

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКНОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ**МЕТОДИКА И АППАРАТУРА
ДЛИННОВОЛНОВОЙ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****Н. Г. Ярославский****1. ВВЕДЕНИЕ**

Всю инфракрасную *) область оптического спектра, простирающуюся от красной границы видимого спектра в сторону больших длин волн и перекрывающуюся с областью миллиметровых радиоволн, принято в настоящее время делить на три участка^{1, 4, 5}: а) коротковолновый участок, ограниченный длинами волн 0,75 и 2,5 μ ($13\,300 - 4000\text{ см}^{-1}$), б) средневолновый участок 2,5—50 μ ($4000 - 200\text{ см}^{-1}$) и в) длинноволновую область, охватывающую большой интервал длин волн от 50 μ (200 см^{-1}) до 1000 μ (10 см^{-1}) и более.

В пределах коротковолнового участка ИК спектра, т. е. в «ближайшей» ИК области, расположены полосы, соответствующие обертонам и составным частотам основных колебаний молекул, а также линии и полосы электронно-колебательного спектра атомов и молекул.

В средневолновом диапазоне (2,5—50 μ) локализованы главным образом полосы, отвечающие основным колебательным частотам легких молекул и отдельных атомных групп. (Этот участок спектра поэтому иногда называют областью основных частот колебаний.)

Методика измерений ИК спектров в области длин волн от 0,75 до 50 μ в настоящее время не встречает затруднений и достаточно широко распространена в практике научно-исследовательских и заводских лабораторий. Так, для исследований в наиболее доступном для эксперимента коротковолновом участке ИК спектра обычно применяются спектрометры с призмами из стекла или кварца, в которых в качестве источников и приемников используются стандартные вольфрамовые лампы накаливания в стеклянном баллоне и фотоэлементы или фотосопротивления **). В спектрометрах, предназначенных для работы в средневолновой ИК области, применяются призмы из кристаллов щелочно-галлоидных солей, включая прозрачный до 50—55 μ кристалл иодистого цезия, а источниками и индикаторами ИК радиации служат накаливаемые электрическим током штифты Нернста и Глобара (штифты ИКР-1, силиловые стержни) и тепловые приемники: металлические и полупроводниковые термоэлементы и болометры, а также оптикоакустические (пневматические) приемники. В настоящее время для получения высокого разрешения в этих приборах, так же как и в спектрометрах для коротковолновой области ИК спектра,

*) В дальнейшем для сокращения будем заменять слово «инфракрасный», «инфракрасная» и т. д. обозначением «ИК».

**) Поэтому коротковолновый участок ИК спектра иногда именуют «фотоэлектрической» областью.

призмы заменяются дифракционными решетками — эшелеттами с большим числом штрихов.

Методы и аппаратура для получения и регистрации ИК спектров в области $0,75\text{--}50\text{ }\mu$ хорошо разработаны и достаточно полно описаны в отечественных и иностранных литературных обзорах ¹⁻⁵.

В длинноволновой области ИК спектра, т. е. в интервале длин волн от 50 до $1000\text{ }\mu$ и более, расположены полосы поглощения и испускания, соответствующие изменению вращательной энергии молекул газов и паров, а также низкочастотные колебательные полосы тяжелых молекул, радикалов и молекулярных комплексов. Кроме того, в эту область попадают различные составные (разностные) частоты основных колебаний различных молекул, а также частоты междумолекулярных колебаний.

Исследование длинноволновых ИК спектров различных газообразных веществ открывает возможности непосредственного изучения их молекулярной структуры (определение моментов инерции молекул, межатомных расстояний и других молекулярных постоянных).

Исследование малых частот внутри- и междумолекулярных колебаний твердых и жидких тел необходимо для изучения структуры кристаллов, природы жидкого состояния и междумолекулярных взаимодействий. Имеются и другие области применения длинноволновой инфракрасной спектроскопии, методы которой уже в настоящее время используются при изучении оптических и электрических свойств полупроводников и диэлектриков в области больших длин волн ^{40, 42}.

Применение методов длинноволновой спектроскопии, по-видимому, существенно также при изучении светорассеяния сыпучих тел (порошков) в зависимости от величины рассеивающих частиц, их формы и распределения в пространстве. Цель этого исследования может заключаться в установлении законов рассеяния радиации искусственно моделированными дисперсными средами с точно заданными, сравнимыми с длиной волны геометрическими параметрами.

Наконец, наличие установленной недавно полосы прозрачности земной атмосферы для электромагнитных колебаний с длинами волн около $1500\text{ }\mu$ ($1,5\text{ мм}$) дает основание считать, что длинноволновая инфракрасная спектроскопия найдет себе применение и в астрономических спектральных исследованиях, например при определении температуры планет ⁶.

Несмотря на то, что длинноволновое инфракрасное («тепловое») излучение было обнаружено ровно 60 лет тому назад ¹¹, оно долгое время не находило себе применений в молекулярной спектроскопии. Это объяснялось большими экспериментальными трудностями, связанными главным образом с чрезвычайно малой энергией в длинноволновом ИК спектре, а также отсутствием высокочувствительных приемно-регистрирующих устройств. Только в последнее время благодаря развитию техники приема слабой радиации и методов усиления слабых токов, а также благодаря разработке новых светосильных дифракционных решеток (эшелетт) и асферической отражательной оптики больших размеров длинноволновая область ИК спектра начинает все шире использоваться для решения различных задач физики и химии. Тем не менее число работ, посвященных исследованиям в этой области спектра, пока еще очень мало.

В настоящем, отнюдь не претендующем на полноту, обзоре сделана попытка систематизации сведений, относящихся к методам длинноволновой инфракрасной спектроскопии и разработанной в последнее время за границей и у нас в Союзе аппаратуре для получения и регистрации спектров в области длин волн вплоть до $1600\text{ }\mu$.

II. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ИНФРАКРАСНОЙ РАДИАЦИИ

Для получения длинноволнового инфракрасного монохроматического излучения могут быть пригодны следующие методы: 1) метод фокальной изоляции с помощью кварцевых линз, 2) метод, основанный на полном внутреннем отражении, 3) селективное отражение от кристаллов (метод «остаточных лучей») и 4) монохроматизация посредством дифракционных решеток.

Первые три метода обладают низкой разрешающей способностью, однако они имеют определенные преимущества перед четвертым благодаря своей простоте и значительной энергии получаемого длинноволнового излучения. Эти методы, с другой стороны, непригодны в тех случаях, когда требуется получить высокое разрешение, например, при исследовании вращательных спектров молекул. В этих случаях необходимо осуществлять монохроматизацию с помощью дифракционных решеток.

1. Метод кварцевых линз

Метод фокальной изоляции длинноволнового ИК излучения с помощью кварцевых линз был впервые осуществлен Рубенсом и Вудом⁷ в 1910 г.*). Метод основан на том, что прозрачный в длинноволновой

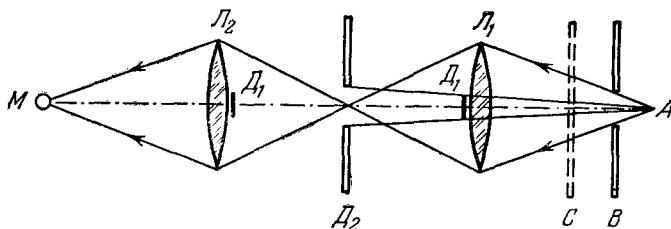


Рис. 1. Метод кварцевых линз⁷.

области кварц обладает большим показателем преломления (порядка 2,5) в области длин волн, больших 50 μ , в то время как в области коротких волн и видимой части спектра его показатель преломления приблизительно равен 1,5.

На рис. 1 изображена принципиальная схема установки для выделения длинноволнового излучения по методу кварцевых линз. Кварцевая линза L_1 преломляет длинноволновое излучение источника радиации A сильнее, чем коротковолновое. Благодаря диафрагмам из черной бумаги D_1 и металлическому экрану D_2 с отверстием в пространство за D_2 попадет только длинноволновое излучение. Для дальнейшего повышения однородности радиации служит вторая линза L_2 , которая повторяет действие первой линзы. Она необходима для того, чтобы убрать коротковолновое излучение, рассеянное на поверхностях линзы L_1 , и сфокусировать длинноволновую радиацию на приемнике M .

Размеры, характеризующие установку Рубенса и Вуда, были следующие: диаметры рабочих отверстий обеих кварцевых линз равнялись 7,5 см, толщина их на краях была 0,3 см, в середине — 0,8 см; фокусные расстояния линз для видимых лучей — 27,3 см, а для длинноволнового

*) До Рубенса и Вуда этим способом для монохроматизации ультрафиолетового излучения пользовался Ленард⁸, которого следует считать изобретателем метода кварцевых линз. Этот метод лежит в основе используемых и в настоящее время так называемых фокальных монохроматоров для ультрафиолетовой области⁹.

ИК излучения — приблизительно 12 см. Диаметры диафрагм B и D_2 были равны 15 мм, а диафрагм D_1 — 5 мм.

При употребленной в установке суммарной толщине слоя кварц совсем не прозрачен примерно до 80 μ , а при 95 μ он пропускает около 20% падающего длинноволнового излучения и с увеличением длины волны его прозрачность возрастает. В связи с этим кривая распределения энергии по спектру спадает в сторону коротких волн довольно круто, а в сторону длинных волн значительно медленнее.

Для измерения выделяемых установкой длин волн, зависящих от взаимного расположения линз, источника и приемника, на пути лучей у D_2 помещался интерферометр, состоящий из двух кварцевых пластин. Затвором при измерениях служила стеклянная пластинка C , непрозрачная для длинноволнового излучения.

Метод кварцевых линз наряду с описанным ниже методом «остаточных лучей» широко применялся в ранних работах при изучении пропускания и отражательной способности различных материалов в области больших длин волн^{14, 15}. Однако из-за весьма малого разрешения он не мог быть использован для исследований вращательных спектров молекул.

2. Метод полного внутреннего отражения

В 1928 г. Енч и Ласки¹⁰ предложили простой способ выделения любого спектрального участка в области длин волн порядка 80 — 100 μ . Как известно, полное внутреннее отражение радиации происходит не строго на границе раздела двух сред, а в некоторой области второй среды, имеющей размеры порядка длины волны. Если во второй среде вблизи отражающей поверхности поместить еще одну пластинку, изготовленную из вещества первой среды, то часть излучения, проникающего во вторую

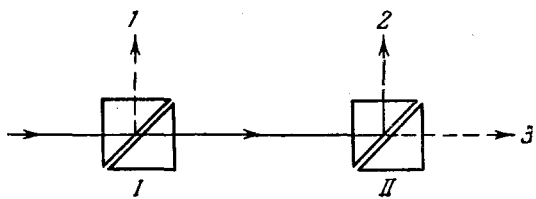


Рис. 2. Метод полного внутреннего отражения¹⁰.

среду, попадет в эту пластинку и уже не возвратится в отраженный пучок. Предельная ширина воздушного зазора, при которой излучение заданной длины волны еще достигнет второй пластинки, зависит от длины волны и возрастает с последней. Пользуясь этим обстоятельством, можно осуществить прибор, схема которого

представлена на рис. 2. Кубик I , изготовленный из прозрачного для длинноволнового излучения вещества, задерживает коротковолновое излучение, отбрасывая его в направлении 1 ; оставшееся более длинноволновое излучение разделится в кубике II , с более толстой воздушной прослойкой, снова на две части, причем длинные волны проходят в направлении 3 , а более короткие отбрасываются в направлении 2 , где получается приблизительно монохроматический пучок, степень монохроматичности и средняя длина волны которого зависит от толщины воздушных слоев кубиков I и II .

Описанный способ монохроматизации длинноволнового излучения, однако, не нашел себе широкого применения из-за малой апертуры, отсутствия достаточно прозрачных в длинноволновой ИК области веществ и необходимости осуществлять механическое перемещение призм обоих кубиков с точной фиксацией малой толщины воздушного зазора между ними.

3. Метод «остаточных лучей»

Наиболее распространенным способом выделения отдельных, достаточно узких участков длинноволнового излучения является метод «остаточных лучей», основанный на свойстве кристаллов избирательно отражать (и поглощать) радиацию в областях аномальной дисперсии, т. е. вблизи собственных частот колебаний кристаллических решеток, где наблюдается так называемое «металлическое» отражение. Этот способ, предложенный еще в 1897 г. Рубенсом и Никольсом¹¹, находит себе применение в различных исследованиях и в настоящее время¹².

Идея метода «остаточных лучей» заключается в следующем. Пусть r — отражательная способность данного вещества в области «металлического» отражения. Тогда

$$r = \frac{(n-1)^2 + n^2 \chi^2}{(n+1)^2 + n^2 \chi^2},$$

причем r мало отличается от единицы, так как в области аномальной дисперсии $2n$ мало по сравнению с $n^2 \chi^2 + n^2 + 1$. Пусть, далее, ρ — отражательная способность вещества в области нормальной дисперсии, в которой остаются в силе формулы Френеля, т. е.

$$\rho = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}.$$

Обозначим через i отношение интенсивностей в двух участках непрерывного спектра, из которых один лежит в области аномальной, другой — в области нормальной дисперсии. После k -кратного отражения от поверхности данного вещества это отношение становится равным $i_k = i(r/\rho)^k$. Если, например, $i=1$, $r=0,9$ и $\rho=0,45$, то после четырехкратного отражения $i_k = 2^4 = 16$, тогда как после однократного отражения i_k равно всего лишь двум. Таким образом, посредством многократных отражений можно выделить из спектра определенный интервал длин волн, а именно интервал, прилегающий к собственной частоте колебаний кристаллической решетки вещества. Отсюда понятно название «остаточные лучи», присвоенное излучению, выделенному по этому способу.

Для получения «остаточных лучей» могут быть использованы лишь наиболее значительные максимумы отражения кристаллов, так как в противном случае интенсивность длинноволновой радиации, мерой которой служит r^k , окажется слишком малой. Степень однородности остаточных лучей зависит не только от числа отражающих поверхностей, но и от распределения интенсивности в спектре падающего излучения. Длина волны, соответствующая максимуму выделенной радиации, также зависит от этих обстоятельств, поскольку i отлично от единицы.

На рис. 3, заимствованном из работы¹³, сопоставлен ход отражательной способности для ряда кристаллов, обычно применяемых в настоящее время в качестве отражателей при осуществлении описываемого метода *).

К данным рисунка, который дает представление о выборе кристаллов, пригодных для осуществления метода «остаточных лучей», следует добавить сведения об отражательной способности кристаллических JnSb¹⁷ и KRS=5⁴⁴ (смешанный кристалл TlJ+TlBr). Первый из них имеет острый максимум с 90%-ным отражением у 54,6 μ , второй — более

*) Сведения об отражательной способности других кристаллов, а также данные о свойствах различных материалов в области больших длин волн можно найти в обзоре ранних работ по длинноволновой ИК спектроскопии, выполненном в 1923 г. Венигером¹⁴, а также в монографиях Шефера и Матосси¹⁵ и Пароди¹⁶.

пологий максимум (75%) у 200 μ . Для области более длинных волн еще не найдено соответствующих кристаллов.

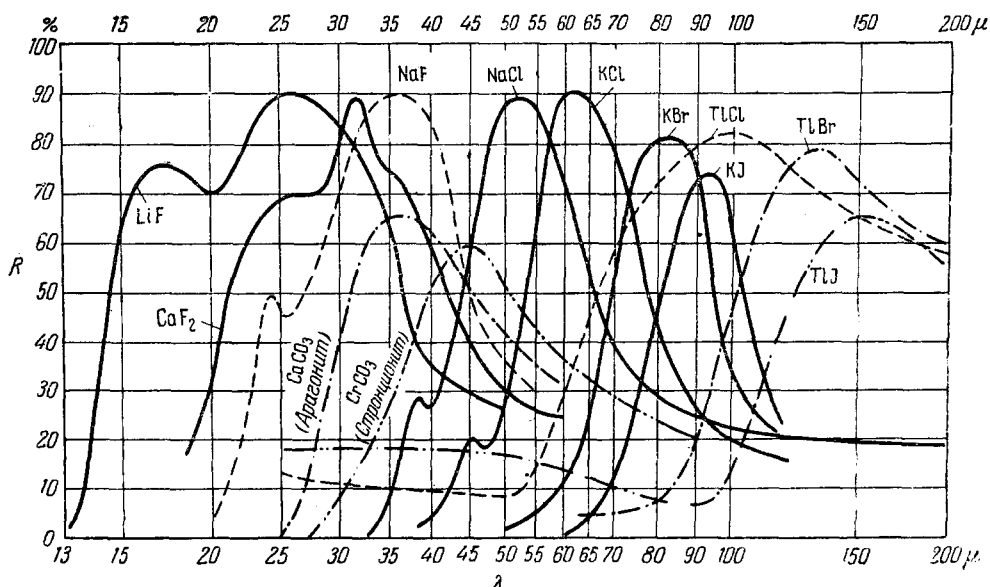


Рис. 3. Отражение от поверхностей кристаллов¹³.

В установках, предназначенных для выделения длинноволновой радиации методом «остаточных лучей» (их схемы приведены на рис. 4), обычно используется три или четыре отражения от плоских поверхностей кристаллов. При этом полуширина выделяемых спектральных участков, например, в случае кристаллов NaCl (максимум отражения у 52 μ), KCl (62 μ) и KBr (83 μ) составляет: 43, 39 и 24 см^{-1} соответственно¹².

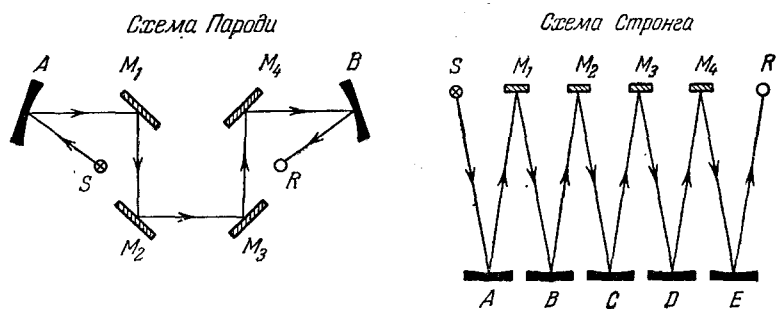


Рис. 4. Метод остаточных лучей¹⁶; M_1, M_2, M_3, M_4 — кристаллы, A, B, C, D, E — сферические зеркала, R и S — приемник и источник радиации.

Можно осуществить установку, которая давала бы возможность получить значительно большее число отражений от поверхности одного и того же кристалла и тем самым в несколько раз повысить степень монохроматизации (чистоту) выделенного излучения. В основу такой установки могут быть положены методы многократных отражений, предложенные Уайтом¹⁸, а также Бернштейном и Герцбергом¹⁹ для получения больших оптических путей в газовых кюветах, имеющих относительно малые размеры.

Схема установки, построенной по методу Уайта, приведена на рис. 5. Два одинаковых вогнутых сферических зеркала A_1 и A_2 , а также прямоугольная кристаллическая пластинка с вогнутой сферической поверхностью B , имеющие один и тот же радиус кривизны, располагаются так, чтобы центр кривизны b пластинки находился между зеркалами A_1 и A_2 , центры кривизны которых a_1 и a_2 в свою очередь должны лежать симметрично, на некотором расстоянии друг от друга, на сферической поверхности пластинки B . Тогда вошедшая в прибор через входное отверстие S_1 радиация будет несколько раз отражаться и фокусироваться на поверхности кристаллической пластинки B , прежде чем она покинет выходное отверстие S_2 прибора.

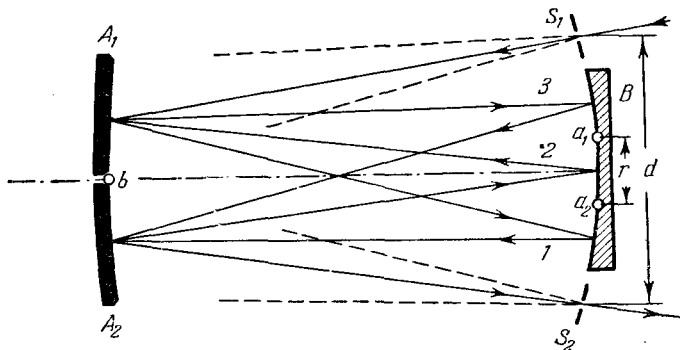


Рис. 5. Получение многократных отражений от кристалла.

Из рис. 5 легко видеть, что число отражений от кристалла (или число промежуточных изображений входного отверстия S_1 на его поверхности) всегда нечетно и равно

$$n = \frac{d}{r} - 1,$$

где d — расстояние между входным и выходным отверстиями, а r — расстояние между центрами кривизны зеркал A_1 и A_2 .

Таким образом, при фиксированном d число отражений, а следовательно и степень монохроматичности выделенного излучения, будет зависеть только от угла поворота зеркал A_1 и A_2 вокруг их общего центра b . При достаточно малом r (< 5 мм) и реальных размерах кристаллической пластинки ($55 \times 10 \times 8$ мм) с данной схемой, по-видимому, удастся получить больше 10 отражений. Переход к другим длинам волн легко осуществить путем смены пластинок, изготовленных из различных кристаллов (согласно данным рис. 3) и укрепленных на общем подвижном столике *).

Преимущество метода «остаточных лучей» заключается в том, что сравнительно простыми средствами удастся получить длинноволновое излучение большой интенсивности при относительно высокой его однородности. Недостатком метода является ограниченность области его применения длиной волны в 200μ , а также то обстоятельство, что из непрерывного спектра нельзя выделять любую желаемую длину волны. Тем не менее этим методом пользуются в настоящее время не только для получения сведений о прозрачности и отражательной способности различных

*) Отметим, что при использовании кристаллических пластинок в области больших длин волн нет необходимости их изготавливать с точно полированной сферической поверхностью, так как матовая поверхность, рассеивая коротковолновое излучение, хорошо отражает длинноволновое; более того, такие пластинки могут быть, по-видимому, изготовлены методом прессования или путем нанесения кристаллических слоев на стеклянную сферическую поверхность испарением веществ в вакууме или осаждением из растворов.

материалов в длинноволновой ИК области¹⁵, но и при исследовании основных частот колебаний некоторых органических и неорганических веществ, например, цис- и транс-дихлорэтилена, 1,2-дихлорэтана, метилового и пропилового спиртов, ацетальдегида, н-гексана, н-пентана и недоокиси углерода C_3O_2 ¹².

4. Монохроматизация посредством дифракционных решеток

Большие успехи в разложении инфракрасного излучения были достигнуты при помощи дифракционных решеток, применение которых единственно возможно для получения высокого разрешения в длинноволновой области спектра. Использование призм исключено, так как в настоящее время отсутствуют материалы, обладающие достаточной прозрачностью в толстых слоях в области длин волн $>50 \mu$ и пригодные для изготовления призм *).

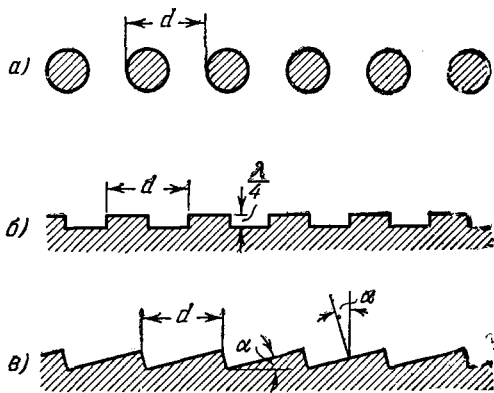


Рис. 6. Профили дифракционных решеток: а) проволочной, б) ламинарной, в) эшелетта.

В ранних исследованиях длинноволновых ИК спектров применялись пропускающие проволочные²¹ и отражательные ламинарные (пластинчатые)²² решетки (рис. 6, а и б). В последние годы и в настоящее время используются исключительно отражательные ступенчатые решетки-эшелетты²³, которые благодаря специально выбранному профилю штрихов (рис. 6, в) обладают способностью концентрировать большую часть падающей энергии в узкой области углов дифракции, например, в области спектра одного из первых порядков. В наиболее благоприятных условиях интенсивности длинноволнового излучения, выделенного с помощью проволочной, ламинарной и ступенчатой (эшелеттом) решеток, находятся между собой в соотношении 1 : 4 : 10¹³.

Распределение длин волн в спектре, даваемом отражательными решетками, описывается известным уравнением

$$m\lambda = d(\sin \psi \pm \sin \varphi),$$

где m — порядок спектра, d — постоянная решетки, а φ и ψ — углы падения и дифракции **).

Если развертку спектра осуществлять поворотом решетки при фиксированных углах падения и отражения, что обычно имеет место в спектрометрах, то распределение длин волн будет

$$m\lambda = 2d \cos \frac{\theta}{2} \sin \beta$$

*) Еще в 1898 г. Рубенс и Ашкинасс²⁰ сделали попытку выделить длинноволновое излучение, пользуясь остроугольными кварцевыми призмами. Однако результат был неудовлетворителен, так как им не удавалось в достаточной мере избавиться от коротковолнового излучения.

**) В этой формуле знак «+» соответствует случаю, когда падающий и дифрагированный лучи лежат по одну сторону от нормали к решетке, а знак «—», — когда эти лучи расположены по разные стороны от нее.

или $m\lambda = K \sin \beta$, где θ — угол между направлениями падения и дифракции, β — угол поворота решетки (рис. 7), а K — постоянная прибора.

Относительное распределение интенсивностей, например в спектре первого порядка эшелетта, зависящее от длины волны и формы штриха его поверхности, определяется выражением

$$J_{\text{отн}} = \left(\frac{\sin \frac{\pi \Delta}{\lambda}}{\frac{\pi \Delta}{\lambda}} \right)^2,$$

в котором в случае малых значений угла между направлениями падения и дифракции ($\theta = 0$) величина Δ имеет значение

$$\Delta = 2d \sin(\beta - \alpha),$$

где d — постоянная эшелетта, β — угол его поворота и α — угол наклона ступеньки (см. рис. 6, в).

Легко видеть, что максимальной интенсивностью будет обладать радиация, дифрагированная в направлении зеркального («геометрического») отражения от рабочих поверхностей ступенек эшелетта. Это направление иногда называют «блеском» эшелетта, а угол между этим направлением и нормалью к поверхности эшелетта именуют углом «блеска».

Применение дифракционных решеток требует исключения спектров высших порядков, накладывающихся на основной спектр в виде нежелательного фона. Обычно в спектрометрах с дифракционными решетками, предназначенных для работы в ближней и средней ИК областях, для разделения порядков применяется предварительная монохроматизация с помощью призм малой дисперсии. В спектрометрах для длинноволновой области такой метод неприменим и исключение богатых энергией спектров высших порядков, а также подавление коротковолновой рассеянной радиации производится с помощью описанных методов кварцевых линз и «остаточных лучей», а также путем использования различных пропускающих и отражающих фильтров и применения метода селективной модуляции, которые будут рассмотрены ниже.

Соотношение энергий, мешающей (коротковолновой) и выделяемой (длинноволновой) радиации особенно велико при работе в углах «блеска» эшелеттов. Вне углов «блеска» это соотношение сильно уменьшается. Тем не менее исключение мешающей радиации, во много раз превосходящей по энергии полезную, представляет значительные трудности.

Рассмотрим еще один метод выделения длинноволнового излучения, впервые предложенный в 1952 г. Уолшем²⁴.

Метод основан на применении отражающих зональных пластинок, профиль которых подобен профилю эшелетта. Действие таких пластинок аналогично фокусирующему действию пропускающих зональных пластинок Френеля, однако благодаря специально выбранному профилю отражающих кольцевых зон имеет место значительный выигрыш в энергии выделенного в определенном направлении ИК излучения.

Рассмотрим параллельный пучок радиации, падающий на эшелеттную зональную пластинку, радиальное сечение которой изображено на рис. 8. Тогда дифрагированная пластинкой радиация длины волны λ будет

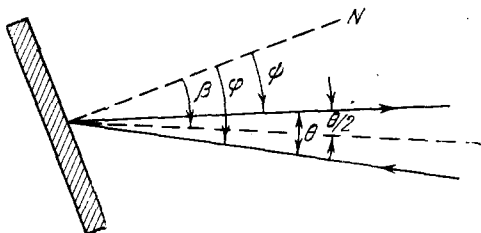


Рис. 7. Отражение от эшелетта.

фокусироваться в точке O , находящейся на расстоянии f от центра пластинки согласно условию

$$r_n = [n\lambda(2f + n\lambda)]^{1/2},$$

где n — число зон, r_n — их радиус.

Профиль отражающих кольцевых зон можно выбрать таким, чтобы направление дифрагированного пучка данной длины волны совпадало

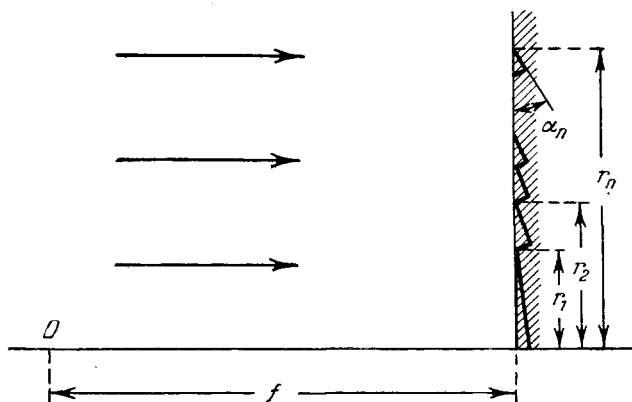


Рис. 8. Радиальное сечение зональной эшелеттной пластины.

с направлением зеркального отражения от поверхности каждой зоне, как это имеет место для эшелетта. Тогда углы ступенек зон, зависящие от их радиуса, в первом приближении должны быть равны:

$$\alpha_n = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{r_n}{f} \right).$$

Если на специальном станке осуществить нарезку эшелетт, кольцевые штрихи которых подчинялись бы двум написанным условиям, то эти эшелетты, по мнению Уолша, могут быть с успехом использованы в светосильном (с относительным отверстием менее $1/2$) спектрометре для выделения длинноволновой радиации в области от 50 до 500 μ . Одна из возможных схем такого спектрометра изображена на рис. 9.

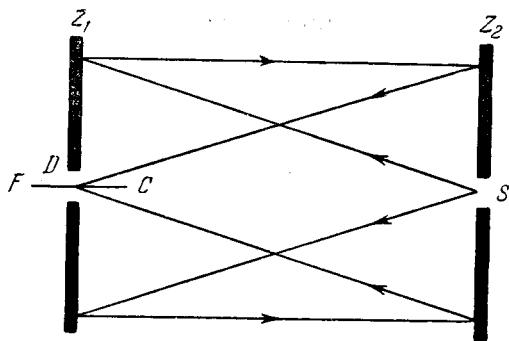


Рис. 9. Принципиальная схема длинноволнового ИК спектрометра с зональными пластинками-эшелеттами ²⁴.

Радикация данной длины волны от источника S коллимируется зональной пластинкой Z_1 и затем с помощью аналогичной пластинки Z_2 фокусируется на детекторе D . Радиация других длин волн будет фокусироваться в других точках, лежащих на фокальной кривой FC . Она может быть сфокусирована на приемнике путем изменения расстояния между пластинками Z_1 и Z_2 .

Для перекрытия всей спектральной области от 50 до 500 μ требуется несколько пар таких зональных пластинок, так как одна пара пластинок выделяет лишь ограниченную область длин волн.

Автор метода полагает, что с помощью предложенного способа с использованием описанного им ранее принципа многократной монохроматизации²⁵ можно достигнуть высокой разрешающей силы в длинноволновой области ИК спектра.

III. СПЕКТРОМЕТРЫ ДЛЯ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ИК ОБЛАСТИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

1. Краткий исторический обзор

Одним из первых спектрометров с проволочной дифракционной решеткой был построенный в 1925 г. в Германии прибор Черни²⁶. Несмотря на то, что прибор вследствие малой светосилы обладал низкой разрешающей способностью, Черни удалось разрешить вращательную структуру в спектрах паров галоидо-водородных соединений в области от 40 до 100 μ ²⁷.

В 1929 г. Беджер и Картрайт²⁸ построили в Америке прибор с отражающей ламинарной решеткой и зарегистрировали длинноволновый ИК спектр аммиака.

Лучшим из приборов с проволочными дифракционными решетками был спектрометр Барнеса²⁹, построенный в 1934 г. *). С помощью этого прибора были получены длинноволновые ИК спектры воды³⁰, аммиака и тяжелого аммиака³¹, а также бензола в парообразном и жидком состоянии³². Картрайтом на аналогичном приборе были исследованы спектры паров воды³³ и спектры жидкой (обычной и тяжелой) воды³⁴.

Однако спектрометры с проволочными и ламинарными решетками обладали недостаточной разрешающей способностью и не были пригодны для исследования тонкой структуры вращательных спектров молекул. Например, с помощью прибора Барнеса, ширина щелей которого была 4,42 см^{-1} при 50 μ , 1,67 см^{-1} у 100 μ и 1,14 см^{-1} у 150 μ , нельзя было разрешить дублеты в спектре аммиака, расстояния между компонентами которых составляют 1,33 см^{-1} .

Впервые длинноволновый ИК спектрометр большой апертуры и высокой разрешающей силы был разработан Рэндаллом³⁵ в 1932 г. и построен в Мичиганском университете. Благодаря применению в этом приборе решеток-эшелетт больших размеров (250×550 мм), высококачественных параболических и эллиптических зеркал, а также чувствительных термоэлементов, автору удалось в области спектра от 18 до 140 μ достигнуть разрешения в 0,5—1,0 см^{-1} при получении спектров газообразных NH_3 и PH_3 ³⁶, а также спектра паров воды³⁷, который до настоящего времени используется для испытания и градуировки приборов, предназначенных для работы в длинноволновой области ИК спектра.

В 1938 г. прибор Рэндалла был улучшен³⁸ путем заключения его в вакуумные камеры и применения непрерывной регистрации (фотозаписи) спектров с использованием резонансного гальванометрического усилителя Файерстона. На этом приборе при разрешающей способности 0,5 см^{-1} записаны спектры поглощения тяжелой воды при различных давлениях паров³⁹.

*) Построенный Барнесом в 1932 г. по типу прибора Черни²³ спектрометр с проволочными дифракционными решетками^{29а} имел худшие характеристики. Тем не менее полученные на нем в области длин волн от 20 до 135 μ данные о прозрачности плавленого и кристаллического кварца разных толщин, а также ромбической серы, слюды, целлофана, целлулоида, черной бумаги и различных сажевых покрытий представляют определенный интерес.

В 1939 г. в Германии Маар⁴⁰, применив изготовленную им ламинарную дифракционную решетку с постоянной 4 мм, построил спектрометр, работающий в области от 200 до 500 μ . В качестве источника длинноволновой радиации была использована кварцевая ртутная лампа высокого давления, а приемником служил специально сконструированный для длинноволновой области радиометр. С помощью этого прибора исследовались спектры водяных паров⁴¹, а также пропускание некоторых твердых диэлектриков с целью определения их диэлектрических постоянных в области длин волн 0,2—0,5 мм*).

Дальнейшие исследования в длинноволновой ИК области спектра были возобновлены лишь в послевоенное время.

В 1950 г. Мак-Каббин и Синтон⁴³ с помощью построенного ими прибора с эшелеттами малого размера (73×100 мм) и кварцевой оптикой, пневматического приемника и кварцевой ртутной лампой высокого давления при разрешении $3\text{--}5\text{ см}^{-1}$ исследовали прозрачность атмосферы в области 100—600 μ , а также получили кривые пропускания в этой области спектра для некоторых газообразных (NCl , NH_3) и твердых веществ (кристаллический и плавленый кварц, стекло, окись магния, полиэтилен, полистирол, парафин, тефлон, слюда и кристаллы: LiF , NaCl , KBr).

В 1952 г. этими же авторами⁴⁴ был создан светосильный прибор с носительным отверстием 1 : 1, построенный по автоколлимационной схеме Пфунда (эшелетт с отверстием, параболическое зеркало), на котором при разрешении в $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$ были получены спектры паров воды в области от 100 до 700 μ . Кроме того, было измерено спектральное отражение кристаллических: TiCl , TiBr , TiI , PbS , PbCl_2 , ZnS , CsBr , а также KRS-5 и KRS-6⁴⁵. В этом же году Оетъеном с сотрудниками⁴⁶ был построен вакуумный регистрирующий спектрометр с эшелеттом 7 штрихов на 1 мм, работающий в области длин волн от 40 до 150 μ . Источником радиации служила накаливаемая электрическим током платиновая лента, покрытая окисью тория, а детектором — пневматический приемник Голея с электронным усилителем, настроенным на частоту модуляции светового потока в 10 гц. Испытание прибора при получении спектров водяных паров и аммиака при различных давлениях последних показало, что его максимальная разрешающая способность равна $0,5\text{ см}^{-1}$. В дальнейшем на приборе в области 40—150 μ были измерены вращательные спектры газообразных молекул: HCl , DCl , HBr и NH_3 ⁴⁷, ND_3 ⁴⁸, PH_2D и PHD_2 ⁴⁹, а также спектры PH_3 , PD_3 , AsH_3 и AsD_3 ⁵⁰, из которых были определены вращательные постоянные молекул исследованных соединений. Недавно с помощью этого прибора в области 20—200 μ исследовались оптические постоянные кристаллического JnSb ¹⁷, пропускание порошка ZnS , суспензированного в парафине и полиэтилене⁵¹, а также вращательные спектры молекул: HJ , DJ , DBr , H_2Se , NH_2D и NHD_2 ⁵² и спектры молекул: Co , No , N_2O в области от 100 до 600 μ ⁶⁵.

В 1952 г. в Японии Йошинага и Ямада⁵³ также построили длинноволновый ИК спектрометр с изготовленной ими решеткой — эшелетт, предназначенный для работы в спектральной области от 25 μ и далее. Источником радиации в их приборе служил карборундовый стержень («глобар»), детектором — компенсированный термоэлемент, непосредственно соединенный с гальванометром. Однако из-за отсутствия усилительной

*) Аналогичный прибор с ламинарными решетками и эшелеттом в двойной установке Пфунда был построен позднее Мейером⁴². На этом приборе в области спектра от 150 до 500 μ были получены спектры паров атмосферной воды и измерены диэлектрические постоянные некоторых изоляторов по их отражательной способности в длинноволновой ИК области.

системы и несовершенства эшелетта авторам не удалось зарегистрировать радиации с длинами волн более 35 μ .

В 1953 г. Бон с сотрудниками⁵⁴ в Америке и Адни⁵⁵ во Франции создали регистрирующие вакуумные приборы для области от 20 до 80 μ . В спектрометре Бона использовались в первом порядке два эшелетта: один (для области 22—40 μ) имел 24 штриха на 1 мм, другой (для интервала 40—77 μ) — 15 штрихов на 1 мм; при этом разрешение составляло 1—2 см^{-1} . В приборе Адни, имеющем относительное отверстие 1 : 2,5, был применен один эшелетт 14 штрихов на 1 мм, который во втором порядке в области от 20 до 60 μ давал возможность получить разрешение 0,74 см^{-1} . В обоих приборах в качестве приемников применялись малоинерционные термоэлементы с усилителями переменного тока. При помощи этих приборов с целью уточнения термодинамических функций изучались спектры цис- и транс-дихлорэтано⁵⁶, аммиака⁵⁷ и метилового спирта⁵⁸.

В 1956 г. Адни сообщил о разработанном им малом спектрометре для длинноволновой области⁵⁹, в котором коллиматорное зеркало с фокусным расстоянием 10 см имело размеры 4×4 см, а ширина щелей, имеющих высоту в 16 мм, изменялась в пределах от 0,5 до 1 мм. В этом спектрометре применялись два эшелетта с 8 и 4 штрихами на 1 мм и термоэлемент Шварца с модуляцией. Мешающая радиация устранялась фильтрами Христиансена, а также использованием методов селективного отражения и селективной модуляции. Полученные с этим прибором результаты, однако, еще не опубликованы.

Прибором для исследования наиболее длинноволновой области ИК спектра явился вакуумный спектрометр, построенный недавно в западной Германии Генцелем и Экхардтом⁶⁰.

Применив в установке Эберта-Фасти набор эшелетт с постоянными: 315,5; 625,0; 833,3 и 1250,0 μ , кварцевую ртутную лампу в качестве источника и металлический малоинерционный болометр с электронным усилителем и самописцем, авторам удалось с достаточно хорошим разрешением зарегистрировать вращательные спектры паров воды, а также спектры газообразных HCN, NH₃ и H₂S в области от 300 до 1600 μ (1,6 мм). При этом в спектре аммиака были отчетливо разрешены компоненты тонкой структуры вращательных линий (инверсионное удвоение) и изучена их зависимость от давления.

Таким образом, в настоящее время перекрыт промежуток между оптическим и электрическим (микроволновым) диапазонами электромагнитного спектра*), причем регистрация оптического спектра в этом промежутке производится с разрешением, не уступающим разрешению, которое достигается обычно при работе в коротковолновой и средневолновой областях инфракрасного спектра.

В заключение настоящего краткого обзора литературы отметим, что наряду с разработкой новых приборов, предназначенных исключительно для исследований в длинноволновой области инфракрасного спектра, в настоящее время делаются попытки использовать для этих исследований обычные серийные призменные спектрометры. Так, например, Плайлер и Аккуиста⁶², удалив в типовом спектрометре Перкин-Эльмера призму и заменив плоское зеркало Литтрова на эшелетты размером 57×76 мм с числом штрихов 13 или 7 на 1 мм, а также заменив окно на термоэлементе окном из иодистого цезия (при работе в области до 56 μ) или кварца, получили возможность с применением соответствующих отражаю-

*) Отметим, что с применением чисто радиотехнических методов в настоящее время удается получать спектры в области длин волн, меньших 1 мм. Зарегистрирован, например, вращательный спектр молекулы OCS в области 0,7 мм (700 μ)⁶¹.

пких фильтров вместо зеркал зарегистрировать спектры поглощения паров воды и некоторых замещенных этиленов и этанов в области от 50 до 125 μ ⁶³.

Ниже будут рассмотрены особенности длинноволновых ИК спектрометров и их отдельных элементов (источников и приемников радиации, фильтров и т. д.), а также описаны схемы и конструкции некоторых лабораторных установок и в том числе макета длинноволнового инфракрасного спектрометра (ДИКС-1), построенного у нас в Союзе в 1956 г. ⁶⁴. На этом приборе после его усовершенствования путем заключения в вакуум всей оптической системы и применения более чувствительных приемно-регистрирующих устройств получены вращательные спектры паров воды при различных давлениях в области от 20 до 500 μ с максимальным разрешением до 0,3 см^{-1} и точностью до 0,05 см^{-1} .

2. Особенности спектрометров и их элементов

Как отмечалось выше, первым и основным затруднением при проведении спектральных исследований в длинноволновой ИК области является чрезвычайно малое количество энергии в длинноволновом спектре тепловых источников радиации. Подсчет показывает, что в случае использования в качестве источника абсолютно черного тела при температуре 2000° К значение энергии при длине волны, например, в 100 μ составляет одну миллионную долю от энергии в максимуме (у 1,44 μ), а значение энергии у 200 μ согласно данным таблицы I уменьшается еще более

Таблица I

Относительное распределение энергии в спектре абсолютно черного тела, находящегося при температуре 2000° К

Длина волны в μ	Частота в см^{-1}	Относит. энергия
1,44	6950	1
2	5000	$8 \cdot 10^{-1}$
5	2000	$9 \cdot 10^{-2}$
10	1000	$9 \cdot 10^{-3}$
50	200	$2 \cdot 10^{-5}$
100	100	$1 \cdot 10^{-6}$
200	50	$8 \cdot 10^{-8}$

чем в 10 раз. Для реальных тепловых источников это соотношение еще более возрастает.

Поэтому предназначенный для выделения длинноволновой монохроматической радиации спектральный прибор должен быть по возможности более светосильным и обладать в то же время высокой разрешающей способностью.

Этим требованиям может удовлетворить спектрометр, имеющий эшелетт больших размеров, короткофокусное коллиматорное зеркало и щели больших угловых размеров.

Применение эшелетт в таком светосильном приборе, особенно при использовании высокотемпературных тепловых источников радиации, требует преодоления второго большого затруднения при проведении спектральных исследований в длинноволновой области, которое заключается в необходимости исключения богатых энергией спектров высших порядков, накладывающихся на основной спектр, а также рассеянной в приборе коротковолновой радиации.

Для того чтобы иметь представление о соотношении энергий полезной и мешающей (коротковолновой) радиации, рассмотрим таблицу II, в которой приведены относительные интенсивности различных спектральных областей, дифрагированных в направлении «блеска» идеально отражающего эшелетта, имеющего, например, 7,5 штриха на 1 мм и концентрирующего радиацию с $\lambda = 100 \mu$ в спектр первого порядка. Данные третьего столбца таблицы вычислены для источника радиации, имеющего температуру 1300° К и подчиняющегося закону Планка.

Из таблицы видно, что если, например, исследования проводятся в спектральной области у $100\text{ }\mu$, т. е. в области «блеска» данного эшелетта, то отношение суммарной мешающей (коротковолновой) радиации к полезной составляет примерно $1,75 \cdot 10^5$ *). Вне углов «блеска» это соотношение сильно уменьшается; тем не менее исключение коротковолновой радиации остается серьезной проблемой.

Следовательно, в длинноволновых ИК спектрометрах должны предусматриваться эффективные способы подавления коротковолнового излучения и, с другой стороны, применяться источники радиации, обладающие возможно большим соотношением энергий длинноволновой и коротковолновой радиации. Естественно, что приемно-регистрирующие системы таких спектрометров должны обладать максимальной чувствительностью.

Наличие сильного поглощения длинноволновой радиации парами атмосферной воды, простирающегося вплоть до длины волны в $1500\text{ }\mu$ накладывает еще одно условие к конструкции длинноволновых ИК спектрометров; их оптическая система должна быть изолирована от комнатного воздуха и должна допускать откачку до давлений в $0,1\text{--}0,2\text{ мм рт. ст.}$, при которых в длинноволновом спектре уже не проявляются полосы поглощения водяного пара воздуха, имеющего нормальную относительную влажность (50%). Заметим, что никакими другими средствами (сушка прибора, продувка и заполнение его сухим азотом и пр.) не удается избавиться от вредного поглощения паров воды, поэтому все современные длинноволновые ИК спектрометры конструируются как вакуумные приборы.

А. Источники радиации

При работе в области длин волн до $100\text{--}150\text{ }\mu$ пригодны обычные тепловые излучатели. К ним относятся: силитовый стержень («глобар»), широко используемая в ранних спектроскопических работах сетка Ауэра — Велсбаха, а также положительный кратер угольной дуги. Однако исключение коротковолновой радиации более сложно в случае применения последней.

Силитовый стержень, примененный в работах ⁵⁴ и ⁶⁴, пригоден лишь в области до $100\text{ }\mu$, так как в более длинноволновой области его излучение мало.

В результате испытания различных тепловых источников в работе ⁴⁶ установлено, что наиболее эффективным излучателем в области спектра от 40 до $150\text{ }\mu$ является платиновая полоска, покрытая окисью тория и на-

Т а б л и ц а II

Относительные интенсивности различных спектральных областей, полученные при использовании идеального эшелетта в угле «блеска» и абсолютно черного тела при 1300° K ⁴⁶

Спектральная область в μ	Порядок спектра	Относительная интенсивность
100	1	1
50	2	8
33,3	3	24
25	4	54
20	5	99
$16\frac{2}{3}$	6	161
$14\frac{2}{3}$	7	241
10—13	8—10	1 371
7—10	11—14	3 870
4—7	15—25	~25 100
1—4	26—100	~145 000
1—100 μ	1—100	~175 000

*) В действительности это соотношение несколько меньше, так как поверхность эшелетта рассеивает коротковолновую радиацию. Кроме того, при вычислениях входная и выходная щели считались бесконечно узкими; с применением широких щелей соотношение должно еще более уменьшаться.

каливаемая электрическим током. Полоска имела размеры $100 \times 7,6 \times 0,13$ мм и нагревалась до температуры 1300°K током около 100 ампер. Предполагается, что этот источник имеет лучшее соотношение интенсивностей длинноволновой и коротковолновой радиации, чем черное тело при данной температуре.

Не исключена возможность, что и другие тугоплавкие окислы обладают такими же свойствами, однако, соответствующих исследований еще не было произведено.

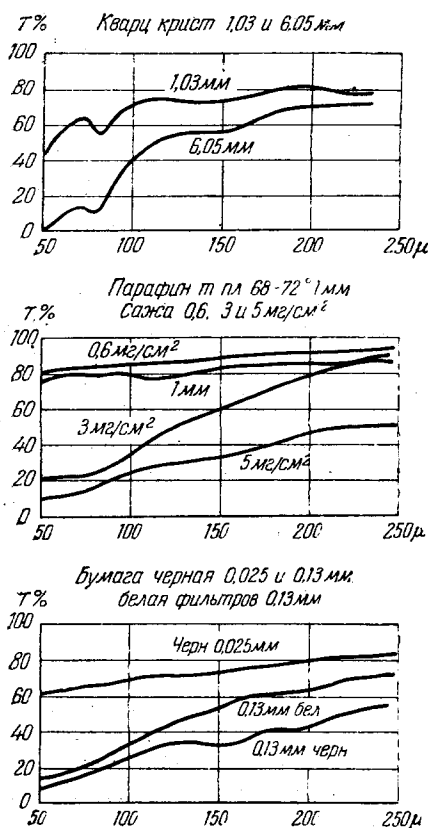
В области длин волн от 100 до 1000 μ и более единственным источником радиации в настоящее время является кварцевая ртутная лампа высокого давления, имеющая, как показал еще в 1911 г. Рубенс⁶⁶, слабое сплошное испускание в длинноволновой части спектра.

Сплошное длинноволновое излучение возбужденных в разряде паров ртути и его зависимость от напряжения, плотности тока, давления паров, размеров баллона лампы и т. д. неоднократно подвергалось исследованиям, начиная с 1938 г.⁶⁷. Однако до настоящего времени нет единой точки зрения на природу этого излучения. С одной стороны, оно трактуется как проявление колебательно-вращательных переходов в возбужденных квазимолекулах ртути. Согласно другой гипотезе оно происходит вследствие торможения электронов в поле положительных ионов. В пользу первой точки зрения говорит наличие длинноволнового излучения разрядов цинка и кадмия (расположенных в том же столбце таблицы Менделеева и имеющих аналогичные ртути потенциальные кривые молекул) и отсутствие такого излучения в разрядах серы и таллия, что необъяснимо с позиций второй гипотезы⁶⁸.

Какова бы ни была природа длинноволнового испускания ртутной лампы, излучение которого требует дальнейших исследований, оно пригодно для проведения спектральных измерений в области длин волн от 100 до 1600 μ ⁶⁰.

Б. Способы исключения коротковолновой радиации

Рис. 10. Пропускание кварца, парафина, сажи и бумаги в области 50—250 μ ^{69, 13}.



дятся с помощью различных избирательно отражающих фильтров, а также путем применения рассмотренных выше способов выделения длинноволновой радиации (метода кварцевых линз и метода «остаточных» лучей) и использования метода селективной модуляции светового потока.

1. Пропускающие фильтры. В качестве фильтров, задерживающих коротковолновую радиацию и пропускающих длинноволновую,

Исключение рассеянной радиации меньших длин волн в спектрометрах, предназначенных для исследований в длинноволновой ИК области, произво-

могут служить: кристаллический кварц, парафин, скипидарная сажа, черная (фотографическая) бумага, матированный полиэтилен и некоторые другие материалы. Пропускание этих материалов в областях от 100 до 240 μ и до 600 μ приведено на рис. 10 и 11.

Пластинка кристаллического кварца толщиной 4—5 мм поглощает всю коротковолновую инфракрасную радиацию, начиная от длины волны в 5 μ ; в длинноволновой области ее пропускание увеличивается, доходя до 80% у 400 μ . При толщине слоя в 35—40 мм кристаллический кварц

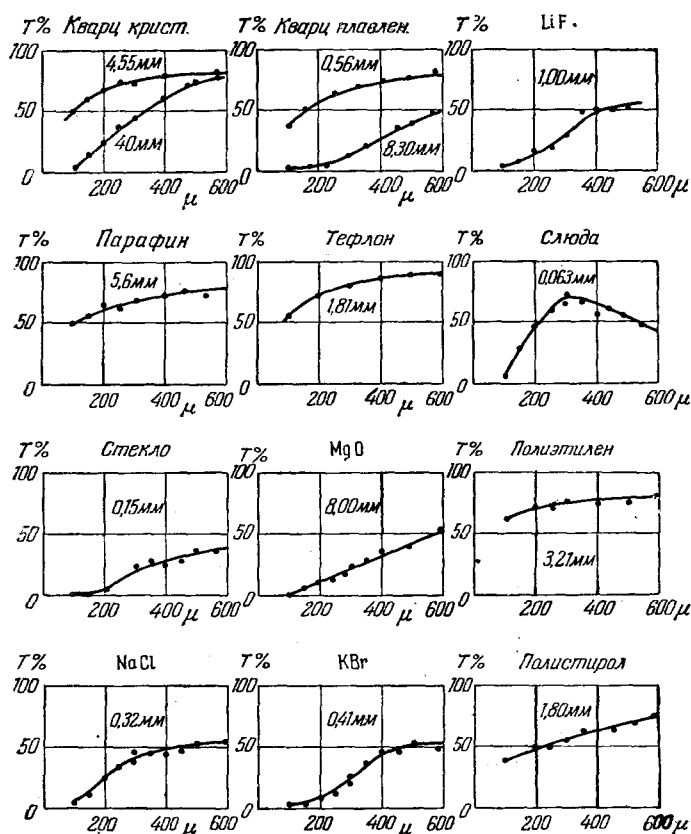


Рис. 11. Пропускание некоторых материалов в области 100—600 μ ⁴⁴.

полностью поглощает в области от 4 до 100 μ и пропускает до 75% у 500 μ . Плавленный кварц пропускает значительно хуже.

Пластинка толщиной 1 мм, изготовленная из парафина с высокой точкой кипения (68—72° С) или из церезина, сильно поглощает и рассеивает коротковолновую радиацию и хорошо пропускает длинноволновую. Толстая пластина парафина (5—6 мм) у 100 μ пропускает 50%, а у 600 μ — более 75%.

Всю видимую и близкую область ИК спектра полностью поглощает скипидарная сажа; ее пропускание сильно возрастает в длинноволновой области и в значительной мере зависит от толщины и плотности слоев. Так, слой, получающийся при равномерном нанесении 0,6 мг сажи на 1 см² поверхности пластинки парафина, кварца или полиэтилена, пропускает более 95% радиации длины волны 250 μ , в то время как слой с плотностью 5 мг/см² пропускает в этой области всего лишь 50%

(рис. 10). Хорошим пропусканием обладает также черная папиросная и фотографическая бумага.

Органические пластики: полиэтилен, полихлорфторэтилен (тефлон), полистирол, поливинилхлорид (винидур) и полиуретан в толщине слоя в 1 мм и более, сильно поглощая средневолновую радиацию, становятся «прозрачными» в длинноволновой (рис. 11, 12). Иногда поверхности пластинок, изготовленных из этих материалов, матируют с помощью наждачной бумаги, что приводит к дополнительному снижению коротковолновой радиации за счет рассеяния. Обычно полиэтилен наряду с кварцем применяется для изготовления в качестве окон спектрометров и кювет, а винидур и полиуретан — в качестве фильтров при работе в наиболее длинноволновой области спектра.

2. Отражающие фильтры. Свойством избирательного отражения длинноволновой ИК радиации помимо кристаллов («остаточные лучи») обладают используемые в нулевом порядке дифракционные решетки-эшелетты, а также матированные поверхности металлов.

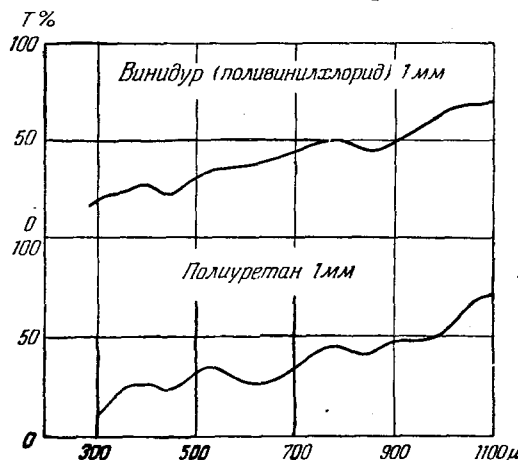


Рис. 12. Пропускание винидура и полиуретана в области 300—1100 μ .⁶⁰

Согласно Уайту⁷⁰, решетка-эшелетт, имеющая постоянную d , несколько меньшую, чем длина волны λ выделяемой радиации, действует как плоское зеркало для данной и более длинноволновой радиации, т. е. такой эшелетт отражает радиацию с $\lambda > d$ и $\lambda \gg d$ в нулевой порядок. Радиацию же меньших длин волн ($\lambda < d$ и $\lambda \ll d$) эшелетт отражает в другие порядки, которые дифрагируются в стороны и не улавливаются оптической системой прибора. Следовательно,

в данном случае эшелетт выполняет роль одностороннего фильтра, зеркально отражающего длинноволновую радиацию и рассеивающего коротковолновую. При работе в широком длинноволновом диапазоне спектра необходимо применять несколько таких эшелетт. Так, при исследовании области от 100 до 1600 μ в работе⁶⁰ наряду с пропускающими фильтрами (кварц, парафин, сажа, винидур, полиуретан) были применены два эшелетта-фильтра с постоянными: 0,211 мм для области 100—700 μ и 0,625 мм для области 700—1600 μ .

Отражение радиации от плоского алюминиевого или серебряного зеркал, заматированных наждачным порошком, также приводит к рассеянию коротковолновой радиации при сравнительно высоком отражении длинноволновой. При работе в разных областях спектра следует матирование зеркал производить так, чтобы структура его поверхности содержала зерна, мало отличающиеся по величине от длины волны подлежащей выделению ИК радиации. Практически дело сводится к выбору соответствующего абразива по величине зерна⁶⁴.

3. Метод селективной модуляции. Устранение рассеянной коротковолновой радиации в случае применения малоинерционных приемников может быть достигнуто путем использования метода селективной модуляции светового потока⁴⁶. В этом методе модулятором служит вращающийся секторный диск, изготовленный из материалов, прозрачных

в области до 25—50 μ и поглощающих более длинноволновую область (например, кристаллов KBr или CsJ). При вращении такого диска, помещенного на пути светового потока, с наибольшей глубиной будут промодулированы те области спектра, которые не пропускаются кристаллическими секторами модулятора. Видимая, близкая и средняя области ИК спектра, не поглощаемые кристаллом, при этом модулироваться не будут, и постоянный сигнал приемника не будет пропущен усилителем переменного тока. Таким образом, кристаллический модулятор служит фильтром, задерживающим радиацию малых длин волн и пропускающим длинноволновую вплоть до длины волны, при которой данный кристалл снова становится прозрачным.

Так как пропускаемая кристаллом коротковолновая радиация при прохождении через сектор модулятора будет ослаблена вследствие частичного поглощения и двукратного отражения от поверхностей раздела воздух—кристалл—воздух, то она будет частично промодулирована и на выходе усилительного устройства появится сигнал, величина которого из-за большой энергии в коротковолновой области спектра может превысить полезный сигнал. Для устранения этого вредного фона в открытые промежутки модулятора вводятся металлические диафрагмы, компенсирующие потери энергии при отражении.

Для получения наиболее чистых длинноволновых спектров, свободных от наложения коротковолновой радиации, в современных спектрометрах используются комбинации описанных выше способов.

В. Приемники радиации

В настоящее время спектральная разрешающая способность и точность работы инфракрасных спектрометров лимитируется чувствительностью приемно-усилительных и регистрирующих устройств и в первую очередь — чувствительностью приемников ИК радиации.

В длинноволновых ИК спектрометрах, предназначенных для регистрации чрезвычайно малых энергий монохроматического излучения (порядка 10^{-8} — 10^{-10} *вт*), пороговая чувствительность приемника играет весьма существенную, если не определяющую роль⁷¹.

Другой важной характеристикой приемника является постоянная времени, определяющая возможность его использования при модуляции светового потока, а также удельная чувствительность и величина площади приемной поверхности, которая вследствие больших апертур длинноволновых спектрометров и трудностей, возникающих при концентрации энергии в малом объеме, не должна быть слишком малой.

Требованиям высокой удельной (S_0) и пороговой (Q_{\min}) чувствительности, малой постоянной времени (τ), допускающей частоту модуляции порядка 10 *гц*, и не слишком малой приемной поверхности (F) удовлетворяют пневматические приемники Голя⁷², имеющие характеристики: $Q_{\min} = 7,6 \cdot 10^{-11}$ *вт*, $\tau = 0,02$ сек., $F = 4$ —7 *мм*², а также термопары Шварца⁷³ ($Q_{\min} = 4,2 \cdot 10^{-11}$ *вт*, $\tau = 0,03$ сек., $S_0 = 24$ *в/вт*, $F = 0,4$ *мм*²) и металлические болометры Берда⁷⁴ ($Q_{\min} = 1 \cdot 10^{-10}$ *вт*, $\tau = 0,0041$ сек., $F = 0,2$ *мм*²), имеющие, однако, малые приемные поверхности. Эти приемники наряду с болометрами и термоэлементами других фирм применяются в настоящее время в зарубежных спектрометрах, предназначенных для средневолновой и длинноволновой областей ИК спектра.

У нас в СССР также разработаны чувствительные металлические болометры⁷⁵ с параметрами: $Q_{\min} = 6 \cdot 10^{-11}$ *вт*, $\tau = 0,02$ сек., $S_0 = 28$ *в/вт*,

$F = 1,0 \text{ мм}^2$ *), а также высокочувствительные термоэлементы⁷⁷. Последние обладают по сравнению с болометрами несколько меньшей пороговой чувствительностью (до $2 \cdot 10^{-10} \text{ вт}$), однако имеют большие приемные поверхности ($2,5 \text{ мм}^2$ и более). Значительные постоянные времени этих термоэлементов ($0,2-0,3 \text{ сек.}$) не допускают их использования в методе прерывистого освещения. Тем не менее они с соответствующими усилителями могут быть применены в длинноволновых ИК спектрометрах⁶⁴.

Существенным при разработке новых эффективных приемников, предназначенных исключительно для обнаружения длинноволновой ИК радиации, является выбор поглощающих покрытий их приемных элементов, так как покрытия, применяемые в обычных приемниках (сажа, металлическая чернь и т. д.), становятся все более «прозрачными» по мере увеличения длины волны. В этом направлении требуется проведение дополнительных специальных исследований.

3. Спектрометры лабораторного типа

Как отмечалось выше, с 1938 г. по настоящее время было построено несколько лабораторных спектральных установок, предназначенных для исследования длинноволновых ИК спектров с высоким разрешением. Однако до сих пор не разработан промышленный тип таких приборов. Это объясняется тем, что длинноволновая ИК область еще не нашла себе такого широкого применения, каким обладают средневолновая и коротковолновая области ИК спектра.

Кратко рассмотрим схемы некоторых построенных за последнее время лабораторных установок.

1. Спектрометр Рэндалла (1932—1938 гг.). Оптическая схема монохроматора (рис. 13) очень проста и в то же время свободна от

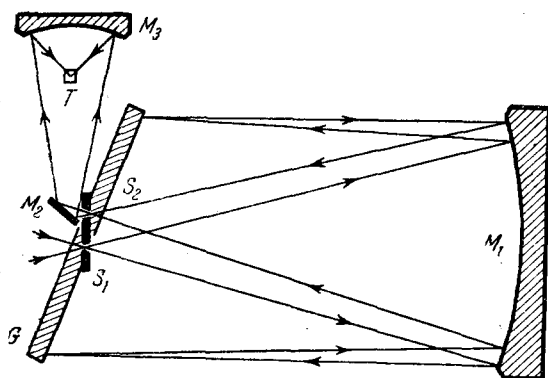


Рис. 13. Схема спектрометра Рэндалла³⁵.

аббераций, которые исключаются использованием внеосевого параболического зеркала M_1 с относительным отверстием $1:1,5$ и осевого эллиптического зеркала M_3 , имеющего фокусные расстояния 89 и 445 мм (уменьшение $1:5$). Входная и выходная щели S_1 и S_2 высотой 5 см расположены над эшелеттом G , который имеет размеры нарезанной поверхности $250 \times 550 \text{ мм}$. Применены два эшелетта 14 и 5 штрихов на 1 мм, охватывающих

*) Параметры отечественных и иностранных приемников заимствованы из статьи Н. М. Маркова⁷⁶, посвященной сравнению малоинерционных приемников ИК радиации; значения пороговой чувствительности Q_{\min} определены при постоянной времени 1 сек.

тов выбирались в зависимости от длины волны исследуемого участка спектра.

Усиление термотоков производилось посредством резонансного усилителя Файерстона с коэффициентом усиления 100 и более. Запись спектров осуществлялась путем фотографической регистрации колебаний гальванометра и занимала время от 3 до 8 часов, в зависимости от требуемого разрешения. Вся оптическая система прибора была заключена в вакуум.

2. Спектрометр Мак-Каббина и Синтона (1952 г.) был наиболее светосильным прибором. Его относительное отверстие составляло 1:1 при диаметре параболического коллиматорного зеркала 440 мм и размерах эшелетт 300×300 мм.

Спектрометр построен по автоколлимационной схеме Пфунда (рис. 14) без дополнительного плоского зеркала; входной и выходной пучки проходили сквозь отверстие в центре эшелетта. Выходной щелью служила круглая, диаметром 3 мм, приемная площадка детектора — пневматического приемника Голея.

Применялись два эшелетта с углом «блеска» 10° в первом порядке: один 2,6 штриха на 1 мм для области 100—300 μ , другой 1 штрих на 1 мм для интервала 300—700 μ .

В качестве источников использовались кварцевые ртутные лампы высокого давления: лампа Н-3 (для области 100—300 μ) и мощная лампа с жидким катодом типа «Хановиа» (300—700 μ).

Устранение коротковолновой радиации достигалось путем фокальной изоляции с помощью кварцевой линзы, избирательного отражения от кристалла KRS-5, а также копчением скипидарной сажей поверхностей кварцевой

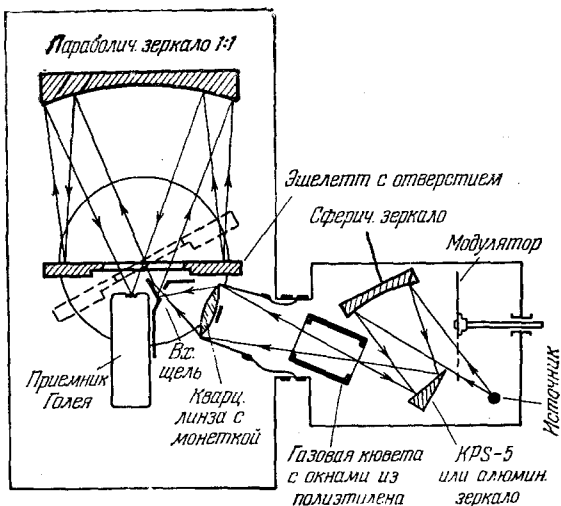


Рис. 14. Схема спектрометра Мак-Каббина и Синтона⁴⁴.

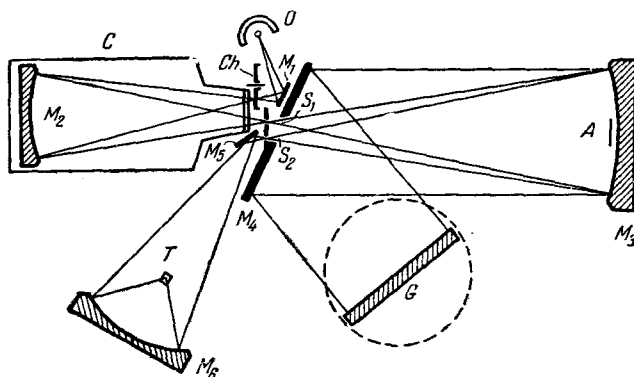


Рис. 15. Схема спектрометра Бона⁵⁴.

линзы, эшелетта и кварцевой пластинки, помещенной перед приемником.

Частичное исключение поглощения паров атмосферной воды производилось путем заполнения монохроматора и осветителя сухим азотом.

3. Спектрометр Бона (1953 г.) также построен по автоколлимационной схеме, состоящей из плоского зеркала M_4 , с отверстием в центре, параболического зеркала M_3 диаметром 250 мм и эшелетта G , размером 185×200 мм (рис. 15).

Радиация от источника O (силитовый стержень) фокусируется цилиндрическим «остаточным отражателем» M_1 в плоскость промежуточного изображения, в которой помещен секторный диск кристаллического (селективного) модулятора Ch , затем входит в газовую кювету C с окном из полиэтилена и сферическим зеркалом M_2 фокусируется на входную щель монохроматора S_1 . Радиация, покидающая выходную щель с помощью плоского M_5 и эллиптического M_6 зеркал, концентрируется на приемнике — термоэлементе (висмут — сурьма, сопротивление 20 ом), соединенном с входным трансформатором электронного усилителя переменного тока (коэффициент усиления 10^7 , ширина полосы пропускаемых частот от 2 до 20 гц). Усиленный сигнал механически выпрямляется и попадает в RC-фильтр, максимальная постоянная времени которого была 60 сек. при ширине полосы частот 0,003 гц. Запись спектров производилась на самописце Броуна, имеющего чувствительность 10 мв на шкалу.

Для области спектра от 22 до 77 μ применялись два эшелетта, имеющие 15 и 24 штриха на 1 мм. Кристаллический модулятор изготовлялся из хлористого натрия (для области 22—40 μ) и бромистого калия (40—77 μ), а цилиндрический отражатель — из флуорита, а также из хлористого и бромистого натрия.

4. Спектрометр Мейера (1953 г.). В основе этого прибора, предназначенного для получения спектров в области от 150 до 600 μ , положена двойная схема Пфунда, включающая в себя два сферических зеркала H_2 , H_3 (диаметр 250 мм, фокусное расстояние 600 мм), плоское зеркало R_2 и эшелетт G с отверстиями (рис. 16). Источник Q — ртутная

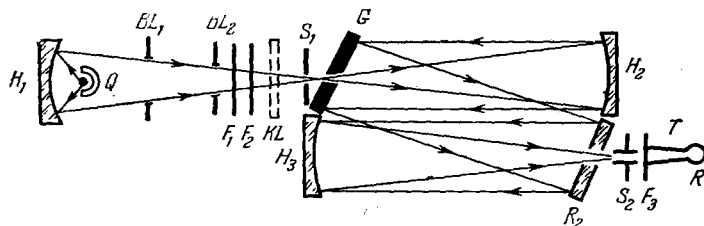


Рис. 16. Схема спектрометра Мейера ⁴².

лампа высокого давления (ПРК-2 или ПРК-4), приемник R — радиометр с кварцевым окном толщиной 2 мм и конусным светопроводом T , F_1 , F_2 и F_3 — фильтры из черной бумаги толщиной 0,13 мм, KL — пластинка из каменной соли. Измерения спектров производились по точкам.

5. Спектрометр Генцеля и Экхардта (1955—1956 г.) предназначен для регистрации ИК спектров в наиболее длинноволновой области — от 100 до 1600 μ .

Монохроматор прибора, построенный по схеме Эберта — Фасти (рис. 17), состоял из двух сферических зеркал диаметром 200 мм, с относительным отверстием 1:3, эшелетта и двух щелей, имеющих высоту 60 мм и допускающих раскрытие до 30 мм.

При работе в областях спектра: 100—350 μ , 250—700 μ , 350—950 μ и 500—1600 μ применялись в первом порядке четыре эшелетта с углом «блеска» 20° и постоянными: 0,315; 0,625; 0,833 и 1,250 мм.

Кварцевая ртутная лампа типа ПРК-2 с помощью параболического зеркала (диаметр 200 мм, относительное отверстие 1:0,6) фокусировалась на входную щель с 4-кратным увеличением.

Модулированная с частотой 12,5 гц радиация, пройдя выходную щель, отражалась от фильтра-эшелетта и плоского зеркала и фокусировалась вогнутым зеркалом (1:0,5) на приемной поверхности висмутового болометра. Для согласования размеров щелей, имеющих в зависимости от выделяемой длины волны различную ширину, с размерами приемной поверхности, применялись четыре болометра, имеющие различные приемные площадки: $0,6 \times 6$ мм², $1,5 \times 6$ мм², 3×10 мм² и 6×12 мм² и, соответственно, различные сопротивления: 2; 0,9; 0,8; 0,5 ком.

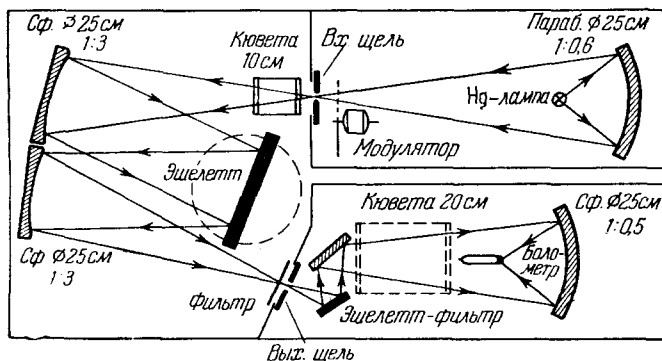


Рис. 17. Схема спектрометра Генцеля и Экхардта⁶⁰.

Коротковолновая радиация устранялась с помощью фильтров из кварца, парафина, сажи, плиуретана, винидура, а также посредством работающих в нулевом порядке эшелетт с постоянными 0,241 и 0,625 мкм.

Вся оптическая система спектрометра, размещенная в стальной трубе, допускала возможность откачки до давлений порядка 0,1 мм рт. ст.

6. Спектрометр Дикс-1 (1956 г.). В основе спектрометра, предназначенного для автоматической регистрации ИК спектров в области от 20 до нескольких сотен микрон, лежит оптическая схема (рис. 18),

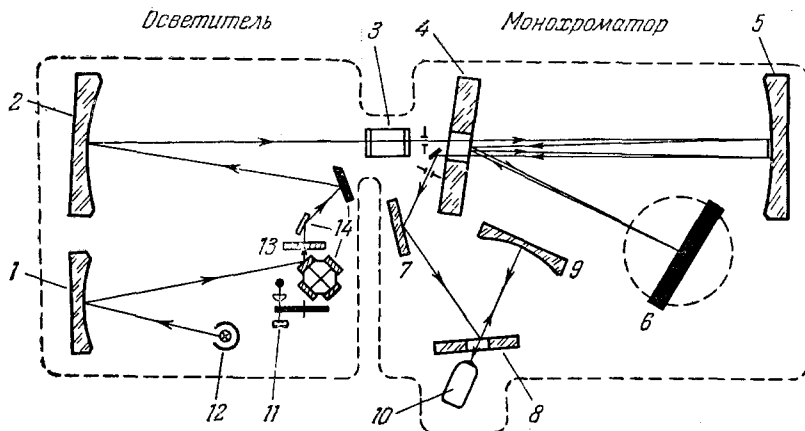


Рис. 18. Оптическая схема спектрометра ДИКС-1⁶⁴: 1, 2, 5, 9 — сферические зеркала; 6, 7, 8 — плоские зеркала; 3 — газовая кювета; 4 — эшелетт; 10 — приемник радиации; 11 — устройство для получения опорного напряжения синхронного детектора; 12 — источник радиации; 13 — кристаллический модулятор; 14 — отражающие фильтры.

которая в части монохроматора подобна схеме спектрометра Бона⁵⁴, а в осветительной части — схеме прибора Оетьена с сотрудниками⁴⁶. Поток радиации от источника 12 (силитовый стержень или кварцевая ртутная лампа ПРК-4), предварительно отразившись от одной из четырех кри-

сталлических пластинок, укрепленных на поворотном столике, фокусируется в плоскости промежуточного изображения, где помещен кристаллический секторный диск селективного модулятора 13. Отразившись затем от матированного зеркала и фильтра-эшелетта, поток зеркалом 2 фокусируется на входной щели монохроматора, состоящего из коллиматорного зеркала 5 (диаметр 350 мм, относительное отверстие 1 : 2,2), плоского зеркала с отверстием 4 и эшелетта 6. За выходной щелью расположены плоские зеркала 7 и 8 и сферическое зеркало 9, концентрирующее монохроматический поток сквозь отверстие зеркала 8 на приемник 10. Вспомогательное устройство 11, состоящее из дополнительного

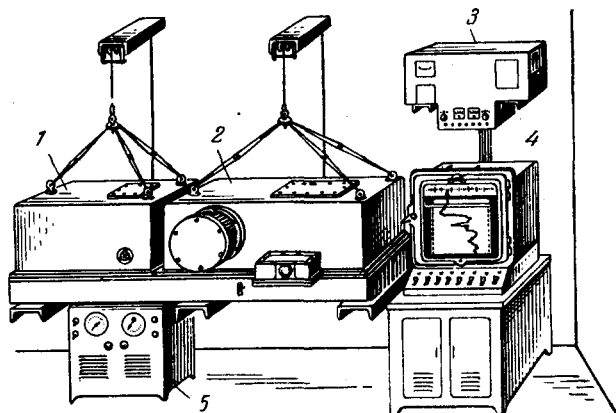


Рис. 19. Общий вид установки со спектрометром ДИКС-1: 1 — осветитель, 2 — монохроматор, 3 — усилитель, 4 — самописец, 5 — блок питания с вакуумной установкой.

источника света, линзы, фотоэлемента и металлического модулирующего диска, служит для выработки опорного напряжения, необходимого для работы синхронного выпрямителя.

При получении спектров в области от 20 до 500 μ применялись изготовленные в лаборатории Ф. М. Герасимова три эшелетта размерами

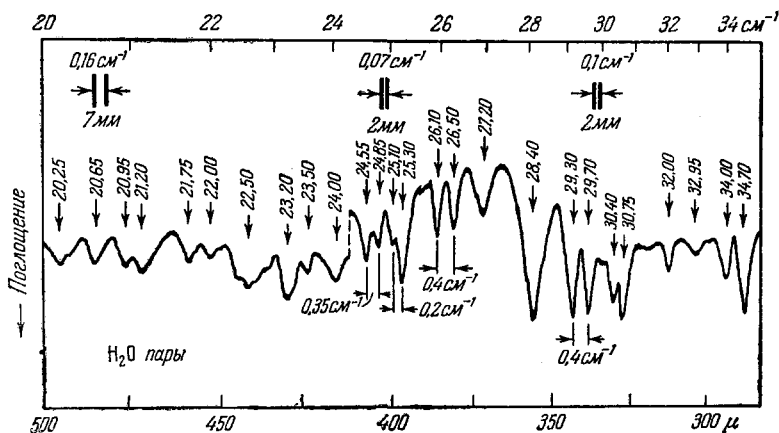


Рис. 20. Поглощение паров воды в области 300—500 μ .

250×250 мм (угол «блеска» — 12°, число штрихов на 1 мм — 12,6 и 2) ⁷⁸, а также различные отражающие и пропускающие фильтры. Осветитель и монохроматор помещены в камеры, соединенные друг с другом сильфо-

Таблица III

Лабораторные спектрометры для длинноволновой инфракрасной области

№ п/п	Авторы, страна, год	Область спектра	Основные параметры прибора	Достигнутое разрешение в см^{-1}
1	Рэндалл и Файерстон, США, 1932—38 ^{35,38}	10—200 μ	Эшелетты 250×550 мм; 14,4; 4,8 и 3,8 штр/мм; ист.—ThO 1300° К; пр.—термозл. с резонансным усилит.; фотозапись; вакуум 0,1 мм рт. ст.	0,5—1,0
2	Маар, Германия, 1939 ⁴⁰	200—500 μ	Ламин. отр. реш. 120×135 мм с пост. 4 мм; отн. отв. 1:2; ист.—Hg-лампа; приемник—радиометр	10—20
3	Хопф, Германия, 1940 ⁴¹	150—400 μ	Ламин. отр. реш. 200×200 мм; отн. отв. 1:2,4; ист.—Hg-лампа; пр.—радиометр	3—5
4	Мак-Каббин и Синтон, США, 1950 ⁴³	100—600 μ	Эшелетты 73×100 мм; 2,6 и 1 штр/мм; ист.—Hg-лампа; пр.—Голей; усил. 10 гц	5—10
5	Мак-Каббин и Синтон, США, 1952 ⁴⁴	100—700 μ	Эшелетты 300×300 мм; 2,6 и 1 штр/мм; отн. отв. 1:1; ист.—Hg-лампа; пр.—Голей 10 гц	1—2
6	Оетъен, Хайнье и др., США, 1952 ⁴⁶	40—150 μ	Эшеллет 180×230 мм; 7,2 штр/мм; ист.—ThO 1400° К; пр.—Голей 10 гц; вакуум 0,1 мм. рт. ст.; запись пером	0,5—1,0
7	Бон, Фримэн и др., США, 1953 ⁵⁴	20—80 μ	Эшелетты 185×200 мм; 24 и 15 штр/мм; ист.—Глобар; пр.—термозлемент; усилит. 5 гц; самописец	2—5
8	Мейер, Германия, 1953 ⁴²	150—600 μ	Эшелетт и лам. реш. 200×200 мм; 2 и 0,5 штр/мм в двойн. схеме Пфунда; ист.—лампа ПРК-4; пр.—радиометр	8—20
9	Адни, Франц, 1953 ⁵⁵	20—60 μ	Эшелетт 14 штр/мм в I и II порядках; отн. отв. 1:2,5; схема Рэндалла; ист.—силит. стерж.; пр.—термозл. с усилит. 5 гц	0,7—1,0
10	Генцель и Экхардт, Зап. Герм., 1955—56 ⁶⁰	100—1600 μ	Эшелетты 200×200 мм с постоянными 0,3; 0,6; 0,8 и 1,25 мм в схеме Фасти; отн. отв. 1:3; ист.—Hg-лампа; пр.—метал. болометры; усилит. 12,5 гц; вакуум 0,1 мм	0,3—0,5
11	Ярославский, Желудов, Станевич, СССР, 1956 ⁶⁴	20—500 μ (ДИКС-1)	Эшелетты 250×250 мм; 12; 6 и 2 штр/мм; отн. отв. 1:2,2; ист.—силит. стержень и Hg-лампа ПРК-4; пр.—Т. Э. с усил.; запись пером на ЭПП-09; вакуум ~ 0,1 мм	0,3—5
12	Плайлер и Аккуиета, США, 1956 ⁶³	20—125 μ	Серийный прибор Перкин-Эльмера с эшелеттами 57×76 мм 12,6 и 7 штр/мм вместо призм; Т. Э. с окнами CsJ и кварца	0,8—1,5

новой трубой и допускающие откачку до давления в 0,1—0,2 мм рт. ст. Общий вид всей установки приведен на рис. 19. На рис. 20 представлен один из первых образцов регистрируемых прибором спектрограмм паров атмосферной воды в области от 300 до 500 μ . При записи спектра источником служила ртутная лампа ПРК-4, а приемником — изготовленный проф. Б. П. Козыревым шестиспайный компенсированный термоэлемент, соединенный с двумя последовательно включенными фотоэлектрооптическими усилителями типа ФЭОУ-15 и ФЭОУ-17⁷⁷, имеющими электронный потенциометр ЭПП-09 на выходе. В случае использования такой приемно-регистрирующей системы устройство II с модулятором отключалось. Применялся эшелетт 2 штриха на 1 мм; пропускающими фильтрами были: покрытая сажей пластинка полиэтилена толщиной 1 мм и кристаллический кварц.

В заключение в таблице III приведены основные характеристики построенных за последнее время спектрометров лабораторного типа, предназначенных для получения и регистрации длинноволновых инфракрасных спектров.

Оценка достигнутого на этих приборах спектрального разрешения, указанного в последнем столбце таблицы, произведена для длинноволновой и коротковолновой границ спектра из приведенных авторами спектральных кривых.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Lippert, Zs. Angew. Phys. 4, № 10, 390 (1952); 4, № 1, 434 (1952).
2. J. Lecomte, Cahiers Phys. 38, 26 (1952).
3. J. Lecomte, Angew. Chem. 65, 187 (1953).
4. V. Z. Williams, Rev. Sci. Instr. 19 135 (1948) (русский перевод: УФН 37, 238 (1949)).
5. Б. А. Киселев, Журн. Опт. мех. пром. (1957) (в печати).
6. W. M. Sinton, JOSA 45, 975 (1955).
7. H. Rubens, R. W. Wood, Berl. Ber., 1122 (1910); H. Rubens, O. Baeyer, Berl. Ber. 339, 666 (1911).
8. P. Lenard, Ann. d. Phys. 1, 449 (1900).
9. А. С. Топорец, Монохроматоры, Лениздат, 1955.
10. F. Ientzsch, G. Laski, Geiger-Scheels Handb. d. Physik 19, 802 (1928).
11. H. Rubens, E. F. Nichols, Ann. d. Phys. 60, 418 (1897); Phys. Rev. 4, 314 (1897); E. F. Nichols, Ann. d. Phys. 60, 401 (1897); Phys. Rev. 4, 297 (1897).
12. J. K. O'Loane, J. Chem. Phys. 21, № 4, 669 (1953).
13. M. Czerny, H. Röder, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 17, 70 (1938) (русский перевод: УФН 25, № 1, 98 (1941)).
14. W. Weniger, JOSA and Rev. Sci. Instr. 7, 517 (1923).
15. К. Шефер и Ф. Матосси, Инфракрасные спектры, ОНТИ, М. — Л. (1935).
16. M. Parodi, Recherches dans l'infrarouge lointain par méthode des rayons restants, Paris, 1938.
17. H. Yoshinaga, R. A. Oetjen, Phys. Rev. 101, № 2 (1956).
18. J. V. White, JOSA 32, 285 (1942); T. R. Reesor, JOSA 41, 1059 (1952); R. C. Lord, R. S. McMahon, JOSA 43, 149 (1953).
19. H. I. Bernstein, C. Herzberg, J. Chem. Phys. 16, 30 (1948).
20. H. Rubens, E. Aschkinass, Wied. Ann. 65, 253 (1898); 67, 459 (1899).
21. H. du Bois, H. Rubens, Wied. Ann. 49, 594 (1893).
22. R. M. Badger, JOSA 15, 370 (1927); C. H. Cartwright, JOSA 21, 765 (1931); K. H. Hellwege, Zs. f. Phys. 106, 588 (1937).
23. R. W. Wood, Trowbridge, Phil. Mag. 20, 886 (1910).
24. A. Walsh, JOSA 42, 213 (1952).

25. A. Walsh, *Nature* **167**, 810 (1951).
26. M. Czerny, *Zs. f. Phys.* **34**, 227 (1925).
27. M. Czerny, *Zs. f. Phys.* **44**, 235 (1927); **45**, 476 (1927).
28. R. M. Badger, C. H. Cartwright, *Phys. Rev.* **33**, 692 (1929).
29. R. B. Barnes, *Rev. Sci. Instr.* **5**, 237 (1934).
- 29a. R. B. Barnes, *Phys. Rev.* **39**, 562 (1932).
30. R. B. Barnes, W. S. Benedict, C. M. Lewis, *Phys. Rev.* **47**, 918 (1935).
31. R. B. Barnes, *Phys. Rev.* **47**, 658 (1935).
32. R. B. Barnes, W. S. Benedict, C. M. Lewis, *Phys. Rev.* **47**, 129 (1935).
33. C. H. Cartwright, *Nature* **135**, 872 (1935).
34. C. H. Cartwright, *Nature* **136**, 181 (1935).
35. H. M. Randall, *Rev. Sci. Instr.* **3**, 196 (1932).
36. N. Wright, H. M. Randall, *Phys. Rev.* **44**, 391 (1933).
37. H. M. Randall, D. M. Dennison, N. Ginsburg, L. R. Weber, *Phys. Rev.* **52**, 160 (1937).
38. H. M. Randall, F. A. Firestone, *Rev. Sci. Instr.* **9**, 404 (1938); H. M. Randall, *Rev. Mod. Phys.* **10**, 72 (1938).
39. N. Fuson, H. M. Randall, D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **56**, 982 (1939).
40. O. Maar, *Zs. f. Phys.* **113**, 415 (1939).
41. H. Hopf, *Zs. f. Phys.* **116**, 310 (1940).
42. R. Meier, *Ann. d. Physik* **12**, 26 (1953).
43. T. K. McCubbin, W. M. Sinton, *JOSA* **40**, 537 (1950).
44. T. K. McCubbin, W. M. Sinton, *JOSA* **42**, 113 (1952).
45. W. M. Sinton, W. C. Davis, *JOSA* **44**, 503 (1954).
46. R. A. Oetjen, W. H. Haynie, W. M. Ward, R. L. Hansler, H. E. Schauwecker, E. E. Bell, *JOSA* **42**, 559 (1952).
47. R. L. Hansler, R. A. Oetjen, J. Chem. Phys. **21**, 1340 (1953).
48. R. E. Stroup, R. A. Oetjen, E. E. Bell, *J. Chem. Phys.* **21**, 2072 (1953).
49. R. E. Stroup, R. A. Oetjen, *J. Chem. Phys.* **21**, 2092 (1953).
50. R. E. Stroup, R. A. Oetjen, E. E. Bell, *JOSA* **43**, 1096 (1953).
51. H. Yoshinaga, R. A. Oetjen, *JOSA* **45**, 1085 (1955).
52. E. D. Palik, *Dissert. Abstr.* **15**, 2247 (1955); *J. Chem. Phys.* **23**, 217 (1955).
53. H. Yoshinaga, Y. Yamada, *J. Phys. Soc. of Japan* **7**, 223 (1952).
54. C. R. Bohn, N. K. Freeman, W. D. Gwinn, J. L. Hollenberg, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **21**, 719 (1953).
55. A. Hadni, *Compt. Rend* **236**, 1761 (1953); *Rev. Opt.* **33**, 576 (1954); *Nuovo Cim.* **2**, Suppl. № 3, 703 (1955).
56. K. S. Pitzer, J. L. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1493 (1954).
57. A. Hadni, *Compt. Rend.* **237**, 317 (1953).
58. A. Hadni, *J. phys. et radium* **15**, 375, 417 (1954); *Nuovo Cim.* **2**, Suppl. № 3, 710 (1955); *Compt. Rend.* **240**, 1702 (1955).
59. A. Hadni, *J. phys. et radium* **17**, 77 (1956); **17**, 311 (1956).
60. L. Genzel, *Zs. f. Phys.* **144**, 311 (1956); L. Genzel, W. Eckhardt, *Zs. f. Phys.* **139**, 578, 592 (1954).
61. C. A. Burras, W. Gordy, *Phys. Rev.* **93**, 897 (1954).
62. E. K. Plyler, N. Acquista, *J. Chem. Phys.* **23**, 752 (1955).
63. E. K. Plyler, N. Acquista, *J. Res. Nat. Bur. Stds.* **56**, 149 (1956).
64. Н. Г. Ярославский, Б. А. Желудов, А. Е. Станевич. *Опт. и спектроскопия* **1**, № 4, 507 (1956); *Изв. АН. СССР, сер. физич.*, 1957 (доклад на X Всесоюзном совещ. по спектроскопии, в печати).
65. E. D. Palik, K. N. Rao, *J. Chem. Phys.* **25**, 1174 (1956).
66. H. Rubens, O. Baeyer, *Berl. Ber.*, 339, 666 (1911).
67. B. Koch, *Ann. d. Phys.* **33**, 335 (1938); W. Dahlke, *Zs. f. Phys.* **114**, 205 (1939); **114**, 335 (1939); **114**, 672 (1939); **115**, 1 (1940).
68. F. Rössler, *Zs. f. Phys.* **139**, 56 (1954).

69. C. H. Cartwright, Zs. f. Phys. **90**, 48 (1934).
 70. J. U. White, JOSA **37**, 713 (1947).
 71. A. Hadni, Ann. d. Phys. **1**, 765 (1956).
 72. M. J. E. Golay, Rev. Sci. Instr. **18**, 347, 354 (1947); **20**, 816 (1949).
 73. Brown, Chasmar, Fellgett, J. Sci. Instr. **30**, № 6 (1953).
 74. R. Clark Jones, Rev. Sci. Instr. **24**, 1035 (1953).
 75. М. Н. Марков, Изв. АН СССР, сер. физич., 1957 (доклад на X Всесоюзном совещании по спектроскопии, в печати).
 76. М. Н. Марков, Опт. и спектр., 1957 (в печати); см. также А. Ф. Мальнев, Изв. АН СССР, сер. физич., 1957 (доклад на X Всесоюзном совещании по спектроскопии, в печати).
 77. Б. П. Козырев, Электричество, № 2 (1956); Изв. АН СССР, сер. физич. 1957 (доклад на X Всесоюзном совещании по спектроскопии, в печати).
 78. Ф. М. Герасимов, Изв. АН СССР, сер. физич. **6**, 662 (1954); Изв. АН СССР сер. физич., 1957 (доклад на X Всесоюзном совещании по спектроскопии, в печати).
-