

**Химический факультет
Кубанского государственного университета**

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЧАСТЬ 1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ**

Методические указания по курсу "Физические методы исследования"

(для студентов химического факультета)

Краснодар 1999 г.

Печатается по решению учебно-методической комиссии
химического факультета
Представлено кафедрой общей и неорганической химии

Составители: Н.Н. Буков, канд.хим.наук, доцент
П.А. Павлов, канд.хим.наук, с.н.с.
А.Б. Фурсина, аспирант

Редактор: В.Т. Панюшкин, док.хим.наук, профессор

Предисловие редактора

В настоящее время физические методы исследования веществ получили большое развитие и применение в решении основных задач химии по идентификации, в установлении химического строения вещества и в изучении связи физических и химических свойств веществ с их химическим строением.

Университетский курс для химиков "Физические методы исследования" необычайно широк: рассматривается теория взаимодействия излучения (в общем плане) с молекулой, обладающей заданными свойствами (равновесной геометрией, энергией, силовым полем и т.д.), решение прямой спектральной задачи. В свою очередь экспериментальные исследования ставят обратную спектральную задачу: по результатам взаимодействия излучения с молекулой определить ее характеристики и параметры.

Рассмотрение вышеуказанных вопросов может быть подтверждено данными различных, в первую очередь спектроскопических, методов. Естественно, что в каждом вузе имеется определенная ориентация (предпочтение) тем или иным методам. Настоящие учебно-методические разработки ориентированы на студентов Кубанского госуниверситета, в них излагаются основы физических методов, используемых на семинарских и лабораторных занятиях КубГУ.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

1. Приборы, применяемые в электронной спектроскопии

Электронные полосы поглощения расположены в ближней инфракрасной (ИК), видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях спектра. Соответствующие им энергии перехода лежат в интервале от 1 до 12 эВ, или от 8000 до 100 000 см⁻¹, что соответствует длинам волн света от 1200 до 100 нм. Очевидно, что в этой широкой спектральной области приходится использовать различные источники и приемники излучения и вообще, как правило, нельзя ограничиваться одним прибором.

Вся область, занимаемая электронными переходами, условно подразделяется на ближнюю инфракрасную (1200-750 нм), видимую (750-400 нм), ближнюю УФ- (400-300 нм), среднюю УФ- (300-200 нм) и далекую УФ- (ниже 200 нм) области спектра. Каждая спектральная область характеризуется своей техникой эксперимента: источниками и приемниками света, материалом оптических деталей и т. д. Самые высокочастотные полосы лежат в далекой УФ-области. Здесь расположены переходы, обусловленные возбуждением наиболее прочно связанных σ -электронов. Такие переходы имеются у всех молекул, содержащих простые связи. Поэтому в этой области практически невозможно подобрать прозрачное вещество, которое можно было бы использовать в качестве растворителя, и приходится исследовать вещества в газообразном состоянии. Кроме того, ниже 200 нм коротковолновое излучение поглощает молекулярный кислород, содержащийся в атмосфере, а ниже 160 нм – атмосферный азот. Следовательно, приборы, предназначенные для работы в далекой УФ-области, должны быть вакуумированы, поэтому далекая УФ-область спектра называется иначе вакуумной УФ-областью.

1.1. Источники света. Для регистрации полос поглощения необходим источник света со сплошным спектром излучения. Сплошным спектром - плавно меняющейся зависимостью энергии излучения от длины волн - обладает излучение нагретых тел. Поэтому удобным световым источником является лампа накаливания - металлическая нить, нагреваемая проходящим через нее электрическим током и заключенная в стеклянную колбу. При повышении температуры увеличивается полная энергия испускания, а максимум на ее спектральной кривой смещается в коротковолновую сторону. Излучение вольфрамовой нити в стеклянном баллоне можно использовать в видимой, ближней УФ- и ближней ИК-областях спектра. Длинноволновая и коротковолновая граница применения таких ламп определяется прозрачностью стеклянного баллона, так как сместить длину

волны максимума излучения можно, изменив температуру нити, т.е. ток ее накала. Лампы накаливания можно использовать в УФ-области спектра, если заменить стеклянный баллон кварцевым или вставить в стеклянный баллон пластинку из фиолетового стекла, прозрачного для УФ-лучей.

Наиболее распространенным источником сплошного излучения в УФ-области является водородная (или дейтериевая) лампа. Она представляет собой газоразрядную трубку, наполненную молекулярным водородом. Максимум кривой спектральной яркости излучения в средней УФ-области лежит немного выше 200 нм.

В ближней УФ-области яркость излучения трубок, наполненных дейтерием, выше чем у водородных трубок. Поэтому в области 220-350 нм обычно применяют дейтериевые лампы. Пределы применения этих ламп с длинноволновой стороны ограничены областью водородного континуума (500 нм), с коротковолновой – пропусканием материала, из которого сделано выходное окно баллона лампы (фиолетового стекла). Для работы с водородной лампой в более коротковолновой области спектра используют окна из фторида лития (лампа ВЛФ-25) или делают открытые трубки. В последнем случае необходимо предусмотреть защиту входной щели от разряда.

В ближней УФ-области кроме водородных и дейтериевых ламп применяются ртутные лампы сверхвысокого давления, наполненные инертным газом (например, ксеноновая лампа ДКСШ). Коротковолновая граница сплошного спектра определяется материалом баллона лампы (толстый слой плавленого кварца). Лампа представляет собой дугу постоянного или переменного тока, снабженную вспомогательным электродом поджига, подающим высокочастотное напряжение для ионизации газа в межэлектродном промежутке.

В видимой и ближней ИК-областях используются обычно точечные лампы накаливания. В настоящее время получили широкое распространение галогеновые (иодные) лампы накаливания, обладающие сплошным спектром излучения в видимой и ближней УФ-областях.

Для возбуждения спектров испускания кроме сплошных спектров можно использовать и линейчатые. В настоящее время распространены мощные ртутные лампы типа ДСШ-1000, ДСШ-500 и т.д. и различные лазерные источники с перестраиваемой частотой излучения.

1.2. Диспергирующие системы. Основная задача спектрального прибора – пространственное разделение лучей света с различной длиной волны. Поэтому одной из основных оптических характеристик прибора является дисперсия. Дисперсия прибора – величина, характеризующая степень пространственного разделения световых пучков в приборе при

изменении длины волны. Угловая дисперсия (D_ϕ) – определяется уравнением: $D_\phi = d\phi/d\lambda$, где $d\phi$ – угол между лучами с длинами волн λ и $\lambda + d\lambda$; линейная дисперсия (D_l) – это: $D_l = dl/d\lambda$, где dl – расстояние между изображениями в фокальной плоскости прибора спектральных линий с длинами волн λ и $\lambda + d\lambda$. Угловая и линейная дисперсия прибора связаны соотношением:

$dl/d\lambda = d\phi/d\lambda \cdot f/\sin\alpha$ или $D_l = D_\phi \cdot f/\sin\alpha$, где f – фокусное расстояние выходного объектива прибора; α – угол между оптической осью этого объектива и фокальной плоскостью прибора.

На практике чаще всего пользуются понятием обратной линейной дисперсией $d\lambda/dl$, выраженной в нм/мм. Это величина, показывающая, какой интервал в нанометрах приходится на 1 мм спектра. Чем выше дисперсия прибора, тем дальше отстоят друг от друга соседние спектральные линии. Однако, возможность исследовать эти линии зависит еще от того, насколько четко они будут изображены прибором, т.е. от разрешающей силы прибора $R = \lambda/d\lambda$, где $d\lambda$ – минимальное расстояние между двумя линиями, которые видны раздельно. Разрешающая сила зависит от дифракции света на действующем отверстии прибора, несовершенства изготовления оптических деталей и юстировки прибора.

Теоретическая разрешающая сила прибора, обусловленная дифракцией световой волны на отверстии, ограничивающем размеры пучка, связана с его дисперсией и относительным отверстием его выходного объектива D/f соотношением:

$$R_{\text{теор}} = dl/d\lambda \cdot D/f,$$

где D – диаметр светового пучка; f – фокусное расстояние выходного объектива.

Это соотношение позволяет определить значение максимально возможной для данного прибора разрешающей силы. Реальная разрешающая сила дается выражением:

$$R = \lambda/\Delta l \cdot dl/d\lambda,$$

где Δl – минимальное расстояние между линиями, которое зависит кроме дифракции также от aberrаций, дефектов изготовления, размеров входной и выходной щелей и для спектрографа от размеров зерен фотоэмульсии.

В электронной спектроскопии применяются приборы как с призмами, так и с дифракционными решетками в качестве диспергирующих элементов. Дисперсия призмы зависит от дисперсии показателя преломления $dn/d\lambda$ материала призмы и изменяется с изменением длины волны, а также – от преломляющего угла призмы. Ее разрешающая сила пропорциональна длине основания призмы t и выражается формулой:

$$R_{\text{реал}}^n = \lambda t f / \Delta l D \cdot dn/d\lambda$$

Это накладывает ограничения на возможность использования призм в коротковолновой области спектра, где начинает сказываться поглощение материала, из которого они сделаны. Кроме того, чем больше призма, тем труднее найти достаточно однородный материал для ее изготовления, поэтому часто используют автоколлимационную систему, в которой в качестве диспергирующего элемента используют полупризму с посеребренной или алюминированной задней гранью.

Вещество, из которого делают призмы, должно обладать большой дисперсией, но в то же время быть прозрачными в исследуемой области спектра. Поэтому наиболее эффективно призма работает в области, близкой к границе поглощения вещества из которого сделана призма, где изменение показателя преломления уже велико, а поглощение еще мало. В видимой и ближней ИК-областях используют специальные сорта оптического стекла, в УФ-области - кварц, хлорид лития, фторид лития.

Для дифракционной решетки разрешающая сила дается выражением:

$$R^p = kLN,$$

где k – порядок спектра; L – ширина нарезанной части решетки; N – число штрихов на 1 мм.

Дисперсия решетки в автоколлимационной схеме равна

$$dl/d\lambda = 2f \cdot \operatorname{tg} \beta / \lambda,$$

где β – угол дифракции; f – фокусное расстояние выходного объектива.

Преимуществом дифракционной решетки является возможность использования ее в любой области спектра, недостатком - возможность перекрытия спектров различных порядков и в связи с этим - необходимость применения дополнительных светофильтров для выделения сравнительно узкой спектральной области. В некоторых моделях приборов предварительная монохроматизация производится призмой, а затем ставится дифракционная решетка с большой дисперсией.

Фокусирующая оптика может быть выполнена как в виде линз из соответствующего материала, так и в виде вогнутых (обычно сферических параболических или торических) зеркал. Недостатком линзовой оптики является хроматическая аберрация – зависимость фокусного расстояния линзы от длины волны проходящего света. Фокусное расстояние вогнутого сферического зеркала зависит только от его радиуса. Обычно используются зеркала с наружным алюминированным слоем; если не применено специальное защитное покрытие напыленного алюминия, следует быть чрезвычайно осторожным при перестановке и чистке зеркал.

Для далекой УФ-области распространено использование вогнутых дифракционных решеток, которые одновременно являются и диспергирующим и фокусирующим элементом.

1.3. Приемники излучения. В современной УФ-спектроскопии применяются фотоэлектрические способы регистрации спектра. В вакуумной области детекторами излучения могут служить также ионизационные камеры, а на некоторых приборах фотографические способы регистрации спектра.

Фотоэлектрические приемники для далекой УФ-области подразделяются на приемники закрытого и открытого типов. В первых фотокатод отделен от падающего излучения экраном, который преобразует коротковолновое УФ-излучение в длинноволновое. В приемниках открытого типа излучение непосредственно воздействует на фотокатод. На окно фотоумножителя или на специальный расположенный перед ним экран наносится люминофор. Под действием коротковолнового излучения он испускает свет более длинноволнового спектрального состава, для которого прозрачно окно фотоумножителя или фотоэлемента. Спектральный состав излучения большинства люминофоров не зависит от длины волны возбуждающего света.

Приемники открытого типа более чувствительны к излучению в коротковолновой области и менее чувствительны к длинноволновому излучению. Это уменьшает ошибки, вызванные рассеянным светом. Поэтому они более удобны для работы в вакуумной УФ-области.

В средней и ближней УФ-области используются фотоэлементы с внешним фотоэффектом и фотоумножители. В основе их действия лежит фотоэлектронная эмиссия. Свет, падая на фотокатод, выбивает из него электроны, которые, двигаясь к аноду, создают в цепи электрический ток. Сила тока зависит от интенсивности света и от разности потенциалов между катодом и анодом. В фотоумножителях используется явление вторичной электронной эмиссии. Поток электронов, двигающихся от фотокатода, попадает на специальную поверхность- эмиттер, находящуюся при потенциале, промежуточном между катодом и анодом, и вырывает из нее еще более мощный поток электронов, который попадает на следующий эмиттер, и так далее, до анода.

Для работы вакуумных фотоэлектронных приборов необходимо, чтобы энергия квантов немного превышала работу выхода электронов с поверхности фотокатода. Поэтому для разных спектральных областей применяются различные фотокатоды. В ближней УФ-области обычно применяют сурьмяно-цезиевые фотокатоды, кривая спектральной чувствительности которых имеет максимум в области 400 нм и пологий спад до 150 нм. (Коротковолновая граница использования фотоумножителя обычно обусловлена поглощением баллона.) Кислородно-цезиевых фотокатод имеет длинноволновую границу чувствительности при 1200 нм,

но его интегральная чувствительность примерно вдвое ниже, чем у сурьмяно-цезиевого.

Для измерения слабых потоков используют счетчики фотонов. В качестве приемника излучения можно использовать и термопару, но она обладает малой чувствительностью, поэтому, как правило, ее применяют только для градуировки других детекторов.

Фотографические пластинки до настоящего времени служат приемниками излучения, особенно в вакуумной УФ-области. Коротковолновая граница применения фотопластинки определяется поглощением фотоэмульсии. Поэтому в вакуумной области работают либо с пластинками, в эмульсии которых мало желатины, либо с эмульсиями, сенсibilизированными люминофором. Пластинки первого типа впервые изготовил Шуманн. Эмульсии шуманновского типа имеют высокую контрастность и чувствительность, но очень не прочны и требуют аккуратного обращения. В СССР были разработаны эмульсии, слой желатины в которых частично заменяется поверхностно-активными веществами, поэтому они прочнее шуманновских эмульсий и, кроме того, дают меньшую вуаль.

В эмульсию второго типа при изготовлении вводится люминофор. В лабораторных условиях можно сенсibilизировать предназначенные для видимой области спектра, погружая их в раствор люминофора (например, в спиртовой раствор салицилата натрия) и затем высушивая. Длинноволновая граница применения фотопластинок определяется энергией кванта, необходимой для фотохимической реакции превращения галогенида серебра в металлическое серебро (700 - 800 нм).

Фотографическая методика регистрации спектров более трудоемка и длительна, чем фотоэлектрическая, но незаменима при анализе тонкой структуры спектров и точном определении положения линий.

1.4. Основные модели приборов. При изучении электронных спектров применяются приборы как с фотографической регистрацией спектров (спектрографы), так и с фотоэлектрической регистрацией (спектрометры и спектрофотометры). Широкое распространение в свое время получил кварцевый спектрограф ИСП-30. Оптическая схема прибора представлена на рис.1.

Спектральное разложение света осуществляется кварцевой призмой 3 с преломляющим углом 60° и длиной основания 47 мм. Объективом коллиматора служит сферическое зеркало 2, объективом камеры – неахроматическая система кварцевых линз 4. Отразившись от плоского зеркала 5, свет попадает на фотопластинку 6, установленную под углом 45° к оптической оси. Рабочий диапазон прибора 200–600 нм. Обратная дисперсия при 400 нм составляет 3,9 нм/мм, при 250 нм – 0,9 нм/мм, при 200 нм – 0,35 нм/мм.

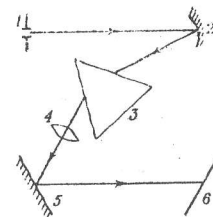


Рис. 1. Оптическая схема спектрографа ИСП 30
1 – входная щель; 2 – сферическое зеркало; 3 – кварцевая призма; 4 – система кварцевых линз; 5 – зеркало; 6 – фотопластинка

Для измерения спектров поглощения наиболее распространены фотоэлектрические спектрофотометры. Спектрофотометр – это прибор, который дает показания в шкале пропускания T (в %) исследуемых объектов или оптической плотности D , которая представляет собой десятичный логарифм обратного пропускания:

$$T = I/I^0; D = \lg(I/I^0)$$

В современной спектроскопии применяются как не регистрирующие, так и автоматические регистрирующие спектрофотометры. Принцип действия не регистрирующего спектрофотометра заключается в измерении пропускания исследуемого образца при фиксированной длине волны излучения. Построение спектральных кривых при последовательном изменении длины волны света, проходящего через объект, на определенную конечную величину. Не регистрирующие приборы, работающие в УФ- и видимой областях спектра, обычно строятся по автоколлимационной системе (рис.2.).

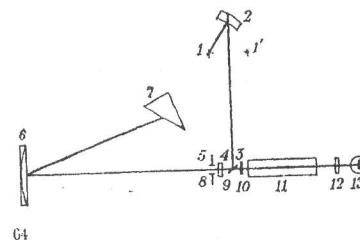


Рис. 2. Оптическая схема спектрофотометра СФ-16

1 – источник света; 2 – эллиптическое зеркало; 3 – плоское зеркало; 4,9 – кварцевые линзы; 5 – входная щель; 6 – сферическое зеркало; 7 – кварцевая призма; 8 – выходная щель; 10 – светофильтр; 11 – образец; 12 – защитная пластинка; 13 – фотоэлемент

Источник света 1 установлен в фокусе эллиптического зеркала 2. Пучок света поворачивается плоским зеркалом 3, проходит через линзу 4 и образует на входной щели 5, помещенной во втором фокусе зеркала 2, изображение источника. Щель одновременно находится в фокусе сферического зеркала 6. Отраженный от этого зеркала параллельный пучок лучей падает на 30-градусную кварцевую призму 7, разлагается ею в спектр и, отразившись от ее задней алюминированной поверхности, идет назад. Спектрально разложенный свет фокусируется сферическим зеркалом 6 на

выходной щели 8, которая расположена над входной щелью. Дальше световой пучок сквозь кварцевую линзу 9 и светофильтр 10, поглощающий рассеянный свет, попадает в кюветное отделение, проходит образец 11, защитную пластину 12 и попадает на фотоэлемент 13. По такой схеме работают отечественные приборы СФ-11, СФ-5, СФ-4, СФ-4А, СФ-16 и СФ-26. Аналогичная схема используется в иностранных приборах марки Бекман DU.

Спектрофотометр СФ-16 представляет собой последнюю модель приборов такого типа. Он работает в диапазоне 186-1100 нм при обратной дисперсии:

λ , нм	186	220	400	950	1200
$D\lambda/d\lambda$, нм	0,63	1,58	12,8	100,4	126

В интервале 186-350 нм источником света служит дейтериевая лампа ДДС-30, в интервале 320-1100 нм – лампа накаливания ОП-33-0,3. Смена источника осуществляется поворотом зеркала 2. В области 186-650 нм применяется сурьмяно-цезиевый фотоэлемент, в области 600-1100 нм – кислородно-цезиевый (Ф-17 и Ф-5).

Прибор работает по методу электрической компенсации – фототок компенсируется током стандартного источника ЭДС. Измерение пропускания исследуемого образца заключается в трех операциях: 1) компенсация темнового тока фотоэлементов, 2) регулировка светового потока при установленном эталонном образце, 3) измерение пропускания исследуемого образца.

Электрическая система прибора состоит из стабилизатора тока, источников света, приемников излучения, усилителя постоянного тока, на выходе которого имеется амперметр, служащий индикатором нуля, и отсчетного устройства. При закрытой шторке фотоэлемента настраивают измерительную систему так, чтобы стрелка амперметра показывала условный ноль. Затем открывают шторку-переключатель, в результате чего на фотоэлемент попадает излучение и включается дополнительное напряжение на входе усилителя, постоянное по значению и противоположное по знаку напряжению, создаваемому фототоком. Ставят на пути света эталонный образец, пропускание которого принимают за 100%, и регулируют интенсивность светового потока, изменяя ширину щели так, чтобы стрелка миллиамперметра стояла на условном нуле. Затем эталонный образец заменяют исследуемым образцом и включают отсчетный потенциометр. Поворачивают рукоятку потенциометра, уменьшая напряжение на входе усилителя до тех пор, пока оно не будет снова компенсировать напряжение уменьшенного за счет поглощения образца фототока, о чем будет свидетельствовать показание миллиамперметра, снова соответствующее услов-

ному нулю. Шкала отсчетного потенциометра проградуирована в процентах, по ней снимают показания пропускания. При работе в области 186-200 нм, где заметно поглощение атмосферного кислорода, предусмотрена возможность продувания монохроматора сухим азотом для уменьшения влияния рассеянного света.

Приборы этого типа дают возможность определять пропускание образца с точностью до 1%, длина волны измеряется с точностью до 1 нм. Весьма распространен спектрофотометр с дифракционной решеткой СФД-2. Оптическая схема этого прибора отличается от схемы прибора СФ-26 тем, что на месте призмы в этом приборе стоит дифракционная решетка с 600 штрих/мм, которая и является диспергирующим элементом. Изменение длины волны осуществляется поворотом решетки. Электрическая схема и способ измерения пропускания прибора СФД-2 идентичны прибору СФ-16. Поскольку при работе с решеткой следует избегать возможного перекрывания спектров двух порядков, применяются несколько светофильтров, которые выделяют довольно узкие спектральные пучки. Дисперсия прибора СФД-2 постоянна во всем спектральном диапазоне (210-1100 нм) и равна 3,1 нм/мм.

Автоматические спектрофотометры для видимой области имеют марки СФ-2М, СФ-10, СФ-14; последняя модернизированная модель СФ-18. Прибор работает в диапазоне 400-750 нм, источником света является кинопроекционная лампа К-17, приемником – мультищелевой фотоэлемент Ф-10. Оптическая схема прибора изображена на рис. 3.

Световой пучок от источника 1 через конденсорную линзу 2 попадает на входную щель двойного призмного монохроматора 3, сканирование осуществляется перемещением промежуточной щели 5 в фокальной плоскости объектива 4. Монохроматический свет через входную щель 6 попадает в фотометрическую часть прибора. Призма Рошона 7 разлагает пучок на два, которые поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях. Пучок необыкновенных лучей отклоняется от оптической оси

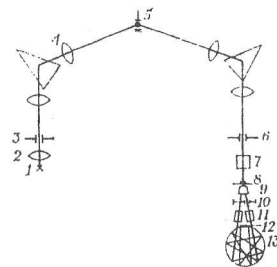


Рис. 3. Оптическая схема спектрофотометра СФ-18

1 – источник света; 2 – линза; 3 – входная щель; 4 – объектив; 5 – промежуточная щель; 6 – выходная щель; 7 – призма Рошона; 8 – диафрагма; 9 – призма Волостона; 10 – модулятор; 11 – кюветы; 12 – фотоэлемент; 13 – интегрирующий шар

прибора и гасится. Обыкновенные лучи попадают на призму Волластона 9, которая снова разлагает пучок на два, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Соотношение интенсивности этих двух пучков I_{\perp} и I_{\parallel} зависит от расположения плоскости поляризации пучка, попадающего на призму Волластона I , относительно этих двух взаимно перпендикулярных направлений, т. е. от положения призмы Рошона, и меняется при ее повороте:

$$I_{\perp} = I \cos^2 \alpha ; I = I_{\parallel} \sin^2 \alpha,$$

где α – угол между направлением поляризации пучков I и I_{\parallel} .

Оба пучка поочередно перекрываются диафрагмой барабана модулятора 10, так что пучки поочередно проходят через кюветную камеру 11 и попадают на интегрирующий шар 13. На пути одного пучка стоит кювета с измеряемым образцом, на пути другого – кювета сравнения. После многократного отражения от диффузно рассеивающих стенок шара свет попадает на фотозлемент. Сигнал усиливается и попадает на электродвигатель, поворачивающий призму Рошона до тех пор, пока интенсивности двух пучков не сравняются. С призмой связано перо самописца, регистрирующее на бланке кривую пропускания в зависимости от длины волны.

Записывающее устройство состоит из барабана, на котором укрепляется специальный бланк, и каретки со стеклянным пером, которая движется вдоль направляющих цилиндра. Все оптические детали монохроматора и фотометрической части изготовлены из стекла и пропускают только видимую часть спектра. В приборе предусмотрена запись спектров поглощения как в шкале пропускания, так и в шкале оптических плотностей.

СФ-8 первый отечественный автоматический спектрофотометр для работы в ближней УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра. Прибор построен по двухлучевой схеме. Диспергирующая система состоит из двух монохроматоров. Первый – призмный – имеет небольшую дисперсию и служит для предварительной монохроматизации света, падающего на второй монохроматор с дифракционной решеткой. Прибор работает в интервале 195-2500 нм. Средняя дисперсия в области 195-400 нм составляет 1,0 нм/мм, в области 400-500 нм – 2,5 нм/мм, в области 500-2500 нм – 1,5 нм/мм. Источники света – водородная лампа ДВС-25 для области 195-320 нм и лампа накаливания ОП-33-0,3 для длинноволновой области. Фотоприемники – фотоумножитель ФЭУ-39А в области 195-650 нм, фотоумножитель ФЭУ-62 в области 650-1000 нм и сульфидносвинцовое вакуумное сопротивление в интервале 1000-2500 нм.

Излучение лампы, модулированное с частотой 500 Гц, проходит монохроматор, за выходной щелью которого расположено светоделительное устройство, состоящее из двух неподвижных и двух вращающихся зеркал

(рис.4). На приемник поочередно попадают лучи, проходящие эталон и образец. Сигналы проходят усилитель, выпрямитель и отдельно при помощи переключателя, работающего синхронно с вращающимися зеркалами светоделителя, в виде постоянных напряжений подаются на два сопротивления – эталонного пучка на отсчетный потенциометр, сигнал образца на постоянное сопротивление. Разность сигналов преобразуется в переменный сигнал с частотой 50 Гц, который после усиления попадает на реверсивный двигатель, механически связанный с передвижным контактом отсчетного потенциометра и пером. Отсчет по шкале потенциометра равен отношению напряжений сигналов, получаемых на выходе канала образца и канала сравнения. Кривая пропускания вычерчивается на бланке, укрепленном на барабане, который приводится в движение тем же электромотором, что и диспергирующие элементы. Постоянство сигнала сравнения обеспечивается автоматической регулировкой ширины раскрытия щелей монохроматора.

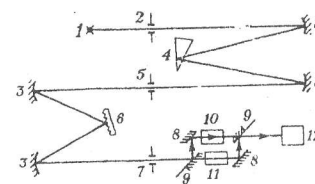


Рис. 4. Оптическая схема спектрофотометра СФ-8

1 – источник света; 2 – входная щель; 3 – сферические зеркала; 4 – кварцевая призма; 5 – промежуточная щель; 6 – дифракционная решетка; 7 – выходная щель; 8 – неподвижные зеркала; 9 – вращающиеся зеркала; 10 – эталонный образец; 11 – исследуемый образец; 12 – приемное устройство

В настоящее время выпускается новая модель прибора, построенного по той же оптической схеме, но имеющая большее по размерам отделение для двух каналов кюветное отделение и возможность регистрации спектров в шкале оптических плотностей (с точностью 0,01) – спектрофотометр-20.

Поскольку в ряде лабораторий широко используются спектрофотометры зарубежных марок, целесообразно рассмотреть схемы некоторых из них.

Прибор фирмы Perkin Elmer (США) модель 402 предназначен для интервала 190-850 нм, шкала разверстки спектра линейна в длинах волн. На бланке записывается значение оптической плотности с точностью до 0,1% и воспроизводимостью до 0,005%. Точность определения длины волны от 0,5 нм при 200 нм до 0,2 нм при 750 нм; воспроизводимость 0,3 нм при 200 нм, 1,0 нм при 750 нм; разрешение 0,2 нм при 210 нм, 0,4 нм при 320 нм, 1,5 нм при 600 нм. Время полной записи спектра во всем интервале при использовании трех возможных скоростей разверстки составляет 2, 10, и 40 мин. В приборе используется монохроматор системы Литтрова,

диспергирующим элементом является кварцевая призма. Зеркало Литтрова поворачивается синхронно с движением диаграммной ленты и изменением ширины щелей монохроматора. Монохроматический свет разделяется на два пучка, которые проходят эталонный и исследуемый образцы, и попадает на детектор- фотоумножитель. В приборе имеются сменные лампы- дейтериевая для коротковолновой (до 390 нм) и лампа накаливания для длинноволновой области спектра.

Спектрофотометр той же фирмы Spectracord 4000 работает в диапазоне 0,2-2,8 мкм. Двойной монохроматор с двумя кварцевыми 30-градусными призмами работает по-схеме Литтрова. Разрешающая сила 2500 при 250 нм, 200 при 400 нм, 2500 при 2,5 мкм; точность по светоиспусканию 0,5%, воспроизводимость 0,2%.

Монохроматор прибора Specord UV-VIS фирмы Karl Zeis (ГДР) работает по схеме Литтрова. Диспергирующим элементом является призма из синтетического кварца. Высокое качество изображения достигается использованием торических фокусирующих зеркал и изогнутых входной и выходной щелей. Приемником фотоизлучения служит фотоумножитель с мультещелочным катодом. Имеются сменные источники света – дейтериевая лампа и лампа накаливания. Ширина щели регулируется автоматически. Спектр записывается в процентах пропускания (или оптической плотности) в зависимости от волнового числа. Интервал регистрации спектра $54000-12500 \text{ см}^{-1}$ (185-800 нм), точность и воспроизводимость установления волнового числа $\pm 50 \text{ см}^{-1}$, разрешение ниже 30 см^{-1} (1 нм). Точность измерения пропускания 0,5%, воспроизводимость 0,2%. Рассеянный свет при 50000 см^{-1} (200 нм) не превышает 1%.

Более совершенный прибор этой же фирмы спектрофотометр Spectracord M40 UV-VIS имеет двойной дифракционный монохроматор; содержащий две решетки 1302 штрих/мм. Источником света в УФ-области служит дейтериевая лампа, в видимой- галогеновая. Прибор работает в интервале 185-900 нм ($54000-11000 \text{ см}^{-1}$), погрешность определения волны составляет при 185 нм 0,03 нм, при 900 нм- 0,25 нм, воспроизводимость соответственно 0,02 нм и 0,1 нм. Точность измерений оптической плотности составляет 0,005, воспроизводимость 0,002. Рассеянный свет не превышает 0,01% при 220 нм. Разрешающая способность 10 см^{-1} (0,06 нм) при 250 нм и 5 см^{-1} (0,12 нм) при 500 нм. Регистрация спектра может осуществляться с помощью цифрового индикатора, печатающего устройства и самописца. Прибор снабжен электронной вычислительной машиной, которая обрабатывает результаты измерения и управляет всеми функциями прибора.

Большие размеры кюветного отделения этих приборов позволяют использовать различные дополнительные приспособления, например термостатирующее устройство, наборы разнообразных кювет, устройство для измерения поглощения при определенной длине волны через заданные промежутки времени и т. д.

Для зарубежных приборов принята единая классификация по точности измерения длин волн, по пропусканию и разрешению. Для видимой области условно принято считать приборами первого класса те, у которых разрешающая сила при 400 нм равна 4000, а второго, третьего, четвертого и пятого классов соответственно 2000, 1000, 500, 250.

Все более и более широкое распространение получает использование ЭВМ при получении и обработке спектров. В отечественных комплексных спектрально- вычислительных устройствах КСВУ-2, КСВУ-5 сигналы, полученные при последовательной регистрации пропускания образца и эталона попадают в память ЭВМ, которая производит вычисления T , D и если нужно, их дальнейшую обработку.

2. Методика получения электронных спектров поглощения.

2.1. Оптимальные условия регистрации спектра. При измерении спектров поглощения обычно получают кривые, на которых по оси абсцисс откладывается длина волны или волновое число, а по оси ординат – пропускание или оптическая плотность. Спектр должен быть записан в таких условиях, чтобы оптимальным образом использовать возможности прибора, сведя к минимуму случайные ошибки и систематические искажения спектра прибором. Систематические искажения заключаются в том, что монохроматический сигнал, подающийся на вход прибора, по выходе из него имеет другую форму и определяется аппаратной функцией монохроматора и инерционностью приемно-усилительной части. Случайные ошибки спектрометра зависят в основном от значения сигнала по сравнению с уровнем шумов приемника излучения. Главные причины систематических искажений – слишком большая ширина щелей прибора и слишком большая скорость сканирования.

Спектральная ширина щели S определяется как спектральный интервал, выделяемый входной щелью монохроматора в фокальной плоскости объектива камеры, или как ширина изображения входной щели в этой плоскости. Спектральная ширина щели зависит от линейной ширины входной и выходной щели h и от дисперсии прибора:

$$S = h \cdot dN/dl$$

Для того, чтобы контур исследуемой полосы не искажался монохроматором, необходимо, чтобы спектральная ширина щели была меньше по-

луширины исследуемой полосы (линии) $\Delta\lambda_{1/2}$. Требуется выполнение следующего соотношения:

$$S \leq 0,2 \Delta\lambda_{1/2} \quad (1)$$

Так, для спектрофотометра СФ-26 при 250 нм при раскрытии щели на 1 мм спектральная ширина ее составляет: $S = 2,5 \text{ нм/мм} \cdot 1 \text{ мм} = 2,5 \text{ нм}$. Очевидно, что для полосы с полушириной порядка 40 нм полоса нитробензола при 270 нм соотношение (1) выполняется, а для поглощения бензола при 250 нм, где полуширина отдельных вибронных полос около 2 нм, — не выполняется. Слишком широкая щель вызывает искажение контура полосы — зарегистрированная полоса оказывается более широкой и менее интенсивной. Обычно, если контур полосы важен для целей исследования, на спектрах указывают спектральную ширину щели. На рис.5. представлены спектры растворов нитробензола и бензола и парообразного бензола, записанные с разной спектральной шириной щели. При записи спектров паров бензола с широкой щелью отдельные компоненты колебательной структуры вообще не проявляются.

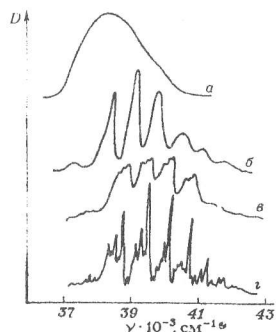


Рис. 5. Выбор оптимальной ширины щели спектрометра

a — спектр раствора нитробензола в гексане, спектральная ширина щели 200 см^{-1} ; *b* — спектр раствора бензола в гексане, спектральная ширина щели 200 см^{-1} ; *v* — спектр парообразного бензола, ширина щели 200 см^{-1} ; *z* — спектр парообразного бензола, ширина щели 15 см^{-1}

Вторым параметром, определяющим качество записи спектра, является скорость сканирования. Между моментом попадания светового сигнала на приемник и установлением соответствующего показания записывающего устройства существует некоторое запаздывание, характеризующее инерционность приемно-усилительной части, мера которой — постоянная времени прибора τ — представляет собой время, необходимое для того, чтобы показания прибора соответствовали $(1-1/e)$ принимаемого сигнала (рис.6.).

Если длина волны света, падающего на приемник, меняется быстро (при большой скорости регистрации спектра), записывающее устройство не успевает зарегистрировать все изменения сигнала. Во избежание времен-

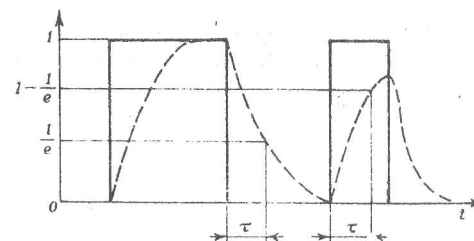


Рис. 6. Схема временных искажений спектрометра

— сигнал на входе
- - - сигнал на выходе

ных искажений время, необходимое для записи одной полосы, должно быть на порядок больше постоянной времени прибора:

$$v \leq \Delta\lambda_{1/2} / 10\tau \quad (2)$$

где v — скорость сканирования, нм/с .

На рис.7. представлены спектры паров бензола, записанные с тремя скоростями. Постоянная времени прибора фирмы Perkin Elmer модель 402 составляет примерно 0,5 с. Полуширина отдельной электронно-колебательной полосы около 15 см^{-1} . Очевидно, что даже для самой маленькой скорости соотношение (2) не выполняется.

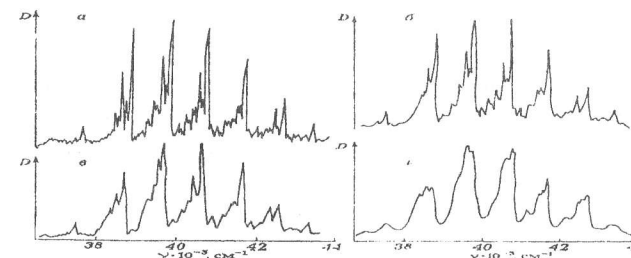


Рис. 7. Спектр поглощения паров бензола, записанный на регистрирующем спектрометре с разной скоростью сканирования

a — спектр, записанный в оптимальных условиях; *b* — $v = 15 \text{ нм/мин} \approx 40 \text{ см}^{-1}/\text{с}$; *z* — $v = 60 \text{ нм/мин} \approx 160 \text{ см}^{-1}/\text{с}$; *z* — $v = 300 \text{ нм/мин} \approx 800 \text{ см}^{-1}/\text{с}$

Для устранения случайных ошибок важно выбрать так значение сигнала, чтобы она существенно превышала уровень шумов. Поскольку при изменении пропускания (или оптической плотности) сравниваются два сигнала, важно, чтобы их разность тоже значительно превышала уровень шумов. Это приводит к определенным требованиям, которые должно удовлетворять значение пропускания исследуемого образца для того, чтобы относительная ошибка при его определении была минимальной. Спектрофотометры типа СФ-26 измеряют пропускание с точностью 1%. Отно-

сительная ошибка определения оптической плотности представлена на рис.8, она имеет минимальное значение при значениях пропускания от 20 до 60%, что соответствует значениям оптической плотности от 0,7 до 0,2. Очевидно, оптическую плотность при спектрофотометрических измерениях следует выбрать именно в этих пределах, если в паспорте прибора нет других рекомендаций.

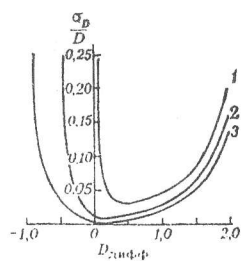


Рис. 8. Зависимость относительной ошибки измерения оптической плотности от ее значения

1 — обычный метод; 2 — дифференциальный метод; $D_0=0,5$; 3 — $D_0=1,0$

Оптическая плотность в соответствии с законом Ламберта-Бера определяется толщиной слоя l , концентрацией поглощающего вещества в растворе C и показателем преломления ϵ , который является характеристикой молекул вещества:

$$D = \lg(I_0/I) = \epsilon Cl$$

Следовательно, варьировать оптическую плотность можно, измеряя толщину слоя и (или) концентрацию раствора.

Для повышения точности спектрофотометрических измерений при определении малых изменений оптических плотностей используют дифференциальную спектроскопию. В этом методе сравнивают пропускание двух образцов, имеющих относительно большие значения оптических плотностей D_1 и D_0 , и измеряют их разность $D_{\text{дифф}} = D_1 - D_0$. Относительная ошибка определения разностей оптической плотности $D_{\text{дифф}}$ зависит от D_0 и для $D_0 = 0,5$ и $D_0 = 1$ представлена на рис.8 (кривая 2,3). Следует иметь в виду, что уменьшение измеряемых сигналов приводит к необходимости увеличивать ширину щели.

Для оптимальной регистрации спектра важное значение имеет устранение рассеянного света. Отраженное и рассеянное оптическими деталями прибора излучение в основной своей части поглощается корпусом, но малая его доля достигает приемника. На приемник кроме излучения измеряемой длины волны попадает свет других волн, как правило из области максимума интенсивности излучения источника. Различают абсолютную эффективность рассеянного света — показания приемника при воздействии на него рассеянного света i — и относительную эффективность

рассеяния $\alpha = i / (I + i)$, где I — полезный регистрируемый сигнал. Относительная эффективность рассеяния, или доля рассеянного света, становится особенно большой там, где малая чувствительность приемника или яркость источника, и при регистрации интенсивных полос поглощения.

Измеряемая оптическая плотность $D_{\text{изм}}$ оказывается меньше истинной D : $D_{\text{изм}} = \lg(I_0 + i) / (I + i)$; $D = \lg I_0 / I$

Искажения тем больше, чем выше доля рассеянного света и чем ниже пропускание образца. При изменении электронных спектров поглощения в самой коротковолновой области работы прибора искажения за счет рассеянного излучения особенно возрастают, так как поглощение растворителя сильно уменьшает I_0 . В результате этого искажается форма кривой и могут даже наблюдаться ложные максимумы оптической плотности.

Для того чтобы оценить долю рассеянного излучения, следует измерить оптическую плотность образца, полностью поглощающего исследуемую область спектра, но прозрачного в области максимального излучения источника. Например, для определения уровня рассеянного света в интервале 190-300 нм можно использовать сантиметровую кювету с ацетоном, поглощающую все излучение с длиной волны меньше 300 нм. Пропускание такой кюветы определяет долю рассеянного света.

2.2. Растворители. Поведение полос поглощения при использовании различных растворителей дает обширную информацию о свойствах поглощающей молекулы, об их изменениях при оптическом возбуждении и о строении поглощающей среды в целом. Поэтому растворитель в спектроскопии рассматривается не только как разбавитель сильнопоглощающего вещества, но и как источник получения дополнительных сведений.

Главное требование к веществу, применяемому в качестве растворителя, — прозрачность в области исследуемого поглощения. Работа в области сильного поглощения растворителя приводит к тому, что на приборах типа СФ-26 не удастся, раскрывая щель, привести миллиамперметр в положение условного нуля, а при использовании регистрирующих приборов возрастают случайные ошибки вследствие того, что значение сигнала становится сравнимым с уровнем шумов.

В таблице 1 приведена длина волны коротковолновой границы пропускания $\lambda_{\text{мин}}$ ряда веществ, часто применяемых в спектроскопии в качестве растворителей, а также их параметры — показатель преломления при 20°C , n_D^{20} и диэлектрическая проницаемость ϵ_0 .

При уменьшении толщины слоя граница пропускания заметно смещается в коротковолновую сторону.

Таблица 1

Соединение	$\lambda_{\text{мин}}$, нм	n_D^{20}	ϵ_0
Ацетон	326	1,3591	20,74
Ацетонитрил	210	1,3437	37,4
Бензол	276	1,5011	2,275
α -Бромнафталин	—	1,6582	4,89
Бромформ	360	1,5977	4,385
Бутанол-1	210	1,3993	17,7
Вода	200	1,333	78,3
Гексан	210	1,3750	1,90
Гептан	210	1,3876	1,927
Цис-Декалин	215	1,4808	2,22
Транс-Декалин	215	1,4697	2,18
N,N-диметилформамид,	270	1,4204	37,6
Диоксан	213	1,4223	2,21
Дихлорметан	235	1,4237	8,93
1,2- Дихлорэтан	235	1,4443	10,36
Изооктан	210	1,3916	1,943
Метанол	215	1,3286	32,65
Метилформиат	260	1,344	8,50
Метилциклогексан	210	1,4231	2,02
Нитробензол	~380	1,5524	34,75
Нитрометан	380	1,3820	38,57
Нитроэтан	~380	1,3901	28,06
Октан	210	1,3977	1,946
Пентан	210	1,3577	1,843
Пиридин	305	1,5102	12,3
1-Пропанол	210	1,3854	19,7
2-Пропанол	210	1,3776	18,3
Сероуглерод	376	1,6277	2,625
Тетрахлорэтилен	290	1,5055	2,30
Толуол	280	1,4969	2,378
Триэтиламин	~250	1,4010	2,42
Уксусная кислота, ледяная	248	1,3715	6,19
Формамид	270	1,4472	109,5
Хлорбензол	285	1,5248	5,61
Хлороформ	245	1,4456	4,724
Циклогексан	210	1,4263	2,02
Циклогексанол	220	1,461	16,8
Четыреххлористый углерод	265	1,4603	2,238
Этанол	210	1,3613	25,2
Этилацетат	251	1,3728	6,02
Этилендиамин	—	1,454	14,2
Этиловый эфир	210	1,3528	4,22
Этилформиат	260	1,3597	7,16

Особое значение имеют растворители, которые можно применять в далекой УФ-области. Вплоть до 170-175 нм можно использовать гептан и воду. Фторированные углеводороды нормального ряда в слое 25-30 мкм прозрачны: перфторгептан до 156 нм, перфторгексан до 151 нм, перфторпентан до 145 нм. Гексафторизопропиловый спирт и гексафторацетон обладают лучшей растворяющей способностью и в слое 50 мкм пропускают излучение до 163 нм. Алкилнитриты в слое 25 мкм прозрачны до 175 нм, причем при охлаждении граница пропускания смещается в коротковолновую сторону.

При изучении низкотемпературных спектров нужны растворители, прозрачные в твердом состоянии. Этим свойством обладают SF_6 и CF_4 . Изопентан пропускает излучение до 161 нм, его нужно сначала охладить до 20К, затем при медленном размораживании он переходит в стеклообразное состояние.

Сравнительно недавно в качестве растворителей для вакуумной УФ-области стали применяться сжиженные газы: аргон, криптон, ксенон, азот. При низких температурах эти вещества представляют собой жидкости, показатель преломления которых зависит от температуры. Изучение спектров растворов в сжиженных газах требует специальной техники, особых кювет- криостатов. Использование в качестве растворителей сжиженных газов позволяет, в частности, отличить внутривалентные переходы от вневалентных (Ридберговских).

2.3. Концентрация растворов. Следует иметь в виду, что главный источник погрешности при определении показателя поглощения- погрешность определения концентрации. Для того, чтобы оптическая плотность имела оптимальное значение 0,5, необходимо для вещества с показателем поглощения 10000 (полоса разрешенного перехода) при толщине слоя 1 см иметь концентрацию порядка 10^{-4} моль/л или около 10^{-2} г/л. Для получения спектра необходимо не более 10 см³ раствора, т.е. навеска вещества должна составлять 10^{-4} г. При отсутствии микроаналитических весов в целях повышения точности приготовления раствора в экономии растворителя рекомендуется составлять исследуемый раствор методом последовательных разведений. Сначала готовят раствор высокой концентрации так, чтобы навеска исследуемого вещества была не менее 50 мг, а затем разбавляют его в один или несколько приемов до нужной концентрации.

2.4. Кюветы. В УФ- спектроскопии обычно применяют стандартные прямоугольные сантиметровые кюветы. Расстояние между плоскопараллельными кварцевыми гранями измеряют с точностью до 0,01 мм и отмечают на кювете. Кюветы подбирают попарно с одинаковым пропусканием во всей спектральной области. При работе с летучими веществами исполь-

зуют кюветы с пришлифованными пробками, причем следует делать пробки по возможности более широкими, чтобы кюветы удобно было мыть. Такие же прямоугольные кюветы можно употреблять с другой толщиной слоя (от 0,5 до 10 см).

При варьировании толщины слоя используют разборные цилиндрические кюветы. Стекланный полый цилиндр с плоскопараллельными сечениями (стакан) закрывается с двух сторон плоскопараллельными кварцевыми крышками (окнами). Благодаря высокой степени плоскопараллельности поверхностей между ними существует оптический контакт, они плотно прилегают друг к другу, и жидкость, помещенная во внутрь кюветы не выливается.

Толщина слоя вещества определяется высотой цилиндра. Для получения тонких слоев вещества (менее 1 мм) используют кварцевые вкладыши, представляящие собой параллельные цилиндрические пластинки, которые вставляются внутрь стакана. Толщина слоя вещества при использовании вкладыша определяется разностью толщин его и стакана. Использование разборных кювет дает возможность варьировать толщины слоя от сотых долей миллиметра до десятков сантиметров. Довольно широко распространены кюветы переменной толщины. Толщина слоя меняется от 0,01 до 10 мм поворотом микрометрического винта.

Для качественного исследования спектров газообразных веществ можно использовать обычные разборные кюветы. Если плотность насыщенных паров при комнатной температуре достаточно велика, в кювету помещают несколько капель жидкости, кювету закрывают и снимают спектр паров, когда жидкость полностью испарится. При этом нужно следить, чтобы капли жидкости не конденсировались на окошках кюветы.

Для оценочных измерений определенную навеску вещества помещают в кювету, которую затем запаивают и нагревают до температуры, необходимой для испарения всего вещества. Зная объем кюветы и количество вещества, можно рассчитать плотность газа и определить показатели поглощения полос. Для получения спектров паров при низких температурах навеску вещества в ампуле помещают внутрь кюветы, которую вакуумируют и запаивают, а затем разбивают ампулу внутри кюветы (например, путем резкого встряхивания). Для изучения спектров газов специальную газовую кювету соединяют с вакуумной системой, в которой исследуемый газ находится при определенном давлении.

2.5. Термостатирование. Для измерения спектров газов, а также для ряда физико-химических исследований необходимо проводить измерения при определенном значении температуры. Кюветы помещают в специаль-

ные термостатические устройства- либо специальные печи с электрическим нагреванием, либо блоки, охлаждаемые или нагреваемые проточной жидкостью определенной температуры.

3. Методы обработки электронных спектров.

Обработка электронных спектров служит для получения спектральных характеристик молекул и вещества в целом. Для характеристики электронной полосы используют следующие параметры: положение полосы в шкале длин волн или волновых чисел, значения интенсивности в максимуме полосы и интегральной интенсивности, полуширину и характеристику контура полосы, например, асимметрию и параметр «структурности».

Положение полосы, как правило, характеризуется длиной волны или волновым числом, соответствующим максимуму поглощения или испускания. Для характеристики электронного перехода следовало бы определять частоту чисто электронного перехода (без возбуждения колебательных уровней основного и возбужденного состояний). Однако такие определения весьма трудоемки и без особой необходимости их не проводят. Длину волны максимума полосы в спектре определить легко, если полосы узкие, как, например, в случае резких отчетливых максимумов в спектрах раствора бензола (см. рис. 5, б). Если же полоса широкая с неотчетливо выраженным максимумом, положение полосы принято определять несколькими способами.

По одному из них наиболее распространенному, проводят касательную к спектральной полосе, параллельную оси абсцисс. Абсцисса точки касания дает длину волны максимума $\lambda_{\text{макс}}$ или $\nu_{\text{макс}}$ (рис. 9, а). По второму способу проводят несколько прямых, параллельных оси абсцисс, пересекающихся с контуром полосы, и отрезок каждой из них внутри полосы делят пополам. Через середины отрезков проводят плавную линию до пересечения с контуром спектральной кривой. Положение максимума полосы определяется абсциссой точки пересечения (рис. 9, б). Иногда в качестве меры положения полосы используют абсциссу середины отрезка, проведенного параллельно оси абсцисс при интенсивности, равной половине максимальной (рис. 9, в). Очевидно, такой выбор $\lambda_{\text{макс}}$ мало приемлем при анализе асимметричных полос.

В УФ-спектроскопии в качестве меры положения полосы используют как длины волн, так и волновые числа, которые, будучи пропорциональными энергетическим величинам, легче сопоставляются с рассчитанными значениями энергии перехода. При переводе длин волн, в которых проградуированы шкалы большинства промышленных спектрофотомет-

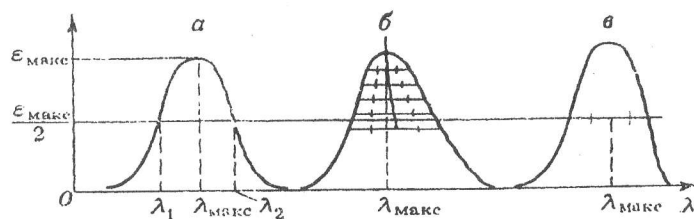


Рис. 9. Основные характеристики спектральной полосы
а, б, в – способы определения положения максимума полосы

ров; в волновые числа следует учитывать погрешность их определения, которая для СФ-26 составляет 1 нм. Так, волновое число максимума полосы поглощения водного раствора нитробензола при $\lambda = 268$ нм составляет:

$$\nu = 1/\lambda = 37313 \text{ см}^{-1}; \Delta\nu = \Delta\lambda/\lambda^2 = 150 \text{ см}^{-1}; \nu = 37300 \pm 150 \text{ см}^{-1}$$

Волновое число, полученное по значению длины волны, следует округлять с учетом погрешности его определения, зависящей от длины волны.

Форма полосы определяется такими ее характеристиками, как полуширина и фактор асимметрии. Полуширина полосы $(\Delta\lambda)_{1/2}$ или $(\Delta\nu)_{1/2}$ представляет собой расстояние в шкале длин волн или волновых чисел между точками спектральной кривой, в которых интенсивность равна половине максимальной (рис. 9, а):

$$(\Delta\lambda)_{1/2} = \lambda_2 - \lambda_1; (\Delta\nu)_{1/2} = \nu_1 - \nu_2$$

Для электронных полос без разрешенной колебательной структуры полуширина полосы имеет значение порядка нескольких тысяч обратных сантиметров. Отдельно электронно-колебательные полосы газов имеют полуширину нескольких десятков обратных сантиметров. Полосы редко бывают симметричными. Вид полосы меняется при переходе от шкалы длин волн к шкале волновых чисел, но и в том, и в другом случае положение максимума полосы не делит линию полуширины пополам. Фактор асимметрии ρ определяется следующим образом (рис. 9, а):

$$\rho = (\nu_{\text{макс}} - \nu_2)/(\nu_1 - \nu_{\text{макс}})$$

Интенсивность полосы в максимуме поглощения (пиковую интенсивность) определяют по значению электрической плотности $D = \lg(I_0/I)$ или пропускания $T = I/I_0$ при длине волны максимума полосы. В литературе распространено обозначение $\lg(I_0/I) = A$ или $\lg(I_0/I) = E$. По значению

оптической плотности, зная молярную концентрацию вещества C и толщину слоя раствора l , определяют молярный поглощения:

$$\varepsilon = \lg(I_0/I) / Cl$$

Если молекулярная масса вещества M неизвестна, в качестве меры интенсивности иногда используют так называемую E -величину, обозначаемую также $E_{1\text{см}}^{1\%}$. Она представляет собой оптическую плотность 1%-ного раствора вещества в слое толщиной 1 см.

Поскольку прибор дает возможность измерять пропускание с точностью до 1% и при этом минимальная относительная ошибка определения оптической плотности составляет 2%, значение ε и K имеет смысл вычислять только до третьей значащей цифры.

УФ-спектры поглощения содержат полосы, интенсивности которых могут отличаться на несколько порядков. Для того, чтобы на одном графике изобразить эти полосы, на оси ординат откладывают значения $\lg\varepsilon$. При этом линейная шкала с пятью делениями дает возможность с равной точностью нанести полосы, отличающиеся по интенсивности на пять порядков. Очевидно, что снимать спектры разных участков этого графика следует в различных условиях (концентрации и толщина слоя должны соответствовать оптимальным условиям регистрации оптической плотности раствора).

Теоретическая характеристика интенсивности перехода – его сила осциллятора – определяется интегральной интенсивностью полосы:

$$f = 1,3 \cdot 10^{-8} \Theta(n) \int \varepsilon(\nu) d\nu$$

для разбавленных растворов $\Theta(n) = 9n/(n^2 + 2)^2$

Под интегральной интенсивностью подразумевается сумма значений показателя поглощения в пределах своей полосы, т. е. площадь, заключенная между спектральной кривой и осью абсцисс.

Площадь можно измерять различными способами. Надежнее всего это можно сделать с помощью ЭВМ. Можно определять ее при помощи планиметра. При отсутствии планиметра можно определить площадь полосы взвешиванием. Участок спектра, площадь которого можно определить, наносят на бумагу, вырезают и взвешивают на аналитических весах. Затем вырезают из бумаги того же сорта и взвешивают квадрат, соответствующий произвольной единице площади. Отношение масс измеряемой фигуры и единицы площади дает значение площади поверхности под кривой в указанных единицах. Ошибка определения площадей таким способом вызывает неоднородность бумаги в пределах измеряемых фигур. Для уменьшения относительной ошибки следует изображать полосы в достаточно большом масштабе, чтобы их площадь составляла не менее

100 см², а площадь единицы измерения не менее 25 см². Недостатком этого метода является длительность, трудоемкость и необходимость проводить измерения в условиях лаборатории.

Можно для определения площади использовать приближенное интегрирование, основанное на замене интеграла конечной суммой. Самым употребительным является метод Симпсона. Для вычисления $\int_a^b y dx$ разбивают интервал интегрирования $a = x_0 \div b = x_n$ на четное число n равных частей и точек деления x_0, x_1, x_2 и т. д. Вычисляют значения y регистрируемой функции. Затем проводят вычисления по формуле:

$$\int_a^b y dx \approx \frac{h}{3} (y_0 + 4y_1 + 2y_2 + 4y_3 + 2y_4 + \dots + 4y_{2k-1} + 2y_{2k} + \dots + 4y_{n-1} + y_n)$$

где $h = (b - a)/n$

При изменении интегральной интенсивности полосы формула записывается следующим образом:

$$\int_{v_a}^{v_b = v_a + n(\Delta v)} \varepsilon(v) dv = \frac{\Delta v}{3} [\varepsilon(v_a) + 4\varepsilon(v_a + \Delta v) + \dots + 4\varepsilon(v_b - \Delta v) + \varepsilon(v_b)]$$

Если значение Δv достаточно мало ($5\Delta v \leq \Delta v_{1/2}$) и пределы интегрирования достаточно широки ($v_a - v_b \geq 3\Delta v_{1/2}$), относительная ошибка определения интегральной интенсивности не превышает 1%.

Наконец, интегральную интенсивность полосы можно вычислить, взяв определенный интеграл от аналитической функции, характеризующий контур рассматриваемой полосы. Так, для Гауссова контура (1.3) интеграл имеет вид (1.4), а для контура Лоренца (1.5) - (1.6):

$$\varepsilon(v) = \varepsilon_{\max} \exp \frac{-4 \ln 2 (v - v_{\max})^2}{(\Delta v_{1/2})^2}$$

$$\int_0^{\infty} \varepsilon(v) dv = \varepsilon_{\max} \Delta v_{1/2} \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} = 1,063 \varepsilon_{\max} \Delta v_{1/2}$$

$$\varepsilon(v) = \varepsilon_{\max} \frac{\left(\frac{\Delta v_{1/2}}{2}\right)^2}{(v - v_0)^2 + \left(\frac{\Delta v_{1/2}}{2}\right)^2} \quad \int_0^{\infty} \varepsilon(v) dv = \varepsilon_{\max} \Delta v_{1/2} \cdot 1,57$$

К сожалению, представлять полосы в виде контуров Гаусса и Лоренца можно лишь очень приближенно.

Важным является вопрос о пределах интегрирования, т. е. того спектрального интервала, в котором следует определять площадь полосы. Если полоса Гауссова, в интервале трех полуширин заключено 0,997 всего значения интеграла, в случае Лоренцова контура в этих пределах содержится 0,790 полной интенсивности полосы. Была предложена аналитическая функция представляющая контур полосы в электронном спектре:

Аналитическое выражение для контура полосы можно получать с помощью метода моментов. Используя моменты порядка l начальные S_l и центральные \bar{S}_l :

$$S_l = \int v^l \varepsilon(v) dv \quad \bar{S}_l = \int (v - \bar{v})^l \varepsilon(v) dv$$

Здесь $\varepsilon(v)$ - распределение интенсивности в спектре; v - среднее значение частоты: $v = S_1/S_0$

Нулевой момент S_0 определяет площадь полосы. Центральные моменты четных порядков характеризуют ширину полосы, нечетных - асимметрию.

Реальные электронные спектры редко содержат одну полосу, обычно приходится наблюдать несколько в большей или меньшей степени перекрывающихся полос. Если полосы расположены далеко друг от друга и мало перекрываются (рис.10), область каждой полосы можно ограничить минимальными значениями интенсивности и измерить соответствующую (заштрихованную) площадь. Логично предположить, что потеря в полной интенсивности, вызванная уменьшением интервала интегрирования, восполнится избытком за счет вклада соседних полос.

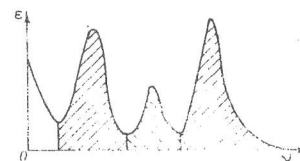


Рис. 10. Схема сложного спектра

Особый интерес представляет вопрос разделения перекрывающихся полос. Вид спектра, состоящего из двух полос, зависит от их относительной интенсивности и взаимного расположения. Из рис.11 видно, что перекрывание двух симметричных близкорасположенных полос разной интенсивности (1 и 2, а, б, в) приводит к появлению одной асимметричной полосы, максимум которой смещен относительно его положения в первичной более интенсивной полосе. Если интенсивности перекрывающихся

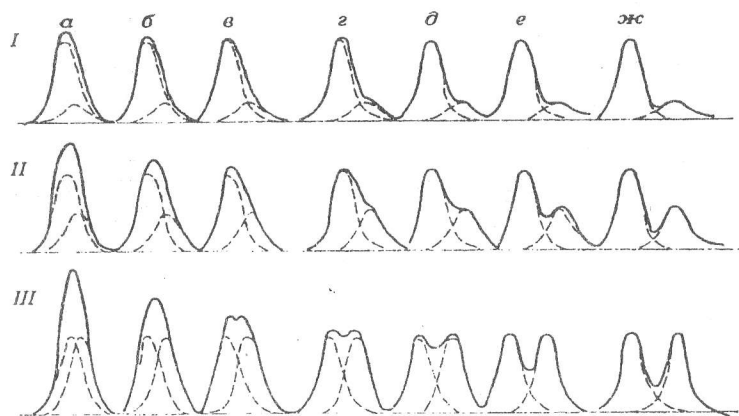


Рис. 11. Схема суммарного контура перекрывающихся полос, имеющих одинаковую полуширину (8 мм) и смещенных друг относительно друга на 3 (а), 6 (б), 7,5 (в), 9 (г), 10,5 (д), 12 (е) и 15 (жс) мм. Относительные интенсивности составляют 1:5 (I), 1:2 (II) и 1:1 (III)

полос равны. суммарная полоса симметрична и имеет максимум посередине (3, а, б). Если полосы удалены друг от друга так, что расстояние между максимумами больше их полуширины, они видны раздельно и максимумы их практически не смещены (д, е, жс).

При раздельном измерении интегральных интенсивностей двух полос встает вопрос об их разделении. В случаях 1, г, д, е и 2, в, з, д цель разделения – найти положение максимума более слабой полосы и ее интегральную интенсивность. Если точно известно, что более интенсивная полоса симметрична, можно справа от максимума построить крыло, симметричное левому, и вычесть графически полученный контур из суммарного контура полосы (рис.12 а). Как видно из рис.11, такой метод дает правильный результат только в том случае, когда положение максимума интенсивной полосы не смещается из-за наложения слабой, и не годится, например, в случае 2, б.

Второй способ используется, если слабая полоса имеет Гауссову форму и правое крыло ее не искажено наложением слева сильной полосы (рис. 12 а, 2, г, д, е). Тогда можно считать, что вид правого крыла суммарной полосы определяется выражением (1.3).

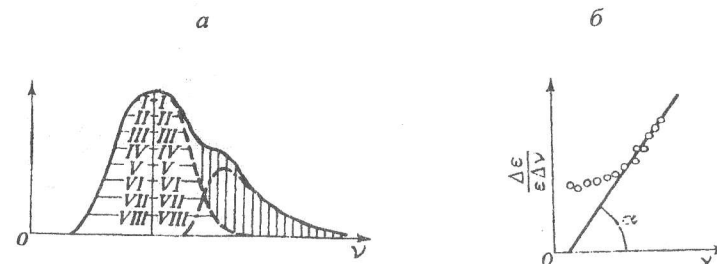


Рис. 12. а – схема графического разделения перекрывающихся полос
б – определение максимума скрытой полосы

Логарифмирование и последующее дифференцирование этого выражения приводит к следующему,

$$d(\ln \epsilon) / d\nu = 1/\epsilon \cdot d\epsilon/d\nu = d/d\nu [\lg \epsilon_{\text{макс}} - 4 \ln 2 (\nu - \nu_{\text{макс}})^2 / (\Delta \nu_{1/2})^2] =$$

$$= -8 \ln 2 / (\Delta \nu_{1/2})^2 (\nu - \nu_{\text{макс}})$$

которое можно переписать в виде:

$$1/\epsilon \cdot \Delta \epsilon / \Delta \nu = -8 \ln 2 / (\Delta \nu_{1/2})^2 \cdot (\nu - \nu_{\text{макс}})$$

Отсюда следует, что измеряя относительное приращение показателя поглощения на произвольном единичном интервале волновых чисел в зависимости от волнового числа, мы получаем отрезок прямой, пересекающей ось абсцисс при $\nu = \nu_{\text{макс}}$, т. е. можем получить волновое число максимума более слабой полосы (рис.12 б). Точки ложатся на прямую только вдали от максимума, там, где отсутствует вклад более интенсивной полосы.

Наклон прямой дает возможность определить полуширину полосы:

$$\text{tg} \alpha = 8 \ln 2 / (\Delta \nu_{1/2})^2$$

Зная $\nu_{\text{макс}}$ и $\Delta \nu_{1/2}$, легко по одному из значений $\epsilon(\nu)$ в области прямолинейного участка на рис. 12 б найти $\epsilon_{\text{макс}}$ и по формуле (1.4) рассчитать интегральную интенсивность полосы.

Поскольку разделение полос представляется актуальным при решении ряда задач спектроскопии, в настоящее время имеется большое число работ, посвященных разделению полос произвольной формы машинным способом.

При разделении полос большую помощь оказывает спектроскопия производных (производная спектроскопия). Современные приборы, снабженные ЭВМ, позволяют легко записывать спектр в виде зависимости от длины волны не только оптической плотности, но и ее производных любого порядка по длине волны. Кривые четных производных имеют экстремум в точке максимума основной полосы и дополнительные экстремумы

меньшей интенсивности слева и справа от него. На рис. 13 представлены производные разных порядков от симметричной кривой поглощения. Видно, чем выше порядок четных производных, тем уже центральная полоса, но сложнее структура "крыльев". Если кривая оптической плотности несимметрична, то относительные интенсивности побочных максимумов слева и справа от центров в кривых четных производных оказываются различными.

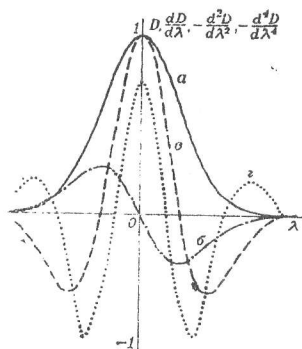


Рис. 13.

Спектроскопия производных является источником дополнительной информации при разделении полос, при выделении скрытых максимумов ("плеч"). При двукратном дифференцировании исчезает линейно зависящий от длины волны фон поглощения примеси, что облегчает количественный анализ. Спектроскопия первой производной позволяет легко выявить слабые смещения полос, наблюдаемые, например, при электрохромизме.

Рекомендуемая литература

1. Драго Р. Физические методы в химии, М., Мир, 1981.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А., Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. Учеб. М.: Высш.шк. 1987.
3. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Уч. пос. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984.
4. Юинг Т. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир. 1989.
5. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии, Л.: Химия, 1985.
6. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии, М.: Наука, 1976.
7. Тарасов К.И. Спектральные приборы, М.: Машиностроение, 1977.

Учебное пособие
БУКОВ Николай Николаевич
ПАВЛОВ Павел Анатольевич
ФУРСИНА Ангелина Борисовна

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.
Ч 1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Редактор *д.х.н. профессор Панюшкин В.Т.*

Подписано в печать 01.04.99. Формат 60 x 84/16. Бумага офсетная. Печать
трафаретная. Усл. печ. л. 1.86. Усл. уч.-изд. л. 1.8. Тираж 100 экз.
Зак. 1009.

Тираж напечатан с оригинал макета заказчика в типографии
ООО "Просвещение – Юг", Краснодар, ул. Селезнева, 2, тел. 33-63-67