

В. Н. СМЕРНОВ

## УЧЕТ АППАРАТУРНЫХ ИСКАЖЕНИЙ В ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИЙ ФОЙГТА

### Введение

При точных количественных измерениях интенсивности и ширины инфракрасных полос поглощения в ряде задач возникает необходимость учесть искажающее влияние спектрального прибора. Искажения в основном обусловлены влиянием конечной спектральной ширины щелей монохроматора, которая часто имеет порядок ширины исследуемых полос. В результате этого наблюдаемые параметры спектральных линий перестают быть непосредственной характеристикой вещества, так как зависят от условий измерений; возникают известные трудности при интерпретации результатов опыта. Поскольку проблемы дальнейшего увеличения чувствительности тепловых приемников и повышения яркости источников еще не решены, исследователи вынуждены идти по пути развития методов учета указанных искажений.

Влияние прибора на форму спектральной линии, как известно, описывается интегральным уравнением:

$$R_n(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\nu - \nu') R(\nu') d\nu', \quad (1)$$

связывающим распределение наблюдаемой полосы поглощения  $R_n(\nu) = 1 - I(\nu)/I_0(\nu)$ , с распределением ее истинного контура  $R(\nu')$  посредством так называемой аппаратной функции  $f(\nu - \nu')$ . Для определения истинного контура по наблюдаемому имеется ряд методов, довольно полный обзор которых дан, например, С. Г. Раутианом [1]. Практически наиболее простым является графический метод Релея [2], который позволяет оперировать с наблюдаемым распределением произвольной формы. Однако метод применим для относительно малых ширин щелей, не превышающих половину ширины исследуемой полосы. Последнее условие в инфракрасной спектроскопии часто не выполняется.

Аналитические методы решения уравнения (1) связаны с примене-

нием преобразований Фурье и требуют задания определенного вида функций  $R_n(\nu)$  и  $f(\nu - \nu')$ . Трудности в этой области для инфракрасной спектроскопии, по сравнению с подобной проблемой для спектров комбинационного рассеяния [3, 4], заключаются в необходимости перехода к нелинейному интегральному уравнению, а также в подборе достаточно простых функций для аппроксимации наблюдаемого распределения. Соответствующее нелинейное уравнение имеет вид:

$$D_n(\nu) = -\ln \int_{-\infty}^{\infty} f(\nu - \nu') e^{-D(\nu')} d\nu', \quad (2)$$

где  $D_n(\nu)$  и  $D(\nu')$  — наблюдаемый и истинный контуры полос оптической плотности, пропорциональной коэффициенту поглощения. Именно коэффициент поглощения непосредственно связан с молекулярными параметрами вещества.

Для практического определения истинных интенсивностей и ширины полос поглощения оказывается достаточно более простая обратная задача — нахождение наблюдаемого распределения при определенном предположении о формах истинного контура полосы и аппаратной функции. Эта задача сводится к вычислению интеграла типа (1) или (2). Так как аппаратная функция есть полоса пропускания монохроматора света данной частоты  $\nu$ , то для равных ширины входной и выходной щелей формой  $f(\nu - \nu')$  является треугольник [5, 6]:

$$f(\nu - \nu') = \begin{cases} \frac{1}{\delta\nu} \left( 1 - \frac{|\nu - \nu'|}{\delta\nu} \right) & \text{при } |\nu - \nu'| \leq \delta\nu \\ 0 & \text{при } |\nu - \nu'| > \delta\nu. \end{cases} \quad (3)$$

При учете дифракционных и абберационных явлений более точной, по-видимому, будет аппроксимация  $f(\nu - \nu')$  гауссовой кривой:

$$f(\nu - \nu') = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \delta\nu} e^{-4\ln 2 (\nu - \nu')^2 / \delta\nu^2}, \quad (4)$$

где  $\delta\nu$  — ширина аппаратной функции в полумаксимуме. Функции (3) и (4) нормированы к единице. Применение функций (3) или (4) дает практически одни и те же результаты [5—15]. Для формы истинного контура  $D(\nu')$  можно с известным правом предположить дисперсионное распределение:

$$D(\nu') = \frac{D(0)}{1 + 4(\nu'/\Delta\nu_D)^2}, \quad (5)$$

где  $\Delta\nu_D$  — ширина истинного контура в полумаксимуме.

В большинстве работ, посвященных вопросу исключения влияния аппаратной функции в инфракрасной спектроскопии, используются указанные приближения для  $f(\nu - \nu')$  и  $D(\nu')$ . Интегрирование в выражении (2) при этом может быть произведено либо численно [11], либо с помощью разложения в ряд подынтегральной функции [6, 12]. В некоторых случаях (слабое поглощение, решение задачи для  $R(\nu)$  и для других упрощающих предположений) возможно найти интеграл и в явном виде [7, 15, 16]. Необходимо отметить также, что предположения некоторых авторов не вполне обоснованы и не подтверждены экспериментальной проверкой, как, например, предположение о диспер-

сионности наблюдаемого распределения [17] или о гауссовой форме истинного контура полос [15, 16]. Таким образом, несмотря на обширную литературу [5—17], посвященную этому вопросу, еще отсутствует общепринятый, эффективный способ введения поправок. Данные опыта, обработанные разными методами, часто значительно расходятся. Можно назвать лишь две работы [11, 13], в которых предлагаемые методы введения поправок доведены до удобных для практического употребления таблиц. Необходимо дальнейшее развитие и уточнение методов учета аппаратных искажений в инфракрасной спектроскопии. Относительно простым и достаточно точным решением рассматриваемой задачи является использование функций Фойгта [18]. Основные свойства этих функций и возможность их применения для решения уравнения (1) были указаны в работах [19, 20, 4]. В настоящей работе функции Фойгта использованы для исключения аппаратных искажений в спектрах инфракрасного поглощения, что позволило решить ряд практически важных задач.

### Применение функций Фойгта для исключения аппаратных искажений

Пусть истинный коэффициент поглощения или оптическая плотность  $D(\nu)$  выражается дисперсионной кривой (5). Можно показать [14], что величина поглощения с достаточной степенью точности также имеет дисперсионную форму:

$$R(\nu) = 1 - e^{-\frac{D(0)}{1 + 4(\nu/\Delta\nu_D)^2}} = \frac{R(0)}{1 + 4(\nu/\Delta\nu_R)^2},$$

причем между ширинами и максимальными значениями обоих распределений существуют соотношения:

$$\Delta\nu_R = \Delta\nu_D e^{D(0)/4}; \quad R(0) = 1 - e^{-D(0)}. \quad (6)$$

Совпадение распределений  $D(\nu)$  и  $R(\nu) = 1 - e^{-D(\nu)}$  показано на рис. 1. Кривые соответствуют пересчитанным значениям  $R(\nu)$ , если для  $D(\nu)$  задана дисперсионная форма. Точками изображен ход дисперсионной функции. По оси абсцисс отложены условные числа, пропорциональные  $\nu$ . Из рисунка видно, что формы распределения  $D(\nu)$  и  $R(\nu)$  фактически совпадают до  $D(0) \approx 1,6-1,7$ , что вполне достаточно для практических целей.

Уравнение (1) при гауссовой форме аппаратной функции (4) примет в таком случае вид:

$$R_H(\nu) = \frac{1,67 \cdot R(0)}{\sqrt{\pi} \delta\nu} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-[(\nu-\nu')/q]^2 d\nu'}}{1 + (\nu'/p)^2}, \quad (7)$$

где  $p = \Delta\nu_K/2$  и  $q = \sigma\nu/1,67$ . Интеграл в выражении (7), известный под названием функции Фойгта, может быть приведен к табулированной функции [21]:

$$U(x, y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ye^{-t^2} dt}{y^2 + (x-t)^2}, \quad (8)$$

где  $x = 1,67 \frac{\nu}{\delta\nu}$  и  $y = 0,834 \frac{\Delta\nu_R}{\delta\nu}$ . Тогда получаем:

$$R_n(\nu) = \frac{1,48R(0)\Delta\nu_R}{\delta\nu} U(x, y) \quad (9)$$

или

$$R_n(\nu) = R_n(0) \frac{U(x\nu)}{U(0y)}. \quad (10)$$

Последнее выражение показывает, что наблюдаемые распределения инфракрасных полос, выражаемые через функции Фойгта, имеют формы, промежуточные между гауссовой и дисперсионной формами. Для

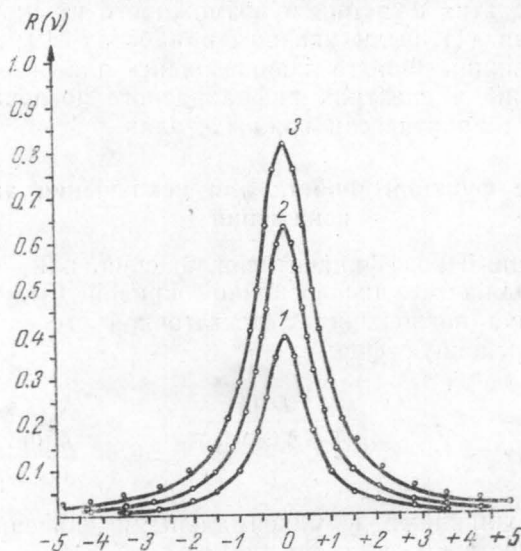


Рис. 1. Сопоставление распределений  $D(\nu)$  и  $R(\nu)$ : 1 —  $D(0) = 0,5$ ; 2 —  $D(0) = 1,0$ ; 3 —  $D(0) = 1,7$

характеристики формы контура введем показатель формы  $r$ , который, в отличие от [4], определим как

$$r = \frac{R_\infty}{\Delta\nu_R R(0)}, \quad (11)$$

где  $R_\infty$  — интегральная интенсивность полосы.

Для наблюдаемых полос инфракрасного поглощения  $r_n$  обычно лежит в пределах  $1,07 \leq r_n \leq 1,57$ . Используя (9) для  $\nu = 0$ , а также то, что для дисперсионного контура  $R_\infty = \frac{\pi}{2} R(0) \Delta\nu$ , получаем:

$$r_n = \frac{1,065}{U(0y)} \cdot \frac{\delta\nu}{\Delta\nu_R^H}, \quad (12)$$

то есть форма наблюдаемых полос всецело определяется отношением ширины аппаратной функции к наблюдаемой ширине полосы. Можно показать, что при безграничном раскрытии щелей

$$\lim_{\delta\nu \rightarrow \infty} \frac{\delta\nu}{\Delta\nu_R^H} = 1;$$

Вычисление контуров наблюдаемых полос поглощения  $R_n(\nu)/R_n(0)$  для данных условий измерений

$\nu$ $\Delta\nu_R^H$	$\delta\nu/\Delta\nu_R^H$											
	0,00	0,20	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75
0,0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,1	0,962	0,965	0,966	0,966	0,967	0,967	0,968	0,968	0,968	0,969	0,970	0,970
0,2	0,863	0,865	0,869	0,873	0,876	0,877	0,879	0,880	0,882	0,884	0,886	0,888
0,3	0,736	0,740	0,748	0,750	0,753	0,756	0,760	0,762	0,763	0,765	0,766	0,768
0,4	0,610	0,613	0,615	0,617	0,619	0,622	0,625	0,627	0,629	0,630	0,632	0,634
0,5	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
0,6	0,410	0,408	0,406	0,404	0,402	0,400	0,398	0,394	0,392	0,388	0,381	0,377
0,7	0,338	0,334	0,330	0,327	0,323	0,319	0,314	0,310	0,306	0,300	0,294	0,289
0,8	0,281	0,276	0,271	0,266	0,262	0,256	0,250	0,243	0,237	0,228	0,220	0,212
0,9	0,236	0,232	0,226	0,222	0,216	0,210	0,203	0,194	0,186	0,177	0,167	0,157
1,0	0,200	0,194	0,187	0,183	0,178	0,172	0,165	0,157	0,148	0,138	0,128	0,118
1,2	0,148	0,143	0,137	0,133	0,129	0,124	0,117	0,109	0,101	0,092	0,082	0,072
1,4	0,113	0,109	0,104	0,101	0,097	0,092	0,087	0,080	0,073	0,065	0,057	0,049
1,6	0,089	0,085	0,081	0,078	0,075	0,071	0,066	0,061	0,056	0,049	0,042	0,035
1,8	0,072	0,067	0,064	0,061	0,059	0,055	0,052	0,048	0,044	0,038	0,033	0,027
2,0	0,059	0,055	0,051	0,049	0,046	0,043	0,040	0,036	0,033	0,029	0,025	0,020
2,5	0,039	0,036	0,033	0,031	0,030	0,027	0,025	0,022	0,020	0,018	0,015	0,013
3,0	0,027	0,022	0,019	0,018	0,016	0,015	0,014	0,013	0,011	0,010	0,008	0,007

тем самым форма наблюдаемых полос приближается к распределению аппаратной функции вне зависимости от вида истинного распределения.

Выражение (10) позволяет непосредственно проверить предположение о дисперсионности истинного контура полосы и характеризовать возможные отступления от дисперсионности. Для удобства этих вычислений нормируем распределения  $R_n(\nu)$  и  $U(x,y)$  так, чтобы абсциссы измерялись в единицах ширин полос, а ординаты — в единицах их максимальных значений. Переход от  $\delta\nu/\Delta\nu_R$  к единому параметру  $\delta\nu/\Delta\nu_R^H$  при этом производится согласно равенству

$$\frac{1}{2} U(0y) = U(x'y), \quad (13)$$

где  $x' = \frac{0,834}{\delta\nu/\Delta\nu_R^H}$  указанным путем, используя [21], была составлена

табл. 1 для вычисления наблюдаемого контура полосы  $R_n(\nu)/R_n(0)$  при данных условиях измерений. Для вычисления контура оптической плотности  $D(\nu)/D(0)$  необходимо знать переход между  $\delta\nu/\Delta\nu_D$  и  $\delta\nu/\Delta\nu_D^H$ , данный в табл. 2.

Соотношение между наблюдаемыми и истинными параметрами полосы поглощения выражается следующим образом:

$$\frac{R_n(0)}{R(0)} = 1,77yU(0y); \quad \frac{\Delta\nu_R^H}{\Delta\nu_R} = \frac{0,834}{y \left( \frac{\delta\nu}{\Delta\nu_R^H} \right)} \quad (14)$$

где  $y$  как функция  $\delta v / \Delta v_R^H$  определена выше. В оптической плотности поправки на щель для  $D(0)$  и  $\Delta v_D$  запишутся в виде:

$$\frac{D(0)}{D_H(0)} = - \frac{\ln \{1 - (1 - e^{-D_H(0)}) / 1,77 y U(0y)\}}{D_H(0)} = F, \quad (15)$$

$$\frac{\Delta v_D}{\Delta v_D^H} = 1,20 y \frac{\delta v}{\Delta v_D^H} e^{-D_H(0)F/4}. \quad (16)$$

Здесь переход между  $\delta v / \Delta v_R^H$  и  $\delta v / \Delta v_D^H$  производится согласно выражению:

$$\frac{U(x''y)}{U(0y)} = \frac{1 - e^{-D_H(0)/2}}{1 - e^{-D_H(0)}}, \quad (17)$$

где  $x'' = 0,834 / \frac{\delta v}{\Delta v_D^H}$ . Выражение (17) соответствует первому равенству (6), а выводится из условия, аналогичного (13), то есть:

$$\frac{1}{2} D_H(0) \frac{U(xy)}{U(0y)} \Big|_{x=0} = - \ln \left[ 1 - R_H(0) \frac{U(xy)}{U(0y)} \right]_{x=x''}. \quad (18)$$

Как известно [6], интегральное поглощение  $R_\infty$  не зависит от ширины щели, которая производит лишь перераспределение энергии по контуру полосы  $R(v)$ . Однако интегральный коэффициент поглощения  $k_\infty$  или интегральная оптическая плотность  $D_\infty$  подвержены влиянию аппаратной функции. В принципе интегральный коэффициент поглощения может быть найден по наблюдаемому интегральному поглощению, согласно экстраполяционному соотношению [22, 30];

$$k_\infty = \lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{dR_\infty}{dx} \right), \quad (19)$$

где  $x$  — так называемая «эквивалентная длина» кюветы. Указанным экстраполяционным способом поправка на щель для интегральной интенсивности была подсчитана Рамзаем [11]. Гораздо более точным, однако, следует признать метод определения поправки на щель для  $D_\infty$  с использованием понятия показателя формы. В этом случае получаем сразу:

$$\frac{D_\infty}{D_\infty^H} = \frac{1,57}{r_H} \frac{\Delta v_D}{\Delta v_D^H} \frac{D(0)}{D_H(0)}, \quad (20)$$

где показатель формы  $r_H$  наблюдаемой полосы определяется выражением (12) для  $D_H(0) < 1,6-1,7$ .

В табл. 2 помещены вычисленные значения  $D(0)/D_H(0)$ ,  $\Delta v_D/\Delta v_D^H$ ,  $D_\infty/D_\infty^H$  и  $r_H$  в зависимости от определяемых из опыта величин  $\delta v/\Delta v_D^H$  и  $D_H(0)$ . Так как величина поправок возрастает с увеличением поглощения, то оптимальные в этом отношении значения  $D_H(0)$  не должны превышать приблизительно 1,2. Нижняя граница оптимальной области, определяемая ошибками измерений [1], лежит для  $D_H(0)$  около 0,4.

Таблица 2

Определение поправок на щель для ширины и интенсивностей инфракрасных  
полос поглощения; определение показателя формы

Функ- я	$D_H(0)$	$\delta\nu/\Delta\nu_D^H$										
		0,30	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
$\frac{\delta\nu}{\Delta\nu_R^H}$	0,4	0,275	0,37	0,415	0,46	0,505	0,555	0,60	0,65	0,70	0,745	0,79
	0,6	0,265	0,35	0,39	0,44	0,48	0,53	0,575	0,62	0,665	0,71	0,76
	0,8	0,25	0,335	0,375	0,42	0,465	0,505	0,55	0,595	0,64	0,685	0,73
	1,0	0,24	0,32	0,36	0,40	0,445	0,485	0,525	0,57	0,61	0,655	0,70
	1,2	0,23	0,305	0,34	0,38	0,42	0,46	0,50	0,54	0,58	0,625	0,665
	1,4	0,22	0,29	0,325	0,365	0,40	0,44	0,475	0,515	0,555	0,595	0,63
	1,6	0,205	0,275	0,31	0,35	0,385	0,42	0,455	0,495	0,53	0,57	0,605
$\frac{D(0)}{D_H(0)}$	0,4	1,07	1,14	1,18	1,23	1,30	1,40	1,53	1,72	2,00	2,44	—
	0,6	1,07	1,145	1,19	1,24	1,32	1,42	1,56	1,765	2,06	—	—
	0,8	1,075	1,15	1,20	1,25	1,34	1,45	1,60	1,805	2,14	—	—
	1,0	1,08	1,13	1,215	1,27	1,36	1,48	1,645	1,88	2,27	—	—
	1,2	1,085	1,17	1,225	1,29	1,38	1,51	1,69	1,95	2,37	—	—
	1,4	1,09	1,18	1,24	1,31	1,41	1,545	1,745	2,08	—	—	—
	1,6	1,095	1,19	1,26	1,33	1,435	1,595	1,83	2,34	—	—	—
$\frac{\Delta\nu_D}{\Delta\nu_D^H}$	0,4	0,91	0,84	0,80	0,755	0,705	0,65	0,585	0,515	0,44	0,36	0,27
	1,2	0,91	0,84	0,80	0,755	0,705	0,645	0,58	0,505	0,42	0,33	—
	1,4	0,91	0,84	0,80	0,75	0,70	0,64	0,57	0,49	0,39	—	—
	1,6	0,91	0,84	0,80	0,75	0,70	0,63	0,55	0,44	—	—	—
	1,6	0,91	0,84	0,80	0,75	0,70	0,63	0,55	0,44	—	—	—
$\frac{D_\infty}{D_H^\infty}$	0,4	1,00	1,00	1,005	1,005	1,01	1,02	1,025	1,04	1,055	1,08	1,11
	0,6	1,00	1,005	1,01	1,01	1,02	1,025	1,035	1,055	1,075	1,105	1,14
	0,8	1,005	1,01	0,015	1,02	1,025	1,035	1,05	1,07	1,095	1,13	1,18
	1,0	1,005	1,01	1,02	1,025	1,035	1,045	1,065	1,085	1,115	1,155	1,22
	1,2	1,01	1,015	1,025	1,03	1,04	1,055	1,075	1,10	1,13	1,185	—
	1,4	1,01	1,02	1,03	1,035	1,05	1,065	1,085	1,11	1,15	1,21	—
	1,6	1,01	1,02	1,03	1,04	1,055	1,07	1,09	1,125	1,165	—	—
$r_H$	0,4	1,525	1,495	1,47	1,45	1,42	1,395	1,365	1,335	1,305	1,275	1,235
	0,6	1,53	1,50	1,48	1,46	1,44	1,41	1,385	1,355	1,325	1,295	1,265
	0,8	1,535	1,51	1,49	1,475	1,45	1,425	1,40	1,37	1,345	1,315	1,285
	1,0	1,54	1,515	1,50	1,48	1,46	1,435	1,415	1,39	1,365	1,34	1,31
	1,2	1,545	1,52	1,505	1,49	1,475	1,45	1,43	1,405	1,38	1,355	1,33
	1,4	1,545	1,525	1,51	1,495	1,48	1,46	1,44	1,42	1,395	1,375	1,35
	1,6	1,55	1,53	1,52	1,505	1,49	1,47	1,45	1,435	1,415	1,39	1,37

Требуется оценить, насколько величина полученных поправок на щель связана с предположением о дисперсионности истинного контура полосы. Для этого рассмотрим крайний случай гауссовой формы  $D(\nu)$ :

$$D(\nu) = D(0) e^{-2,77 (\nu/\Delta\nu_D)^2}. \quad (21)$$

В этом случае интеграл в уравнении (1) при той же форме  $R(\nu)$  может быть вычислен, причем:

$$\frac{R_H(0)}{R(0)} = \sqrt{1 - \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu_R^H}\right)^2}; \quad \frac{\Delta\nu_R^H}{\Delta\nu_R} = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu_R^H}\right)^2}}. \quad (22)$$

В оптической плотности соотношения между истинными и наблюдаемыми параметрами полосы  $D(0)/D_H(0)$  и  $\Delta v_D/\Delta v_D^H$  находятся здесь точно таким же способом, как были получены (15) и (16). Для перехода между  $\delta v/\Delta v_R^H$  и  $\delta v/v_D^H$  в случае гауссовых контуров справедливо соотношение:

$$\frac{\Delta v_D}{\Delta v_R} = 1,20 \cdot \sqrt{\ln \left[ \frac{1 - e^{-D(0)}}{1 - e^{-D(0)/2}} \right]}. \quad (23)$$

Можно показать, что переходный множитель для функций Фойгта (17) при данном  $D_H(0)$  с увеличением щелей плавно изменяется от (6) к (23). Аппаратная функция для гауссовой истинной формы по-

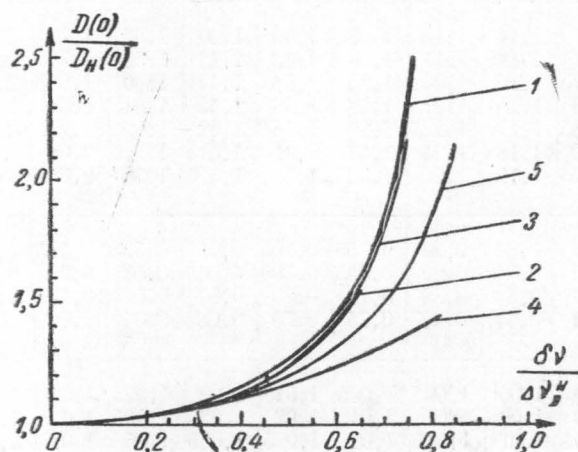


Рис. 2. Сравнение поправок для  $D(0)$ , вычисленных различными методами.  $D_H(0) = 1,0$

лосы не меняет ее распределения. Поэтому поправка на щель для интегральной интенсивности определяется выражением

$$\frac{D_\infty}{D_\infty^H} = \frac{D(0)}{D_H(0)} \cdot \frac{\Delta v_D}{\Delta v_D^H}. \quad (24)$$

На рисунках 2, 3 и 4 величины поправок для  $D(0)$ ,  $\Delta v_D$  и  $D_\infty$ , полученные с помощью функций Фойгта (кривая 1 на этих рисунках), сравниваются с поправками, вычисленными другими методами. Видно, что имеется довольно хорошее согласие с данными Рамзая [11] (кривая 2) и Иогансена [13] (кривая 3). В то же время расчет по формулам Пейсахсона [17] (кривая 4) дает заметно отличающиеся результаты, что, очевидно, связано с другим исходным предположением. Сравнение поправок, вычисленных указанным выше методом для дисперсионного и гауссового (кривая 5) истинного контура полосы, показывает, что предположение о форме  $D(v)$  существенно для исправления ширин и максимальных значений полос. Аналогичный вывод сделан также в работе [23], где расчеты проводились методом численного интегрирования. Однако для интегральной интенсивности  $D_\infty$  влияние предположения о форме истинного контура незначительно;



кривые 1 и 5 сходятся при больших щелях, именно когда абсолютная величина поправки может быть велика.

С помощью функций Фойгта можно решить еще одну задачу, имеющую важное значение при измерении интегральных интенсивностей инфракрасных полос, а именно определить поправку на конеч-

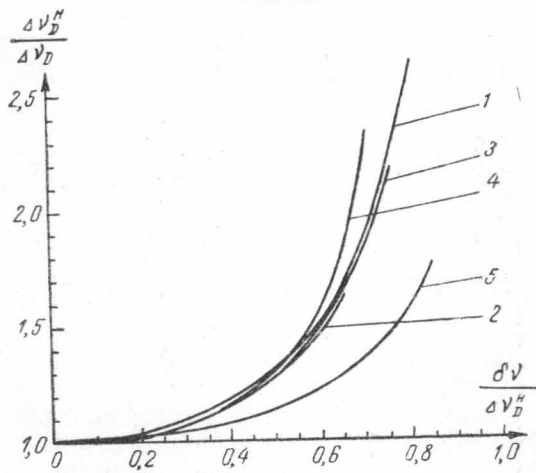


Рис. 3. Сравнение поправок для  $\Delta \nu_D$ , вычисленных различными методами.  $D_n(0) = 1,0$

ность области интегрирования. В [4] приводится зависимость поправки на усечение от формы полосы, когда при измерениях площади отсекается основание полос. Что касается поправки на крылья, имеющей большее практическое значение в инфракрасной спектроскопии,

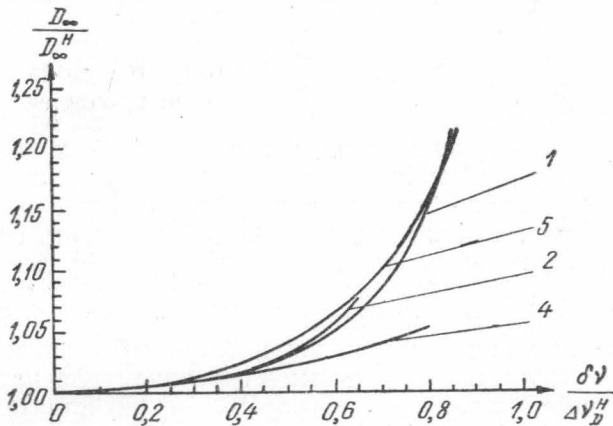


Рис. 4. Сравнение поправок для  $D_\infty$ , вычисленных различными методами.  $D_n(0) = 1,0$

то она в большинстве работ вычисляется при предположении дисперсионности наблюдаемого контура полосы. Для наблюдаемых полос, имеющих форму, промежуточную между дисперсионным и гауссовым распределениями, такой способ не является правильным. В табл. 3 по-

мещены значения поправки на крылья, вычисленные путем непосредственного интегрирования функций Фойгта разных форм  $r$  в соответствующих пределах.

Таблица 3

**Поправка (в процентах) на крылья для интегральной интенсивности полосы в зависимости от ее формы  $r$  и области интегрирования  $\nu_1-\nu_2$**

$\nu_1-\nu_2$	$r$							
	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,45	1,50	1,57
4 $\Delta\nu$	4,5	6,0	7,5	9,5	11,5	13,5	15,5	18,5
5 $\Delta\nu$	3,5	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	12,0	14,8
6 $\Delta\nu$	3,0	4,0	5,0	6,0	7,5	8,5	10,0	11,5
7 $\Delta\nu$	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	10,0
8 $\Delta\nu$	2,0	3,0	4,0	4,5	5,5	6,5	7,0	8,5
9 $\Delta\nu$	2,0	2,5	3,5	4,0	5,0	5,5	6,5	7,5
10 $\Delta\nu$	2,0	2,5	3,0	3,5	4,5	5,0	5,5	6,5

Для изолированных полос показатель формы может быть найден экспериментально методом последовательных приближений, согласно выражению (11). Однако это не всегда возможно и связано со значительной неточностью. Поэтому лучше использовать вычисленные значения  $r$  (см. табл. 2) для данных условий измерений при предположении дисперсионности истинного контура полосы.

#### Экспериментальная проверка

Рассмотренный метод введения поправок на щель применим в основном для изолированных полос поглощения в конденсированном состоянии вещества, где отсутствует вращательная структура полос. При этом важное значение имеет предположение о форме истинного контура. Согласно существующим теоретическим представлениям основные факторы, обуславливающие форму колебательной спектральной линии в жидкостях (молекулярные столкновения [5, 24], дипольные взаимодействия [25, 26], хаотичные переориентации молекул [27]) ведут именно к дисперсионному распределению.

В настоящее время известно лишь несколько работ, посвященных экспериментальному изучению контуров инфракрасных полос поглощения. Сложность задачи заключается в необходимости исключения аппаратных искажений. Если истинный контур имеет дисперсионную форму, то наблюдаемая полоса поглощения будет иметь форму, промежуточную между дисперсионным и гауссовым распределениями. Как показано в работе [28], наблюдаемые контуры полос в жидкостях могут довольно близко аппроксимироваться гауссовой функцией. Эти данные, полученные при больших ширинах щелей, однако, ни в коем случае не могут служить достаточным основанием для предположений о гауссовой форме истинного контура [16, 15]. Действительно, проведенные позднее измерения [11, 13] с учетом аппаратных искажений подтвердили справедливость предположений о дисперсионной форме истинного контура полосы.

На рис. 5 изображены результаты произведенной в работе экспериментальной проверки этого предположения для полос хлороформа, циклогексанона, йодистого метила, а также раствора ацетона в сероуглероде. Кривые — наблюдаемые полосы поглощения; точками показаны значения функций Фойгта, вычисленные согласно табл. 1 для дан-

ных условий измерений. Можно видеть, что совпадение довольно хорошее и лежит в пределах ошибок опыта.

Измерения производились на двухлучевом инфракрасном спектрометре ИКС-2. Для избежания искажений регистрирующего устройства

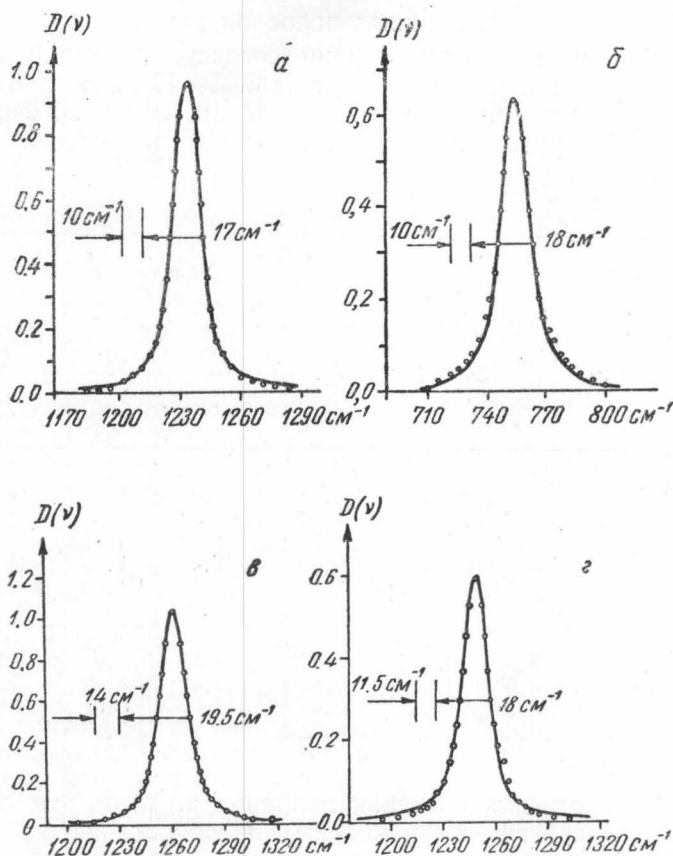


Рис. 5. Сопоставление наблюдаемых и вычисленных контуров полос инфракрасного поглощения в жидкостях и растворах: а — хлороформ  $1230 \text{ cm}^{-1}$ ; б — циклогексанон  $750 \text{ cm}^{-1}$ ; в — йодистый метил  $1260 \text{ cm}^{-1}$ ; г — ацетон  $1250 \text{ cm}^{-1}$  (4-процентный раствор в  $\text{CS}_2$ )

была проверена линейность фотометрического клина, а запись спектра производилась при достаточно малых скоростях.

Ширина аппаратной функции находилась как квадратичная сумма ширин щелевой и нещелевой функций:

$$\delta\nu = \sqrt{(\delta\nu_1)^2 + (\delta\nu_2)^2}, \quad (25)$$

где  $\delta\nu_1$  — спектральная ширина щели;  $\delta\nu_2$  — ширина аппаратной функции нещелевых искажений (дифракция и остаточная кривизна спектральной линии).  $\delta\nu_1$  и  $\delta\nu_2$  вычислялись по формулам работ [11, 13, 29]. Здесь необходимо отметить, что квадратичный [16] закон сложения (25), соответствующий гауссовым формам аппаратных функций, в ин-

фрактальной спектроскопии, вероятно, более приближается к действительности, чем линейный, справедливый для дисперсионных форм. В условиях опыта, когда  $\delta\nu_1 \gg \delta\nu_2$ , выбор закона сложения, однако, не приводит к большому расхождению в значениях  $\delta\nu$ .

В табл. 4 помещены результаты экспериментальной проверки поправок на щель, полученных с помощью функций Фойгта. Истинные значения  $\Delta\nu_D$  и  $D(0)$  выбранных полос нитрометана и бензола, найденные при различных щелях, хорошо согласуются между собой, если учесть, что ошибки измерений составляли 5—10%. Напротив, определение истинных значений при предположении гауссовой формы истинного контура обнаруживает значительную некомпенсацию.

Таблица 4

Экспериментальная проверка поправок на щель для  $\Delta\nu_D$  и  $D(0)$

Полоса	$\delta\nu$ , см <sup>-1</sup>	Наблюдаемые параметры полосы		Исправление значения параметров			
		$\Delta\nu_D^H$ , см <sup>-1</sup>	$D_H(0)$	дисперсионный контур $D(\nu)$		гауссовый контур $D\nu$	
				$\Delta\nu_D$ , см <sup>-1</sup>	$D(0)$	$\Delta\nu_D$ , см <sup>-1</sup>	$D(0)$
Нитрометан 920 см <sup>-1</sup>	4,7	9,8	0,91	7,5	1,14	8,7	1,05
	6,2	10,4	0,81	6,8	1,16	8,5	1,03
	7,7	12,2	0,77	7,4	1,17	9,7	1,02
	10,6	14,8	0,65	7,4	1,19	10,7	0,95
	15,2	20,0	0,54	8,4	1,13	13,5	0,86
Бензол 2210 см <sup>-1</sup>	5,0	15,2	0,92	13,5	1,01	14,3	0,98
	8,0	17,0	0,83	13,3	1,02	15,2	0,95
	13,5	22,5	0,65	14,6	0,92	18,4	0,83
	20,0	29,0	0,52	15,2	0,89	21,6	0,72

Таким образом, для введения поправок на щель и определения истинных характеристик инфракрасных полос поглощения нужно:

- 1) вычислить ширину аппаратной функции  $\delta\nu$ ;
- 2) используя табл. 1, убедиться, что истинное распределение полосы дисперсионное или близкое к нему;
- 3) по наблюдаемым величинам  $D_H(0)$  и  $\delta\nu/\Delta\nu_D^H$  определить, согласно табл. 2, истинные значения  $D(0)$ ,  $\Delta\nu_D$ ,  $D_\infty$  и показатель формы наблюдаемой полосы  $r_H$ ;
- 4) ввести поправку на крылья для интегральной интенсивности  $D_\infty$ , используя табл. 3 для данных  $r_H$  и относительной области интегрирования  $(\nu_1 - \nu_2)/\Delta\nu_D^H$ .

В заключение выражаю глубокую благодарность П. А. Бажулину, а также Ф. А. Савину за внимание к работе и ценные указания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Раутман С. Г. Диссертация. ФИАН, 1957; УФН, **66**, вып. 3, 1958.
2. Ландсберг Г. С., Бажулин П. А., Сушинский М. М. Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов. Изд-во АН СССР, М., 1956.
3. Сушинский М. М. ЖЭТФ, **25**, 87, 1953.

4. Сушинский М. М. Диссертация. ФИАН, М., 1957.
5. Dennison D. M. *Phys. Rev.*, **31**, 503, 1928.
6. Nielsen J., Thornton V., Dale E. *Rev. Mod. Phys.*, **16**, 307, 1944.
7. Adel A., Barker E. E. *Rev. Mod. Phys.*, **16**, 236, 1944.
8. Hardy A. C., Young F. M. *J. Opt. Soc. America*, **39**, 265, 1949.
9. Eberhardt W. H. *J. Opt. Soc. America*, **40**, 172, 1950.
10. King G. W., Emslie A. G. *J. Opt. Soc. America*, **41**, 405, 1951; **43**, 658, 1953.
- ✓ 11. Ramsay D. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 72, 1952.
12. Иогансон А. В. ДАН СССР, **87**, 527, 1952; **92**, 919, 1953.
- ✓ 13. Иогансон А. В. В сб. «Методы исследования нефтей и нефтепродуктов». Госнефтеиздат, 1955.
14. Савин Ф. А. Дипломная работа. МГУ, 1955.
15. Willis J. *Austral. J. Scient. Res., (Phys.)* **A4**, 172, 1951.
16. Brodersen S. J. *Opt. Soc. America*, **44**, 22, 1954.
17. Пейсахсон И. В. Вестн. ЛГУ, № 5, 1955.
18. Voigt W. *Münch. Ber.*, 603, 1912.
19. Hulst H. C., Reesinck J. J. *Astrophys. J.*, **106**, 121, 1947.
20. Elste G. Z. *Astrophys.*, **33**, 39, 1953.
21. Фаддеева В. Н., Терентьев Н. М. Таблицы значений интеграла вероятностей от комплексного аргумента. Гостехиздат, 1954.
22. Wilson E. B., Wells A. J. *J. Chem. Phys.*, **14**, 578, 1946.
23. Kostkowsky H. J., Bass A. M. *J. Opt. Soc. America*, **46**, 1060, 1956.
24. Foley H. M. *Phys. Rev.*, **69**, 616, 1946.
25. Вейскопф В. УФН, **13**, 552, 1953.
26. Margenau H. *Phys. Rev.*, **82**, 156, 1951.
27. Собельман И. И. Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 554, 1953.
28. Richards, Burton. *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 874, 1949.
29. Александров А. Н., Никитин В. А. УФН **56**, 3, 1955.
30. Bourgin D. G. *Phys. Rev.*, **29**, 794, 1927; **32**, 237, 1928.

Поступила в редакцию  
9. 6 1958 г.

Кафедра  
оптики