1965 г. Январь *Том 85, вып. 1*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535-15+543.422

ФОРМА И ИНТЕНСИВНОСТЬ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ *)

К. Сешадри и Р. Джонс

СОДЕРЖАНИЕ

I. ВВЕДЕНИЕ

Если некоторое время назад исследователи инфракрасных спектров поглощения многоатомных молекул занимались главным образом измерением положения полос, то в настоящее время возрастающий интерес проявляется к интенсивностям полос. Из измерений интенсивностей полос в газовой фазе можно определить изменение дипольного момента, связанное с нормальным колебанием, а детальный анализ интенсивностей инфракрасных полос поглощения дает сведения о том, как колебательные движения влияют на поляризацию молекулы. Характер изменения интенсивности полос при переходе из газовой фазы в жидкое или твердое состояние позволяет проникнуть в природу межмолекулярных сил в конденсированных фазах.

Измерение абсолютных интенсивностей полос может иметь также важные аналитические приложения. Пока еще не установлены стандарты интенсивности инфракрасных полос, а интенсивности, измеренные на одном и том же образце вещества на различных спектрофотометрах, могут в значительной мере отличаться. Это в настоящее время ограничивает

*) K. S. Seshadri and R. N. Jones, The Shapes and Intensities of Infrared Absorption Bands, Spectrochimica Acta 19, 1013 (1963). Перевод с незначительными сокращениями И. М. Арефьева и Г. Г. Петраша.

Измерение истинных ширин и формы инфракрасных полос поглощения является одной из наиболее актуальных и трудных задач современной спектроскопии. Работы в этом направлении в международном масштабе координируются Комиссией по молекулярной структуре и спектроскопии Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC). Один из авторов настоящего обзора доктор Р. Джонс является секретарем этой Комиссии. Поэтому этот обзор в известной мере отражает состояние работ в этом направлении на сегодняшний день. В обзоре нашли довольно полное отражение работы как зарубежных, так и советских спектроскопистов. Тем не менее мы сочли полезным привести список дополнительной литературы по затронутым вопросам, не претендующий, однако, на полноту. Замеченные в оригинале ошибки и опечатки были исправлены. (*Перев.*)

количественную инфракрасную спектрофотометрию системами, в которых приготовлены отдельные калибровочные кривые для каждого прибора.

Хотя измерение и интерпретация интенсивностей инфракрасных полос осложнены многими трудностями, недавний прогресс в приборостроении, особенно развитие простых в обращении, обеспечивающих высокое разрешение двухлучевых спектрофотометров с дифракционными решетками, стимулировал интерес к этой проблеме. Несколько лет назад Вильсон и Уэллс [1] и Буржин [2] показали, что фотометрические ошибки, связанные с использованием немонохроматического освещения, могут быть исключены экстраполяционными методами. К несчастью, на практике эти методы утомительны и могут дать неудовлетворительные результаты, так как экстраполяции включают в себя измерения, выполненные при условиях, когда случайные ошибки велики. В связи с повышающимся интересом к этому вопросу были сделаны попытки развить простые приближенные методы измерения интенсивности полос. Обычно эти методы требуют знания формы полосы и включают в себя предположение, что контур полосы может быть аппроксимирован математической функцией, которую можно интегрировать в требуемом интервале частот. Аппроксимация такого рода, предложенная Рамзаем [3], широко применялась или в своей первоначальной форме, или в видоизмененной позже Кабана́ и Сандорфи [4].

Две важные проблемы привлекают в настоящее время внимание работающих в этой области. Одна состоит в получении более точного математического выражения для экспериментально наблюдаемого контура полосы, а другая — в учете различных аппаратурных факторов, искажающих контур полосы. Эти искажения возникают как в оптической, так и в электронной части прибора, причем преобладающее влияние оказывает конечность спектральной ширины щели. Окружение поглощающей молекулы также изменяет форму полосы, но трудно исследовать эту проблему, пока не решены аппаратурные проблемы.

Настоящий обзор имел целью собрать воедино разрозненную литературу по этому вопросу и систематизировать математические методы описания. Становится все более важным, чтобы спектроскопист-химик имел некоторую критическую оценку теории, лежащей в основе измерения полос, но этому часто препятствует тот факт, что большинство оригинальных работ выполнено физиками-теоретиками и специалистами по теории связи и представлено в форме, которая предполагает детальное знакомство с квантовой физикой или с электронной и классической оптической теорией. В особенности большинство самых недавних работ по формам инфракрасных полос предполагает знание предыдущих работ по контурам эмиссионных линий видимого спектра. Эти исследования в видимом диапазоне были вызваны проблемами, с которыми столкнулись астрофизики в попытке интерпретировать эмиссионные спектры звездных тел, измеренные на спектрометрах — приставках к телескопам — в условиях недостатка энергии.

Для спектроскописта-теоретика первостепенное значение имеет полная площадь под полосой поглощения, и его интерес в большей степени ограничен изучением относительно малого числа инфракрасных полос поглощения, для которых этот тип измерения возможен. Спектроскопист-аналитик обычно вынужден иметь дело с сильно перекрывающимися системами полос, когда измерения площади полос сводятся к эмпирически определяемым площадям. Поэтому спектроскопист-аналитик больше интересуется измерениями интенсивности в максимуме. Ширина полосы на половине максимальной интенсивности в комбинации с интенсивностью

в максимуме может быть также использована в качестве показателя площади полосы, и она часто поддается измерению при частично перекрывающихся полосах. Основные положения, собранные в этой статье, применяются к площадям полос, интенсивностям в максимуме и полуширинам. Поэтому они важны в аналитических и других полуэмпирических приложениях инфракрасной спектрофотометрии, так же как в более теоретических исследованиях. Важность измерения полуширины полос до сих пор полностью не оценена химиками и спектроскопистами-аналитиками, и может быть наступил благоприятный момент, чтобы побудить к более тщательной и обширной документации этого важного параметра интенсивности в будущей работе.

В этом обзоре мы не будем обсуждать зависимость интенсивности полосы от характера соответствующего нормального колебания. Об этом идет речь в недавней монографии Баумана [5] и в обзорной статье Грибова и Смирнова [6].

II. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИСТИННУЮ ФОРМУ ПОЛОСЫ

Хорошо известно, что поглощение или испускание радиации не имеет места на одной частоте. Оно всегда распределяется в некотором интервале частот, и все инфракрасные линии и полосы имеют конечные ширины *). Тремя основными факторами, определяющими ширину линии в парообразном состоянии, являются: а) радиационное затухание, б) доплер-эффект и в) ударное уширение. В жидкой фазе ударное уширение относительно так велико, что двумя другими эффектами можно пренебречь. Основная теория уширения линий была первоначально развита для электронных спектров атомов и простых молекул; она рассмотрена в обзорах Маргенау и Уотсона [7] и Толанского [8].

а) Радиационное затухание

Согласно классической механике колеблющийся диполь излучает энергию. Потеря энергии уменьшает амплитуду колебания — колебание затухает. Радиация, испускаемая в таком процессе, не может быть монохроматической, а контур линии, как может быть показано фурье-анализом, описывается формулой

$$I_\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\nu_{1/2}}{(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}\right)^2}, \qquad (1)$$

где I_ν — интенсивность на волновом числе ν, $\Delta\nu_{1/2}$ — ширина полосы на половине интенсивности в максимуме в $см^{-1}$, а ν_0 — положение центра полосы. Механическая частота осциллятора задается величиной $c\nu_0$, где c — скорость света в среде **).

*) Термин «линия» употребляется здесь, чтобы описать поглощение или испускание радиации между дискретными вращательно-колебательными уровнями как в основном, так и в возбужденном состоянии молекулы. Инфракрасная «полоса» включает все линии, связанные с данным колебательным переходом. В спектрах конденсированной фазы линейчатая структура обычно отсутствует. В обсуждении спектров небольших молекул в газовой фазе при нормальных давлениях мы будем иметь дело обычно с контурами инфракрасных «линий», а для спектров конденсированной фазы — с контурами «полос».

**) В этой статье частоты будут обычно выражаться символом ν в единицах волнового числа ($см^{-1}$). В случаях, когда предпочтительно говорить о частотах в *гц*, будет использоваться символ $\tilde{\nu}$. Угловая частота в *рад/сек* будет обозначаться через ω.

Механизм колебательного затухания обсуждается здесь в величинах, характеризующих процесс испускания. Обычно поведение единичного осциллятора может быть представлено с одинаковой справедливостью в терминах, характеризующих либо поглощение, либо испускание. При желании I_ν в выражении (1) можно рассматривать как количество энергии, извлекаемое поглощающей системой из поля излучения. Дальнейшее рассмотрение этого положения см. в [7]. Можно показать, что

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{4\pi e^2}{3mc^2}\nu_0^2, \tag{2}$$

где m и e — масса и заряд осциллятора.

Так как

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\nu}{\nu}, \tag{3}$$

равенство (2) может быть выражено в длинах волн:

$$\Delta\lambda_{1/2} = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} = 1,17\cdot 10^{-4}\,\text{Å}. \tag{4}$$

Это приводит к заключению, что полуширина линии инвариантна по шкале длин волн и не зависит от интенсивности. Последняя инвариантность не согласуется с фактами и является результатом неадэкватности классической теории.

В квантовомеханическом рассмотрении уширение линии за счет радиационного затухания заменяется «естественной шириной линии», которая является следствием принципа неопределенности Гейзенберга. Распределение интенсивности задается выражением, подобным по форме равенству (1), но при этом полуширина заменяется на

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{hc}(\Delta E_1 + \Delta E_2), \tag{5}$$

где ΔE_2 и ΔE_1 — соответственно конечные ширины верхнего и нижнего энергетических состояний, участвующих в переходе.

Если молекула остается в состоянии E_2 конечное время Δt_2, то, согласно принципу неопределенности,

$$\Delta t_2 \cdot \Delta E_2 = \frac{h}{2\pi}, \tag{6}$$

где h — постоянная Планка. Мы можем рассматривать Δt_2 как продолжительность спонтанного перехода из состояния E_2 во все состояния (E_k) с низшей энергией, и можно показать, что

$$\frac{1}{\Delta t_2} = \frac{8\pi^2 e^2}{mc}\sum_k \nu_{2,k}^2 f_{2,k}, \tag{7}$$

где $\nu_{2,k}$ — волновое число, а $f_{2,k}$ — сила осциллятора для перехода $2 \to k$. Подобное же равенство может быть написано для продолжительности спонтанного перехода из состояния E_1 во все более низкие энергетические состояния E_l:

$$\frac{1}{\Delta t_1} = \frac{8\pi^2 e^2}{mc}\sum_l \nu_{1,l}^2 f_{1,l}. \tag{7a}$$

Из уравнений (5)—(7а) получается общее выражение для полуширины линии

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{4\pi e^2}{mc^2}\left(\sum_k \nu_{2,k}^2 f_{2,k} + \sum_l \nu_{1,l}^2 f_{1,l}\right). \tag{8}$$

Для инфракрасных фундаментальных полос, с которыми эта статья главным образом имеет дело, низшее состояние E_1 будет основным состоянием, и оно будет единственным состоянием с более низкой энергией, чем E_2, для которого разрешен переход. При этих условиях уравнение (8) принимает вид

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{4\pi e^2}{mc^2}(\nu_{2,1}^2 f_{2,1}) \tag{9}$$

или, выраженное в единицах длины волны,

$$\Delta\lambda_{1/2} = \frac{4\pi e^2}{mc^2} f_{2,1}. \tag{10}$$

Из сравнения (4) и (10) можно видеть, что квантовомеханическое выражение содержит дополнительные множители, равные $3f_{2,1}$, и поэтому зависит от интенсивности полосы. Из (3) и (4) следует, что, согласно классической теории, инфракрасная линия при 1000 $см^{-1}$ будет иметь естественную ширину порядка 10^{-6} $см^{-1}$. Силы осцилляторов инфракрасных линий значительно меньше единицы, так что применение более точного квантовомеханического выражения еще больше уменьшит естественную ширину линии. Поэтому этот фактор чрезвычайно мал и имеет только академическое значение для проблем, о которых идет речь в этой статье. Естественные ширины нескольких интенсивных атомных эмиссионных линий были измерены в видимом диапазоне спектра, когда эффекты ударного уширения могли быть уменьшены измерением при очень низких давлениях, а допплер-эффект исключался использованием атомных пучков [9, 10].

б) Допплеровское уширение

Вторым фактором, влияющим на ширину спектральной линии, является тепловое движение молекул. Если бы все молекулы были неподвижными, а эффектом естественного уширения можно было бы пренебречь, то испускание или поглощение было бы монохроматическим на волновом числе ν_0. Из-за допплер-эффекта молекулы, приближающиеся к наблюдаемой или удаляющиеся от нее со скоростью v, будут испускать или поглощать на волновом числе

$$\nu = \nu_0\left(1 \pm \frac{v}{c}\right), \tag{11}$$

где c — скорость света. Так как скорости подчиняются максвелловскому распределению, поглощение или испускание будет происходить в интервале волновых чисел, и кривая интенсивности будет конформна кривой распределения вероятности. Относительное число молекул dn'/n' со скоростями в интервале dv задается выражением

$$\frac{dn'}{n'} = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} \exp\left[-\left(\frac{M}{2RT}\right)v^2\right] dv, \tag{12}$$

где M — молекулярный вес газа, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Полная интенсивность на волновом числе ν, как следует из (11) и (12), может быть выражена следующим образом:

$$I_\nu = \left(\frac{Mc^2}{2\pi RT\nu_0^2}\right)^{1/2} \exp\left[-\left(\frac{Mc^2}{2RT\nu_0^2}\right)(\nu - \nu_0)^2\right], \tag{13}$$

где

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_\nu\, d\nu = 1. \tag{14}$$

Из написанного выше следует, что допплер-эффект порождает линию гауссовой формы с полушириной

$$\Delta\nu_{1/2} = 2\,(\ln 2)^{1/2}\left(\frac{2RT}{Mc^2}\right)^{1/2}\nu_0. \qquad (15)$$

Для $\nu_0 = 1000$ *см*$^{-1}$ и пара с молекулярным весом 100 при 20° С для полуширины линии, уширенной по Допплеру, получается величина $1{,}2\cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$. Экспериментальные пределы точности абсолютного измерения волновых чисел в средней инфракрасной области порядка 10^{-2} *см*$^{-1}$ [11], поэтому допплеровское уширение еще слишком мало, чтобы существенно влиять на измерения. Однако разности волновых чисел порядка 10^{-3} *см*$^{-1}$ могут быть измерены, и эффекты допплеровского уширения наблюдались на инфракрасных линиях. В качестве примера можно привести измерения Бенедикта и др. для полосы хлористого водорода $1 \rightarrow 0$ при низком давлении [12]. Следовательно, допплеровское уширение имеет значение при измерении инфракрасных линий молекул в парообразном состоянии, но ощутимо не влияет на измерения широких полос, присущих системам в конденсированном состоянии.

в) Ударное уширение

Ударное уширение является основным фактором, влияющим на полуширины и контуры линий поглощения в инфракрасных спектрах двухатомных газов при нормальных условиях температуры и давления. Оно происходит в результате возмущения энергетических уровней поглощающих молекул, вызванного близким подходом молекул того же или другого сорта. Этот фактор уширения линий был рассмотрен Лоренцем [13] и позже Ван-Флеком и Вайскопфом [14]. Эти авторы занимались главным образом электронными процессами в атомах, хотя было также показано, что их выводы приложимы к контурам тонкой вращательной структуры в колебательных спектрах таких газов, как хлористый водород, цианистый водород и двуокись углерода [7, 12, 15]. Широко использовалось предположение, что полученное таким образом описание формы приложимо также и к контурам инфракрасных полос поглощения жидкостей. Выяснение справедливости или неверности этого предположения составляет в большинстве случаев основную сторону сегодняшнего интереса в оценке контуров полос для спектров конденсированной фазы.

Лоренц предположил, что атом или молекула поглощает или испускает на одной частоте в течение времени между столкновениями. Излучение резко прекращается, когда наступает столкновение, и энергия целиком превращается в кинетическую. Интервалы времени между столкновениями считаются большими по сравнению с продолжительностью столкновения.

Эффект соударения таков, что ориентация, существовавшая до соударения, пропадает. В оригинальной лоренцевой трактовке далее предполагалось, что после соударения молекулы оказываются случайно ориентированными относительно поля излучения. Позже Ван-Флек и Вайскопф предположили, что после соударения молекулы стремятся сохранить относительно поля селективную ориентацию с низкой энергией. Эти авторы видоизменили первоначальное лоренцево уравнение, приняв во внимание эту поляризацию. Это изменение привело также лоренцеву трактовку в лучшее согласие с теорией Дебая рассеяния света диполями.

Так как условия, в которых спектроскопист, работающий в инфракрасной области спектра, ищет приложение уравнению Лоренца к системам конденсированной фазы, скорее аналогичны, чем прямо сравнимы

с теми, для которых оно было первоначально получено, то наш основной интерес будет заключаться в понимании природы и происхождения членов, входящих в уравнение Лоренца, и нет необходимости обсуждать вывод уравнения в деталях. Желающих познакомиться с этим вопросом подробнее мы отсылаем к статьям Ван-Флека и Вайскопфа [14] и Маргенау и Уотсона [7], а также к оригинальной работе Лоренца [13].

В основном проблема касается взаимодействия осциллятора с естественной частотой ω_0, массой m и зарядом e с электрическим полем $E\cos\omega t$. В классическом рассмотрении получающееся при этом движение описывается дифференциальным уравнением

$$m\left(\frac{d^2x}{dt^2}+\omega_0^2x\right)=eE\cos\omega t, \tag{16}$$

решение которого может быть представлено в следующей форме:

$$x=\mathscr{C}_1\exp(i\omega t)+\mathscr{C}_2\exp(i\omega_0 t)+\mathscr{C}_3\exp(-i\omega_0 t), \tag{17}$$

где

$$\mathscr{C}_1=\frac{eE}{m(\omega_0^2-\omega^2)}, \tag{18}$$

а $\mathscr{C}_2$ и $\mathscr{C}_3$ определяются природой соударения. Пусть в некоторое время $(t-\tilde{\theta})$ молекула испытала соударение, в результате которого x и dx/dt достигнут мгновенных значений, которые определят последующее поведение осциллятора. Первоначальное положение Лоренца о том, что ориентация после соударения не поляризована, эквивалентно предположению, что x и dx/dt могут принимать все возможные значения с равной вероятностью, так что в среднем их значение равно нулю. В этих условиях $\mathscr{C}_2$ и $\mathscr{C}_3$ могут быть выражены в величинах $\mathscr{C}_1$, $t-\tilde{\theta}$, ω и ω_0, и таким образом получается более информирующее уравнение для x, усредненное по всем направлениям в пространстве.

Необходимо дальше видоизменить это уравнение, усреднив его по изменяющимся интервалам времени после последнего соударения. Это достигается умножением выражения для x на $n(t)$, где

$$n(t)=\frac{1}{v}\exp\left(-\frac{1}{v}\right)d\tilde{\theta}. \tag{19}$$

Функция $n(t)$ есть вероятность того, что молекула, испытав одно соударение, испытывает соударение снова спустя время $\tilde{\theta}$. Величина v есть среднее время между столкновениями. В результате временно́го и пространственного усреднения величины x получается $\bar{x}$. Выражение для $\bar{x}$ (которое мы не воспроизводим) является сложной алгебраической функцией, зависящей от $\mathscr{C}_1$, ω_0, $(\omega-\omega_0)$, $(\omega+\omega_0)$ и $1/v$. Эта функция имеет действительную и мнимую части, и, исходя из мнимой части, можно показать, что коэффициент поглощения α на частоте ω задается выражением

$$\alpha_\omega=\frac{2\pi n'e^2}{mc}\frac{\omega}{\omega_0}\left[\frac{1/v}{(\omega-\omega_0)^2+(1/v)^2}-\frac{1/v}{(\omega+\omega_0)^2+(1/v)^2}\right], \tag{20}$$

где n' — число молекул в системе.

Это выражение по существу является функцией, которая дает дисперсионный контур линии, но для того чтобы оно стало полезным в спектроскопии, в нем нужно заменить круговую частоту на естественную ($сек^{-1}$) или на волновое число и приспособить его к квантовомеханическим условиям. Для этого ω_0 заменяется на $2\pi\tilde{\nu}_{i,j}$, где $\tilde{\nu}_{i,j}$ является частотой ($сек^{-1}$) для перехода $i\to j$; e^2/m заменяется на $\frac{8\pi^2}{3h}\left|\mu_{i,j}\right|^2\tilde{\nu}_{i,j}$, где $\mu_{i,j}$ — матричный элемент электрического момента для перехода $i\to j$.

Отсюда мы получаем

$$\alpha_{\tilde{\nu}} = \frac{8\pi^2 (N_i - N_j)\tilde{\nu}}{3hc} |\mu_{i,j}|^2 \left[\frac{1/2\pi v}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{i,j})^2 + (1/2\pi v)^2} - \frac{1/2\pi v}{(\tilde{\nu} + \tilde{\nu}_{i,j})^2 + (1/2\pi v)^2} \right], \quad (21$$

где N_i и N_j — число молекул в соответствующих состояниях. Для инфра красных линий поглощения полуширина $\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi v$ мала по сравнени с естественной частотой, поэтому вторым членом внутри скобок уравне ния (21) можно пренебречь. Кроме того, мы обычно имеем дело с перехода ми из основного состояния в первое возбужденное колебательное состоя ние и с полосами, уширенными давлением, где не разрешается линей чатая структура. Согласно этому N_i в хорошем приближении можн заменить на число Авогадро, а $N_j \approx 0$. Написав $\tilde{\nu}_0$ вместо $\tilde{\nu}_{i,j}$, мы поэтом получаем

$$\alpha_{\tilde{\nu}} = \frac{8\pi^2 N\tilde{\nu}}{3hc} |\mu|^2 \frac{\frac{1}{2}\Delta\tilde{\nu}_{1/2}}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + \left(\frac{1}{2}\Delta\tilde{\nu}_{1/2}\right)^2} \quad (22$$

или в волновых числах

$$\alpha_\nu = \frac{8\pi^2 N\nu}{3h} |\mu|^2 \frac{\frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}\right)^2}. \quad (23$$

Так как $|\nu - \nu_0| \ll \nu_0$, мы можем написать ν_0 вместо ν в первом член правой части уравнения (23); отсюда

$$\alpha_\nu = K \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}\right)^2}, \quad (24$$

где K — константа для каждой линии или полосы, а остальное выражени правой части уравнения (24) является «функцией формы».

Модификация Ван-Флека и Вайскопфа состоит во введении дополни тельного члена ν/ν_0 в уравнения (21) и (22) и в изменении знака второг члена внутри квадратных скобок уравнения (21) с минуса на плюс. В сред ней инфракрасной области в условиях, обычно встречаемых в инфракрас ной спектрофотометрии, $\nu/\nu_0 \approx 1$, и эти изменения незначительны. Они ста новятся важными в микроволновом диапазоне, и в пределе, когда $\nu_0 \to 0$ добавление члена ν/ν_0 приводит уравнение (22) к выражению Дебая для рассеяния радиации вращающимися диполями, тогда как первона чальное лоренцево уравнение сводится к нулю.

г) Общие заключения относительно истинной формы полосы

Как можно было видеть, из трех факторов, дающих вклад в форму линии, как радиационное затухание, так и ударное уширение порождают контуры одной и той же формы. Математически они являются функциями Коши (дисперсионные функции):

$$y_{(c)} = \frac{a}{b^2 + x^2}; \quad (25$$

$2b$ — полуширина полосы, a/b^2 — интенсивность в максимуме; при этом x отсчитывается от центра полосы (рис. 1). Допплеровское уширение имее

гауссову форму

$$y_{(g)} = a' \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right), \tag{26}$$

где a' — интенсивность в максимуме, а полуширина полосы $2\sigma(\ln 2)^{1/2}$ (см. рис. 1). Выраженная в величинах a и b уравнения (25) функция Гаусса имеет вид

$$y_{(g)} = \frac{a}{b^2} \exp\left[-\frac{x^2(\ln 2)}{b^2}\right]. \tag{27}$$

Нормированные к единице по интенсивности в максимуме, уравнения (25) и (27) принимают вид

$$y_{(c)} = \frac{b^2}{b^2 + x^2}, \tag{28}$$

$$y_{(g)} = \exp\left[-\frac{x^2(\ln 2)}{b^2}\right], \tag{29}$$

а нормированные к единице по площади

$$y_{(c)} = \frac{1}{\pi}\frac{b}{b^2 + x^2} \tag{30}$$

с интенсивностью в максимуме $-1/\pi b$ и

$$y_{(g)} = \frac{1}{\pi^{1/2}\sigma}\exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right) = \frac{(\ln 2)^{1/2}}{\pi^{1/2} b}\exp\left[-\frac{x^2(\ln 2)}{b^2}\right] \tag{31}$$

с интенсивностью в максимуме $(\ln 2)^{1/2}/\pi^{1/2}b$. При нормировании к единице по интенсивности в максимуме и по площади получаются решения

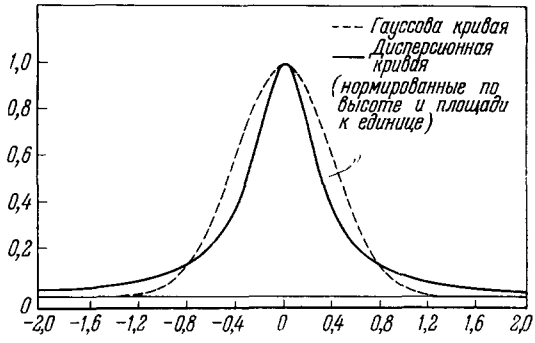

Рис. 1. Сравнение контуров гауссовой и дисперсионной формы с одной и той же интенсивностью в максимуме и полной площадью.

$$y_{(c)} = \frac{1}{\pi^2}\frac{1}{(1/\pi^2) + x^2} \tag{32}$$

с полушириной $1/\pi = 0{,}318$ и

$$y_{(g)} = \exp(-\pi x^2) \tag{33}$$

с полушириной $(\ln 2/\pi)^{1/2} = 0{,}471$.

Эти различные формы функций распределения Коши и Гаусса могут встречаться при анализе контуров полос.

Для широких полос в инфракрасных спектрах систем жидкой фазы можно сделать вывод, что если контур полосы определяется преимущественно процессами соударения, в которых время соударения мало по сравнению со временем между соударениями, будет наблюдаться контур полосы, приближающийся к дисперсионной форме. Для ударно уширенной инфракрасной линии в спектре газовой фазы Уайт [16] получил выражение

$$\Delta\nu_{1/2} = 4N\varrho^2 D\left(\frac{RT}{\pi M^3}\right)^{1/2}, \tag{34}$$

где ϱ — диаметр столкновения газовой молекулы, D — плотность, M — молекулярный вес и N — число Авогадро. Рамзай [3] отметил, что если в выражение (34) вставить величины ϱ и D, соответствующие системам жидкой фазы, то получается полуширина полосы порядка 10 *см*$^{-1}$. Эта вели-

чина сравнима с наблюдаемыми экспериментально. Полоса при 812,7 $см^{-1}$ в спектре раствора перилена в сероуглероде (рис. 2) является хорошим примером близкого приближения полосы поглощения в жидкой фазе к дисперсионному контуру. Этот спектр обсуждается дальше. В предыдущем обсуждении предполагалось, что все поглощающие молекулы идентичны. В действительности часто приходится иметь дело с системами жидкой фазы, в которых присутствуют несколько различных видов поглощающих молекул. Если колебательные частоты, связанные с различными видами молекул, отличаются достаточно сильно, в спектре будут разрешаться отдельные полосы для каждого вида, но если разности в частотах малы, то получается одна асимметричная уширенная полоса. Суперпозиция ряда кривых распределения, полученных описанным выше способом, будет иметь тенденцию ввести гауссову составляющую в огибающую этой сложной полосы [17, 18].

Уширение полос такого рода может быть вызвано многими причинами, из которых мы отметим только несколько. Присутствие смеси изотопов порождает близколежащие полосы; это должно в особенности проявляться для смесей, содержащих хлор и бром, где имеются два изотопа, каждый из которых присутствует в сравнимых пропорциях. Некоторые полосы в спектрах хлороформа и бромоформа весьма широки. Гауссов характер их контуров обсуждался в литературе [19].

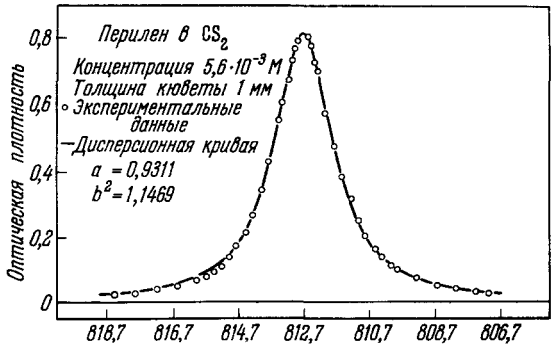

Рис. 2. Сравнение экспериментально наблюдаемого контура полосы 812,7 $см^{-1}$ в спектре раствора перилена в сероуглероде с дисперсионной кривой, имеющей $a = 0,931$ и $b^2 = 1,147$.

Уширение полосы также может иметь место в том случае, когда сложная многоатомная молекула может существовать в различных структурных формах. Если центры структурной изомерии непосредственно включаются в нормальное колебание, ответственное за поглощение, то, вероятно, будут разрешены две отдельные полосы; известно много примеров такого рода. Однако если центры структурной изомерии значительно удалены от атомов, существенно участвующих в нормальном колебании, возмущающее влияние наличия стерического изменения на частоту полосы может быть очень мало; в этом случае оно будет только приводить к уширению полосы. Пока еще не продемонстрированы примеры эффекта такого рода, но их можно искать в полосах, связанных со скелетными колебаниями кольца циклических молекул, имеющих длинные гибкие боковые цепи, где структурные изменения в боковой цепи могли бы вызвать небольшие возмущения в частоте колебания кольца. Этот вид уширения полос обычно будет отличным от уширения, связанного с изотопическими эффектами, своей значительно большей температурной чувствительностью. Гауссов характер контура должен уменьшаться, когда температура падает и сокращается число термодинамически менее устойчивых конформаций.

Оба описанных выше механизма приводят к наличию относительно малого числа дискретных перекрывающихся систем полос. Однако взаимодействие растворимое вещество — растворитель может породить намного более сложные условия равновесия: от простых димерных ассоциаций

(как в некоторых видах водородной связи) до слабо связанных квазиориентированных комплексов, которые отличаются от мгновенных комплексов, возникающих при соударении, только тем, что их времена жизни заметны в сравнении с колебательной частотой. Можно было бы ожидать, что связанные с такими системами полосы будут иметь более выраженную гауссову форму, так как число элементов, участвующих в формировании полосы, будет очень велико. «Горячие полосы», получающиеся при возбуждении колебательного уровня, находящегося выше основного, могут также искажать форму полосы, особенно для полос в районе небольших волновых чисел.

Проведенные рассмотрения приводят нас к ожиданию того, что для многих полос поглощения жидкой фазы могут работать вместе дисперсионный и гауссов механизмы уширения полосы, так что результирующий контур будет промежуточным между этими двумя и крайними. Анализ контура полосы как функции температуры и концентрации мог бы дать информацию о молекулярной структуре в жидкой фазе. Позже в этом обзоре будут рассмотрены количественные методы анализа контуров полос по их гауссовой и дисперсионной компонентам. Однако, прежде чем делать это, необходимо сначала обсудить экспериментальные факторы, которые влияют на экспериментально наблюдаемую форму полосы, так как любой анализ контура полосы в величинах, характеризующих молекулярную структуру, может иметь смысл только после того, как устранены аппаратурные искажения.

III. АППАРАТУРНЫЕ ФАКТОРЫ, ИСКАЖАЮЩИЕ ИСТИННУЮ ФОРМУ ПОЛОСЫ

а) Аппаратная функция

Общее выражение, которое учитывает все вызванные аппаратурой искажения истинной формы полосы, может быть названо аппаратной функцией. Хотя эта величина не может быть точно оценена экспериментально, она может быть описана в общих математических выражениях. Такое описание вместе с кратким изложением алгебры сверток, которые являются основным математическим инструментом в этой проблеме, дано Раутианом [20].

Если $I(\nu_i)$ обозначает истинную интенсивность полосы при волновом числе ν_i, а $T(\nu_i)$— кажущуюся интенсивность, когда спектрофотометр настроен на волновое число ν_i, то связь между этими двумя величинами может быть выражена как

$$T(\nu_i) = K(\nu_i)\, I(\nu_i), \tag{35}$$

где $K(\nu_i)$ является некоторой функцией ν_i, включающей также параметры прибора. Временно $K(\nu_i)$ будет принята в качестве определения аппаратной функции, но это определение в дальнейшем будет расширено с тем, чтобы учесть, что на измеряемую интенсивность при ν_i влияет также радиация, пропущенная на соседних частотах. Аппаратная функция включает в себя все искажающие факторы, заключающиеся в измерении, но удобно иметь дело отдельно с оптическим искажением и искажением, вызываемым регистрирующей системой. Последнее в свою очередь может быть подразделено на часть, включающую систематические ошибки (главным образом связанные с постоянной времени усилителя), и часть, включающую случайную ошибку, связанную с отношением сигнала к шуму. Сначала будут рассмотрены оптические факторы.

б) Оптическое искажение контура линии

Когда спектрофотометр настроен на волновое число ν_i, в действитель ности пропускается конечный интервал волновых чисел. Эта прошедша полоса волновых чисел будет иметь характерное распределение интенси ности, хотя все излучение будет зарегистрировано как пропущенное в выбранном волновом числе. Распределение энергии, выходящей из выхо ной щели монохроматора, будет зависеть от нескольких факторов. Наиб лее важными из них являются: а) дифракционная картина на выходной щ ли, б) конечные ширины входной и выходной щелей и в) аберрации зе кал и линз и деюстировка зеркал, линз и щелей. Прежде чем обратитьс к сложным случаям, которые имеют место, когда эти факторы действую одновременно, мы рассмотри крайние случаи, когда дей ствуют только а) или б).

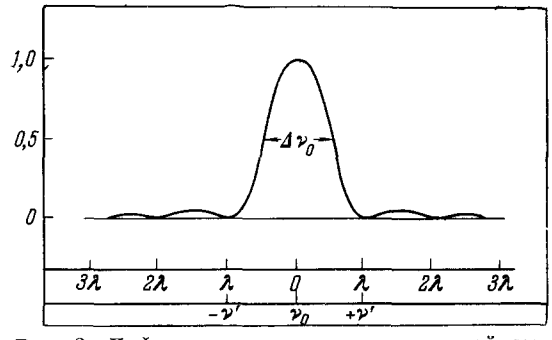

Рис. 3. Дифракционная картина от узкой прямоугольной щели при некогерентном монохроматическом освещении.

1. Дифракция н щелях *). Если геометр ческие ширины щелей мал по сравнению с длиной во ны, а зеркала и линзы св бодны от аберраций, распр деление энергии в вышедше луче будет определяться д фракцией на щели. Обычно учебниках при рассмотрени дифракции на прямоугольн щели имеют дело с неког рентным монохроматиче ким освещением. В этом случае можно показать, что если радиацию сф кусировать, в фокальной плоскости получится дифракционная картин приведенная на рис. 3. Так как боковые максимумы слабы по сравнени с центральным максимумом **), ими можно пренебречь и рассматрива только контур центральной полосы.

Дифракционная картина, показанная на рис. 3, получена в пре положении, что щель эквивалентна самосветящемуся линейчатому исто нику. Эффект использования реальной щели с конечной шириной поряд длины волны рассмотрен Ван-Ситтертом [22]. Если освещение некогерентн интенсивность центрального максимума максимальна, когда $w = F/$ где w — геометрическая ширина щели, F — фокусное расстояние, а B апертура коллиматора. Для когерентного освещения максимум интенси ности наблюдается для $w = 2F/B$. В любом реальном монохроматоре о тимальная ширина щели, соответствующая наиболее благоприятной ко бинации разрешающей силы и интенсивности света, будет лежать меж этими двумя крайними значениями, так как освещение не бывает ни по ностью некогерентным, ни полностью когерентным; подобным образ будет меняться и контур полосы. Обычно освещение можно рассматрива как некогерентное, но если в качестве источника используется мазер, имеет место существенная когерентность.

---

*) Здесь явное недоразумение. В этом разделе все изложение относится к ап ратной функции, определяемой дифракцией на апертурной диафрагме (обычно приз решетка); см., например, [20]. (*Прим. перев.*)

**) Для дифракции на одной щели отношение пиковой интенсивности n-го мак мума к пиковой интенсивности центрального составляет $(2/3\pi)^n$, что соответствует п близительно 4,5% для первого бокового максимума и 1% для второго [21].

Давайте сначала рассмотрим идеализированную систему, использующую линейчатый источник. Если выражать в делениях шкалы, то абсцисса на рис. 3 может быть заменена указанной шкалой волновых чисел монохроматора. Если производится сканирование в районе центральной дифракционной полосы, то, как ясно из рис. 3, излучение заметной интенсивности начнет регистрироваться, когда монохроматор устанавливается на деление шкалы $-\nu'$; интенсивность будет возрастать до максимума при ν_0 и уменьшаться до незначительных величин, когда на шкале $+\nu'$. Тогда полуширина центральной дифракционной полосы $\Delta\nu_D$ может быть выражена в $см^{-1}$ по шкале волновых чисел.

Обычно в абсорбционной спектрофотометрии мы имеем дело с ситуацией, связанной, но в значительной мере отличной от описанной выше. Щель освещается источником с непрерывным спектром и записывается полная интенсивность при установке фиксированного волнового числа. Можно легко видеть, что внутри небольшого интервала волновых чисел источник непрерывного спектра постоянной интенсивности даст бесконечный набор идентичных дифракционных картин, каждая из которых подобна показанной на рис. 3 и которые смещены друг относительно друга. Когда на шкале прибора установлено деление ν_i, будет пропускаться радиация всех волновых чисел от $\nu_i - \nu'$ до $\nu_i + \nu'$ с интенсивностью, которая приблизительно обратно пропорциональна смещению $|\nu' - \nu_i|$. Вклад излучения с волновым числом ν в измеренную интенсивность на ν_i является функцией $|\nu - \nu_i|$, которую мы обозначим $s(\nu - \nu_i)$ и назовем а п п а р а т н о й ф у н к ц и е й м о н о х р о м а т о р а.

Можно показать, что когда щель эквивалентна бесконечно узкому самосветящемуся некогерентному источнику,

$$s(\nu - \nu_i) = a' \frac{\sin^2[\pi(\nu - \nu_i)/\Delta\nu_i]}{\pi^2(\nu - \nu_i)^2/\Delta\nu_i^2}, \tag{36}$$

где a' — интенсивность на ν_i, а $\Delta\nu_i$ задается для спектрометра с решеткой величиной $\nu_i d/n$, в которой n — дифракционный порядок, а d — постоянная решетки. Для призменного прибора $\Delta\nu_i$ задается выражением $[p\nu_i(dn/d\nu)]^{-1}$, где p — длина базы призмы, а n — показатель преломления. Для конечных щелей такого же порядка величины, как длина волны, это соотношение может быть видоизменено в согласии с анализом Ван-Ситтерта [22].

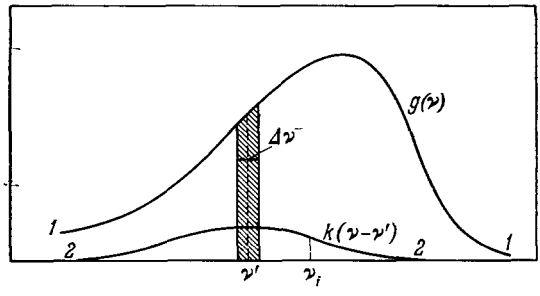

Рис. 4. Свертка истинной полосы (кривая *1*) с аппаратной функцией (кривая *2*) (по Раутиану [20]).

2. Д а л ь н е й ш е е р а с с м о т р е н и е а п п а р а т н о й ф у н к ц и и. В уравнении (35) аппаратная функция определена только в величинах ν_i. Однако уравнение (36), которое выражает вклад дифракции на щели в аппаратную функцию, включает частоты, отличные от ν_i, и прежде чем рассматривать дальнейшие изменения, вносимые использованием широких щелей, необходимо расширить определение аппаратной функции.

На рис. 4 контур истинной полосы поглощения (кривая *1*) представлен функцией $g(\nu)$. Рассмотрим спектральный элемент с центром на ν' по шкале абсцисс. Очевидно, что радиация, пропускаемая на этом волновом числе, будет в какой-то мере давать вклад в измеряемое пропускание

в интервале других волновых чисел, определяемый аппаратной функцией, которую теперь мы запишем как k, $(\nu - \nu_i)$. Вклад интенсивности с волновым числом ν' будет также пропорционален полной энергии, пропущенной на ν', и ширине полосы $\Delta\nu'$. Следовательно, мы можем написать

$$I_{\nu_i}^{\nu'} = g(\nu')\, k(\nu' - \nu_i)\, \Delta\nu', \tag{37}$$

где $I_{\nu_i}^{\nu'}$ — вклад излучения с волновым числом ν' в кажущееся поглощение на ν_i.

Так как радиация всех волновых чисел, для которых $k(\nu - \nu_i)$ конечна, будет подобным образом давать вклад в наблюдаемую интенсивность на ν_i, кажущийся контур полосы поглощения $f(\nu_i)$ будет задаваться функцией вида

$$f(\nu_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu)\, k(\nu - \nu_i)\, d\nu. \tag{38}$$

Функции такого рода известны как свертки. Они часто употребляются в других областях теоретической физики [20].

3. Влияние конечной ширины щели. Из-за низкой собственной яркости инфракрасных источников и сравнительно малой эффективности инфракрасных приемников излучения на практике редко приходится работать на инфракрасном спектрофотометре в условиях, когда аппаратная функция монохроматора определяется только дифракцией. Когда щели раскрываются для пропускания большей энергии, относительное влияние дифракционного члена уменьшается. Сначала дифракционные, а затем и аберрационные эффекты теряют свое значение, и аппаратная функция монохроматора определяется только геометрическими свойствами изображения щели. Рассмотрим изображение прямоугольной входной щели в плоскости выходной щели, если монохроматор настроен на волновое число ν_i и освещен монохроматической радиацией с тем же волновым числом ν_i. Ширина этого изображения будет определяться геометрической шириной входной щели и увеличением оптической системы. Если это изображение сканируется узкой выходной щелью, то в отсутствие дифракции будет наблюдаться прямоугольная полоса, простирающаяся от $\nu_i - \frac{1}{2}\Delta\nu_s$ до $\nu_i + \frac{1}{2}\Delta\nu_s$ с шириной $\Delta\nu_s$, измеренной в волновых числах шкалы монохроматора (рис. 5, *а*). Если монохроматическое изображение s_1 (измеренное в $см^{-1}$) сканируется выходной щелью ширины s_2, форма полосы пропущенной радиации будет зависеть от относительных величин s_1 и s_2. Если $s_1 = s_2$, аппаратная функция будет треугольной с полушириной $\Delta\nu_s$, простирающейся от $\nu_i - \Delta\nu_s$ до $\nu_i + \Delta\nu_s$, как показано на рис. 5, *б*. Если $s_1 \neq s_2$, контур будет трапецеидальный. Это показано на рис. 5, *в* для случая, когда $s_2 > s_1$. Если $s_1 > s_2$, геометрическая форма на рис. 5, *в* останется без изменения, а s_1 и s_2 поменяются местами.

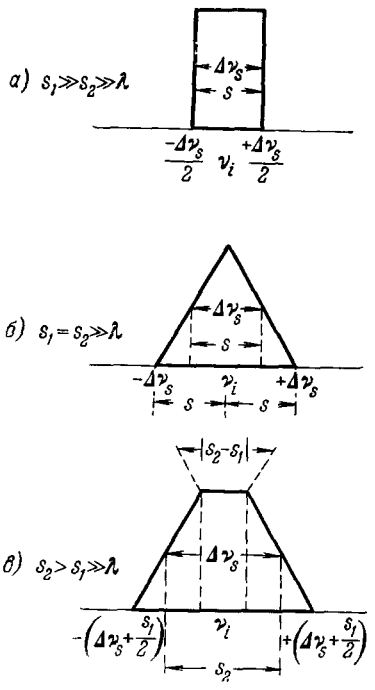

Рис. 5. Характерные виды аппаратной функции щели.

Если входная щель равномерно освещается радиацией с непрерывным спектром, то, как и в рассмотренном выше дифракционном случае, аппаратная функция, описывающая распределение по частотам энергии, пропущенной монохроматором при фиксированной установке, будет иметь такую же треугольную или трапецеидальную форму. Для случая трапеции она может быть выражена как

$$s(\nu-\nu_i)=\frac{1}{s_1 s_2}\left[\frac{s_1+s_2}{2}-(|\nu-\nu_i|)\right]. \tag{39}$$

Аппаратная функция будет обращаться в нуль вне интервала

$$\nu_i-\frac{1}{2}(s_1+s_2)\leqslant|\nu-\nu_i|\leqslant\nu_i+\frac{1}{2}(s_1+s_2),$$

и если $s_1>s_2$, она имеет постоянное значение $1/s_1$, соответствующее плато трапеции, когда

$$\nu_i-\frac{1}{2}(s_1-s_2)\leqslant|\nu-\nu_i|\leqslant\nu_i+\frac{1}{2}(s_1-s_2).$$

Если $s_1=s_2$, уравнение (39) приводится к случаю треугольника. При этом интенсивность равна нулю вне интервала

$$\nu_i-s\leqslant|\nu-\nu_i|\leqslant\nu_i+s,$$

тогда как внутри этого интервала она принимает значения $s^{-1}[1-(|\nu-\nu_i|)s^{-1}]$. Эти выражения для аппаратной функции предполагают, что площадь нормирована к единице, а именно

$$\int_{-\infty}^{+\infty} s(\nu-\nu_i)\,d\nu=1. \tag{40}$$

На практике обычно нельзя пренебрегать ни аппаратной функцией дифракции, ни аппаратной функцией, связанной с конечной шириной щели, и необходимо иметь дело с некоторой подходящей комбинацией их. Характерные случаи для приборов с решеткой и призмой будут рассмотрены ниже.

4. Влияние аберраций и деюстировки оптики. Аналитические выражения для эффектов несоответствия кривизны щелей, сферической аберрации зеркал и наличия неидеальных поверхностей у призмы обсуждались Бродерсеном [23]. Пока на практике не принимают во внимание эти факторы индивидуально. Обычно предполагают, что полный эффект эквивалентен кажущемуся небольшому увеличению геометрических ширин щелей. Так как аберрационные и другие механические ошибки не зависят от частоты [23], они уменьшают максимальную разрешающую силу на постоянную величину, если они измеряются в длинах волн, и поэтому они становятся пропорционально более важными, когда длина волны становится короче. Несоответствие щелей будет, повидимому, главной ошибкой деюстировки, влияющей на аппаратную функцию. Когда входная и выходная щели одинаковы, несоответствие щелей будет округлять углы в вершине и основании треугольной аппаратной функции щели и она по форме будет ближе к гауссовой. Для призменного прибора средней дисперсии Петраш и Раутиан [24] предложили гауссову аппаратную функцию вида

$$s(\nu-\nu_i)=\frac{2}{w_S+k}\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{4(\ln 2)}{(w_S+k)^2}\nu^2\right], \tag{41}$$

где w_S — геометрическая ширина щелей (щели полагаются равными), а k — постоянный член, который не зависит от w_S, но слабо зависит от ν. При более детальном анализе должно быть сделано различие между

аберрационными эффектами, связанными с неидеальностью оптических поверхностей зеркал и оптической выверкой системы, с одной стороны, и эффектами, связанными с получением изображения и несоответствием кривизны щелей, с другой. Первые действительно не зависят от частоты, тогда как вторые зависят.

5. Экспериментальное измерение аппаратной функции монохроматора. Как следует из уравнения (38), для того чтобы исправить наблюдаемую интенсивность на искажение, вносимое щелью, необходимо решить интегральное уравнение, и это может быть сделано отдельно для каждой точки на кривой. В дальнейшем проблема усложняется тем фактом, что в выражении для аппаратной функции содержатся три переменных члена и нет простого метода учесть их взаимное влияние. Теоретически аппаратная функция может быть сформулирована только в общем виде.

В принципе возможно получить аппаратную функцию монохроматора экспериментально при сканировании линии, достаточно узкой по сравнению с шириной аппаратной функции. Наблюдаемый контур такого псевдомонохроматического источника будет приблизительно соответствовать аппаратной функции монохроматора. Эту технику можно удобно применять в ультрафиолетовой спектрофотометрии и спектрофотометрии комбинационного рассеяния света систем конденсированной фазы, когда атомные источники дают подходящие узкие линии, хорошо распределенные по спектру. В средней инфракрасной области возможное использование атомных эмиссионных линий для этой цели полностью не исследовано. Имеются потенциально пригодные для употребления линии ртути 2753,8 и 2533,9 $см^{-1}$ [25], а недавно Хамфрис [26] опубликовал несколько вычисленных линий в спектре аргона, простирающемся до 900 $см^{-1}$. Необходима дальнейшая работа для того, чтобы определить, могут ли некоторые из этих линий быть возбуждены с интенсивностью, достаточной, чтобы сделать их полезными для измерения аппаратных функций монохроматоров, и имеют ли они подходящие для этой цели контуры. Чрезвычайно малые ширины линий, испускаемых мазерами, дают основание предполагать, что инфракрасные мазерные источники могли бы быть также использованы для этой цели. Оба вышеприведенных предложения зависят от дальнейших развитий в технике эксперимента. Может быть окажется возможным использовать для этой цели уже известные линии тонкой вращательной структуры в некоторых газовых спектрах. В спектре цианистого водорода между 3360 и 3260 $см^{-1}$ и в спектре окиси углерода между 2200 и 2100 $см^{-1}$ имеются узкие линии, которые могут быть использованы для спектрометров среднего разрешения с решеткой, хотя расстояния между соседними линиями составляют соответственно только 2,5 и 3,5 $см^{-1}$. Использовалась также полоса 908,2 $см^{-1}$ в спектре аммиака, но на это имеются теоретические возражения, так как она состоит из трех неразрешенных компонент. Линия 971,9 $см^{-1}$ была бы теоретически более приемлема, так как она является истинным синглетом с только одной разрешенной K-компонентой [27]. Имеются также изолированные полосы в спектрах некоторых твердых растворов с полуширинами порядка 1 $см^{-1}$, которые по-видимому, достаточно узки, чтобы быть использованными для измерения аппаратных функций монохроматора небольших призменных спектрометров [28, 29]. Дмитриевский и Никитины [30] для измерения аппаратной функции монохроматора призменного инфракрасного спектрометра использовали линию ртути 9859 $см^{-1}$, но, очевидно, что предпочтительно определять аппаратную функцию в области частот, близкой к рабочей.

Полосы основного тона HBr и DBr являются привлекательными сериями линий между 2750 и 1725 $см^{-1}$ с расстояниями между линиями

в 11 и 8 $см^{-1}$ соответственно [25]. К несчастью, каждая из них представляет собой изотопический дублет. Для измерения аппаратных функций монохроматора было бы необходимо использовать моноизотопные вещества, содержащие только ^{79}Br или ^{81}Br. Технически это осуществимо, но дорого.

6. Вычисление номинальной спектральной ширины щели для спектрометра с дифракционной решеткой. Так как и теоретические и экспериментальные трудности осложняют оценку аппаратной функции монохроматора, обычно используются приближенные методы вычисления спектральной полуширины аппаратной функции, и полученное значение принимается за меру разрешения спектрометра. Резонно предположить, что если два спектрометра могут быть настроены таким образом, что аппаратные функции их монохроматоров будут иметь одинаковые полуширины, некоторое различие в контуре аппаратной функции не будет значительно нарушать наблюдаемую форму полосы, и обмен данными между этими спектрофотометрами будет облегчен.

Полная полуширина аппаратной функции монохроматора (измеренная в $см^{-1}$) будет некоторой комбинацией трех компонент, в которые дают вклад аппаратная функция щелей (s_S), дифракционная аппаратная функция (s_D) и эффект аберраций (s_A) *):

$$s = f\,(s_S s_D s_A). \tag{42}$$

Является общепризнанным, что простое арифметическое сложение трех этих составляющих будет давать неправдоподобно большое значение для s. Предлагается несколько эмпирических уравнений для рассмотрения этой проблемы. В опубликованной литературе наибольшее внимание уделялось вычислению номинальных спектральных ширин щелей для призменных спектрометров, но мы прежде всего будем иметь дело со спектрометрами с решеткой. Нижеследующий метод, который использовался в нашей лаборатории для вычисления номинальной спектральной ширины щели спектрометра фирмы «Перкин — Эльмер», модель 112G, предложен Сиглером [31].

Первый член (s_S) может быть вычислен из геометрической оптики. Он задается выражением

$$s_S = \frac{\nu^2 d \cos\theta}{NnF}\, w_S, \tag{43}$$

где N — число отражений от решетки, n — порядок спектра, F — фокусное расстояние спектрометра, d — постоянная решетки, θ — угол дифракции и w_S — геометрическая ширина щели (обе щели полагаются равными). Считается, что вклад s_S в s не зависит от s_D и s_A, но последние зависят друг от друга. Выше отмечалось, что влияние аберрации на дифракционный член будет возрастать при более высоких частотах. И аберрация и дифракция приводят к эффективному увеличению геометрической ширины щели; при этом предполагается квадратичная зависимость. Эффективная геометрическая ширина щели ($w_{эфф}$) может быть поэтому определена как

$$w_{эфф} = w_S + (w_D^2 + w_A^2)^{1/2}, \tag{44}$$

где w_D и w_A — эффективные геометрические ширины щели, обусловленные дифракционным и аберрационным членами. Подстановкой $w_{эфф}$ вместо

*) В дальнейшем, за исключением особо указанных случаев, будет предполагаться, что «аберрация» включает в себя «деюстировку».

w_S в уравнение (43) получается выражение для номинальной спектральной ширины щели в спектрометре с решеткой

$$s = \frac{\nu^2 d \cos\theta}{NnF} w_{эфф}. \tag{45}$$

Прежде чем уравнение (45) применять на практике, необходимо выразить w_D, w_A и $\cos\theta$ через более легко измеримые величины. Эффективная геометрическая ширина щели, обусловленная дифракционным членом (w_D), равна F/B, где B — апертура спектрофотометра, и $\sin\theta = n/2\nu d$. Малочисленность источников узких инфракрасных линий создает трудность

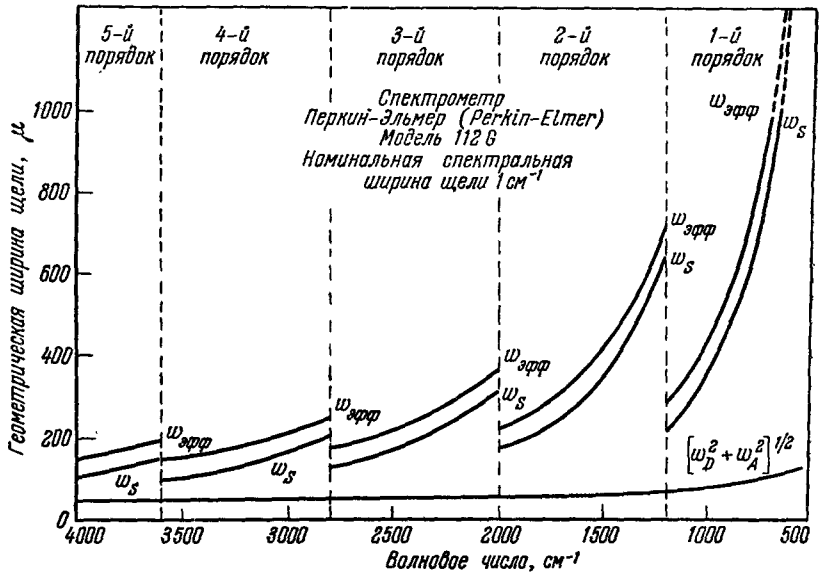

Рис. 6. Оцененные вклады геометрической ширины щели (w_S), эффективной дифракционной ширины щели (w_D) и эффективной аберрационной ширины щели (w_A) в эффективную геометрическую ширину щели ($w_{эфф}$) для типичного инфракрасного спектрофотометра с решеткой средних размеров.

в оценке w_A. В нашей лаборатории для w_A принималось произвольное значение 40 μ. Петраш и Раутиан для аналогичного члена в вычислении аппаратной функции монохроматора призменного спектрометра (уравнение (41)) использовали значения между 10 μ при 2000 $см^{-1}$ и 40 μ при 666 $см^{-1}$, и это значение в интервале 10 — 50 μ оказалось приемлемым [24]. Сделав такие подстановки в уравнение (45), мы получаем

$$s = \frac{\nu^2 d}{NnF}\left[1 - \left(\frac{n}{2\nu d}\right)^2\right]^{1/2}\left\{w_S + \left[\left(\frac{F}{B}\right)^2 + w_A^2\right]^{1/2}\right\}. \tag{46}$$

Величины $w_{эфф}$, w_S и $(w_D^2 + w_A^2)^{1/2}$, вычисленные для спектрометра «Перкин — Эльмер-112 G», с применением двойного прохождения решетки 750 *штр/см* при номинальной спектральной ширине щели 1 $см^{-1}$, приведены на рис. 6. Они показывают относительный вклад каждой составляющей при нормальных условиях работы для спектрометра с решеткой средних размеров.

7. Вычисление номинальной спектральной ширины щели для призменного спектрометра. Вычисление ширины щели для призменного прибора может быть проведено по способу, аналогичному описанному выше для спектрометра с решеткой. Рассмотрение, данное ниже, отличается от него в некоторых отношениях, главным образом в отношении объединения аберрационного члена, и основано на методе, предложенном Вильямсом [32], который допустил, что

$$s = s_S + F(s_S)\, s_D, \tag{47}$$

где $F(s_S)$ — функция s_S.

Для одного прохождения призмы в минимуме отклонения мы можем написать

$$\Delta\lambda = \frac{d\lambda}{d\theta}\,\frac{w_1 + w_2}{2}\,\frac{1}{F}, \tag{48}$$

где $\Delta\lambda$ — спектральная полуширина щели в длинах волн, $d\lambda/d\theta$ — дисперсия призмы, w_1 и w_2 — геометрические ширины входной и выходной щелей, а F — фокусное расстояние. Можно показать, что угловая дисперсия призмы равна

$$\frac{dn}{d\theta} = \frac{[1 - n^2 \sin^2(\alpha/2)]^{1/2}}{2\sin(\alpha/2)}, \tag{49}$$

где α — угол при вершине призмы [21], n — показатель преломления материала призмы. Вспоминая, что:

а) $\dfrac{d\lambda}{d\theta} = \dfrac{d\lambda}{dn}\,\dfrac{dn}{d\theta}$,

б) $\Delta\nu = \nu^2\Delta\lambda$ и

в) в схеме Литтрова луч проходит призму дважды, мы получаем из комбинации уравнений (48) и (49)

$$s_S = \nu^2\,\frac{[1 - n^2\sin^2(\alpha/2)]^{1/2}}{8\sin(\alpha/2)\cdot dn/d\lambda}\,\frac{w_1 + w_2}{F}. \tag{50}$$

Это выражение предложено Вильямсом для члена в уравнении (47), обусловленного конечной шириной щели. Дифракционный член задается выражением

$$s_D = \frac{\nu}{2p\,(dn/d\lambda)}, \tag{51}$$

где p — длина базы призмы.

Функция пропорциональности $F(s_S)$ не определялась Вильямсом, но полагалась уменьшающейся от 0,9 до 0,5, когда s_S возрастает от нуля до s_D. Позже [33] Вильямс видоизменил выражение для s_S подстановкой w вместо $(w_1 + w_2)/2$, где w — ширина более широкой из двух щелей; дополнительный аберрационный член был введен Джонсом и Сандорфи [34]. Принимая во внимание эти изменения, написав $\nu^2(dn/d\nu)$ вместо $dn/d\lambda$ и вводя число полных прохождений оптической системы N, мы получаем окончательное выражение

$$s = \frac{[1 - n^2\sin^2(\alpha/2)]^{1/2}}{4N\sin(\alpha/2)\,(dn/d\nu)}\,\frac{w}{F} + F(s_S)\,\frac{1}{2Np\nu\,(dn/d\nu)} + s_A. \tag{52}$$

Влияние отступления от условий минимума отклонения рассмотрено фон Кейслером [35] *). Обычно на практике выбирают произвольное постоянное

*) Между формулами фон Кейслера и Вильямса имеется отличие на множитель 2. Оно обусловлено тем фактом, что фон Кейслер рассматривает одно прохождение призмы вместо присущего оптической системе Литтрова двойного прохождения. Формула фон Кейслера прямо приложима к призме в схеме Уодсворта, а не Литтрова.

значение для $F(s_S)$ и не рассматривают аберрационный член. Общество Кобленца, в своих инструкциях по публикации аналитических таблиц

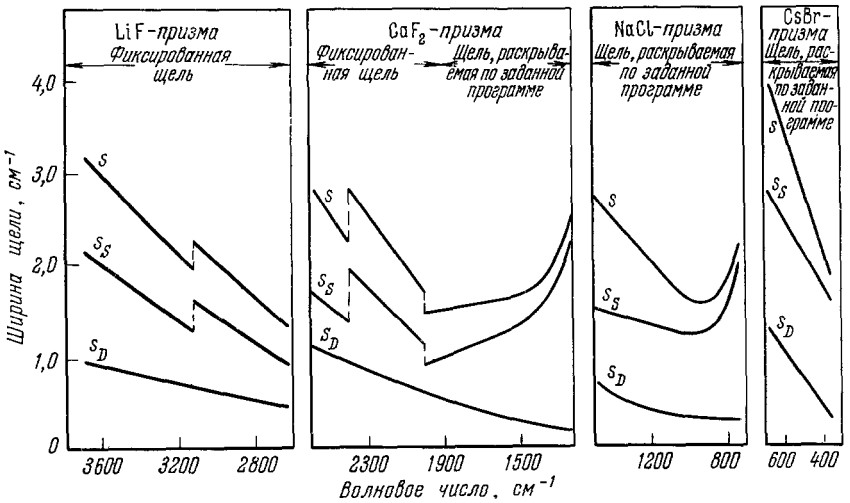

Рис. 7. Сравнение вкладов конечной ширины щели (s_S) и дифракционного члена (s_D) в вычисленную спектральную ширину щели (s) для обычного инфракрасного призменного спектрофотометра.

для количественной инфракрасной спектрофотометрии [36], рекомендует различные значения для $F(s_S)$ в интервале от 0,5 до 1,5 для различных типов коммерческих приборов. Рассел и Томпсон [37] использовали $F(s_S) = 0{,}85$, тогда как Джонс и Сандорфи [34] принимают $F(s_S) = 1$, утверждая, что небольшое завышение $F(s_S)$ будет компенсировать пренебрежение величиной s_A.

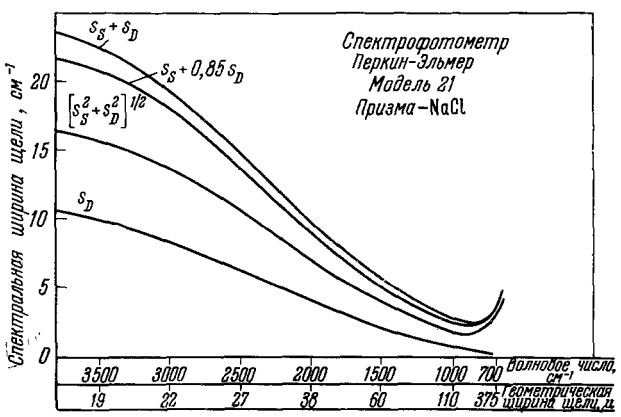

Рис. 8. Влияние различных методов комбинирования спектральной ширины щели и дифракционного члена для оценки номинальной спектральной ширины щели в инфракрасном призменном спектрофотометре.

Графики для s_S и s_D для некоторых приборов опубликованы в фабричных руководствах по эксплуатации этих приборов. Относительные величины s, s_S и s_D для спектрометра «Перкин — Эльмер», модель 112 G, при нормальных условиях работы в нашей лаборатории [38], показаны на рис. 7. На рис. 8 показано отличие, полученное при допущении, что $F(s_S) = 0{,}85$ вместо единицы для спектрофотометра «Перкин — Эльмер», модель 21, с призмой из хлористого натрия. Приводится также соответствующая кривая для случая

$$s = (s_S^2 + s_D^2)^{1/2}, \tag{53}$$

использованного Бродерсеном [23] и Пейсахсоном [39].

Введение аберрационного члена s_A в качестве постоянного вклада в s не вполне удовлетворительно, поскольку он становится относительно более существенным при уменьшении геометрической ширины щели. Возможно, более правдоподобно вводить аберрационный член в функцию $F(s_S)$ или комбинировать его с дисперсионным членом путем квадратичного сложения. В настоящее время в связи с отсутствием единого подхода к вычислению спектральной ширины щели любые сообщаемые значения s должны быть отчетливо квалифицированы как «номинальные» и должно быть приведено уравнение, использованное для их вычисления.

8. Экспериментальное измерение спектральной ширины щели. Когда уменьшаются другие источники ошибки в инфракрасной спектрофотометрии, точная оценка спектральной ширины щели приобретает возрастающее значение. Трудности, вызванные отсутствием инфракрасных источников линейчатого спектра, были отмечены выше в разделе, посвященном измерению аппаратной функции монохроматора. Требования в отношении ширины линии для измерения спектральной ширины щели не настолько жестки, как для оценки полной аппаратной функции. Согласно Бродерсену [40],

$$s^2_{\text{эксп}} = s^2_S + s^2_D + (\Delta\nu^t_{1/2})^2, \tag{54}$$

где $s_{\text{эксп}}$ — экспериментально наблюдаемая полуширина линии или узкой полосы истинной полуширины $\Delta\nu^t_{1/2}$. Если сканировать линию с разными геометрическими ширинами щелей, то $s_{\text{эксп}}$ может быть измерена, а s_S вычислена из уравнения (43) или (50). График $s^2_{\text{эксп}}$ в зависимости от s^2_S должен представлять собой прямую линию единичного наклона, начинающуюся на положительной оси ординат у точки $s^2_D + (\Delta\nu^t_{1/2})^2$. Отсюда может быть получена s^2_D, если известна $\Delta\nu^t_{1/2}$ или если она достаточно мала, чтобы ею пренебречь. Отдельный аберрационный член не включен в уравнение (54), но если добавляется s_A, то экстраполяция будет давать $s^2_D + s^2_A$. Если $\Delta\nu$ — расстояние между двумя узкими линиями, которые только начинают разрешаться, то, как предложил также Бродерсен,

$$1{,}25(\Delta\nu)^2 = s^2_S + s^2_D + (\Delta\nu^t_{1/2})^2 \tag{55}$$

при условии $s_S < \Delta\nu < 2s_S$.

Другой метод, основанный на измерении интерференционных полос, с использованием пустой кюветы хорошего оптического качества как эталона Фабри — Перо, описан Коутсом и Хаусдорфом [41].

в) Искажение контура полосы, возникающее в регистрирующей системе

Конечное значение постоянной времени усилителя является главной причиной искажения в регистрирующей системе. Этот вопрос обсуждался Бродерсеном [42], Абрамсоном и Могилевским [43], а также Дмитриевским и др. [44]. Изложенное здесь рассмотрение основано на работе Бродерсена.

Выходной сигнал с термопары или другого термоэлектрического приемника никогда не является постоянным, на него накладывается шум. Лимитирующий источник шума вызывается тепловым движением электронов. Величина шумового сигнала зависит от ширины полосы пропускания частот усилителя. Электронные фильтры исключают шумы вне полосы пропускания частот. При этом, однако, они искажают полезный сигнал, так как он также содержит переменные составляющие

различных частот, и фильтрующие элементы уменьшают одни из них более, чем другие.

Признавая, что включение фильтрующей схемы необходимо, желательно знать, каким образом и в какой мере она искажает спектр. Функция, описывающая это искажение, является вкладом фильтрующей системы в аппаратную функцию спектрофотометра.

1. Постоянная времени цепи переменного тока. Мы рассмотрим здесь только простейший случай RC-цепи, который качественно показывает характер искажения, вносимого электронной фильтрующей системой. Более подробное рассмотрение можно найти в учебниках по связи. Особо можно отметить статьи: Томлинсона «Шум» [45] и Цеплера «Конструирование усилителя и поиск неисправностей» [46].

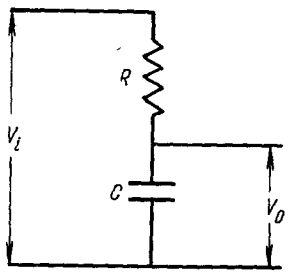

Рис. 9. Фильтрующая RC-цепочка.

Основным элементом низкочастотного полосового фильтра является RC-цепь, показанная на рис. 9. Так как размерность емкости $\mu^{-1}l^{-1}t^2$, а сопротивления $\mu l t^{-1}$, где μ — магнитная проницаемость в вакууме, то отсюда следует, что произведение RC имеет размерность времени: оно является мерой времени, необходимого для установления стационарного напряжения на емкости, после того как изменилось входное напряжение.

Если входное напряжение V_i изменяется со временем, мы можем написать $V_i = f(t)$, и можно показать, что выходное напряжение V_0 после интервала времени $(t - t_1)$ определяется выражением

$$V_0 = \int_{t_1}^{t} f(t_1) \frac{1}{RC} \exp\left[-\frac{(t-t_1)}{RC}\right] dt_1. \tag{56}$$

Если V_i прямо пропорционально интенсивности излучения, упавшего на приемник, то $(1/RC)\exp[-(t-t_1)/RC]$ является мерой искажения, вносимого в регистрируемый спектр фильтрующей схемой, т. е. вкладом фильтрующей цепи в аппаратную функцию.

Из выражения (56) следует, что кривая зависимости выходного сигнала от времени будет близка к такой же зависимости входного сигнала, когда постоянная времени цепи уменьшается относительно полуширины импульса входного сигнала. Здесь отчетливо видна аналогия со связью между спектральной шириной линии и истинной формой полосы. Чтобы уменьшить искажение при фильтрации, величина $RC/\delta t$ должна быть сделана по возможности малой. Здесь δt — полуширина входного импульса в секундах. Длительность этого импульса будет зависеть как от спектральной ширины полосы, так и от скорости сканирования $d\nu/dt$, так что

$$\delta t = \frac{\Delta\nu^s_{1/2}}{d\nu/dt}, \tag{57}$$

где $\Delta\nu^s_{1/2}$ — полуширина полосы поглощения, полученная сверткой с аппаратной функцией монохроматора.

2. Влияние постоянной времени на форму полосы. Бродерсен [42] количественно исследовал влияние постоянной времени на эмиссионную полосу с гауссовым контуром. Его результаты приведены на рис. 10 и 11; при этом ординаты пропорциональны выходному напряжению, а абсциссы — волновому числу. Чтобы упростить интегрирование, были выбраны специальные единицы. С этой же целью была вы

брана гауссова полоса излучения, а не дисперсионная полоса поглощения, которая имела бы более прямое отношение к нашему вопросу. В наборе кривых на рис. 10 J есть отношение ширины входного импульса δt к постоянной времени фильтра. Важные заключения, которые следуют из

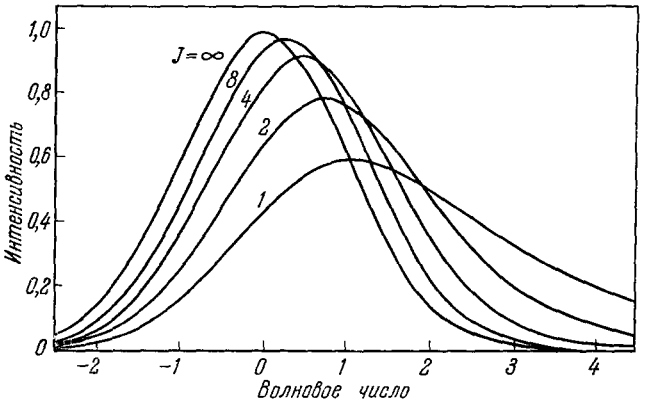

Рис. 10. Искажение, вносимое в гауссов контур полосы фильтрующей RC-цепочкой.

J — отношение ширины входного импульса δt к постоянной времени фильтра (τ) (по Бродерсену [42]).

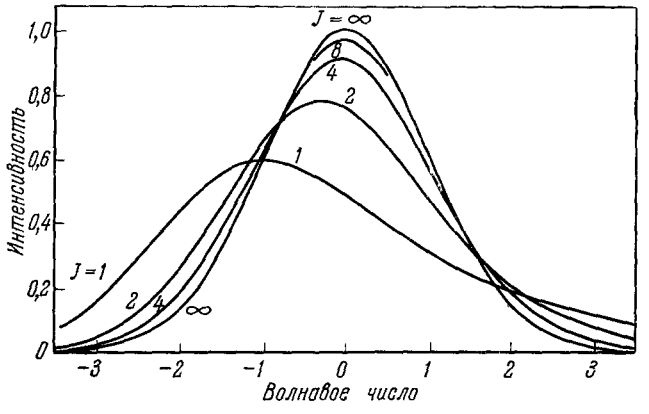

Рис. 11. Исправленные на боковое смещение максимума полосы, данные на рис. 10, в предположении, что смещение пропорционально $RC/\delta t$ (по Бродерсену [42]).

этих кривых, являются качественными. Их можно прилагать в разной степени к другим типам фильтрующих цепей.

Можно наблюдать, что, в то время как аппаратная функция монохроматора обычно вызывает симметричное искажение истинной формы полосы *), конечная постоянная времени усилителя вызывает асимметричное искажение. Увеличение скорости сканирования уменьшает относительную высоту пика выходного напряжения. Оно также уширяет полосу и смещает максимум полосы в направлении сканирования.

*) В обсуждении аппаратной функции монохроматора предполагалось, что падающее непрерывное излучение имеет постоянную интенсивность внутри конечного интервала частот, занимаемого аппаратной функцией. Это не при всех обстоятельствах может соответствовать действительности, как, например, на краю полосы поглощения атмосферными водяными парами в неосушенном спектрофотометре. Если интенсивность падающей радиации не постоянна, аппаратная функция будет также асимметричной.

Смещение максимума полосы в направлении сканирования приблизительно пропорционально $RC/\delta t$ при условии, что это отношение велико. Если сделана поправка первого порядка на искажение фильтрами, то может быть вычислен второй набор кривых, показанный на рис. 11. Они иллюстрируют более отчетливо асимметричный искажающий эффект фильтрации второго порядка, для которого нет простого метода коррекции. Когда истинная полоса поглощения приблизительно симметрична, этот тип искажения нетрудно распознать, но если истинная полоса сама асимметрична, искажение фильтрами может легко пройти незамеченным. Метод, с помощью которого искажение фильтрами может быть оценено количественно и отделено от асимметрии истинной полосы, будет обсужден ниже. Он требует, чтобы спектр мог сканироваться в обоих направлениях без других изменений в экспериментальных условиях.

Из вышеизложенного можно заключить, что редко возможно избежать использования фильтрующих цепей в инфракрасной спектрофотометрии, и так как асимметрия второго порядка не может быть полностью уничтожена или легко вычислена, следует заботиться о том, чтобы она была малой, путем постоянной работы при условиях, когда $\Delta\nu^{s}_{1/2} \gg \gg \tau(d\nu/dt)$, где τ заменяет RC в качестве более общего символа для постоянной времени фильтрующей цепи *).

г) Механическое искажение контура полосы

Инерция движущихся частей спектрофотометра и другие несовершенства механической системы также могут вызывать искажение в контуре полосы, хотя они должны быть пренебрежимо малы в собранном должным образом приборе. Эти искажения будут более преобладать в двухлучевых приборах, нежели в однолучевых, ввиду большей механической сложности устройства. Инерционное запаздывание, обусловленное массой каретки пера, балансирующих систем потенциометра и механических систем аттенюатора, является неотъемлемой частью сервосистем. Вызываемое им искажение обычно рассматривается параллельно с искажением, вносимым фильтрующими цепями, но оно было обсуждено отдельно Грибовым [47]. Качественно суммарный эффект этих механических факторов подобен искажению фильтрующими цепями: он вызывает смещение максимума полосы в направлении сканирования и асимметричное искажение контура. Величина эффекта будет зависеть от отношения скорости сканирования к полуширине полосы. Она не будет независима от постоянной времени усилителя; поэтому она должна определяться сканированием полосы на различных скоростях при выборе постоянной времени таким образом, чтобы оставалась постоянной величина $\tau\, d\nu/dt$. Контур полосы может быть также изменен механическими ошибками, вызываемыми нелинейностью в регистрирующей системе. В однолучевом приборе они могут происходить из-за нелинейности в записывающем потенциометре; но маловероятно, чтобы они были значительными, если только самописец не находится в очень плохом состоянии. Он может быть проверен градуировкой с помощью внешнего сигнала от генератора, дающего подходящую функцию.

Соответствующая проблема является более сложной в случае двухлучевого спектрометра с оптическим нулем, когда играет роль точность механического аттенюатора (обычно гребенка). Она может незаметно для

*) Отметим также, что подобные эффекты имели бы место, если бы постоянная времени приемника была велика по сравнению с шириной импульса. На практике однако, наибольшее влияние оказывает постоянная времени фильтрующей системы

глаз портиться в результате незначительных механических повреждений или присутствия пыли. Голлауэй и др. [48] рассмотрели эту проблему. Они подчеркнули, что систематическая ошибка в линейности механического аттенюатора не может быть обнаружена из набора измерений, выполненных на самом спектрофотометре. Следует применять градуировку абсолютной интенсивности по внешнему стандарту.

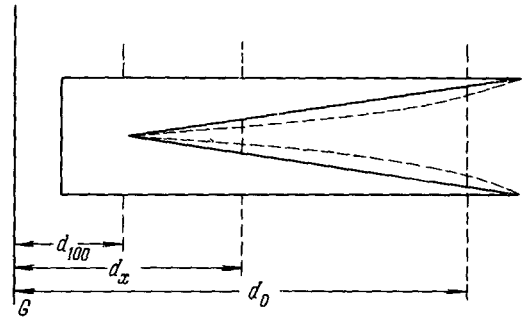

Рис. 12. К влиянию нелинейности в гребенке ослабителя на измерение пропускания в инфракрасном спектрофотометре с оптическим нулем.

Условия работы идеально линейного пропускающего аттенюатора схематически показаны на рис. 12, где профиль гребенки представлен в виде одной прорези треугольного сечения. Положения гребенки, соответствующие полному поглощению (I_{100}), нулевому поглощению (I_0) и промежуточному поглощению (I_x), будут пропорциональны горизонтальным смещениям гребенки d_{100}, d_0 и d_x от фиксированного положения G.

Если $\mathscr{L}$ — константа пропорциональности, то

$$\frac{I_x}{I_0} = \mathscr{L}\left(\frac{d_0-d_x}{d_0-d_{100}}\right) \tag{58}$$

и для оптической плотности

$$\lg\left(\frac{I_0}{I_x}\right) = \lg\frac{1}{\mathscr{L}}\left(\frac{d_0-d_{100}}{d_0-d_x}\right) = \lg\frac{1}{\mathscr{L}} + \lg\left(\frac{d_0-d_{100}}{d_0-d_x}\right). \tag{59}$$

Если профиль аттенюатора не является линейным, как показано пунктиром на рис. 12, он может быть аппроксимирован логарифмической функцией, такой, что $I_x = \mathscr{L}(d_0 - d_x)^r$, и выражение (59) принимает вид

$$\lg\left(\frac{I_0}{I_x}\right) = \lg\frac{1}{\mathscr{L}} + r\lg\left(\frac{d_0-d_{100}}{d_0-d_x}\right). \tag{60}$$

Можно видеть, что и выражение (59) и выражение (60) дают линейную связь между оптической плотностью и смещением гребенки аттенюатора, хотя они различаются в наклоне прямой на величину r. Набор пластин стандартного пропускания или секторный фотометр [49] обеспечивают необходимые опорные данные, из которых можно определить наклон. Если величина r постоянна во всем интервале перемещения аттенюатора, то ордината y будет постоянным образом растягиваться или сокращаться, но если r значительно изменяется в различных участках поперечного перемещения аттенюатора, влияние на аппаратную функцию будет более сложным, хотя симметрия полосы поглощения не должна изменяться. Подобный эффект может быть вызван нелинейной чувствительностью приемника. Для фотоэлектрических приемников этот вопрос обсуждался Кэнноном и Баттеруорсом [50].

д) Ошибки, вызванные рассеянной радиацией, и связанные с этим эффекты

В инфракрасных спектрофотометрах более старых типов засветка приемника рассеянной радиацией была одной из наиболее серьезных причин ошибки в измерении оптической плотности. Обычно она быстро возрастала с уменьшением волнового числа.

В конструкциях более современных приборов уменьшению уровня рассеянной радиации уделяется особое внимание путем использования двойных монохроматоров или фильтров и селективной модуляции. Если эти приборы налажены должным образом, то ошибки пропускания, обусловленные рассеянной радиацией, должны быть меньше 1% при нормальных условиях работы.

В спектрометрах с решеткой будет наблюдаться эффект, подобный вызываемому рассеянной радиацией, если разделение порядков несовершенно. Он может быть вызван плохой установкой призмы предварительного монохроматора или дефектами интерференционных фильтров. Характеристики спектрометра с решеткой в отношении рассеянной радиации и перекрытия порядков должны проверяться периодически. Это может быть сделано измерением кажущегося пропускания в местах интенсивных полос поглощения образцов, толщины которых достаточно велики, чтобы эффективно давать полное поглощение при номинальной установке спектрофотометра по волновым числам. В этом случае кажущееся пропускание может быть приписано паразитной радиации.

Таблица I

Экспериментальное определение рассеянной радиации *)

Интервал волновых чисел, $см^{-1}$	Вещество **)	Оптическая длина пути, *мм*	Интервал волновых чисел, $см^{-1}$	Вещество **)	Оптическая длина пути, *мм*
3620—3600	Фенол ***)	20	1240—1190	Хлороформ	1
3335—3260	Фенилацетилен	0,5	1125—1120	Тетрахлорэтилен	1
3075—3045	Двухлористый метилен	1	940—880	»	1
			800—740	Четыреххлористый углерод	0,1
2460—2380	Хлороформ	10			
1760—1675	Ацетон	0,5	700—645	Бензол	0,5
1590—1420	Сероуглерод	1	<820	Флюорит ****)	4,5

*) Неопубликованные измерения Карта.
**) За исключением особо указанных, все измерения проводились на жидких пленках.
***) 0,05*M*-раствор в четыреххлористом углероде.
****) Полированная пластинка.

Полосы, отмеченные в табл. I, использовались для этой цели в нашей лаборатории при указанных условиях [51].

Если присутствует паразитная радиация, то оптическая плотность будет задаваться величиной $\lg[(T_0 - k)/(T - k)]$, где k — мера рассеянной радиации. Если T и T_0 выражены в процентах пропускания и k — процент рассеянной радиации, то истинная оптическая плотность задается величиной $\lg[(100-k)/(T - k)]$ *). Оплером [52] были опубликованы поправочные таблицы для различных значений T и k.

Ошибки приблизительно подобного характера могут иметь место, если между различными частями спектрофотометра существуют разности температур. Они могут быть особенно серьезными, когда спектры измеряются при температурах, которые ощутимо отличны от окружающей температуры прибора; температура вращающегося сектора или заслонки может в этом случае существенно отличаться от температуры образца, и это будет вызывать изменение температуры приемника с частотой, на которую настроен

*) Более точная поправка дается выражением $\lg[(T_0 - k')/(T - k'')]$, где k' и k'' зависят от интенсивности рассеянной радиации [53].

усилитель. Подобным образом холодный образец может вызывать неправильное показание нулевого пропускания с отрицательной стороны истинного показания нулевого пропускания. Эта ошибка наиболее возможна, когда вращающийся сектор или зеркало, модулирующее радиацию, располагаются между образцом и приемником.

е) Количественная связь между параметрами спектрофотометра

При измерении инфракрасного спектра выбор оптимальных рабочих условий включает в себя выбор ширины щели, скорости сканирования, постоянной времени фильтра и отношения сигнал/шум. Эти параметры не независимы. На практике определяющим фактором обычно является максимально достижимое разрешение, совместимое с приемлемой скоростью сканирования и отношением сигнал/шум. Выбор оптимального отношения сигнал/шум будет анализироваться позже на основе теории ошибок, но здесь полезно резюмировать взаимосвязь между этими параметрами. Нижеследующее рассмотрение проводится по Дэли [54].

Если V_0— постоянное выходное напряжение усилителя, а $\mathcal{N}$ — амплитуда напряжения шума, то отношение сигнал/шум ($\mathcal{R}$) задается величиной $V_0/\mathcal{N}$. Напряжение на выходе изменяется с изменением усиления в усилителе и энергии излучения ($\mathcal{E}$), проходящего через выходную щель; $\mathcal{E}$ в свою очередь зависит от квадрата спектральных ширин щелей (s). Согласно уравнению (42) s включает в себя s_S, s_D и s_A, но две последние величины малы, и для настоящих целей s может быть взята прямо пропорциональной геометрической ширине щели w_S. Поэтому мы можем написать

$$\mathcal{E} \sim w_S^2. \tag{61}$$

Амплитуда напряжения шума ($\mathcal{N}$) изменяется обратно пропорционально корню квадратному из постоянной времени фильтра (τ), и для того чтобы сохранить заданный уровень шума, постоянная времени должна изменяться обратно пропорционально скорости сканирования $d\nu/dt$, откуда

$$\frac{1}{\tau} \sim \mathcal{N}^2, \tag{62}$$

$$\frac{d\nu}{dt} \sim \frac{1}{\tau}, \tag{63}$$

так что

$$\mathcal{N}^2 \sim \frac{d\nu}{dt}. \tag{64}$$

Из (61)—(64) легко получаются следующие выражения, задающие выбор условий работы на приборе:

$$\mathcal{R} = \text{const} \cdot w_S^2 \left(\frac{d\nu}{dt}\right)^{-1/2}, \tag{65}$$

$$w_S = \text{const} \cdot \mathcal{R}^{1/2} \left(\frac{d\nu}{dt}\right)^{1/4}, \tag{66}$$

$$\frac{d\nu}{dt} = \text{const} \cdot w_S^4 \mathcal{R}^{-2}. \tag{67}$$

Теоретически оказывалось бы возможным получить высокое разрешение при низком уровне шума за счет увеличения постоянной времени и достаточно медленного сканирования, но выражение (66) показывает, что если $\mathcal{R}$ устанавливается постоянным, то скорость сканирования должна изменяться как четвертая степень ширины щели. Поэтому, если спектральная ширина щели уменьшается вдвое, скорость сканирования должна быть уменьшена в 16 раз, т. е. быстро становится чересчур медленной для практического применения.

IV ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ФОРМЫ ПОЛОСЫ ПО НАБЛЮДАЕМОЙ

Конечная цель инфракрасной спектрофотометрии состоит в получении истинной формы и интенсивности полосы путем исправления искажений, вносимых измерительным прибором. Обсуждение, проведенное в предыдущих разделах, показало, что наши знания этих искажений несовершенны и в лучшем случае только полуколичественные. До тех пор, пока не удастся получить более точные математические выражения для различных элементов аппаратной функции, нельзя будет получить истинную кривую из экспериментальной аналитически. Необходимо довольствоваться формальным установлением соотношений между входящими в рассмотрение величинами или прибегать к численным приближениям.

Основная проблема состоит в решении интегрального уравнения

$$f(\nu_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu)\, k(\nu - \nu_i)\, d\nu \tag{68}$$

для $g(\nu)$, где $f(\nu_i)$, $g(\nu)$ и $k(\nu - \nu_i)$ — соответственно наблюдаемый контур полосы, истинный контур и аппаратная функция.

а) Аналитическое решение с помощью фурье-анализа

Если можно получить аналитические выражения для $f(\nu_i)$ и $k(\nu - \nu_i)$, то уравнение (68) может быть решено с помощью преобразований Фурье. Этот вопрос обсуждался Раутианом[20], и здесь будут рассмотрены только результаты *).

Фурье-преобразование функции $f(x)$ дается интегралом

$$F(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(i\omega x)\, dx, \tag{69}$$

и, обратно, фурье-преобразование $F(\omega)$ —

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(-i\omega x)\, d\omega. \tag{70}$$

Умножая обе стороны уравнения (68) на $\exp(i\omega\nu_i)$ и интегрируя от $-\infty$ до ∞, получим

$$F(\omega) = (2\pi)^{1/2}\, G(\omega)\, K(\omega), \tag{71}$$

откуда

$$G(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \frac{F(\omega)}{K(\omega)}, \tag{72}$$

где $F(\omega)$, $G(\omega)$ и $K(\omega)$ — фурье-преобразования соответственно $f(\nu_i)$, $g(\nu)$ и $k(\nu - \nu_i)$.

Поскольку

$$g(\nu) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) \exp(-i\omega\nu)\, d\omega, \tag{73}$$

---

*) Те, кто не знаком с теорией преобразований Фурье, найдут необходимые сведения в [55].

мы получим желаемое решение в виде

$$g(\nu)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{F(\omega)}{K(\omega)}\exp(-i\omega\nu)\,d\omega. \tag{74}$$

Из уравнения (71) можно заключить, что каждая гармоническая составляющая истинной полосы с частотой ω и амплитудой $G(\omega)$ превращается аппаратной функцией в такую же гармоническую составляющую наблюдаемой полосы, но с измененной амплитудой, определяемой $K(\omega)$.

В качестве иллюстрации будет рассмотрен случай, когда экспериментально наблюдаемая полоса и аппаратная функция — дисперсионные распределения с максимумом при ν_0 и полуширинами $\Delta\nu_f$ и $\Delta\nu_k$ соответственно, так что

$$f(\nu_i-\nu_0)=\frac{1}{2\pi}\frac{\Delta\nu_f}{(\nu_i-\nu_0)^2+\left(\frac{1}{2}\Delta\nu_f\right)^2}, \tag{75}$$

$$k(\nu-\nu_i)=\frac{1}{2\pi}\frac{\Delta\nu_k}{(\nu-\nu_i)^2+\left(\frac{1}{2}\Delta\nu_k\right)^2}, \tag{76}$$

где

$$\int_{-\infty}^{\infty}f(\nu_i-\nu_0)\,d\nu_i=1,\quad \int_{-\infty}^{\infty}k(\nu-\nu_i)\,d\nu=1.$$

Их фурье-преобразования

$$F(\omega)=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\exp(-|\omega\Delta\nu_f|) \tag{77}$$

и

$$K(\omega)=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2}\exp(-|\omega\Delta\nu_k|). \tag{78}$$

Из уравнений (72) и (74) получим

$$G(\omega)=\frac{1}{(2\pi)^{1/2}}\exp(-|(\Delta\nu_f-\Delta\nu_k)\,\omega|). \tag{79}$$

$$g(\nu-\nu_0)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-|(\Delta\nu_f-\Delta\nu_k)\,\omega|]\exp[-i\omega(\nu-\nu_0)]\,d\omega=$$

$$=\frac{1}{2\pi}\frac{\Delta\nu_f-\Delta\nu_k}{(\nu-\nu_0)^2+\left[\frac{1}{2}(\Delta\nu_f-\Delta\nu_k)\right]^2}. \tag{80}$$

Таким образом, получается, что если и наблюдаемая полоса и аппаратная функция имеют дисперсионную форму, то и истинная полоса будет дисперсионной формы с полушириной

$$\Delta\nu_{g(C)}=\Delta\nu_f-\Delta\nu_k. \tag{81}$$

Подобным же образом можно показать, что если и наблюдаемая полоса и аппаратная функция гауссовой формы, истинная полоса также имеет гауссову форму с полушириной

$$\Delta\nu_{g(G)}=[(\Delta\nu_f)^2-(\Delta\nu_k)^2]^{1/2}, \tag{82}$$

где $\Delta\nu_{g(G)}$ — полуширина истинного гауссова контура полосы.

б) Кривые смешанного, гауссова и дисперсионного, типа. Контур Фойгта

Из предшествующего обсуждения ясно, что нахождение истинной формы полосы из экспериментально наблюдаемой формы полосы не представляет серьезных трудностей, если обе функции, входящие в свертку, гауссовой или дисперсионной формы. Действительно, соотношения (80)—(82) не ограничиваются двойными свертками, но могут быть также распространены на более сложные случаи, как, например, свертка гауссова истинного контура с гауссовой аппаратной функцией монохроматора и с гауссовой аппаратной функцией усилителя.

К сожалению, такая простая ситуация редко встречается в инфракрасной спектрофотометрии. Однако в отсутствие факторов, приводящих к асимметрии полосы, истинный контур может быть хорошо описан контуром, промежуточным между гауссовым и дисперсионным контурами. Аппаратная функция монохроматора вместе с искажениями первого порядка, вносимыми фильтром электронной части прибора, дает аппаратную функцию, которая приблизительно гауссова (см. уравнения (41) и (56)). Следовательно, может возникнуть ситуация, когда каждая из функций $f(\nu_i)$, $g(\nu)$ и $k(\nu-\nu_i)$ может в хорошем приближении рассматриваться как смесь гауссовой и дисперсионной функций с вероятным преобладанием дисперсионной формы в $g(\nu)$ и гауссовой в $k(\nu-\nu_i)$.

Эти обстоятельства были давно осознаны в связи с анализом формы линий атомных спектров. Для них оказалась особенно эффективной функция, предложенная первоначально Фойгтом [56]. Эта функция есть свертка гауссовой и дисперсионной функций:

$$f(\nu_i)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{(\nu-\nu_i)^2}{\chi_2^2}\right]\frac{\chi_1}{\chi_1^2+(\nu-\nu_0)^2}\,d\nu=$$

$$=\frac{1}{\pi\chi_1}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp\left[-(\nu-\nu_i)^2/\chi_2^2\right]}{1+(\nu-\nu_0)^2/\chi_1^2}\,d\nu, \qquad (83)$$

где ν_0— центр полосы, а χ_1 и χ_2— константы. Отношение χ_1/χ_2 определяет «содержание» дисперсионной и гауссовой форм в этом контуре таким образом, что если $\chi_1/\chi_2=0$, то уравнение (83) сводится к чисто гауссовой кривой с полушириной $\Delta\nu_G=2(\ln 2)^{1/2}\chi_2$; если же $\chi_1/\chi_2=\infty$, то получается чисто дисперсионный контур с полушириной $\Delta\nu_C=2\chi_1$.

При заданной полной площади A функция Фойгта полностью определяется величинами A, χ_1 и χ_2. Пример функции Фойгта приводится на рис. 13 для заданной высоты в максимуме (a') и полуширины (h'). Таблицы, из которых можно рассчитать такой контур для различных величин χ_1/h', χ_1/χ_2, χ_2/h' и χ_2^2/h'^2, были опубликованы Ван-де-Хюльстом и Реезинком в [18]. Эти таблицы основаны на расчетах Борна [57], Хертинга [58] и Минковского и Брук [59] *).

Функция Фойгта обладает большим разнообразием форм и ее использование для аппроксимации формы полос и аппаратных функций облегчается из-за того факта, что свертка двух функций Фойгта, характеризуемых по отдельности параметрами χ_1', χ_2' и χ_1'', χ_2'' есть также функция

---

*) Ван-де-Хюльст и Реезинк используют в своих таблицах β вместо χ; здесь используется χ, чтобы избежать путаницы с параметрами β_1 и β_2, введенными в следующем разделе.

Фойгта, у которой

$$\chi_1 = \chi_1' + \chi_1'', \qquad \chi_2 = [(\chi_2')^2 + (\chi_2'')^2]^{1/2}. \tag{84}$$

Более того, с помощью фурье-анализа можно показать, что свертка

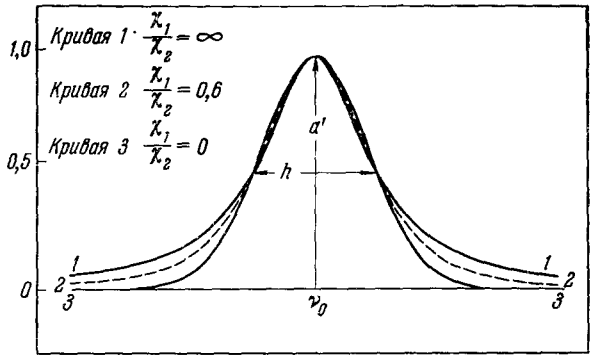

Рис. 13. Сравнение контура функций Фойгта при $\chi_1/\chi_2 = 0,6$ (кривая *2*) с контурами для крайних случаев, соответствующих дисперсионной функции (кривая *1*) и функции Гаусса (кривая *3*).

нескольких нефойгтовых функций все больше приближается к функции Фойгта с увеличением числа компонент свертки [18].

в) Характеристика контура полосы усеченными моментами

Все три контура, показанные на рис. 13, имеют одинаковую высоту в максимуме и одинаковые полуширины и иллюстрируют тот факт, что этих параметров недостаточно для того, чтобы определить контур симметричной полосы поглощения. В практической инфракрасной спектрофотометрии обычно описывали контур полосы только этими параметрами, но с увеличением точности измерений становится желательным более точное описание контура. Из практики известно, что инфракрасные полосы весьма редко бывают симметричными относительно их максимума, поэтому необходима также количественная оценка их асимметричности.

Это—статистические проблемы, и они могут быть с удобством решены методом усеченных моментов. Это хорошо разработанный метод, в особенности для гауссовых или близких к гауссовым кривых. Его приложение к анализу формы инфракрасных полос было недавно описано Джонсом и др. [60]. Здесь будут рассмотрены только общие принципы.

Для любой функции распределения, простирающейся от $-\infty$ до $+\infty$ и проходящей через промежуточный максимум, можно определить ряд функций-моментов, где r-й момент точки (x, y) относительно ординаты при x' дается выражением $(x - x')^r y$ (рис. 14). В принципе момент может быть взят относительно любой точки на кривой, но для кривой поглощения с ординатой в единицах оптической плотности и абсциссой в волновых числах удобно брать моменты относительно максимальной ординаты (ν_0). В этом случае для r-го момента получается выражение

$$\mu_r = \frac{1}{E} \int_{-\infty}^{\infty} (\nu - \nu_0)^r \lg\left(\frac{T_0}{T}\right)_\nu d\nu, \tag{85}$$

где

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \lg \left(\frac{T_0}{T} \right)_\nu d\nu. \tag{86}$$

1. Анализ формы полос по второму и четвертому моментам. Как второй, так и четвертый моменты дают информацию о форме симметричной кривой, и форма может быть количественно охарактеризована величиной

$$\beta_2 = \frac{\mu_4}{\mu_2^2}. \tag{87}$$

Для гауссовой кривой $\beta_2 = 3$ и симметричные отступления от гауссового контура могут измеряться величиной $\gamma_2 = \beta_2 - 3$.

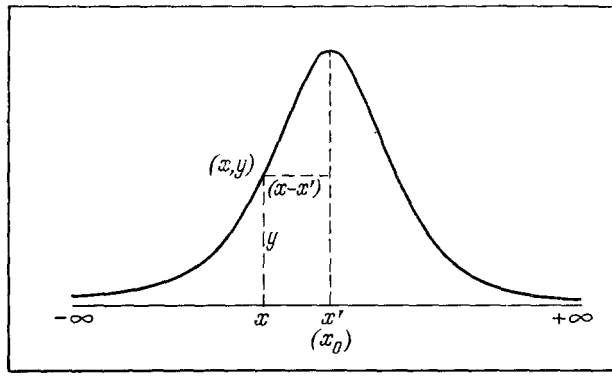

Рис. 14. Моменты кривой распределения относительно ординаты при x'.

В принципе x' может иметь любое значение. На рисунке x' берется для максимума полосы x_0; так обычно поступают в анализе контуров полос.

Эти характеристические статистические величины выведены из аналитических выражений, полученных подстановкой соответствующей степенной функции в уравнение (85) и интегрированием от $-\infty$ до $+\infty$. Для инфракрасных полос поглощения область интегрирования всегда ограничена из-за наложения соседних полос или из-за быстрого увеличения случайных ошибок при увеличении расстояния от центра полосы и соответствующем уменьшении ординаты. Поэтому полные моменты, определенные уравнением (85), не подходят для описания формы контуров полос поглощения и вместо них нужно использовать усеченные моменты.

Усеченный момент r-й степени есть

$$\mu_r(j) = \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}\right)^r} \frac{\int_{-j}^{+j} (\nu - \nu_0)^r \lg \left(\frac{T_0}{T}\right)_\nu d\nu}{\int_{-j}^{+j} \lg \left(\frac{T_0}{T}\right)_\nu d\nu}. \tag{88}$$

Эти моменты измеряются на последовательно равноувеличивающихся расстояниях от центра полосы, выраженных в единицах j, где $j = (\nu - \nu_0)/\frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}$. Множитель $\left(1/\frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}\right)^r$ делает момент безразмерной величиной, не зависящей от ширины полосы и, следовательно, зависящей

только от ее формы (рис. 15). Форма полосы характеризуется, таким образом, графиком второго усеченного момента $\mu_2(j)$ в зависимости от j. На рис. 16 сравниваются такие графики для дисперсионной и гауссовой

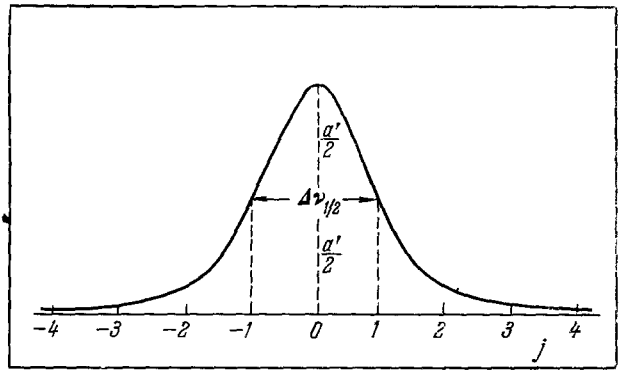

Рис. 15. Кривая распределения с абсциссой в единицах j.

кривых. Из рисунка видно, что в то время как $\mu_2(j)$ для гауссовой функции насыщается уже при j немногим больше 2, соответствующая функция для дисперсионной кривой беспредельно увеличивается приблизительно линейно. Графики $\mu_4(j)$ и $\beta_2(j)$, хотя они и не линейны, показывают подобное же различие (рис. 17 и 18). Любой из этих параметров можно использовать для количественного различения гауссова и дисперсионного контуров, хотя на практике график $\mu_2(j)$ предпочтительнее, так как он больше пригоден для дальнейших аналитических вычислений и менее чувствителен к увеличению случайных ошибок при измерении крыльев полосы.

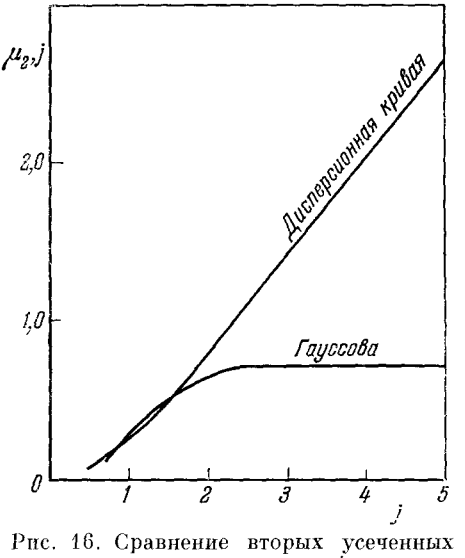

Рис. 16. Сравнение вторых усеченных моментов для дисперсионной и гауссовой кривых.

В случае дисперсионной кривой для $\mu_2(j)$, $\mu_4(j)$ и β_2 можно получить простые аналитические выражения; более сложные функции были также получены для усеченного второго момента функции Фойгта [60]. Как и следовало ожидать, график второго момента функции Фойгта лежит в пределах области, ограниченной кривыми для гауссова и дисперсионного контуров на рис. 16.

Иллюстрация применения усеченных моментов для характеристики формы полос инфракрасного поглощения приводится на рис. 19, где нанесены графики второго момента для полосы перилена при 812,7 $см^{-1}$, полученные с различными ширинами щелей. Эта полоса необычно узка и симметрична, ее крылья свободны от наложений, поэтому она очень удобна для исследования качества спектрометра. Как видно из рис. 19, контур этой полосы близок к дисперсионному при узких щелях и становится все более гауссовым при расширении щелей, когда искажающее влияние аппаратной функции монохроматора становится более заметным.

Можно попытаться рассматривать серию кривых на рис. 19 как функции Фойгта или близкие к ним, являющиеся результатом свертки дисперсионной истинной полосы поглощения и гауссовой аппаратной функции. Однако нужно помнить, что спектрофотометр непосредственно измеряет пропускание, а не оптическую плотность, с которой мы здесь имели дело. Если истинный контур полосы поглощения в оптической плотности дисперсионный, то мы получим свертку аппаратной функции с экспонентой, в показатель которой входит оптическая плотность со знаком минус. Измеренное пропускание запишется в виде

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\nu_i-\nu_0} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{-a}{(\nu_i-\nu_0)^2+b^2}\right] k(\nu-\nu_i)\,d\nu, \qquad (89)$$

причем площадь аппаратной функции нормирована к единице. Аналитическое представление для второго момента этой функции и функции Фойгта в настоящее время исследуется, хотя в математическом отношении эта проблема гораздо более запутана. Следует заметить, что в случае полос

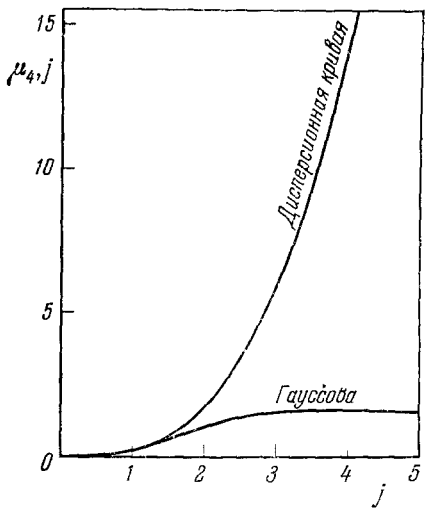

Рис. 17. Сравнение четвертых усеченных моментов для дисперсионной и гауссовой кривых.

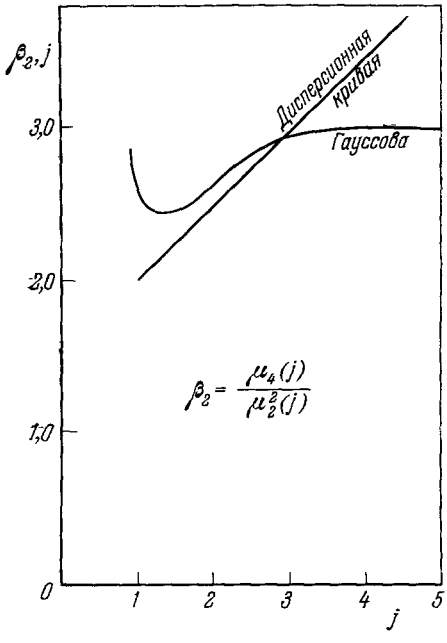

Рис. 18. Сравнение параметра формы полосы дисперсионной и гауссовой кривых.

излучения (включая линии комбинационного рассеяния) эта трудность не возникает, поскольку интенсивность линий излучения измеряется непосредственно.

При вычислении усеченных моментов по экспериментальным данным важно, чтобы положение максимума было определено как можно точнее, так как моменты очень чувствительны к небольшим изменениям положения максимума. Эта трудность не возникает при определении полных моментов, поскольку в этом случае можно ввести поправку смещением координат, вычисленную по величине первого момента. При оценке усеченных моментов целесообразно вычислять положение максимума с помощью объективного метода расчета [61].

2. Анализ асимметрии полос с помощью третьего момента. Для полос, симметричных относительно максимума,

моменты нечетного порядка исчезают, поэтому усеченный третий момент может служить мерой асимметрии полосы. В статистике часто используется безразмерная величина

$$\gamma_1 = \pm\sqrt{\beta_1} = \pm\left(\frac{\mu_3^2}{\mu_2^3}\right)^{1/2} \qquad (90)$$

как мера асимметрии полосы, причем γ_1 принимает знак μ_3, для определения направления асимметрии.

Оценка точного значения усеченных моментов для сильно асимметричных кривых затруднена из-за неопределенностей, возникающих при оценке j, и некоторых произвольных условий, которые приходится принимать [60]. Приблизительные же величины μ_3 (j) получить нетрудно, и на рис. 20 даны графики зависимости μ_3 (j) для трех полос поглощения. Видно, что третья полоса значительно более асимметрична, чем две другие.

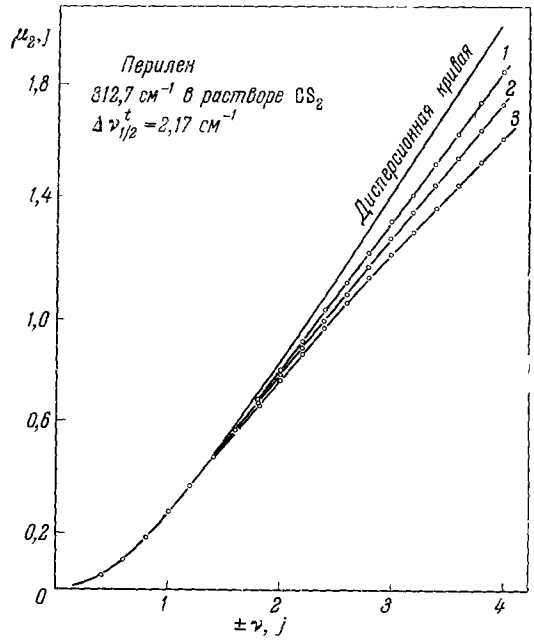

Рис. 19. Влияние спектральной ширины щели на вторые усеченные моменты для полосы перилена 812,7 см$^{-1}$.

Кружки показывают измеренные точки. Значения параметра $s/\Delta\nu^a_{1/2}$ для линий 1 — 3 — соответственно 0,4, 0,7 и 1,0.

При обсуждении искажений, которые вносит в контур полосы регистрирующая система, было отмечено, что как эффект второго порядка постоянная времени системы вносит элемент асимметрии в аппаратную функцию (рис. 11). Поэтому представляет интерес отыскать средства для

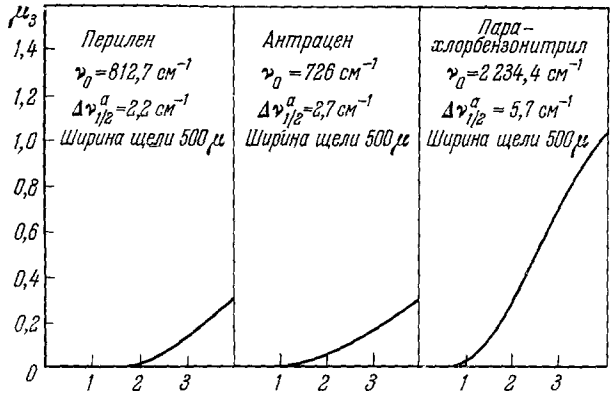

Рис. 20 Сравнение третьих усеченных моментов для трех полос поглощения различной асимметрии.

различения асимметрии, введенной в эксперименте, от асимметрии, присущей самой полосе. В принципе это может быть сделано изменением направления сканирования при неизменных прочих условиях. Асимметрия, прису-

щая полосе, так же как и асимметрия, возникшая за счет аппаратной функции монохроматора, не изменится при изменении направления сканирования, в то время как асимметрия, связанная с влиянием постоянной времени за счет эффекта второго порядка, изменит знак при изменении направления сканирования *). Если $\mu_3^F(j)$ и $\mu_3^R(j)$ — третьи моменты, полученные при сканировании в прямом и обратном направлениях, а $\mu_3^T(j)$ и $\mu_3^I(j)$ — составляющие третьего момента, связанные соответственно с истинной формой полосы и искажениями в усилителе, то

$$\mu_3^T(j) = \frac{1}{2}[\mu_3^F(j) + \mu_3^R(j)], \tag{91}$$

$$\mu_3^I(j) = \frac{1}{2}[\mu_3^F(j) - \mu_3^R(j)]. \tag{92}$$

Более детальный анализ второго и третьего усеченных моментов для отобранных стандартных полос поможет сравнительно оценить качество работы спектрофотометра и дать количественную оценку приборным влияниям и влияниям изменений в окружении на контур полосы. Существует программа для вычислительной машины [62], позволяющая быстро получать эти данные из измеренного спектра или из числовой записи кривой на спектрофотометре.

г) Аналитическое решение для $f(\nu_i)$ с помощью фурье-анализа

Исходя снова из основного уравнения (68), можно рассмотреть ситуацию, в которой может быть получено приблизительное или точное аналитическое выражение для истинного распределения $g(\nu)$, если аппаратная функция может быть представлена графически и охарактеризована ее моментами. Представляет интерес оценить, как изменяется наблюдаемый контур полосы при изменении аппаратной функции, например при изменении аппаратной функции монохроматора.

Из уравнений (69)—(71) следует, что

$$f(\nu_i) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega)\, K(\omega) \exp(-i\omega\nu_i)\, d\omega \tag{93}$$

и

$$K(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} k(\nu - \nu_i) \exp[i\omega(\nu - \nu_i)]\, d\nu =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} k(\nu - \nu_i) \left[1 + i\omega(\nu - \nu_i) + \ldots + \frac{(i\omega)^r (\nu - \nu_i)^r}{r!}\right] d\nu. \tag{94}$$

r-й момент аппаратной функции дается выражением

$$\mu_r = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\nu - \nu_i)^r k(\nu - \nu_i)\, d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} k(\nu - \nu_i)\, d\nu}. \tag{95}$$

---

*) Практически предпочтительнее проводить этот анализ в терминах $\mu_3(j) \times \left(\frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}\right)^3$ по причинам, которые более детально обсуждаются в работе [60].

Вспомнив, что

$$\mu_0 = \int_{-\infty}^{\infty} k(\nu - \nu_i)\, d\nu,$$

и подставляя (95) в (94), получим

$$K(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \left[\mu_0 + i\omega\mu_0\mu_1 + \ldots - \frac{(i\omega)^r}{r!} \mu_0\mu_r \right] = \frac{\mu_0}{(2\pi)^{1/2}} \left[1 + \sum_{r=1}^{r=\infty} \frac{(i\omega)^r}{r!} \mu_r \right]. \tag{96}$$

Подставив (96) в (93), найдем

$$f(\nu_i) = \frac{\mu_0}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) \left[1 + \sum_{r=1}^{r=\infty} \frac{(i\omega)^r}{r!} \mu_r \right] \exp(-i\omega\nu)\, d\omega =$$

$$= \mu_0 \left[g(\nu) + \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) \sum_{r=1}^{r=\infty} \frac{(i\omega)^r}{r!} \mu_r \exp(-i\omega\nu)\, d\omega \right]. \tag{97}$$

Далее, дифференцируя (73), найдем

$$\frac{d[g(\nu)]}{d\nu} = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega)(-i\omega) \exp(-i\omega\nu)\, d\omega =$$

$$= \frac{-1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega)\, i\omega \exp(-i\omega\nu)\, d\omega \tag{98}$$

и

$$\frac{d^r[g(\nu)]}{d\nu^r} = (-1)^r \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega)(i\omega)^r \exp(-i\omega\nu)\, d\omega. \tag{99}$$

Вводя $d^2[g(\nu)]/d\nu^2$, согласно (99), в уравнение (97), получим выражение для $f(\nu_i)$:

$$f(\nu_i) = \mu_0 \left\{ g(\nu) + (-1)^r \sum_{r=1}^{r=\infty} \frac{\mu_r}{r!} \frac{d^r[g(\nu)]}{d\nu^r} \right\}, \tag{100}$$

с помощью которого можно получить наблюдаемый контур по истинному контуру и моментам аппаратной функции. Хотя, насколько нам известно, это уравнение пока не использовалось на практике, оно, по-видимому, дает удобный способ устанавливать соотношение между истинным и наблюдаемым контуром полосы при соответствующих обстоятельствах.

д) Оценка параметров интенсивности полос численным интегрированием

Приблизительные оценки соотношения между $f(\nu_i)$ и $g(\nu)$, получаемые численным интегрированием, широко применялись для определения «истинных» площадей полос, интенсивностей в максимуме и ширины полос из экспериментальных данных. В первоначальном методе Рамзая предполагалась треугольная аппаратная функция и дисперсионная форма контура полосы. Недавно этот метод был усовершенствован Кабанá и Сандорфи [4] без изменений основных его предположений.

1. Метод Рамзая. Если I_0 и I — истинные падающая и прошедшая интенсивности, которые получились бы с монохроматическим излучением, а T_0 и T — соответствующие величины, наблюдаемые на установленном на отсчет ν_i спектрофотометре с симметричной аппаратной функцией $k(|\nu-\nu_0|s)$, то

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\nu_i}=\frac{\int\limits_{\nu_i-s}^{\nu_i+s} I_\nu k(|\nu-\nu_i|s)\,d\nu}{\int\limits_{\nu_i-s}^{\nu_i+s} I_{0\nu} k(|\nu-\nu_i|s)\,d\nu}, \tag{101}$$

где $2s$ — полная спектральная ширина аппаратной функции.

Поскольку аппаратная функция обращается в нуль за пределами области $\nu_i \pm s$, можно формально распространить область интегрирования до $\pm\infty$. Разумно также предположить, что I_0 постоянна в области от $\nu_i - s$ до $\nu_i + s$. При этих условиях

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\nu_i}=\frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} (I/I_0)_\nu\, k(|\nu-\nu_i|s)\,d\nu}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} k(|\nu-\nu_i|s)\,d\nu}. \tag{102}$$

Если истинная полоса в оптической плотности имеет дисперсионный контур и аппаратная функция — треугольник с основанием $2s$ и высотой, равной единице, то

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\nu_i}=\frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\{-a/[(\nu-\nu_0)^2+b^2]\}\, k(|\nu-\nu_i|s)\,d\nu}{s}. \tag{103}$$

Рамзай численным интегрированием вычислил интеграл (103) в широкой области значений a, b и s и получил, таким образом, контуры соответствующих наблюдаемых полос поглощения. Из этих данных были рассчитаны параметры $\Delta\nu^a_{1/2}$, $\ln(T_0/T)_{\max}$ наблюдаемого контура оптической плотности и полные площади под этими контурами. Полученные данные были затем табулированы таким образом, чтобы получить истинные параметры $\Delta\nu^t_{1/2}$ и $\ln(I_0/I)_{\max}$ для заданных величин $\Delta\nu^a_{1/2}$ и $\ln(T_0/T)_{\max}$ в широкой области $s/\Delta\nu^a_{1/2}$, от 0,0 до 0,65.

Для полосы растворенного вещества в разбавленном растворе, подчиняющейся закону Бера — Ламберта, площадь под истинной дисперсионной полосой поглощения в оптической плотности выражается в виде

$$A_L=\frac{1}{cl}\int \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu=\frac{1}{cl}\int\frac{a}{(\nu-\nu_0)^2+b^2}\,d\nu=\frac{1}{cl}\frac{\pi a}{b}, \tag{104}$$

где c — концентрация, l — толщина раствора.

Поскольку $2b=\Delta\nu^t_{1/2}$ и $a/b^2=\ln(I_0/I)_{\max}$, уравнение (104) можно записать в виде

$$A_L=1{,}57\,\frac{1}{cl}\,\Delta\nu^t_{1/2}\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\max}. \tag{105}$$

Отношения $\Delta\nu^a_{1/2}/\Delta\nu^t_{1/2}$ и $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\max}/\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\max}$ для различных $s/\Delta\nu^t_{1/2}$ известны из численного интегрирования. Уравнение (105) можно поэтому выразить в наблюдаемых параметрах:

$$A_L=\frac{1}{cl}\,K_L\,\Delta\nu^a_{1/2}\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\max}, \tag{106}$$

где

$$K_L = 1{,}57\,\frac{\Delta\nu^t_{1/2}}{\Delta\nu^a_{1/2}}\,\frac{\ln (I_0/I)_{\max}}{\ln (T_0/T)_{\max}}\,. \qquad (107)$$

Таблицы величин $\Delta\nu^a_{1/2}/\Delta\nu^t_{1/2}$, $\ln (I_0/I)_{\max}/\ln (T_0/T)_{\max}$ и K_L в зависи-

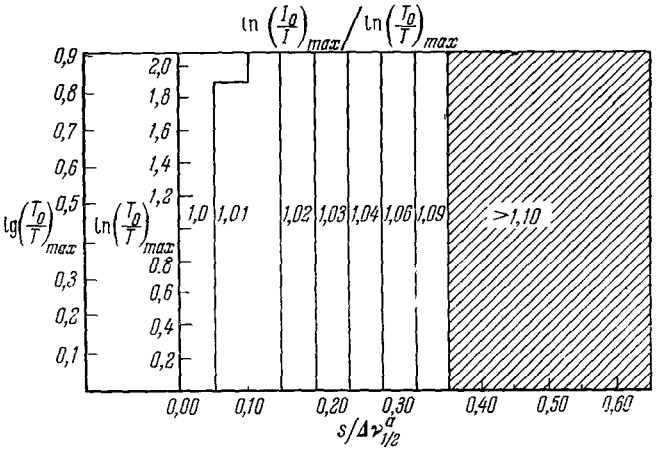

Рис. 21. Влияние треугольной аппаратной функции на интенсивность в максимуме дисперсионной полосы (основано на расчетах Рамзая [3]).

мости от $s/\Delta\nu^a_{1/2}$ и $\ln (T_0/T)_{\max}$ приводятся в работе Рамзая; опубликованы также таблицы этих функций [63]. На рис. 21—23 с помощью диаграмм

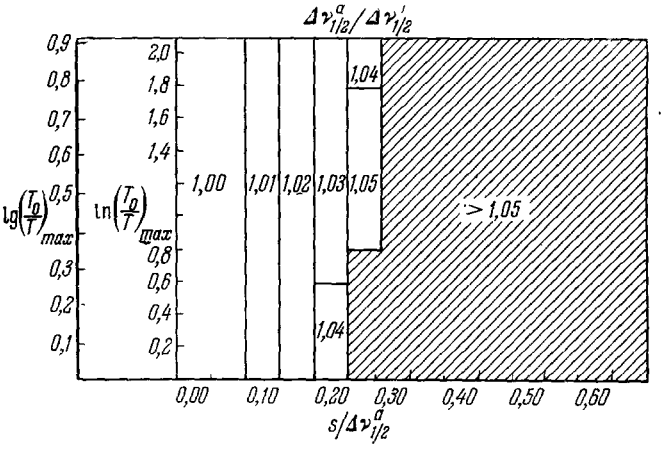

Рис. 22. Изменение измеряемой полуширины полосы для условий, соответствующих рис. 21.

иллюстрируются основные свойства этих соотношений. Из рисунков можно сделать следующие заключения:

а) наблюдаемая интенсивность в максимуме никогда не превышает истинную;

б) наблюдаемая ширина полосы всегда больше истинной;

в) при экспериментальных условиях, которые обычно встречаются на практике, истинная площадь полосы не превышает наблюдаемую, но это может случиться при условиях, соответствующих верхней правой

части рис. 23, т. е. для больших оптических плотностей в максимуме и при очень широких щелях.

Если истинный контур полосы гауссов, то площадь A_G будет

$$A_G = \frac{1}{cl} \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_{\max} \int \exp - \left(\frac{\nu - \nu_0}{\sigma}\right)^2 \cdot d\nu, \tag{108}$$

где $\sigma = \Delta\nu^t_{1/2}/2(\ln 2)^{1/2} = 0{,}735\ \Delta\nu^t_{1/2}$. Отсюда

$$A_G = 1{,}064 \frac{1}{cl} \Delta\nu^t_{1/2} \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_{\max}. \tag{109}$$

Для контура Фойгта истинная площадь не может быть выражена одной простой формулой для всех отношений χ_1/χ_2, но для заданного χ_1/χ_2

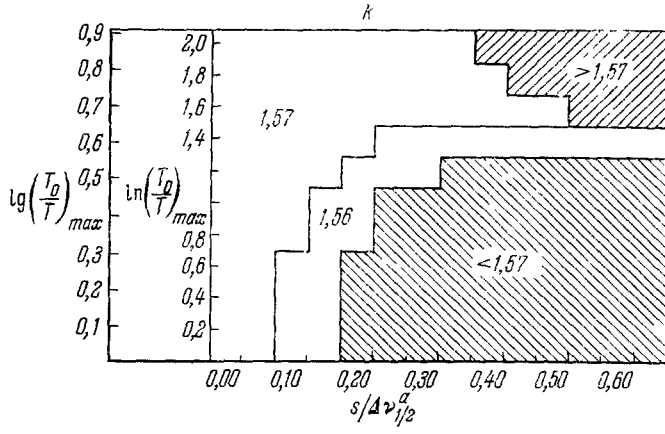

Рис. 23. Изменения полной площади полосы при условиях, соответствующих рис 21

может быть вычислена численная константа, попадающая в область от 1,064 до 1,57, причем эти крайние величины соответствуют значениям $\chi_1/\chi_2 = 0$ и ∞. Значение константы табулировано Ван-де-Хюльстом и Реезинком[18].

Численное интегрирование для сверток гауссова контура и контура Фойгта с треугольной аппаратной функцией не было выполнено, но разумно предположить, что истинные и наблюдаемые параметры полосы ведут себя подобно тому, как в случае дисперсионного контура.

В тех случаях, когда были сделаны сравнения между «истинной» площадью полосы, вычисленной по методу Рамзая, и полученной по методам экстраполяции, которые будут описаны в следующем разделе, оказалось, что метод Рамзая почти неизменно дает большую величину площади полосы [37, 64]. Например, Морсилло и др. [64] путем экстраполяции к бесконечно узкой щели получили для валентной полосы C = 0 ацетофенона в растворе хлороформа величину $K = 1{,}27$. Частично расхождение связано с экспериментальной неопределенностью измерения крыльев полосы, но Морсилло и др. оценили, что поправка на этот эффект не сделала бы K больше 1,34. Небольшая часть оставшейся разницы между 1,34 и 1,57 может происходить из-за отклонений аппаратной функции от треугольной формы, но бóльшая часть, по-видимому, связана с недисперсионной формой контура полосы. В тех случаях, когда полоса приблизительно симметрична, экспериментально измеренная по методу экстраполяции величина K может быть использована для оценки отношения χ_1/χ_2, соответствующего функции Фойгта, лучше всего аппроксимирующей полученный кон-

тур. Для упоминавшейся выше полосы ацетофенона $K = 1{,}27$ соответствует $\chi_1/\chi_2 = 0{,}51$, тогда как исправленное на крылья значение $K = 1{,}34$ соответствует $\chi_1/\chi_2 = 0{,}79$.

2. Модификация метода Рамзая, предложенная Кабана́ и Сандорфи. Чтобы достичь лучшего описания контуров, Кабана́ и Сандорфи [4] измеряли дополнительные ширины $\Delta\nu_r^a$ и $\Delta\nu_r^t$, соответствующие величинам ординат $r[\ln(T_0/T)]_{\max}$ и $r[\ln(I_0/I)]_{\max}$, где $r = 0{,}75$; $0{,}25$ и $0{,}125$, в дополнение к ширине полосы для $r = 0{,}5$, использованной Рамзаем. Для дисперсионного контура это дает следующие величины в единицах ширины:

$$\Delta\nu_{0,75}^t = \frac{2}{\sqrt{3}}\, b, \tag{110}$$

$$\Delta\nu_{0,5}^t = \frac{1}{2}\, b, \tag{111}$$

$$\Delta\nu_{0,25}^t = 2\sqrt{3}\, b, \tag{112}$$

$$\Delta\nu_{0,125}^t = 2\sqrt{7}\, b. \tag{113}$$

Таблицы, аналогичные таблицам Рамзая для $r = 0{,}5$, были вычислены для $r = 0{,}75$; $0{,}25$ и $0{,}125$. По техническим причинам численное интегрирование было выполнено в горизонтальных, а не в вертикальных сечениях и, кроме того, для более эффективной обработки асимметричных полос две части полосы по обеим сторонам от ν_0 были оценены отдельно, путем измерения ширин частей полосы $\delta\nu_r'^a$ и $\delta\nu_r''^a$, так что получились величины $\Delta\nu_r^a = \delta\nu_r'^a + \delta\nu_r''^a$ и соответствующие K величины K_r' и K_r''.

Истинная площадь полосы записывается в этом случае в виде

$$A = \frac{1}{cl}\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\max}[0{,}549\,(\delta\nu_{0,125}'^a K_{0,125}' + \delta\nu_{0,125}''^a K_{0,125}'') + \\ + 0{,}156\,(\delta\nu_{0,25}'^a K_{0,25}' + \delta\nu_{0,25}''^a K_{0,25}'') + 0{,}169\,(\delta\nu_{0,5}'^a K_{0,5}' + \delta\nu_{0,5}''^a K_{0,5}'') + \\ + 0{,}124\,(\delta\nu_{0,75}'^a K_{0,75}' + \delta\nu_{0,75}''^a K_{0,75}'')]. \tag{114}$$

Очевидно, что это — общий метод, допускающий неограниченное уточнение путем введения большого числа параметров полосы. Он трактует наблюдаемую полосу поглощения не как одну дисперсионную полосу, а как ряд горизонтальных сечений, причем контур каждого сечения аппроксимируется отдельным набором параметров. Как метод интегрирования для оценки истинной площади полосы он дает значительную выгоду. Примененный Кабана́ и Сандорфи, он дал для площади полосы величину, примерно на 10% меньшую, чем первоначальный метод Рамзая, и в лучшем согласии с экспериментом. Применять его на практике ненамного труднее. Однако неясно, имеет ли реальный физический смысл дисперсионный контур индивидуального сечения. В этом отношении численное интегрирование, основанное на предположении для всего контура функции Фойгта, было бы более приемлемым.

Были сделаны также попытки аппроксимировать полосы поглощения другими функциями, которые после интегрирования дают выражения вида $B = K\ln(T_0/T)_{\max}$. Некоторые из них были рассмотрены Джонсом и Сандорфи [65] и Арно [66].

Хорошо известно, что трудности оценки вклада крыльев полосы в полную площадь составляют основной источник ошибок в методах численного интегрирования, и некоторые исследователи предложили способы решения этой проблемы. Рамзай предложил, чтобы контур крыльев, считался дисперсионным, даже если контур основной части не дисперсионный. Он вы-

числил на этой основе таблицы для введения поправок на крылья. Для дисперсионной функции характерно, что половина полной площади лежит внутри части кривой, ограниченной ординатами, проведенными на полуширине полосы (на рис. 15 $j = 1$). Поэтому может быть полезно измерять только эту площадь и удваивать ее для получения полной площади [66, 67]. Программа вычислительной машине, составленная для вычисления усеченных моментов, дает также площади для последовательных значений j. Их можно отложить на графике в зависимости от j для оценки полной площади с помощью экстраполяции. Такие графики для дисперсионной и гауссовой функций показаны на рис. 24.

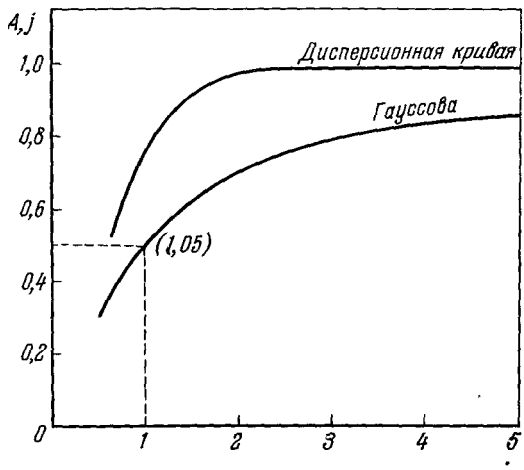

Рис 24. Относительная часть площади под дисперсионной и гауссовой кривыми, ограниченной ординатами, проведенными на расстоянии j от центра.

Для дисперсионной кривой половина всей площади ограничена ординатами, проведенными при $j = \pm 1$.

е) Оценка истинных параметров полосы путем экстраполяции

1. Экстраполяция к нулевой спектральной ширине щели. В принципе истинные параметры полосы могут быть получены путем измерения наблюдаемой полосы при непрерывно уменьшающейся спектральной ширине щели с последующей экстраполяцией к нулевой спектральной ширине щели. Поскольку не существует ни теоретических, ни экспериментальных методов точной оценки аппаратной функции монохроматора, эти методы эмпирические. Точная экстраполяция будет чувствительна к измерениям, сделанным при узких щелях, поскольку форма аппаратной функции может существенно изменяться, когда щели сужаются до такой величины, что дифракция и недостатки юстировки становятся доминирующими факторами. При узких щелях увеличиваются случайные ошибки из-за неизбежного понижения отношения сигнал/шум. В этом случае необходимо позаботиться о том, чтобы не ввести дополнительных искажений второго порядка за счет чрезмерного усреднения в фильтрах усилителя. Подробный анализ этой проблемы был выполнен Расселом и Томпсоном [37], Морсилло и др. [64], Пейсахсоном [39] и Щепкиным [68], а также и другими авторами. Типичные графики для полуширины и оптической плотности в максимуме при непрерывно уменьшавшейся ширине щелей, взятые из работы Рассела и Томпсона, показаны на рис. 25 и 26.

Для величин $s \gg \Delta\nu^t_{1/2}$ наблюдаемая полуширина примерно пропорциональна s с коэффициентом пропорциональности, близким к единице. Величина $\Delta\nu^a_{1/2}$ приближается к $\Delta\nu^t_{1/2}$ только для $s/\Delta\nu^a_{1/2} < 0.2$. Даже при использовании спектрофотометров с решетками с большим разрешением, имеющихся в настоящее время, в массовых измерениях вряд ли практически доступно проводить измерения со щелями шириной меньше 1 $см^{-1}$. Отсюда следует, что для полос с наблюдаемой полушириной меньше 5 $см^{-1}$, для того чтобы получить приемлемую точность измерения ширины, требуется какая-то форма экстраполяции. Хотя большинство полос

в спектрах жидкостей имеет полуширины больше чем 5 $см^{-1}$, более узкие полосы не являются редкостью. Самая узкая полоса, наблюдавшаяся в нашей лаборатории в растворе,— полоса перилена 812,7 $см^{-1}$ (см. рис. 2). Еще более узкие полосы встречаются в спектрах твердых тел [28, 29].

Зависимость оптической плотности в максимуме от ширины щелей подобна описанной. Влияние ширины щелей на вид полос иллюстрируется на рис. 27 парой полос в спектре циклогексана 903 и 816 $см^{-1}$ [69]. Истинные полуширины этих полос отличаются примерно вдвое, и при

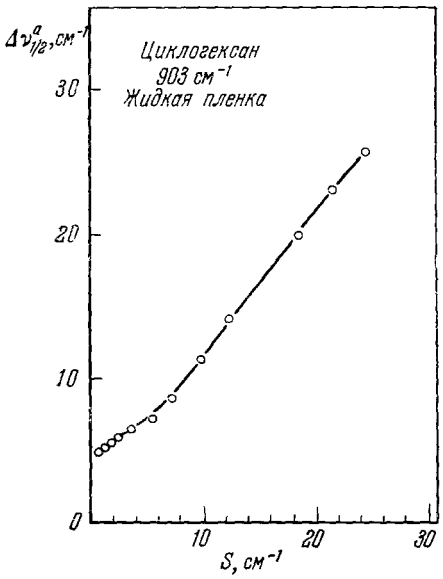

Рис. 25. Влияние спектральной ширины щели на наблюдаемую полуширину полосы циклогексана $\nu = 903$ $см^{-1}$ (по данным Рассела и Томпсона [37]).

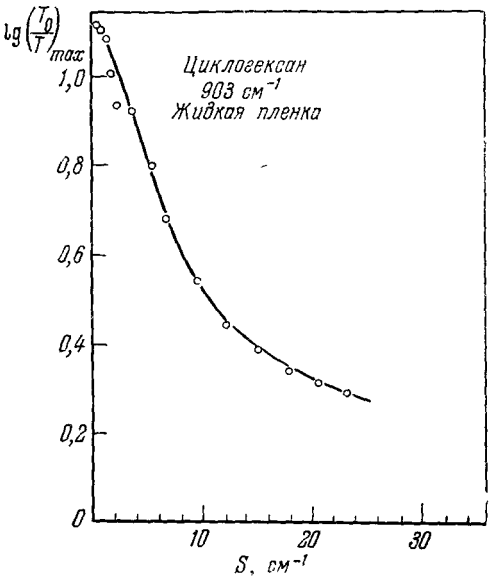

Рис. 26. Влияние спектральной ширины щели на наблюдаемую интенсивность в максимуме полосы циклогексана $\nu = 903$ $см^{-1}$ (по данным [37]).

уменьшении ширины щелей относительная интенсивность полос обращается. Этот пример хорошо демонстрирует, насколько важно в аналитической спектрофотометрии отношение $s/\Delta\nu^a_{1/2}$ и насколько необходимы поправки путем какой-то формы экстраполяции.

Площадь полосы менее чувствительна к изменениям ширины щелей, чем $\Delta\nu^a_{1/2}$ или $\ln (T_0/T)_{max}$, и применение экстраполяционных поправок здесь строится на более твердой теоретической основе с использованием методов Буржина[2] и Вильсона и Уэллса [1]. Поскольку принципы этих методов являются фундаментальными для оценок абсолютных интенсивностей инфракрасных полос, важно подробно их изучить.

2. Метод Буржина для оценки истинной площади полосы. Основной закон поглощения Бера — Ламберта для полосы поглощения вещества в растворе можно записать в виде

$$I_\nu = I_{0\nu} \exp(-\alpha_\nu bc), \tag{115}$$

где α_ν — коэффициент поглощения, b — длина пути, c — концентрация.

Площадь под истинной кривой поглощения дается выражением

$$A' = \int \left[1 - \left(\frac{I}{I_0}\right)_\nu\right] d\nu = \tag{116а}$$

$$= \int [1 - \exp(-\alpha_\nu bc)]\, d\nu. \tag{116б}$$

Это выражение можно разложить в ряд

$$\frac{A'}{bc} = \int \left(\alpha_\nu - \frac{\alpha_\nu^2}{2!} bc + \frac{\alpha_\nu^3}{3!} b^2c^2 \ldots \right) d\nu, \tag{117}$$

и в пределе $bc \to 0$

$$\lim_{bc \to 0} \frac{A'}{bc} = \int \alpha_\nu \, d\nu = A. \tag{118}$$

Отсюда следует заключение, что, измеряя площадь под кривой поглощения и экстраполируя к нулевому bc, можно получить площадь под кривой

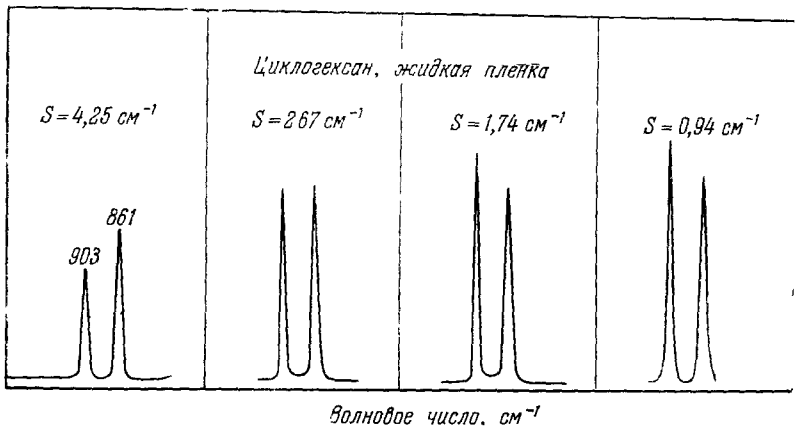

Рис. 27. Влияние спектральной ширины щели на относительную интенсивность в максимуме полос $\nu_0 = 903$ *см*$^{-1}$ и $\nu_0 = 861$ *см*$^{-1}$ в спектре циклогексана (по Слоуну [69]).

Полуширины полос, полученные экстраполяцией, составляют соответственно 4,9 и 8,9 *см*$^{-1}$.

оптической плотности. Более того, было показано [70, 71], что площадь под кривой поглощения не зависит от аппаратной функции, так что если только монохроматор дает основной вклад в $k(\nu - \nu_1)$, мы можем заменить в (116а) $(I/I_0)_\nu$ на $(T/T_0)_\nu$ и экстраполяцией получить истинную площадь под кривой оптической плотности.

Этот метод получения истинной площади полосы привлекателен, поскольку большинство спектрофотометров записывает непосредственно в линейной шкале поглощение. К сожалению, график $A'(bc)$ обычно не линеен, и это приводит к неопределенности экстраполяции *). В эксперименте может варьироваться либо b, либо c, либо обе эти величины. Практически обычно удобнее оставлять толщину кюветы постоянной, а менять концентрацию. Теоретически же предпочтительнее изменять толщину кюветы при постоянной концентрации, так как отклонения от закона Бера встречаются гораздо чаще, чем от закона Ламберта, и параметры полосы, измеренные при фиксированной концентрации, будут иметь физический смысл даже для раствора, для которого не выполняется закон Бера.

---

*) Для истинной полосы дисперсионной формы Рамзай [3] показал, что линейное соотношение выполняется, если построить график зависимости $\lg (I_0/I)_{max}$ от bc/A' при небольших и средних $\lg(I_0/I)_{max}$. В этом случае отрезок, отсекаемый на ординате дает $1/A$. Этот метод не имеет общей практической применимости, так как $\lg (I_0/I)_{max}$ не получается экспериментально и эта величина не может быть получена без предположений о форме полосы поглощения и аппаратной функции, как это описано в предыдущем разделе.

3. Оценка параметров дисперсионной полосы по кривой поглощения с помощью построения касательных. Уместно рассмотреть здесь новый метод измерения полуширины и площадей дисперсионных полос поглощения, развитый недавно Мекке и др. [77], хотя, строго, он не является методом нахождения истинных параметров по наблюдаемым путем экстраполяции. Так же как и метод Буржина, описанный выше, этот метод позволяет оценивать параметры полосы A и $\Delta\nu_{1/2}^{a}$ по кривой поглощения, полученной прямо со спектрофотометра *).

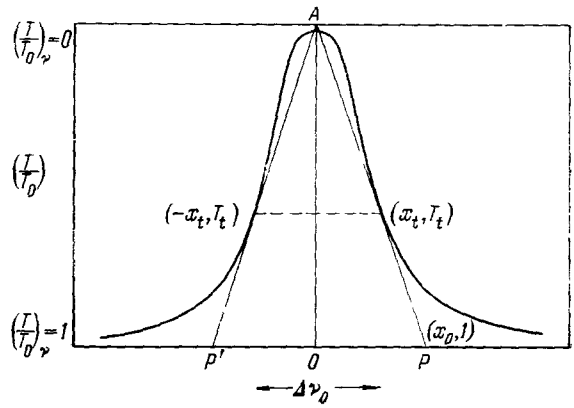

Рис. 28. Диаграмма, иллюстрирующая построение касательных для вычисления площади под кривой оптической плотности и ее полуширины по кривой поглощения (по Мекке и др. [72]).

Дисперсионная функция может быть записана в виде

$$f(\nu) = \frac{\alpha_{max}}{1+\left[(\nu-\nu_0)\Big/\frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}\right]^2}, \tag{119}$$

где α_{max} — оптическая плотность в максимуме.

Обозначив $x = (\nu - \nu_0)/(1/2)\Delta\nu_{1/2}$, получим

$$f(x) = \frac{\alpha_{max}}{1+x^2}. \tag{120}$$

Соответствующая функция для пропускания полосы будет (рис. 28)

$$\mathcal{T}_\nu = \left(\frac{T}{T_0}\right)_\nu = \exp\left(-\frac{\alpha_{max}}{1+x^2}\right). \tag{121}$$

Можно провести внутренние касательные AP, AP' из максимума полосы к линии $\mathcal{T} = 1$, касающиеся кривой в точках $(\pm x_t, \mathcal{T}_t)$. Уравнение касательной AP будет

$$T^* = \frac{\mathcal{T}_t}{x_t} x^*, \tag{122}$$

где $(x^*, \mathcal{T}^*)$ — любая точка на касательной.

Дифференцируя (121), найдем

$$\frac{d\mathcal{T}}{dx} = \exp\left(-\frac{\alpha_{max}}{1+x^2}\right)\cdot 2\alpha_{max}\, x\,(1+x^2)^{-2}. \tag{123}$$

Подстановка координат $(x_t, \mathcal{T}_t)$ дает наклон AP, а переходя к (122), мы получим

$$\mathcal{T}^* = 2\mathcal{T}_t\, \alpha_{max}\, x_t\,(1+x_t^2)^{-2}\, x^*. \tag{124}$$

---

*) Для фрейбургской школы характерно вычислять параметры полосы как функцию длины волны, и Мекке и др. описали метод построения касательных для дисперсионной кривой, зависящей от длины волны. Поскольку метод основан на общих математических свойствах дисперсионной кривой, он не зависит от выбора переменной. Здесь он изложен для функции волнового числа с тем, чтобы сохранить единообразие с остальным текстом. Мы признательны проф. Мекке и Лангенбухеру за возможность ознакомиться с работой Лангенбухера до ее публикации.

В точке соприкосновения кривой и касательной $(x_t, \mathscr{T}_t) = (x^*, \mathscr{T}^*)$, и, подставляя это в (124), найдем

$$x_t = \pm \left(\frac{\alpha_{\max}}{2}\right)^{1/2} \pm \left(\frac{\alpha_{\max}}{2} - 1\right)^{1/2}. \tag{125}$$

Выбор знака перед корнем зависит от неравенства $\alpha_{\max} \gtreqless 2$. Наибольший практический интерес представляет случай, когда $\alpha_{\max} > 2$, соответствующий $\lg (T_0/T)_{\max} > 0{,}87$, для которого решение, имеющее смысл,

$$x_t = \left(\frac{\alpha_{\max}}{2}\right)^{1/2} + \left(\frac{\alpha_{\max}}{2} - 1\right)^{1/2}. \tag{126}$$

Далее желательно вычислить отрезок $PP' = 2OP$. Если координаты точки $P(x_0, 1)$, то из уравнений (125) и (126) следует, что

$$(x_0)^2 = \left\{\alpha_{\max}\left[1 + \left(1 - \frac{2}{\alpha_{\max}}\right)^{1/2}\right] - 1\right\} \exp\left(\frac{2}{1 + \left[1 - \left(\frac{2}{\alpha_{\max}}\right)\right]^{1/2}}\right). \tag{127}$$

Таким образом, x_0 и, следовательно, PP' зависят только от $\alpha_{\max}$. Для больших $\alpha_{\max}$ уравнение (127) сводится к

$$(x_0)^2 = (2\alpha_{\max} - 1)\, e. \tag{128}$$

Более точная аппроксимация—

$$x_0^2 = \left[2\alpha'_{\max} - 1 - \frac{1}{4(\alpha_{\max} - 1)}\right] e. \tag{129}$$

Если поглощающая среда подчиняется закону Бера — Ламберта, мы можем записать $\alpha_{\max} = bc\varepsilon'_{\max}$, где b — толщина слоя, c — концентрация, а $\varepsilon'_{\max}$ — молекулярный коэффициент экстинкции в максимуме *). При этой подстановке вместо (128) имеем

$$(x_0)^2 = (2bc\varepsilon'_{\max} - 1)\, e, \tag{130}$$

где e — основание натуральных логарифмов.

По определению $x = (\nu - \nu_0) \Big/ \frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}$, и если отрезок PP' обозначить $\Delta\nu_0$ (рис. 28), то

$$OP = x_0 = \frac{\Delta\nu_0}{\Delta\nu_{1/2}}, \tag{131}$$

$$\Delta\nu_0 = \Delta\nu_{1/2}\, x_0. \tag{132}$$

Подставляя x_0 из (130), найдем

$$(\Delta\nu_0)^2 = (\Delta\nu_{1/2})^2\, (2bc\varepsilon'_{\max} - 1)\, e. \tag{133}$$

Для данной полосы поглощения экспериментально известны: $\Delta\nu_0$, $\Delta\nu_{1/2}$ и bc. Если построить график $(\Delta\nu_0)^2$ в зависимости от bc, то наклон $\mathscr{M}$ будет определяться выражением

$$\mathscr{M} = \frac{d(\Delta\nu_0)^2}{d(bc)} = 2\,(\Delta\nu_{1/2})^2\, \varepsilon'_{\max}\, e, \tag{134}$$

откуда

$$\Delta\nu_{1/2} = \left(\frac{\mathscr{M}}{2\varepsilon'_{\max}\, e}\right)^{1/2}. \tag{135}$$

---

*) Для удобства $\varepsilon'_{\max}$ определено здесь в единицах $\ln (T_0/T)_\nu$ вместо $\lg (T_0/T)_\nu$, чтобы избежать в последующем обсуждении числовых констант.

Подставляя в (105), получим

$$A_L = 1{,}57 \left(\frac{\mathcal{M}}{2\varepsilon'_{max} e}\right)^{1/2} \varepsilon'_{max} = 1{,}57 \left(\frac{\mathcal{M}\varepsilon'_{max}}{2e}\right)^{1/2}. \qquad (136)$$

Таким образом, мы пришли к выводу, что площадь под кривой оптической плотности полосы дисперсионной формы может быть получена, если известны молекулярный коэффициент экстинкции в максимуме полосы и наклон графика зависимости квадрата отрезка PP', отсекаемого касательными, от bc. Полуширина кривой оптической плотности также может быть получена из уравнения (134), и иногда это может быть предпочтительнее прямых измерений. Чтобы получить истинные значения ε'_{max}, Мекке и др. используют таблицы Рамзая.

Следует подчеркнуть, что использование метода касательных для получения параметров полосы основаны на предположении больших величин α_{max} (> 2). Хотя подсчет ошибок измерения показывает, что в этих условиях точность измерений падает, следует заметить, что измерения при большом поглощении нужны только для определения положения максимума полосы. Критические измерения, определяющие точку касания (и, следовательно, длины отрезка PP'), лежат в области, где ошибки измерения малы. Действительно, одна из принципиальных сторон этого метода измерения площади под кривой и состоит в удобстве работы с такими интенсивными полосами.

4. Метод Вильсона и Уэллса. С помощью несколько сложных выкладок [которые в переводе опускаются], можно показать, что при условии постоянства падающей интенсивности на ширине полосы и неизменности аппаратной функции монохроматора в пределах полосы можно получить истинную площадь под кривой оптической плотности, экстраполируя площадь под наблюдаемой кривой к нулевому bc. Как и в методе Буржина, можно изменять как b, так и c, и по упомянутым причинам изменение b при постоянной концентрации имеет физически больший смысл.

Форма экстраполяционной кривой зависит от формы истинного контура и аппаратной функции, но в общем экстраполяция гораздо ближе к линейной, чем в методе Буржина. Для свертки дисперсионной полосы с треугольной аппаратной функцией Рамзай [3] показал, что экстраполяция очень близка к линейной с небольшим отрицательным наклоном θ, который он вычислил в зависимости от $s/\Delta\nu^t_{1/2}$. Истинная площадь полосы может быть вычислена из выражения

$$B = A + A\theta \ln\left(\frac{T_0}{T}\right)_{max}. \qquad (137)$$

На практике предпочтительнее получать A, откладывая B в зависимости от $\lg(T_0/T)_{max}$ для разных величин bc и определяя наилучшую прямую линию, проходящую через измеренные точки с наклоном $A\theta$ и отсекающую отрезок A. Найдено, что это дает более приемлемые данные, чем статистическая обработка данных по методу наименьших квадратов *). Рассел и Томпсон [37] расширили этот метод экстраполяции на случай, когда наклон определяется экспериментально, без предположений о дисперсионной

*) Следует заметить, что хотя и метод Вильсона — Уэллса и метод Буржина основаны на экстраполяции к нулю bc, в методе Вильсона — Уэллса bc можно заменить на экспериментально наблюдаемую величину $\lg(T_0/T)_{max}$, в то время как экстраполяция Буржина справедлива, только если в качестве зависящей от bc переменной используется величина $\lg(I_0/I)_{max}$.

форме контура. Экстраполяции Вильсона — Уэллса и Буржина математически эквивалентны, и их эквивалентность была также подтверждена экспериментально [73].

В заключение анализа методов экстраполяции можно констатировать, что поправки для площади полос основаны на теоретическом анализе, в то время как поправки для полуширины и оптических плотностей в максимуме все еще в основном эмпирические. Если полностью использовать высокое разрешение современных спектрофотометров с решетками, то введение поправок в значение площадей полос вряд ли существенно, за исключением самых узких полос. Эта ошибка, как правило, будет гораздо меньше, чем ошибка, возникающая из-за неопределенности пределов интегрирования и неточности измерений в крыльях полосы.

Для абсолютных измерений оптических плотностей в максимуме и полуширин полос очень желательна экстраполяция к нулевой щели. Если это не сделано, данные о величине оптической плотности в максимуме, полученные при $s/\Delta\nu^a_{1/2} > 0{,}2$, не имеют абсолютного значения. Лишь очень немногие из инфракрасных спектров органических соединений, измеренных в конденсированной фазе и приводимых в атласах спектров, удовлетворяют этим требованиям. Поэтому можно предвидеть что большинство из этих спектров придется в будущем измерить вновь, прежде чем интенсивности инфракрасных полос и их сложные контуры смогут занять постоянное место в качестве приемлевых физических характеристик соответствующих веществ.

ж) Выбор единиц измерения интегральных интенсивностей полос (площадей под контурами оптической плотности)

До сих пор не существует универсальных единиц измерения площадей под кривой оптической плотности инфракрасных полос поглощения, и, по-видимому, не реалистично ожидать, что какая-либо одна единица окажется достаточно приемлемой с точки зрения различных запросов спектроскопистов, выполняющих такие измерения. В большей части опубликованных работ площади полос вычисляются при использовании в качестве абсциссы волнового числа. В качестве ординаты обычно используется $\ln(T_0/T)$, а не $\lg(T_0/T)$, что требует переводного коэффициента 2,303 в случае, когда ордината выражена в оптической плотности или в молекулярном коэффициенте экстинкции.

Химики-спектроскописты, имеющие в основном дело с эмпирическими или полуэмпирическими применениями площадей полос, имеют тенденцию применять единицы, впервые введенные Рамзаем и Джонсом:

$$A_{RJ} = \frac{1}{bc}\int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu = 2{,}303\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon_\nu\, d\nu, \qquad (138)$$

где c — концентрация в *моль/л*, b — толщина слоя в *см* и ε—молекулярный коэффициент экстинкции. Спектроскописты, больше ориентирующиеся на теоретические приложения, предпочитают, следуя Томпсону [37], выражать концентрацию в числе молекул на *мл* и переводить шкалу абсцисс в абсолютную частоту (ν в *сек*$^{-1}$). Это приводит к появлению перед интегралом числа Авогадро N и скорости света c', и в единицах b и c, определенных выше, выражение принимает вид

$$A_T = \frac{10^3}{bcN}\int \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\tilde\nu} d\tilde\nu = \frac{10^3 c'}{bcN}\int \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu. \qquad (139$$

Мекке и др. интегрируют в шкале длин волн, выражая и толщину слоя и длину волны в *см*, а концентрацию в *моль/мл*. Отсюда

$$A_M = \frac{10^3}{bc} \int \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_\lambda d\lambda = \frac{10^3}{bc} \int \frac{1}{\nu^2} \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu. \qquad (140)$$

Освальд[74] показал, что приближение

$$A_M = \frac{10^3}{bc} \lambda_0^2 \int \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu = \frac{10^3}{bc} \frac{1}{\nu^2} \int \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu \qquad (141)$$

выполняется с точностью до нескольких процентов, если $\Delta\lambda_{1/2}/\lambda < 0{,}01$. Он также рассчитал поправочный множитель K для более точного уравнения

$$A_M = \frac{10^3}{bc} \frac{\lambda_0^2}{K} \int \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu \qquad (142)$$

для случая, когда полоса имеет дисперсионную форму и $\Delta\lambda_{1/2}/\lambda > 0{,}01$. Мекке и Ноук[75] указали, что если площадь под полосой поглощения выражена таким образом, то она прямо пропорциональна поляризуемости атома, в соответствии с теорией дисперсии.

Кроуфорд[76] и миннесотская школа отвергают «простую» функцию, приведенную в (138), и, следуя ранним предложениям Мекке[77], рекомендуют единицу

$$A_C = \frac{10^3}{bcN} \int \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_{\tilde\nu} d \ln \tilde\nu = \frac{10^3}{bcN} \int \frac{1}{\tilde\nu} \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_{\tilde\nu} d\tilde\nu \approx$$

$$\approx \frac{10^3}{bcN} \frac{1}{\tilde\nu_0} \int \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_{\tilde\nu} d\tilde\nu = \frac{10^3}{bcN} \frac{1}{\nu} \int \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu. \qquad (143)$$

Эта единица имеет то преимущество, что она более просто связана с основными характеристиками молекулы, определяющими интенсивность полосы; она также облегчает рассмотрение ангармоничности и количественную интерпретацию ферми-резонанса. Размерность A_C — *см*^{2}*молек*$^{-1}$, и эту величину поэтому можно рассматривать как эффективное сечение. Эти доводы убедительно свидетельствуют в пользу ее применения при рассмотрении спектров простых молекул, для которых принципиально возможен детальный теоретический анализ. Но прежде чем судить о пригодности этой единицы для более широкого применения, нужно принять во внимание дополнительное усложнение связанных с ней вычислений.

Для того чтобы предотвратить введение еще большего числа единиц, Комиссия по молекулярной структуре и спектроскопии ИЮПАК (IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry) временно рекомендовала использовать следующие величины[78]:

а) Абсолютная единица. Определяется как

$$\frac{1}{bn'} \int \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_{\tilde\nu} d\tilde\nu,$$

где b — толщина слоя образца в *см*, n' — концентрация в числе молекул в *см*^{3} и $\tilde\nu$ — частота в *сек*$^{-1}$. Эта единица имеет размерность *см*^{2}*сек*$^{-1}$*моль*$^{-1}$ и идентична с предложенной в (139).

б) Вторичная единица

$$\frac{1}{bn'} \int \ln \left(\frac{I_0}{I}\right)_{\tilde\nu} d(\ln \tilde\nu)$$

с размерностью *см*^{2}*молек*$^{-1}$, соответствующая (143).

в) Практическая единица $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon_\nu d_\nu$, где $\varepsilon_\nu = 1/bc \times$ $\times \lg (I_0/I)_\nu$.

Здесь концентрация c в молях на литр раствора, b в *см* и ν в *см*$^{-1}$. Эта единица имеет размерность *см*$^{-2}$*л·моль*$^{-1}$. Она отличается от единицы, описываемой выражением (138), отсутствием численной постоянной 2,303. Множители для взаимного перевода этих величин сведены в табл. II.

Подобная таблица переходных множителей содержится в обзоре Грибова и Смирнова [6], однако сравнение таблиц обнаруживает некоторые расхождения. Частично это связано с тем, что Грибов и Смирнов принимали, что практическая единица ИЮПАК определена в единицах $\ln (I_0/I)$, в то время как в действительности она определена в единицах $\lg (I_0/I)$ [78]. Сравнение двух таблиц показывает также неопределенность в определении единицы Кроуфорда (A_C в нашей таблице и Q или Г в таблице русских авторов). Мы приняли эту единицу идентичной вторичной единице ИЮПАК. Оригинальная работа Кроуфорда [76] недостаточно определенна на этот счет; в ней приводятся размерности *см*^{2}*моль*$^{-1}$ и *см*^{2}*ммоль*$^{-1}$, в то время как Вторичная единица ИЮПАК определена [78] размерностью *см*^{2}*молек*$^{-1}$. Наша интерпретация единицы Кроуфорда согласуется с утверждением, содержащимся в уравнении (2,28) работы Грибова и Смирнова, о том, что эта единица равна абсолютной единице ИЮПАК, деленной на частоту центра полосы в *сек*$^{-1}$. Хотя эти численные различия могут оказаться несущественными для теоретической спектроскопии, важно, чтобы единицы, применяемые на практике, были выяснены и стандартизованы.

V. ВЛИЯНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ОШИБОК НА ИЗМЕРЕНИЕ ИСТИННОЙ И НАБЛЮДАЕМОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

С формальной математической точки зрения уравнения (68) — (74) предполагают, что истинный контур полосы может быть получен с любой желаемой точностью *). На практике это не так, потому что уменьшение ширины аппаратной функции ведет к увеличению случайных ошибок измерения. Эта проблема по разным поводам упоминалась в предыдущих разделах нашего обзора, и теперь наша задача состоит в том, чтобы обсудить соотношения между случайными и систематическими ошибками, и получить выражения, из которых можно будет оценить оптимальные условия для получения минимальной полной ошибки. Эта проблема рассматривалась Ван-де-Хюльстом [80], Бродерсеном [23] и другими авторами и недавно была детально изучена Раутианом и Петрашом [20, 24, 81-84]. Здесь мы коснемся только практических аспектов анализа, проведенного Петрашом и Раутианом. Те, кто интересуется теорией этого вопроса, отсылаются к обзору Раутиана [20].

На рис. 29 иллюстрируется измерение поглощения инфракрасной полосы в записи, полученной на обычном двухлучевом спектрофотометре. На этом рисунке L_1 — линия, соответствующая 100% пропускания, L_3 — линия нулевого пропускания. Предполагается, что обе они имеют нулевой наклон. В дальнейшем будет предполагаться, что все излучение, кроме прошедшего, поглощается, так что если T — пропускание, то поглощение будет $1 - T$. Для описания общей задачи экспериментальные отсчеты

*) Для $g(\nu)$ возможно не единственное решение, если $K(\omega)$ обращается в нуль при некоторых величинах ω. Такая ситуация вряд ли имеет место при анализе формы инфракрасных полос поглощения, а если она все-таки встречается, то существуют методы, устраняющие эту трудность (см. [79] и стр. 260 работы [20]).

Таблица II

Множители для взаимного обращения единиц интенсивности инфракрасных полос поглощения

От \ К	ИЮПАК, абсолютные	ИЮПАК, вторичные	ИЮПАК, практические	A_{RJ}	A_T	A_M	A_C
ИЮПАК, абсолютные	1	$(3{,}335\cdot10^{-11}\nu_0^{-1})$	$8{,}728\cdot10^{9}$	$2{,}010\cdot10^{10}$	1	$(2{,}010\cdot10^{13}\nu_0^{-2})$	$(3{,}335\cdot10^{-11}\nu_0^{-1})$
ИЮПАК, вторичные	$(2{,}998\cdot10^{10}\nu_0)$	1	$(2{,}617\cdot10^{20}\nu_0)$	$(6{,}026\cdot10^{20}\nu_0)$	$(2{,}998\cdot10^{10}\nu_0)$	$(6{,}026\cdot10^{23}\nu_0^{-1})$	1
ИЮПАК, практические	$1{,}145\cdot10^{-10}$	$(3{,}820\cdot10^{-21}\nu_0^{-1})$	1	2,303	$1{,}145\cdot10^{-10}$	$(2{,}303\cdot10^{3}\nu_0^{-2})$	$(3{,}820\cdot10^{-21}\nu_0^{-1})$
A_{RJ}	$4{,}976\cdot10^{-11}$	$(1{,}660\cdot10^{-21}\nu_0^{-1})$	$4{,}343\cdot10^{-1}$	1	$4{,}976\cdot10^{-11}$	$(10^{3}\nu_0^{-2})$	$(1{,}660\cdot10^{-21}\nu_0^{-1})$
A_T	1	$(3{,}335\cdot10^{-11}\nu_0^{-1})$	$8{,}728\cdot10^{9}$	$2{,}010\cdot10^{10}$	1	$(2{,}010\cdot10^{13}\nu_0^{-2})$	$(3{,}335\cdot10^{-11}\nu_0^{-1})$
A_M	$(4{,}976\cdot10^{-14}\nu_0^{2})$	$(1{,}660\cdot10^{-24}\nu_0)$	$(4{,}343\cdot10^{-1}\nu_0^{2})$	$(10^{-3}\nu_0^{2})$	$(4{,}976\cdot10^{-14}\nu_0^{2})$	1	$(1{,}660\cdot10^{-24}\nu_0)$
A_C	$(2{,}998\cdot10^{10}\nu_0)$	1	$(2{,}617\cdot10^{20}\nu_0)$	$(6{,}026\cdot10^{20}\nu_0)$	$(2{,}998\cdot10^{10}\nu_0)$	$(6{,}026\cdot10^{23}\nu_0^{-1})$	1

Приводятся множители для перевода единиц, помещенных в вертикальном ряду, в единицы горизонтального ряда. Цифры, приводимые в скобках, являются только приблизительными. Точность уменьшается с увеличением $\Delta\nu_{1/2}/\nu_0$. Для множителей, содержащих ν_0^2, зависимость от $\Delta\nu_{1/2}/\nu_0$ обсуждалась Освальдом [71]. Во всех случаях ν_0 — волновое число максимума полосы.

l_1, l_2 и l_3 производятся от произвольной линии L_0, лежащей ниже и параллельной L_1. Линия пропускания при наличии поглощающей среды—L_2.

Истинное поглощение образца для излучения с волновым числом ν_i можно описать функцией

$$x(\nu_i) = \frac{\varphi g(\nu) + \tilde{a}}{T_0}, \tag{144}$$

где T_0 — интенсивность падающего излучения, $\tilde{a}$ — величина, определяющая постоянный фон поглощения между L_1 и L_2, а φ — нормирующая постоянная, введенная таким образом, что $g(\nu_0) = 1$, где ν_0— относится

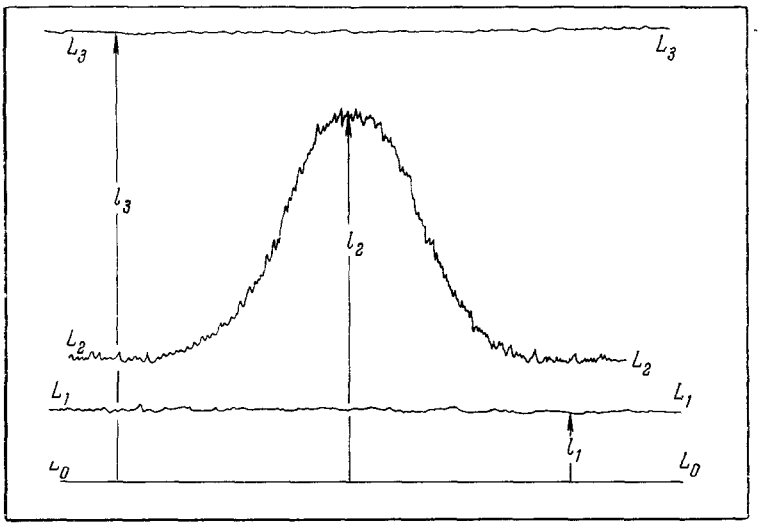

Рис. 29. Однолучевая запись инфракрасной полосы поглощения.
L_0 — произвольная линия отсчета; L_1 и L_3 измерены при более широких щелях и лучшем отношении сигнал/шум, чем L_2. Предполагается, что они параллельны L_0. При этих условиях полагается, что аппаратная функция не вносит искажений.

к максимуму полосы. Из-за влияния аппаратной функции, наблюдаемое поглощение отличается от $x(\nu_i)$. Это отличие — принципиальный источник систематических ошибок измерения. Для наблюдаемого поглощения мы можем написать

$$y(\nu_i) = \frac{f(\nu_i) + \tilde{a}}{T_0}, \tag{145}$$

где

$$f(\nu_i) = \varphi \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu)\, k(\nu - \nu_i)\, d\nu \tag{146}$$

или обозначая величину, обратную интегралу, через $\mathcal{F}(\nu_i)$,

$$f(\nu_i) = \frac{\varphi}{\mathcal{F}(\nu_i)}. \tag{147}$$

В принципе это уравнение справедливо для любой точки на контуре, но удобно иметь дело с максимумом полосы, где $\nu_i = \nu_0$. В этом случае

$$f(\nu_0) = \frac{\varphi}{\mathcal{F}(\nu_0)}, \tag{148}$$

что дает простое выражение для систематических ошибок измерений.

Кроме этих систематических ошибок, присутствуют случайные ошибки, возникающие из-за неточностей измерения $f(\nu_i)$, $\tilde{a}$ и T_0. Они могут быть записаны в виде

$$\left.\begin{aligned} \Delta f(\nu_i) &= f(\nu_i) - \overline{f(\nu_i)}, \\ \Delta a &= \tilde{a} - \bar{\tilde{a}}, \\ \Delta T_0 &= T_0 - \bar{T}_0, \\ \Delta y &= y - \bar{y}, \end{aligned}\right\} \tag{149}$$

где черта означает среднюю величину. Истинная оптическая плотность есть

$$D_\nu = -\ln[1 - x(\nu)]. \tag{150}$$

Можно упростить выражения, записав x вместо $x(\nu)$, f вместо $f(\nu)$ и $\mathcal{F}$ вместо $\mathcal{F}(\nu)$. Полную ошибку измерения оптической плотности можно выразить в виде

$$\Delta D = -\ln(1-x) + \ln(1-y) = \ln\left[1 - \frac{y-x}{1-x}\right] = \ln\left[1 - \frac{\Delta y + \bar{y} - x}{1-x}\right]. \tag{151}$$

Разлагая логарифм в ряд и опуская члены второго порядка по Δy и $x - \bar{y}$, получим

$$\Delta D = \frac{x - \bar{y}}{1-x} - \frac{\Delta y}{1-x}. \tag{152}$$

Из (145) следует, что

$$\Delta y = \frac{\Delta(f + \tilde{a})}{T_0} - \frac{(f + \tilde{a})\,\Delta T_0}{T_0^2}; \tag{153}$$

подставляя это в (152), получим

$$\Delta D = \frac{x}{1-x}\left\{\left(1 - \frac{\bar{y}}{x}\right) - \frac{\Delta(f + \tilde{a})}{xT_0} + \frac{y}{x}\,\frac{\Delta T_0}{T_0}\right\}. \tag{154}$$

Если Δl_1, Δl_2 и Δl_3 — ошибки измерения соответственно l_1, l_2 и l_3, то $\Delta T_0 = \Delta l_3 - \Delta l_1$, $\Delta(f + \tilde{a}) = \Delta l_2 - \Delta l_1$. Величины Δl_i $(i = 1, 2, 3)$ можно считать независимыми и положить $\overline{\Delta l_i} = 0$, $\overline{\Delta l_i \Delta l_j} = 0$ $(i \neq j)$.

Приняв $\Delta T_0 \bar{y}/xT_0 = \Delta T_0/T_0$ в третьем члене равенства (154) и делая упомянутые выше подстановки, для $\overline{\Delta D^2}$ получим

$$\overline{\Delta D^2} = \left[\frac{x}{1-x}\right]^2 \left\{\left(1 - \frac{\bar{y}}{x}\right)^2 + \left(\frac{1-x}{x}\right)^2 \frac{\overline{\Delta l_1^2}}{T_0^2} + \frac{\overline{\Delta l_2^2}}{x^2 T_0^2} + \frac{\overline{\Delta l_3^2}}{T_0^2}\right\}. \tag{155}$$

Отсюда можно получить выражение для относительной среднеквадратичной ошибки измерения D

$$p^2 = \frac{\overline{\Delta D^2}}{D^2} = \left[\frac{x}{(1-x)\ln(1-x)}\right]^2 \left\{\left(1 - \frac{\bar{y}}{x}\right)^2 + \left(\frac{1-x}{x}\right)^2 \frac{\overline{\Delta l_1^2}}{T_0^2} + \frac{\overline{\Delta l_2^2}}{x^2 T_0^2} + \frac{\overline{\Delta l_3^2}}{T_0^2}\right\}. \tag{156}$$

В этом выражении первый член в фигурных скобках описывает систематические ошибки *), а три следующих члена — случайные ошибки измерения L_1, L_2 и L_3. Записанное таким образом выражение (156) описывает

*) В своей статье [82] Петраш и Раутиан заменяют $(1 - \bar{y}/x)^2$ выражением

$$\left(1 - \frac{1}{\bar{\mathcal{F}}}\right)^2 \left(1 - \frac{\tilde{a}}{xT_0}\right)^2.$$

только ошибки для максимума полосы, но оно легко может быть обобщено путем изменения члена для систематических ошибок (см. (147) и (148)).

Для дальнейшего анализа необходимо сделать предположения о свойствах прибора, определяющих различные члены в (156). Отношение сигнал/шум при записи L_1, L_2 и L_3, определяющее $\overline{\Delta l_i^2}/T_0^2$ $(i = 1, 2, 3)$, обычно зависит от усиления усилителя. Принимая во внимание связь между характеристиками спектрометра, обсуждавшуюся выше, можно записать зависимость уровня шумов от квадрата геометрической ширины щели:

$$\left(\frac{\overline{\Delta l_i^2}}{T_0^2}\right)^{1/2} = \frac{\mathscr{A}}{w_S^2}. \tag{157}$$

Здесь w_S — геометрическая ширина щели (обе щели предполагаются одинаковой ширины), а $\mathscr{A}$ — константа пропорциональности. В пределе очень широких щелей это соотношение не выполняется, так как ошибка записи не уменьшается до нуля при увеличении w_S, а лишь до некоторой постоянной величины, определяемой несовершенством механической и электронной систем спектрофотометра. Эта минимальная ошибка обозначается через $\mathscr{B}$. Петраш и Раутиан предположили [20], что

$$\left(\frac{\overline{\Delta l_i^2}}{T_0^2}\right)^{1/2} = \begin{cases} \dfrac{\mathscr{A}}{w_S^2}, & w_S^2 \leqslant \dfrac{\mathscr{A}}{\mathscr{B}}, \\ \mathscr{B}, & w_S^2 > \dfrac{\mathscr{A}}{\mathscr{B}}. \end{cases}$$

Величины $\mathscr{A}$ и $\mathscr{B}$ можно получить экспериментально путем статистического анализа шумов и $\overline{\Delta l_i^2}$ при различных ширинах щелей. Выше было отмечено, что l_1 и l_3 могут быть измерены с широкими щелями, так как они не зависят от аппаратной функции. Поэтому $\overline{\Delta l_1^2}/T_0^2$ и $\overline{\Delta l_3^2}/T_0^2$ в равенстве (156) мы можем заменить на $\mathscr{B}^2$.

Бо́льшие трудности вызывает определение члена, описывающего систематические ошибки в (156), так как он зависит от формы полосы и аппаратной функции. В предположении гауссовой формы этих функций Петраш и Раутиан получили

$$P^2 = \frac{\overline{\Delta D^2}}{D^2} = \left[\frac{x}{(1-x)\ln(1-x)}\right]^2 \left\{\left[1 + \left(\frac{1-x}{x}\right)^2\right]\mathscr{B}^2 + \frac{z^4}{4} + \frac{\xi}{x^2(z-g)^4}\right\}. \tag{158}$$

В этом выражении ξ и g — постоянные, зависящие от параметров гауссовых функций, а z есть функция $\bar{y}/x$, такая, что $\bar{y}/x = (1 + z^2)^{1/2}$. Из (158) очевидно, что функция P имеет минимум как по x, так и по z, соответствующий некоторым значениям x_m и z_m. Эти величины можно получить из (158) обычным способом нахождения минимума. Приближенное решение дает $x_m \approx 0{,}5$ практически независимо от ξ и g. Зависимость z_m от ξ и g более сложна. Дальнейшие подробности читатель найдет в оригинальных работах [24, 82–84].

В изложенном выше анализе не применялось никакой процедуры учета систематических искажений из-за аппаратной функции и член $\bar{y}\ x$ содержал все ошибки, вызываемые воздействием аппаратной функции. В последующих статьях [83, 84] Петраш и Раутиан расширили анализ на случай, когда наблюдаемая кривая вначале подвергается редукции либо точной, либо по приближенному методу Рэлея. Результаты их расчетов показывают, что если проводится точная редукция, то можно получить выигрыш в точности измерений примерно в шесть раз. Приближенная редукция по методу Рэлея увеличивает точность примерно втрое. Однако необходимо отметить, что эти выводы основаны на предположении, что истинная форма полосы и аппаратная функция имеют грауссову форму.

В связи с этим они не могут непосредственно применяться для практической спектрофотометрии. Графики среднеквадратичной ошибки для гауссовой полосы и гауссовой аппаратной функции в зависимости от поглощения для некоторых случаев, рассмотренных Петрашом и Раутианом, показаны на рис. 30. Все такие кривые сравнительно плоские между 30 и 70% пропускания. Более ранние вычисления Бродерсена [23], основанные на упрощенных аналитических методах, дали подобные же плоские кривые. Выбор оптимального поглощения для получения минимальной ошибки поэтому не очень критичен. Величина P_0^2, график которой приведен на рис. 30, определена как

$$\frac{P^2}{(\Delta x)^2},$$

т. е. как отношение P^2 к квадрату систематической ошибки измерения $x(\nu)$ для полосы, подвергнутой редукции.

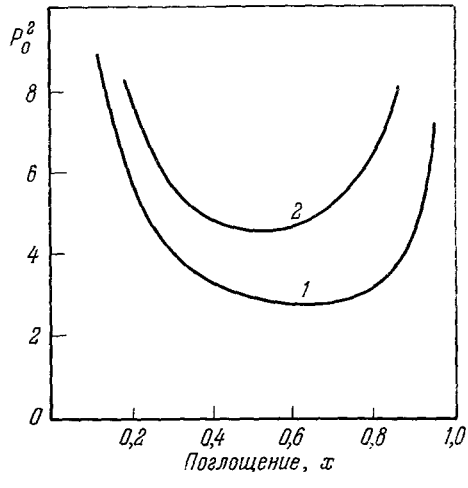

Рис. 30. Зависимость ошибки в оптической плотности от поглощения.

Кривая *1* получена для случая точной редукции, кривая *2* — для редукции по приближенному методу Рэлея (по данным работы [24]).

В дискуссии, подытоживающей эти исследования [82], Петраш приходит к выводу *), что для достижения минимума полной ошибки при измерении истинной оптической плотности должны быть выполнены следующие условия:

а) поглощение должно быть около 50%;

б) систематическая ошибка из-за сканирования должна составлять примерно одну четверть от систематической ошибки из-за аппаратной функции щели;

в) полная систематическая ошибка должна быть примерно равна случайной;

г) оптимальная постоянная времени τ_m связана с оптимальной шириной щели w_m и скоростью сканирования соотношением

$$\tau_m \frac{d\nu}{dt} = \frac{w_m}{2}\left(\frac{\xi}{\eta}\right)^{1/2}, \tag{159}$$

где ξ — коэффициент, зависящий от формы аппаратной функции монохроматора, а η — коэффициент, зависящий от формы аппаратной функции регистрирующей системы;

д) оптимальная ширина щели определяется выражением

$$w_m = u\,\Delta\nu_{1/2}^{a}\left[\frac{Z\,(d\nu/dt)}{(\Delta\nu_{1/2}^{a})^5}\right]^{1/9}, \tag{160}$$

где u — постоянная, а Z — среднеквадратичная ошибка записи, когда ширина щелей и постоянная времени равны единице.

При применении изложенного выше анализа к лабораторной практике сдвиг полос, вызываемый эффектом первого порядка влияния постоянной времени усилителя, должен быть учтен отдельно.

*) Этот вывод получен для случаев малых систематических ошибок и отсутствия редукции. (*Прим. перев.*)

Необходимо также отметить, что если постоянная времени больше оптимальной, то быстро растет систематическая ошибка, если же постоянная времени меньше оптимальной, то случайная ошибка возрастает сравнительно мало. Поэтому лучше отклоняться в сторону меньших постоянных времен с соответствующим увеличением уровня шумов.

Как уже подчеркивалось ранее в этом обзоре, выбор оптимальной ширины щелей зависит от формы полосы и ее структуры. Не рекомендуется никакой редукции искажений, связанных с влиянием постоянной времени усилителя, поскольку это не дает никакого преимущества по сравнению с простым уменьшением постоянной времени.

Приведенные выше выводы, основанные на сложном математическом анализе проблем инфракрасной спектрофотометрии, хорошо совпадают с выводами, полученными эмпирически на практике спектроскопистами-химиками в нашей лаборатории. В настоящее время, когда появляются приборы, обладающие высокой фотометрической точностью, будет интересно выяснить, будет ли увеличение точности, теоретически достигаемое с помощью этих сложных методов анализа ошибок, оправдывать их использование в практической работе в лаборатории.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе подготовки настоящего обзора стало ясно, что анализ проблем инфракрасной спектрофотометрии должен быть проведен на двух различных уровнях. Наиболее фундаментальны теоретические соотношения между наблюдаемой кривой поглощения и истинной кривой поглощения. Эти соотношения могут быть выражены в точных математических выражениях, включающих истинную и наблюдаемую кривые поглощения и аппаратную функцию. Однако даже если удастся полностью исключить случайные ошибки измерения, все же решение соответствующего интегрального уравнения нельзя провести точно, так как измеренный контур полосы обычно сложной формы и асимметричен. Основное соотношение (68) не удается выразить аналитически для реальной полосы поглощения, поэтому мы нашли необходимым прибегнуть для его решения к модельным представлениям, в которых вместо реальных функций представляются гауссова, дисперсионная или треугольная функции.

Насущная задача практической инфракрасной спектрофотометрии состоит в уменьшении случайных ошибок измерения до такого уровня, когда они станут пренебрежимо малыми в рабочих условиях, при которых ширина аппаратной функции мала в сравнении с шириной полосы поглощения. В последние годы в этом направлении достигнут большой прогресс. Однако остается фактом, что большинство инфракрасных спектрофотометров все еще в повседневном применении работает в таких условиях, при которых геометрическая ширина щели заметно искажает спектр В этом отношении налицо резкий контраст по сравнению со спектрофото метрией конденсированной фазы в видимой или близкой ультрафиолето вой областях спектра.

Если случайные ошибки уменьшены до приемлемого уровня, т представляет интерес детально исследовать методы получения истинно контура по наблюдаемому. Описание контура полосы с помощью высоті в максимуме и полуширины недостаточно точно для этой цели, поскольк оно не учитывает асимметрию полосы и не является достаточно опреде ляющим даже для симметричной полосы. Использование двух различны полуширин, предложенное Кабана́ и Сандорфи, дает некую меру асим метрии, но если требуется детальный анализ контура, то необходим более точное описание и формы контура и его асимметрии. До тех по

пока это не сделано, мы будем отбрасывать большое количество дополнительной информации, ставшей доступной благодаря современным приборам высокой разрешающей силы с решетками. Именно эта цель имелась в виду при развитии метода анализа формы контура полосы и его асимметрии с помощью второго и третьего усеченных моментов.

Решение основного уравнения даже при точном знании наблюдаемой полосы не будет эффективным, пока неизвестна или форма истинной полосы, или аппаратная функция, так, чтобы третью компоненту можно было получить с помощью математического анализа. Один из возможных путей решения этой задачи состоит в прямом измерении аппаратной функции посредством сканирования узкой линии излучения. Следует предпринять дальнейшие усилия с тем, чтобы получить источники с такими линиями в средней инфракрасной области спектра. Другой подход к решению этой задачи, дополняющий первый, мог бы состоять в измерении истинных контуров тщательно отобранных полос на спектрометрах с очень высоким разрешением и обладающих необходимой точностью. Такие полосы могли бы служить в качестве абсолютных стандартов истинной формы полосы и использоваться для получения аппаратной функции путем математического анализа их наблюдаемого контура.

Полосы, пригодные для этой цели, необходимо отбирать весьма тщательно. Они должны быть свободны от боковых полос, так, чтобы их крылья можно было измерить на значительном расстоянии от центра. Они должны также принадлежать веществам, для которых легко доступна высокая степень чистоты. Чрезвычайно симметричная полоса в растворе перилена в сероуглероде, приведенная на рис. 2, удовлетворяет большинству из этих критериев. Другие полосы, которые в настоящее время исследуются в нашей лаборатории для этой цели, включают полосу 726 $см^{-1}$ в растворе антрацена в сероуглероде, несколько более широкую и менее симметричную, чем полоса перилена, а также полосу 2234,3 $см^{-1}$ в растворе парахлорбензонитрила в тетрахлорэтилене, которая заметно асимметрична, но не имеет точки перегиба.

Исследования, подобные тем, которые мы провели, можно рассматривать только как разведочные. Проблема такого рода требует совместной работы нескольких соответствующим образом оснащенных лабораторий, сравнимой с тем сотрудничеством, которое привело к установлению приемлемых стандартов для градуировки.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. B. Wilson, Jr., and A. J. Wells, J. Chem. Phys. **14**, 578 (1946).
2. D. G. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794 (1927).
3. D. A. Ramsay, J. Am. Chem. Soc. **74**, 72 (1952).
4. A. Cabana and C. Sandorfy, Spectrochim. Acta **16**, 335 (1960).
5. R. P. Bauman, Absorption Spectroscopy, John Wiley, New York, London, 1962, стр. 238.
6. Л. А. Грибов и В. Н. Смирнов, УФН **75**, 527 (1961).
7. H. Margenau and W. W. Watson, Revs. Modern Phys. 8, 22 (1936).
8. С. Толанский, Спектроскопия высокой разрешающей силы, гл. 1, М., ИЛ, 1955.
9. A. Bogros, Compt. rend. **183**, 124 (1926); Ann. phys. **17**, 199 (1932).
10. Л. Добрецов и А. Теренин, Naturwiss. **16**, 656 (1928).
11. International Union of Pure and Applied Chemistry, Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers. Перепечатано из Pure Appl. Spectrosc. I (1961), Butterworths, p. 553
12. W. S. Benedict, R. Herman, G. E. Moore and S. Silverman, Can. J. Phys. **34**, 850 (1956).
13. H. A. Lorentz, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. 8, 591 (1906).

14. J. H. Van Vleck and V. F. Weisskopf, Revs. Modern Phys. **17**, 227 (1945).
15. G. Herzberg and J. W. T. Spinks, Proc. Roy. Soc. **A147**, 434 (1934).
16. H. E. White, Introduction to Atomic Spectra, chap. 21, Mc. Graw-Hill, New York (1934).
17. R. P. Bauman and S. Abramowitz, Abstracts of Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy. The Ohio State University, Columbus, Ohio, June 1962.
18. H. C. van de Hulst and J. J. M. Reesinck, Bull. Astronom. Inst. Ned. **11**, 121 (1947).
19. Ю. П. Цященко, Опт. и спектр. **9**, 192 (1961).
20. С. Г. Раутиан, УФН **66**, 475 (1958).
21. Р. А. Сойер, Экспериментальная спектроскопия, М., ИЛ, 1953.
22. P. H. van Cittert, Z. Phys. **65**, 547 (1930); **69**, 298 (1931). См. также: Дж. Гаррисон, Р. Лорд и Дж. Луфбуров, Практическая спектроскопия, М., ИЛ, 1950.
23. S. Brodersen, J. Opt. Soc. Am. **43**, 877 (1953).
24. Г. Г. Петраш и С. Г. Раутиан, Инж.-физ. ж. **1**, 61 (1958).
25. См. [11], стр. 545, 574—575, 584—585.
26. C. J. Humphreys, Report to Commission 14th of the International Astronomical Union. Trans. I. A. U., vol. XI, Berkeley Meeting, 1961 (в печати).
27. N. Sheppard, частное сообщение (1962).
28. A. Maki and J. C. Decius, J. Chem. Phys. **28**, 1003 (1958).
29. H. W. Morgan and P. A. Staats, Spectrochim. Acta **17**, 1121 (1961).
30. О. Д. Дмитриевский и В. А. Никитин, Опт. и спектр. **8**, 117 (1960).
31. H. Siegler, частное сообщение (1959).
32. V. Z. Williams, Rev. Sci. Instr. **19**, 135 (1948).
33. V. Z. Williams, см. [32], стр. 274.
34. R. N. Jones and C. Sandorfy, The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure, Technique of Organic Chemistry IX, 4, 274, Interscience, New York (1956).
35. V. von Keussler, Optik **13**, 317 (1956).
36. Coblents Society Mailing Circular **16**, 10 November (1960).
37. R. A. Russel and H. W. Thompson, Spectrochim. Acta **9**, 133 (1957).
38. R. N. Jones, Spectrochim. Acta **9**, 235 (1957).
39. И. В. Пейсахсон, Опт. и спектр. **8**, 116 (1960).
40. S. Brodersen, J. Opt. Soc. Am. **44**, 22 (1954).
41. V. J. Coates and H. Hausdorff, J. Opt. Soc. Am. **45**, 425 (1955).
42. S. Brodersen, J. Opt. Soc. Am. **43**, 1216 (1953).
43. И. С. Абрамсон и А. Т. Могилевский, Изв. АН СССР, сер. физ., **19**, 49 (1955).
44. О. Д. Дмитриевский, Б. С. Непорент и В. А. Никитин, УФН **64**, 437 (1958).
45. T. B. Tomlinson, в сб. Electronics for Spectroscopists, гл. 7, Interscience, New York (1960).
46. E. E. Zepler, там же, гл. 8.
47. Л. А. Грибов, Опт. и спектр. **8**, 123 (1960).
48. W. S. Gallaway, W. Kaye and J. E. Stewart, Lecture at Fisk University Summer School, August (1961) (не опубликовано).
49. J. E. Stewart, Appl. Opt. **1**, 75 (1962).
50. C. G. Cannon and I. S. C. Butterworth, Anal. Chem. **25**, 168 (1953).
51. B. V. Kartha and R. N. Jones, не опубликованные данные (1962).
52. A. Opler, J. Opt. Soc. Am. **40**, 401 (1950).
53. W. S. Gallaway, частное сообщение (1962).
54. Unicam Instruments Ltd. Cambridge, England, Руководство к эксплуатации спектрометра S. P. 100.
55. S. Fich, Transient Analysis in Electrical Engineering, гл. 10. Prentice-Hall, Englewood, N. J. (1951).
56. W. Voigt, Münch. Ber., 603 (1912).
57. М. Борн, Оптика, Х.—К., Гос. научн. техн. изд-во, 1937.
58. F. Hjerting, Astrophys. J. **88**, 508 (1938).
59. R. Minkowski and H. Bruck, Z. Physik **95**, 299 (1935).
60. R. N. Jones, K. S. Seshadri, N. B. W. Jonathan and J. W. Hopkins, Can. J. Chem. **41**, 750 (1963)
61. R. N. Jones, K. S. Seshadri and J. W. Hopkins, Can. J. Chem. **40**, 334 (1962).
62. R. N. Jones, K. S. Seshadri and J. W. Hopkins, N. R. C. Bulletin No. 9 (1962).
63. R. N. Jones and C. Sandorfy, см. [31], стр. 282, 285.

64. J. Morcillo, J. Herranz and M. J. de la Gruz, Spectrochim. Acta **15**, 497 (1959).
65. R. N. Jones and C. Sandorfy, см. [34], стр. 280.
66. P. Arnaud, Bull. Soc. chim. France, 1037 (1961).
67. C. E. Leberknight and J. A. Ord, Phys. Rev. **51**, 430 (1937).
68. Д. Н. Щепкин, Опт. и спектр. 8, 118 (1960).
69. H. J. Sloane, Appl. Spectrosc. **16**, 5 (1962).
70. D. M. Dennison, Phys. Rev. **31**, 503 (1928).
71. J. R. Nielsen, V. Thornton and E. B. Dale, Revs. Modern Phys. **16**, 307 (1944).
72. F. Langenbucher, Дипломная работа (Freiburg Br., 1961).
73. R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir and K. Dobriner, J. Am. Chem. Soc. **74**, 80 (1952).
74. F. Oswald, Z. Elektrochem. 58, 345 (1954).
75. R. Mecke and K. Noack, Chem. Ber. **93**, 210 (1960).
76. B. Crawford Jr., J. Chem. Phys. **29**, 1042 (1958).
77. R. Mecke, Z. Physik **107**, 595 (1937).
78. International Union of Pure and Applied Chemistry, Compt. rend. Vingtieme Conference, Munich, 1959, Butterworths, London, стр. 187.
79. R. N. Bracewell and J. A. Roberts, Australian J. Phys. **7**, 605 (1954).
80. H. C. van de Hulst, Bull. Astronom. Inst. Ned. **9**, 225 (1941).
81. Г. Г. Петраш, Опт. и спектр. 8, 122 (1960).
82. Г. Г. Петраш и С. Г. Раутиан, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 1, 1957, стр. 102.
83. Г. Г. Петраш и С. Г. Раутиан, Инж.-физ. ж. **1**, 80 (1958).
84. С. Г. Раутиан и Г. Г. Петраш, см. [82], стр. 107.
85. Lord Rayleigh, Phil. Mag. **42**, 441 (1871).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА *)

1. А. В. Иогансен, ДАН СССР **87**, 527 (1952).
2. А. В. Иогансен, ДАН СССР **92**, 919 (1953).
3. M. Schubert, Exp. Technik d. Phys. **6**, 203 (1958).
4. В. Н. Смирнов, Вестник МГУ **1**, 61 (1959).
5. W. Rohmann, M. Schubert, Optik aller Wellenlängen, Berlin, 1959, S. 89.
6. Г. Г. Петраш, Опт. и спектр. **6**, 793 (1959).
7. Г. Г. Петраш, Опт. и спектр. **9**, 121 (1960).
8. Г. Г. Петраш, Опт. и спектр. **9**, 423 (1960).
9. M. Schubert, Optik **18**, 101 (1961).
10. K. Frei, H. Günthard, J. Opt. Soc. Am. **51**, 83 (1961).
11. Б. А. Смирнов, Заводская лаборатория **27**, 827 (1961).
12. А. Ф. Васильев, Опт. и спектр. **13**, 572 (1962).
13. А. Ф. Васильев, Опт. и спектр. **14**, 146 (1963).
14. Г. В. Перегудов, Г. Г. Петраш, Опт. и спектр., сб. статей 2, 335 (1963).
15. Г. Г. Петраш, сб. «Физические проблемы спектроскопии» II, 62 (1963).
16. Г. Г. Петраш. Труды ФИАН **27**, 3 (1964).
17. А. В. Иогансен, Опт. и спектр. **16**, 813 (1964).

*) Добавлена переводчиками.