358 \text{ \AA}$, а также распределение интенсивности между компонентами синего триплета в некоторых ртутных лампах.

Интенсивность фона в спектре и распределение интенсивностей между компонентами синего триплета в некоторых ртутных лампах (по данным Рэнка и Маккартнея¹⁸⁾)

Источник и его краткая характеристика	Интенсивность фона (в произвольных единицах)			Распределение интенсивностей внутри синего триплета		
	$\lambda = 4420 \text{ \AA}$	$\lambda = 4392 \text{ \AA}$	$\lambda = 4369 \text{ \AA}$	$\lambda = 4358 \text{ \AA}$	$\lambda = 4349 \text{ \AA}$	$\lambda = 4339 \text{ \AA}$
Лампа высокого давления. Тип Н-1. Мощность 400 <i>вт</i>	53	94	640	1	1:22	1:62
Лампа высокого давления. Тип Н-1. Мощность 530 <i>вт</i>	78	150	1000	1	1:17	1:49
Лампа высокого давления, работающая в мягком режиме. Тип Н-11. Мощность 75 <i>вт</i>	6,3	11,7	34	1	1:54	1:130
Лампа низкого давления. Жидкие ртутные электроды, охлаждаемые воздухом. Ток 5 <i>а</i> , мощность 110 <i>вт</i>	4,8	9,6	31	1	1:123	1:340
То же. Ток 7,2 <i>а</i> , мощность 150 <i>вт</i>	5,8	10,0	30	1	1:90	1:240
То же. Ток 11,1 <i>а</i> , мощность 260 <i>вт</i>	6,1	11,1	33	1	1:44	1:125
Лампа низкого давления длиннее предыдущей. Жидкие ртутные электроды, охлаждае- мые воздухом. Ток 10 <i>а</i>	—	—	—	1	1:130	1:350

Б. Газовые кюветы

Прежде всего целесообразно отметить в конструкциях газовых кювет то общее, что определяет вообще их пригодность для получения спектра от газа.

Спектр комбинационного рассеяния от газа (тем более, чисто вращательный) можно зарегистрировать в том случае, если устранено попадание в спектральный прибор света, идущего от стенок кюветы (т. е. в основном паразитного света). Это достигается, с одной стороны, способом освещения щели спектрографа, с другой — конструкцией газовой кюветы.

На рис. 8 представлены различные способы устранения паразитного света, достигаемые конструкцией кюветы.

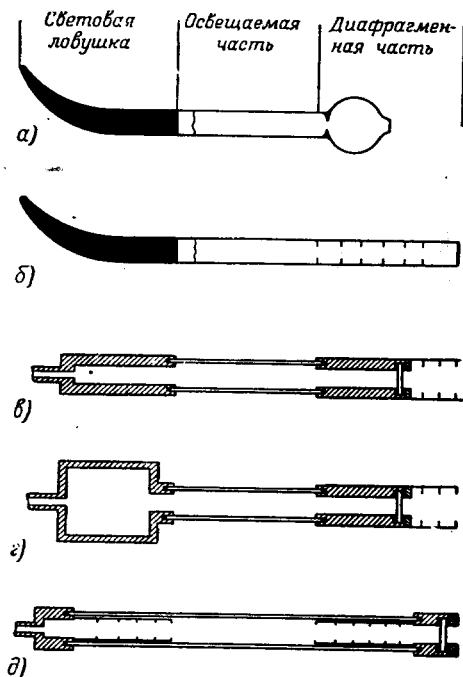


Рис. 8. Различные способы устранения паразитного света в газовых кюветах.

Следующий важный момент при конструировании газовых кювет — это надежная их герметизация. Она может быть достигнута запаиванием кюветы, либо употреблением прокладок. Конструктивное решение второго способа возможно в двух вариантах (если ограничиться рассмотрением наиболее интересного вопроса — сочленения,

металлической оправы со стеклом). В первом из них (рис. 9, *а*) применяется торцевая, во втором (рис. 9, *б*) — поверхностная прокладки. Оба этих варианта основаны на принципе затвора с компенсированной площадью, причем первый из них годен для работы с перепадом давления в несколько десятков, а второй только несколько атмосфер¹⁹.

В качестве материала для прокладок обычно применяются различные сорта резины.

Если кювета предназначена для работы при различных температурах, то применение первого варианта герметизации при нагревании неизбежно связано с ослаблением прокладки вследствие различных коэффициентов расширения стекла и металла стягивающих

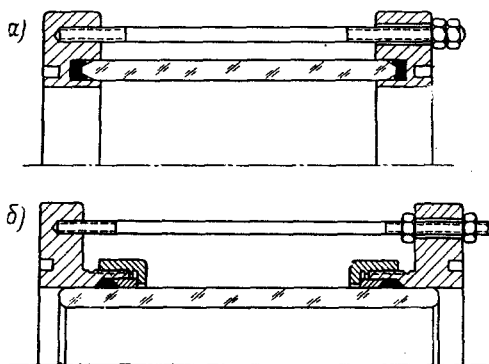


Рис. 9. Способы герметизации на прокладках:
а — торцевая прокладка; *б* — поверхностная прокладка.

стержней. Это обстоятельство ограничивает верхний предел температур и длину кюветы. Второй вариант сочленения, очевидно, свободен от этого недостатка.

Обычно кюветы изготавливаются из кварцевой или пирексовой труб и, реже, — из стеклянных. Выбор плавленого кварца определяется его прозрачностью в ультрафиолете (что в некоторых случаях существенно) и высокой термической прочностью материала. К сожалению, ввиду технологических трудностей не удастся получить кварцевые (или пирексовые) трубы большого диаметра (50—100 мм) и большой длины (1,5—2 м) при значительной толщине стенки (5—10 мм).

По механической прочности стекло мало уступает кварцу и пирексу. Если отношение внешнего диаметра стеклянной трубы к внутреннему не менее 1,1—1,2, то при обычной температуре она способна выдержать давление до 50 ат. Однако термические коэффициенты стекла и кварца, как известно, различаются между

собой существенно. Поэтому применение стекла для термостатируемых кювет ограничивает как осевой, так и поперечный перепады температур.

Очень существенный шаг вперед в конструировании газовых кювет был сделан в связи с применением зеркальных систем^{20, 17}, которые дали возможность значительно более эффективно использовать объемный непоглощающий излучатель, каковым является газ, заполняющий кювету.

Рассмотрим подробно возможные случаи применения зеркальных систем²⁰.

Наиболее простое устройство данного типа — это плоское зеркало на конце кюветы. Удлинняя вдвое (если условно принять коэффициент отражения за единицу) кювету, такая система дает, следовательно, двукратное увеличение интенсивности.

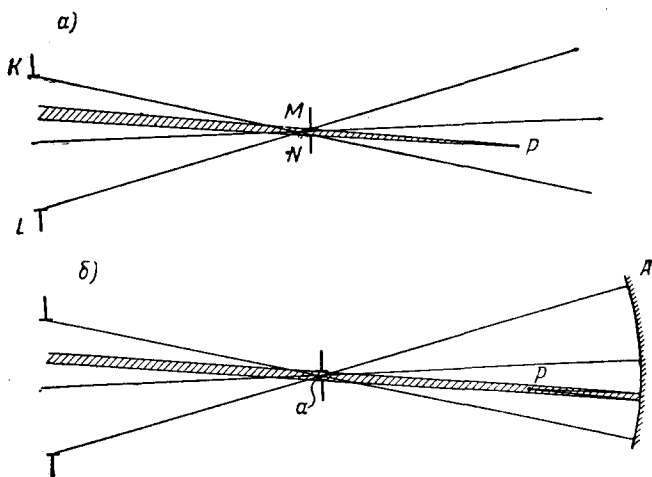
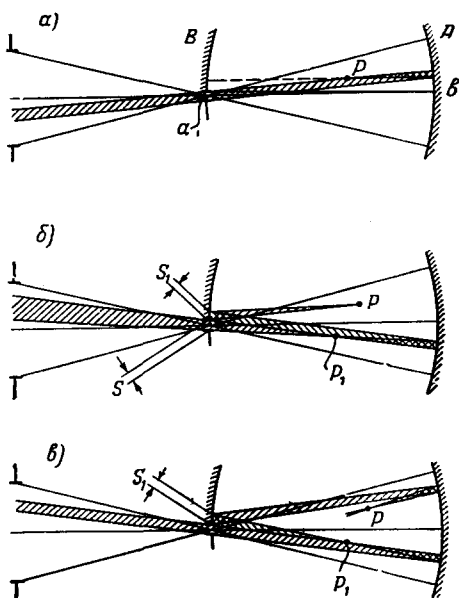


Рис. 10. Схема однозеркальной системы (горизонтальное сечение).

Другой пример зеркальной системы — применение одного вогнутого сферического зеркала. Поясним действие такой системы чертежом (рис. 10). Пусть KL — изображение коллиматорной линзы и MN — изображение щели (горизонтальное сечение), даваемое конденсорной линзой. Лучи KN и LM определяют действующий объем излучающего вещества. Если поставить вогнутое зеркало так, что центр кривизны его будет находиться в точке a изображения щели, то каждая точка P действующего объема, кроме прямого пучка (рис. 10, а), посылает в щель и обратный пучок, отраженный от зеркала (рис. 10, б). Таким образом, если не учитывать поглощения, то интенсивность спектра возрастает в $1 + R$ раз, где R — коэффициент отражения зеркала.

Более эффективна двухзеркальная система, показанная на рис. 11. Вогнутые зеркала A и B имеют одинаковые радиусы кривизны.



Центры их кривизны лежат в точках a и b соответственно. Если S_1 — изображение щели на зеркале B , полученное от зеркала A , то из любой точки P действующего объема в щель спектрографа попадет четыре пучка следующим путем:

1. Прямой пучок от P (рис. 10, a).

2. Обратный пучок от P с одним отражением (рис. 11, a).

3. Прямой пучок от P через S_1 и P_1 с двумя отражениями (рис. 11, b).

4. Обратный пучок от P через S_1 и P_1 с тремя отражениями (рис. 11, b).

Таким образом, интенсивность спектра в данном случае должна увеличиться в $1 + R + R^2 + R^3$ раз.

Рис. 11. Схема двухзеркальной системы.

Схематическое изображение четырехзеркальной системы показано на рис. 12. Зеркала C и D могут быть частями одного вогнутого зеркала с прозрачной продольной щелью S_1 , либо его половинками. Зеркало A (с центром кривизны в точке a) изображает S_1 в S_2 на зеркале D . Затем пучок возвращается к зеркалу A и цикл повторяется вновь.

Таким образом, в четырехзеркальной системе щель S изображается отрезками S_1, S_3, S_5, \dots от зеркала A и отрезками S_2, S_4, S_6, \dots от зеркала B . Легко представить, что точка P имеет две серии изображений P_2, P_4, P_6, \dots и P_1, P_3, P_5, \dots , расположенных по противоположным сторонам от оси кюветы. Рассуждая аналогично предыдущему случаю, можно показать, что интенсивность при этом возрастает в $1 + R + R^2 + R^3 + \dots + R^n$ раз. Здесь n — число изображений щели S на передних зеркалах C и D .

Конструкция газовой кюветы с зеркальной системой должна быть такой, чтобы исключалась возможность попадания прямого света ламп на зеркала. Это условие выполняется в конструкции, показанной на рис. 8, d . Здесь зеркала устанавливаются на концах кюветы.

Эффективность зеркальной системы при прочих равных условиях, очевидно, зависит от коэффициента отражения зеркального покрытия. В последнее время стали доступными многослойные зеркала с коэффициентом отражения в рабочей области (4000—5500 Å), достигающим 98—99%²¹. Таким образом, четырехзеркальная система, построенная на основе таких зеркал, в зависимости от их размеров может увеличить интенсивность спектра в 20—30 раз.

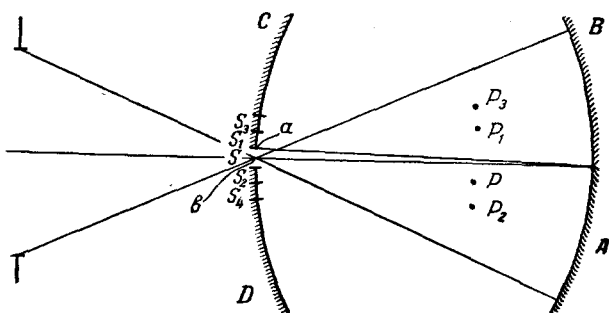


Рис. 12. Схема четырехзеркальной системы.

При работе с зеркалами следует учитывать возможность небольших изменений коэффициента отражения, связанных с порчей зеркального слоя под влиянием нагретых газов или паров и других причин. Уменьшение коэффициента отражения всего на 1% уже ослабит спектр на $n\%$ (где n — число изображений щели). Поэтому количественные измерения интенсивностей линий в этом случае должны производиться с осторожностью.

От этого недостатка в значительной степени свободна призмная система²². Принцип ее действия аналогичен зеркальной системе. Вместо отражения от металлической поверхности здесь, однако, реализуется полное внутреннее отражение. Эффективность призмной системы примерно вдвое меньше, чем соответствующей зеркальной системы. В кюветах для комбинационного рассеяния призмные системы еще никем не применялись. Они были разработаны специально для исследования слабых объемных источников газового разряда.

Остановимся теперь на способе термостатирования кювет. Нагревание кювет производится обычно электронагревателями, помещенными на неосвещенных частях кювет (на диафрагменных частях и на световой ловушке^{16, 17, 23, 24}). Иногда применяют также кюветы с термостатирующей рубашкой на освещенной части^{5, 20}. Оба типа кювет показаны на рис. 13. Важно, чтобы оправы с зеркальными систе-

мами подогревались до несколько более высокой температуры, чем рабочая часть кюветы. В противном случае на зеркалах неизбежно будут конденсироваться пары, что совершенно недопустимо. Первый тип кюветы, вообще говоря, более конструктивен, чем второй, однако здесь приходится мириться с некоторым градиентом температуры в продольном направлении.

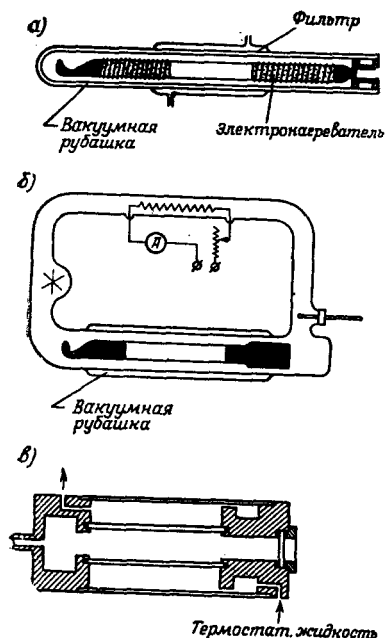


Рис. 13. Типы термостатируемых кювет: а — термостатирование на неосвещенных частях; б — термостатирование на освещенных частях.

Кювета представляет собой толстостенную трубу молибденового стекла с внутренним диаметром 46 и толщиной стенки 9 мм. Длина освещенной части кюветы 190 мм. Труба, подобная использованной, была подвергнута испытанию на разрыв гидравлическим давлением. Оказалось, что разрушение наступает при давлении 115 ат. Термические испытания показали, что труба выдерживает перепад температур вдоль стенки не менее 80° С.

Испытание трубы на разрыв при совместном действии давления и температуры не производилось. Во всяком случае она выдерживает нагревание до 90° С при давлении газа 8 ат. Труба с помощью трех стяжных болтов закреплена между двумя торцевыми

Заполнение кюветы газом или паром производится различными способами. Кюветы, у которых герметизация осуществляется запаиванием, заполняются дозированным количеством сжиженного газа или замороженной жидкости. Необходимая плотность газа при этом достигается после испарения сжиженного газа при комнатной температуре, а упругость паров — после дополнительного подогревания кюветы. В кюветы с герметизацией на прокладках газ вводится либо из баллона, либо из какого-нибудь другого источника. Что касается паров, то в данном случае операция заполнения сводится к введению в кювету дозированного количества жидкости и к ее нагреванию. Перед заполнением кюветы исследуемым газом или паром ее, разумеется, эвакуируют от воздуха.

Приведем в заключение некоторые данные о газовой кювете, применявшейся в нашей работе ¹⁴.

обоймами с патрубками, имеющими длину 150 мм каждый. Для уплотнения применены прокладки из белой вакуумной резины.

Зеркальная система состоит из четырех половинок зеркал с радиусом кривизны 500 мм, укрепляемых в оправках со всеми необходимыми подвижками. Оправки устанавливаются внутри патрубков. Половинки переднего зеркала образуют щель 2 мм. Для увеличения коэффициента отражения зеркал применено трехслойное покрытие. По данным измерений коэффициент отражения в белом свете составлял 98%.

Схема кюветы показана на рис. 14.

В. Спектральные приборы и некоторые применения метода

При описании спектральных приборов существенно различать два периода: до и после появления мощных ртутных ламп низкого давления и многозеркальных систем. Первый период характеризуется применением светосильных призмных приборов. Они специального интереса не представляют, и мы их вовсе не будем касаться. Резкое увеличение эффективности газовых кювет и источников возбуждения позволило в последние годы перейти к применению приборов большой дисперсии и разрешающей силы.

Опишем кратко два типичных прибора такого рода.

Один из них ²⁵ — двухпризмный стеклянный спектрограф, построенный по автоколлимационной схеме Литтрова, с двумя сменными коллиматорами, больший из которых имеет относительное отверстие 1:42. Линейная дисперсия прибора при этом в области синей ртутной линии $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ равна 2 \AA/мм . Призмы спектрографа заключены в герметическую камеру с окном из толстого стекла оптического качества и обработки. В камере поддерживается постоянное давление. Благодаря этому дисперсия прибора не зависит от

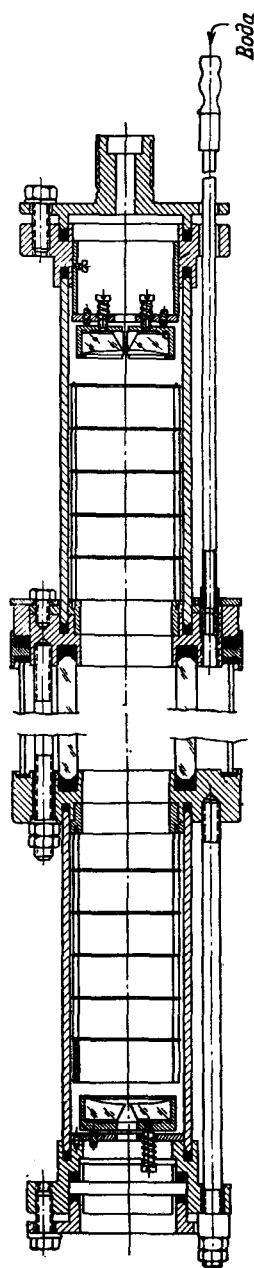


Рис. 14. Схема газовой кюветы с зеркалами (согласно Пивоварову и Бобовичу¹⁴).

флуктуаций атмосферного давления. Все поверхности оптики (включая и окно призменной камеры) просветлены. Спектрограф помещен в термостатированное помещение. Точность термостатирования $\pm 0,2^\circ \text{C}$.

На данном спектрографе удастся разрешать $1-2 \text{ см}^{-1}$.

Прибор еще большей разрешающей силы был описан в ¹⁷. Он построен на основе вогнутой 21-футовой решетки, работающей в установке Иглы. Решетка имеет нарезанную площадь 7×3 дюйма², 1500 штрихов на дюйм и способна направлять энергию в область $\sim 5000 \text{ \AA}$ второго порядка спектра. Линейная дисперсия прибора около $1,3 \text{ \AA/мм}$, а его разрешающая способность $0,3-0,4 \text{ см}^{-1}$. Более подробных сведений о данном приборе в работе ¹⁷ не содержится.

Несмотря на большую эффективность газовой аппаратуры в некоторых случаях, например при изучении вращательно-колебательной структуры полос, ее желательно еще повысить. С этой целью некоторые авторы ²⁵ непосредственно перед фотографической пластинкой параллельно направлению дисперсии прибора помещают короткофокусную цилиндрическую линзу, сильно сжимающую по высоте изображение спектральной линии. Тем самым резко увеличивается светосила прибора.

При высоте щели 15 мм увеличение эффективности может быть доведено до 15 раз. При этом, однако, в силу искривления спектральных линий несколько ухудшается разрешение в спектрах. Его можно частично исправить применением искривленных щелей. Приборы с решетками, очевидно, в значительной мере свободны от этого недостатка.

Для иллюстрации возможностей новой аппаратуры приведем два примера.

С целью проверки некоторых выводов теории аддитивности производных поляризуемости изучались спектры парообразных хлорозамещенных метана (четыреххлористого углерода, хлороформа, метилхлорида и др.). Для возбуждения спектров применены пять мощных прямых ртутных ламп низкого давления. Кювета без зеркальной системы с рабочей длиной 600 мм. Давление паров до 7 ат. Двухпризменный спектрограф с двумя камерами 1:4 и 1:10. Удалось разрешить вращательно-колебательную структуру полос, а также получить полосы, соответствующие первым обертонам ¹⁶. На рис. 15 показаны фотометрические кривые одного из полученных спектров.

С помощью прибора высокой разрешающей силы с вогнутой дифракционной решеткой и газовой кюветой с четырехзеркальной системой, снабженного двумя прямыми ртутными лампами низкого давления, кратко описанными выше ¹⁷, получены чисто вращательные спектры различных молекул, в том числе и тяжелых, таких, как C_6H_6 и C_6D_6 . В последнем случае расстояние между компонентами $0,63 \text{ см}^{-1}$. Давление пара или газа $1-2 \text{ ат}$. Средние выдержки

24 часа. На приборе с относительным отверстием 1:10 чисто вращательные спектры получаются за несколько минут. Некоторые спектрограммы приведены на рис. 16.

До сих пор мы рассматривали только фотографический метод регистрации спектров комбинационного рассеяния газов. Однако совершенно очевидно, что в ряде случаев, например при измерении интегральных интенсивностей линий на приборах умеренной дисперсии, безусловного предпочтения заслуживает фотоэлектрический метод. Успехи, достигнутые в технике возбуждения спектров от газов, позволили нам поставить опыты по установлению возможности их непосредственной регистрации¹⁴. Насколько можно судить по литературе, такие попытки никем ранее еще не предпринимались.

Как известно, спектральные приборы, предназначенные для фотоэлектрической регистрации, отличаются рядом специфических особенностей²⁶. В частности, их выгодно снабжать высокими щелями.

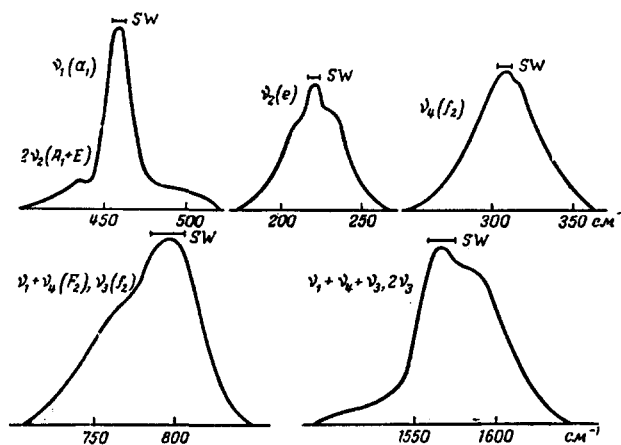


Рис. 15. Фотометрические кривые спектра парообразного CCl_4 (согласно Уэльшу и соавторам¹⁶). sw — ширина щели (в см^{-1}).

Мы воспользовались разработанным ранее в нашей лаборатории светосильным монохроматором, построенным на основе большой плоской дифракционной решетки²⁷.

Так как, однако, относительное отверстие коллиматора в данном приборе составляет 1:6,5, а апертура зеркал нашей кюветы 1:12, то для заполнения коллиматора светом понадобилось употребить добавочный конденсор. Это обстоятельство, а также необходимость виньетирования участков изображения, куда попадает паразитный свет от стенок кюветы, привели к тому, что освещенная

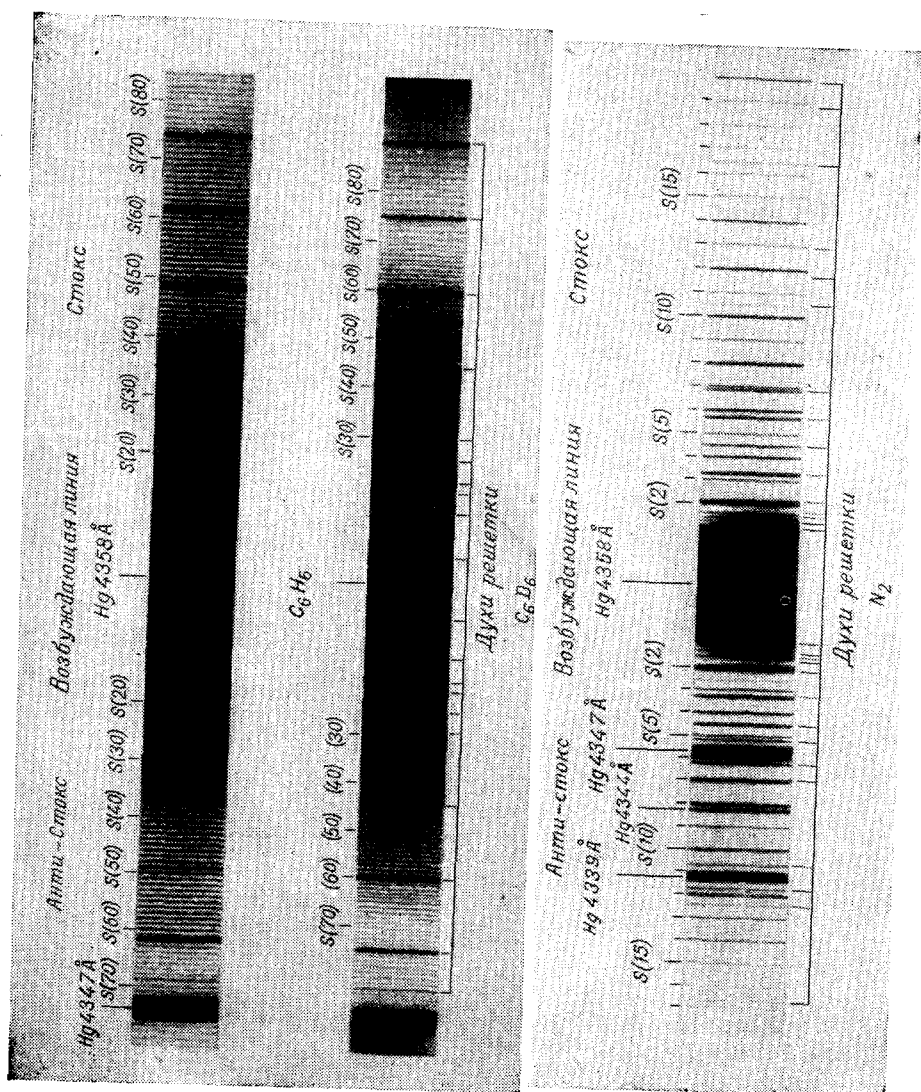


Рис. 16. Чисто вращательные спектры молекул C_6H_6 , C_6D_6 и N_2 (согласно Стойверу [17])

часть щели составляла всего лишь 8 мм (при полной высоте щели 50 мм).

Тем не менее нам удалось зарегистрировать фотоэлектрические спектры комбинационного рассеяния двух газов: CO_2 и N_2 . Работа первоначально проводилась при давлении 10—13 ат. Позже удалось снизить давление до 5 ат. Спектры возбуждались синей линией $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. Спектральная ширина входной щели монохроматора составляла $\sim 25 \text{ см}^{-1}$.

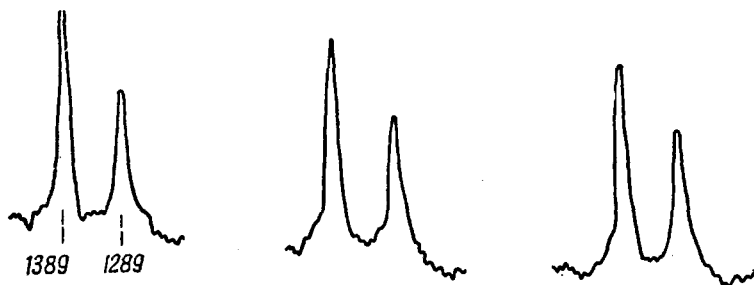


Рис. 17. Серия из трех последовательных записей участка спектра молекул CO_2 в области 1100—1500 см^{-1} (согласно Пивоварову и Бобовичу¹⁴). Давление газа 5 ат.

Для иллюстрации на рис. 17 показана серия из трех последовательных записей участка спектра CO_2 в области 1100—1500 см^{-1} . Из этих записей видна хорошая воспроизводимость интенсивностей линий с частотами 1285 и 1388 см^{-1} — компонент резонансного расщепления Ферми для линии полносимметричного колебания молекул. Среднее значение отношения интенсивностей этих линий, выведенное из восьми измерений, равно $0,70 \pm 0,02$. Аналогичная воспроизводимость также получена и при записи линии 2330 см^{-1} спектра N_2 .

Пути дальнейшего повышения эффективности фотоэлектрического метода очевидны: оно может быть достигнуто увеличением диаметра газовой кюветы и, следовательно, зеркал, благодаря чему удастся не только правильно заполнить светом коллиматор спектрального прибора, но и полнее использовать его щель по высоте.

Таким образом, описанными выше опытами показана возможность непосредственной регистрации спектров комбинационного рассеяния от газов, открывающая перспективы прецизионных количественных измерений в этой области спектроскопии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Wood, Phil. Mag. 7, 744 (1929).
2. R. W. Wood, G. H. Dieke, Phys. Rev. 35, 1355 (1930).
3. D. H. Rank, J. Chem. Phys. 1, 504 (1933).

4. D. H. Rank a. oth., J. Chem. Phys. 2, 464 (1934).
 5. J. S. Kirby-Smith, Z. G. Bouner, J. Chem. Phys. 7, 880 (1939).
 6. J. C. Yungers, W. S. Taylor, J. Chem. Phys. 2, 373 (1934).
 7. R. W. Wood, Phys. Rev. 46, 732 (1934).
 8. J. Hanson, Phys. Rev. 46, 122 (1934).
 9. G. K. Teal, G. E. McWood, J. Chem. Phys. 3, 760 (1935).
 10. G. E. McWood, H. Krey, J. Chem. Phys. 4, 402 (1936).
 11. Heigl, Black, Wilson, Anal. Chem. 22, 154 (1950).
 12. R. F. Stamm, C. F. Salzman, T. Mariner, JOSA 43, 119 (1953).
 13. J. U. White, N. L. Alpert, A. G. Debell, JOSA 45, 154 (1955).
 14. В. М. Пивоваров, Я. С. Бобович, ЖТФ 26, 649 (1956).
 15. J. W. Kemp, J. L. Jones, R. W. Durkee, JOSA 42, 811 (1952).
 16. H. L. Welsh, B. L. Grawford a. oth., Can. J. Phys. 30, 577 (1952).
 17. B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 32, 330 (1954).
 18. D. H. Rank, J. S. McCartney, JOSA 38, 279 (1948).
 19. Д. С. Циклис, Техника исследований при высоких давлениях, Госхимиздат, 1951.
 20. H. L. Welsh, C. Cumming, E. J. Stansbury, JOSA 41, 712 (1951).
 21. A. F. Turner, JOSA 36, 711 (1946).
 22. K. Toichi, S. Miuka, Nature 8, 81 (1955).
 23. S. C. Sirkar, Ind. J. Phys. 9, 323 (1935).
 24. S. C. Sirkar, Ind. J. Phys. 10, 189 (1935).
 25. H. L. Welsh, E. J. Stansbury, J. Romanko, T. Feldman, JOSA 45, 338 (1955).
 26. Л. Г. Федорович, Я. С. Бобович, ЖЭТФ 20, 1139 (1950).
 27. Я. С. Бобович, Д. Б. Гуревич, ЖЭТФ 27, 318 (1954).
-