

А. В. ИОГАНСЕН

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ИНТЕНСИВНОСТИ, ФОРМЫ И ШИРИНЫ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС
ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ**

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 14 VIII 1953)

Если разрешающая способность спектрального прибора сравнима с шириной исследуемых полос поглощения, то наблюдаемые интенсивность, ширина и форма полос отличаются от истинных. В предыдущей работе (1) была получена удобная форма выражения наблюдаемой величины поглощения E_n в зависимости от истинной формы данного участка спектра φ и функции монохроматора f . Здесь рассмотрены частные случаи решения обратной задачи, т. е. определения истинных спектральных характеристик вещества по наблюдаемым. На основе полученных ранее соотношений удается обосновать простые и удобные для практических применений методы, предлагаемые ниже.

Если принять за начало координат центр, а за единицу измерения частот — ширину* полосы поглощения, то формула (6) (1) сохраняет прежний вид

$$E_n(\nu_0) = J_1 E^0 - \frac{1}{2!} (J_{11} - J_1^2) (E^0)^2 + \dots = \\ = \varepsilon^0 c x \int_{\nu_0 - \Delta\nu}^{\nu_0 + \Delta\nu} \varphi f d\nu - \frac{1}{2!} (\varepsilon^0)^2 c^2 x^2 \left[\int_{\nu_0 - \Delta\nu}^{\nu_0 + \Delta\nu} \varphi^2 f d\nu - \left(\int_{\nu_0 - \Delta\nu}^{\nu_0 + \Delta\nu} \varphi f d\nu \right)^2 \right] + \dots, \quad (1)$$

но E^0 (ε^0) приобретает значение истинного поглощения (коэффициента поглощения) в максимуме полосы.

Исследование вида функции монохроматора f показало, что (при равных входной и выходной щелях) вполне достаточным приближением является «треугольная» форма

$$f = \frac{1}{(\Delta\nu)^2} (\Delta\nu - |\nu - \nu_0|); \quad |\nu - \nu_0| \leq \Delta\nu,$$

где $\Delta\nu$ — ширина полосы монохроматора**. Все дальнейшие вычисления проведены с «треугольной» f .

* Под шириной всех функций подразумевается расстояние между точками с ординатой, равной половине максимальной.

** Ширина полосы монохроматора вследствие дифракции и абберации всегда больше спектральной ширины щели. Приводим без вывода полученное выражение для $\Delta\nu$ (при $s \geq s_0$):

$$\Delta\nu = \left[s + \left(0,32 + 0,18 \log \frac{s}{s_0} \right) s_0 + \Delta' \right] \frac{d\nu}{dl} \text{ см}^{-1},$$

где $s(s_0)$ — ширина (нормальная ширина) щелей; $dl/d\nu$ — линейная дисперсия; Δ' — уширение вследствие аббераций, равное в первом приближении полуширине абберационного пятна.

Интенсивность в максимуме, форма и ширина полосы. Ранее отмечалось (1), что для полосы поглощения в форме функции ошибок при измерениях в максимуме полосы и малой величине поглощения существует линейная зависимость между E_n^{-2} и $(\Delta\nu)^2$. При возрастании E^0 появляется, как видно по рис. 1, заметная кривизна. Тот же рисунок показывает, что для полосы дисперсионной формы практически линейная зависимость существует при

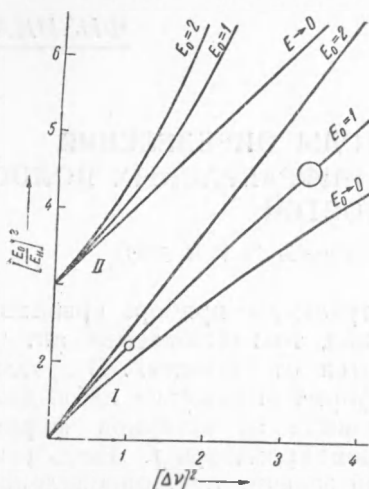


Рис. 1. Зависимость поглощения в максимуме от ширины полосы монохроматора. $I - \varphi \sim (1 + a\nu^2)^{-1}$; $II - \varphi \sim \exp(-b\nu^2)$. Кривые подняты на 2 единицы по ординате. Размер кружков соответствует ошибке $\pm 0,005$ в измеренных I_n / I_n^0

удобных для измерения значениях поглощения. Линейная зависимость между E_n^{-2} и $(\Delta\nu)^2$ позволяет получить истинную величину поглощения в максимуме полосы путем экстраполяции к бесконечно узкой щели.

Можно показать, что при достаточно малых $\Delta\nu$ линейная зависимость всегда имеет место, если φ симметрична и в разложении $\varphi = a \pm b\nu^2 + c\nu^4 + \dots$, $b \neq 0$. Следовательно, если измеренные точки укладываются на прямые, то экстраполяция в сторону меньших $\Delta\nu$ (от $\Delta\nu \approx 0,5-0,7$) вполне надежна.

Существенно, что, получая таким образом значение E^0 , мы не делаем никаких предположений о форме полосы, кроме того, что она приблизительно симметрична. Сверх того, сравнивая вид графика при больших $\Delta\nu$ с рассчитанными для типичных полос, можно получить сведения об истинной форме данной полосы поглощения.

Предлагаемый метод экстраполяции был применен на практике и дал возможность определить истинную интенсивность ряда инфракрасных полос поглощения.

Несколько типичных примеров, приведенных на рис. 2, показывают, что экстраполяция может быть проведена вполне уверенно. Всего

Таблица 1

$\Delta\nu$ \ ν_0	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	$\bar{\alpha}_n$
0,0	1	0,862	0,610	0,410	0,281	0,200	0,148	0,113	0,089	0,072	0,059	—
0,2	0,975	0,855	0,612	0,417	0,286	0,203	0,150	0,114	0,090	0,072	0,059	—
	—	0,002	0,006	0,001	—	—	—	—	—	—	—	0,004
0,4	0,915	0,823	0,623	0,433	0,299	0,211	0,152	0,117	0,092	0,073	0,059	—
	0,004	0,012	0,016	0,009	0,004	0,002	0,001	—	—	—	—	0,018
0,6	0,840	0,778	0,626	0,456	0,317	0,224	0,162	0,122	0,094	0,075	0,062	—
	0,012	0,020	0,028	0,021	0,012	0,005	0,002	0,001	—	—	—	0,037
0,8	0,769	0,726	0,615	0,475	0,343	0,243	0,175	0,129	0,100	0,079	0,063	—
	0,021	0,026	0,032	0,033	0,021	0,010	0,004	0,001	—	—	—	0,053
1,0	0,705	0,674	0,592	0,483	0,368	0,267	0,192	0,140	0,106	0,083	0,066	—
	0,028	0,032	0,038	0,040	0,032	0,020	0,009	0,003	0,001	—	—	0,074
1,4	0,598	0,582	0,533	0,467	0,390	0,311	0,237	0,176	0,129	0,099	0,076	—
	0,041	0,041	0,042	0,045	0,043	0,037	0,026	0,014	0,007	0,003	0,001	0,111
2,0	0,486	0,477	0,452	0,416	0,373	0,326	0,278	0,229	0,181	0,137	0,108	—
	0,048	0,048	0,047	0,047	0,047	0,044	0,041	0,035	0,026	0,018	0,009	0,158

было исследовано около 20 полос поглощения, главным образом, 1-алкенов. Во всех случаях измеренные точки укладывались на прямые. Отклонения не превышали ошибок измерений и имели случайный характер. Следовательно, предположение о дисперсионной форме оказывается удовлетворительным, по крайней мере, для значительной части инфракрасных полос поглощения жидкостей. В дальнейших расчетах мы ограничиваемся дисперсионной формой (2) полосы поглощения

$$E(\nu) = E^0 (1 + 4\nu^2)^{-1}. \quad (2)$$

С «треугольной» f коэффициенты выражения (1) вычисляются в конечном виде для любой точки полосы (2), что существенно облегчает расчеты, результаты которых сведены в табл. 1. В каждой клетке таблицы помещены коэффициенты при E^0 и $(E^0)^2$ (второй — с обратным знаком), соответствующие данным $\Delta\nu$ и ν_0 . Для краткости будем обозначать их через φ_n и α_n , соответственно.

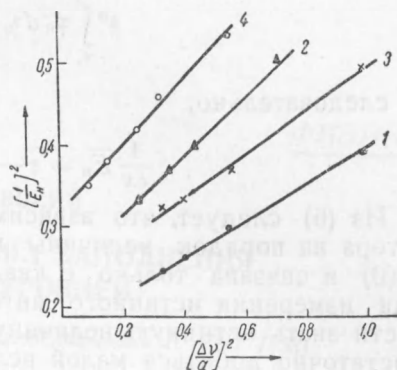


Рис. 2. 1—1-додецен 911 см^{-1} , раствор в CCl_4 ; 2—1-додецен 993 см^{-1} ; 3—1-гептен 911 см^{-1} , раствор в CCl_4 ; 4—2,4-диметилпентан 1170 см^{-1}

Табл. 1 может быть обращена для получения истинной величины поглощения как функции наблюдаемых величин. По ней легко могут быть оценены ожидаемые «инструментальные» отклонения от закона Ламберта—Беера в любой точке полосы. Наконец, при помощи той же таблицы легко построить наблюдаемый контур полосы дисперсионной формы для заданных $\Delta\nu$ и E^0 и, сравнивая его с измеренным, оценить величину и характер отличия истинной формы исследуемой полосы от дисперсионной.

Графики, аналогичные рис. 1 и 2, могут служить одновременно для определения ширины полосы по наклону прямой. Однако ошибки определения наклона прямой значительно выше ошибок измерения поглощения. Целесообразнее определять истинную ширину полосы a_0 через наблюдаемую a_n путем введения рассчитанных для типичной полосы поправок. Наблюдаемая ширина полосы формы (2) при $E^0 \rightarrow 0$ находится по коэффициентам φ_n табл. 1 путем интерполяции. Учет величин α_n даст зависимость a_n от E^0 . С точностью 1—3% от a_n результаты удастся передать следующим уравнением*:

$$\lg(a_n/a_0 - 1) = 2,94 \lg(\Delta\nu/a_n) + 0,47 - 0,11 E_n(0). \quad (3)$$

Во всех вышеизложенных расчетах учитывались первые два члена в (1), что достаточно для области $E^0 \Delta\nu \leq 2$ (приблизительно).

Интегральная интенсивность. Интегральное поглощение изолированной полосы в области отличного от нуля поглощения:

$$\bar{E}_n \equiv \int_{\nu_1}^{\nu_2} E_n d\nu_0 = \epsilon^0 c x \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varphi_n d\nu_0 - (\epsilon^0 c x)^2 \int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha_n d\nu_0 + \dots \quad (4)$$

Запишем в развернутом виде первый член ряда (4):

$$\epsilon^0 \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varphi_n d\nu_0 = \int_{\nu_1}^{\nu_2} d\nu_0 \int_{\nu_0 - \Delta\nu}^{\nu_0 + \Delta\nu} \epsilon(\nu) f d\nu = \int_{\nu_0 - \Delta\nu}^{\nu_0 + \Delta\nu} \epsilon(\nu) d\nu \int_{\nu_1}^{\nu_2} f d\nu_0.$$

* Следует отметить, что применимость данного уравнения существенно связана с предположением о дисперсионной форме полосы.

Учитывая, что $\int_{\nu_1}^{\nu_2} f d\nu_0 = 1$ при $\nu_1 + \Delta\nu \leq \nu \leq \nu_2 - \Delta\nu$ и что $\varepsilon(\nu) \simeq 0$ в интервалах $\nu_1 \pm \Delta\nu$ и $\nu_2 \pm \Delta\nu$ (при $\Delta\nu \ll \nu_2 - \nu_1$), получим

$$\varepsilon^0 \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varphi_n d\nu_0 = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu \equiv \bar{\varepsilon}, \quad (5)$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{cx} \bar{E}_n = \bar{\varepsilon} - \bar{\alpha}(\varepsilon^0)^2 cx + \dots \quad (6)$$

Из (6) следует, что зависимость \bar{E}_n от ширины полосы монохроматора на порядок величины меньше соответствующей зависимости $E_n(0)$ и связана только с квадратичным и высшими членами в (1). Для измерения истинного интегрального поглощения нет необходимости знать истинную величину поглощения в каждой точке полосы. Достаточно добиться малой величины высших членов ряда (1), т. е. отсутствия «инструментальных» отклонений от закона Ламберта — Беера, что осуществимо с современными призмными приборами для большей части полос поглощения жидкостей. В этом случае измеряемая величина равна истинной вне зависимости от формы полосы. Условие $\varepsilon(\nu) \simeq 0$ на краях области интегрирования обычно не будет являться практически необходимым, поскольку для полос типичной формы (при асимптотическом приближении $\varepsilon(\nu)$ к нулю) равенство (5) будет достигнуто значительно ранее. В случае необходимости учета второго члена выражения (6) $\bar{\varepsilon}$ может быть получено экстраполяцией к $cx=0$.

Проще, однако, вычислить величину поправок для полосы типичной формы (2) и пользоваться ими для исправления непосредственно измеренных величин. Поскольку поправки в большинстве случаев невелики, то и возможные ошибки пренебрежимо малы. Поправки $\bar{\alpha}_n$ легко оцениваются по табл. 1 и оказываются линейной функцией ширины полосы монохроматора. При $0,2 \leq \Delta\nu \leq 2$

$$\bar{\alpha}_n = 0,090\Delta\nu - 0,016. \quad (7)$$

Поступило
18 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Иогансен, ДАН, 87, № 4, 527 (1952).