ных к этим значениям L и B. Полное время расчета на ЭВМ ЕС-1040 составило для каждой из приведенных орбит время ~ 50 с.

Для обеспечения работы программы необходима только одна дополнительная перфокарта, содержащая дату полета и параметры орбиты ИСЗ. Все остальные данные и алгоритм расчетов содержатся внутри программы. Это максимально упрощает обращение с программой.

Программа написана на языке ФОРТРАН-IV и предназначена для реализации на ЭВМ типа ЕС со стандартной комплектацией, что дает возможность доступа к программе широкого круга пользователей.

Авторы благодарны Г. И. Пугачевой и А. А. Гусеву за консультации и помощь в оптимизации расчетов L, B-координат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Гецелев И. В. Канд. дис. М. (НИИЯФ МГУ), 1969. [2] Савун О. И. Космич. исслед., 1977, 15, № 3, с. 488. [3] Teague M. J., Vette J. I. NSSDC, 74-03, 1974. [4] Sawyer D. M., Vette J. I. NSSDC, 76-06, 1976. [5] Teague M. J., Chan K. W., Vette J. I. NSSDC, 74-04, 1976. [6] Лозинский Н. Н. и др. Справочник программиста. Т. 2. Л.; Судостроение, 1964, с. 162. [7] Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978, с. 42.

Поступила в редакцию
28.09.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, т. 26, № 1

УДК 535.34

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. Ю. Горбунова, Б. Д. Рыжиков, Н. Р. Сенаторова

(кафедра общей физики для физического факультета)

Современная регистрирующая аппаратура позволила существенно увеличить точность спектральных измерений. Однако реальное повышение точности и достоверности определения спектральных характеристик различных объектов возможно лишь при одновременном совершенствовании методики измерений и учете погрешностей, которыми обычно пренебрегали при использовании спектральной аппаратуры предыдущих лет.

Одним из источников погрешностей при определении спектроскопических характеристик жидких растворов может являться адсорбция молекул растворенного вещества на границе раствора. Еще в работах Кравца [1] указывалось, что прецизионные измерения спектров поглощения растворов возможны лишь при учете адсорбционного эффекта. Тем не менее, несмотря на многочисленные работы по изучению явления адсорбции, ее влияние на результаты спектральных измерений почти не исследовалось, и в настоящее время при определении спектрально-люминесцентных характеристик молекул это явление, как правило, не учитывается.

В настоящей работе исследовано влияние адсорбции на спектры поглощения ряда соединений в различных растворителях, предложен способ ее компенсации, и на примере водных растворов родамина 6Ж показано, что во многих случаях пренебрежение поверхностными явлениями влечет за собой ошибки, значительно превышающие погрешности современной спектральной аппаратуры.

Измерение спектров поглощения проводилось на спектрофотометре *Specord UV-VIS* (относительная погрешность регистрации спектров составляет 0,5%) с веществами марки ДКЭ и свежеперегнанными растворителями.

При наличии адсорбции молекул растворенного вещества на границе раздела концентрация его в объеме падает, что приводит к уменьшению поглощательной способности раствора. Поскольку количество адсорбированного вещества пропорционально площади поверхности S, устанавливающаяся в объеме V действительная концентрация $c_{эфф}$ и результирующая поглощательная способность D раствора с исходной концентрацией c_0 оказываются зависящими от величины отношения площади поверхности раствора к его объему:

$$c_{эфф} = c_0 - \Gamma S/V, \quad (1)$$

$$D = c_{эфф}\varepsilon d = \varepsilon d\,(c_0 - \Gamma S/V), \quad (2)$$

где ε — коэффициент экстинкции исследуемого вещества, d — толщина кюветы, Γ — величина адсорбции, равная избыточной концентрации вещества в поверхностном слое.

Значение Γ для поверхностей раствор — материал кюветы можно определить в соответствии с (1), (2) из наклона графиков зависимостей $D \rightleftarrows f(S/V)$, сравнивая спектры поглощения растворов одной исходной концентрации в кюветах из одинакового материала, но с разными значениями величины S/V. Увеличения диапазона изменения этого отношения можно достичь введением в кюветы дополнительных пластинок из аналогичного материала, не затрагивающих прохождение светового пучка.

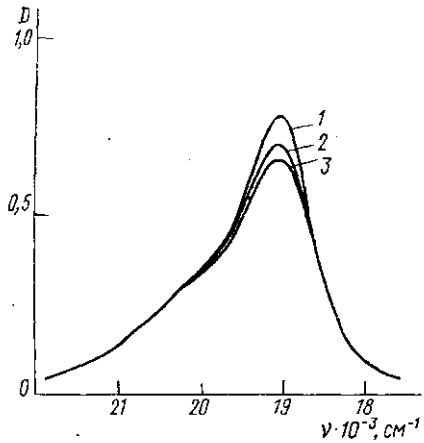

Рис. 1. Изменения оптической плотности растворов родамина 6Ж в воде в зависимости от отношения S/V при исходной концентрации $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Значения S/V составляют 2,5 (*1*), 3,3 (*2*) и 4,0 (*3*) см$^{-1}$

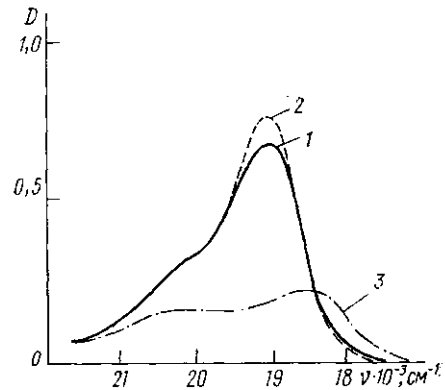

Рис. 2. Зависимость спектров поглощения водных растворов родамина 6Ж от условий регистрации: *1* — адсорбция нескомпенсирована (в канале сравнения чистый растворитель), *2* — адсорбция скомпенсирована (в канале сравнения раствор той же концентрации, но в кювете меньшей толщины, чем в измерительном канале), концентрация растворов $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л; *3* — спектры поглощения молекул родамина 6Ж, адсорбированных на стеклянной поверхности (при 30-кратном увеличении)

На рис. 1 кривыми *1—3* представлены спектры поглощения водных растворов родамина 6Ж при вариации величины S/V. Из рис. 1 видно, что влияние адсорбции заметно сказывается на результатах

измерений. Возникающие при этом ошибки определения оптической плотности в зависимости от конфигурации кювет могут достигать 10%.

Необходимо подчеркнуть, что в общем случае влияние адсорбции не сводится к уменьшению реальной концентрации раствора. Это влияние может быть связано и с различием спектральных характеристик молекул, находящихся в поверхностном слое и в глубине раствора. На рис. 2 приведены спектры поглощения одного и того же раствора, измеренные при различных условиях: в первом случае (кривая 1) в канале сравнения находилась кювета с чистым растворителем, позволяющая компенсировать потери на отражение и собственное поглощение растворителя. Поверхностные эффекты при таком способе измерения остаются неучтенными. Во втором случае (кривая *2*) в канал сравнения помещался исследуемый раствор в кювете, конфигурация которой подбиралась с учетом соотношений (1) и (2) таким образом, чтобы значения S/V и $c_{эфф}$ для обеих кювет были одинаковы, а величина $d=d_{изм}-d_{сравн}$ была такой же, как и в первом случае. На рис. 2 видно, что адсорбция помимо уменьшения значения D_{max} приводит к искажению формы спектра. На том же рисунке кривой *3* в увеличенном масштабе представлен спектр поглощения молекул родамина 6Ж, адсорбированных из воды на стеклянной поверхности, который получен при прохождении света через помещенную в раствор стопу из 15 стеклянных пластин. Приведенный результат демонстрирует значительное отличие спектральных характеристик молекул растворенного вещества, находящихся в глубине раствора и на его поверхности, и свидетельствует о необходимости введения соответствующих поправок или компенсации влияния адсорбции на результаты спектральных измерений.

Предлагаемый в работе [1] метод исключения влияния адсорбции, как это следует из сказанного выше, не вполне корректен. Для достижения полной компенсации поверхностных эффектов путем измерения разностного поглощения двух кювет отличающейся толщины с растворами одной исходной концентрации необходимо подбирать кюветы таким образом, чтобы соблюдалось условие

$$d_1S_1/V_1=d_2S_2/V_2. \tag{3}$$

В этом случае

$$D_1=\varepsilon d_1(c_0-\Gamma S_1/V_1), \tag{4}$$

$$D_2=\varepsilon d_2(c_0-\Gamma S_2/V_2), \tag{5}$$

$$\varepsilon=\frac{D_1-D_2}{c_0(d_1-d_2)}, \tag{6}$$

т. е. влияние адсорбции действительно оказывается полностью скомпенсированным, и коэффициент экстинкции раствора может быть определен стандартным образом. Особое внимание при таком способе необходимо уделять оптимальному подбору соотношения слоев раствора в каналах измерения и сравнения, так как при малых значениях Δd из-за низких значений регистрируемой разности оптических плотностей велики погрешности определения D, а при больших Δd может сказаться нелинейность зависимости $\Gamma=\Gamma(c)$, конкретный вид которой зависит от природы и растворенного вещества, и растворителя, а также материала кювет. В частности, по характеру изотермы адсорбции родамина 6Ж на стекло из воды его следует отнести к классу *L*4 по классификации [2].

Необходимо отметить, что процесс адсорбции контролируется диффузией, а следовательно, для установления равновесной концентрации в растворе требуется определенное время. Это проявляется в зависимости спектров поглощения от времени даже при отсутствии в растворе физико-химических превращений молекул растворенного вещества и заключается в некотором падении интенсивности поглощения, достигающем насыщения по истечении определенного времени. Компенсация эффекта адсорбции должна проводиться по достижении равновесной концентрации, что контролируется по зависимости спектров поглощения от времени.

Таким образом, корректное определение спектральных характеристик сложных органических соединений требует учета возможного влияния адсорбции молекул растворенного вещества на границах раствора. На необходимость введения соответствующих поправок могут указывать зависимость спектров от конфигурации кювет и нестабильность спектров во времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Кравец Т. П. Труды по физике. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 191—204. [2] Giles C. H. et al. J. Chem. Soc., 1960, 10, p. 3973.

Поступила в редакцию
21.11.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, т. 26, № 1

УДК 535.417

СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С УЧЕТОМ ДИСПЕРСИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ

Н. В. Гришина, А. В. Тихонравов

(кафедра математики)

1. **Постановка задачи.** Современные методы синтеза диэлектрических многослойных покрытий в принципе позволяют получить с очень высокой точностью системы с заданными спектральными свойствами. Однако на практике эти системы, как правило, имеют спектральные характеристики, выходящие далеко за пределы точности, полученной при синтезе. В первую очередь это связано с погрешностями в толщинах и показателях преломления слоев при напылении и неучтенными при синтезе эффектами, такими, как рассеяние в слоях и на границах раздела сред, малое поглощение, дисперсия показателя преломления. Исследованию влияния этих эффектов на спектральные свойства систем посвящено большое число работ. Ввиду случайного характера погрешностей в толщинах слоев их точный учет при синтезе невозможен. Что же касается рассеяния, поглощения и дисперсии, то эти эффекты могут быть учтены в самом процессе синтеза. В видимой и инфракрасной областях спектра рассеяние не столь существенно, поэтому ограничимся рассмотрением поглощения и дисперсии.

К настоящему времени лишь в отдельных работах были сделаны попытки учесть дисперсию и поглощение при синтезе многослойных покрытий. Почти все эти работы связаны с частным классом систем — двухкомпонентными (состоящими из слоев с двумя чередующимися материалами) зеркалами. Для зеркал развит аналитический метод синтеза в случае наличия поглощения в одном [1] и обоих [2] мате-