

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СКОРОСТНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

О. Д. Дмитриевский, Б. С. Непорент и В. А. Никитин

ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия характеризуются широкими применениями спектроскопии, как одного из основных средств исследования в разнообразных областях науки и техники. Становятся актуальными методы скоростной спектроскопии, связанные с исследованиями процессов в разряде, химических превращений (в том числе с изучением промежуточных продуктов) и в значительной степени с задачами экспрессного анализа и контроля в различных производствах. В связи с этим в литературе стали появляться описания быстродействующих спектральных приборов и исследования, посвященные анализу взаимосвязей различных параметров, определяющих работу спектрального прибора.

Свойства и характеристики фотографических спектральных приборов — спектрографов — уже обстоятельно исследованы и описаны в монографиях по спектроскопии (см., например, ¹⁻⁴). При использовании фотографических приборов как скоростных возникают лишь вопросы, связанные с особенностями кратковременных воздействий радиации на фотоматериалы. Эти вопросы рассмотрены, например, в ⁵.

В последнее время, однако, преобладающее значение приобретают фото- и термоэлектрические приборы, которые позволяют охватить более широкую область спектра, чем фотографические, и более гибки в эксплуатации. Работа такого рода приборов — спектрометров, связанная со сложным взаимодействием оптических и электрических элементов, совокупность которых определяет качество прибора в целом, не подвергалась до сих пор исчерпывающему анализу. Не ставя себе задачу дать такой анализ, мы сочли, тем не менее, целесообразным посвятить первую часть предлагаемого обзора рассмотрению исследований по этому вопросу.

Основной отличительной особенностью фото- и термоэлектрических спектрометров является использование в них сканирования, т. е. развертки во времени исследуемого спектра, который после преобразования в приемно-усилительном устройстве регистрируется тем или иным способом. Ширина выделяемого прибором спектрального интервала, помимо свойств оптической системы монохроматора, ограничивается при заданной яркости источника радиации также и свойствами приемника — отношением его чувствительности к уровню шума. Кроме этих энергетических соотношений, разрешающая способность прибора ограничивается его временными свойствами — инерционностью приемно-регистрирующего устройства, которая вносит в регистрируемый спектр тем большие искажения, чем больше скорость записи. Упомянутые ограничения — энергетические и временные — не являются независимыми, поскольку инерционность приемно-регистрирующего устройства (его постоянная времени τ) определяет уровень шума на выходе прибора.

Таким образом, выбор целесообразной конструкции или оптимальных режимов работы прибора состоит в должном согласовании его оптических, энергетических и временных характеристик. При этом оптическое разрешение характеризуется шириной аппаратной функции монохроматора, временное—шириной спектрального интервала, сканируемого за время τ , а энергетические ограничения точности измерений интенсивностей определяются соотношением уровня шума и чувствительности приемно-регистрирующего устройства.

В первой части обзора приведены соотношения, связывающие характеристики сканирующих приборов. Эти соотношения позволяют выбрать оптимальные режимы работы спектрометра в зависимости от условий и требований эксперимента.

Следует особо отметить, что рассмотренные соотношения относятся ко всем сканирующим спектрометрам, независимо от скорости регистрации спектров. Более того, анализ результатов показывает, что понятие «скоростной» спектрометр, строго говоря, следует применять к приборам, в которых достигнуто предельное временное разрешение, определяемое постоянной времени приемника. С этой точки зрения инфракрасный спектрометр ИКС-11 с термоэлементом, регистрирующий спектр в течение десятков минут, близок к скоростным приборам, а быстродействующий спектрометр для видимой области с фотоумножителем, регистрирующий видимый спектр в течение малых долей секунды, не является скоростным, поскольку ограничения скорости записи в этом случае обусловлены несовершенством метода механического сканирования, а не инерционностью приемника радиации. В этом смысле перспективными являются появившиеся в последнее время приборы с электронным сканированием в устройствах типа телевизионных. Несмотря на эти соображения, мы, следуя установившейся традиции в настоящей статье относим к «скоростным» приборы, регистрирующие спектр в течение достаточно короткого промежутка времени.

Во второй части обзора рассмотрены скоростные спектральные приборы и примеры полученных с их помощью спектров. Приборы подразделены на группы, в зависимости от типа примененного приемника радиации и соответствующей рабочей области спектра. Среди других рассмотрены также построенные авторами приборы, сведения о которых не были ранее опубликованы.

В конце статьи произведено сравнение некоторых приборов по временным характеристикам и дана сводная таблица данных о всех рассмотренных приборах. Наряду со сканирующими спектрометрами рассмотрены в качестве примеров и типичные конструкции фотографически быстродействующих приборов—«киноспектрографов». Наиболее полно рассмотрены приборы для инфракрасной области спектра.

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ (ПРИ СКАНИРОВАНИИ)

1. Общее временное уравнение спектрометра

Процесс измерения спектра сканирующим спектрометром можно представить общей схемой, изображенной на рис. 1. Исследуемый световой поток E поступает в монохроматор, оптическая система которого осуществляет пространственное разделение потока по длинам волн*) в плоскости выходной щели, а сканирующая

*) В дальнейшем вместо длин волн λ мк будем пользоваться волновыми числами $\nu = \frac{10^4}{\lambda}$ см⁻¹.

система разворачивает диспергированный спектр во времени. Результат J действия сканирующего монохроматора на исследуемый спектр E можно записать символически

$$J = AE. \quad (1,1)$$

Здесь J — световой поток, получаемый во времени на выходе монохроматора, A — характеристика (аппаратная функция) монохроматора, определяющая искажение спектра E при его разложении в J .

Поток J воспринимается с выхода монохроматора приемно-регистрирующей системой, состоящей из трех основных элементов: приемника радиации, усилителя и записывающего устройства. Конечный

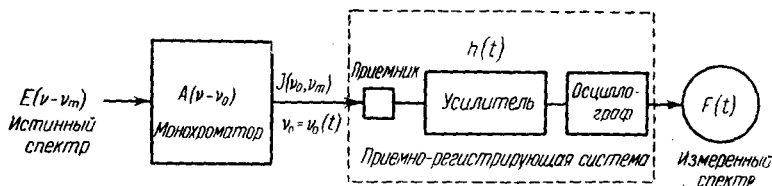


Рис. 1. Общая схема спектральных измерений.

результат F измерений на регистрирующем спектрометре будет, очевидно, зависеть от совокупности свойств приемно-регистрирующей системы в целом, которые мы обозначаем h и которые определяют степень и характер искажений спектра J при его превращении в F , что также может быть изображено символически

$$F = hJ = hAE. \quad (1,2)$$

Задача, таким образом, сводится к отысканию истинного контура спектра E по измеренному контуру F , причем особый интерес представляет нахождение таких оптимальных условий измерений и конструкций приборов, при которых измеренное распределение F будет практически тождественно истинному: $F \equiv E$. Информация о спектре в этом случае будет полной и не потребует дополнительных корректив.

Для количественного описания зависимости (1,1) было предложено несколько решений, характеризующихся различной степенью приближения. Подробное рассмотрение всех этих работ выходит за рамки настоящего обзора. Мы будем останавливаться на них лишь по мере необходимости.

Сохраняя общность, мы можем ограничиться рассмотрением процесса измерения одиночной полосы или линии, имея в виду, что измеряемый спектр обычно состоит из ряда такого рода полос или линий испускания или поглощения.

Пусть функция $E(v - v_m)$ описывает истинное распределение энергии в какой-либо одиночной линии или полосе излучения исследуемого объекта *), а монохроматор характеризуется аппаратной функцией $A(v - v_0)$ (v_m соответствует максимуму полосы, v_0 — центру выходной щели при данной установке монохроматора).

Аппаратная функция $A(v - v_0)$ монохроматора есть распределение по частотам светового потока, покидающего выходную щель монохроматора в том случае, когда освещение входной щели производится строго

*) Для конкретности будем говорить в дальнейшем лишь об излучении, имея в виду, что получаемые результаты могут быть отнесены и к поглощению. Случаи, в которых такое отнесение невозможно, рассмотрены особо (§ 5, 6).

монохроматическим светом частоты ν при фиксированном положении всех оптических элементов монохроматора, при котором максимум функции A достигается в точке ν_0 . Полуширина s аппаратной функции есть эффективная спектральная ширина щелей. При этом в результате сканирования спектра E приемно-регистрирующая система будет воспринимать с выхода монохроматора сигнал вида

$$J(\nu_0, \nu_m) = \int_0^{\infty} A(\nu - \nu_0) E(\nu - \nu_m) d\nu, \quad (1,3)$$

который является функцией времени, так как при сканировании изменяется «настройка» монохроматора

$$\nu_0 = \nu_0(t). \quad (1,4)$$

Временные свойства прismsных систем обычно характеризуются переходной функцией $h(t)$, которая описывает реакцию системы на единичный скачок сигнала. Если на вход системы с переходной функцией $h(t)$ подан с разверткой во времени сигнал $J(t)$, то ответ на выходе системы $F(t)$ в общем случае будет, как известно, определяться уравнением

$$F(t) = \int_{-\infty}^t J(t_1) \frac{d}{dt} h(t - t_1) dt_1. \quad (1,5)$$

Это выражение раскрывает содержание символического равенства (1,2) и дает в общем виде форму полос, наблюдаемую на выходе спектрометра в результате сканирования. Оно может быть названо общим временным уравнением спектрометра⁶.

Следует отметить, что здесь не приняты во внимание энергетические характеристики приемно-регистрирующей системы — чувствительность и уровень нерегулярных помех (шума), определяющие масштаб и точность записи спектра по оси ординат, т. е. уравнение (1,5) представляет форму полос в записи с точностью до множителя. На первой стадии при рассмотрении условий регистрации одиночной линии можно полагать чувствительность и уровень шума не зависящими от волнового числа ν и времени t в соответствующих пределах и, следовательно, считать этот множитель постоянным и рассматривать задачу с чисто временной точки зрения.

Выясним прежде всего вид функции J , определяемой формулой (1,3).

2. Искажения формы полос монохроматором

Для полос поглощения дисперсионной формы и треугольной аппаратной функции задача нахождения формы контура J на выходе монохроматора решалась Аделем и Баркером⁷, Броунштейном⁸, Пейсахоном⁹, Сушинским¹⁰, Иогансеном¹¹, Раутианом¹² и другими. Полезные для практики количественных измерений результаты получены Рамсеем¹³. Для линий излучения гауссовой формы и треугольной аппаратной функции интеграл (1,3) был вычислен Иогансеном¹¹ и Бродерсеном¹⁴. Ван-Ситтерт¹⁵ дал аналитическое выражение аппаратной функции с учетом дифракции, которое было проверено экспериментально Мозером¹⁶. Во всех этих работах проявляется естественное стремление получить наилучшее приближение. При этом выражения описывающие контур J , наблюдаемый на выходе монохроматора, становятся весьма громоздкими и их использование для дальнейшего анализа по уравнению (1,5) затруднительно, поскольку интеграл в этом

случае не выражается в элементарных функциях. Между тем при решении довольно широкого круга спектральных задач, в том числе задач скоростной регистрации спектров, достаточно ограничиться некоторым приближением и применить для описания контуров спектральных полос кривую Гаусса ^{6, 11, 14}

$$E(\nu - \nu_m) = E_m e^{-\beta(\nu - \nu_m)^2} \quad (2,1)$$

в аналогичный вид приписать аппаратной функции монохроматора

$$A(\nu - \nu_0) = A_0 e^{-\alpha(\nu - \nu_0)^2}, \quad (2,2)$$

как это было предложено еще Деннисоном ¹⁷. Коэффициенты β и α в формулах (2,1) и (2,2) характеризуют значения полуширин a_E и s^* контуров E и A :

$$\beta = \frac{2,77}{a_E^2}, \quad \alpha = \frac{2,77}{s^2}. \quad (2,3)$$

При таком выборе функций E и A форма распределения J , воспринимаемого приемно-регистрирующей системой с выхода монохроматора при сканировании одиночной полосы, определяется, как показано в ⁶, выражением

$$J(t) = J_0 e^{-\gamma v^2 t^2}, \quad (2,4)$$

где

$$\gamma = \frac{2,77}{s^2 + a_E^2} \quad \text{и} \quad v = \frac{d\nu_0}{dt}.$$

Если скорость сканирования v постоянна (можно считать, что это всегда соблюдается в пределах одиночной полосы), то выражение (2,4) является гауссовой функцией времени с полушириной a_J , определяемой соотношением

$$a_J^2 = a_E^2 + s^2. \quad (2,5)$$

Таким образом, для рассматриваемой модели ширина полосы, выделяемой монохроматором, равна геометрической сумме ширины измеряемой полосы и ширины аппаратной функции монохроматора. Последняя при узких щелях определяется, как известно, дифракционным или абберационным пределом, при широких — непосредственно шириной щелей.

3. Искажения формы полос приемно-регистрирующей системой

Искажения формы полос в процессе регистрации определяются, как указывалось, уравнением (1,5). Фигурирующая в нем характеристика h может быть во многих случаях достаточно близко описана экспоненциальной переходной функцией ^{**})

$$h(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (3,1)$$

Збинден и Балдингер ¹⁸ для упрощения вычислений интеграла (1,5) заменили спектр J , выделяемый монохроматором, синусоидой и

^{*}) a_E в данном случае — истинная ширина измеряемой полосы, а s — спектральная ширина щелей.

^{**}) Экспоненциальная функция h свойственна тепловым приемникам радиации, илительным системам, в которых временные характеристики определяются контром RC , и др. Если наиболее инерционным звеном системы является самопишущий потенциометр, характеристика которого отлична от экспоненциальной, то прос требует специального рассмотрения. Абрамсон и Могилевский ¹⁹ рассмотрели т вопрос, предполагая, что скорость каретки потенциометра не зависит от /тизны сигнала.

установили, что в результате прохождения через экспоненциальную приемно-регистрирующую систему должно происходить уменьшение амплитуды и смещение фазы синусоиды. Расчеты были выполнены также для единичного скачка сигнала на входе системы.

Та же задача решалась И. С. Абрамсоном и А. Н. Могилевским¹⁹ для треугольного импульса J и однозвенного RC -фильтра с переходной функцией h вида (3,1). Был вычислен характер искажений треугольного импульса в такой приемно-регистрирующей системе в зависимости от отношения постоянной времени системы к длительности импульса τ/T_u .

Бродерсен²⁰ для такой же переходной функции (3,1) решил задачу о прохождении импульса гауссовой формы (2,4). Этот случай представляет, по нашему мнению, особый интерес, и в настоящей статье спектр рассматривается именно как совокупность таких импульсов. Как будет показано, принятое рассмотрение при его относительной простоте приводит к выводам, хорошо согласующимся с опытом.

Результат был получен Бродерсеном²⁰ в виде функции $F\left(\frac{\nu}{a}, K\right)$, описывающей форму полосы, наблюдаемую в записи на выходе спектрометра:

$$F\left(\frac{\nu}{a}, K\right) = J_0 e^{-\frac{\nu^2}{2a^2}} \Psi\left(\frac{\nu}{a}, K\right), \quad (3,2)$$

где

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\gamma}} = \frac{a_J}{2,35}, \quad (3,3)$$

$$K = \frac{2a}{v\tau} = 0,85 \frac{a_J}{v\tau}. \quad (3,4)$$

Параметр a характеризует ширину полосы, воспринимаемой приемно-регистрирующей системой, параметр K показывает, во сколько раз время регистрации спектрального интервала $0,85 a$, (приблизительно равного полуширине регистрируемой полосы) больше или меньше постоянной времени системы.

Первый множитель в правой части (3,2) представляет в новых обозначениях контур полосы (2,4), воспринимаемый приемно-регистрирующей системой с выхода монохроматора. Вторым множителем, Ψ , служит мерой искажений этого контура при различных значениях параметра K :

$$\Psi\left(\frac{\nu}{a}, K\right) = \frac{K}{2} e^{\frac{1}{2}\left(\frac{\nu}{a} - \frac{K}{2}\right)^2} \int_{-\infty}^{\left(\frac{\nu}{a} - \frac{K}{2}\right)} e^{-\frac{x^2}{2}} dx. \quad (3,5)$$

На рис. 2 приведены результаты расчетов формы контура F для различных значений K . Легко видеть, что увеличение скорости сканирования (уменьшение K) приводит к смещению максимума, снижению интенсивности и несимметричному расширению полосы. Лишь при $K \rightarrow \infty$, т. е. при весьма малой скорости сканирования, контур будет воспроизведен приемно-регистрирующей системой без искажений. Дмитриевский и Никитин⁶ показали, что путем графического анализа кривых, изображенных на рис. 2, можно получить полезные для практики соотношения, определяющие допустимую скорость сканирования. Для практической оценки величины параметра искажений K в⁶ были введены коэффициенты*) снижения интенсивнос-

*) Эти коэффициенты по смыслу аналогичны коэффициентам Абрамсона Могилевского¹⁹.

полосы в максимуме ε , ее расширения κ и смещения η :

$$\varepsilon = \frac{I_F}{I_J} \leq 1; \quad \kappa = \frac{a_F}{a_J} \geq 1; \quad \eta = 2,35 \frac{\Delta}{a_J} \geq 0. \quad (3,6)$$

Обозначения в формулах (3,6) пояснены на рис. 3. Было показано,

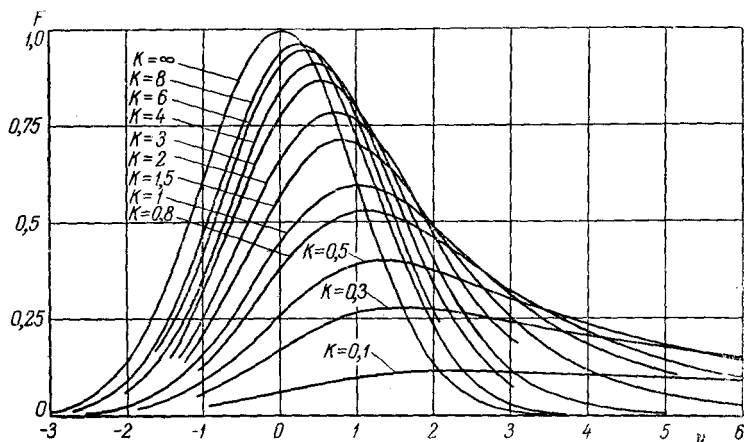


Рис. 2. Контуры F , наблюдаемые в записи на выходе спектрометра при различных значениях параметра K . Уменьшение параметра K соответствует увеличению скорости сканирования. По оси абсцисс отложены волновые числа в единицах $a = \frac{a_J}{2,35}$. Случай $K = \infty$ соответствует неискаженной полосе $F \equiv J$.

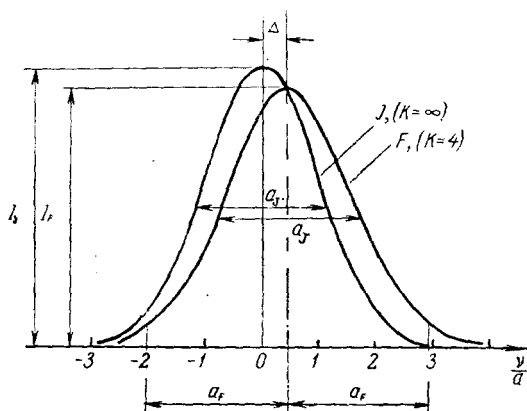


Рис. 3. Иллюстрация к введению коэффициентов (3,6) искажений контуров полос приемно-регистрирующей системы. (Для простоты множитель $1/a$ перед величинами Δ , a_J , a_F опущен.)

что эти коэффициенты связаны с параметром K приближенными соотношениями:

$$\begin{cases} \text{при } K \geq 3: \\ \varepsilon = \frac{1}{\kappa} = 1 - \frac{0,35}{K}, \\ \eta = \frac{2}{K}, \end{cases} \quad \begin{cases} \text{при } K < 3: \\ \frac{1}{\varepsilon} = \frac{0,83}{K} + 0,86, \\ \kappa = \frac{0,83}{K} + 0,94, \\ \eta \approx \frac{2}{K}. \end{cases} \quad (3,7)$$

Допустимые величины ε , χ и η задаются, исходя из условий и требований эксперимента; по этим величинам определяется (из графика

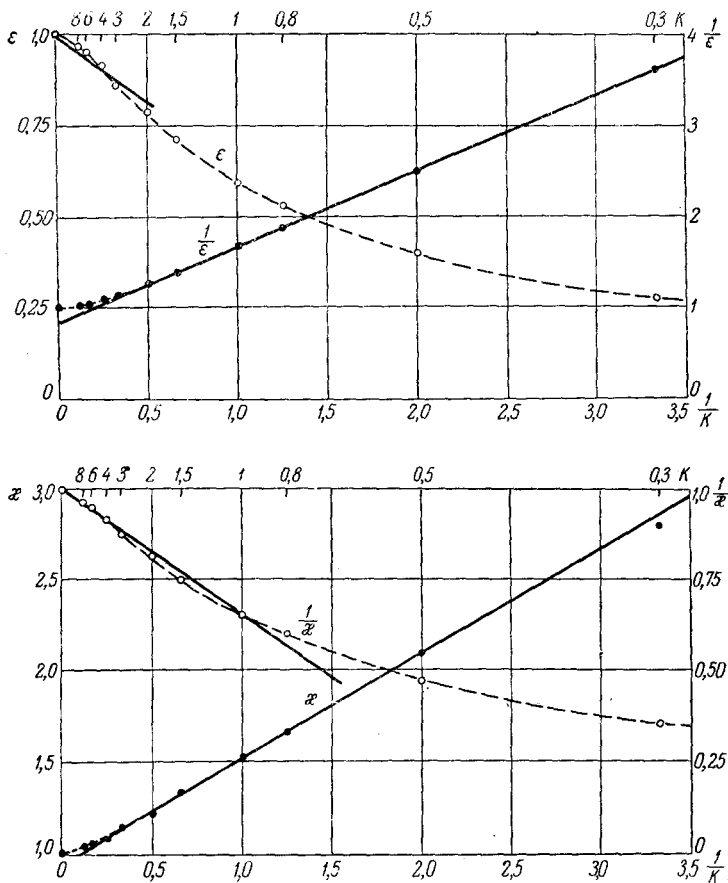


Рис. 4. Зависимость коэффициентов искажений $\varepsilon = \frac{I_F}{I_J}$ и $\chi = \frac{a_F}{a_J}$ от параметра K .

ков рис. 4 или по формулам (3,7)) минимальное значение параметра K_{\min} и соответствующая скорость сканирования

$$v_{\max} = \frac{0,85}{K_{\min}} \cdot \frac{g \cdot s}{\tau}, \quad (3,8)$$

где

$$g = \sqrt{1 + \left(\frac{a_E}{s}\right)^2} \quad (3,9)$$

(s — спектральная ширина щелей или ширина аппаратной функции прибора, a_E — истинная полуширина измеряемой полосы, τ — постоянная времени системы).

Существенно отметить, что для полос гауссовой формы произведение $\varepsilon\chi$ остается практически постоянным в широкой области значений K . Поскольку это произведение, очевидно, пропорционально отношению

площадей $\frac{G_F}{G_J}$, ограниченных контурами полос F и J ,

$$\varepsilon\chi = \frac{I_F}{I_J} \cdot \frac{a_F}{a_J} \sim \frac{G_F}{G_J}, \quad (3,10)$$

постольку интегральная интенсивность полос гауссовой формы не зависит от скорости сканирования в широком интервале.

Дмитриевский и Никитин произвели⁶ экспериментальную проверку соотношения (3,10) для одиночной полосы поглощения и одиночной полосы излучения, регистрируемых с помощью прибора ИКС-11. При этом было установлено, что зарегистрированная интегральная интенсивность (площадь) полос остается постоянной с точностью до 5% в широком интервале скоростей, соответствующих значениям параметра $\infty > K > 0,4$. Проведенная проверка показала также, что наблюдаемые искажения контуров реальных полос хорошо согласуются с рассчитанными значениями коэффициентов ε , χ и η для гауссовых контуров в такой же широкой области.

Таким образом, предположения о гауссовой форме полос, выделяемых монохроматором, и об экспоненциальности переходной функции реальных приемно-регистрирующих систем является, по-видимому, достаточно хорошим приближением и полученные на основе этого предположения результаты могут быть использованы в практике измерений при определении оптимальных режимов работы спектрометров.

4. Разрешающая способность спектрометра в целом

Полоса шириной a_E изображается на выходе монохроматора согласно (2,5) сигналом шириной

$$a_J = ka_E, \text{ где } k = \sqrt{1 + \left(\frac{s}{a_E}\right)^2}. \quad (4,1)$$

При $s \ll a_E$ («узкие» щели), очевидно, $a_J \approx a_E$ и монохроматор точно воспроизводит контур полосы. Если же $s \gg a_E$ («широкие» щели), то сигнал на выходе практически воспроизводит аппаратную функцию прибора^{*}). В промежуточных случаях ($s \approx a_E$) монохроматор в большей или меньшей степени искажает исследуемый спектр.

Эти общеизвестные соотношения в сканирующих регистрирующих спектрометрах осложняются дополнительными искажениями спектра, связанными с прохождением сигнала через приемно-регистрирующую систему. При этом аналогично (4,1) на основании (3,6) можно записать:

$$a_F = \chi a_J. \quad (4,2)$$

Коэффициент расширения χ определяется величиной отношения $\frac{v\tau}{a_J}$ подобно тому, как коэффициент «расширения» полос в монохроматоре k определяется отношением $\frac{s}{a_E}$. Если при заданной постоянной времени τ системы скорость сканирования v выбрана так, что $v\tau \ll a_J$, то параметр K велик (см. (3,4)), χ близко к единице и приемно-регистрирующая система воспроизводит форму спектра J практически без искажений: $F \approx J$. С увеличением скорости v коэффициент χ возрастает, при

^{*}) Понятия «узкие» и «широкие» щели определяются соотношениями между шириной щелей и шириной полосы. В спектроскопической литературе часто пользуются соответственно понятиями о регистрации «сплошного» и «линейчатого» спектров.

этом в области $\frac{v\tau}{a_J} > \frac{1}{3}$ приближенно выполняется зависимость (см. (3,4) и (3,6)):

$$\kappa \approx \frac{v\tau}{a_J} + 1.$$

Если ширина полос a_J , выделяемых монохроматором, мала по сравнению с $v\tau$, то $\kappa \approx \frac{v\tau}{a_J}$ и в записи ширина полос будет равна $v\tau$. Очевидно, что как бы ни были узки измеряемые полосы спектра J , они на выходе приемно-регистрирующей системы с постоянной времени τ будут обладать конечной полушириной $a_{F\min} \approx v\tau$, которая и определяет максимальную разрешающую способность приемно-регистрирующей системы $P_{F\max}$. Таким образом, пользуясь некоторой внешней аналогией между зависимостями, имеющими место в монохроматоре и приемно-регистрирующей системе, можно величину $v\tau$ назвать временным разрешением и ввести понятие о соответствующей временной разрешающей способности P_τ :

$$P_\tau = P_{F\max} = \frac{v}{a_{F\min}} = \frac{v}{v\tau}. \quad (4,3)$$

Эта величина аналогична оптической разрешающей способности $P_A = \frac{v}{s}$, хотя между ними имеется существенное различие. Величина P_A ограничена дифракционным пределом, а P_τ может быть за счет уменьшения скорости записи сделана сколь угодно большой. В спектрометре с заданным монохроматором следует стремиться к тому, чтобы во всяком случае $P_\tau \gg P_A$. Если, например, считать приемлемым уменьшение интенсивности и уширение контура полос на 10%, то, как показано в⁶, должно быть выполнено условие

$$P_\tau > 3,5 P_J = 3,5 \frac{P_A}{g},$$

или

$$\frac{a_J}{v} \gg 3,5\tau, \quad (4,4)$$

т. е. время сканирования $\frac{a_J}{v}$ каждой полосы спектра J должно быть, по крайней мере, в 3,5 раза больше постоянной времени приемно-регистрирующей системы. При этом можно считать, что

$$P_F \approx P_J = \frac{P_A}{g} \quad \text{или} \quad P_F \leq \frac{P_\tau}{3,5} \quad (4,5)$$

с точностью до 10%.

В соответствии с изложенным весьма целесообразно, как это уже делают некоторые авторы, графически показывать на спектрограммах не только ширину выделяемого монохроматором спектрального интервала s , но также и спектральный интервал $v\tau$, сканируемый за время τ .

Предложенная выше аналогия иллюстрируется рисунком 5, на котором приведены зависимости коэффициентов k и κ оптического и «электрического» расширения полосы от соответствующих величин $\frac{s}{a_E}$ и $\frac{v\tau}{a_J}$. Области, в которых коэффициенты расширения k и κ отли-

чаются от единицы не более чем на 15%, мы относим к случаям «узких» щелей и медленной записи. В этих областях $J \approx E$ и $F \approx J \approx E$. При «широких» щелях полоса E представляется в виде аппаратной функции A , при быстрой записи контур F приобретает форму, зависящую только от переходной функции h (временных свойств системы).

5. Взаимосвязь энергетических и временных характеристик спектрометра

До сих пор мы рассматривали процесс регистрации спектра с учетом лишь оптических и временных характеристик прибора, отвлекаясь от энергетических. Вопрос о влиянии чувствительности и уровня собственного шума приемного устройства на результаты измерений служит предметом большого количества исследований. Взаимосвязь между энергетическими, оптическими и временными характеристиками изучалась Дейли и Сазерлендом²¹, Бродерсеном²⁰, Хейром²² и др.

В дальнейшем изложении мы будем придерживаться в основном работы Дмитриевского и Никитина²³, в которой использованы результаты упомянутых работ и вопрос рассмотрен в более общей форме.

Своеобразие связи энергетических характеристик с оптическими и временными заключается в следующем. Отношение сигнала к шуму приемно-усилительного устройства, определяющее качество записи спектра, может быть изменено двумя путями. Увеличивая ширину щелей прибора, можно увеличить сигнал, а уменьшая ширину полосы пропускания устройства — уменьшить уровень шума. Первое ведет к ухудшению оптического разрешения, второе — к ухудшению временного.

Решение задачи о взаимосвязи всех характеристик спектрометра при некоторых заданных условиях сводится к установлению соотношения между скоростью записи v , постоянной времени приемно-регистрающего устройства τ и шириной щелей прибора s .

Из известных выражений для энергии, покидающей выходную щель монохроматора, легко получить энергетические условия, определяющие допустимый минимум ширины щели при заданных величинах отношения сигнала к шуму M и яркости источника радиации \bar{B}_v :

$$s \geq s_{\min} = \sqrt{\frac{M \bar{U}_{\text{ш}}}{\pi \bar{C} \sqrt{\bar{B}_v}}} \quad (5,1)$$

или в случае измерения спектров излучения при «широких» щелях:

$$s \geq s_{\min} = \frac{M \bar{U}_{\text{ш}}}{\pi \bar{C} \sqrt{\bar{B}_v}}. \quad (5,1a)$$

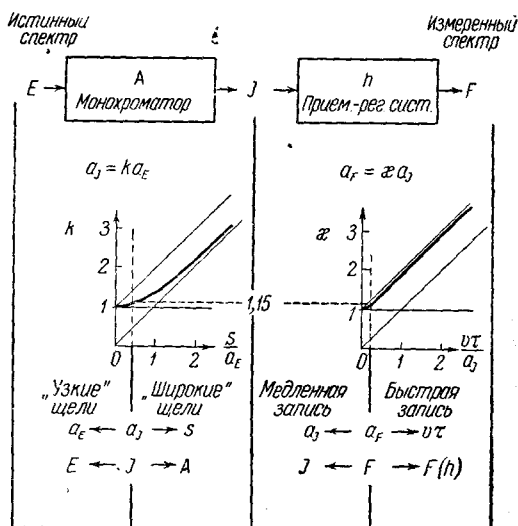


Рис. 5. Аналогия между оптическим (s) и временным ($v\tau$) разрешением.

Здесь $\bar{U}_{ш}$ — напряжение шума системы, σ — чувствительность приемника, \bar{C}_v — множитель, характеризующий монохроматор *).

С другой стороны, для скорости сканирования было получено условие²³

$$v \leq v_{\max} = 0,85 \frac{gs}{\tau K}. \quad (5,2)$$

Связь между условиями (5,1) и (5,2) определяется соотношениями между τ и $\bar{U}_{ш}$, которые в зависимости от выбранного типа приемника и свойств усилительной системы могут быть выражены следующими формулами (см. ²³):

Тип прием- ной системы Тип прием- ника	С прерыванием	Импульсный
С «белым» шумом	$\bar{U}_{ш} = \sqrt{\frac{2S_0}{\tau_{yc}}}$	$\bar{U}_{ш} = \sqrt{\frac{S_0}{\tau_{yc}}}$
С гиперболическим шумом	$\bar{U}_{ш} = \sqrt{\frac{2b}{\omega_0 \tau_{yc}}}$	$\bar{U}_{ш} = \sqrt{2,3b \lg \frac{1}{\tau_{yc} (1 + \omega_1)}}$

(5,3)

К приемникам с «белым» шумом относят термоэлементы, металлические болометры, фотоэлементы и фотоумножители, у которых плотность шума приблизительно постоянна в широком диапазоне частот: $S(\omega) \approx S_0 = \text{const.}$ В полупроводниковых приемниках (фотосопротивлениях PbS, PbSe, полупроводниковых болометрах) обнаружена²⁴ гиперболическая зависимость плотности шума от частоты вида $S(\omega) \approx \frac{b}{1 + \omega}$ **).

Едва ли уместно рассматривать здесь в деталях выражения для шума различных приемников; отметим только, что плотность шума идеальных тепловых приемников определяется их температурой и сопротивлением $S_0 = \frac{2}{\pi} kTR$. В других приемниках наблюдаются шумы иного характера (токовый, дробовой). Существенно, что плотность шума уменьшается при понижении температуры и при уменьшении размеров приемной площадки.

* Условия (5,1) и (5,1а) получены из следующих соотношений: $\alpha J \gg M \bar{U}_{ш}$ и $J = \bar{B}_v \bar{D}_v \bar{T}_v \frac{Sh}{f} s^2 = \bar{B}_v \bar{C}_v s^2$ (или $J = \bar{B}_v \bar{C}_v s$ для частного случая измерений излучения при «широких» щелях). Коэффициент \bar{C}_v , характеризующий качество монохроматора, увеличивается, очевидно, при увеличении угловой дисперсии \bar{D}_v и эффективного сечения S диспергирующего элемента (призма, решетка), при увеличении коэффициента пропускания \bar{T}_v прибора и отношения высоты щели h к фокусному расстоянию f коллиматоров. При этом мы исходим из предположения, что в приборе установлен приемник с заданными, по возможности оптимальными, размерами приемной площадки. Вопрос об aberrациях прибора, определяемых отношением Sh/f , в настоящей статье не рассматривается, так как конструкции современных приборов предусматривают уменьшение aberrаций до величины дифракционного предела.

** До настоящего времени были проведены измерения зависимости плотности шума до частот не ниже нескольких герц. В данном случае единица в знаменателе введена лишь для того, чтобы $S(\omega)$ была бы конечной величиной при $\omega = 0$. Это эквивалентно тому, что плотность шума при $\omega = 1$ ($f = \frac{1}{2\pi}$ эц) измерена и равна b .

В системах с прерыванием используется усилитель переменного тока. Ширина полосы пропускания усилителя $\Delta\omega_{yc}$ может регулироваться около относительно высокой несущей частоты ω_0 , с которой прерывается измеряемый поток радиации. В импульсных системах прерывание пучка радиации не применяется и широкополосный усилитель реагирует непосредственно на изменения во времени интенсивности радиации. Спектр при этом рассматривается как импульс произвольной формы, причем для обеспечения регистрации медленных изменений интенсивности низкочастотная граница характеристики усилителя располагается по возможности в области самых низких частот. Положение высокочастотного края характеристики определяет возможность регистрации быстрых изменений интенсивности*). Способность усилительной системы с прерыванием реагировать на быстрые изменения сигнала определяется шириной ее полосы пропускания $\Delta\omega_{yc}$. Между постоянной времени τ и $\Delta\omega_{yc}$ имеют место следующие простые соотношения:

система с прерыванием импульсная система

$$\tau_{yc} = \frac{2}{\Delta\omega_{yc}}, \quad \tau_{yc} = \frac{1}{\Delta\omega_{yc}} \approx \frac{1}{\omega_2} \quad (5,4)$$

(ω_2 — верхняя граница частотной характеристики).

Формулы (5,3) были получены²³ вычислением известного интеграла

$$\overline{U}_{ш}^2 = \int_{\omega_1}^{\omega_2} S(\omega) K_{yc}^2(\omega) d\omega \quad (5,5)$$

с использованием соотношений (5,4) и приведенных выше выражений для плотности шума. Частотная характеристика усилителя $K_{yc}(\omega)$ заменялась прямоугольником с шириной $\Delta\omega_{yc}$.

6. Соотношения, управляющие скоростью записи спектров при сканировании

Стремление улучшить разрешение путем сужения щелей спектрометра неизбежно приводит к ухудшению отношения сигнала к шуму. Для восстановления качества записи уменьшают, если это возможно, ширину полосы пропускания усилителя, что вызывает снижение уровня шума, но одновременно увеличивает постоянную времени системы и, следовательно, требует уменьшения скорости записи во избежание увеличения временных искажений.

Задача о связи между спектральным разрешением s (шириной щелей) и скоростью записи v при заданных значениях параметров точности — отношения сигнала к шуму M и параметру временных искажений K — решена Дмитриевским и Никитиным²³ путем совместного рассмотрения условий (5,1) и (5,2) с выражениями (5,3). Так, например, для случая регистрации спектров поглощения системой с прерыванием при регулируемой постоянной времени и при использовании приемника с «белым» шумом было получено выражение

$$v = \frac{0,42}{M^2 K} \frac{\sigma^2 \overline{C}^2 \overline{B}_v^2}{S_0} g s^5. \quad (6,1)$$

В случае «узких» щелей ($s < a_E$)

$$g = \sqrt{1 + \left(\frac{a_E}{s}\right)^2} \rightarrow \frac{a_E}{s} \quad \text{и} \quad v \sim s^4. \quad (6,2)$$

*) Усилитель постоянного тока может при этом рассматриваться как импульсная система с низкочастотной границей, достигающей нуля.

В случае «широких» щелей ($s > a_E$)

$$g \rightarrow 1 \text{ и } v \sim s^5. \quad (6,3)$$

Пусть, например, для улучшения разрешения щели прибора сужены в два раза. При этом световой поток уменьшается вчетверо и для сохранения прежней величины M необходимо увеличить τ в 16 раз. При «широких» щелях это потребует, согласно (5,2), уменьшения скорости v в 32 раза (поскольку $g \approx 1$, а s уменьшена вдвое), а при «узких» щелях — в 16 раз, так как в этом последнем случае в формуле (5,2) $gs \approx a_E$ и скорость непосредственно не зависит от ширины щелей s .

Совершенно другого характера соотношения имеют место в импульсных системах с нерегулируемой постоянной времени, которые часто применяются в скоростных спектрометрах. Потери энергии при сужении щелей не могут быть в этом случае компенсированы уменьшением уровня шума, поскольку границы полосы пропускания усилителя (ω_1 , ω_2) фиксированы, чтобы обеспечить прохождение спектра заданной формы, и условия (5,1) и (5,2) являются независимыми. Для того чтобы сохранить принятый относительный уровень временных искажений при изменениях ширины щелей, в этом случае согласно (5,2) необходимо соблюдать условия:

для «широких» щелей

$$v = \frac{0,85}{\tau K} s, \quad (6,4)$$

для «узких» щелей

$$v = \frac{0,85 a_E}{\tau K}. \quad (6,5)$$

Полученные для разных случаев соотношения ²³ между v и s сведены в таблицу I.

Таблица I

Зависимость скорости сканирования v от спектральной ширины щелей s в регистрирующих спектрометрах

Характер приемно-регистрающей системы	Характер измеряемого спектра	«Широкие» щели $s > a_E$	«Узкие» щели $s < a_E$
Постоянная времени τ регулируется	Спектры поглощения	$v \sim s^5$	$v \sim s^4$
	Спектры излучения	$v \sim s^3$	
Импульсные системы $\tau = \text{const}$	Спектры поглощения и излучения	$v \sim s$	$v \sim a_E$ (v не зависит от s)

Приведенные зависимости пригодны для приемников, как с «белым», так и с гиперболическим шумом, за исключением случая использования приемника с гиперболическим шумом в широкополосных системах, в которых ширина полосы пропускания $\Delta\omega_{yc}$ регулируется за счет смещения верхней границы ω_2 . Поскольку в области высоких частот ω доля шума мала, то для его заметного уменьшения необходимо значительное сужение полосы $\Delta\omega_{yc}$, что требует одновременно очень значительного уменьшения v . Для этого случая в работе ²³ приведена зависимость вида $v \sim 10^{ms^n}$ (где m , n — некоторые положительные константы).

До сих пор рассмотрение было ограничено установлением внутренних связей для каждого из двух типов приемно-регистрирующих систем. Целесообразно теперь сравнить относительные возможности их применения в спектральных приборах.

Выше было показано (см. (4,4)), что импульсная система обеспечивает передачу контуров полос с ошибкой, не превышающей 10% при условии

$$\frac{a_J}{v_{\text{имп}}} \approx 3,5\tau = \frac{3,5}{\omega_m}, \quad (6,6)$$

где ω_m — верхняя граница полосы пропускания приемника*).

Система с прерыванием может передать контур полосы с точностью порядка 10%, если время регистрации этой полосы примерно в 10 раз больше периода прерывания и контур полосы можно рассматривать как описанный десятью точками. В этом случае

$$\frac{2a_J}{v_{\text{пер}}} \approx 10 \frac{2\pi}{\omega_0}. \quad (6,7)$$

Здесь ω_0 — угловая частота оптического прерывания потока радиации.

Учитывая, что для заданного приемника всегда $\omega_0 \leq \omega_m$, получим, сравнивая (6,6) и (6,7),

$$\frac{v_{\text{имп}}}{v_{\text{пер}}} \approx 10 \frac{\omega_m}{\omega_0} \geq 10. \quad (6,8)$$

Следует особо отметить, что показанное преимущество импульсной системы касается лишь скорости и соответственно временной разрешающей способности. Если же речь идет об измерениях интенсивности в быстро изменяющихся во времени спектрах, то импульсная система становится неприменимой, что было отмечено еще Момином²⁵.

II. ПРИБОРЫ ДЛЯ СКОРОСТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Переходя к описанию скоростных спектральных приборов, следует условиться о порядке их рассмотрения. Мы сочли целесообразным выделить в первую очередь приборы со сканированием, к которым, как правило, в полной мере относятся приведенные выше соотношения. Внутри этой группы можно различать: а) приборы для инфракрасной области с тепловыми приемниками радиации (термоэлементы, болометры, оптико-акустические приемники), б) приборы для инфракрасной области с фотосопротивлениями (PbS, PbSe, PbTe), в) приборы для ультрафиолетовой, видимой и ближайшей инфракрасной областей с фотоумножителями и фотоэлементами с внешним фотоэффектом и, наконец, г) приборы, в которых, в отличие от упомянутых выше, применено электронное сканирование (специальные электронно-оптические преобразователи с разверткой, телевизионные устройства).

Ко второй группе мы относим: д) многоканальные фотоэлектрические приборы, работающие в фиксированных выделенных участках спектра, и е) спектрографы с различными способами быстрой фотографической регистрации изменяющихся во времени спектров.

Среди сканирующих приборов первой группы наиболее совершенными являются двухлучевые спектрофотометры, непосредственно регистрирующие оптическую плотность или процент поглощения по

*) Верхняя граница полосы пропускания усилителя ω_2 в импульсной системе располагается, как правило, далее соответствующей границы приемника ($\omega_2 > \omega_m$) и, следовательно, постоянная времени системы в целом определяется свойствами приемника.

отношению к выбранному эталону. Спектрофотометры всегда работают с оптическим прерыванием (переключением пучков в фотометрической схеме), частота которого в первую очередь ограничивает скорость сканирования и регистрации спектров. В однолучевых приборах (спектрометрах) возможно применение двух типов приемно-регистрирующих систем — системы с прерыванием и импульсной*). Об относительных возможностях этих систем уже говорилось выше. В дальнейшем мы будем иметь возможность сделать конкретные сравнения.

Параметры быстродействующих спектрометров в значительной мере определяются их конструкцией, в частности выбранным методом быстрого сканирования. Последнее может быть осуществлено тремя основными способами (имеется в виду механическое сканирование): 1) движением (колебанием или вращением) диспергирующих элементов, 2) колебанием зеркал и 3) движением щелей. В скоростном спектральном приборе любой из этих способов должен обеспечивать получение последовательности повторяющихся спектров объекта в заданной спектральной области. Вращение диспергирующего элемента (призмы, решетки) может быть осуществлено с большой скоростью, но при этом лишь малая часть полного оборота используется для регистрации спектров, т. е. в этом случае очень велика так называемая «скважность» записи Z , равная отношению времени «холостого хода» $\Delta t_{\text{хол}}$ к времени измерения $\Delta t_{\text{изм}}$:

$$Z = \frac{\Delta t_{\text{хол}}}{\Delta t_{\text{изм}}}$$

(для призмы $Z \approx 50-100$, для решетки $Z \approx 10-30$). В связи с этим метод вращения диспергирующего элемента имеет ограниченное применение. В литературе описан лишь один прибор такого типа²⁶, хотя для сравнительно медленных измерений спектров, за время порядка десятка секунд, этот метод применяется часто.

В целях уменьшения скважности широко используется для быстрого сканирования колебание плоского зеркала (чаще всего зеркала Литтрова в автоколлимационной установке) механическим приводом от мотора или в резонансе с магнитным полем управляющей катушки. Здесь имеется возможность изменения ширины регистрируемого спектрального интервала и выбора рабочей области спектра путем регулировки амплитуды и «средней точки» качания, но момент инерции всего устройства оказывается весьма значительным и поэтому на практике не удается достичь частот колебаний свыше 100—150 гц. Кроме того, движение зеркала, несмотря на ряд ухищрений, остается близким к синусоидальному; в связи с этим для регистрации спектров может быть использована лишь часть периода колебаний, в течение которой движение зеркала достаточно линейно во времени. Эта часть обычно составляет не более $\frac{2}{3}$ периода, и, следовательно, скважность записи оказывается всегда больше 0,5. Весьма высокие скорости с минимальной скважностью, практически равной нулю, могут быть получены с помощью «бегущей щели». В этом случае в фокальной плоскости монохроматора устанавливается вращающийся цилиндр с большим числом щелей, расположенных по образующей.

Весьма перспективным является, по-видимому, применение к спектральным приборам методов «электронного» сканирования, обеспечивающих весьма высокие скорости регистрации (до 15 000 спектров в секунду) при легко управляемой скважности (см. § 10).

Основное внимание в дальнейшем уделено первой группе приборов — сканирующим. Вторая группа рассмотрена менее полно.

*) В литературе встречаются термины: «chopped-beam» и «video»-системы.

7. Приборы для инфракрасной области с тепловыми приемниками

Начало развитию скоростных методов регистрации инфракрасных спектров было положено в 1943 г. работой Бейкера и Робба²⁷, предпринявших первую попытку существенно сократить время регистрации спектра. В светосильном вакуумном спектрофотометре было введено переключение пучков фотометрической схемы с частотой 75 в минуту, синхронизованное со ступенчатым сканированием спектра поворотом призмы. Зеркальные щели специальной конструкции автоматически поддерживали постоянный уровень энергии на выходе монохроматора для радиации, поступающей из эталонного плеча. Отклонение луча на флуоресцирующем экране с послесвечением было пропорционально поглощению образца в данной точке спектра. Предусмотрена возможность выбора различных скоростей регистрации. В зависимости от требуемого разрешения процент поглощения мог измеряться в 75 точках за 1 минуту в спектральных интервалах длиной 15 мк, 3,75 мк, 1,5 мк, 0,375 мк и 0,15 мк. Оптический предел разрешающей способности прибора $P_A = 500$ поддерживался в записи вплоть до скоростей 0,375 мк/мин. Существенно, что авторы разработали схему коррекции инерционности использованного ими болометра. Образцы записей спектров и схемы приемно-регистрирующих устройств не приведены.

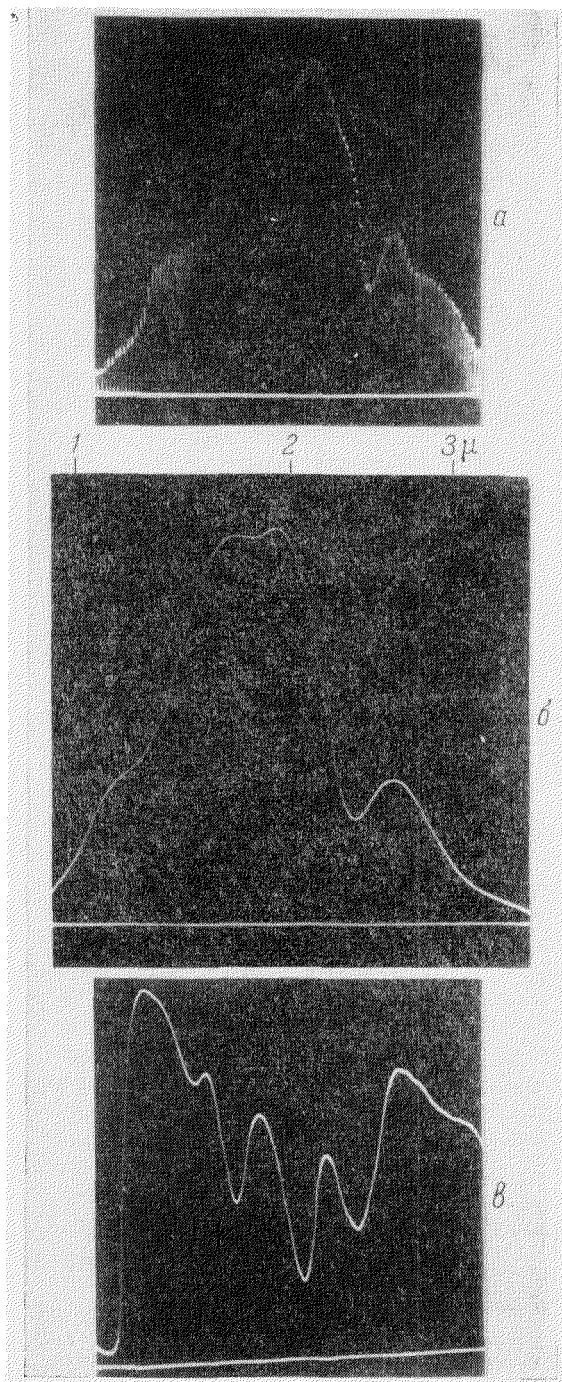


Рис. 6. Инфракрасные спектры, сфотографированные с экрана осциллографа: а—излучение штифта Нериста с накладывающимися полосами поглощения атмосферы. Время измерения 14 сек (область спектра 1—4 мк); б—тот же спектр без есущей частоты; в—поглощение 2,2,4-триметилпентана. Время измерения—30 сек (область спектра 7—9 мк) (Дейли и Сазерленд²⁸).

Следующим шагом был спектрометр, построенный в 1946 г. Дейли и Сазерлендом²⁸ (подобный прибор был создан одновременно Кингом, Темплом и Томпсоном²⁹). Сканирование осуществлялось колебанием столика с призмой с периодом 35 сек, амплитуда колебаний отвечала участку спектра длиной около 2 мк ($v \approx 20 \text{ см}^{-1}/\text{сек}$ в области 7 мк). Было при-

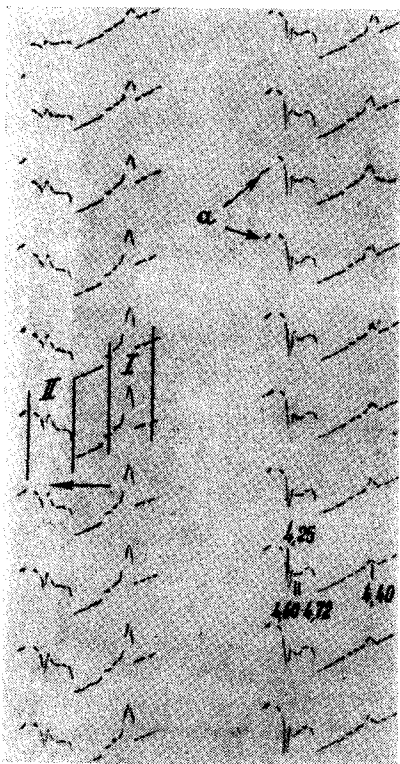


Рис. 7. Спектры поглощения и испускания пламени, измеренные на участке 3,8—5,2 мк. На кривых отчетливо проявляются: полоса испускания пламени 4,40 мк, полосы поглощения CO 4,60 и 4,72 мк, поглощения CO_2 атмосферы 4,25 мк. Значком *a* указаны отметки «нуля». Скорость регистрации—5 спектров в секунду. *I*—спектр излучения пламени 3,8—5,2 мк; *II*—«зеркальный» спектр поглощения и излучения пламени 5,2—3,8 мк. Стрелкой указано направление сканирования (Уитли, Винсент, Ротенберг, Коуэн³³).

ником ($\tau_{\text{пр}} = 0,002 \text{ сек}$) Уитли, Винсент, Ротенберг и Коуэн³³ в 1951 г. на базе монохроматора Перкин-Эльмер-12С создали спектрометр для исследования спектров поглощения и излучения пламени. Быстрое сканирование осуществлялось колебанием зеркала Литтрова. Было предусмотрено задание частоты колебаний зеркала в пределах 0—12 гц, установка «средней точки» и амплитуды колебания. Например, при установке длины волны 8,5 мк (1180 см^{-1}), максимальной амплитуде колебания и частоте 5 спектров в секунду прибор регистрировал на экране осци-

ллографа оптическое прерывание с частотой 20 гц; развертка по оси *X* осциллографа управлялась потенциометром, связанным с кулачковым механизмом движения столика призмы. При этом на экране осциллографа с длительным послесвечением получался спектр с вертикальной «штриховкой» (рис. 6, *a*). С помощью дополнительной схемы авторы избавлялись от несущей частоты 20 гц и сохраняли линию нуля, но за счет некоторого ухудшения разрешения (рис. 6, *b*).

В 1948 г. Сильвермен³⁰ опубликовал краткое сообщение о скоростном спектрометре с тепловым приемником для измерений спектров пламени. Прибор был построен на базе серийной модели фирмы Перкин-Эльмер. Участки спектра 2—7 мк, 7—10,5 мк, 12—15 мк регистрировались прибором за 4 сек каждый.

В такой же краткой заметке Мензис³¹ в 1949 г. сообщил о приборе с термпарой ($\tau_{\text{пр}} = 0,015 \text{ сек}$), регистрирующем на осциллографе за время от 15 до 50 сек один из восьми заданных участков области 1,5—25,7 мк.

В 1951 г. Голей³² применил для быстрой регистрации спектров в инфракрасной области многощелевой монохроматор с оптико-акустическим приемником. При сканировании качением зеркала Литтрова участок 13—14 мк регистрировался прибором на осциллографе за 0,1 сек. Достаточных сведений о полученном разрешении сообщено не было.

Оптико-акустический приемник Голей является одним из наиболее пригодных для скоростной регистрации инфракрасных спектров. С таким приемником

логафа участок $1090\text{--}1310\text{ см}^{-1}$ за $0,05\text{ сек}$ со скважностью $z=3$ и разрешающей способностью $R_F \approx 70$. В приборе была применена импульсная усилительная система. Градуировка X-оси осциллографа по длинам волн производилась по отметочным импульсам фотоумножителя, оптически связанного с зеркалом Литтрова. Спектры, сфотографированные с экрана осциллографа на непрерывно движущуюся пленку, приведены на рис. 7. В 1953 г. было опубликовано краткое сообщение³⁴ о модернизации этого спектрометра с целью применения его к исследованию кинетики газовых реакций в инфракрасной области. Новая конструкция обеспечивала проведение трех типов операций: 1) быстрая регистрация участков спектра с частотой до 70 гц на осциллографе; 2) «средняя» регистрация с частотой

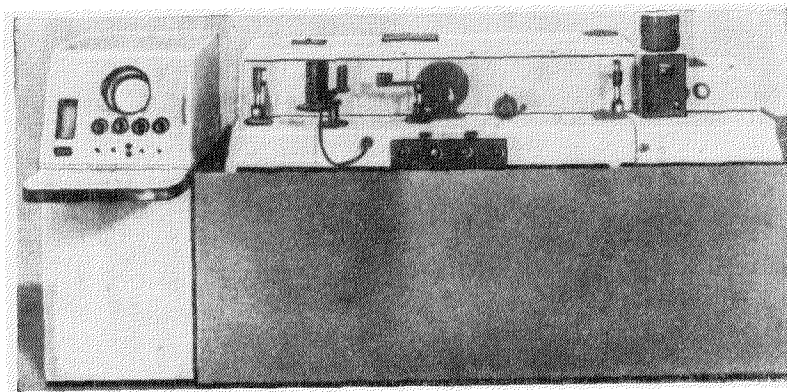


Рис. 8. Внешний вид быстродействующего инфракрасного спектрометра фирмы Хильгер и Уаттс³⁵ для области спектра $1,5\text{--}25,7\text{ мк}$.

3 гц также на осциллографе и 3) обычная медленная регистрация системой с прерыванием и записью на самописце. Подробных данных о приборе опубликовано не было.

В 1952 г. в Англии появился первый промышленный скоростной инфракрасный спектрометр фирмы Хильгер и Уаттс³⁵ для измерений в области $1,5\text{--}25,7\text{ мк}$. Прибор построен по автоколлимационной схеме с качающимися призмами (NaCl или KBr , преломляющий угол 30°). Переключатель рабочего диапазона позволял регистрировать спектр на одном из восьми участков шириной $2\text{--}7\text{ мк}$ в области $1,5\text{--}25,7\text{ мк}$ за время $15,22, 33$ или 50 сек (в зависимости от требуемого разрешения) на экране осциллографа с послесвечением и одновременно на миниатюрном самописце. Прибор (рис. 8) работает с оптической модуляцией, термпарой в качестве приемника и питается от сети переменного тока. Других данных не было опубликовано.

В 1952 г. Момин³⁶ в Индии построил инфракрасный спектрометр с оптико-акустическим приемником Голея. При частоте прерывания 10 гц резонансный усилитель имел регулируемую полосу пропускания до $\Delta\omega/2\pi=1\text{ гц}$. Регистрация спектров производилась с экрана осциллографа на непрерывно движущуюся пленку. На рис. 9 приведены полученные автором спектры солнечной радиации, измеренные за 12 сек каждый.

В 1956 г. фирма Перкин-Эльмер опубликовала краткое сообщение³⁷ о выпуске спектрометра, предназначенного для спектральных исследований пламен и взрывов в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной

областях спектра. В приборе применен двойной монохроматор Уолша³⁸ с патентованным сканирующим устройством. Основой устройства служит плоское зеркало, вращающееся вокруг оси, не вполне перпендикулярной к плоскости зеркала, т. е. зеркало прецессирует вокруг горизонтальной оси. Вертикальная составляющая прецессии не является сканирующей и устраняется в оптической системе. Прецессирующее зеркало

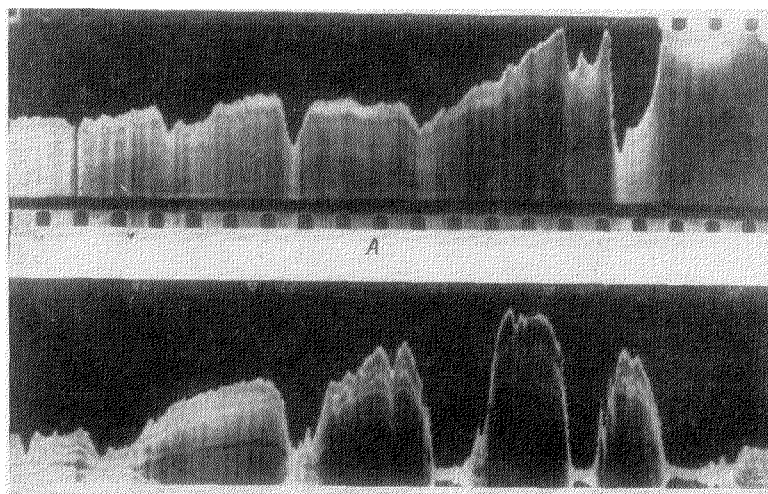


Рис. 9. Инфракрасные спектры солнечной радиации в области 0,7—1,2 мк (А) и 0,9—4,0 мк (Б), записанные за 12 сек каждый (Момин³⁶).

установлено между призмой и зеркалом Литтрова. Применены сменные приемники радиации: термисторный болометр, фотосопротивление PbS и фотоумножитель. Скорости сканирования изменяются в пределах 15÷212 спектров в сек. Сообщение слишком кратко для суждения о характеристиках прибора и преимуществах выбранного метода сканирования.

8. Приборы для инфракрасной области с фотосопротивлениями

В 1948 г. Непорент, Неуймин и др. использовали полупроводниковый приемник в скоростном спектрометре для ближайшей инфракрасной области, построенном на базе простого автоколлимационного монохроматора. Регистрация рабочей области прибора 1—2,6 мк осуществлялась системой с прерыванием на частоте 1450 гц со скоростью порядка 10 спектров в сек при скважности $z=0$ и разрешающей способности $P_F \approx 80$. Практическое отсутствие скважности (рис. 10, 11) достигалось благодаря кулачковому механизму качания сканирующего зеркала Литтрова. Профиль кулачка обеспечивал линейность шкалы длин волн в записи. Отметочная оптическая система с зеркалом, укрепленным на кулачке, служила для подачи на приемник кратковременных импульсов в моменты перехода от одного спектра к другому; эти импульсы служили в записи началом отсчета длин волн (рис. 11).

В том же году Буллок и Сильвермен³⁹ опубликовали краткое сообщение о скоростном спектрометре, регистрирующем 60 спектров в секунду

в области 1,4—3 мк. В 1949—1950 гг. эти авторы⁴⁰ ввели ряд улучшений в конструкцию прибора и достигли скорости 125 спектров в секунду при

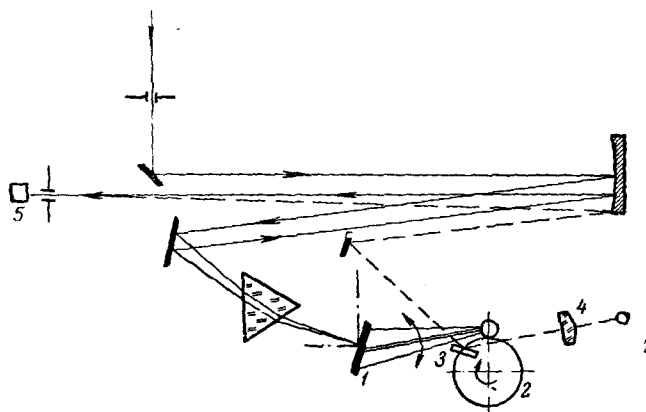


Рис. 10. Схема монохроматора скоростного инфракрасного спектрометра Б. С. Непорента, Г. Г. Неумина и др.: 1—сканирующее зеркало, 2—вращающийся фигурный кулачок, управляющий движением сканирующего зеркала, 3—плоское зеркальце, закрепленное на кулачке, 4—осветитель отметочной системы, 5—приемник PbS.

удовлетворительной разрешающей способности (рис. 12). Имея в виду, что многие черты этого прибора повторяются в других, мы рассмотрим его несколько подробнее.

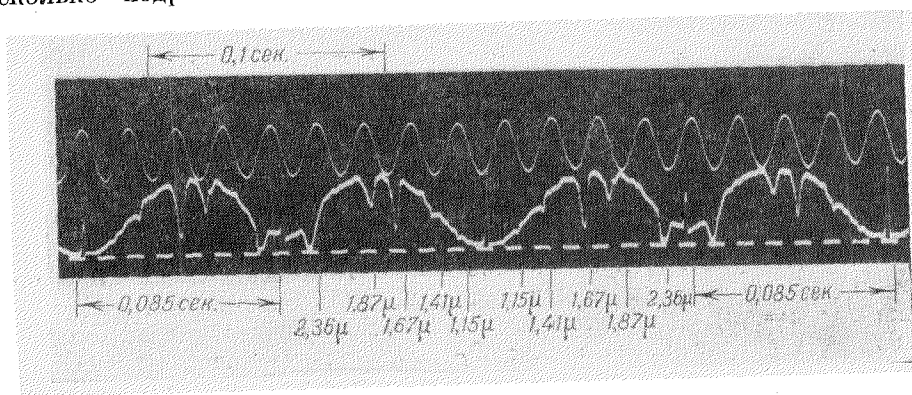


Рис. 11. Повторяющиеся «зеркальные» пары спектров хлороформа в области 1—2,5 мк, измеренные на спектрометре Б. С. Непорента, Г. Г. Неумина и др. со шлейфным осциллографом. Над спектрами—масштаб времени—синусоида 50 гц; пунктир внизу—линейная шкала длин волн в условных делениях, служащая одновременно линией «нуля».

Оптическая схема прибора—обычная автоколлимационная с призмой из флуорита (рис. 13). Зеркало Литтрова M_2 смонтировано так, что, кроме обычного медленного поворота, может колебаться с амплитудой 2° и частотой до 150 гц около любого выбранного среднего положения. За движением зеркала следит фотоэлемент ФЭ, перед ним установлена сетка специальной формы, на которую изображается нить вспомога-

тельной лампочки L_1 . Сигналы фотоэлемента и основного приемника радиации (PbS, PbSe или PbTe) одновременно регистрируются двухлучевым электронным осциллографом на экране трубки с послесвечением, причем сигнал приемника дает спектр объекта, а сигнал фотоэлемента используется для градуировки по длинам волн. Фотографирование спектров с экрана осциллографа производится скоростной камерой на непрерывно движущуюся со скоростью 0,5 м/сек пленку. Максимальная скорость регистрации достигала 150 спектров в секунду; при этом время

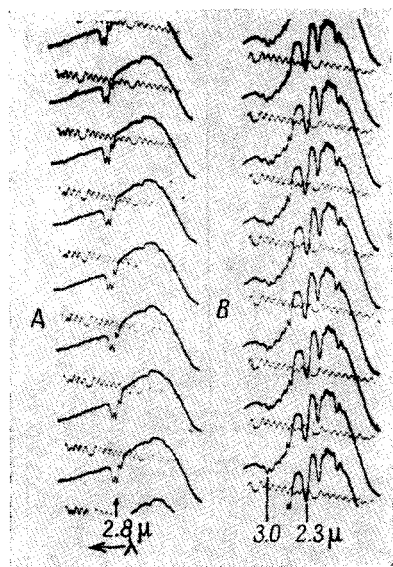


Рис. 12. Полосы поглощения паров воды атмосферы (А) и аммиака (В). Измерения произведены в области 1—3 мк с приемником PbSe при скорости 125 спектров в секунду. На каждом спектре нанесена градуировочная синусоида (Буллок и Сильвермен⁴⁰).

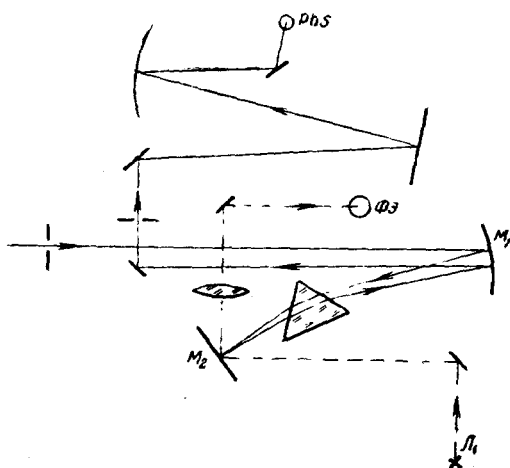


Рис. 13. Оптическая схема спектрометра Буллока и Сильвермена⁴⁰ (M_1 —параболический коллиматор, M_2 —качающееся зеркало Литрова, ФЭ—фотоэлемент, L_1 —лампочка. Пунктиром показан ход лучей градуировочной системы).

записи каждого участка протяженностью 1—3 мк составляло 0,002 сек при интервале во времени между записями 0,005 сек (что соответствует скважности $z=2,5$). Разрешающая способность спектрометра при таких больших скоростях невелика: $R_F \approx 30$, как это видно из рис. 12. При меньших скоростях разрешение соответственно улучшалось.

Приемно-усилительная система прибора построена по импульсной схеме; полоса пропускания усилителя 10—35000 гц соответствует постоянной времени $\tau_{ус} \approx 4,5 \cdot 10^{-6}$ сек, тогда как $\tau_{пр} \approx 3 \cdot 10^{-5}$ сек, т. е. $\tau_{ус} < \tau_{пр}$. Блок-схема и принципиальные схемы электронных устройств приведены на рис. 14 и 15. Основной усилитель (рис. 14) собран на двойном триоде в отдельном блоке. Входным каскадом служит катодный повторитель собранный на миниатюрном триоде и смонтированный вместе с приемником в спектрометре. Мотор зеркала питается от мощного балансного усилителя на двух лампах 6Л6, на сетки которых подано напряжение от стандартного звукового генератора. Частота и амплитуда колебаний зеркала определяются соответственно частотой и амплитудой напряжения генератора. Напряжение с генератора звуковой частоты подано в

схема с оптическим переключением пучков, которое осуществлялось вращающимся со скоростью 6000 об/мин диском с 20 зубцами. Поворотом зеркала Литтрова задавалась нужная длина волны, а быстрое сканирование около этой длины волны с частотой 5—25 спектров в секунду производилось колебанием маленького зеркальца

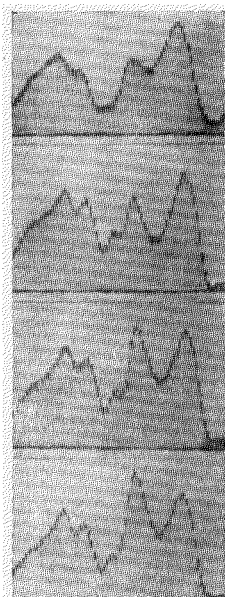


Рис. 16. Спектры поглощения смеси органических веществ на участке 2—2,5 мк, зарегистрированные каждый за 0,04 сек. Отклонения по оси ординат пропорциональны проценту поглощения (Дейли⁴¹).

установленного между зеркалом коллиматора и выходной щелью в магнитном поле катушки, питаемой переменным пилообразным напряжением от генератора. Это напряжение одновременно служило и для развертки по X-оси осциллографа. Система подвески зеркала имела плоскую частотную характеристику вплоть до 100 гц, что обеспечивало линейность его движения на большей части периода, сводило к минимуму скважность записи. Сигнал на выходе усилителя, в котором использовалась несущая частота 200 кГц, соответствовал отношению интенсивностей двух пучков фотометрической схемы т. е. проценту поглощения. Спектр регистрировался с помощью катодного осциллографа с точностью $\pm 2\%$ при сканировании участка, например, 2—2,5 мк за 0,04 сек (рис. 16). Следует отметить, что указанная точность достигалась при условии соблюдения формы зубцов диска в пределах $\pm 0,01$ мм. Разрешающая способность спектрофотометра, как видно из рис. 16, невелика. Причины автором не указаны.

В 1950 г. Непорент, Ярославский и Песнопевцев ввели ряд улучшений в конструкцию прибора 1948 года. Было применено автоматическое раскрытие щелей по заданному закону (одновременно со сканированием спектров), которое обеспечивало постоянство энергии или выделяемого спектрального интервала на выходе монохроматора или постоянство спектральной чувствительности прибора в целом в области 1—3 мк. Скорость регистрации составляла 10 спектров в секунду. Модулированный спектром сигнал частоты 1650 гц (оптическое прерывание) после усиления детектировался синхронным детектором и регистрировался на шлейфном осциллографе МПО-2. В дальнейшем Н. Г. Бахшиевым и О. Д. Дмитриевским для этого прибора была построена импульсная приемно-регистрирующая система, усилитель которой имел полосу пропускания 2—10 000 гц ($\tau_{\text{ус}} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ сек), а запись по-прежнему производилась на шлейфном осциллографе, постоянная времени которого была наибольшей в системе ($\tau_{\text{осц}} \approx 10^{-4}$ сек). Было произведено сравнение возможностей импульсной системы с применявшейся ранее системой с оптическим прерыванием частотой 1650 гц. Соответствующие результаты показаны на рис. 17. Нетрудно убедиться, что в обоих случаях наблюдается приблизительно одинаковая разрешающая способность, хотя скорость сканирования во втором случае (рис. 17, б) в 5 раз больше.

В 1951 г. Дейли⁴² построил новый двухлучевой прибор, названный спектрокомпаратором, который регистрировал разность интенсивностей двух пучков. Принципиальная схема спектрокомпаратора дана на рис. 18. Оптический переключатель пучков представляет собой упруго подвешенное зеркальце ($2,5 \times 12,5 \times 0,5$ мм), колеблющееся в переменном магнит-

ном поле частоты 1500 *гц*. Сканирование спектра осуществляет зеркало Литтрова, колеблющееся в резонанс с магнитным полем катушки, питаемой пилообразным напряжением частотой 10 *гц*. Выделяемый спектральный интервал регулируется амплитудой пилообразного напряжения, область спектра выбирается поворотом зеркала Литтрова. Предусмотрена автоматическая балансировка пучков и электрической схемы, обеспечивающая регистрацию на экране осциллографа разности интенсивностей

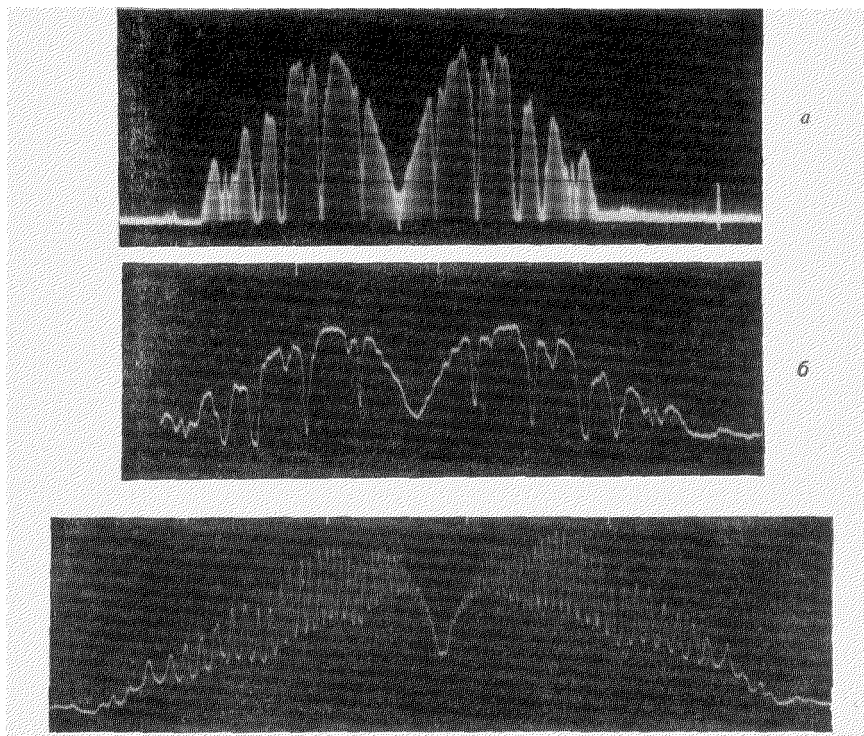


Рис. 17. «Зеркальные» спектры, полученные на приборе Б. С. Непорента, Н. Г. Ярославского и др. (1950 г.): *а*—хлороформ в области спектра 0,88—3,13 *мк*, записанный системой с прерыванием ($f_0=1650$ *гц*, частота съемки 4 спектра в секунду); *б*—тот же спектр, записанный импульсной системой ($\tau \approx 10^{-4}$ *сек*, частота съемки 20 спектров в секунду); *в*—пропускание интерференционного фильтра, записанное той же импульсной системой при 20 спектрах в секунду. Расстояния между максимумами: 0,02—0,1 *мк* (область 0,9—3 *мк*). (Спектры получены Н. Г. Бахшиевым, Т. Н. Головановой и О. Д. Дмитриевским.)

в пучках с точностью $\pm 1\%$ при использовании двух приемников радиации: фотоумножителя (для ультрафиолетовой и видимой областей) и фотосопротивления PbS (для инфракрасной области). Скорость регистрации—10 спектров в секунду по всей области чувствительности приемников. Прибор выполнен в виде двух портативных блоков. В одном блоке—двухлучевая оптическая система, монохроматор и приемник, в другом—усилители, питание и электрические схемы с осциллографом. Примеры записей спектров и данные о разрешении прибора автором, к сожалению, не приведены.

Однолучевой скоростной спектрометр Брауна и Робертса⁴³ (1953 г.) является воспроизведением конструкции Буллока и Сильвермена⁴⁰ с некоторой модернизацией. Авторами разработана электромагнитная синхро-

низация колебаний зеркала Литтрова (150 гц, амплитуда $\pm 2^\circ$) с разверткой по оси X осциллографа через катушку связи, жестко скрепленную:

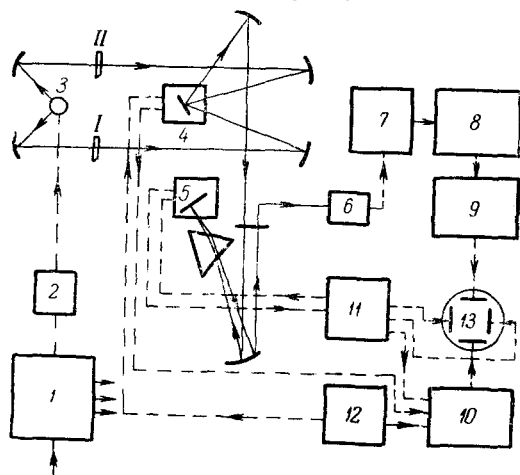


Рис. 18. Схема спектрокомпаратора Дейли⁴²: 1—блок питания, 2—выпрямитель, 3—источник инфракрасной радиации, 4—переключатель пучков фотометрической схемы, 5—сканирующий механизм, 6—приемник, 7—основной усилитель, 8—фильтр, 9—усилитель, 10—синхронизатор, 11—управление разверткой, 12—генератор на 1500 гц, 13—электронный осциллограф.

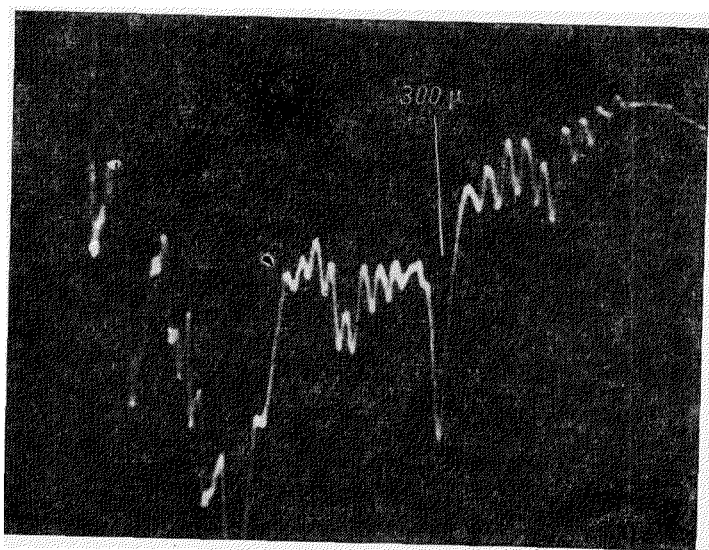


Рис. 19. Вращательная структура полосы поглощения аммиака около 3 микрон, зарегистрированная за время 0,05 сек (Браун и Робертс⁴³).

с колеблющимся зеркалом. Форма напряжения развертки повторяет форму колебаний зеркала, что оказывается весьма удобным для градуировки. Один из полученных на приборе спектров приведен на рис. 19. Авторы указывают, что дальнейшее повышение скорости сканирования

лимитируется не инерционностью приемника и не малой величиной измеряемой энергии, а чисто механическими причинами: сравнительно тяжелое зеркало Литтрова пока не удается колебать с частотой, большей 150 *гц*.

В дальнейшем Робертс и Юнг⁴⁴ применили для сканирования небольших участков спектра (протяженностью около 1 *мк* в области 2—7 *мк*) маленькое дополнительное зеркальце, устанавливаемое вблизи выходной щели обычного монохроматора. Расфокусировка изображения входной щели при малых амплитудах колебания оказывается незначительной, а малые размеры зеркальца существенно упрощают конструкцию сканирующего узла и позволяют получить большую частоту колебаний при малой скважности. Построенный авторами в 1953 г. спектрометр⁴⁴ измерял, например, участок 5,5—6,5 *мк* с частотой 100 спектров в секунду при разрешающей способности $R_F \approx 300$. Качество записи иллюстрируется рис. 20.

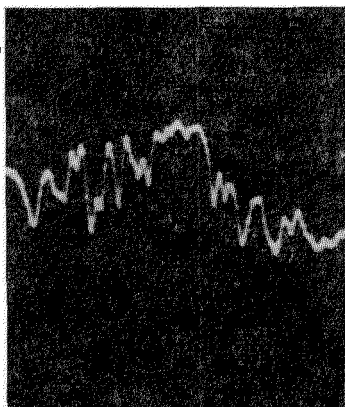


Рис. 20. Вращательная структура полосы поглощения паров воды на участке 5,5—6,5 *мк*. Скорость регистрации 50 спектров в секунду. Приемник—PbSe с импульсной системой и электронным осциллографом (Робертс и Юнг⁴⁴).

В 1957 г. Дмитриевский, Непорент и Никитин опубликовали краткое сообщение⁴⁵ о лабораторном макете скоростного инфракрасного спектрометра с приемником PbS. В монохроматоре применены сменные диспергирующие элементы—призма LiF и эшеллетт (50×60 *мм*, 200 штрихов на *мм*). Быстрое сканирование (до 200 спектров в секунду) осуществляется качанием плоского зеркала. Применены импульсный усилитель и шлейфный и электронный осциллографы для регистрации спектров. При регистрации спектральных интервалов $\Delta\lambda \approx 0,1$ *мк* за время 0,001 *сек* спектрометр обладает разрешающей способностью $R_F \approx 250$ (в области 2,0—2,5 *мк*). Примеры записи спектров даны на рис. 21 (см. стр. 474).

9. Приборы с фотоумножителями и фотоэлементами с внешним фотоэффектом

Автоматический прибор для исследования спектральных характеристик фотокатодов с внешним фотоэффектом, описанный в 1939 г. Перкинсом⁴⁶, по-видимому, является первым быстродействующим спектрометром с осциллографом. Прибор представлял собой обычный монохроматор с фотоумножителем в качестве приемника, в котором было применено оптическое прерывание частотой 420 *гц* и регистрация спектров на экране осциллографа с длительным послесвечением. Интервал 4000—12 000 Å записывался прибором за 30 *сек* непосредственно в виде кривой спектральной чувствительности измеряемого фотокатода, что достигалось путем автоматического управления коэффициентом усиления кулачковым механизмом.

В 1940 г. Непорент построил быстродействующий спектрометр для области 2800—6000 Å. На выходе монохроматора с призмой из каменной соли был установлен приемник—сурьмяно-цезиевый фотоэлемент в стеклянном баллоне. Для измерений в ультрафиолетовой области спектра (до $\lambda = 2800$ Å) между приемником и выходной щелью вводился экран из уранил-калий-сульфата, флуоресценция которого под действием

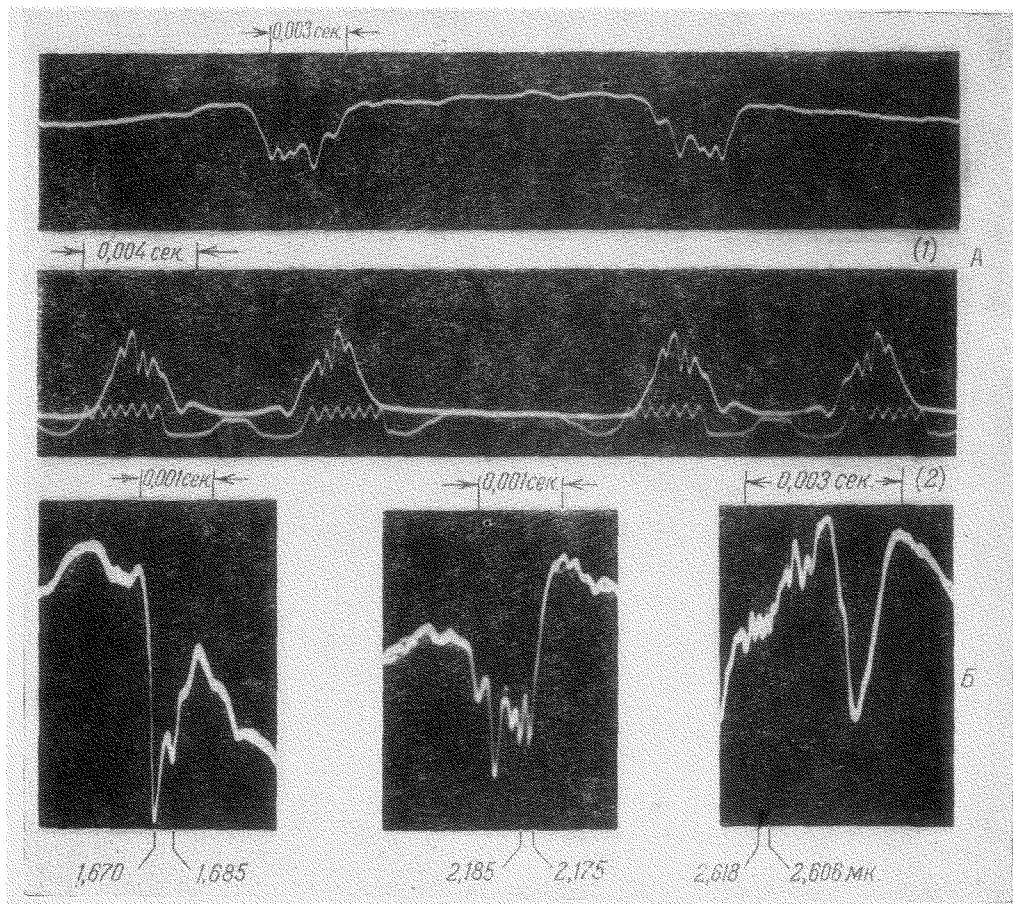


Рис. 21. А—структура полосы поглощения бензола около 2,2 мк (1) и спектр хлороформа в области 0,8—2,5 мк (2), записанные на плейфном осциллографе. Синусоида на осциллограммах соответствует частоте 2000 гц и служит масштабом времени. Скорость регистрации: 60 и 110 спектров в секунду соответственно. Б—спектры поглощения бензола и паров воды атмосферы, сфотографированные с экрана электронного осциллографа. Времена регистрации указаны на осциллограммах (Дмитриевский, Непорент и Никитин ⁴⁵).

ультрафиолетовой радиации измерялась фотоэлементом. Для усиления и регистрации сигналов фотоэлемента были применены усилитель постоянного тока ($\tau_{yc} \approx 0,1$ сек) и малоинерционный зеркальный гальванометр с фотозаписью. При регистрации, например, участка 2800—4580 Å за 5 сек (сканирование поворотом призмы) прибор обладал разрешающей способностью $R_F \approx 100$ (рис. 22).

Скоростной спектрометр для области спектра 3000—12 000 Å, работающий без оптического прерывания, был построен в 1946 г. Беркли и Филдтом⁴⁷. Из опубликованного описания прибора трудно установить характер примененной приемно-усилительной системы. По-видимому, авторы использовали широкополосный усилитель постоянного тока. Прибор был предназначен для исследования спектров испускания светящегося пятна на экранах электронно-лучевых трубок с послесвечением. В оптическую схему простого монохроматора с тремя призмами прямого зрения было введено плоское, колеблющееся в резонанс с магнитным полем зеркало, которое сканировало участки спектра с частотой до 100 спектров в секунду. Приемником служил фотоэлемент, сигналы регистрировались на осциллографе. Разрешающая способность при записи участка, например, 4000—6000 Å в среднем составляла всего 15, а в лучшем случае—100.

В 1948 г. Момин в Индии²⁵ построил спектрометр для области 3400—13 000 Å со скоростью регистрации 2—3 спектра в секунду. Прибор представлял собой обычный однопризмный спектрограф, в фокальной плоскости которого была установлена подвижная в горизонтальном направлении щель, управляемая кривошипным механизмом. Сигналы приемников (фотоэлементов) регистрировались на экране осциллографа, развертка по X-оси которого была синхронизована с движением щели. Из приведенных в сообщении спектрограмм трудно оценить разрешающую способность прибора.

В 1948 г. Дил, Брэдшоу и Матсен⁴⁸ опубликовали краткое описание быстродействующего спектрометра, регистрирующего на экране осциллографа 30—60 спектров в секунду в видимой области. Сканирование в приборе осуществлялось вращением призмы со скоростью 1800—3600 об/мин.

Оригинальный «однолучевой спектрофотометр», записывающий на осциллографе 60 спектров в секунду, построил в 1952 г. Бейтц⁴⁹. Для получения процента пропускания в фокальной плоскости обычного монохроматора вместо выходной щели был установлен специальный фильтр в виде пластинки с нанесенным слоем металла переменной толщины, компенсирующим неравномерность спектрального распределения энергии в диспергированном спектре и неравномерность спектральной чувствительности приемника (фотоумножителя). Различные участки поверхности фильтра последовательно изображаются оптической системой, содержащей сканирующее зеркало, на выходную щелевую диафрагму,

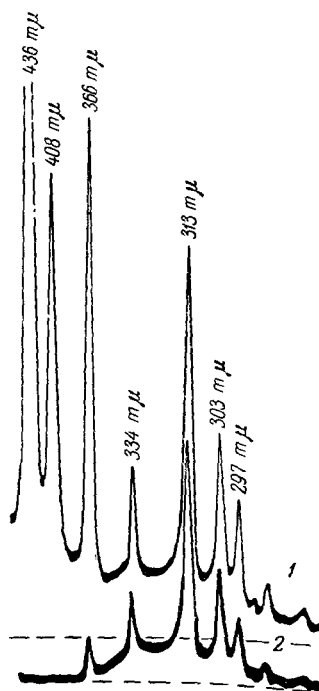


Рис. 22. 1—Спектр излучения ртути в области 280—450 м.мк; 2—тот же спектр при введении узкополосного фильтра для выделения отдельных линий. Время измерения каждого спектра—5 сек (Непорент, 1940).

за которой установлен фотоумножитель. При колебаниях сканирующего зеркала в отсутствии образца на экране осциллографа наблюдается прямая линия, соответствующая 100% пропускания, а при установке образца на входе прибора его спектр в области $4000\text{--}7000\text{ \AA}$ записывается относительно этой прямой, т. е. непосредственно в процентах пропускания в линейной шкале длин волн. Прибор снабжен приспособлением, позволяющим измерять таким же образом спектры отражения. При измерениях отражения рабочее разрешение прибора в среднем составляет 200 \AA в области 5000 \AA , а при измерениях поглощения— 60 \AA в той же области, что соответствует $P_F \approx 80$. На рис. 23 показан пример записи спектра на спектрофотометре Бейтца.

В 1953 г. Хантен⁵⁰ построил для записи спектров полярного сияния в видимой области спектрометр (светосилой $f/6$) с эшелеттом ($100 \times 100\text{ мм}$, 600 штрихов на мм), фотоумножителем и регистрацией спектров малоинерционным самописцем.

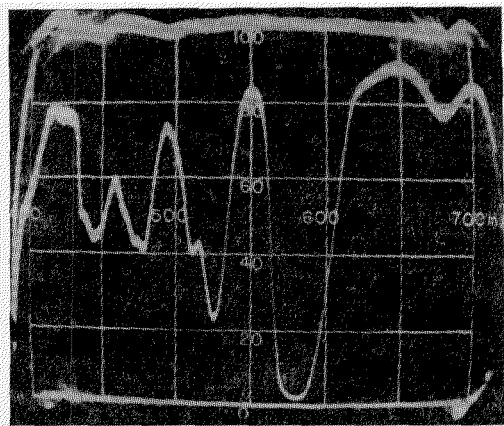


Рис. 23. Процентная кривая пропускания дидимового стекла в линейной шкале длин волн, сфотографированная с экрана осциллографа. Частота измерений— 60 спектров в секунду (Бейтц⁴⁹).

Участки спектра протяженностью от 10 до 2500 \AA сканировались поворотом эшелетта за 10 сек . Постоянная времени приемно-регистрирующей системы (оптическое прерывание?) могла меняться в пределах от $0,01$ до 10 сек . При скорости регистрации 20 \AA/сек достигнута разрешающая способность $P_F \approx 500$ (разрешение 10 \AA у 5000 \AA). На рис. 24 приведен измеренный автором спектр полярного сияния.

В 1954 г. Брэм и Фассел⁵¹ разработали быстросканирующий спектрометр для точного количественного спектрохимического анализа металлов в пламени, дуге постоянного тока

и искре. Прибор построен на основе $1,5$ -метрового спектрографа фирмы Джэррел-Аш с дифракционной решеткой, в камере которого установлено плоское зеркало, колеблемое кулачковым механизмом (линейная шкала длин волн), выходная щель и фотоумножитель. Механизм сканирования обеспечивает выбор любых спектральных интервалов из области $3040\text{--}6900\text{ \AA}$ и скоростей регистрации в пределах от 5 до 180 спектров в секунду. При скорости 10 спектров в секунду скважность записи была незначительной: $Z \approx 0,1$. Приемно-усилительная система типа импульсной с широкополосным усилителем (с полосой пропускания от 30 гц до 10 Мгц) и специальные электронные схемы обеспечивали возможность измерений относительных интегральных интенсивностей спектральных линий с точностью $0,7\text{--}5\%$. На экране осциллографа линейчатые спектры изображались в виде набора вертикальных штрихов различной яркости и ширины в линейной шкале длин волн. При регистрации 10 спектров в секунду прибор разрешает линии $4762,38\text{ \AA}$ и $4766,42\text{ \AA}$, что соответствует разрешающей способности $P_F \approx 1200$. Таким образом, спектрометр в целом является прибором высокого класса.

Также в 1954 г. Херман⁵² построил скоростной спектрометр для видимой области спектра, в котором сканирование осуществлялось колеба-

нием щели, подвешенной на упругой пластинке, в резонансе с частотой 50 гц переменного магнитного поля управляющей катушки. Протяжен-

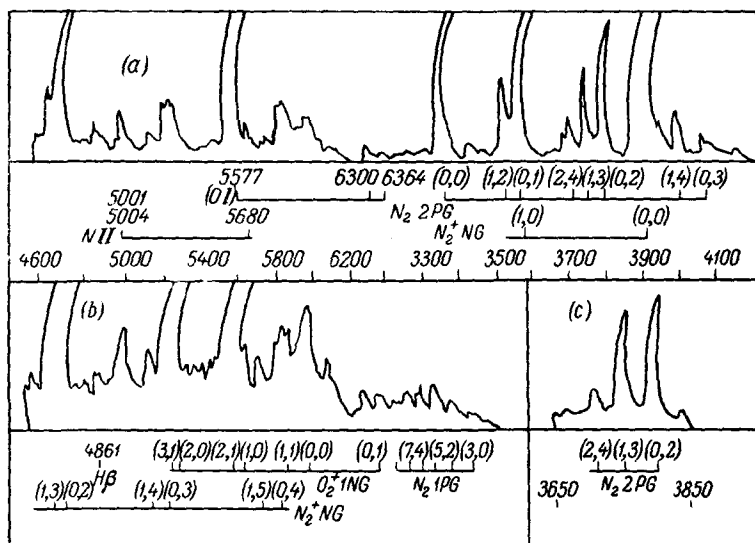


Рис. 24. Запись спектра полярного сияния, полученная Хантенем⁵⁰.

ность сканируемого интервала определялась величиной напряжения, подаваемого на катушку. Разрешающая способность спектрометра при скорости регистрации 100 спектров в секунду приблизительно равна 280, как это видно из рис. 25.

По образцу прибора Бейтца⁴⁹, о котором мы уже говорили выше, фирма American Optical Co. в 1954 г. выпустила серийный быстродействующий спектрофотометр с осциллографом⁵³, параметры которого аналогичны первому прибору Бейтца.

В 1955 г. было опубликовано краткое сообщение Дианова-Клокова⁵⁴ о быстродействующем спектрофотометре, выполненном в виде приставки к спектрографу. В приборе применен оригинальный «фазовый» метод

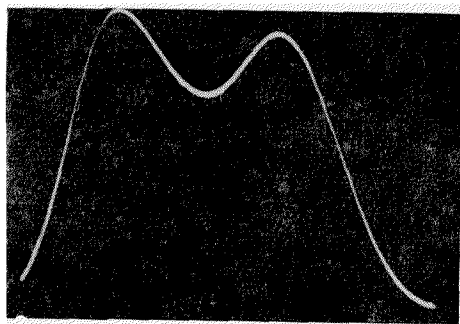


Рис. 25. Спектр излучения ртути, сфотографированный с экрана осциллографа при скорости регистрации 100 спектров в секунду. Максимумы соответствуют линиям 5771 и 5792 Å (Херман⁵²).

фотометрирования. Исследуемые жидкости или растворы заливаются в кювету, разделенную перегородкой на две половины. Специальной формы вращающийся диск прерывает пучки света, прошедшего через обе половины кюветы, с частотой 1000 гц и сдвигом по фазе на $\frac{\pi}{2}$. Сигналы приемников (фотоэлементов ЦВ-3 и СЦВ-3; области чувствительности 4000—11000 Å и 2400—6500 Å соответственно) подаются на фазо-чувствительный детектор, усиливаются и регистрируются на экране осциллографа длительным послесвечением. При сканировании спектра движением

выходной щели луч на экране осциллографа описывает кривую поглощения объекта в процентах и в линейной шкале длин волн. Время регистрации спектра может быть различным: 30, 60 и 120 *сек* в зависимости от выбранной постоянной времени системы и величины энергии, воспринимаемой приемником. Этим же автором в 1956 г. описан логарифмический спектрофотометр⁵⁵, принцип действия которого основан на использовании зависимости между анодным током и напряжением диода в начальном участке характеристики. В приборе применен фотоумножитель ФЭУ-20 и оптическое прерывание частотой 250 *гц*. Линейная часть логарифмической характеристики прибора позволяет измерять на электронном осциллографе величину фототоков, изменяющихся в 10^4 раз.

Быстродействующий спектрофотометр с фотоумножителем был построен также в 1955 г. Тьюзом и Любберсом⁵⁶. Двойной автоколлимационный монохроматор был снабжен на выходе фотометрической схемой, работающей на частоте переключения 1800 *гц*. Сканирование производилось по участкам протяженностью около 3000 Å поворотом призм за время 25—90 *сек*. Спектр поглощения объекта по отношению к выбранному эталону регистрировался прибором в области 3000—10 000 Å с точностью $\pm 1\%$ при разрешающей способности $R_F \approx 500$ в середине рабочей области.

В 1956 г. Палм в краткой заметке⁵⁷ сообщил о создании скоростного спектрометра, в котором применено качание плоского зеркала в установке Макишима⁵⁸. Параметры прибора автором не указаны.

Гуревич, Прокофьев и Снегирев⁵⁹ построили в 1957 г. спектрометр с «бегущей щелью» и импульсной приемно-регистрирующей системой ($\tau_{\text{ус}} \approx 10^{-6}$ *сек*). Участки спектра протяженностью около 2000 Å фотографируются с экрана осциллографа скоростной камерой с частотой до 500 спектров в секунду на непрерывно движущуюся фотопленку. В монохроматоре применена дифракционная решетка (эшелетт 600 штрихов на мм) и два фотоумножителя в качестве приемников (ФЭУ-19 для области 4000—6500 Å и ФЭУ-22 для области 6500—12 000 Å). При скорости регистрации 500 спектров в секунду прибор хорошо разрешает желтый дублет Hg ($R_F \approx 300$).

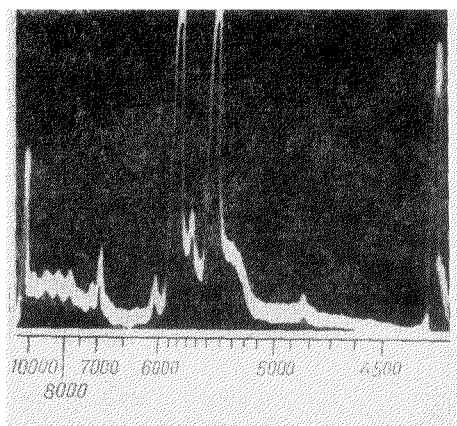


Рис. 26. Спектр излучения ртути в области 4500—10 000 Å, зарегистрированный на ортikon-спектрометре за время $6,35 \cdot 10^{-6}$ *сек* при отчетливом разрешении желтого дублета (Бенн, Фут и Чейз⁶⁰).

10. Приборы с электронным сканированием

Электронное сканирование, на сколько нам известно, применен в настоящее время лишь в двух спектральных приборах.

В 1949 г. Бенн, Фут и Чейз осуществили скоростной спектрометр в котором спектр сканируется перемещающейся телевизионной трубкой—ортиконом RCA 2P23, обладающей

весьма малой постоянной времени и высокой по сравнению с фотоматриалами и более линейной чувствительностью в области 3500—10 000 при максимуме у 4200 Å. На светочувствительный экран ортикона спектр проектируется обычным спектрографом. Выход ортикона соединен с вертикальными пластинами осциллографа. Если ортikon ориентирован оти

сительно спектра так, что направление «строчной развертки» (типа телевизионной) параллельно спектральным линиям, то разрешающая способность определяется числом строк. Ортикон, примененный авторами, обеспечивал развертку 500 строк за $0,0335 \text{ сек}$, что соответствует 30 спек-

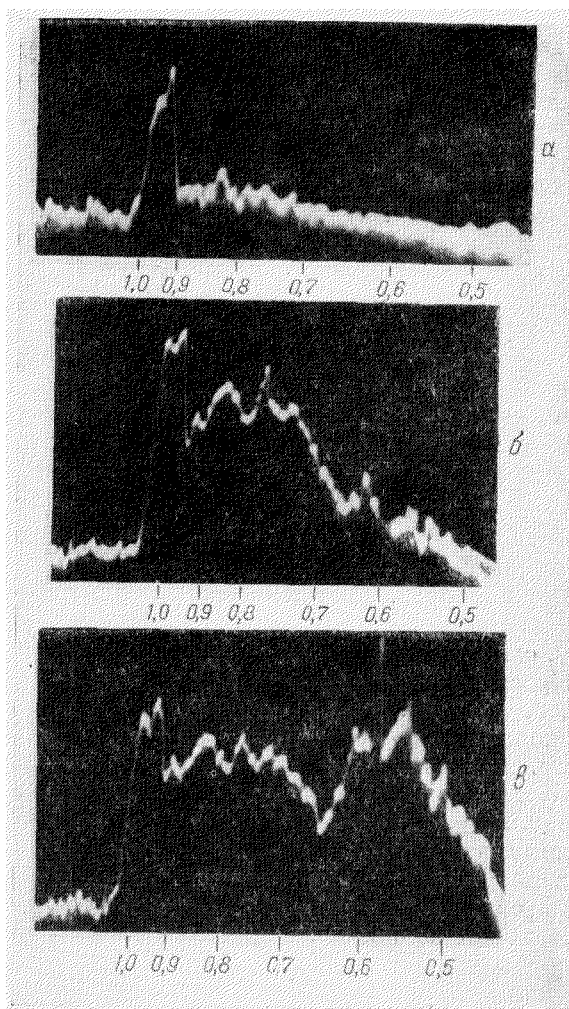


Рис. 27. Изменения спектра излучения в области $4500\text{--}10\,000 \text{ \AA}$ при взрыве смеси 3,5% н-гептана, 62,8% кислорода и 33,7% азота; кадры соответствуют 10-й, 15-й и 25-й (а, б, в соответственно) миллисекундам после начала процесса. Частота съемки—1000 спектров в секунду. Время регистрации каждого спектра: $6,35 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$ (Эгню, Франклин, Бени и Базарьян⁷⁰).

рам в $\frac{1}{2}$ секунду. Разрешающая способность при этом была близка к разрешающей способности фотопластинок—около 500 линий на дюйм (20 линий на мм) при постоянной времени усилителя $5 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$. При ориентировке строчной развертки перпендикулярно спектральным линиям время пробега электронного луча по спектру составляет всего $6,35 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$.

что соответствует 15750 спектрам в секунду. Но в этом случае для получения спектров хорошего качества необходимы сравнительно высокие освещенности. В обоих случаях частота повторения—число спектров в секунду—может регулироваться в широких пределах за счет изменения скважности. На рис. 26 приведен спектр излучения ртути, а на рис. 27—изменения в спектре излучения при взрыве смеси гептана с кислородом и азотом, зарегистрированные ортикон-спектрометром.

В другом приборе, построенном в 1954 г. Фюнфером и Росслером⁶¹, электрическое сканирование осуществлялось электронно-оптическим преобразователем, установленным на выходе спектрографа, путем перемещения электронного изображения спектра на светящемся экране преобразователя с помощью пилообразного напряжения, управляющего электронным пучком. Щель, установленная между экраном и фотоэлементом, выделяла участки изображения спектра на светящемся экране. Сигналы фотоэлемента регистрировались осциллографом. Время измерения видимой области спектра было равно 0,03 сек при невысокой разрешающей способности $P_F \approx 35$ у 5600 Å.

11. Многоканальные спектроанализаторы и киноспектрографы

В этом параграфе мы переходим к рассмотрению приборов второй группы—несканирующих фотоэлектрических быстродействующих спектральных приборов, использующих несколько приемников радиации и фотографических приборов, предназначенных для изучения кинетики биотропекающих процессов.

По-видимому, одним из первых многоканальных приборов был спектрограф Дике и Кроссуайта⁶², построенный в 1946 г. для целей быстрого спектрохимического анализа. В фокальной плоскости спектрографа были установлены несколько фотоумножителей; каждый из них освещался линией излучения, соответствующей определенному химическому элементу. Сигналы фотоумножителей подавались поочередно на вертикальные пластины осциллографа, а сигнал отдельного фотоумножителя сравнения—на горизонтальные пластины. Наклон прямых, наблюдаемых на экране трубки, непосредственно давал значения относительных концентраций элементов в образце. Переключающее устройство позволяло одновременно следить за несколькими линиями излучения, осуществляя не прерывный контроль концентраций.

Эгню, Франклин и Бенн⁶³ в 1951 г. построили 10-канальный инфракрасный спектрограф с приемниками Голея ($\tau_{пр} \approx 0,002$ сек). Приемники были связаны через электронный переключатель сигналов (с частотой 1500 гц) с десятишлейфным осциллографом, причем предусмотрена возможность развертки во времени сигналов от каждого из десяти приемников. Поглощение или испускание объекта в интервале, например, 1,1–9,3 мк могли измеряться 150 раз в секунду в 10 точках с регистрации изменений во времени.

На тех же принципах построен 18-канальный спектрограф Гержега (1953 г.). В этом приборе были применены 18 приемников PbS шириной 0,5 мм каждый, разделенных промежутками по 0,25 мм. Приемники охватывали спектральный интервал $\Delta\lambda \approx 1,7$ мк (по-видимому, от 1 до 2,7 мк) и были связаны с 18-шлейфным осциллографом. Спектрограф позволял одновременно регистрировать изменения поглощения и излучения во времени в 18 точках¹ при исследованиях периодическ:

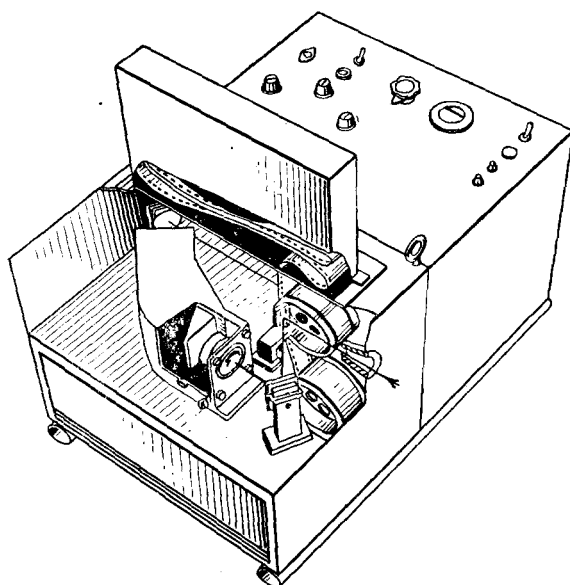


Рис. 28. Общий вид киноспектрографа со скоростью съемки 5000 спектров в секунду (Ловелл, Стюард и Розин⁶⁷).

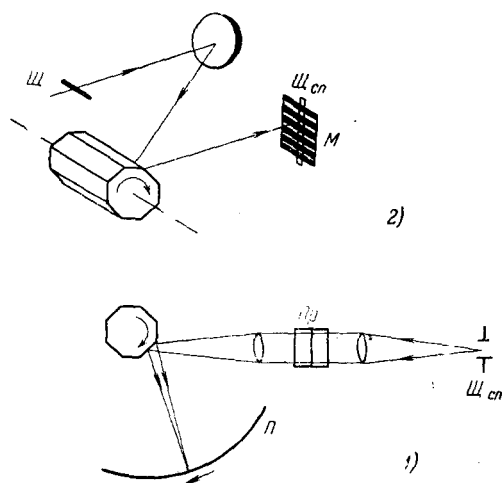


Рис. 29. Принципиальные схемы некоторых скоростных киноспектрографов^{68,69}.

процессов с частотами до 600 гц или отдельных явлений длительностью до $4 \cdot 10^{-8}$ сек.

В 1954 г. Хардженс⁶⁵ построил многоканальный авиационный спектрограф с приемниками Голея. В оптической схеме прибора установлена установка Водсворта с двумя призмами КВг, протяженно спектра 1—20 мк в фокальной плоскости составляет в этом случае 100 м. Спектр изображается на 10 выходных щелей, соединенных светопроводами с десятью приемниками Голея. Оптическим переключением с частотой 12,5 гц производится сравнение измеряемой радиации с внутренним эталоном черного тела. Сигналы приемников регистрируются на экранах десяти электронно-лучевых трубок, 11-я трубка используется для регистрации сигналов отдельного приемника, измеряющего интегральный поток. Предусмотрена герметизация прибора и осушка азотом, а также амортизация и термостатирование для работы на самолетах.

Приборы типа киносектрографов довольно многочисленны. Мы остановимся лишь на наиболее характерных конструкциях.

Для измерений спектров пламен, факелов ракетных двигателей и т. п. в 1947 г. Херман и Сильвермен⁶⁶ применили обычный спектрограф с пятью призмами прямого зрения, установив на выходе прибора 16-мм кинокамеру с частотой съемки 20 кадров в секунду. Спектр кислородно-ацетиленового пламени авторы измерили с разрешающей способностью 400 у 4300 Å и 100 у 5500 Å.

Весьма совершенный киносектрограф был построен Ловеллом, Стюардом и Розиным⁶⁷ в 1954 г. Общий вид прибора дан на рис. 28. Кинематическая схема обеспечивает съемку 5000 кадров в секунду; каждый кадр состоит из четырех спектров объекта, экспонируемых одновременно через нейтральные фильтры различной плотности (3, 1 и 30% пропускания) и без фильтра. Рабочая область прибора определяется областью чувствительности фотоматериалов: 2500—8000 Å. Пленка движется со скоростью 30 м/сек, при этом время измерения составляет 0,25 сек на 1250 кадров. Предусмотрена возможность и более медленной регистрации.

Среди других конструкций заслуживают внимания приборы с вращающимся зеркалом, принципиальные схемы которых изображены на рис. 29.

Сектрограф Римберта⁶⁸ снабжен камерой, в которой вращающееся со скоростью 27 000 об/мин восьмигранное зеркало развешивает спектр во времени вдоль фотопленки (скорость пробега спектра по пленке равна 220 м/сек). В результате измерения получаются спектрограммы в прямоугольных координатах λ , t . Фотометрирование по направлениям, параллельным «оси абсцисс» (λ), дает распределение интенсивностей по длинам волн в выбранный момент времени; фотометрирование по направлениям, параллельным «оси ординат» (t), дает изменение интенсивностей во времени для данной длины волны.

В спектрографе Гордона и Кэди⁶⁹ горизонтальная щель осветителя отображается сферическим зеркалом на вертикальную входную щель спектрографа, прикрытую маской с горизонтальными прорезями. При вращении восьмигранного зеркала со скоростью 36 000 об/мин по маске пробегает изображение щели осветителя со скоростью 2 мм за 10^{-6} сек. На фотопластинке, установленной в фокальной плоскости спектрографа, регистрируется, таким образом, последовательность расположенных друг над другом спектров объекта, соответствующих различным моментам времени. Частота съемки при этом может достигать 10^6 спектров в секунду.

12. Сравнение параметров скоростных спектральных приборов

Из изложенного ясно, что параметры скоростных спектральных приборов определяются, в основном, свойствами приемника—постоянной времени и соотношением чувствительности и уровня шума. В соответствии с этим наибольшие трудности встречаются при работе в инфракрасной области дальше 3—5 $\mu\text{к}$, где применяются тепловые приемники радиации; лучшие результаты достигаются в области 1—5 $\mu\text{к}$ при использовании фотосопротивлений и, наконец, наиболее широкие возможности открывает применение фотоэлектрических приемников с внешним фотоэффектом (фотоэлементы, фотоумножители) для ближайшей инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областей спектра.

Уже в приборах с фотосопротивлениями скорость записи начинает ограничиваться инерционностью механического способа сканирования. В спектрометрах с фотоэлементами и фотоумножителями эта причина является основной и применение электронного сканирования позволяет, как показано, получать качественно отличные в смысле скорости записи результаты.

Представляло бы интерес произвести полное сравнение характеристик многочисленных описанных приборов, пользуясь соотношениями, рассмотренными в первой части настоящей статьи. Такое сравнение оказывается, однако, невозможным, поскольку в подавляющем большинстве случаев опубликованные данные слишком скупы. Мы можем сравнить лишь несколько приборов по их временным характеристикам (табл. I), при оценках же остальных приборов приходится ограничиваться сравнением полученных спектров, что, правда, обладает серьезным преимуществом наглядности.

В таблице I проведено сопоставление девяти приборов по их разрешающей способности P_F и временным характеристикам. Приборы расположены в таблице в порядке возрастания скоростей сканирования v , выраженных в $\text{см}^{-1}/\text{сек}$.

Первые два прибора не относятся к скоростным. Спектрометр высокой разрешающей способности (№ 1) использует оптическое прерывание при весьма узкой полосе пропускания $\Delta\omega_{\text{yc}}$. Таким путем сводится к минимуму уровень шума $\bar{U}_{\text{ш}}$ и при заданном параметре точности M удается работать с малыми световыми потоками и, следовательно, с малой шириной щелей ($s \approx 0,1 \text{ см}^{-1}$ в области 4000 см^{-1} . Разрешающая способность P_F при этом близка к дифракционному пределу). Постоянная времени усилительной системы в этом случае сильно возрастает ($\tau_{\text{yc}} = 18 \text{ сек}$) и скорость регистрации чрезвычайно замедляется ($v \sim s^4$, так как при малых $\Delta\omega_{\text{yc}}$ можно не принимать во внимание «гиперболичность» распределения плотности шума приемника $S(\omega)$ и считать шум «белым» внутри $\Delta\omega_{\text{yc}}$).

ИКС-11 (№ 2) является обычным спектрометром со средней разрешающей способностью и средней скоростью регистрации. Все остальные приборы мы называли скоростными.

Можно видеть, что наибольшие скорости регистрации достигаются с наименее инерционным приемником PbS при использовании импульсной системы. Если же применяется система с прерыванием, то разрешающая способность приборов P_F , как этого и следовало ожидать, ограничивается в первую очередь величиной частоты прерывания f_0 (т. е. $P_F \approx P_{f_0}$). Это обстоятельство является особенностью скоростных приборов, поскольку очевидно, что в медленном приборе (№ 1) существование предела P_{f_0} не играет никакой роли.

Сравнение временных характе

№ пп.	Авторы	Опубликов		
		Тип системы и т системы в сек	Тип приемника и т приемника в сек	Скорость с $\frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{\Delta f}$, $\frac{мк}{сек}$
1	2	3	4	5
1	Непорент, Василевский и др. ⁷¹ (1957 г.)	СП 18	PbS $3 \cdot 10^{-5}$	$\frac{2,535 - 2,533}{27 \text{ мин.}}$
2	ИКС-11	ИС 1,6	Термоэлемент 1,6	$\frac{2,7 - 2,6}{2 \text{ мин.}}$
3	Бейкер и Робб (1943 г.)	СП 0,2	Болометр 0,2	$\frac{8,2 - 7,8}{64}$
4	Уитли и др. (1951 г.)	ИС $2 \cdot 10^{-3}$	Приемн. Голея $2 \cdot 10^{-3}$	$\frac{7,6 - 6,4}{0,05}$
5	Браун и Робертс (1952 г.)	ИС 10^{-4}	PbSe 10^{-4}	$\frac{3,3 - 2,7}{0,05}$
6	Непорент, Неуймин и др. (1948 г.)	СП 10^{-4}	PbS $3 \cdot 10^{-5}$	$\frac{2,6 - 1}{0,1}$
7	Непорент, Ярославский и др. (1950 г.)	ИС $5 \cdot 10^{-5}$	PbS $5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{3 - 0,8}{0,05}$
8	Дмитриевский, Непорент, Ни- китин (1957 г.)	ИС $2 \cdot 10^{-5}$	PbS $2 \cdot 10^{-5}$	$\frac{2,2 - 2,1}{0,001}$
9	Буллок и Сильвермен (1950 г.)	ИС $3 \cdot 10^{-5}$	PbS $3 \cdot 10^{-5}$	$\frac{3 - 1}{0,002}$

*) В графе 3 для приемно-регистрирующих систем применены обозначения: для λ_2 и λ_1 сканируемого спектрального интервала, в «знаме» указаны границы ν см⁻¹/сек (графа 6). В 8-й графе дана разрешающая способность спектров. Графы 9—11 содержат расчетные значения P_{τ} , P_{f_0} и K , приемно-регистрирующей системы (определялась из выражения $P_{\tau} = \nu/\nu\tau$). Величина ν — частота прерывания f_0 . Было показано, что $P_{f_0} = \nu f_0/2\nu$. Параметр временных

$$K=0,85 \frac{P_{\tau}}{P_F} \left(1 - \frac{0,35}{K}\right) \quad \text{ИЛИ}$$

которые без труда получаются из соотношений (3, 4), (3, 6) и (3, 7).

Таблица I

тик инфракрасных спектрометров *)

Исходные данные			Расчетные значения		
Сканирование	Частота оптического прерывания f_0 , гц	Разрешающая способность прибора, P_F	P_τ	P_{f_0}	K
$\nu, \frac{\text{см}^{-1}}{\text{сек}}$					
6	7	8	9	10	11
$3 \cdot 10^{-3}$	550	40 000	180 000	10^9	3,5
$5 \cdot 10^{-1}$	—	300	1 650	—	4,5
1	1,25	500	6 400	800	11
$5 \cdot 10^3$	—	70	150	—	1
$1 \cdot 10^4$	—	300	2 500	—	7
$6 \cdot 10^4$	1 650	80	1 250	100	13
$2 \cdot 10^5$	—	100	900	—	7,5
$2 \cdot 10^5$	—	250	1 000	—	3
$3 \cdot 10^6$	—	(30)	100	—	2

ИС—импульсная система, СП—система с прерыванием. В графе 5 в «числителе» — соответствующие времена сканирования. По этим данным определены P_F , полученная в записи. В скобках приведены наши оценки из опубликованных данных. P_τ — временная разрешающая способность прибора. P_{f_0} — предел разрешающей способности, который может быть достигнут при искажении K определялся из уравнений:

$$K = 0,9 \left(\frac{P_\tau}{P_F} - 1 \right),$$

Таблица II

Сводка опубликованных данных о быстродействующих спектральных приборах

№ пп.	Авторы. год, страна	Тип прибора	Тип приемно-регистрирующей системы	Рабочая область в мкн и тип приемника	Сканируемый интервал в мкн и время его измерения в сек	Разрешающая способность P_F	Метод сканирования	Максимальное число спектров в секунду
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Perkins ⁴⁶ 1939, США	Однолучевой спектрометр	Сист. с прерыв. $f_0=420$ гц	0,4—1,2 ФЭУ	$\frac{0,4-1,2}{30}$?	?	2 (в мин.)
2	Непорент 1940, СССР	Однолучевой спектрометр	Постоян. тока $\tau \approx 0,1$ сек	0,28—0,6 фотоэлемент	$\frac{0,28-0,45}{5}$	(100)	Поворот призмы	12 (в мин.)
3	Baker, Robb ²⁷ 1943, США	Двухлучевой спектрофотометр	Сист. с прерыв. $f_0=0,62$ гц	2—15 болометр	$\frac{8,0-8,4}{6}$	(50)	Поворот призмы	10 (в мин.)
4	Dieke, Crosswhite ⁶² 1946, США	Многоканальный спектрограф	Электронн. переключ. приемников	Несколько ФЭУ	—	—	—	—
5	Berkeley, Fieldt ⁴⁷ 1946, США	Однолучевой спектрометр	(Без прерывания)	0,3—1,2 фотоэлемент	$\frac{0,4-0,6}{0,01}$	15—100	Колеб. зеркала	100
6	Daly, Sutherland ²³ 1946, Великобритания	Однолучевой спектрометр	Сист. с прерыв. $f_0=20$ гц	1—15 болометр	$\frac{7-9}{14}$	(30)	Поворот призмы	4 (в мин.)
7	King, Temple, Thompson ²⁹ 1946, Великобритания	Однолучевой спектрометр	Сист. с прерыв. $f_0=18$ гц	1—15 болометр	$\frac{1-4}{15}$	(30)	Поворот призмы	4 (в мин.)
8	Momin ²⁵ 1948, Индия	Однолучевой спектрометр	Импульсная	0,34—1,3 фотоэлемент	$\frac{0,34-1,3}{0,3}$?	Колеб. щели	3

9	Deal, Bradshaw, Mat- sen ²⁶ 1948, США	Однолучевой спектрометр	?	0,4—0,7 ФЭУ	$\frac{0,4-0,7}{0,015}$			
10	Silverman ³⁰ 1948, США	Однолучевой спектрометр	?	2—15 (болометр) ?	$\frac{7-10,5}{4}$?	Колеб. зерк. Литтрова	15 (в мин.)
11	Herman, Silverman ⁶⁶ 1948, США	Киноспектро- граф	Кинокамера	Фотопленка	—	100	—	20
12	Непорент, Неуймин 1948, СССР	Однолучевой спектрометр	Сист. с прерыв. $f_0=1450$ гц	1—2,6 PbS	$\frac{1-2,6}{0,1}$	80	Колеб. зерк. Литтрова	10
13	Bullock, Silverman ³⁹ 1949, США	Однолучевой спектрометр	Импульсная	0,36—3 ФЭУ, PbS	$\frac{1,4-3,0}{0,005}$?	Колеб. зерк. Литтрова	120
14	Benn, Foote, Chase ⁶⁰ 1949, США	Ортыкон- спектрометр	Ортыкон	0,35—1,0 ортыкон	$\frac{0,45-1,0}{0,000063}$?	Электронное сканиров.	15 750
15	Menzies ³¹ 1949, Велико- британия	Однолучевой спектрометр	?	1,5—25,7 термопара	$\frac{7,3-10,2}{15}$?	(Поворот призм)	4 (в мин.)
16	Daly ⁴¹ 1950, Великобри- тания	Двухлучевой спектрофотометр	Сист. с прерыв. $f_0=2000$ гц	1,5—2,5 PbS	$\frac{2-2,5}{0,04}$	(25)	Колеб. зерк.	25
17	Bullock, Silverman ⁴⁰ 1950, США	Однолучевой спектрометр	Импульсная $\tau=3 \cdot 10^{-5}$ сек	(0,8—7) PbS, PbSe, PbTe	$\frac{1-3^*}{0,002}$	(30) *)	Колеб. зерк. Литтрова	150
18	Непорент, Ярославский, Песнопевцев, 1950, СССР	Однолучевой спектрометр	Сист. с прерыв. $f_0=1650$ гц	0,8—3 PbS	$\frac{0,8-3}{0,25}$	100	Колеб. зерк.	4
			Импульсная $\tau=5 \cdot 10^{-5}$ сек		$\frac{0,8-3}{0,05}$	100		20

№ пп.	Авторы, год, страна	Тип прибора	Тип приемно-регистрирующей системы	Рабочая область в микронах и тип приемника	Сканируемый интервал в мк и время его измерения в сек	Разрешающая способность P_F	Метод сканирования	Максимальное число спектров в секунду
1	2	3	4	5	6	7	8	9
19	Gordon, Cady ⁶⁹ 1950, США	Киноспектрограф	Скоростная камера	Фотопленка	—	—	—	(1 000 000)
20	Agnew, Franklin, Benn ⁷⁰ 1951, США	Многоканальный	Электрон. переключ. $f_0=1500$ гц	2—15 10 Приемников Голея	—	—	—	—
21	Daly ⁴² 1951, Великобритания	Дифференциальный спектрометр	Сист. с прерыв. $f_0=1500$ гц	0,25—3 ФЭУ, PbS	$\left(\frac{1-3}{0,1} \right)$?	Колеб. зерк. Литтрова	10
22	Goley ³² 1951, США	Однолучевой спектрометр	Импульсная $\tau=2 \cdot 10^{-3}$ сек	2—15 Приемник Голея	$\frac{13-14}{0,1}$?	Колеб. зерк. Литтрова	(10)
23	Wheatley, Vincent, Rottenberg, Cowan ³³ 1951, США	Однолучевой спектрометр	Импульсная $\tau=2 \cdot 10^{-3}$ сек	2—14 Приемник Голея	$\frac{6,4-7,6}{0,05}$	70	Колеб. зерк. Литтрова	5
24	Hilger and Watts Ltd. ³⁵ 1952, Великобритания	Однолучевой спектрометр	Сист. с прерыв. $f_0=?$	1,5—25,7 термопара	$\frac{7,3-10,2}{15}$?	Поворот призмы	4 (в мин.)
25	Beitz ⁴⁹ 1952, США	Однолучевой спектрофотометр	(Постоянного тока)?	0,4—0,7 ФЭУ	$\frac{0,4-0,7}{0,0055}$	85	Колеб. зерк.	180
26	Brown, Roberts ⁴³ 1952, Великобритания	Однолучевой спектрометр	Импульсная $\tau=10^{-4}$ сек	1—5 PbS, PbSe	$\frac{2,7-3,3^{**}}{0,05}$	300**) .	Колеб. зерк. Литтрова	300

27	Roberts, Young ⁴⁴ 1952, Великобритания	Однолучевой спектрометр	Импульсная ($\tau=10^{-4}$ сек)	2—7 PbSe	$\frac{5,5-6,5}{0,01}$	500	Колеб. зерк. Литтрова	5 (в мин.)
28	Momin ³⁶ 1953, Индия	Однолучевой спектрометр	Сист. с прерыв. $f_0=10$ гц	0,7—15 Приемник Голя	$\frac{0,9-4,0}{12}$?	Колеб. зерк. Литтрова	5 (в мин.)
29	Herczeg ⁶⁴ 1953, США	Многоканальный	Электрон. переключ.	1—3,6 18 PbS	—	—	—	—
30	Hunten ⁵⁰ 1953, Канада	Однолучевой спектрометр	(Сист. с прер.)	0,3—1 ФЭУ	$\frac{0,5-0,52}{10}$	500	Поворот эшелетта	6 (в мин.)
31	Cowan, Vincent, Crawford ³⁴ 1953, США	Однолучевой спектрометр	Импульсная $\tau=2 \cdot 10^{-3}$ сек	2—14 Приемник Голя	?	?	Колеб. зерк. Литтрова	(140)
32	Rimbert ⁶⁸ 1953, Франция	Киноспектрограф	Скоростная фотокамера 220 м/сек	Фотопленка	—	—	—	—
33	Brehm, Fassel ⁵¹ 1954	Однолучевой спектрофотометр	Импульсная $\tau \approx 10^{-7}$ сек	0,3—0,7 ФЭУ	?	1200***)	Колеб. зерк.	180
34	Lovell, Steward, Rosin ⁶⁷ 1954, США	Киноспектрограф	Скоростная фотокамера 30 м/сек	0,25—0,8 фотопленка	—	—	—	5000
35	Herrmann ⁵² 1954, Зап. Германия	Однолучевой спектрометр	Импульсная	ФЭУ	?	300	Колеб. щели	100
36	Amer. Optical Co ⁵³ 1954, США	Однолучевой спектрофотометр	Импульсная $\tau=10^{-5}$ сек	0,4—0,7 ФЭУ	$\frac{0,4-0,7}{0,0055}$	20—100	Колеб. зерк.	60

№ пп.	Авторы, год, страна	Тип прибора	Тип приемно-регистрирующей системы	Рабочая область в микронах и тип приемника	Сканируемый интервал в мк и время его измерения в сек	Разрешающая способность R_F	Метод сканирования	Максимальное число спектров в секунду
1	2	3	4	5	6	7	8	9
37	Hargens ⁶⁵ 1954, США	Многоканальный	Электрон. переключ.	1—25 мк 10 Голеев	$\left(\frac{1-20}{0,08}\right)$	—	—	—
38	Дианов-Клоков ⁵⁴ 1955, СССР	Фазовый спектрофотометр	Сист. с прерыв. $f_0=1000$ гц	0,24—1,1 ФЭУ	$\frac{0,6-1,1}{30}$?	Перемещ. щели	2 (в мин.)
39	Fünfer, Rossler ⁶¹ 1955, Зап. Германия	Однолучевой спектрометр	Электронно-оптический преобр.	0,4—0,7 ЭОП	$\frac{0,4-0,7}{0,03}$	35	Электрон. сканир.	(30)
40	Thews, Lübbers ⁵⁶ 1955, Зап. Германия	Двухлучевой спектрофотометр	Сист. с прерыв. $f_0=1800$ гц	(0,3—1) ФЭУ	$\frac{0,5-0,8}{25}$	500	Поворот призмы	2 (в мин.)
41	Perkin—Elmer ³⁷ 1956, США	Однолучевой спектрометр	Импульсная	0,24—25 ФЭУ, PbS, болом.	$\frac{0,4-0,6****}{0,005}$?	Прецессия зеркала	212****)
42	Дмитриевский, Непорент, Никитин ⁴⁵ 1956, СССР	Однолучевой спектрометр	Импульсная $\tau=2 \cdot 10^{-5}$ сек	0,8—3 PbS	$\frac{2,1-2,2}{0,001}$	250	Колеб. зерк.	200
43	Дианов-Клоков ⁵⁵ 1956, СССР	Спектрофотометр	Сист. с прерыв. $f_0=250$ гц	0,36—0,65 ФЭУ	?	?	Перемещ. щели	?
44	Palm ⁵⁷ 1956, Берлин	(Однолучевой спектрометр)	?	?	?	?	Колеб. зерк. Макишима	100
45	Гуревич, Прокофьев, Снегирев ⁵⁹ 1957, СССР	Однолучевой спектрометр	Импульсная $\tau=10^{-6}$ сек	0,3—0,8 ФЭУ	$\frac{0,56-0,83}{0,002}$?	«Бегущая щель»	500

*) Для PbS.

**) Для PbSe при 20 спектрах в секунду.

***) При 10 спектрах в секунду.

****) Для ФЭУ.

Оценки значений параметра временных искажений K показывают, что стремление достичь наибольшей скорости сканирования при заданных приемниках (тепловом или полупроводниковом) неизбежно приводит снижению разрешающей способности P_F и росту временных искажений приборов №№ 4, 9), что может быть допустимо лишь в исключительных случаях. Ближе к оптимальным, с нашей точки зрения, находятся режимы работы прибора № 8, где при достаточно высокой для приемника PbS скорости ($v \approx 10^5$) разрешающая способность P_F остается достаточно хорошей (ср. ИКС-11), а искажения — не слишком большими (ср. значения для приборов №№ 1, 2 и 8).

Мы приводим сводную таблицу II опубликованных данных о скоростных спектральных приборах различных типов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. Э. Фриш, Техника спектроскопии, Изд. ЛГУ, Л., 1936.
2. В. К. Прокофьев, Фотографические методы количественного спектрального анализа, Гостехиздат, М.—Л., 1951.
3. Дж. Гаррисон, Р. Лорд, Дж. Луфбуров, Практическая спектроскопия, ИЛ, М., 1950.
4. Р. Сойер, Экспериментальная спектроскопия, ИЛ, М., 1953.
5. А. Л. Картужанский, П. В. Мейкляр, ЖЭТФ 21, 532—540 (1951).
6. О. Д. Дмитриевский, В. А. Никитин, Журн. ОМП, № 4, 9 (1957).
7. A. Adel, E. F. Barker, Rev. of Mod. Phys. 16, 236 (1944).
8. А. М. Броунштейн, Тр. Гл. геоф. observ., вып. 42, 5 (1954).
9. И. В. Пейсахсон, Вестн. ЛГУ, № 5, 129 (1955).
10. М. М. Сущинский, ЖЭТФ 25, 87 (1953).
11. А. В. Иогансен, ДАН СССР 87, № 4, 527 (1952).
12. С. Г. Раутиан, Оптика и спектроскопия 1, вып. 8, 1000 (1956).
13. D. A. Ramsay, J. Am. Chem. Soc. 74, 72 (1952).
14. S. Brodersen, JOSA 44, 22 (1954).
15. P. H. Van Cittert, Zeits. f. Phys. 65, 547 (1930).
16. H. Moser, Zeits. f. Phys. 140, 36 (1955).
17. D. M. Dennison, Phys. Rev. 31, 503 (1928).
18. R. Zbinden, E. Baldinger, Helv. phys. acta 26, 111 (1953).
19. И. С. Абрамсон, А. Н. Могилевский, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 49 (1955).
20. S. Brodersen, JOSA 43, 1216 (1953).
21. E. F. Daly, G. B. M. Sutherland, Proc. Phys. Soc. A62, 205 (1949).
22. G. Hare, Appl. Spectroscopy. 7, 138 (1953).
23. О. Д. Дмитриевский, В. А. Никитин, Журн. ОМП, № 2 и 3 (1958).
24. D. Barber, Proc. Phys. Soc. B68, 898 (1955).
25. A. U. Momin, Proc. Ind. Acad. Science 27A, 391 (1948).
26. W. E. Deal, W. Bradshaw, F. A. Matsen, J. Chem. Phys. 16, 638 (1948).
27. E. B. Baker, C. D. Robb, Rev. Sci. Instr. 14, 362 (1943).
28. E. F. Daly, G. B. M. Sutherland, Nature 157, 547; 158, 591 (1946); Proc. Phys. Soc. 59, 77 (1947).
29. J. King, R. B. Temple, H. W. Thompson, Nature 158, 196 (1946).
30. S. Silverman, JOSA 38, 664 A (1948).
31. A. C. Menzies, JOSA 39, 1060 A (1949).
32. M. J. E. Gol'y, JOSA 41, 468 (1951).
33. P. J. Wheatly, E. R. Vincent, D. L. Rotenberg, G. R. Cowan, JOSA 41, 665 (1951).
34. G. R. Cowan, E. R. Vincent, B. Crawford, JOSA 43, 710 (1953).
35. Hilger and Watts Ltd., J. Sci. Instr. 29, 29 (1952).
36. A. U. Momin, Proc. Ind. Acad. Science 37A, 248 (1953).
37. Perkin-Elmer, Instrum. News Sci. and Ind. 8, № 1, 8 (1956).
38. A. Walsh, JOSA 42, 94, 96 (1952); 43, 989 (1953).
39. B. W. Bullock, S. Silverman, JOSA 39, 200, 634 (1949).
40. B. W. Bullock, S. Silverman, JOSA 40, 608 (1950).
41. E. F. Daly, Nature 166, 1072 (1950).
42. E. F. Daly, J. Sci. Instr. 28, 308 (1951).
43. D. A. H. Brown, V. Roberts, J. Sci. Instr. 30, 5 (1953).

44. V. Roberts, A. S. Young, J. Sci. Instr. **30**, 199 (1953).
 45. О. Д. Дмитриевский, Б. С. Непорент, В. А. Никитин, Опт. спектр. **3**, вып. **2**, 180 (1957).
 46. T. B. Perkins, JOSA **29**, 227 (1939).
 47. C. Berkeley, R. Feldt, Proc. Nat. Electr. Conf. **2**, 198 (1946).
 48. W. E. Deal, W. Bradshaw, F. A. Matsen, J. Chem. Phys. **16**, 1 (1948).
 49. R. C. Beitz, JOSA **43**, 773 (1953).
 50. D. M. Hunter, Canad. J. Phys. **31**, 681 (1953).
 51. R. K. Brehm, V. A. Fassel, Spectroch. Acta **6**, 341 (1954).
 52. R. Herrmann, Optik **11**, 505 (1954).
 53. Electronics **27**, № 7, 197—198, 200, 202, 204 (1954).
 54. В. И. Дианов-Клоков, Зав. лабор., № 3, 361 (1955).
 55. В. И. Дианов-Клоков, Приб. и техн. эксп., № 3, 87 (1956).
 56. G. Thews, D. Lübbers, Zeits. angew. Phys. **7**, 325 (1955).
 57. E. Palm, Exptl. Techn. Phys. **4**, 136 (1956).
 58. S. Makishima, Z. Коана, K. Oshima, JOSA **41**, 249 (1951).
 59. Д. Б. Гуревич, В. К. Прокофьев, Ю. А. Снегирев, Труды ВНИИМ, 1957 (в печати).
 60. R. E. Benn, W. S. Foote, C. T. Chase, JOSA **39**, 529 (1949).
 61. E. Fünfer, F. Rössler, Zeits. angew. Phys. **7**, 131 (1955).
 62. G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, JOSA **36**, 192 (1946).
 63. J. T. Agnew, R. G. Franklin, R. Benn, JOSA **41**, 76 (1951).
 64. L. S. Herczeg, J. of. Franklin Inst. **256**, 471 (1953).
 65. C. W. Hargens, Rev. Sc. Instr. **25**, № 12, 1162 (1954).
 66. R. C. Herman, S. Silverman, JOSA **38**, 209 (1948).
 67. D. J. Lovell, H. S. Steward, S. Rosin, JOSA **44**, 799 (1954).
 68. F. Rimbert, J. Phys. et. rad. **14**, 638 (1953).
 69. J. Gordon, W. M. Cady, JOSA **40**, 852 (1950).
 70. J. T. Agnew, R. G. Franklin, K. Benn, A. Bazarian, JOSA **38**, 409 (1949).
 71. Б. С. Непорент, К. П. Василевский, Н. А. Лапина и В. А. Фурсенков, Опт. и спектр. **3**, вып. **3**, 289 (1957).
-